

Dissertação de Mestrado

Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões para sistemas de hidrocarbonetos assimétricos

Dival de Brito Guerra Neto

Natal, dezembro de 2010

Dival de Brito Guerra Neto

Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões para sistemas de hidrocarbonetos assimétricos

Dissertação apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre, sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho e co-orientação do Prof. Dr. Márcio Luiz de Lyra Paredes.

Natal / RN
Dezembro / 2010

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial “Professor Horácio Nicolas Solimo”.

Guerra Neto, Dival de Brito.

Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões para sistemas de hidrocarbonetos assimétricos / Dival de Brito Guerra Neto. - Natal, 2010.

100 f.: il.

Orientador: Osvaldo Chiavone Filho.

Co-orientador: Márcio Luiz de Lyra Paredes.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Termodinâmica - Dissertação. 2. Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) – Dissertação. 3. Separação de hidrocarbonetos - Dissertação. 4. Hidrocarbonetos assimétricos – Dissertação. I. Chiavone Filho, Osvaldo. II. Paredes, Márcio Luiz de Lyra. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 536.7 (043.3)

NETO, Dival de Brito Guerra - Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões para sistemas de hidrocarbonetos assimétricos. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho (UFRN)

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes (UERJ)

Resumo: O petróleo bruto é uma complexa mistura líquida de compostos orgânicos e inorgânicos em que predominam os hidrocarbonetos, desde os alcanos mais simples até os aromáticos mais complexos. Nessa mistura encontram-se presentes derivados como gasolina, diesel, álcool, querosene, nafta, gásóleos, etc., estes derivados são extraídos de qualquer petróleo, porém, somente os com uma qualidade bastante elevada, ou seja, com teor de hidrocarbonetos de baixo peso molecular alto são realmente viáveis a produção destes compostos. A *American Petroleum Institute* (API) desenvolveu um sistema de classificação dos tipos de petróleo. No Brasil a qualidade da maioria dos petróleos retirado dos poços é muito baixa, sendo assim, é necessário obter novos conhecimentos a fim de desenvolver melhores práticas de refino com o intuito de produzir derivados de petróleo de alto valor comercial. Para isso se faz necessário o estudo de equilíbrio termodinâmico de seus derivados. Esta dissertação de mestrado consiste em determinar dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas Fenilciclohexano - CO₂ e Fenilciclohexano - Ciclohexano e CO₂ a alta pressão e temperaturas entre 30 a 70 graus Celsius. Comparações entres os dados experimentais de equilíbrio liquido-vapor encontrados no laboratório e na literatura foram realizadas em relação aos valores obtidos pelo modelo termodinâmico molecular de Peng-Robinson usando o programa computacional SPECS IVCSEP v5.60, com dois parâmetros de interação ajustáveis, para fins de modelagem e simulação. Além disso, é apresentado o desenvolvimento de um equipamento de alta pressão no laboratório para determinação de dados de equilíbrio de fases.

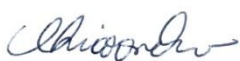
Palavra-chave: equilíbrio de fases, hidrocarbonetos, projeto de célula de alta pressão, modelagem termodinâmica

Dival de Brito Guerra Neto

Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões para sistemas de hidrocarbonetos assimétricos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em 22/Dezembro/2010



Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho
Orientador – DEQ/UFRN



Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira
Membro Externo – UFERSA



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Membro Interno – DEQ/UFRN



Prof. Dr. Claudio Dariva
Membro Externo - UNIT

ABSTRACT:

Crude oil is a complex liquid mixture of organic and inorganic compounds that are dominated by hydrocarbons. It is a mixture of alkanes from the simplest to more complex aromatic compounds that are present derivatives such as gasoline, diesel, alcohol, kerosene, naphtha, etc.. These derivatives are extracted from any oil, however, only with a very high quality, in other words, when the content of hydrocarbons of low molecular weight is high means that production of these compounds is feasible. The American Petroleum Institute (API) developed a classification system for the various types of oil. In Brazil, the quality of most of the oil taken from wells is very low, so it is necessary to generate new technology to develop best practices for refining in order to produce petroleum products of higher commercial value. Therefore, it is necessary to study the thermodynamic equilibrium properties of its derivative compounds of interest. This dissertation aims to determine vapor-liquid equilibrium (VLE) data for the systems Phenilcyclohexane - CO₂, and Cyclohexane - Phenilcyclohexane - CO₂ at high pressure and temperatures between 30 to 70°C. Furthermore, comparisons between measured VLE experimental data from this work and from the literature in relation to the Peng-Robinson molecular thermodynamic model, using a simulation program SPECS IVCSEP v5.60 and two adjustable interaction parameters, have been performed for modeling and simulation purposes. Finally, the developed apparatus for determination of phase equilibrium data at high pressures is presented.

Key Words: Phase equilibria, hydrocarbons, design a high pressure cell, thermodynamic modeling

Agradecimentos

Deus por ter colocado em minha vida grandes oportunidades de crescimento pessoal e profissional

Meus pais por sempre acreditarem no meu potencial

Marília pela companhia, compreensão, incentivo nos momentos mais difíceis

Aos meus orientadores, Professor Osvaldo Chiavone Filho e o Professor Marcio Luiz Lyra Paredes, Professor Jackson e Professor Humberto pela orientação e motivação para o cumprimento do trabalho

Aos professores Elton Franceschi e Claudio Dariva da Universidade Tiradentes pela paciência de ensinar

A Gustavo, Anderson, Bruno, Rayane e Emerson pelo auxílio ao desenvolvimento deste trabalho

Aos colegas e amigos do Laboratório NUPEG – UFRN pelo incentivo do meu trabalho.

Aos colegas e amigos que fiz no laboratório NUESC – UNIT em Aracaju-SE.

Aos moradores do Condomínio Residencial Dona Maura em Aracaju-SE pela amizade e ajuda nos momentos de solidão.

À PRH/14 - ANP pelo o financiamento da minha bolsa de estudos e auxílio moradia durante o período de missão de trabalho.

À Universidade Tiradentes em Aracaju por fornecer a célula de equilíbrio em alta pressão e o laboratório para a realização dos meus experimentos.

Sumário:

1. Introdução:	2
2. Aspectos teóricos:	5
2.1. Composição dos fluidos do reservatório:	5
2.2. Comportamentos de fases:	8
2.2.1. Comportamento de fases de uma substância pura:	8
2.2.2. Comportamento de fases de um sistema bifásico:	10
2.2.2.1 Diagrama Tipo I	11
2.2.2.2 Diagrama Tipo II:	12
2.2.2.3. Diagrama Tipo III:	13
2.2.2.4. Diagrama Tipo IV:	14
2.2.2.5. Diagrama Tipo V:	16
2.2.2.6. Diagrama Tipo VI:	17
2.2.2.7. Diagrama Tipo VII	18
2.2.2.8. Diagrama Tipo VIII:	19
2.2.2.9. Diagrama Sistema polímero – solvente:	19
2.3 Equações de estado:	21
2.3.1. Equações de estado para substância pura:	21
2.3.2. Equação de Estado Cúbica para misturas	24
3. Estado da Arte:	27
3.1. Métodos experimentais para obtenção de dados de ELV em altas pressões e temperaturas	27
3.1.1. Métodos Dinâmicos	28
3.1.1.1. Método de saturação de gás	28
3.1.1.2. Recirculação das fases	28
3.1.1.3. Método de fluxo contínuo	29
3.1.2. Métodos Estáticos	30
3.1.2.1. Métodos Sintéticos	31
3.1.2.2. Métodos analíticos	32
4. Materiais e Métodos:	35
4.1. Metodologia Computacional	35
4.1.1. Método de cálculo do programa:	36
4.1.1.1. Fash duas fases ou multifases	37
4.1.1.2. Cálculo usando pressão de bolha ou orvalho:	38

4.1.1.3. Cálculo usando a temperatura de bolha ou orvalho:	38
4.2. Metodologia Experimental	38
4.2.2. Procedimento experimental:	46
4.2.3. Construindo um novo equipamento de alta pressão:	48
5. Resultados e discussões:	48
5.1. Resultados computacionais:	48
5.2. Resultados experimentais:	49
6. Conclusão	64
6.1. SPECS IVCSEP v5.60:	64
6.2. Unidade de alta pressão:	64
6.3. O sistema estudado:	64
7. Referências:	66
ANEXO A: procedimento de montagem, desmontagem e limpeza	72
ANEXO B: Simulações	75
ANEXO C: Dados experimentais	80
ANEXO D: O Programa SPECS IVCSEP V5.60©	82
ANEXO E: Linguagem de Programação Fortran v6.6 para o controle de temperatura	88

Lista de Figuras:

Figura 2.1: estrutura de vários grupos de hidrocarbonetos com seis carbonos	7
Figura 2.2: diagrama de pressão-temperatura para uma substância pura	8
Figura 2.3: diagrama pv para substância pura	9
Figura 2.4: diagrama pv para as regiões de líquido, do equilíbrio líquido/ vapor e de vapor para um fluido puro	10
Figura 2.5: (a): projeção p-t-x para um fluido com comportamento de fases tipo i; (b) e (c): projeção p-x a determinadas temperaturas para um fluido tipo i [fonte: arce-castillo (2005)]	11
Figura 2.6: (a): projeção p-t do sistema tipo i; (b): projeção p-t dos subtipos dos sistemas do tipo i. [fonte: arce-castillo (2005)]	12
Figura 2.7: (a): projeção p-t para sistema tipo ii; (b): projeção das três possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio ll para o sistema tipo ii. [fonte: arce-castillo (2005)]	13
Figura 2.8: projeção p-t para sistema tipo iii; (b): projeção das quatro possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio ll para o sistema tipo iii. [fonte: arce-castillo (2005)]	14
Figura 2.9: (a): projeção p-t-x do sistema tipo iv; (b): projeção p-x para $t_2 > t_{c1}$ do sistema tipo iv; (c): projeção p-x para $t_3 > t_{c1}$ do sistema tipo iv; (d): projeção p-x para $t_4 > t_{c1}$ do sistema tipo iv; (e) projeção p-t do sistema tipo iv [fonte: arce-castillo (2005)]	15
Figura 2.10: projeção p-t do sistema tipo v. [fonte: arce-castillo (2005)]	16
Figura 2.11: projeções p-t do sistema tipo vi com várias possibilidades: <i>a</i> , <i>b</i> . [fonte: arce-castillo (2005)]	17
Figura 2.11: projeções p-t do diagrama tipo vi com várias possibilidades <i>c</i> e <i>d</i> . [fonte: arce-castillo (2005)]	18
Figura 2.12: projeções p-t do diagrama tipo vii [fonte: arce-castillo (2005)]	19

Figura 2.13: projeções p-t do diagrama tipo viii [fonte: arce-castillo (2005)]	19
Figura 2.14: projeções p-t do sistema no comportamento de fases de um fluido tipo iv para misturas binárias (a) soluto – solvente e (b) polímero – solvente. [fonte: arce-castillo (2005)]	20
Figura 3.1. Desenho esquemático do método de saturação a gás. [FONTE: AMORIM, Josinira 2007]	28
Figura 3.2. Desenho esquemático do método de recirculação de fases. [FONTE: AMORIM, Josinira 2007]	29
Figura 3.3. Desenho esquemático do método de fluxo contínuo. [FONTE: AMORIM, Josinira 2007]	30
Figura 3.4. Desenho esquemático do tipo estático. [FONTE: AMORIM, Josinira 2007]	31
Figura 3.5. Desenho esquemático do aparato tipo sintético. [fonte: amorim, josinira 2007]	32
Figura 3.6. Classificação dos métodos experimentais em alta pressão para o ELV (Adaptado de Raal e Muhlbauer, 1998). [FONTE: AMORIM, Josinira 2007]	33
Figura 4.1: desenho esquemático do aparato experimental: bs: bomba seringa; p: pistão; am: agitador magnético; v1, v2, v3 e v4: válvulas agulhas; ve: válvula esfera; vc: válvula do cilindro; jf: janela de safira frontal;jl: janela de safira lateral; bm: bastão magnético; c: cilindro de CO ₂ ; bt1 e bt2: banhos termostáticos	40
Figura 4.2: visão frontal da célula de equilíbrio dentro da caixa de recirculação da água.	40
Figura 4.3.: pistão utilizado na célula de equilíbrio.	42
Figura 4.4.: conexões da célula de equilíbrio, bem como anéis de vedação, anel de cobre e as respectivas janelas de safira.	43
Figura 4.5.: célula de equilíbrio montada e funcionando.	43

- Figura 4.6.: posicionamento dos anéis de vedação da parte frontal da célula, o mesmo esquema de organização dos anéis pode ser aplicado na janela lateral, só que neste trabalho na parte lateral foi usado dois anéis de teflon. 44
- Figura 4.7.: vista da unidade de medição de equilíbrio de fases 45
- Figura 4.8.: visão frontal da janela de safira mostrando a alimentação de CO_2 , o termopar e o bastão magnética (bm) 45
- Figura 4.9.: bomba seringa com isolamento de espuma para evitar perdas de temperatura para o ambiente. 46
- Figura 5.1.: gráfico do sistema $\text{CO}_2(1)$ – ciclohexano(2) a 313 k (\square dado obtido pela célula de equilíbrio deste trabalho, \blacksquare dados obtido por esmelindro et al, 2008). 56
- Figura 5.2.: gráfico p – x do sistema $\text{CO}_2(1)$ – fenilciclohexano(2) (\diamond 313,15 k, \square a 323,15 k, Δ a 333,15 k, \circ 343,15 k) 57
- 5.3.: gráfico p – x a 303,15 k do sistema $\text{CO}_2(1)$ – fenilciclohexano(2) (\square dados de líquido-vapor, + dados de líquido-líquido, \times dados de líquido-líquido-vapor) 57
- Figura 5.4.: gráfico p – x, y do sistema $\text{CO}_2(1)$ – fenilciclohexano(2) (\diamond dados a 313,15 k, Δ dados a 333,15k). 58
- Figura 5.5.: gráfico p – x, y do sistema $\text{CO}_2(1)$ – fenilciclohexano(2) (Δ dados a 323,15 k, \circ dados a 343,15k). 58
- Figura 5.6.: gráfico p – x, y a 303,15k do sistema $\text{CO}_2(1)$ – fenilciclohexano(2) (\square dados de equilíbrio líquido-vapor, + dados de equilíbrio líquido-líquido, \times dados de equilíbrio líquido-líquido-vapor) 59
- Figura 5.7.: envelope de fase, gráfico p – t, para o sistema $\text{CO}_2(1)$ – fenilciclohexano(2).(linha azul $x(1) = 0,3912$, \square ponto crítico a $x(1) = 0,3912$; linha verde $x(1) = 0,642$, Δ ponto crítico a $x(1) = 0,642$; linha laranja $x(1) = 0,7487$, \circ ponto crítico a $x(1) 0,7487$) 60
- Figura 5.8.: dados experimentais p-x(1) para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + (1fch+1ch)(2). (\diamond dados a 303,15 k de equilíbrio líquido-vapor, \square dados a 323,15 k de equilíbrio líquido-vapor, Δ dados a 343,15 k de equilíbrio líquido-vapor) 61

Figura 5.9.: dados experimentais p-x(1) para o sistema $\text{CO}_2(1) + (1\text{fch} + 3\text{ch})(2)$. (\diamond dados a 30°C de equilíbrio líquido-vapor, \square dados a 50°C de equilíbrio líquido-vapor, Δ dados a 70°C de equilíbrio líquido-vapor) 62

Figura 5.10.: dados experimentais p-x(1) para o sistema $\text{CO}_2(1) + (3\text{fch} + 1\text{ch})(2)$. (\diamond dados a 303,15 k de equilíbrio líquido-vapor, + dados a 303,15 k de equilíbrio líquido-líquido, \times dados a 303,15 k de equilíbrio líquido-líquido-vapor, \square dados a 323,15 k de equilíbrio líquido-vapor, Δ dados a 343,15 k de equilíbrio líquido-vapor) 62

Figura 5.11.: envelope de fase para o sistema $\text{CO}_2(1) + (1\text{fch} + 1\text{ch})(2)$ (\square ponto crítico da curva a $x(1) = 0,05488$, Δ ponto crítico da curva a $x(1) = 0,7378$, terceira curva da direita para esquerda, curva $x(1) = 0,868$, ultima curva da direita para esquerda, curva $x(1) = 0,9615$) Erro! Indicador não definido. 63

Figura 5.12.: envelope de fase para o sistema $\text{CO}_2(1) + (1\text{fch} + 3\text{ch})(2)$ (\square ponto crítico da curva $x(1) = 0,5010$, Δ ponto crítico da curva $x(1) = 0,7172$, terceira curva da direita para esquerda, curva $x(1) = 0,8454$) 63

Figura 5.13.: envelope de fase para o sistema $\text{CO}_2(1) + (3\text{fch} + 1\text{ch})(2)$ 64

Figura 6.1. : Unidade de alta pressão com sugestões, VEF – válvula de excesso de fluxo. 65

Figura 6.2.: Válvula de excesso de fluxo. 65

Figura D.1. Tela do scecs acrescentando um novo componente 84

Figura D.2. Programa specs, escolhendo o modelo a ser utilizado 85

Figura D.3. Escolhendo a tarefa que deve ser feita a seguir. 86

Figura D.4. Preenchendo a tabela com os dados experimentais do sistema a ser estudado, bem como escolhendo a função objetivo e as unidades. 87

Figura D.5. Janela de seleção dos parâmetros de interação binário 87

Figura E.1 Célula de alta pressão desenvolvida para suportar 500 bar de pressão. 89

Figura E.2 Placa de aquisição de dados da nova unidade desenvolvida. 90

Figura E.3 Caixa de controle da nova unidade desenvolvida.	90
Figura E.4 Fluxograma de controle desenvolvido para controlar a nova unidade de alta pressão usando Fortran v6.6.	91
Figura E.5 Estufa adaptada com a célula de equilíbrio.	92

Lista de Tabelas:

Tabela 2.1: composição elementar média do petróleo	5
Tabela 5.1.: CO_2 + octanol, a) j, chang chiehming et al 1997.	54
Tabela 5.2.: CO_2 + nonanol, a) j, chang chiehming et al 1997.	54
Tabela 5.3.: CO_2 + decanol, a) j, chang chiehming et al 1997.	54
Tabela 5.4.: CO_2 + Tetradecanol, b) JAN, Dong-Syau; et al. 1994.	55
Tabela 5.5.: CO_2 + Octadecanol, b) JAN, Dong-Syau; et al. 1994.	55
Tabela 5.6.: CO_2 + Octadecanol, b) JAN, Dong-Syau; et al. 1994.	55
Tabela 5.7.: CO_2 + Ciclohexano, Esmelindro et al, 2008	55
Tabela 5.8.: parâmetros de interação binário para as diferentes tipos de temperatura do sistema CO_2 +fenilciclohexano.	60

Nomenclatura:

Constantes em formulas:

a : parâmetro de regra de mistura

b : parâmetro de regra de mistura

k_{ij} : parâmetro de interação binário de atração

l_{ij} ou k'_{ij} : parâmetro de interação binário de repulsão

n : numero de carbonos

x : composição da fase líquida

y : composição da fase vapor

R : constante universal dos gases

R_{1i} e R_{2i} : são os resíduos de cada ponto experimental de cada ponto i

ϑ_i : constante determinada para cada equação de estado

θ : constante determinada para cada equação de estado

ξ : número subordinado ou número de carbonos

σ : desvio padrão

Abreviações:

ASTM: American Society for Testing and Materials

CH: Ciclohexano

DIPPR: Design Institute for Physical Properties

ELL: equilíbrio líquido-líquido

ELLV: equilíbrio líquido – líquido – vapor

ELV: Equilíbrio Líquido-Vapor

FCH: Fenilciclohexano

G-G: imiscibilidade gás-gás

GPDA: abordagem semi – preditiva do diagrama de fases global

HCC: hidrocraqueamento catalítico

LCEP: lower Critical End Point

L – L: imiscibilidade líquido-líquido

NPTS: número de pontos experimentais testado no sistema.

P: Pressão

P_c : é a pressão crítica

PIB: parâmetro de interação binário

T: Temperatura

T_c : Temperatura crítica

T_R : é a temperatura reduzida.

UCEP: Upper Critical End Point).

V: Volume

CAPÍTULO 1

Introdução

1. Introdução:

O petróleo é uma mistura complexa, havendo predominância de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos (Freitas e Costa, 1969) além de outros constituintes (sulfurados, nitrogenados e oxigenados) que ocorrem normalmente na forma de compostos orgânicos. O CO₂, por exemplo, está presente em mais de 25% do óleo extraído da camada do pré-sal entre as bacias de Campos e Santos. Estimativas apontam que somente nas duas áreas com reservas delimitadas – os campos de Tupi e Iara, onde há um acúmulo de até 12 bilhões de barris de óleo e gás – existem 3,1 bilhões de toneladas de CO₂, um dos gases que contribuem para o aquecimento do planeta.

Devido a essa grande quantidade de CO₂ presente na mistura de hidrocarbonetos extraída dessas bacias, é preciso buscar novas práticas de separação deste contaminante. Para tal desenvolvimento de novas práticas é importante um estudo constante sobre o equilíbrio termodinâmico entre os constituintes do petróleo e o CO₂.

Um dos importantes constituintes do petróleo a serem extraídos são o Fenilciclohexano e o Ciclohexano, ambos servem de matéria prima para vários outros produtos de alto valor comercial como por exemplo adoçantes, inibidores de corrosão ou simplesmente como solvente: betume e cêras, borracha crua, solventes para éteres de celulose, extração de óleos essenciais, gorduras, solvente na indústria de plásticos (especialmente para resinas usadas em revestimentos de fios), óleos, removedor de pintura e verniz.

O refino do petróleo consiste em uma série de processamentos visando inicialmente à separação em frações pelo processo de destilação, com o intuito final de obter derivados de interesse comercial. As etapas de processamento podem ser físicas, químicas e de tratamento e originam as frações desejadas, podendo ser já o produto final ou ser carga de entrada para outras etapas de processamento que fornecem os derivados finais.

Dentre os processos de separação empregados na indústria química, a destilação é considerada como um dos mais importantes. A separação dos componentes de uma mistura nestes processos requer um conhecimento do comportamento das fases, líquida e vapor, em equilíbrio (Oliveira et al., 2002).

Uma etapa cada vez mais necessária aos processos se refere à modelagem e simulação dos mesmos, eliminando operações onerosas no desenvolvimento industrial.

Para isso, é necessário o conhecimento de propriedades termodinâmicas que permitam caracterizar e descrever o comportamento do sistema como um todo. Para que essa etapa ocorra de modo satisfatório é de suma importância que todas as suas análises e decisões se baseiem em dados da maior confiança, entre os quais se podem citar os obtidos através do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).

A obtenção deste tipo de informação é, na maioria das vezes, demorada e onerosa (Christov e Dohrn, 2002). Ainda assim, a aquisição de grandezas termodinâmicas obtidas a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor torna-se um processo necessário e, por mais dados catalogados que se obtenham, dificilmente será uma tarefa considerada dispensável.

Devido à especificidade demandada em altas pressões e temperaturas, aparatos comerciais que operem em alta pressão são freqüentemente utilizados para determinação de equilíbrio de fases, porém a máxima temperatura utilizada é geralmente de 473 K, não atendendo a temperaturas superiores.

O objetivo dessa dissertação é obter dados de equilíbrio líquido-vapor a alta pressão, utilizando o conhecimento prévio do grupo (Amorim, 2007) de pesquisa no qual se insere este projeto, que deve operar em pressões e temperaturas de até 300 bar e temperatura até de 70 graus Celsius com uma mistura de CO₂ – Fenilciclohexano e CO₂ – Fenilciclohexano - Ciclohexano. Além de obter os dados de equilíbrio, também realizar comparações de equilíbrios termodinâmicos encontrados experimentalmente na literatura, artigos, livros, etc., com os modelos teóricos desenvolvidos até hoje e observar os desvios entre a realidade e a teoria. Para tal comparação será necessária utilização de um simulador computacional, SPECS IVCSEP v5.60, e um banco de dados encontrado na literatura, internet ou o no banco de dados do DIPPR (Design Institute for Physical Properties).

CAPÍTULO 2

Aspectos teóricos

2. Aspectos teóricos.

2.1. Composição dos fluidos do reservatório:

De acordo com a *ASTM – American Society for Testing and Materials*: “O petróleo é uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, o qual é, ou pode ser extraído da terra no estado líquido”.

A origem do petróleo ainda é um mistério para a ciência, mas existem muitas teorias sobre a formação do petróleo, no entanto, a mais aceita na atualidade é a teoria de origem orgânica. Segundo esta teoria, supõe-se que os rios que carregaram os sedimentos que resultaram na formação das rochas sedimentares, também transportaram grandes massas de plantas e animais microscópicos que após se juntarem com grandes volumes de plânctons, pequenas plantas e outros seres microscópicos existentes nos mares, assentaram no leito marinho, sendo posteriormente cobertos por lama e partículas sólidas decantadas. Esta lama gera uma camada protetora que impede que as bactérias aeróbicas penetrem naquela camada gerando decomposição. Nessas condições e com o passar de milhões de anos, sob a ação da pressão das camadas que continuaram a se depositar, da temperatura e ação bacteriana, a matéria orgânica aprisionada transformou-se em compostos de hidrocarbonetos, através da ação de bactérias anaeróbicas.

No reservatório de petróleo também podem ser encontrados gases que são geralmente compostos por moléculas de hidrocarbonetos de pequeno e médio tamanho e outros compostos não orgânicos como nitrogênio, oxigênio, sulfetos, entre outros. De acordo com a tabela 2.1, a composição elementar média do petróleo é estabelecida da seguinte forma:

Tabela 2.1: Composição elementar média do petróleo

Elementos	Porcentagem em peso (%)
Carbono	83,9 a 86,8
Hidrogênio	11,4 a 14,0
Enxofre	0,06 a 9,00
Nitrogênio	0,11 a 1,70
Oxigênio	0,50
Metais (Fe, Ni, V, etc.)	0,30

A composição do petróleo cru é bastante considerada no processo de refino. O número de pesquisas realizadas pela instituição americana de petróleo, *American Petroleum Institute - API* vem estudando e identificando os compostos presentes no óleo. Alguns projetos realizados por esta instituição, como o intitulado API-6, estudou por 40 anos somente a constituição do petróleo cru (compostos orgânicos). Os óleos com presença de sulfetos, nitrogênio e organometálicos foram investigados nos projetos API-48, API-52 e API-60 respectivamente. O livro de W.L. Nelson, *Petroleum Refinery Engineering 4ª Ed. 1958*, mostra uma revisão da química do petróleo e dos métodos de teste usados no refino desses hidrocarbonetos.

Os reservatórios de petróleo são comumente identificados por seus constituintes individuais de pentano, e os outros compostos pesados são relatados em grupos formados por sua maioria de mesmo número de carbonos como C₆ (grupo formado por compostos orgânicos com seis carbonos), C₇, C₈. Em termos práticos, costuma-se organizar hidrocarbonetos que tenham mais de seis carbonos em sua composição em um único grupo denominado C₇⁺.

Os compostos orgânicos podem ser descritos usando uma fórmula geral, C_nH_{2n+ξ} com algum sulfeto, nitrogênio, oxigênio, e na sua minoria elementos metálicos comumente presentes em hidrocarbonetos de alto peso molecular. Os hidrocarbonetos são classificados de acordo com sua estrutura, a qual determina o valor de ξ. Os principais grupos são os parafinas (alcanos), olefinas (alcenos e alcinos), naftenos e aromáticos.

A série dos parafínicos é composta de hidrocarbonetos saturados de cadeia linear com ξ=2. São os principais constituintes do petróleo leve, encontrando-se nas frações de menor densidade. Quanto maior o número de átomos de carbono na cadeia, maior será a temperatura de ebulição. Os olefínicos (ξ=0 para alcenos e ξ=-2 para alcinos) são hidrocarbonetos cujas ligações entre carbonos são realizadas através de ligações duplas (alcenos) ou triplas (alcinos) em cadeias abertas, podendo ser normais ou ramificadas. Não são encontradas no petróleo bruto; sua origem vem de processos físico-químicos realizados durante o refino, como o craqueamento. Possuem características e propriedades diferentes dos hidrocarbonetos saturados. Os naftenos contêm um ou mais anéis saturados e são conhecidos na indústria de petróleo como compostos naftênicos, por se concentrarem na fração de petróleo denominada nafta. São classificados como cicloparafinas, de cadeia do tipo fechada e saturada, podendo também conter ramificações, possui o ξ=0 deixando sua fórmula igual ao dos alcenos. Os aromáticos

($\xi=6$) são insaturados com cadeia cíclica. Naftenos e aromáticos formam a maior parte dos grupos de compostos orgânicos de C_6 a C_{11} . Alguns dos derivados do petróleo como metil-ciclo-pentano, benzeno, tolueno e xileno são freqüentemente identificados individualmente em uma extensa análise do fluido do reservatório. Por exemplo, a formula estrutural dos grupos de hidrocarbonetos com seis carbonos é mostrada na figura 2.1

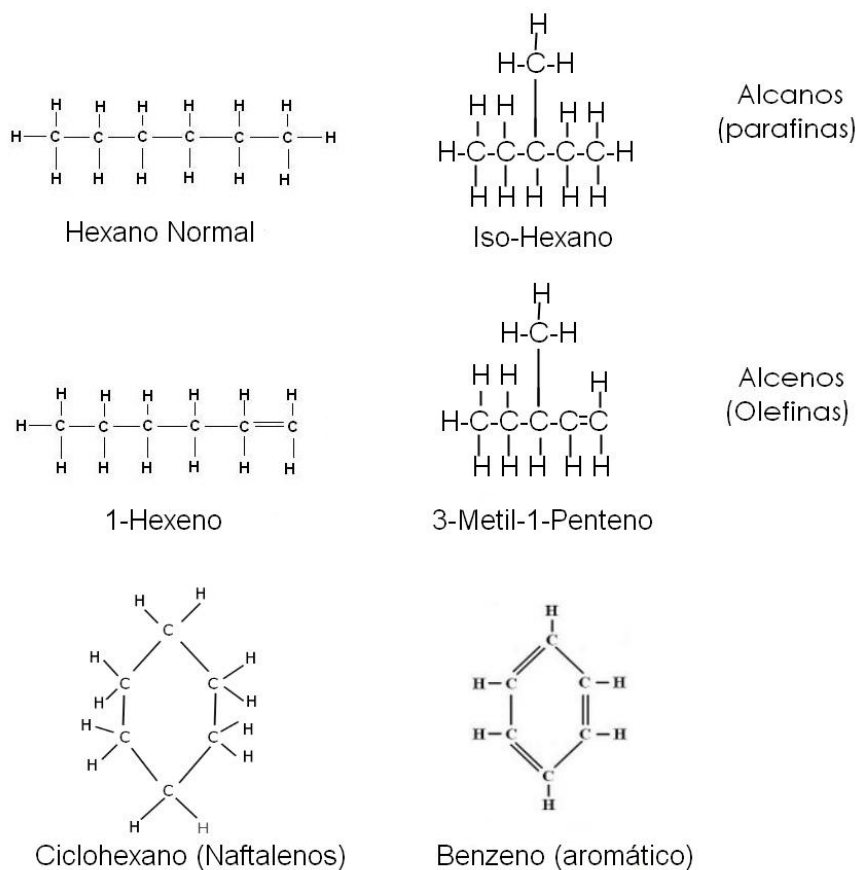


Figura 2.1 Estrutura de vários grupos de hidrocarbonetos com seis carbonos

Nitrogênio, oxigênio e sulfetos são encontrados nas frações leves e pesados de um reservatório de petróleo. Reservatórios de gases contem predominantemente N_2 , H_2S , ou CO_2 . Hidrocarbonetos policíclicos com anéis fundidos são encontrados em frações mais pesadas do petróleo e podem conter nitrogênio, oxigênio e sulfetos. Compostos como carbenos, asfaltenos e resinas em geral são identificados através da sua solubilidade, ou sua falta, em diferentes solventes [Sachanen, A.N 1945]. A natureza polar desses compostos altera as propriedades dos fluidos do reservatório, particularmente o comportamento entre rocha-fluido, desproporcionalmente maior do que sua concentração [Later, S.R., e Aplim, A.C. 1994]. Estes compostos pesados

podem estar presentes em suspensão coloidal no petróleo e precipitado fora da solução através das mudanças de pressão, temperatura e composição durante a produção.

2.2. Comportamentos de fases:

2.2.1. Comportamento de fases de uma substância pura:

O comportamento de uma substância pura é representado no diagrama pressão-temperatura mostrado na figura 2.2

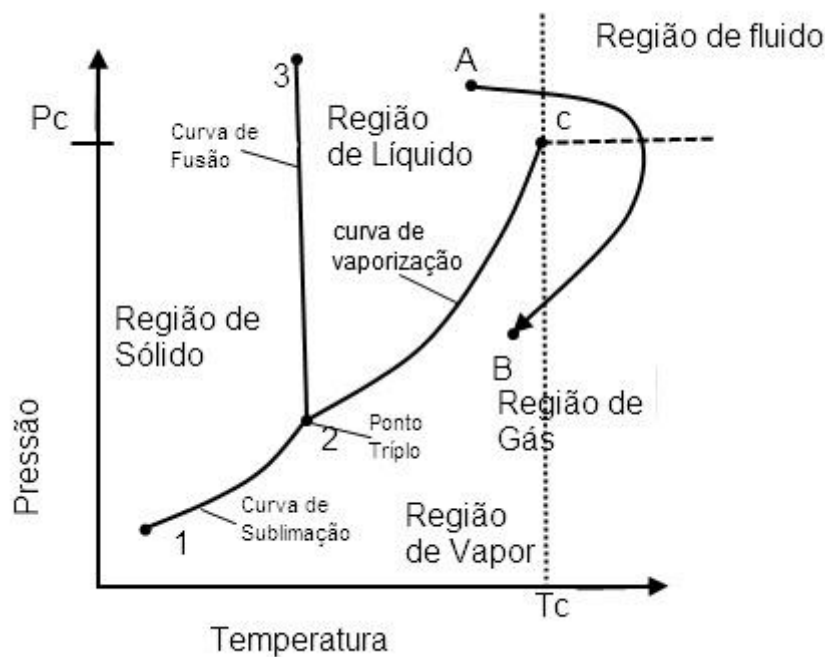


Figura 2.2. Diagrama de Pressão-temperatura para uma substância pura

O ponto **C** no gráfico representa um ponto no equilíbrio onde as fases líquida e gás não podem ser distinguidas com nitidez, denominada de ponto crítico. A curva **1-2** chamada de *curva de sublimação* representa o equilíbrio entre a fase vapor e sólido, acima dessa curva a substância encontra-se no estado sólido e abaixo na fase vapor. Em cima da curva **2-C** encontramos a substância em duas fases comungando juntos a fase líquida e vapor, por isso a curva recebe o nome de *curva de vaporização*, acima dela a fase líquida e abaixo da curva a fase vapor. A *curva de fusão* encontrada entre os pontos **2-3** é a região onde as fases sólida e líquida estão em equilíbrio, a direita da curva encontramos a substância em fase líquida e a sua esquerda na fase sólida. Estas

três curvas representam as condições de P e T necessárias para a coexistência de duas fases e assim são fronteiras das regiões de existência de uma única fase. Em função da existência do ponto crítico, uma trajetória pode ser traçada da região do líquido para a região do gás sem cortar a fronteira entre as fases que no figura 2.2 é mostrado na curva **A-B**. A trajetória A-B representa uma transição gradual da região de líquido para gás cortando a fronteira entre as fases 2-C, isto inclui uma etapa de vaporização, na qual há uma brusca variação de propriedade. O ponto triplo expresso no gráfico é a região onde as três fases encontram-se em equilíbrio.

Representando agora o comportamento de uma substância pura em um diagrama de pressão em função do volume, a temperatura constante, podemos ver na figura 2.3 as mesmas áreas do diagrama PT (figura 2.2) para substância pura.

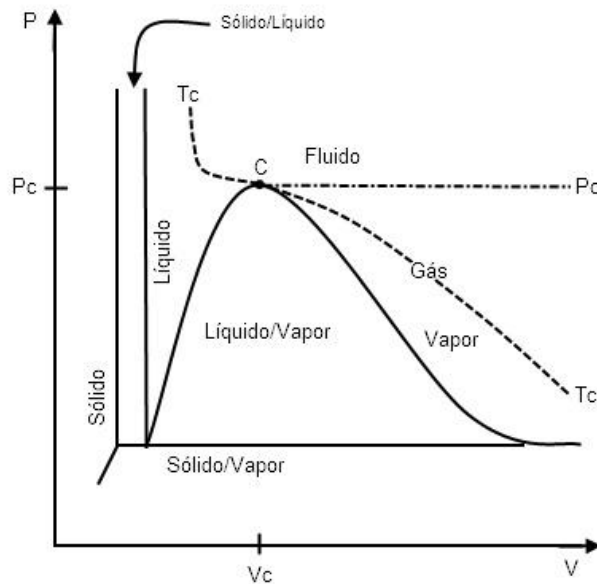


Figura 2.3. Diagrama PV para substância pura

Na figura 2.4 foram adicionadas quatro isotermas na parte do diagrama PV da figura 2.3 que representa as regiões do líquido, do equilíbrio líquido/vapor e do vapor. A linha identificada por $T > T_c$ é uma isoterma para uma temperatura superior à temperatura crítica. Como já foi explicado na figura 2.2, esta isoterma não corta uma fronteira entre fases e é, por consequência, suave.

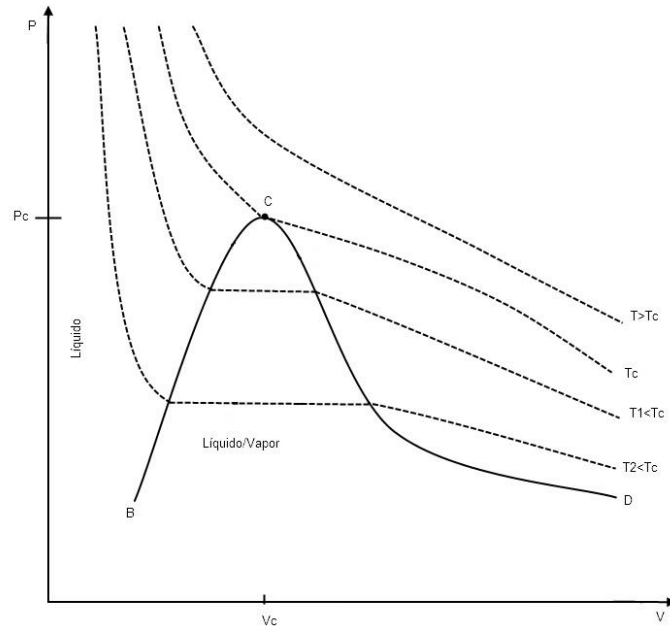


Figura 2.4 Diagrama PV para as regiões de líquido, do equilíbrio líquido/ vapor e de vapor para um fluido puro

2.2.2. Comportamento de fases de um sistema bifásico:

De acordo com a classificação feita por van Konynenburg e Scott em 1980, os diagramas de fases a alta pressão estão baseados na relação entre as linhas críticas e na ausência ou presença das três fases. Uma linha crítica é originada da união de infinitos pontos críticos, onde o ponto crítico de um fluido fica definido através de coordenadas P-V-T-x (pressão - volume - temperatura - concentração), em que as propriedades das duas fases (líquido-vapor; líquido-líquido) ficam indistinguíveis. Todas as propriedades físicas, como densidade, índice de refração, etc., ficam idênticas para ambas as fases. Para um componente puro, isto acontece a certa pressão e temperatura, no entanto, para uma mistura binária, um ponto crítico pode existir em um intervalo de pressão, temperatura e concentração, completando a linha crítica. Por exemplo, na Figura 2.5a se observa a linha crítica característica em função da pressão, temperatura e a composição apresentada pelos sistemas binários com comportamento de fases de um fluido Tipo I. Os pontos críticos dos componentes puros estão representados por C1 e C2. Este diagrama pode ser construído se as curvas isotérmicas P-x são conhecidas. A Figura 2.5b apresenta a curva característica líquido-vapor a uma temperatura menor que a temperatura crítica do componente 1 (T_{c1}) sendo que no eixo das concentrações para $x = 0,00$ e $x = 1,00$ correspondem às pressões de vapor dos componentes puro, 2 e 1,

respectivamente. Já a Figura 2.5c apresenta uma curva de líquido - vapor semelhante à anterior, mas somente com uma concentração ($x = 1,00$) correspondente à pressão de vapor de um dos componentes e no outro extremo observa-se (para $x \neq 0,00$) a união da curva líquida com a curva do vapor formando o ponto crítico.

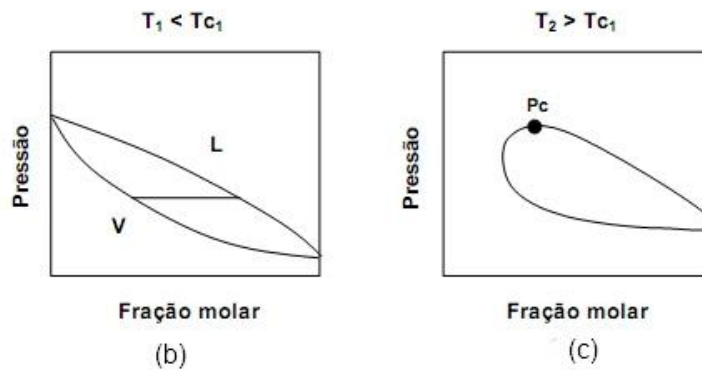
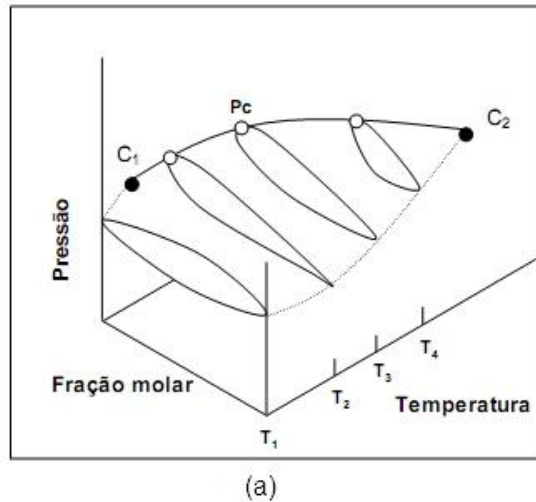


Figura 2.5: (a): projeção P-T-x para um fluido com comportamento de fases tipo I; (b) e (c): Projeção P-x a determinadas temperaturas para um fluido tipo I [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.2.2.1 Diagrama Tipo I

O sistema do diagrama tipo I é caracterizado por uma única linha que conecta em forma contínua os pontos críticos dos componentes puros C_1 e C_2 (Figura 2.6a). O Tipo I acontece geralmente em sistemas que são quimicamente semelhantes e/ou não diferem muito em suas propriedades críticas. Exemplos típicos podem ser: metano e etano, CO_2 e n-butano, benzeno e tolueno (Prausnitz et al., 2000).

O diagrama tipo I pode ser classificado de acordo com a forma da linha crítica que conecta os pontos críticos dos componentes puros (Rowlinson e Swinton, 1982). A

Figura 2.6b apresenta os seis tipos de curvas críticas contínuas possíveis para a mistura binária Tipo I. Sistemas cujas linhas críticas são do subtipo *a* são tipicamente azeotrópicos. Este tipo de comportamento é chamado de imiscibilidade gás-gás (G-G) do terceiro tipo. A curva do subscrito *b* representa a curva crítica onde os componentes não diferem muito suas temperaturas e volumes críticos, a curva com subscrito *c* corresponde a uma mistura onde as propriedades críticas são bem parecidas, linhas críticas como o subtipo *d* são características de sistemas com divergência positiva forte com respeito à lei de Raoult. Uma linha crítica como o subtipo *e*, onde a projeção no plano PT estende-se para abaixo da temperatura crítica do componente menos volátil, é observada para muitas misturas que apresentam um azeótropo positivo que se estende até a linha crítica. Finalmente, os sistemas que apresentam uma linha crítica como o subtipo *f* têm um mínimo na temperatura no plano PT (Rowlinson e Swinton, 1982).

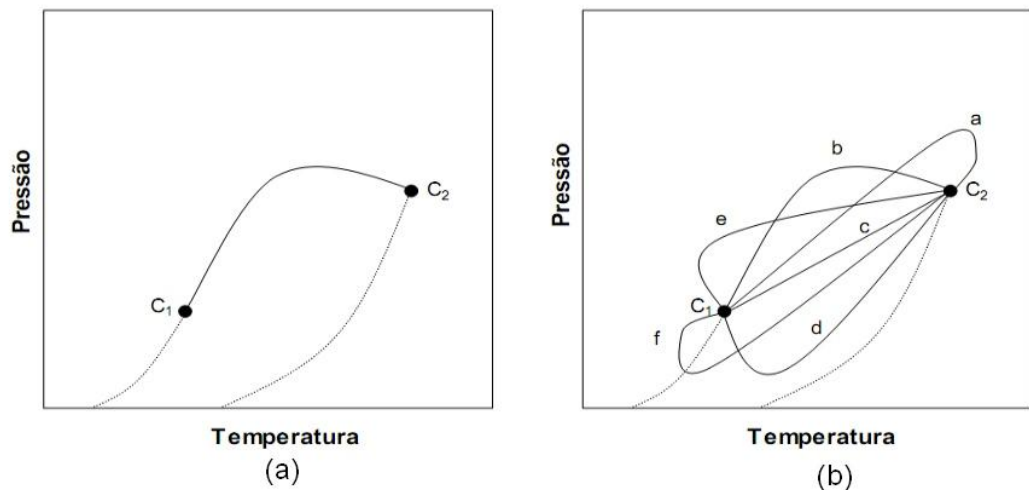


Figura 2.6: (a): projeção P-T do sistema tipo I; (b): projeção P-T dos subtipos dos sistemas do tipo I. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.2.2.2 Diagrama Tipo II:

O diagrama tipo II representa o equilíbrio de um sistema binário onde as fases apresentam imiscibilidade líquido-líquido (L - L) a temperaturas menores que a temperatura crítica do componente mais volátil, logo o diagrama terá mais uma linha crítica adicional. Esta nova linha no diagrama conecta a linha de equilíbrio líquido - líquido - vapor com um ponto superior crítico final (UCEP - *Upper Critical End Point*). Neste ponto não conseguimos identificar as fases. Do UCEP, a segunda linha crítica

avança ao intervalo de altas pressões (Figura 2.7a). A linha UCEP não é muito sensível à pressão, o que permite relacioná-la com um lugar geométrico de pontos críticos de fases pouco compressíveis (ponto crítico de equilíbrio líquido-líquido, ELL) (Rowlinson e Swinton, 1982).

Para a linha crítica de ELL que surge do UCEP, existem três possibilidades: a linha *a* apresenta uma inclinação negativa no plano PT, $(\partial P/\partial T)_C < 0,00$; a linha *b* apresenta uma inclinação positiva no plano PT, $(\partial P/\partial T)_C > 0,00$; a linha *c*, a linha crítica de ELL apresenta uma inclinação negativa no UCEP, então muda para inclinação positiva através de um mínimo de temperatura. Alguns exemplos de sistemas que obedecem esse comportamento é o equilíbrio entre CO₂ e n-octano (Prausnitz et al., 2000) e n-hexano com nitrobenzeno (Brunner, 1994) as possibilidades do diagrama Tipo II são apresentadas na figura 2.7b.

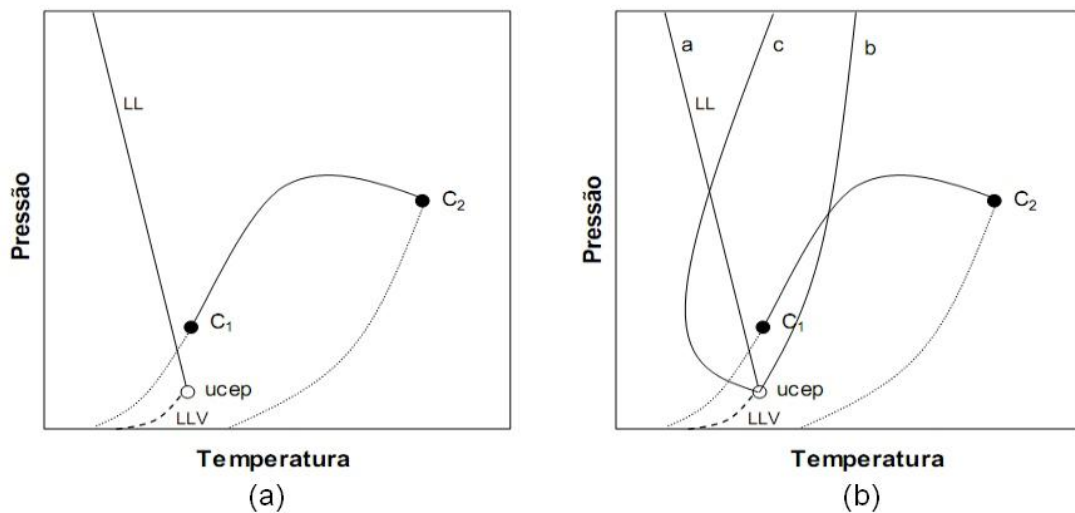


Figura 2.7: (a): projeção P-T para sistema Tipo II; (b): projeção das três possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema Tipo II. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.2.2.3. Diagrama Tipo III:

O diagrama tipo III possui duas linhas não conectadas, a primeira origina-se de C₁ até UCPE de equilíbrio líquido – líquido – vapor (ELLV) e a segunda provem de C₂ e desloca-se para região de altas pressões. Este comportamento origina-se de sistemas que as substâncias apresentam grande imiscibilidade, como por exemplo, água e alcano. Tal diagrama é apresentado na figura 2.8.

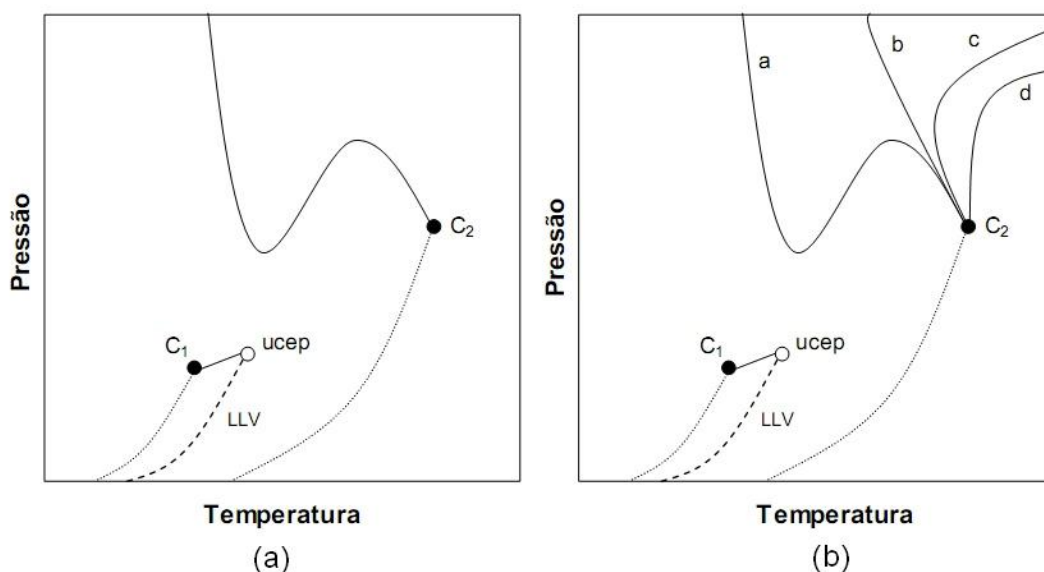


Figura 2.8: projeção P-T para sistema Tipo III; (b): projeção das quatro possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema Tipo III. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

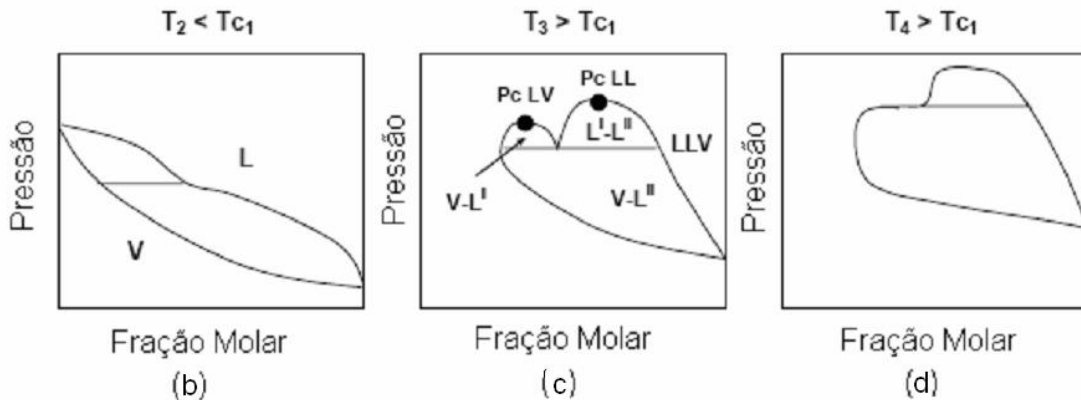
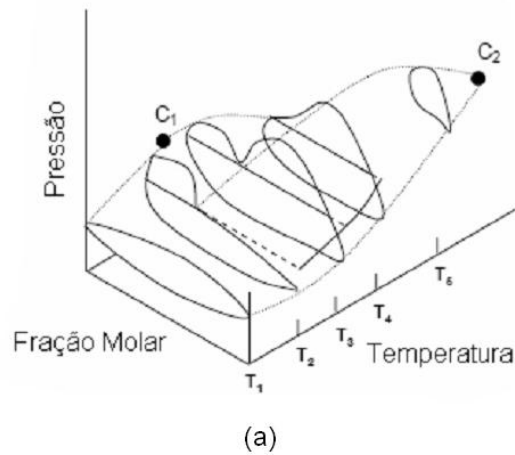
Um exemplo que expressa o comportamento da curva *a* é o sistema etano-metanol (Brunner, 1985), a curva *b* pode descrever a desenvoltura do sistema etano-nitrometano (Schneider, 1994a). Já a curva *c* apresenta um comportamento G-G do segundo tipo, o sistema nitrogênio-amônia é um exemplo desta curva. A curva *d* mostra o comportamento G-G do primeiro tipo e o sistema hélio-xenônio é um exemplo típico deste comportamento.

2.2.2.4. Diagrama Tipo IV:

O comportamento de fases do Tipo IV (Figura 2.9a) se caracteriza por apresentar uma região LLV, localizada muito perto do ponto crítico do componente mais volátil. A Figura 2.9b apresenta uma forma característica de um sistema no limite de uma imiscibilidade líquida (ou seja, uma fase líquida simples da curva LV no limite de se dividir em duas fases líquidas para formar uma mistura de três fases, LV). A linha de amarração mostrada nesta figura é precisamente a inflexão horizontal ou o ponto de bolha da curva LV. Na Figura 2.9c a uma temperatura T_3 , a linha de amarração é uma linha de três fases, LLV, a uma pressão determinada. Quando a pressão aumenta, aparecem dois pontos críticos, um correspondente ao ELV e o outro ao ELL. Na Figura 2.9d termina a região LLV no ponto de inflexão à temperatura T_4 na linha de amarração

horizontal. O extremo esquerdo desta linha é o ponto final da linha crítica do componente mais volátil. Na Figura 2.9a, à temperatura T_5 , apenas existe uma curva LV semelhante à que foi apresentada na Figura 2.5c.

O diagrama de fases do Tipo IV também é identificado pela existência de três linhas críticas (Figura 2.9e). A primeira surge do UCEP de um ELLV e segue para o intervalo de altas pressões, parecida com Tipo II. Uma segunda linha crítica origina-se em C_2 e se une com o ponto inferior crítico final (LCEP - *Lower Critical End Point*) a uma linha de ELLV que aparece em um intervalo de maior temperatura. A terceira linha crítica origina-se em C_1 e segue até o UCEP do mesmo ELLV anterior. O ELLV de alta temperatura forma um triângulo de imiscibilidade (Figura 2.9e) que conecta as linhas críticas emergentes de C_1 e C_2 . Um exemplo deste tipo de sistema é o n-tridecano - CO_2 (Brunner, 1994)



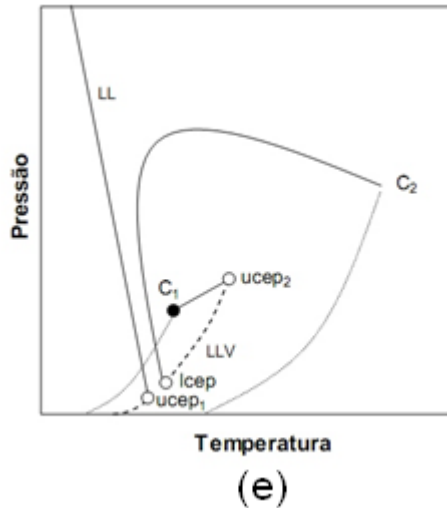


Figura 2.9: (a): Projeção P-T-x do sistema Tipo IV; (b): Projeção P-x para $T_2 > T_{cl}$ do sistema Tipo IV; (c): Projeção P-x para $T_3 > T_{cl}$ do sistema Tipo IV; (d): Projeção P-x para $T_4 > T_{cl}$ do sistema Tipo IV; (e) Projeção P-T do sistema Tipo IV [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.2.2.5. Diagrama Tipo V:

O Tipo V é diferenciado por duas linhas críticas que originam um triângulo de imiscibilidade como no Tipo IV, mas sem a inclusão de uma linha crítica de ELL de baixa temperatura, como é mostrado no Tipo II. Exemplos de sistemas que seguem este tipo de comportamento são: etano - 1-propanol (Rowlinson e Swinton, 1982), etano - etanol, metano - n-hexano e metano - i-octano (Brunner, 1994). A figura 2.10. esboça o diagrama do Tipo V.

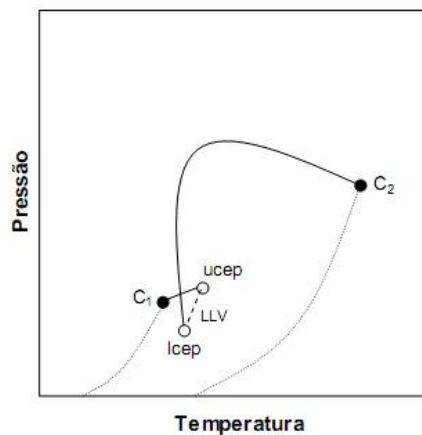


Figura 2.10: projeção P-T do sistema Tipo V. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.2.2.6. Diagrama Tipo VI:

O diagrama do tipo VI é identificado por possuir duas linhas críticas, a primeira conecta o UCEP e LCEP de um ELLV de baixa temperatura e forma uma parábola côncava, a segunda linha crítica conecta os pontos críticos dos componentes puros como no Tipo I (Figura 2.11a). Particularmente interessante nesta organização espacial é a região de equilíbrio definida pela parábola côncava que dá origem a lacunas fechadas de imiscibilidade LL, onde são apreciados sistemas com pontos críticos superiores ou inferiores de co-solução. O comportamento tipo VI é achado em misturas com forte interação molecular (ponte de hidrogênio). Um exemplo típico deste comportamento é o sistema água - 2-butoxietanol (Schneider, 1970). Em forma adicional à organização espacial apresentada na Figura 2.11a, existem outras três possíveis maneiras para a conexão da linha crítica que forma a região onde são geradas lacunas de imiscibilidade (Figuras 2.11b, 2.11c e 2.11d). O sistema b (Figura 2.11b) pode acontecer em sistemas tais como: água pesada - 2-metilpiridina. O sistema c (Figura 2.11c) é muito parecido com um diagrama tipo I, com uma área de imiscibilidade de alta pressão. Por último, um sistema pode apresentar uma curva de imiscibilidade de alta pressão que intercepta a de baixa pressão (Figura 2.11d), gerando um tubo de imiscibilidade; um sistema que apresenta este comportamento é a mistura água - metilpiridina (Schneider, 1970). É importante indicar que apenas os tipos I até V correspondem às topologias previstas pela equação de van der Waals (com regras de misturas clássicas e parâmetros de interação binária independentes da temperatura).

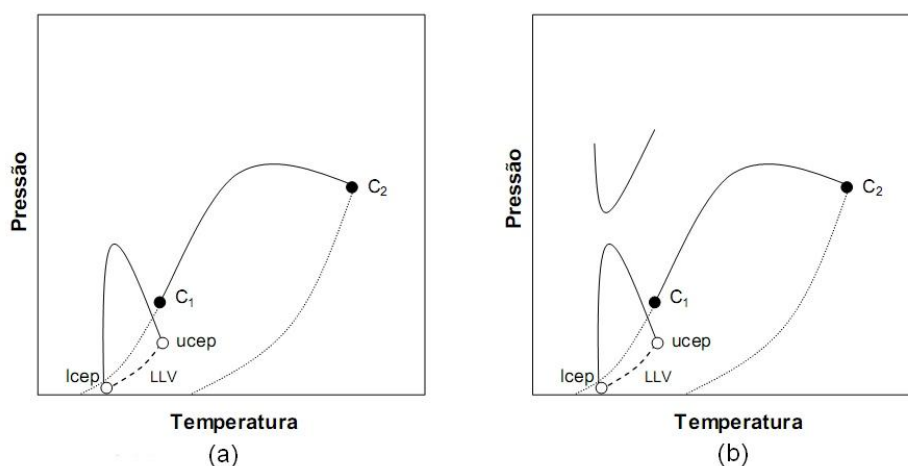


Figura 2.11: projeções P-T do sistema Tipo VI com várias possibilidades: *a*, *b*. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

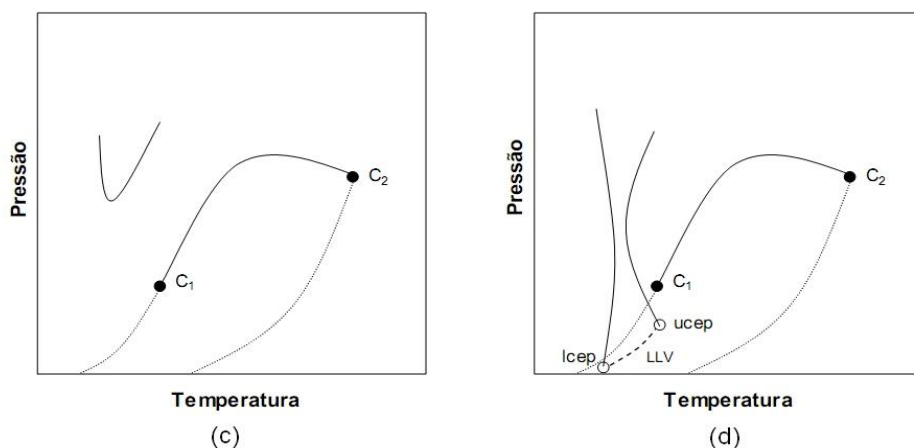


Figura 2.11: projeções P-T do diagrama Tipo VI com várias possibilidades c e d . [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.2.2.7. Diagrama Tipo VII

A primeira do Tipo VII corresponde a uma parábola côncava que conecta o LCEP e o UCEP de uma linha LLV na mesma forma que no sistema Tipo VI. A segunda e terceira linhas originam um triângulo de imiscibilidade equivalente ao observado no Tipo V (Figura 2.12). O comportamento de fases do Tipo VII não está confirmado experimentalmente. Boshkov (1987) apresentou um estudo no comportamento de fases do Tipo VII para misturas Lennard-Jones em moléculas de igual tamanho. Yelash e Kraska (1998) e Wang e colaboradores (Wang et al., 2000) também obtiveram resultados para este tipo de comportamento de fases em misturas binárias de moléculas de igual tamanho usando modelos matemáticos de Carnahan-Starling e Guggenheim.

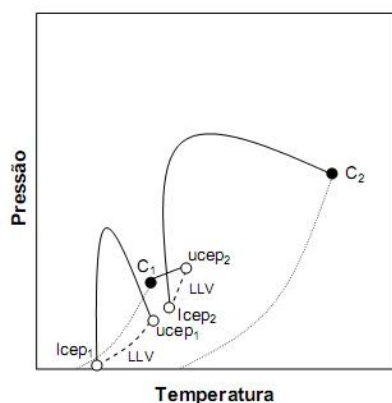


Figura 2.12: projeções P-T do diagrama Tipo VII [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.2.2.8. Diagrama Tipo VIII:

É caracterizado por três linhas críticas. A primeira emerge no LCEP de um ELLV, e então avança ao intervalo de altas pressões. A segunda linha emerge em C_1 e conecta o UCEP da linha LLV anterior. Finalmente, a terceira linha emerge em C_2 e avança ao intervalo de altas pressões, na mesma forma que no diagrama tipo III (Figura 2.13). A localização do Tipo VIII no diagrama global de fases ainda não está exatamente determinada. Van Pelt e colaboradores (van Pelt et al., 1991) reportaram que o sistema binário $CF_4 - NH_3$ apresentou um comportamento de fases do Tipo VIII.

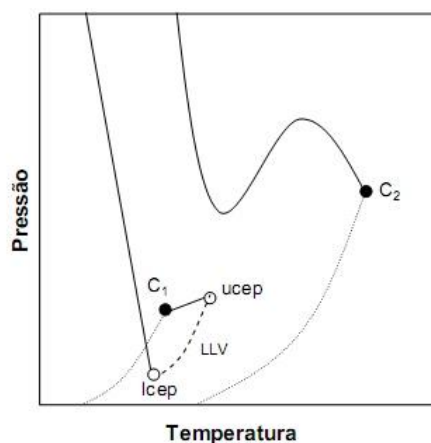


Figura 2.13: projeções P-T do diagrama Tipo VIII [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.2.2.9. Diagrama Sistema polímero – solvente:

Embora existam incontáveis possíveis misturas binárias polímero - solvente, existem apenas dois tipos de diagramas de fases que descrevem as características do comportamento de fases destas misturas. É interessante mostrar estes tipos de diagramas de fases devido ao fato de poder classificar o petróleo como um polímero, ou melhor, uma mistura de polímeros. A Figura 2.14a apresenta um diagrama P-T do diagrama tipo IV do comportamento de fases de sistemas binários para moléculas pequenas. Nesta figura, a linha contínua, com inclinação negativa, é a curva da máxima temperatura crítica de solução (UCST - *upper critical solution temperature*) a qual descreve a dependência da pressão de uma transição entre o líquido - líquido e a fase fluida

(líquido) enquanto a temperatura (à pressão constante) é incrementada. A localização da curva LCST é geralmente controlada pela diferença de volume livre entre cada componente na solução. Quando a temperatura aumenta, um dos componentes apresenta uma expansão relativa do volume, maior que do outro componente (diferença de volume livre, (Patterson, 1982)) conduzindo a uma maior entropia negativa de mistura a qual eventualmente induz à solução, provocando a separação de fases.

Na Figura 2.14a o comportamento é típico para misturas de moléculas pequenas na qual há uma significativa diferença de tamanho entre as moléculas das duas espécies; por exemplo, metano - n-hexano; ou as funções de potencial intermolecular das duas espécies diferem consideravelmente, tal como o sistema etano - etanol (Rowlinson e Swinton, 1982). O comportamento de fases Tipo IV para pequenas moléculas é extrapolado para uma mistura polímero - solvente na Figura 2.14b. É possível deduzir que a fase simples do fluido se pode separar em duas fases a pressão constante, diminuindo a temperatura e cruzando a curva UCST ou aumentando a temperatura e cruzando a curva LCST. Em altas temperaturas, a curva LCST não atinge um ponto final, já que os polímeros não têm pontos críticos. Também as linhas LLV para a mistura polímero - solvente essencialmente sobrepõem-se sobre a curva de pressão de vapor do solvente

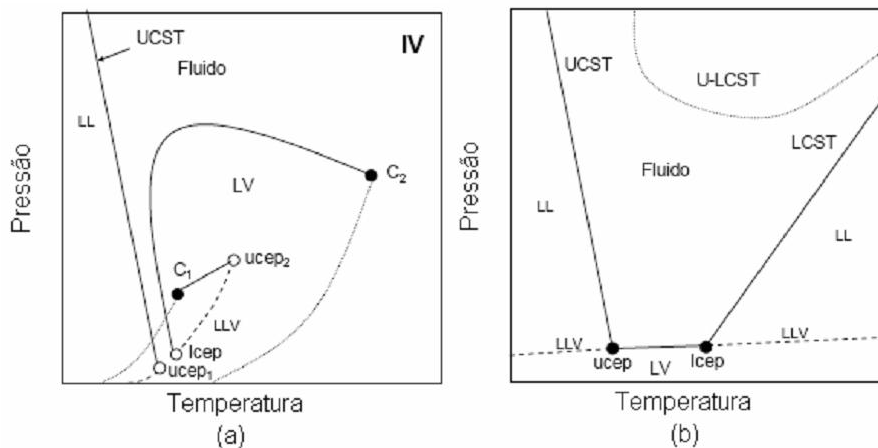


Figura 2.14: projeções P-T do sistema no comportamento de fases de um fluido Tipo IV para misturas binárias (a) soluto – solvente e (b) polímero – solvente. [FONTE: Arce-Castillo (2005)]

2.3 Equações de estado:

2.3.1. Equações de estado para substância pura:

Uma maneira de expressar o comportamento termodinâmico em linguagem matemática são as equações de estado. As equações de estado são modelos práticos para os cálculos de equilíbrio de fases a altas pressões (Valderrama, 2003). A primeira equação cúbica que tenta expressar matematicamente o comportamento de mistura foi a equação de J. D. van der Waals em 1873.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.1)$$

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (2.2)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (2.3)$$

A Equação 4.1 expressa matematicamente a equação cúbica de van der Waals. Onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, V o volume molar e a e b são constantes positivas; quando elas são nulas, a equação do gás ideal é obtida.

Introduzida em 1949 a equação de estado de Redlich-Kwong, foi uma melhora considerável sobre outras equações da sua época, embora superior à equação de van der Waals, executa mal no que diz respeito à fase líquida e, portanto, não pode ser usada para calcular com precisão equilíbrio líquido-vapor. No entanto, ela pode ser usada em conjunto com correlações separada da fase líquida para este fim. A equação de Redlich-Kwong é adequada para o cálculo de propriedades em fase gasosa, quando a relação entre a pressão do sistema e a pressão crítica (pressão reduzida) é inferior a cerca de metade da relação da temperatura do sistema com a temperatura crítica (temperatura reduzida), ou seja: $\frac{P}{P_c} < \frac{T}{2T_c}$. Sua equação pode ser observada abaixo na equação.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T} V(V+b)} \quad (2.4)$$

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{P_c} \quad (2.5)$$

$$b = \frac{0,08662RT_c}{P_c} \quad (2.6)$$

Na Equação 2.4 P é a pressão, P_c é a pressão crítica, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, T_c é a temperatura crítica V o volume molar e a e b são

constantes positivas

Em 1972, Soave substituiu o termo $1/\sqrt{T}$ da equação de Redlich-Kwong, por uma função de $\alpha(T, \omega)$, envolvendo a temperatura e o fator acêntrico. A função α foi concebida para ajustar os dados de pressão e de vapor de hidrocarbonetos. Esta alteração funciona muito bem para compostos orgânicos.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \quad (2.7)$$

No novo modelo proposto a equação Soave-Redlich-Kwong (Equação 2.3), cujo, P é a pressão, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e V o volume. As constantes a e b são constantes positivas e representam as forças atrativas e as forças repulsivas respectivamente. Podemos representar matematicamente através das equações 2.8 e 2.9. e P_c é a pressão crítica, T_c é a temperatura crítica, T_R é a temperatura reduzida.

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{P_c} \quad (2.8)$$

$$b = \frac{0,08662RT_c}{P_c} \quad (2.9)$$

$$T_R = \frac{T}{T_c} \quad (2.10)$$

A letra grega α representa uma equação polinomial representa a contribuição do fator acêntrico da substância, equação 4.11

$$\alpha = \left(1 + (0,48508 + 1,55171\omega - 0,17613\omega^2)(1 - T_R^{2,5})\right)^2 \quad (2.11)$$

$$\alpha = 1,202e^{(-0,30288T_R)} \text{ (para hidrogênio)} \quad (2.12)$$

Em 1976 foi desenvolvida uma nova equação conhecida como Peng-Robinson, tal equação foi feita a fim de satisfazer as limitações dos modelos matemáticos anteriores, os principais objetivos que essa equação atende são:

- O modelo deve fornecer uma precisão razoável, perto do ponto crítico, particularmente para o cálculo do fator de compressibilidade e da densidade do líquido;

- As regras de mistura não se devem empregar mais de um parâmetro de interação binário único, que deve ser independente da pressão, temperatura e composição;
- A equação deveria ser aplicável a todos os cálculos de todas as propriedades dos fluidos em processos de gás natural;
- Os parâmetros devem ser expressos em termos das propriedades críticas e o fator acêntrico.

Para a maior parte dos sistemas a equação de Peng-Robinson apresenta desempenho semelhante à equação de Soave-Redlich-Kowng, embora seja geralmente superior na predição da densidade de líquidos de diversas substâncias, especialmente os apolares. A equação 4.12 nos revela a nova forma de expressar esse comportamento.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2+2bV-b^2} \quad (2.12)$$

As constantes a , b e α foram reescritas agora para atender o novo critério, tais constantes estão escritas nas equações 2.13, 2.14, e 2.15 respectivamente.

$$a = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (2.13)$$

$$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c} \quad (2.14)$$

$$\alpha = \left(1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_R^{2,5})\right)^2 \quad (2.15)$$

A equação de Peng-Robinson pode ser escrita na forma polinomial como mostra a equação 2.16.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.16)$$

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2T^2} \quad (2.17)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.18)$$

2.3.2. Equação de Estado Cúbica para misturas

Para uma mistura compostas de duas substâncias observa-se que as interações entre as moléculas influenciam diretamente no equilíbrio de fases. Agora, para ajustar a

diferença entre o modelo teórico e o experimental, entrará nas equações de estado um novo parâmetro conhecido como: *parâmetro de interação binário* (PIB), simbolizado como k_{ij} , onde o subscrito i e j representam a substâncias diferentes. Os parâmetros k_{ij} são calculados experimentalmente, mas existem maneiras de prever os valores dessa constante através da equação 2.18 (Danesh, Ali. 1998)

$$k_{ij} = \vartheta_i \left[1 - \left(\frac{2(V_{c_i}^{1/3} V_{c_j}^{1/3})^{1/2}}{V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3}} \right)^\theta \right] \quad (2.18)$$

As constantes ϑ_i e θ são determinadas para cada equação de estado, ou ajustadas em sintonia à equação de estado para um particular sistema. Usualmente $\theta=6$. Para os parâmetros a e b aplicados a uma mistura podem ser descritos nas equações 2.19 e 2.20.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (2.19)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (2.20)$$

Aplicando a regra de mistura quadrática para os parâmetros da equação de estado obtém-se as equações 2.21 e 2.22:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} \quad (2.21)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} = \sum_i \sum_j x_i x_j (b_i + b_j)/2 = \sum_i x_i b_i \quad (2.22)$$

Agora para expressar as forças de atração e repulsão entre moléculas não similares adicionaremos o novo parâmetro k_{ij} na equação 2.21.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (2.23)$$

Também podemos aplicar esse parâmetro para forças repulsivas, particularmente para misturas com alta concentração de CO_2 , mas não é tão comum sua aplicação.

$$b_{ij} = [(b_i + b_j)/2](1 - k'_{ij}) \quad (2.24)$$

Onde o parâmetro k'_{ij} é o parâmetro de interação binário para forças repulsivas.

CAPÍTULO 3

Estado da Arte

3. Estado da Arte:

Para alguns processos químicos e operações de separação, informações sobre equilíbrio de fases em alta pressão e temperatura são de grande importância. Informações experimentais sobre dados de equilíbrio são importantes, mesmo que os modelos termodinâmicos sejam usados para calcular o comportamento de fases de uma mistura (Christov e Dohrn, 2002).

A obtenção destes dados pode ser feita em equipamentos denominados células de equilíbrio e ebuliômetros podendo as aplicações práticas destes resultados experimentais serem feitas de duas maneiras (Yan et al., 1991):

- Uso direto para a modelagem matemática e cálculos de projeto de processos de recuperação;
- Uso para montar modelos teóricos para prever e calcular propriedades de interesse.

3.1. Métodos experimentais para obtenção de dados de ELV em altas pressões e temperaturas

A medida de dados experimentais de ELV a elevadas temperaturas e pressões é importante para desenvolver estudos teóricos termodinâmicos de misturas visto que as previsões do ELV em altas pressões não são desenvolvidas completamente e a existência de poucos dados pode impedir os projetos práticos (Nagahama, 1996).

Existem vários tipos de dispositivos experimentais para a investigação de ELV em altas pressões, cada um com suas vantagens e desvantagens, onde o que vai prevalecer é o objetivo para o qual se destinam os dados. Assim, algumas propostas de classificação dos métodos experimentais são encontradas na literatura (Christov e Dohrn, 2002; Dohrn e Brunner, 1995; Raal e Muhlbauer, 1998). Segundo a proposta de classificação dos métodos de Raal e Muhlbauer (1998), em geral, esses dispositivos podem ser classificados quanto à circulação das fases e quanto à amostragem, sendo apresentadas a seguir essa classificação.

3.1.1. Métodos Dinâmicos

São métodos em que correntes de fluidos são circuladas continuamente numa célula de equilíbrio. São usualmente indicados quando se deseja retirar amostras das fases, tendo como desvantagem a necessidade de utilização de bombas e/ou compressores para a circulação das correntes. Subdivisões dessa categoria dependem de quais fases estão sendo circuladas na célula: vapor, líquida ou ambas.

3.1.1.1. Método de saturação de gás

Nos métodos de saturação de gás, só uma fase é escoada enquanto a outra fase fica na célula de equilíbrio. Às vezes, esses métodos são chamados métodos de fluxo de passagem única, métodos de semi-fluxo ou métodos de circulação de gás puro (Christov e Dohrn, 2002). Para a medida de ELV, uma corrente do componente gasoso a uma pressão específica é passada através de uma fase líquida estacionária dentro da célula de equilíbrio. Em seguida, a pressão do componente gasoso e a temperatura da fase líquida são ajustadas. Na Figura 3.1 é apresentado um esquema do aparato experimental.

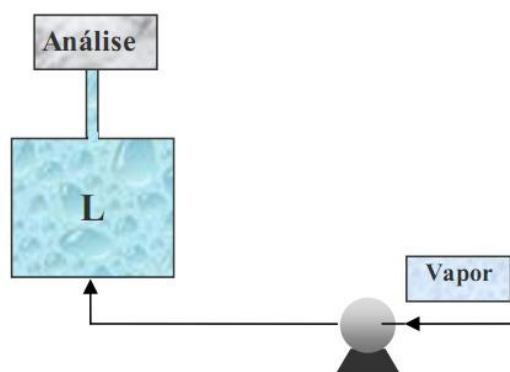


Figura 3.1. Desenho esquemático do método de saturação a gás. [FONTE: AMORIM, Josinira 2007]

3.1.1.2. Recirculação das fases

Nesse aparato, a recirculação pode ser feita por uma fase (líquida ou vapor) ou pelas duas fases (líquida e vapor) através da célula de equilíbrio.

O princípio do dispositivo de recirculação é que os componentes sejam alimentados na célula de equilíbrio e a temperatura e pressão da mistura sejam mantidas nas condições experimentais desejadas enquanto qualquer uma das fases ou ambas são recirculadas. Um esquema ilustrativo desse tipo de aparato pode ser visto na Figura 3.2.

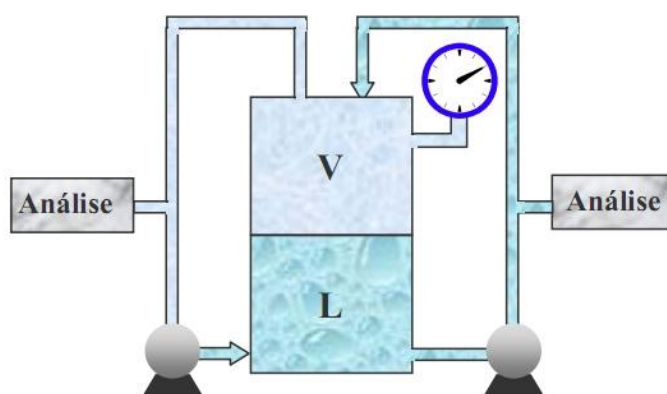


Figura 3.2. Desenho esquemático do método de recirculação de fases. [FONTE: AMORIM, Josinira 2007]

As desvantagens de uma recirculação são a necessidade de temperaturas uniformes para evitar a condensação parcial ou vaporização na linha de recirculação e a necessidade de uma bomba que trabalhe de maneira adequada com uma pequena queda de pressão (quando for o caso). Então, métodos de recirculação não são adequados na região próxima do ponto crítico onde pequenas mudanças na temperatura e pressão tem uma influência forte no comportamento das fases (Nagahama, 1996). Porém, este método atinge rapidamente o equilíbrio.

3.1.1.3. Método de fluxo contínuo

Em um projeto típico de um método de fluxo contínuo, bombas dosadoras de alta pressão alimentam os componentes pré-aquecidos em um misturador (frequentemente um misturador estático) onde a temperatura desejada é atingida. Em seguida, a corrente combinada passa numa célula de equilíbrio onde ocorre a separação de fases. Amostras de ambas as fases são continuamente retiradas, despressurizadas, e analisadas, normalmente depois do experimento e a pressão é ajustada controlando-se a vazão de saída da fase vapor.

Métodos de fluxo contínuo têm a vantagem que a amostragem não perturba o equilíbrio (Christov e Dohrn, 2002).

Um esquema deste método está ilustrado na Figura 3.

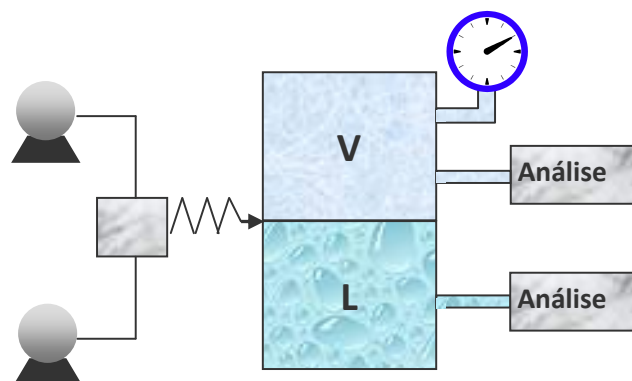


Figura 3.3. Desenho esquemático do método de fluxo contínuo. [FONTE: AMORIM, Josinira 2007]

3.1.2. Métodos Estáticos

Compreendem os métodos nos quais o sistema é deixado alcançar o equilíbrio sem haver recirculação das fases, ainda que haja agitação do sistema. Nesse caso, em geral a amostragem das fases acarreta perturbações significativas no sistema.

Como exemplo de métodos estáticos, na Figura 3.4 está mostrado um esquema do método. Cada substância é colocada numa célula de volume constante ou variável, e em seguida temperatura e pressão são ajustadas para provocar uma separação de fase (Nagahama, 1996). O controle da temperatura nada mais é do que a própria técnica de operação para obter o equilíbrio, pois uma vez estabilizada a temperatura do sistema (fechado) a pressão conseqüentemente se estabiliza e o equilíbrio fica então caracterizado naquelas condições (Chiavone-Filho, 1988). Para chegar ao estado de equilíbrio são usados agitadores magnéticos ou equipamento oscilante.

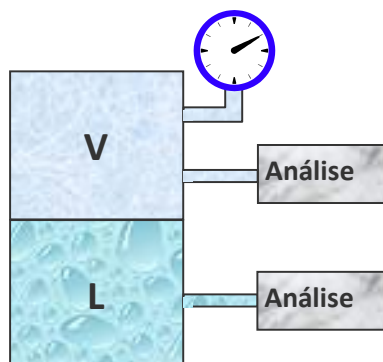


Figura 3.4. Desenho esquemático do tipo estático. [FONTE: AMORIM, Josinira 2007]

Como a célula é um sistema fechado, a presença de gases dissolvidos (mesmo em pequena quantidade) pode causar erros nas medições de pressões. Assim, a desgaseificação completa dos componentes introduzidos na célula torna-se um requisito fundamental para a obtenção de resultados confiáveis. Isto implica também que um procedimento correto para remover gases de líquidos voláteis deve estar disponível (Christov e Dohrn, 2002).

3.1.2.1. Métodos Sintéticos

Os métodos sintéticos envolvem a determinação do limite de estabilidade de fases, não havendo amostragem das fases. Nesses tipos de aparato pode-se determinar ponto de bolha e orvalho e outros limites de estabilidade (por exemplo, equilíbrio líquido-líquido e ponto crítico)

Nos métodos sintéticos uma mistura de composição global conhecida é preparada e então se observa o comportamento de fase em uma célula de equilíbrio. Valores de temperatura e pressão são ajustados de forma que a mistura fique homogênea. Então a temperatura ou pressão é variada até a observação da formação de uma nova fase. Nesse caso, nenhuma amostragem é necessária. Os resultados típicos de experimentos sintéticos são conjuntos de isopletras (limites de fase a composição constante). Na Figura 3.5 está mostrado o dispositivo sintético.

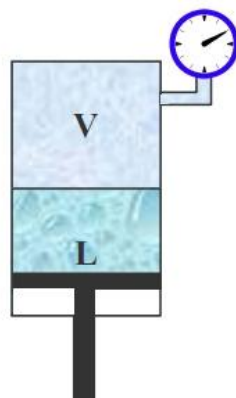


Figura 3.5. Desenho esquemático do aparato tipo sintético. [FONTE: AMORIM, Josinira 2007]

Os métodos sintéticos podem ser usados onde métodos analíticos falham, isto é, quando a separação de fase é difícil devido a densidades semelhantes das fases coexistentes, por exemplo, próximo a pontos críticos. Já que nenhuma amostragem é necessária, o equipamento experimental pode ser bastante simplificado. Frequentemente, o procedimento experimental é fácil e rápido (Christov e Dohrn, 2002).

Para sistemas onde o índice de refração é aproximadamente o mesmo, a observação visual é praticamente impossível. Como uma alternativa, podem ser monitoradas outras propriedades físicas para descobrir transições de fase. Se o volume total de uma célula de volume variável pode ser medido com precisão, o aparecimento de uma nova fase pode ser obtido da mudança abrupta da derivada no gráfico pressão–volume de forma mais acurada do que através de observação visual.

3.1.2.2. Métodos analíticos

São métodos que envolvem a determinação da composição de uma ou mais fases em equilíbrio através de amostragem. Este método apresenta algumas vantagens adicionais como a possibilidade de investigação de sistemas multicomponentes mesmo que a amostragem possa aparentar uma complicação para o aparato experimental (Dariva, 2000).

Tentativas foram realizadas com intuito de combinar as características dos métodos dinâmicos e estáticos em uma célula de equilíbrio (Raal e Muhlbauer, 1998).

Um resumo dos métodos pode ser visto na Figura 3.6.

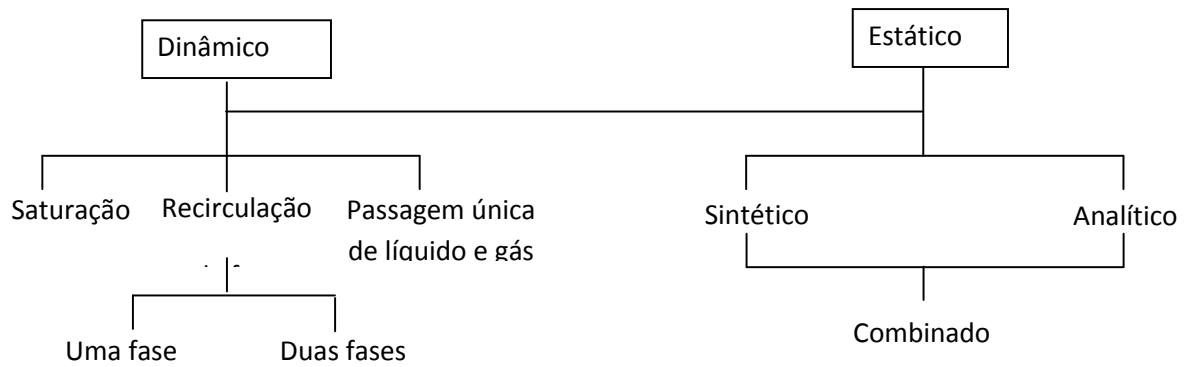


Figura 3.6. Classificação dos métodos experimentais em alta pressão para o ELV (Adaptado de Raal e Muhlbauer, 1998). [FONTE: AMORIM, Josinira 2007]

Pode-se observar que existem diversas maneiras experimentais para a obtenção de dados de ELV em alta pressão. Seus métodos apresentam vantagens e desvantagens e seu uso vai depender da sua aplicabilidade e o do que se deseja obter como resultado.

CAPÍTULO 4

Metodologia

4. Metodologia:

O trabalho a ser apresentado contara com dois métodos de validação de dados de equilíbrio bem distintos que ao final dos experimentos se completarão, tais métodos foram divididos em computacional e experimental. A parte computacional do trabalho consiste em verificar o comportamento do equilíbrio termodinâmico através de simuladores. Trabalhando em conjunto com o método computacional, analisaremos os dados obtidos através de uma célula de equilíbrio termodinâmico a altas pressões e temperaturas, verificaremos a consistência dos dados e o desvio do modelo teórico propostos na literatura e nos softwares de simulação.

4.1. Metodologia Computacional

Essa etapa do trabalho consiste em aplicar modelos matemáticos existentes até agora para prever comportamentos de equilíbrio de fase do sistema a ser estudado. Com auxilio de simuladores existente, como por exemplo, o Specs IVCSEP V5.60©, introduziremos os modelos matemáticos em busca de averiguar a consistência termodinâmica dos sistemas. Para obter uma descrição mais precisa do comportamento PVT de fluidos ao longo de grandes intervalos de temperatura e pressão, necessita-se de uma equação de estado mais abrangente do que a equação de virial. Alguns modelos matemáticos de equações cúbicas existentes que podemos aplicar são: Peng-Robinson, Redlich-Kwong, entre outras.

4.1.1. Método de cálculo do programa:

No SPECS, uma função objetivo para a regressão dos coeficientes de interação binária é definido pela equação 4.1:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NPTS} R_{1i}^2 + R_{2i}^2 \quad (4.1)$$

onde R_{1i} e R_{2i} são os resíduos de cada ponto experimental e NPTS é o número de pontos experimentais testado no sistema.

Os resíduos R_{1i} e R_{2i} são definidos para cada função objetivo, como mostrado a seguir.

4.1.1.1. Fash duas fases ou multifases

Para cálculo flash é realizado a temperatura e a pressão de cada ponto experimental. As composições de fases experimentais são comparadas com as previsões.

- Se os dados experimentais disponíveis forem apenas para a fase de leve (equação 4.2 e 4.3):

$$R_{1i} = \left(\frac{y_1^c - y_1^e}{y_1^e} \right)_i \quad (4.2)$$

$$R_{2i} = \left(\frac{y_2^c - y_2^e}{y_2^e} \right)_i \quad (4.3)$$

Onde:

y_j : composição molar do componente j na fase vapor.

c: ponto calculado.

e: ponto experimental

- Se os dados experimentais forem apenas para a fase pesada (equação 4.4 e 4.5):

$$R_{1i} = \left(\frac{x_1^c - x_1^e}{x_1^e} \right)_i \quad (4.4)$$

$$R_{2i} = \left(\frac{x_2^c - x_2^e}{x_2^e} \right)_i \quad (4.5)$$

Onde:

x_j : composição molar do componente j na fase líquida.

- Se os dados experimentais forem para ambas as fases (equação 4.6 e 4.7):

$$R_{1i} = \ln \left(\frac{y_1^c x_1^e}{x_1^c y_1^e} \right)_i \quad (4.6)$$

$$R_{2i} = \ln \left(\frac{y_2^c x_2^e}{x_2^c y_2^e} \right)_i \quad (4.7)$$

4.1.1.2. Cálculo usando pressão de bolha ou orvalho:

Para dados de pressão de bolha ou orvalho o cálculo é realizado para cada ponto de dados experimentais mostrada pela equação 4.8 onde P é a pressão.

$$R_{1i} = \left(\frac{P^c - P^e}{P^e} \right)_i \quad (4.8)$$

- Se os dados experimentais forem apenas para a fase pesada (pressão de bolha) ou fase leve (pressão de orvalho), para ambos os casos, usa-se a equação 4.9:

$$R_{2i} = R_{1i} \quad (4.9)$$

- Se os dados disponíveis forem para ambas as fases, usaremos a equação 4.10 para pressão de bolha e 4.11 para pressão de orvalho:

$$R_{2i} = (y_1^c - y_1^e)_i \quad (4.10)$$

$$R_{2i} = (x_1^c - x_1^e)_i \quad (4.11)$$

4.1.1.3. Cálculo usando a temperatura de bolha ou orvalho:

A temperatura da bolha ou orvalho é calculado para cada ponto de dados experimentais usando a equação 4.12, onde T é temperatura.

$$R_{1i} = \left(\frac{T^c - T^e}{T^e} \right)_i \quad (4.12)$$

- Se os dados experimentais está disponível apenas para a fase de luz (temperatura de orvalho) ou o fase pesada (temperatura de bolha):

$$R_{2i} = R_{1i} \quad (4.13)$$

- Cálculo usando ambas as fases (equação 4.14 para temperatura de bolha e 4.15 para temperatura de orvalho):

$$R_{2i} = (y_1^c - y_1^e)_i \quad (4.14)$$

$$R_{2i} = (x_1^c - x_1^e)_i \quad (4.15)$$

Para qualquer método de cálculo anteriormente descrito, se o algoritmo de ponto de saturação falhar, R1i e R2i apresentará valor igual a dois. Para as equações 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 os coeficientes de fugacidade do líquido e do vapor são calculados para cada ponto experimental usando os valores obtidos experimentalmente de fração molar, temperatura e pressão.

4.2. Metodologia Experimental

Neste trabalho foi empregado o método estático sintético para a obtenção de dados de equilíbrio de fase dos sistemas Fenilciclohexano - CO₂ e também Fenilciclohexano - Ciclohexano - CO₂. Nste método a composição das fases em

equilíbrio são determinadas indiretamente, introduz-se inicialmente a amostra, de composição conhecida, na célula e ajusta-se as condições de temperatura e pressão fazendo com que as substâncias se tornem miscíveis entre si. Na Figura 4.1 está apresentado o esquema do aparato experimental.

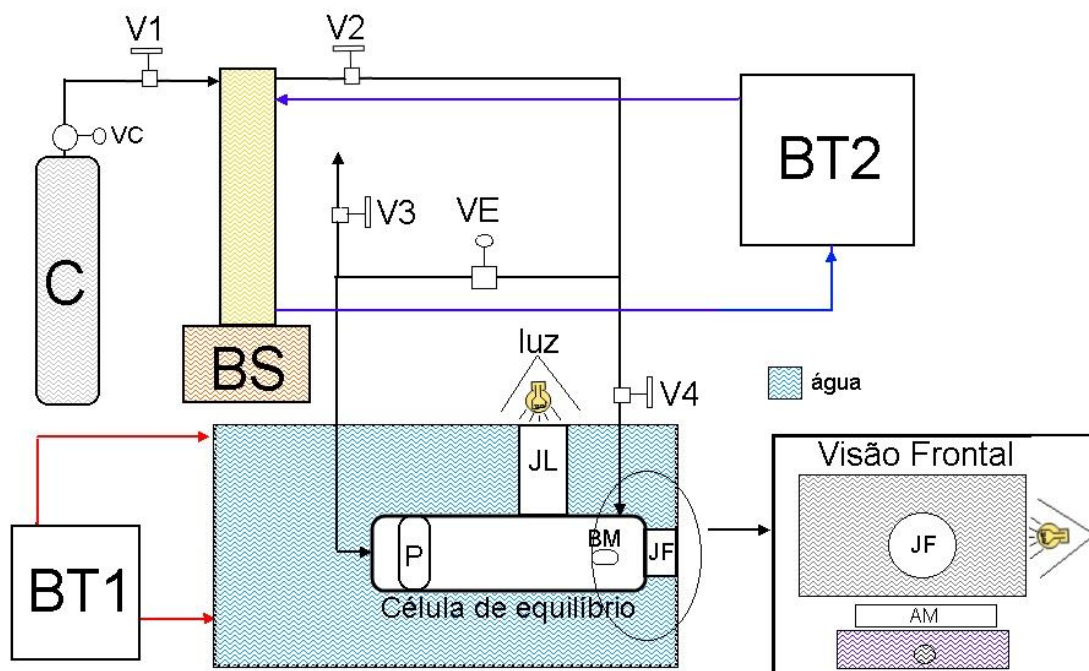


Figura 4.1: Desenho esquemático do aparato experimental: BS: Bomba seringa; P: Pistão; AM: Agitador magnético; V1, V2, V3 e V4: Válvulas agulhas; VE: válvula esfera; VC: válvula do cilindro; JF: janela de safira frontal; JL: janela de safira lateral; BM: bastão magnético; C: Cilindro de CO₂; BT1 e BT2: banhos termostáticos

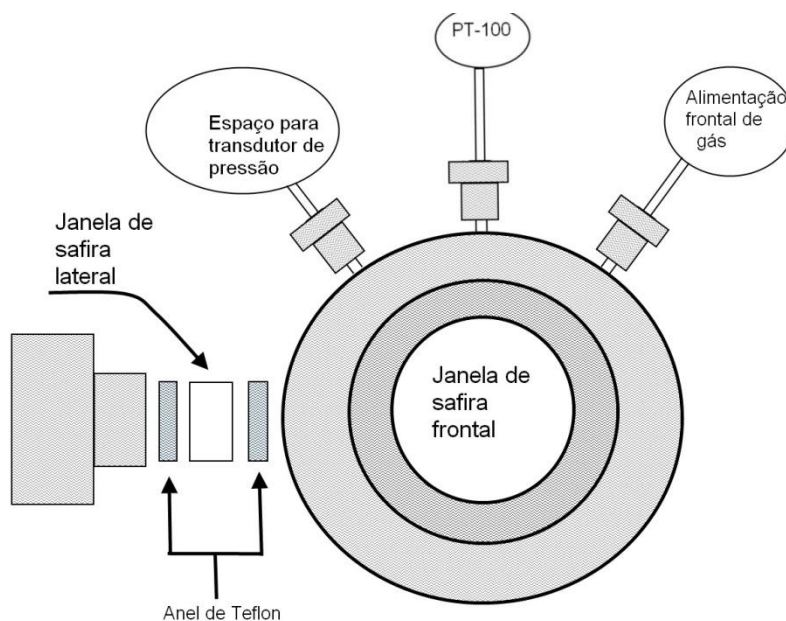


Figura 4.2: Visão frontal da célula de equilíbrio dentro da caixa de recirculação da água.

4.2.1. Descrição do aparato experimental:

C) Cilindro de CO₂.

VC) Válvula do cilindro que libera o CO₂ para ser usado na bomba.

V1) (Válvula Agulha HIP, 316SS HT#A18628, 15000 PSI). Permite a alimentação do CO₂ a bomba seringa.

V2) (Válvula Agulha HIP, 316SS HT#A18628, 15000 PSI). Permite a passagem do CO₂ liquefeito para ser alimentado na célula ou na forma de gás para ser usado como fluido de pressurização.

V3) Válvula de descarga (Válvula de Agulha – HIP, 15F – 11NFA, 316SS HT# 16115, 15000 PSI). Permite despressurizar o sistema liberando o CO₂.

V4) Válvula de Alimentação (Válvula agulha – HIP, 15-11AF1, 316SS, HT# A16115). Permite a alimentação do líquido comprimido à célula. A válvula em questão permite uma abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulagem do fluxo de CO₂ alimentado à célula.

VE) Válvula de Esfera (Swagelok, SS831KS4, SFA, 6000 PSI, 100F). Quando aberta permite o fluxo do CO₂ seja distribuído para o fundo da célula.

BT1) Banho Termostático 1(Quimis, Modelo: Q214M2). Permite controlar a temperatura de trabalho da célula de equilíbrio, a água sai do banho e entra na caixa metálica onde acomoda a célula e em seguida volta ao banho BT1.

BT2) Banho Termostático 2 (Julabo, Modelo F-32). Serve para manter a temperatura da bomba seringa constante em 7°C.

BS) Bomba Seringa (Teledyn Isco, Modelo: 260D Syringe Pump) acompanhada do controlador da Bomba (Teledyne Isco, Modelo: D-Series Pump Controller). Para a medida de equilíbrio de fases através do método estático-sintético, é necessário um dispositivo que permita a quantificação da massa de fluido deslocado, para efeito de alimentação do solvente, e que sirva para manipular a pressão do sistema. Bombas do tipo seringa encaixam-se perfeitamente neste contexto, pois possuem um cilindro interno conectado a um esquema de controle automático do fluxo e da pressão. Neste trabalho, foi utilizada uma bomba de seringa (Marca ISCO, Modelo 260D) que possui um cilindro interno de 266 mL, com pressão de trabalho de até 500 bar. O cilindro da bomba é encamisado, o que permite manter a temperatura do reservatório em um valor pré-determinado com auxílio de um banho de recirculação.

Célula de Equilíbrio. Consiste em um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 25 ml, de diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. A célula é provida de um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. A mesma possui duas entradas superiores: uma para conexão com o termopar e outra com a válvula de alimentação. (V4); uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral. (JL) e entradas frontal (JF) e traseira (fechamento e conexão com um tubo inox de 1/16” para pressurização).

P) O pistão possui dois anéis de BUNA N90 que permitem seu deslizamento pelo interior da célula (pressurizando ou despressurizando) e ao mesmo tempo garantem a vedação (isolamento da amostra). A Figura 4.2 mostra as fotografias do pistão utilizado nos experimentos. A foto contém o pistão montado e os diversos componentes que formam o pistão.

JF e JL) A célula possui duas janelas de safira (Swiss Jewel Company), sendo uma Janela Frontal ($d = 25,4$ mm e espessura = 9,52 mm) para visualização do interior da célula e outra lateral (JL) ($d = 15,75$ mm e espessura = 6,0 mm) para a entrada de luz. Fotografias detalhadas da célula de equilíbrio e de seus componentes são apresentadas nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4. E a Figura 4.5 mostra o esquema de montagem dos dispositivos da célula.

AM) Agitador Magnético (Marca Velp Científica). O sistema de agitação tem como objetivo agilizar o alcance do equilíbrio. Para tal, foi inserido dentro da célula um “peixinho” (barra de ferro coberto com uma camada de teflon) acionado pelo agitador magnético inserido logo abaixo da cuba de aquecimento.

PT-100) É um conjunto composto por um sensor de temperatura (termopar) tipo K e um indicador de temperatura (Novus, Modelo N15000). Usado para medir o valor real da temperatura da solução no interior da célula. Este sensor é inserido na célula de modo que a junta fria fique no centro (considerando a dimensão radial) da célula.



Figura 4.8.: Pistão utilizado na célula de equilíbrio.



Figura 4.4.: Conexões da célula de equilíbrio, bem como anéis de vedação, anel de cobre e as respectivas janelas de safira.

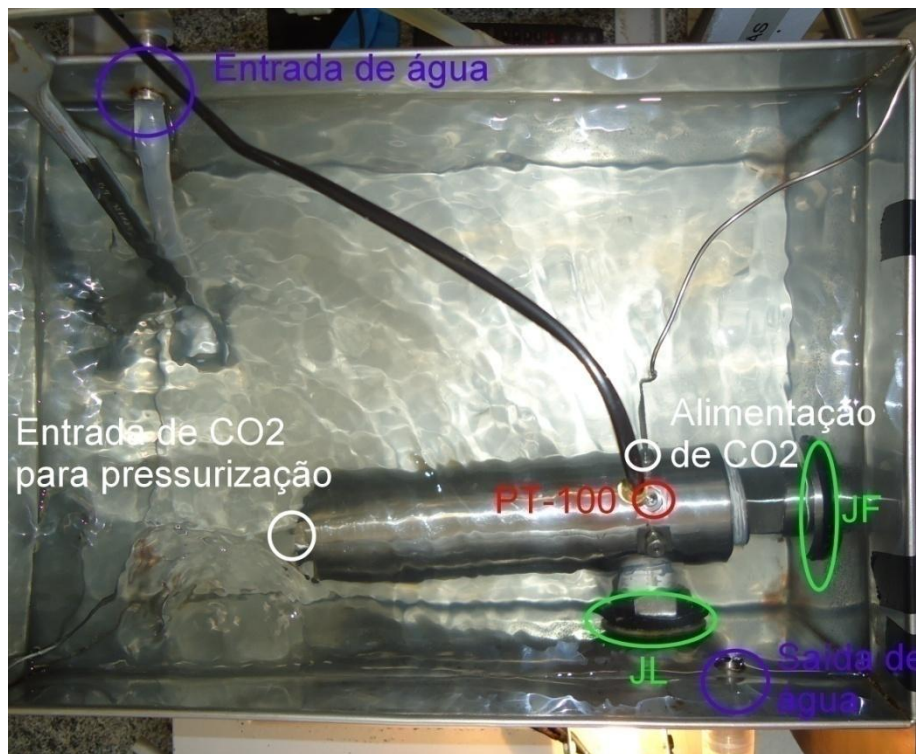


Figura 4.5.: Célula de equilíbrio montada e funcionando.

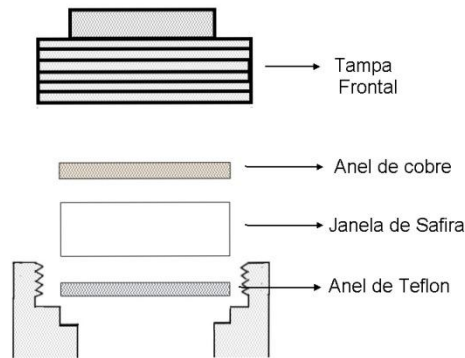


Figura 4.6.: Posicionamento dos anéis de vedação da parte frontal da célula, o mesmo esquema de organização dos anéis pode ser aplicado na janela lateral, só que neste trabalho na parte lateral foi usado dois anéis de teflon.

A vedação feita pelos anéis da Figura 4.6 é uma combinação de anéis de cobre e anéis de borracha, teflon ou nylon. Para temperaturas mais baixas (temperatura ambiente) é mais indicado o uso de anéis de teflon e/ou borracha; para temperaturas elevadas (superiores a 100°C) os anéis de teflon podem deformar e causar vazamentos no sistema e/ou trincas nas janelas, colocando em risco a operação do equipamento. Desta forma, foram usados anéis de nylon que são um pouco mais resistentes. Toda a discussão acima (posição da janela/anéis e material dos anéis) vale tanto para o visor frontal como para o lateral.



Figura 4.7.: vista da unidade de medição de equilíbrio de fases

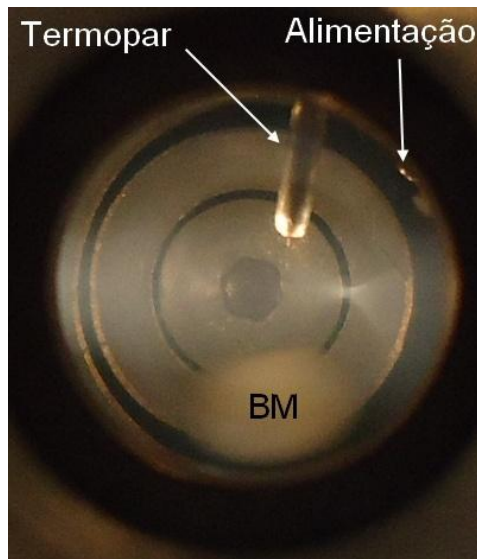


Figura 4.8.: visão frontal da janela de safira mostrando a alimentação de CO_2 , o termopar e o bastão magnética (BM)

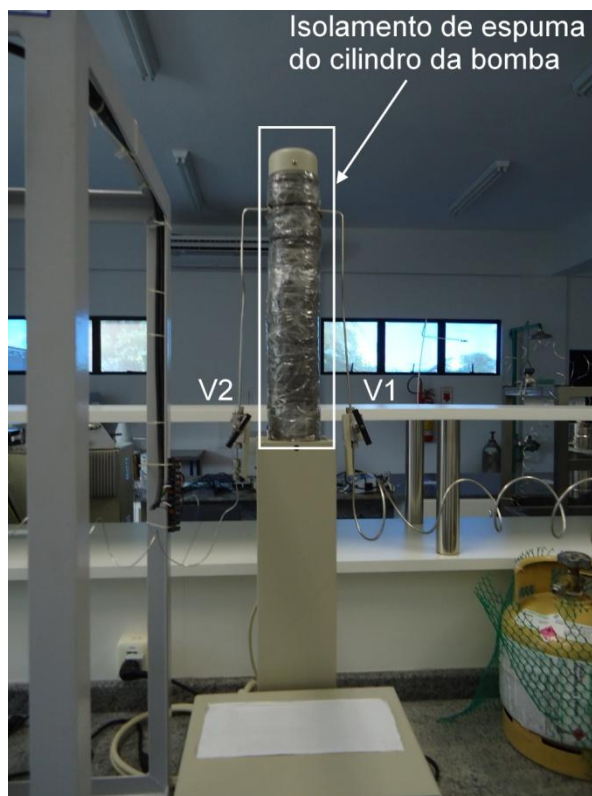


Figura 4.9.: bomba seringa com isolamento de espuma para evitar perdas de temperatura para o ambiente.

4.2.2. Procedimento experimental:

O procedimento experimental do método estático sintético é simples, primeiro prepara-se uma mistura de composição global conhecida e observa seu comportamento durante a mudança de pressão a uma temperatura constante (ou vice-versa). Para este tipo de equipamento de estudo de equilíbrio líquido-vapor, o primeiro passo é abastecer a bomba seringa com o gás de interesse, neste trabalho, foi utilizado o dióxido de carbono (CO_2) como solvente.

Antes de iniciar o experimento devemos verificar se célula de equilíbrio e seus componentes estão totalmente limpos e secos, pois o menor vestígio de impurezas de outras substâncias pode ocasionar erros grosseiros durante o experimento, procedimento de montagem, desmontagem e limpeza esta descrito no anexo A. Depois de montada toda a célula e adicionada a substância a ser estudada, será alimentado agora o gás.

Para iniciar a adição do gás na célula de equilíbrio, primeiro, deve-se encher a bomba com o gás de interesse, para isso, deve-se deixar o pistão da bomba totalmente para baixo, isso é feito pressionando a tecla *refill* no painel de controle da bomba

fazendo com que o cilindro da bomba fique com um espaço vazio para o preenchimento com o gás de interesse, feito isso, fecharemos a válvula V2 e abriremos as válvulas VC e V1 e. Após se passar uns 30 minutos (se a bomba estiver meia cheia) a 1 hora (se a bomba estiver totalmente vazia) com as válvulas VC e V1 abertas, fecha-se ambas, verifica se as válvulas V3, V4 e VE estão fechadas e abre-se a válvula V2. Para adicionarmos o CO₂ na célula de equilíbrio, precisamos primeiro liquefazer o gás, para isso, programaremos o banho termostato da bomba seringa, BT2, para resfriar o cilindro, onde estar alojado o CO₂ na bomba, até 7°C, em seguida pressurizamos até 150 bar subindo a pressão da bomba de 10 em 10 bar para não sobrecarregar a bomba, após se passar uns 20 minutos, que é o tempo suficiente para que a bomba estabilize o fluxo de gás na linha (aproximadamente 0 ml/minuto), tomando bastante cuidado, abriremos a válvula V4 aos poucos para não adicionarmos demais o gás (a precisão da pessoa que for adicionar o gás deve ser milimétrica, pois a menor abertura gera um fluxo de gás enorme na linha correndo o risco de adicionar demais o solvente).

Por medida de segurança, o fundo da célula, o local onde entrará o gás para pressurizar o sistema, só será conectado após ser adicionado o gás na parte da frente. Em seguida, depois que adicionarmos o gás fecharemos a válvula V4 e baixaremos a pressão até 60 bar, seguindo o mesmo padrão de pressurização de 10 em 10 bar, feito isso, abriremos agora a válvula esfera, VE, e pressurizaremos até 80 bar para fazer com que o pistão desloque-se um pouco. Agora, depois que todas as partes da célula estão conectadas, ligaremos o banho termostato BT1 e ajustaremos para a temperatura de interesse, em sequência pressurizaremos até que as substâncias se tornem miscíveis entre si. Devemos esperar alguns minutos para que o sistema estabilize na temperatura desejada.

Agora programaremos a bomba para que ela realize a despressurização do sistema para verificarmos em que pressão ocorre a visualização do surgimento de uma segunda fase, no caso da transição líquido-líquido (ponto de turbidez), deveremos reduzir mais um pouco a pressão até notarmos a mudança para fase líquido-líquido-vapor (ponto de bolha, onde aparece as primeiras formações de bolha no sistema), estas transições para o sistema fenilciclohexano - CO₂, por exemplo, ocorreram a 30°C para todas as composições. Este procedimento é repetido no mínimo três vezes e o valor final é uma média aritmética desses dados. Na sequência, a temperatura é levada a outro valor e todo o processo de medição é repetido. Desta forma, para uma composição global fixa, é possível obter uma curva P-x.

Neste trabalho foram obtidas curvas de equilíbrio líquido-vapor a 30°C, 40°C, 50°C, 60°C e 70°C para o sistema Fenilciclohexano-CO₂, para o sistema ternário Fenilciclohexano-Ciclohexano-CO₂ foram obtidas curvas líquido-vapor a 30°C, 50°C e 70°C. Este equilíbrio foi estudado criando três soluções de Fenilciclohexano-Ciclohexano nas proporções de 1-1, 1-3 e 3-1 respectivamente.

Após obter os dados de mudança de fase de cada temperatura, começa o procedimento de desmontagem e limpeza da unidade. Inicialmente despressuriza-se o sistema até 60 bar, seguindo o mesmo padrão de pressurização de 10 em 10 bar, em seguida aperta-se o botão da bomba *refill* para que o pistão da bomba retroceda, o próximo passo é fechar a válvula V2. Depois de fechado a válvula V2 e abre-se a válvula V3 para esvaziar todo o gás restante na linha incluindo o que ainda resta na parte de trás da célula de equilíbrio que foi usado para pressurizar o sistema, se deve ter bastante cuidado ao abrir a válvula V3 porque se o fluxo de gás (CO₂ neste caso) for muito alto, pode haver congelamento da válvula e impedir o sistema seja despressurizado. Após a linha e a célula perderem a pressão, deve-se retirar a água usada para aquecer a célula, feito isso, se retira o parafuso do fundo da célula e aguarda-se a célula esfriar até a temperatura ambiente (30°C) para que possa despressurizar a parte da frente da célula.

Com a célula a temperatura ambiente, deve-se desparafusar os parafusos aos poucos, de início, criamos apenas uma pequena folga para aliviar a pressão da célula, o fluxo de gás ao ser liberado não pode ser muito intenso, pois poderá perder parte da substância estudada contida na célula de equilíbrio. Quando se perceber que o fluxo de gás cessou começa o processo de desmonte da unidade, descarte da substância e limpeza da célula.

A célula de alta pressão fornecida pela Universidade Tiradentes (Aracaju – Sergipe), serviu de base para a construção de uma nova unidade de alta pressão capaz de operar em temperaturas e pressões superiores as trabalhadas neste trabalho, tal célula bem como seus aparatos estão descritos no anexo E.

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussões

5. Resultados e discussões

5.1. Resultados computacionais:

As simulações desempenhadas neste trabalho foram feitas para averiguar o desvio da idealidade dos modelos matemáticos empregados atualmente, para isso foram feitas diversas simulações de parâmetros k_{ij} e l_{ji} a fim de verificar tal desvio, as mais relevantes para este trabalho serão mostradas a seguir. As demais simulações feitas estão no Anexo B.

Tabela 5.1.: CO₂ + Octanol, a) Chiehming J, Chang et al 1997.

CO ₂ +OCTANOL				
ARTIGO a			SPECS	
T(K)	k_{ij}	l_{ji}	$k_{ij}(SPECS)$	$l_{ji}(SPECS)$
308.15	0.101	-0.025	0,1018	-0,0246
318.19	0.091	-0.033	0,0917	-0,035
328.15	0.087	-0.033	0,0971	-0,0262

Tabela 5.2.: CO₂ + Nonanol, a) Chiehming J, Chang et al 1997.

CO ₂ +NONANOL				
ARTIGO a			SPECS	
T(K)	k_{ij}	l_{ji}	$k_{ij}(SPECS)$	$l_{ji}(SPECS)$
308.14	0.073	-0.025	0,0913	-0,261
318.13	0.066	-0.024	0,0798	-0,0298
328.18	0.063	-0.022	0,083	-0,0245

Tabela 5.3.: CO₂ + Decanol, a) Chiehming J, Chang et al 1997.

CO ₂ +DECANOL				
ARTIGO a			SPECS	
T(K)	k_{ij}	l_{ji}	$k_{ij}(SPECS)$	$l_{ji}(SPECS)$
308.14	0.101	-0.028	0,1111	-0,0273
318.14	0.093	-0.025	0,1008	-0,0261
328.16	0.093	-0.025	0,1025	-0,0257

Para estes sistemas apresentados acima, os parâmetros foram calculados pelo SPECS usando a equação de estado de Peng-Robinson (PR-78) usando a regra de mistura k_{ij} para o parâmetro a e l_{ji} para o parâmetro b . Na função de pressão de vapor foi utilizado o fator acêntrico ω . Ao inserir os dados de líquido-vapor no SPECS, a função objetivo foi a equação : $x_e \text{PHII}(x_e) - y_e \text{PHIV}(y_e)$ e dados válidos para as duas fases.

Tabela 5.4.: CO₂ + Tetradecanol, b) JAN, Dong-Syau; et al. 1994. NC: Não calculado pelo autor porque foi usado a equação de Soave Modificada.

CO ₂ +TETRADECANOL				
ARTIGO b			SPECS	
T(K)	<i>kij</i>	<i>lji</i>	<i>kij(SPECS)</i>	<i>lji(SPECS)</i>
375,15	0,0868	NC	0,0875	0
423,15	0,0201	NC	0,0215	0
473,15	0,0346	NC	0,0324	0

Tabela 5.5.: CO₂ + Octadecanol, b) JAN, Dong-Syau; et al. 1994. NC: Não calculado pelo autor porque foi usado a equação de Soave Modificada.

CO ₂ +HEXADECANOL				
ARTIGO b			SPECS	
T(K)	<i>kij</i>	<i>lji</i>	<i>kij(SPECS)</i>	<i>lji(SPECS)</i>
373,15	0,0713	NC	0,0722	0
423,15	-0,01	NC	-0,0081	0
573,15	0,266	NC	0,0147	0

Tabela 5.6.: CO₂ + Octadecanol, b) JAN, Dong-Syau; et al. 1994. NC: Não calculado pelo autor porque foi usado a equação de Soave Modificada.

CO ₂ +OCTADECANOL				
ARTIGO b			SPECS	
T(K)	<i>kij</i>	<i>lji</i>	<i>kij(SPECS)</i>	<i>lji(SPECS)</i>
373,15	0,0667	NC	0,0616	0
423,15	0,0074	NC	-0,0016	0
573,15	-0,017	NC	-0,0265	0

Os sistemas com Tetradecanol, Hexadecanol e Octadecanol foram calculados usando a equação de Soave modificada, por isso, não houve o cálculo do parâmetro *lij*.

O Programa respondeu bem simulações, dando uma diferença baixa entre os parâmetros calculados pelos autores dos artigos e os gerados pelo SPECS.

Tabela 5.7.: CO₂ + Ciclohexano, Esmelindro et al, 2008

CO ₂ +CICLOHEXANO				
ARTIGO b			SPECS	
T(K)	<i>kij</i>	<i>lji</i>	<i>kij(SPECS)</i>	<i>lji(SPECS)</i>
303,15	0,1183	-0,0359	0,1018	-0,0349
313,15	0,1183	-0,0359	-0,0955	-0,1769
323,15	0,1183	-0,0359	0,1219	-0,0406

Para o sistema CO₂ – Ciclohexano utilizou-se a equação de Peng-Robinson. Na função de pressão de vapor foi utilizado o fator acêntrico ω . Ao inserir os dados de líquido-vapor no SPECS, a função objetivo foi a pressão de bolha e dados válidos

somente para fase pesada. Pode-se observar que os valores calculados pelo programa SPECS obtiveram resultados próximos aos calculados pelos autores dos artigos, o desvio para os valores de k_{ij} não foram maiores que 0,0715 e para os l_{ij} , 0,0623, com essas simulações realizadas pode-se avaliar o programa como uma ferramenta confiável no cálculo dos parâmetros de interação.

5.2. Resultados experimentais:

Os sistemas catalogados neste trabalho foram dois, o primeiro foi o sistema CO_2 – Fenilciclohexano e o segundo sistema foi Fenilciclohexano – Ciclohexano – CO_2 . Mas antes de obter os dados de equilíbrio líquido-vapor, foi preciso validar a unidade de alta pressão, obtendo-se dados de equilíbrio líquido-vapor de algum sistema conhecido, tal sistema escolhido para validação foi o ciclohexano- CO_2 . Os dados obtidos usando a unidade de alta pressão estão no Anexo C, a seguir é apresentado o gráfico (Figura 5.1) de um artigo (Esmelindro et al, 2008) que foram catalogados dados de equilíbrio líquido vapor do sistema CO_2 – Ciclohexano a temperaturas entre 293 K a 333 K.

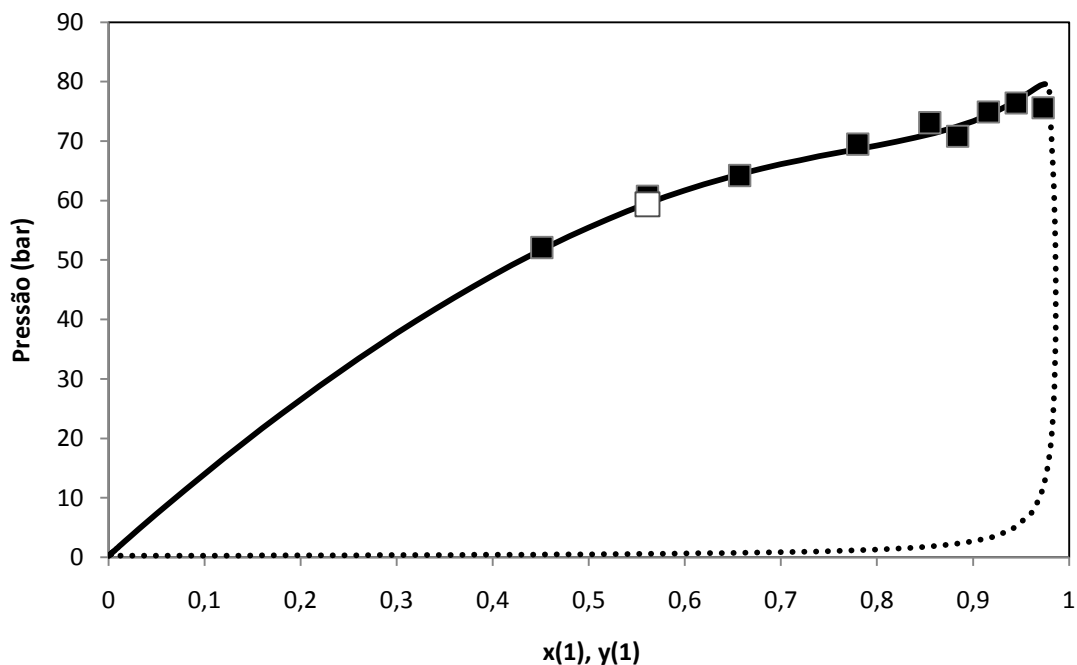


Figura 5.1.: Gráfico do sistema $\text{CO}_2(1)$ – Ciclohexano(2) a 313 K (□ dado obtido pela célula de equilíbrio deste trabalho, ■ dados obtido por Esmelindro et al, 2008).

Pelo gráfico mostrado na figura 5.1 pode-se observar que para uma composição de $x_1 = 0,561$ os dados do artigo mostram que a pressão de mudança de fase a 313 K

esta entre 6,07 MPa (Esmelindro et al., 2008) e 5,90 MPa (demais literaturas estudadas no artigo Esmelindro et al., 2008). Para a unidade de equilíbrio em alta pressão estudada neste trabalho, o resultados para a mesma composição de CO₂ foi de 5,93 MPa com desvio padrão(σ) de 0,78.

Agora vamos observar nas figuras 5.2 e 5.3 os dados obtidos para o sistema CO₂ – Fenilciclohexano utilizando a unidade de alta pressão descrita neste trabalho.

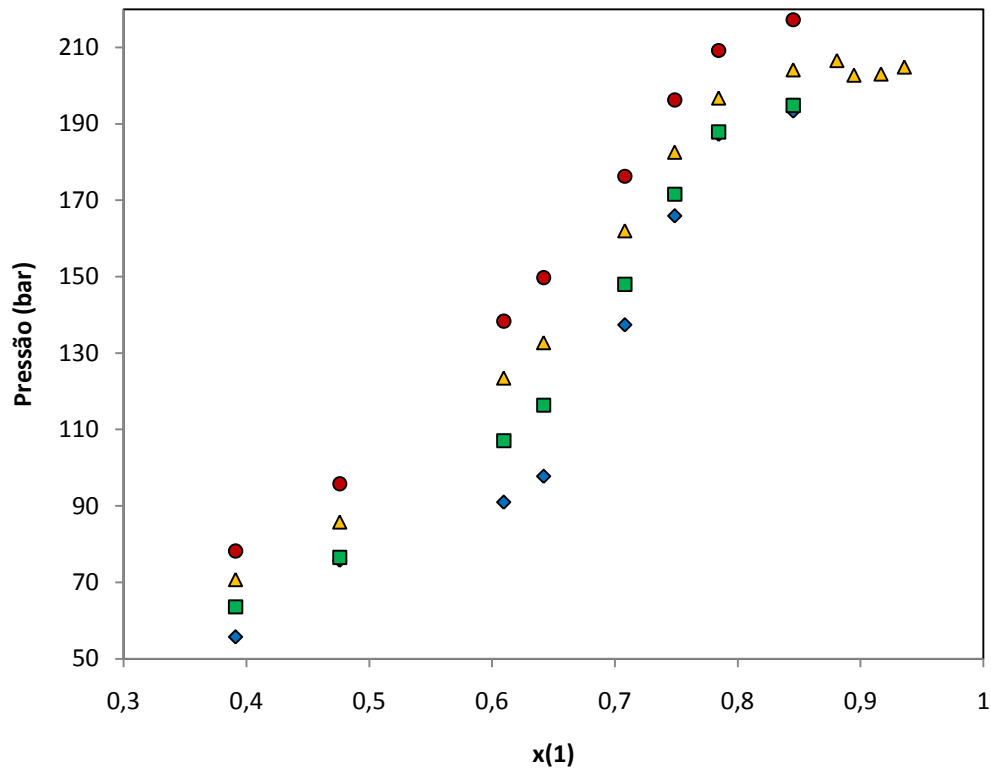
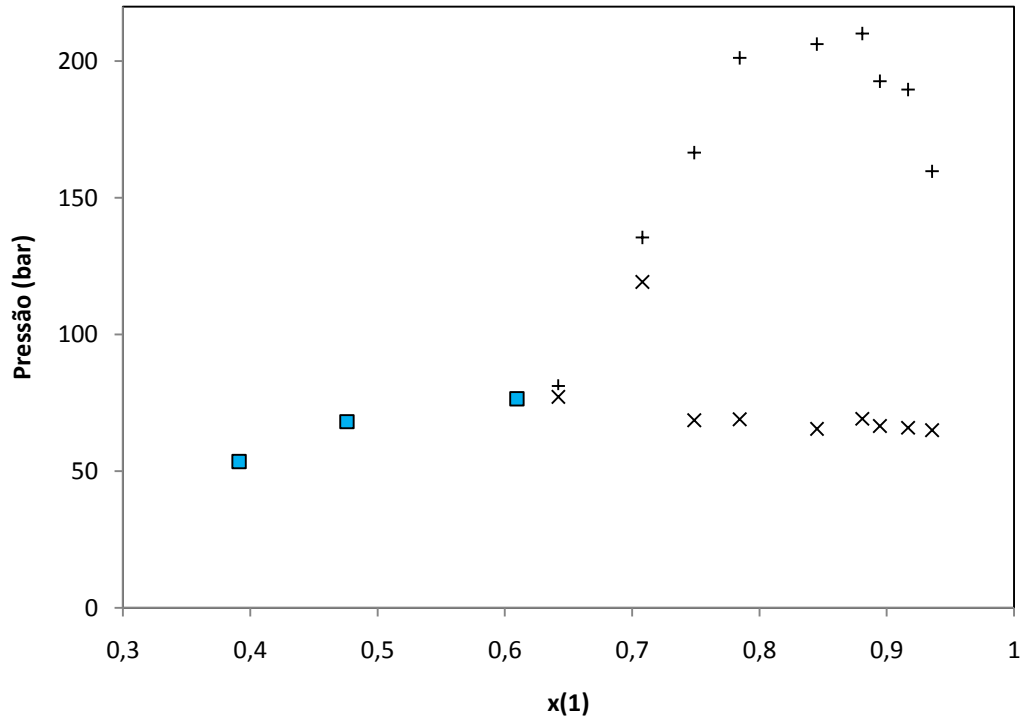


Figura 5.2.: Gráfico P – x do sistema CO₂(1) – Fenilciclohexano(2) (◇ = 313,15 K; □ = 323,15 K; △ = 333,15 K; ○ = 343,15 K)



5.3.: Gráfico P – x a 303,15 K do sistema CO₂(1) – Fenilciclohexano(2) (□ dados de líquido-vapor, + dados de líquido-líquido, × dados de líquido-líquido-vapor)

Utilizando o SPECS para obter os parâmetros k_{ij} e l_{ij} e corrigir o desvio da idealidade. O programa gerou curvas de equilíbrio no gráfico P – x,y para cada temperatura.

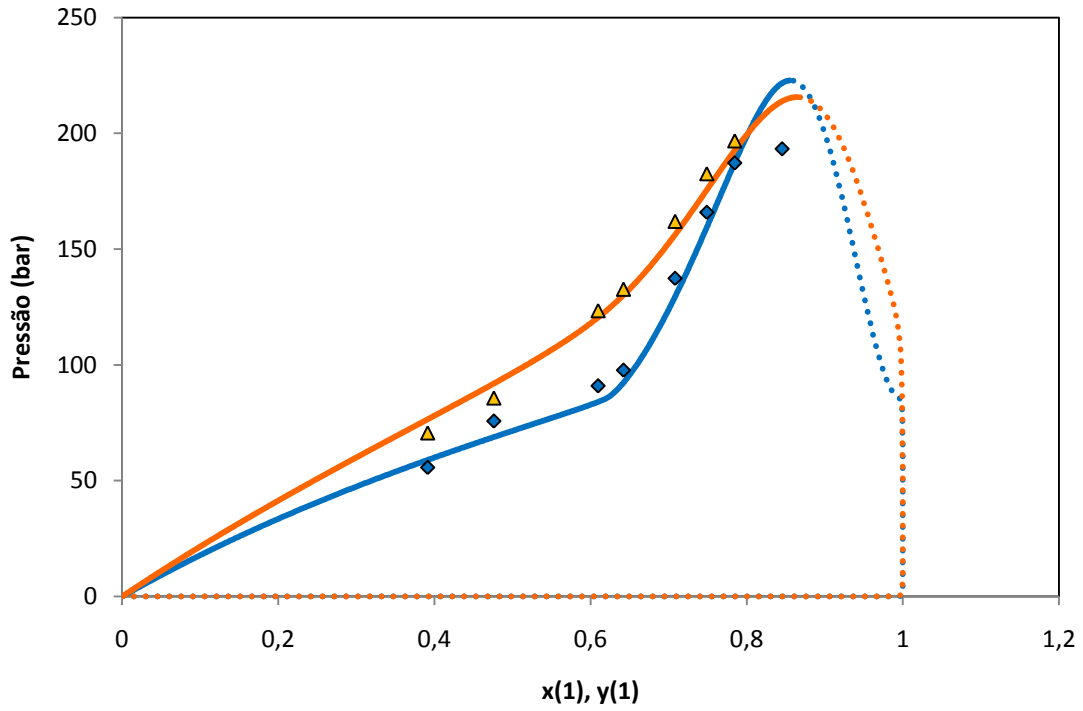


Figura 5.4.: Gráfico P – x, y do sistema $\text{CO}_2(1)$ – Fenilciclohexano(2) (\diamond dados a 313,15 K, Δ dados a 333,15K).

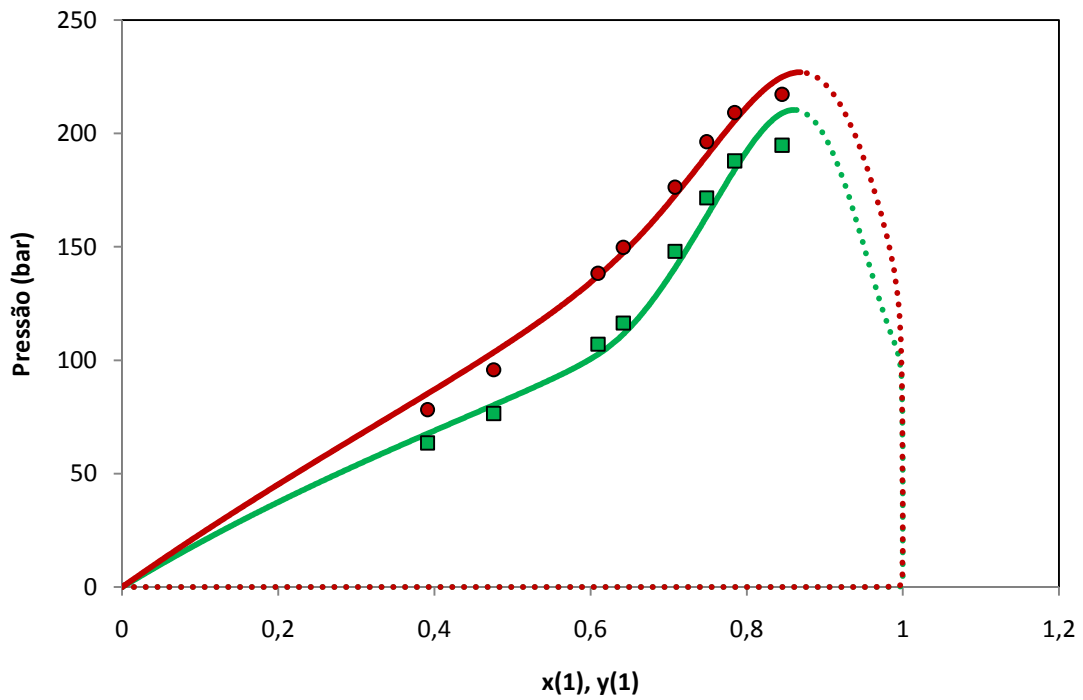


Figura 5.5.: Gráfico P – x, y do sistema $\text{CO}_2(1)$ – Fenilciclohexano(2) (Δ dados a 323,15 K, \circ dados a 343,15K).

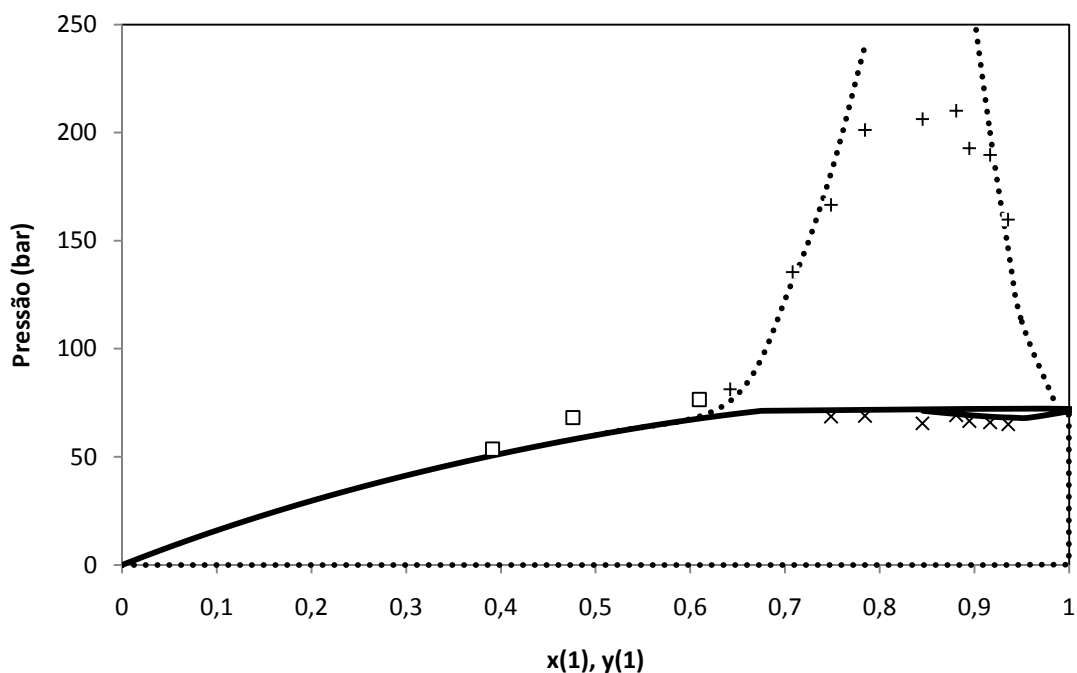


Figura 5.6.: Gráfico P – x, y a 303,15K do sistema CO₂(1) – Fenilciclohexano(2) (□ dados de equilíbrio líquido-vapor, + dados de equilíbrio líquido-líquido, × dados de equilíbrio líquido-líquido-vapor)

Como se pode notar na figura 5.6, a temperaturas de 303,15 K a partir da composição $x(1) = 0,64$ começa a aparecer região de imiscibilidade líquido-líquido, o modelo usado para prever a o comportamento do sistema foi a equação de Peng-Robinson, a qual a sua função objetivo foi em função da pressão de bolha do sistema. As linhas pontilhadas da figura 5.6 mostra o resultado desta predição usando esse modelo matemático, pode-se perceber que ocorre uma discrepância entre a teoria e a prática, já que a equação de Peng-Robinson não prevê bem o comportamento de equilíbrio liquido-liquido.

O programa SPECS também simulou o envelope de fases para este mesmo sistema em várias composições, o gráfico é apresentado na figura 5.7.

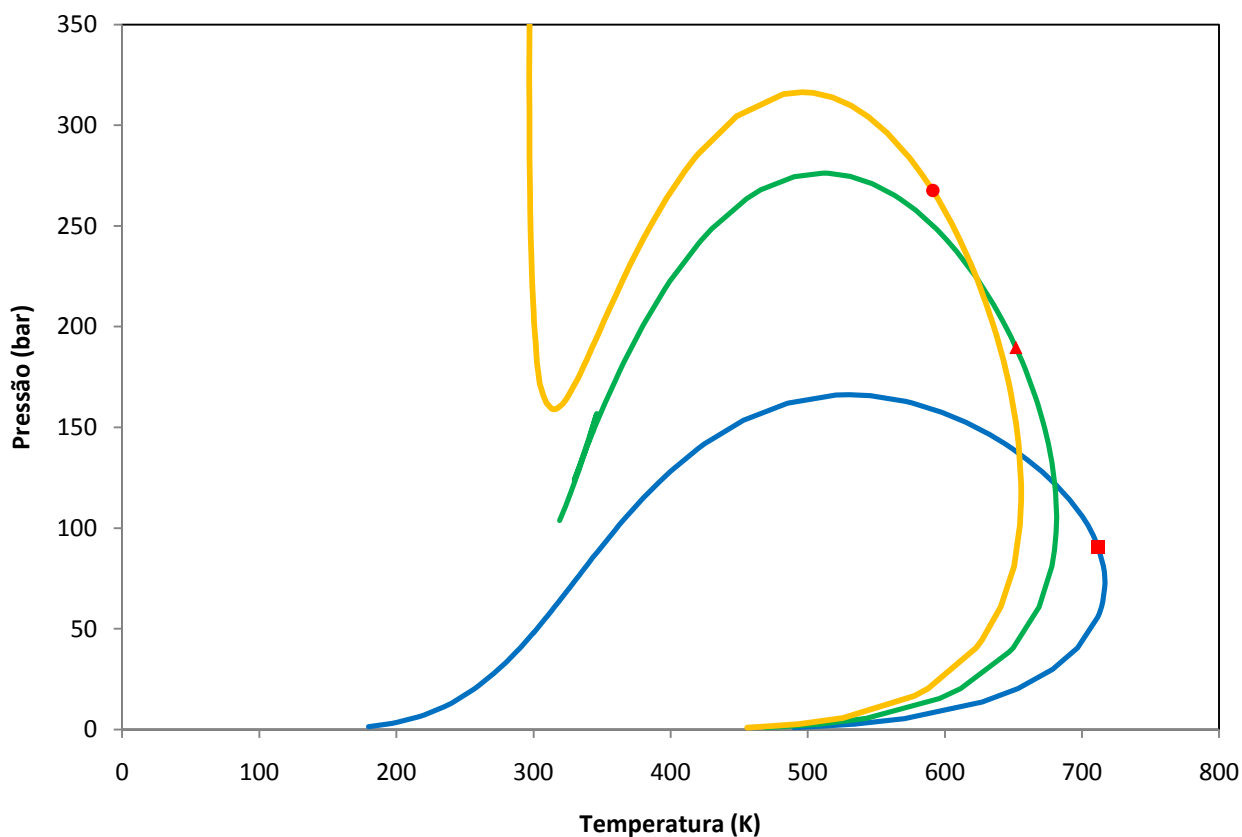


Figura 5.7.: Envelope de fase, gráfico P – T, para o sistema CO₂(1) – Fenilciclohexano(2).(linha azul $x(1) = 0,3912$, □ ponto crítico a $x(1) = 0,3912$; linha verde $x(1) = 0,642$, Δ ponto crítico a $x(1) = 0,642$; linha laranja $x(1) = 0,7487$, ○ ponto crítico a $x(1) 0,7487$)

No envelope de fases (figura 5.7) podemos perceber que o sistema tende a atingir regiões de altas pressões à medida que aumentamos a composição de CO₂ no sistema. Mas essa tendência do sistema se direcionar a regiões de altas pressões é uma falha do modelo Peng-Ronbinson, de acordo com Vitu, Stéphane et al. 2007, ao tentar prevê o comportamento em baixas temperaturas de sistemas assimétricos (CO₂ + n-alcano). Um modelo teórico que melhor ajusta ao a tendência do diagrama líquido-líquido-vapor é o modelo de abordagem semi – preditiva do diagrama de fases global (GPDA) (Polishuk, Ilya et al. 2003).

Para o sistema CO₂ – Fenilciclohexano foi obtido os seguintes dados de kij e lij através de estimação no programa SPECS, Tabela 5.8.

Tabela 5.8.: Parâmetros de interação binário para as diferentes tipos de temperatura do sistema CO₂+Fenilciclohexano.(NPE – numero de pontos experimentais)

k_{ij}	L_{ij}	ΔP (med) %	ΔP (max) %	NPE
0,0845	-0,0479	5,11	9,20	69

Neste trabalho também foi obtido dados de equilíbrio a alta pressão de um sistema ternário a fim de melhor caracterizar o comportamento do Fenilciclohexano em presença de outros constituintes. O sistema empregado foi CO₂ - Fenilciclohexano(FCH) - Ciclohexano(CH) nas proporções de 1FCH+1CH, 1FCH+3CH e 3FCH+1CH, os dados foram organizados e geraram os seguintes gráficos com suas linhas de tendência a suas respectivas temperaturas (Figuras 5.8 , 5.9 e 5.10 respectivamente). Para a construção das linhas de tendências, neste trabalho foi usado os parâmetros $k_{ij} = 0,1183$ e $l_{ij} = -0,0479$ obtidos do trabalho realizado por Esmelindro et al, 2008 e devido a semelhança química entre os constituintes Fenilciclohexano e Ciclohexano, foi decidido que os parâmetros de interação entres essas duas substâncias seriam próximos a zero, logo para fins de cálculos nas equações de estado k_{ij} e l_{ij} seriam zero.

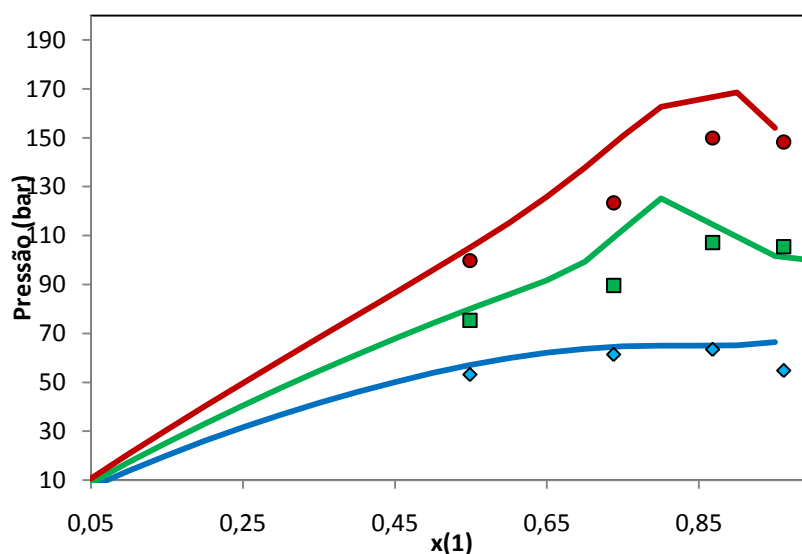


Figura 5.8.: Dados experimentais P-x(1) para o sistema CO₂(1)+(1FCH+1CH)(2). (◇ dados a 303,15 K de equilíbrio líquido-vapor, □ dados a 323,15 K de equilíbrio líquido-vapor, △ dados a 343,15 K de equilíbrio líquido-vapor)

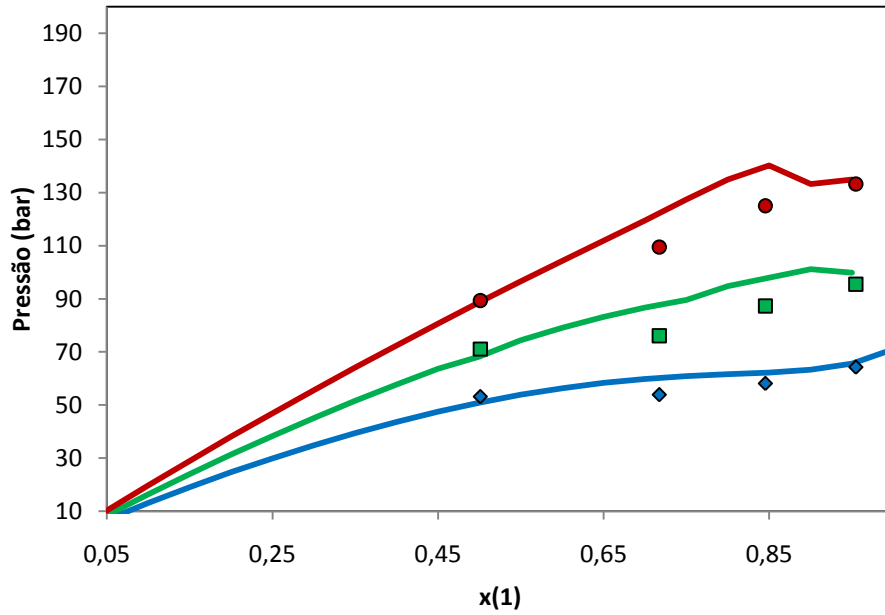


Figura 5.9.: Dados experimentais P-x(1) para o sistema $\text{CO}_2(1)+(1\text{FCH}+3\text{CH})(2)$. (\diamond dados a 30°C de equilíbrio líquido-vapor, \square dados a 50°C de equilíbrio líquido-vapor, Δ dados a 70°C de equilíbrio líquido-vapor)

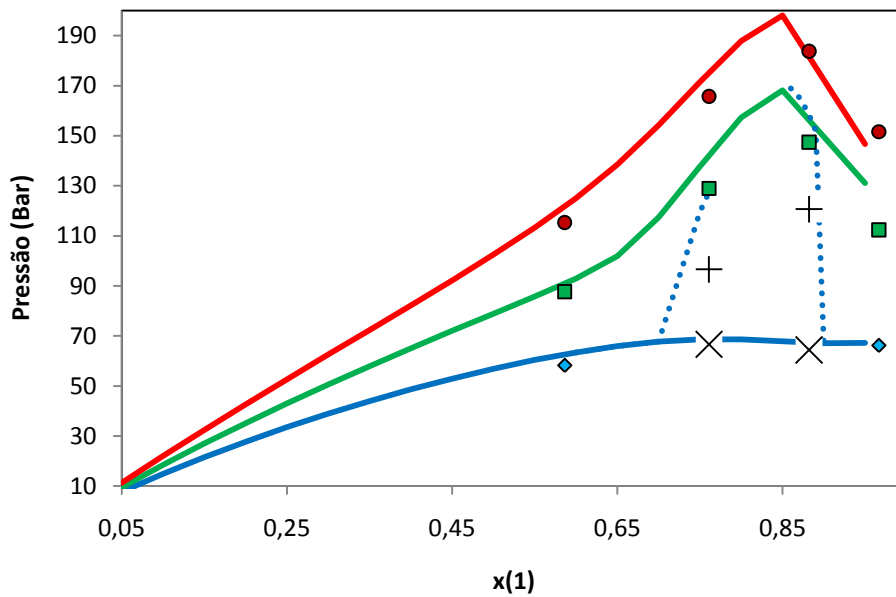


Figura 5.10.: Dados experimentais P-x(1) para o sistema $\text{CO}_2(1)+(3\text{FCH}+1\text{CH})(2)$. (\diamond dados a $303,15\text{ K}$ de equilíbrio líquido-vapor, $+$ dados a $303,15\text{ K}$ de equilíbrio líquido-líquido, \times dados a $303,15\text{ K}$ de equilíbrio líquido-líquido-vapor, \square dados a $323,15\text{ K}$ de equilíbrio líquido-vapor, Δ dados a $343,15\text{ K}$ de equilíbrio líquido-vapor)

À medida que aumentamos a concentração do Fenilciclohexano(FCH) no sistema podemos notar o início do surgimento de uma região de imiscibilidade líquido -

líquido a baixa temperatura (303,15 K), isso já foi previamente observado para o sistema binário CO₂ - FCH.

Usando o SPECS podemos criar o envelope de fase para este sistema. Os resultados mostrados nos gráficos a seguir (Figura 5.11., 5.12. e 5.13.).

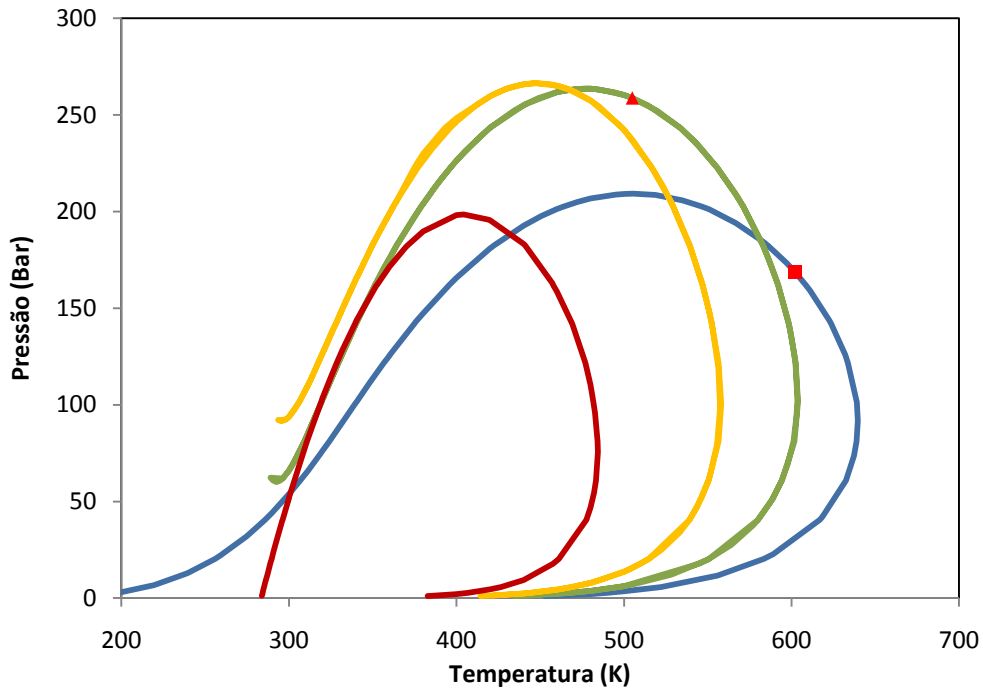


Figura 5.11.: Envelope de fase para o sistema CO₂(1)+(1FCH+1CH)(2) (□ ponto crítico da curva a $x(1) = 0,05488$, Δ ponto crítico da curva a $x(1) = 0,7378$, terceira curva da direita para esquerda, curva $x(1) = 0,868$, última curva da direita para esquerda, curva $x(1) = 0,9615$).

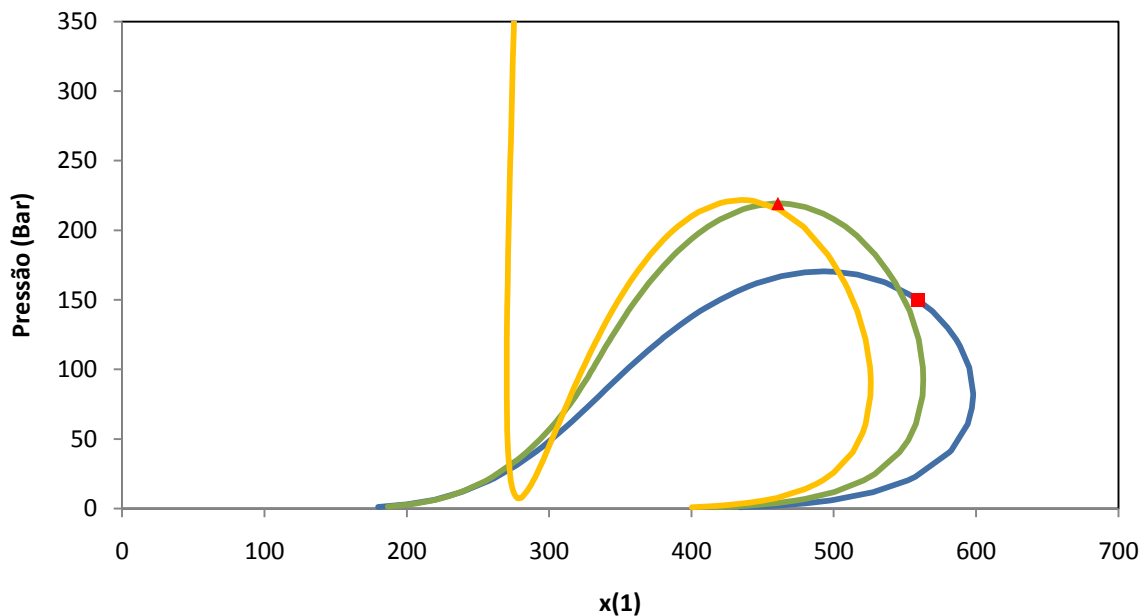


Figura 5.12.: Envelope de fase para o sistema $\text{CO}_2(1) + (1\text{FCH} + 3\text{CH})(2)$ (\square ponto crítico da curva $x(1) = 0,5010$, \triangle ponto crítico da curva $x(1) = 0,7172$, terceira curva da direita para esquerda, curva $x(1) = 0,8454$)

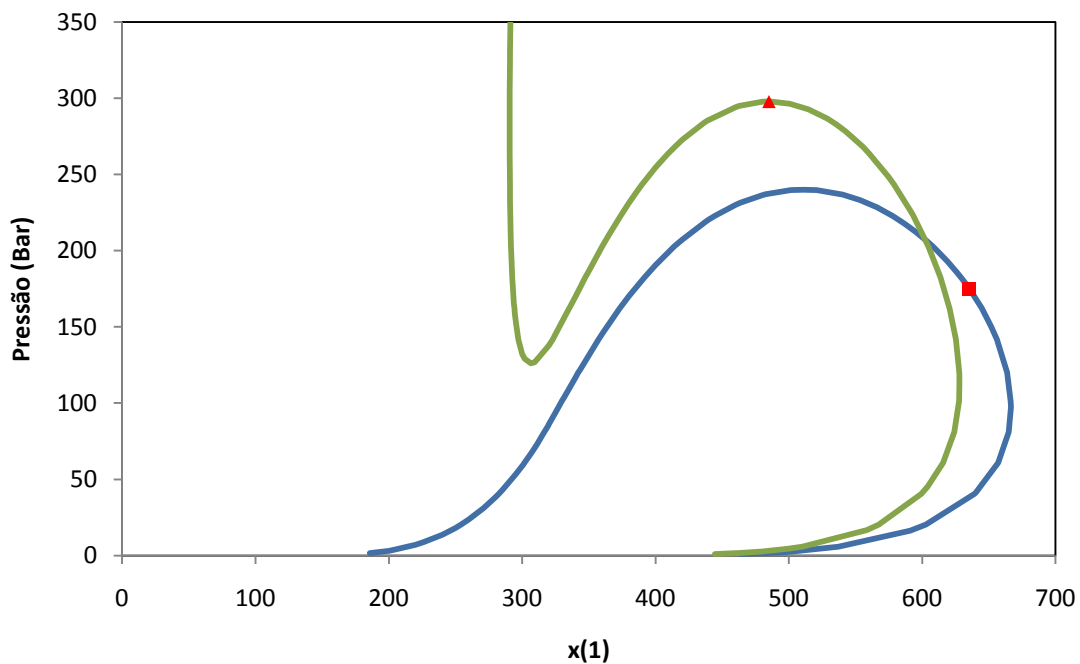


Figura 5.13.: Envelope de fase para o sistema $\text{CO}_2(1) + (3\text{FCH} + 1\text{CH})(2)$ (\square ponto crítico da curva $x(1) = 0,5861$, \triangle ponto crítico da curva $x(1) = 0,7609$)

Do mesmo jeito que observamos nos diagramas P- T do sistema binário descrito anteriormente, o modelo Peng-Robinson reforça a sua imprecisão para prever comportamentos de sistemas assimétricos a baixas temperaturas. Mas neste trabalho foi utilizada esta equação devido a sua versatilidade e sua precisão em outros sistemas líquido-vapor estudados em trabalhos anteriores.

CAPÍTULO 6

Conclusão

6. Conclusão:

6.1. SPECS IVCSEP v5.60:

O programa é bastante útil para simular dados de equilíbrio líquido-vapor e obter parâmetros de interação binários, porém, se mostrou um pouco limitado ao obter tais parâmetros utilizando dados obtidos através do método estático – sintético, a prova de tal limitação foi à divergência de valores dos parâmetros k_{ij} e l_{ij} nas diferentes tipos de temperaturas, onde, para o sistema CO₂ – Fenilciclohexano a qualquer temperatura os parâmetros deveriam ser os mesmos, por isso, foi utilizado em conjunto outro programa denominado KIJPOLY, onde os parâmetros foram inicialmente estimados e em seguida os resultados do k_{ij} e l_{ij} foram usados no SPECS para que servisse de valor inicial, com isso conseguindo estimar os valores dos parâmetros.

O programa no geral se mostrou interessante e muito prático, no entanto, deve-se utilizá-lo em conjunto com outros programas como, por exemplo, o KIJPOLY.

6.2. Unidade de alta pressão:

A unidade de alta pressão conseguiu trabalhar perfeitamente em condições extremas de pressão, neste trabalho a célula de equilíbrio conseguiu resistir a pressões em torno de 300 bar (pressão máxima de trabalho). Porém, devemos sempre ter cuidado na hora da limpeza e montagem do equipamento, pois qualquer dano a estrutura interna (risco na parede interna do cilindro) pode causar erros na obtenção dos dados.

O sistema de controle de temperatura se mostrou bastante eficaz já que a célula estava imersa em água impossibilitando o surgimento de uma gradiente de temperatura muito grande.

Algumas melhorias são necessárias com relação ao sistema de inserção do gás na célula de equilíbrio, a primeira observação vai para a possibilidade de uma válvula de segurança que se abre sozinha (válvula de excesso de fluxo) aliviando a pressão da linha caso aja algum aumento de pressão, tal válvula munida de um manômetro deveria se alocar logo após a válvula V2 e antes das válvulas V4 e VE. Tal sugestão pode ser observada na Figura 6.1.

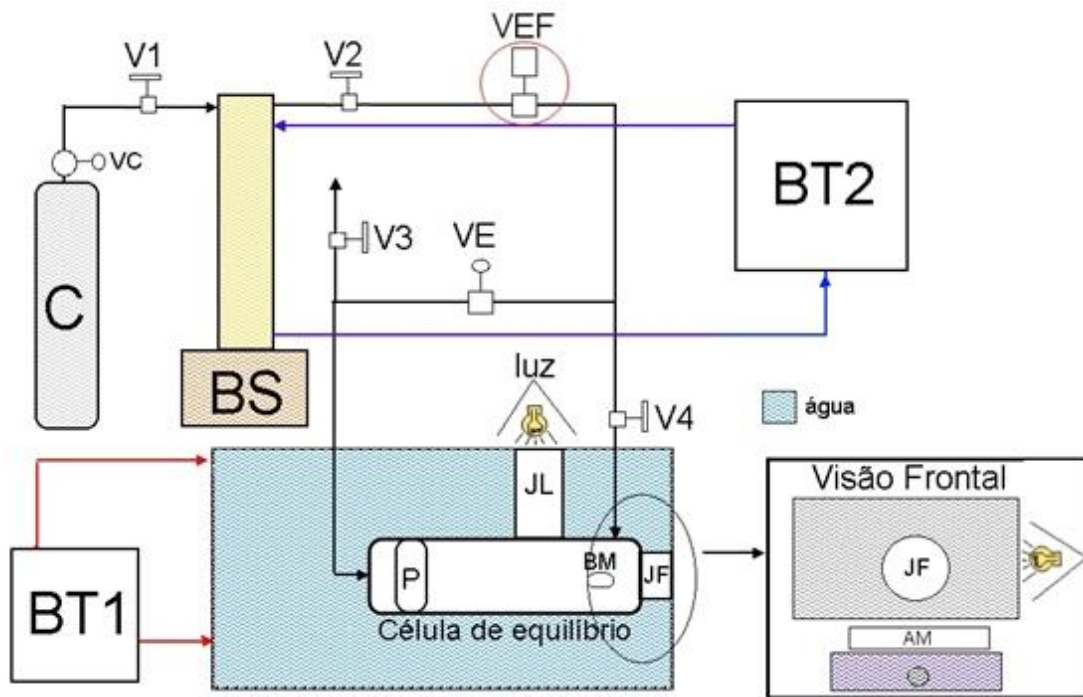


Figura 6.1. : Unidade de alta pressão com sugestões, VEF – válvula de excesso de fluxo.



Figura 6.2.: Válvula de excesso de fluxo.

6.3. O sistema estudado:

O sistema estudando CO_2 – Fenilciclohexano, de acordo com a classificação de van Konynenburg-Scott, tem a característica do sistema Tipo IV com o surgimento de região ELLV para condições de temperatura e pressão

próximas ao ponto crítico do reagente mais volátil (CO_2). Notamos também que há o desaparecimento do ELLV quando aumentamos a temperatura do sistema. O surgimento desta característica começa a ser evidente no sistema para composições de CO_2 a partir de $x_{\text{CO}_2} = 0,642$.

CAPÍTULO 7

Referências

7. Referências:

ARCE-CASTILLO, Pedro Felipe. *Modelagem do equilíbrio de fases em misturas de dióxido de carbono supercrítico e compostos presentes em produtos naturais*. 2002. 202 f, Dissertação de mestrado. Unicamp-SP, Cidade universitária “Zeferino Vaz” Campinas – São Paulo - Brasil, Abril/2002

ARCE-CASTILLO, Pedro Felipe. *Modelagem do equilíbrio multifásico e de fenômenos críticos em sistemas ternários contendo dióxido de carbono + polímero + co-solvente usando equações de estado* 2005. 241 f. Tese de doutorado. Unicamp-SP Cidade universitária “Zeferino Vaz” Campinas – São Paulo - Brasil, Agosto/2005

AMORIM, Josinira Antunes de. *Obtenção de Propriedades Físico-Químicas de Misturas de Hidrocarbonetos em Baixa e Alta Pressão Visando a Caracterização e a Modelagem* 2007. 150 f. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal – RN, Brasil. 2007.

CAMPOS, Carlos Eduardo Pereira Siqueira. *Estudo do equilíbrio de fases do sistema ternário gás + hexadecano + água de produção: dados experimentais e modelagem termodinâmica* 2009, 279 f. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Área de concentração: Engenharia de Processos, Rio de Janeiro – RJ, Brrasil. 2009.

CANZIANI, Daniel Budant. *Comportamento de fases a alta pressão de frações pesadas do petróleo em propano e n-butano* 2008. 82 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Brasil (2008)

CHIAVONE-FILHO, O. *Medição experimental de Equilíbrio Líquido-Vapor pelo método estático nas baixas pressões*. 1988. 275 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química), Centro de Tecnologia, Escola de Química, Departamento de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CHRISTOV, M; DOHRN, R. *High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999).* *Fluid Phase Equilibria*, v.202, n. 01, p. 153-218, 2002.

BOSHKOV, L.S. *On the description of closed-loop phase diagrams of two-component solutions based on the one-fluid equation of state.* *Doklady Acad. Sci. USSR*, v. 294, p. 901, 1987

BRUNNER, G. *Fluid mixtures at high pressures. II Phase separation and critical phenomena of (ethane + n-alkanol) and of (ethene + methanol) and (propane + methanol).* *J. Chem. Thermodynamics*, v. 17, p. 871-885, 1985.

BRUNNER, G. *Fluid mixtures at high pressure. IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane + water) systems.* *J. Chem. Thermodynamics*, v. 22, p. 335-353, 1990.

BRUNNER, G. *Gas extraction. An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes.* Ed. Betz-Druck, Darmstadt, Alemanha, 1994.

CHIEHMING J., Chang; Kou-Lung, Chiu; Chang-Yih, Day. *A new apparatus for the determination of p - x - y diagrams and henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide.* *Journal of supercritical fluids, Taiwan*, v 12, p. 223-237. 08 dez. 1997.

DANESH, Ali : *“Development in petroleum science – Vol 47 - PVT and phase behavior of petroleum reservoir fluids”*.1ª ed, Elsevier Science B.V., Netherland ,1998

DARIVA, C. *Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT.* 2000, 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro

DOHRN, R., BRUNNER, G. *High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988-1993)*. Fluid Phase Equilibria, v. 106, p. 213-282, 1995.

ESMELINDRO, Maria C.; Antunes, Octávio A. C.; Franceschi, Elton; Borges, Gustavo R.; Corazza, Marcos L. J.; Oliveira, Vladimir; Linhares, Wilson; Dariva, Cláudio. *Phase Behavior of the Reactant and Products of Cyclohexane Oxidation in Compressed CO₂*. J. Chem. Eng. Data, 2008, v 53, p 2050–2055, 2008.

FREITAS, R. G.; COSTA, C. A. C. *Química Orgânica II*, Ao livro técnico S.A., Rio de Janeiro,RJ, 1969.

JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. *Solubility of Carbon Dioxide in 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano*. J. Chem. Eng. Data, v 39, p 384-387, 1994

LATER, S.R., e Aplin, A.C.: *Reservoir Geochemistry: Methods Applications and Oportunities* In: England, W.A. and Cubitt, J. (eds) “The Geochemistry of Reservoirs” Geol. Soc. Publication (1994).

NAGAHAMA, K. VLE measurements at elevated pressures for process development. *Fluid Phase Equilibria*, v. 116, n. 1-2, p. 361-372, 1996.

NDYAIE, Papa Matar. *Equilibrio de fases de óleos vegetais e de biodiesel em co₂, propano e n-butano* 2004. Tese de doutorado. EQ/UFRJ. Rio de Janeiro (2004)

NELSON, W.L.: “Petroleum Refinery Engineering” 4^a ed., McGraw-Hill, Nova York (1958)

OLIVEIRA, H. M. N.; LOPES, F. W. B.; DANTAS NETO, A. A.; CHIAVONE-FILHO, O. *Vapor-Liquid Equilibria for pentane+dodecane and heptane+dodecane at low pressures*. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 47, p.1384-1387, 2002.

PATTERSON, D. Polym. Eng. Sci., v. 22, p. 64, 1982.

PERISSÉ, L. B. *Evolução do refino de petróleo no Brasil*. 2007. 149f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química), Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Departamento de Físico-Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

POLISHUK, Ilya; Wisniak, Jaim; Segura, Hugo. *Estimation of Liquid - Liquid – Vapor Equilibria Using Predictive EOS Models.1. CarbonDioxide n-Alkanes*. J. Phys. Chem. v.107,p. 1864 1874, 2003

PRAUSNITZ, J.M., Lichtentaler, R.N. e de Azevedo, E.G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Third edition, Prentice Hall, Madrid, 2000.

RAAL, J.D.; MUHLBAUER, A. L. *Phase equilibria: measurement and computation*. South Africa: Taylor &Francis, 1998.

ROWLINSON, J. e Swinton, F. *Liquids and liquids mixtures*. Third edition, Butterworth & Co., London, 1982

SACHANEN, A.N: “The Chemical Constituents of Petroleum”, Reinhold Pub. Co. (1945).

SCHNEIDER, G.M. *Phase equilibria in fluid mixtures at high-pressure*. Adv. Chem. Phys., v. 17, p. 1-42, 1970.

SCHNEIDER, G.M. *physico-chemical properties and phase equilibria of pure fluids and fluid Mixtures at high pressure*, in: E. Kiran, J.M.H. Levelt Sengers (Eds). Supercritical fluids. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, P. 91-115, 1994a.

SMITH, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M., “Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química” 5ª Ed, LTC, Rio de Janeiro (2000)

SPECS V5.6x Instruction Manual, Department of Chemical Engineering Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby DENMARK, Maio/2009.

SZKLO, A. *Fundamentos de Refino de petróleo*. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2005.

VALDERRAMA, J.O. The state of the cubic equations of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 1603-1618, 2003.

VAN KONYNENBURG, P.H. e Scott, R.L. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Phil. Trans. of the Royal Society (London)*, v. 298, p. 495-540, 1980

VAN PELT, A., Peters, C.J. e Arons, J.S. *Liquid-liquid immiscibility loops predicted with the Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory*. *J. Chem. Phys.*, v. 95, p. 7569-7576, 1991.

VITU, Stéphane; Privat, Romain; Jaubert, Jean-Noel; Mutelet, Fabrice. *Predicting the phase equilibria of CO₂ + hydrocarbon systems with the PPR78 model (PREOS and kij calculated through a group contribution method)*. *Journal of Super Critical Fluids* v.45, p. 1–26, 2008

WANG, J.L., Wu, G.W. e Sadus, R.J. *Closed-loop liquid-liquid equilibria and the global phase behaviour of binary mixtures involving hard-sphere + van der Waals interactions*. *Mol. Phys.*, v. 98, p. 715-723, 2000.

YAN, H.; HAN, B.; ZHAO, L.; ZHAO, Y.; GAO, L. Applications of thermodynamics and calorimetry to the petroleum industry. *Thermochimica Acta*, v. 183, p.137-142, 1991.

YELASH, L.V. e Kraska, T. *Closed-loops of liquid-liquid immiscibility in binary mixtures of equal sized molecules predicted with a simple theoretical equation of state*. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 102, p. 213-223, 1998.

YU, Jinglin; Wang, Shujun; Tian, Yiling. *Experimental determination and calculation of thermodynamic properties of CO₂ + octane to high temperatures and high pressures*. *Fluid Phase Equilibria*, v 246, p 6–14, 2006.

Anexo A
Procedimento de montagem,
desmontagem e limpeza

PROCEDIMENTO PARA MONTAGEM DA CÉLULA DE ALTA PRESSÃO

1. Limpar a célula com álcool
2. Ajustar pistão (nem firme demais, nem frouxo demais)
3. Colocar o anel de vedação (anel de plástico mais largo) no fundo da célula, em seguida colocar a rosca do fundo
4. Colocar a janela de safira lateral obedecendo a organização dos anéis de vedação (cobre e teflon);
5. Colocar o bastão magnético (peixinho);
6. Colocar o anel de vedação frontal (anel de plástico mais fino);
7. Colocar a janela de safira frontal;
8. Colocar o anel de cobre;
9. Após colocar todas as partes da célula, colocar na caixa onde será banhada, não esquecendo os anéis de borracha (na parte frontal interna, primeiro colocar o anel de metal rosqueando não ate o fim para depois ser rosqueado para frente apertando o anel de borracha PRETA, na parte de FORA da caixa colocar dois anéis de borracha VERDE. Na parte lateral interna colocar o anel de borracha PRETA, em seguida o anel de borracha verde, na parte de fora, colocar mais UM anel verde. Depois de colocados os anéis no seu devido lugar, rosquear as porcas laterais, a mais grossa na frente e a mais fina na lateral.);
10. Adicionar a amostra com a seringa (PRIMEIRO: pesar a seringa antes de usar, SEGUNDO: pesar a seringa com a amostra, e TERCEIRO: pesar a seringa depois de usada, tudo isso para saber quantas gramas oi adicionada na célula);
11. Após adicionar a amostra, apertar os parafusos: PT-100 e o tubo de entrada do CO₂ SOMENTE ESSE DOIS POR ENQUANTO;
12. Verificar as válvulas
13. Pressurizar ate 150 BAR antes de adicionar o CO₂;
14. Anotar o volume inicial da bomba para fazer os cálculos para saber o volume necessário para o experimento;
15. Checar as válvulas para que a pressurização ocorra na parte de traz;
16. Despressurizar ate 70 BAR para conectar o fundo;
17. Depois de adicionar o CO₂ e despressurizar, parafusar a parte de traz da célula;
18. Pressurizar um pouco para que o pistão desloque um pouco pra frente;
19. Ligar o banho.

PROCEDIMENTO PARA DESMONTAR A CÉLULA:

1. BAIXAR a pressão ate 70 BAR e depois dar REFILL;
2. Fechar a válvula perto da bomba que liga a célula;
3. Fechar a válvula do painel (válvula “esfera”, é a válvula que ficar no painel que destina o CO₂ para a parte de traz da célula);
4. Abrir a válvula que fica atrás do painel (válvula que tem um cano onde sai o CO₂);
5. Tirar a água da caixa;
6. Desconectar o fundo;
7. Esperar esfriar ate 50°C para começar a usar água aos poucos para esfriar mais rápido;
8. Quando a temperatura estiver ente 30-40°C; desparafusar aos poucos os dois para fusos que restam(PT-100 e tubo de CO₂), espere sair todo o CO₂ para que se retire por completo os dois parafusos;
9. A amostra da célula deve ser descartada apropriadamente;
10. Desmontar toda a célula e limpar todas as partes com álcool.

Anexo B

Simulações

SISTEMAS	T(K)	P(Mpa)	kij	lij	$\frac{\Delta P}{P}$	$\overline{\Delta y}$	nº pontos	referência
					(%)			
CO2+OCTANOL	308,15	1,51-7,74	0	0	53,29	1,54E-03	12	J, Chang Chiehming; KOU-LUNG, Chiu; CHANG-YIH, Day. A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. Journal Of Supercritical Fluids, Taiwan, p. 223-237. 08 dez. 1997.
			0,103	0	18,4	1,59E-03		
			0,1416	0	54,98	4,30E-03		
			0	-0,0858	21,05	1,63E-03		
			0	-0,0263	44,88	1,66E-03		
			0,1058	-0,0246	0,92	1,18E-03		
			0,103	-0,0263	0,93	1,35E-03		
0,1033	-0,0263	0,85	1,32E-03					
CO2+OCTANOL	318,19	2,17-9,78	0	0	50	1,86E-03	9	J, Chang Chiehming; KOU-LUNG, Chiu; CHANG-YIH, Day. A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. Journal Of Supercritical Fluids, Taiwan, p. 223-237. 08 dez. 1997.
			0,1376	0	49	7,49E-03		
			0,094	0	20	1,68E-03		
			0	-0,091	22	1,73E-03		
			0	-0,0336	41	1,83E-03		
			0,0917	-0,035	1,35	6,64E-04		
			0,094	-0,0336	1,22	7,36E-04		
0,0937	-0,0336	1,27	6,64E-04					
CO2+OCTANOL	328,15	2,89-15,11	0	0	46,32	1,28E-02	16	J, Chang Chiehming; KOU-LUNG, Chiu; CHANG-YIH, Day. A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. Journal Of Supercritical Fluids, Taiwan, p. 223-237. 08 dez. 1997.
			0,1269	0	58,13	9,77E-03		
			0,092	0	14,32	5,65E-03		
			0	-0,0931	28,4	1,23E-02		
			0	-0,0299	41,05	1,27E-02		
			0,0971	-0,0262	5,34	5,85E-03		
			0,092	-0,0299	2,57	3,34E-03		
CO2+NONANOL	308,14	2,23-9,91	0	0	52,39	2,59E+01	9	J, Chang Chiehming; KOU-LUNG, Chiu; CHANG-YIH, Day. A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. Journal Of Supercritical Fluids, Taiwan, p. 223-237. 08 dez. 1997.
			0,1308	0	66,82	5,02E+01		
			0,118	0	20,43	1,31E+01		
			0	-0,0102	48,83	1,89E+01		
			0,118	-0,0102	36,13	2,51E+01		
			0,1156	-0,0102	36,13	2,51E+01		
CO2+NONANOL	318,13	2,52-10,44	0	0	48,07	4,75E-03	10	J, Chang Chiehming; KOU-LUNG, Chiu; CHANG-YIH, Day. A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. Journal Of Supercritical Fluids, Taiwan, p. 223-237. 08 dez. 1997.
			0,1225	0	51,75	2,84E-03		
			0,113	0	24,24	2,18E-03		
			0	-0,0756	20,52	4,69E-03		
			0	-0,01	45,03	4,75E-03		
			0,0798	-0,0298	1,19	3,61E-03		
			0,113	-0,01	37,87	3,41E-03		
0,1085	-0,01	25,52	2,69E-03					
CO2+NONANOL	328,18	2,86-15,60	0	0	46,29	7,75E-03	15	J, Chang Chiehming; KOU-LUNG, Chiu; CHANG-YIH, Day. A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. Journal Of Supercritical Fluids, Taiwan, p. 223-237. 08 dez. 1997.
			0,1172	0	53	5,07E-03		
			0,111	0	32,79	4,50E-03		
			0	-0,0749	23,19	7,55E-03		
			0	-0,007	44,5	7,74E-03		
			0,083	-0,0245	2,51	3,62E-03		
			0,111	-0,007	40,54	5,66E-03		
0,1076	-0,007	30,74	5,17E-03					
CO2+DECANOL	308,14	2,23-7,75	0	0	56,52	5,61E-04	9	J, Chang Chiehming; KOU-LUNG, Chiu; CHANG-YIH, Day. A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. Journal Of Supercritical Fluids, Taiwan, p. 223-237. 08 dez. 1997.
			0,155	0	129,66	7,47E-04		
			0,141	0	19,21	9,36E-04		
			0	-0,0871				
			0	-0,0105	53,07	5,60E-04		
			0,1111	-0,0273				
0,141	-0,0105							

SISTEMAS	T(K)	P(Mpa)	kij	lij	$\frac{\Delta P}{P}$	$\overline{\Delta y}$	nº pontos	referência
					(%)			
CO2+DECANOL	318,14	2,18-10,47	0	0	51,25	2,10E-03	9	J, Chang Chiehming; KOU-LUNG, Chiu; CHANG-YIH, Day. A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. Journal Of Supercritical Fluids, Taiwan, p. 223-237. 08 dez. 1997.
			0,1413	0	71,02	1,72E-03		
			0,134	0	29,24	2,03E-03		
			0	-0,0797	22,09	2,06E-03		
			0	-0,0075	49,03	2,10E-03		
			0,1008	-0,0261	0,91	9,86E-04		
			0,1314	-0,0075	51,01	2,32E-03		
0,1299	-0,0075	30,34	2,27E-03					
CO2+DECANOL	328,16	2,89-15,17	0	0	50,9	4,55E-03	13	J, Chang Chiehming; KOU-LUNG, Chiu; CHANG-YIH, Day. A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. Journal Of Supercritical Fluids, Taiwan, p. 223-237. 08 dez. 1997.
			0,1405	0	89,04	3,15E-03		
			0,135	0	50,97	2,92E-03		
			0	-0,0843	27,73	4,40E-03		
			0	-0,0062	49,49	4,55E-03		
			0,1025	-0,0257	1,8	1,73E-03		
			0,135	-0,0062	85,36	3,70E-03		
0,1315	-0,0062	49,81	3,27E-03					

SISTEMAS	T(K)	P(Mpa)	kij	lij	$\frac{\Delta P}{P}$	$\overline{\Delta y}$	nº pontos	REFERÊNCIA
					(%)			
CO2+TETR ADECANO L	373,2	1,10-507	0	0	35,8499696	1,28E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p 384-387, 1994
			0,88	0	35,8499696	1,30E-01		
			0,868	0	35,8499696	1,30E-01		
			0	-0,0305	35,8499696	1,28E-01		
			0	-0,0004	35,8499696	1,28E-01		
			0,0868	-0,0004	35,8499696	1,18E-03		
0,0865	-0,0006	35,8499696	1,35E-03					
CO2+TETR ADECANO L	423,2	1,10-507	0	0	35,8427763	7,04E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p 384-387, 1994
			0,0235	0	35,8427763	7,04E-01		
			0,0201	0	35,8427763	7,04E-01		
			0	-0,0079	35,8427763	7,04E-01		
			0	-0,0009	35,8427763	7,04E-01		
			0,0542	0,0109	35,8427763	7,04E-01		
0,0201	-0,0009	35,8427763	7,04E-01					
CO2+TETR ADECANO L	473,2	1,10-507	0	0	35,8427763	7,04E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p 384-387, 1994
			0,0324	0	35,8427763	7,04E-01		
			0,0346	0	35,8427763	7,04E-01		
			0	-0,0105	35,8427763	7,04E-01		
			0	-0,0012	35,8427763	7,04E-01		
			0,1318	0,34	35,8427763	7,04E-01		
0,0346	0,0012	35,8427763	7,04E-01					
CO2+HEX ADECANO L	373,2	1,10-507	0	0	35,8502073	1,28E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p 384-387, 1994
			0,0722	0	35,8502073	1,28E-01		
			0,0713	0	35,8502073	1,28E-01		
			0	-0,0243	35,8502073	1,28E-01		
			0	-0,0009	35,8502073	1,28E-01		
			0,0192	-0,0192	35,8502073	1,28E-01		
0,0713	-0,0009	35,8502073	1,28E-01					
CO2+HEX ADECANO L	473,2	1,10-507	0	0	35,8502073	1,28E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p
			-0,01	0	35,8502073	1,28E-01		
CO2+HEX ADECANO L	573,2	1,10-507	0	0	35,8502073	1,28E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p
			-0,01	0	35,8502073	1,28E-01		
			-0,0081	0	35,8502073	1,28E-01		

SISTEMAS	T(K)	P(Mpa)	kij	lij	$\frac{\Delta P}{P}$	Δy	nº pontos	REFERÊNCIA
					(%)			
CO2+TETR ADECANO L	373,2	1,10-507	0	0	35,8499696	1,28E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p 384-387, 1994
			0,88	0	35,8499696	1,30E-01		
			0,868	0	35,8499696	1,30E-01		
			0	-0,0305	35,8499696	1,28E-01		
			0	-0,0004	35,8499696	1,28E-01		
			0,0868	-0,0004	35,8499696	1,18E-03		
0,0865	-0,0006	35,8499696	1,35E-03					
CO2+TETR ADECANO L	423,2	1,10-507	0	0	35,8427763	7,04E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p 384-387, 1994
			0,0235	0	35,8427763	7,04E-01		
			0,0201	0	35,8427763	7,04E-01		
			0	-0,0079	35,8427763	7,04E-01		
			0	-0,0009	35,8427763	7,04E-01		
			0,0542	0,0109	35,8427763	7,04E-01		
0,0201	-0,0009	35,8427763	7,04E-01					
CO2+TETR ADECANO L	473,2	1,10-507	0	0	35,8427763	7,04E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p 384-387, 1994
			0,0324	0	35,8427763	7,04E-01		
			0,0346	0	35,8427763	7,04E-01		
			0	-0,0105	35,8427763	7,04E-01		
			0	-0,0012	35,8427763	7,04E-01		
			0,1318	0,34	35,8427763	7,04E-01		
0,0346	0,0012	35,8427763	7,04E-01					
CO2+HEX ADECANO L	373,2	1,10-507	0	0	35,8502073	1,28E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p 384-387, 1994
			0,0722	0	35,8502073	1,28E-01		
			0,0713	0	35,8502073	1,28E-01		
			0	-0,0243	35,8502073	1,28E-01		
			0	-0,0009	35,8502073	1,28E-01		
			0,0192	-0,0192	35,8502073	1,28E-01		
0,0713	-0,0009	35,8502073	1,28E-01					
CO2+HEX ADECANO L	473,2	1,10-507	0	0	35,8502073	1,28E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p
			-0,01	0	35,8502073	1,28E-01		
CO2+HEX ADECANO L	573,2	1,10-507	0	0	35,8502073	1,28E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p
			-0,01	0	35,8502073	1,28E-01		
CO2+OCT ADECANO L	373,2	1,10-507	0	0	35,8502073	1,28E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p
			0,0667	0	35,8502073	1,28E-01		
CO2+OCT ADECANO L	373,2	1,10-507	0	0	35,8502073	1,28E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p
			0,074	0	35,8502073	1,28E-01		
			-0,0016	0	35,8502073	1,28E-01		
CO2+OCT ADECANO L	573,2	1,10-507	0	0	35,8502073	1,28E-01	5	JAN, Dong-Syau; Mai, Chi-Hsien; Tsai, Fuan-Nan. Solubility of Carbon Dioxide in 1- Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecano. J. Chem. Eng. Data, v 39, p 384-387, 1994
			0,0722	0	35,8502073	1,28E-01		
			0,0713	0	35,8502073	1,28E-01		
			0	-0,0243	35,8502073	1,28E-01		
			0	-0,0009	35,8502073	1,28E-01		
			0,0192	-0,0192	35,8502073	1,28E-01		
0,0713	-0,0009	35,8502073	1,28E-01					

SISTEMAS	T(K)	P(Mpa)	kij	lij	$\frac{\Delta P}{P}$	nº pontos	REFERÊNCIA
					(%)		
CO2 + Ciclohexano	303	4,59 - 6,41	0	0	5,734032	10	ESMELINDRO, Maria C.; Antunes, Octávio A. C.; Franceschi, Elton; Borges, Gustavo R.; Corazza, Marcos L. J.; Oliveira, Vladimir; Linhares, Wilson; Dariva, Cláudio. Phase Behavior of the Reactant and Products of Cyclohexane Oxidation in Compressed CO2. J. Chem. Eng. Data, 2008, v 53, p 2050–2055, 2008.
			0,1	0	2,317159	10	
			0	-0,03	5,425145	10	
			0,1018	-0,0349	1,672306	10	
			0,1183	0	1,573243	10	
			0	-0,0359	5,362831	10	
			0,1183	-0,0359	0,933741	10	
CO2 + Ciclohexano	313	5,21 - 7,47	0	0	6,590283	10	
			0,1776	0	4,088193	10	
			0,1	-0,1538	2,304413	10	
			0,1183	0	1,71736	10	
			0	-0,0359	6,119042	10	
			0,1183	-0,0359	1,054929	10	
CO2 + Ciclohexano	323	5,84 - 8,51	0	0	7,156352	10	
			0,1727	0	5,422987	10	
			0	-0,0835	5,633237	10	
			0,1219	-0,0406	0,832243	10	
			0,1183	0	0,994697	10	
			0	-0,0359	6,219974	10	
			0,1183	-0,0359	0,652885	10	

$$\frac{\overline{\Delta P}}{P} = \left(\frac{1}{n} \right) \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{i,calc} - P_{i,exp}}{P_{i,exp}} \right| \times 100$$

$$\overline{\Delta y} = \left(\frac{1}{n} \right) \sum_{i=1}^n |y_{i,calc} - y_{i,exp}|$$

Anexo C
Dados experimentais

CO2 + Fenilciclohexano									
T/°C	P/Bar	σ /Bar	Transição	tipo	T/°C	P/Bar	σ /Bar	Transição	tipo
x=0,39					x=0,78				
30	53,53	0,65	ELV	PB	30	201,19	0,67	ELL	
40	55,77	0,32	ELV	PB	30	68,98	1,39	ELLV	
50	63,57	0,11	ELV	PB	40	187,20	3,21	ELV	PB
60	70,70	0,61	ELV	PB	50	187,85	0,26	ELV	PB
70	78,20	0,20	ELV	PB	60	196,78	0,59	ELV	PB
x=0,48					70	209,2	0,80	ELV	PB
30	68,13	0,95	ELV	PB	x=0,84				
40	75,80	1,39	ELV	PB	30	206,23	0,74	ELL	
50	76,50	0,17	ELV	PB	30	65,47	0,46	ELLV	
60	85,77	0,59	ELV	PB	40	193,30	0,46	ELV	PB
70	95,80	0,26	ELV	PB	50	194,80	0,20	ELV	PB
x=0,61					60	204,17	0,21	ELV	PB
30	76,53	0,15	ELV	PB	70	217,23	0,06	ELV	PB
40	91,00	0,10	ELV	PB	x=0,88				
50	108,10	0,14	ELV	PB	30	210,10	0,10	ELL	
60	123,47	0,40	ELV	PB	30	69,20	0,10	ELLV	
70	138,33	0,55	ELV	PB	40	195,47	0,06	ELV	PO
x=0,64					50	198,1	0,14	ELV	PO
30	81,95	0,07	ELL		60	206,60	0,00	ELV	PO
30	74,75	0,35	ELLV		70	220,30	0,14	ELV	PO
40	97,77	0,50	ELV	PB	x=0,89				
50	116,37	0,76	ELV	PB	30	192,70	1,65	ELL	
60	132,73	0,45	ELV	PB	30	66,57	0,64	ELLV	
70	149,77	0,21	ELV	PB	40	187,37	0,84	ELV	PO
X=0,71					50	193,03	0,25	ELV	PO
30	135,50	0,26	ELL		60	202,77	0,21	ELV	PO
30	119,27	0,64	ELLV		70	216,43	0,25	ELV	PO
40	137,40	0,40	ELV	PB	x=0,92				
50	147,97	0,35	ELV	PB	30	189,63	0,25	ELL	
60	162,03	0,40	ELV	PB	30	65,90	0,50	ELLV	
70	176,27	0,25	ELV	PB	40	183,90	0,20	ELV	PO
x=0,75					50	190,77	0,15	ELV	PO
30	166,57	0,15	ELL		60	203,07	0,12	ELV	PO
30	68,67	0,35	ELLV		70	217,83	0,25	ELV	PO
40	165,90	0,10	ELV	PB	x=0,93				
50	171,57	0,06	ELV	PB	30	159,70	2,73	ELL	
60	182,60	0,10	ELV	PB	30	65,02	2,24	ELLV	
70	196,47	0,15	ELV	PB	40	176,47	0,28	ELV	PO
					50	188,90	0,99	ELV	PO
					60	204,90	0,61	ELV	PO
					70	217,02	5,40	ELV	PO

(1FCH+1CH)+CO2					(1FCH+3CH)+CO2				
XCO2 = 0,55					XCO2 = 0,50				
T/°C	P/Bar	σ/Bar	Transição	tipo	T/°C	P/Bar	σ/Bar	Transição	tipo
30	53,17	0,60	ELV	PB	30	53,20	0,26	ELV	PB
50	75,37	0,06	ELV	PB	50	71,07	0,12	ELV	PB
70	99,77	0,15	ELV	P B	70	89,37	0,15	ELV	PB
XCO2 = 0,74					XCO2 = 0,72				
T/°C	P/Bar	σ/Bar	Transição	tipo	T/°C	P/Bar	σ/Bar	Transição	tipo
30	61,37	0,21	ELV	PB	30	53,93	0,06	ELV	PB
50	89,57	0,15	ELV	PB	50	76,07	1,02	ELV	PB
70	123,37	0,21	ELV	PB	70	109,50	0,10	ELV	PB
XCO2 = 0,87					XCO2 = 0,84				
T/°C	P/Bar	σ/Bar	Transição	tipo	T/°C	P/Bar	σ/Bar	Transição	tipo
30	63,43	0,15	ELV	PB	30	58,13	0,12	ELV	PB
50	107,17	0,25	ELV	PB	50	87,30	0,35	ELV	PB
70	149,87	0,40	ELV	PB	70	125,03	0,23	ELV	PB
XCO2 = 0,96					XCO2 = 0,95				
T/°C	P/Bar	σ/Bar	Transição	tipo	T/°C	P/Bar	σ/Bar	Transição	tipo
30	54,80	0,69	ELV	PB	30	64,23	0,12	ELV	PB
50	105,47	0,06	ELV	PO	50	95,50	0,10	ELV	PB
70	148,20	0,61	ELV	PO	70	133,23	0,06	ELV	PO

(3FCH+1CH)+CO2				
XCO2 = 0,59				
T/°C	P/Bar	σ/Bar	Transição	tipo
30	58,27	0,15	ELV	PB
50	87,70	0,10	ELV	PB
70	115,33	0,51	ELV	PB
XCO2 = 0,76				
T/°C	P/Bar	σ/Bar	Transição	tipo
30	96,60	0,17	ELL	
30	66,67	0,15	ELLV	
50	128,97	0,25	ELV	PB
70	165,70	0,26	ELV	PB
XCO2 = 0,88				
T/°C	P/Bar	σ/Bar	Transição	tipo
30	120,63	0,06	ELL	
30	66,67	0,15	ELLV	
50	147,47	0,15	ELV	PB
70	183,73	0,21	ELV	PB
XCO2 = 0,97				
T/°C	P/Bar	σ/Bar	Transição	tipo
30	66,23	0,25	ELV	PB
50	112,40	0,10	ELV	PB
70	151,60	0,26	ELV	PB

Anexo D
O programa SPECS IVCSEP
V5.60©

O programa Specs IVCSEP V5.60©

O programa utiliza um método de regressão dos parâmetros de interação binário. Primeiro o usuário deve escolher dois componentes dos quais quer simular o equilíbrio líquido-vapor, se não houver o componente que deseja simular, o usuário pode criar o seu próprio componente, clicando em *new*, acrescentando as constantes do elemento em questão como mostra a figura D.1.

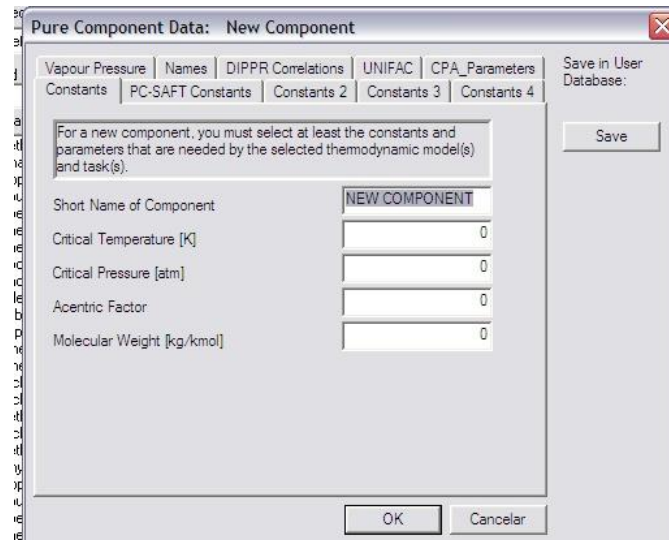


Figura D.1. tela do Specs acrescentando um novo componente

Após escolhermos os dois elementos, o próximo passo será escolher o modelo teórico a se usado na simulação. Neste trabalho, foi escolhido o modelo Peng-Robinson de equação de estado utilizando o auxílio dos parâmetros de interação binário k_{ij} e l_{ij} , cuja a função de pressão de vapor a ser utilizada foi a equação de pressão de vapor que utilize o fator acêntrico. Na figura D.2, podemos ver isso.

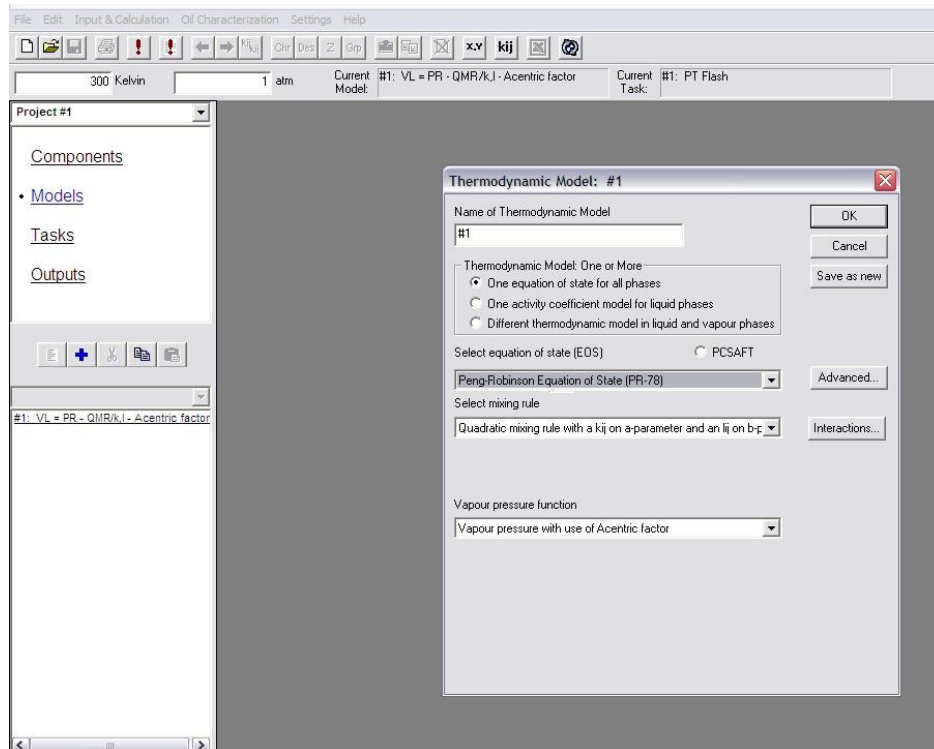


Figura D.2. Programa Specs, escolhendo o modelo a ser utilizado

Logo em seguida, o usuário deve escolher qual tarefa o programa deve fazer, no caso deste estudo escolhemos regressão dos parâmetros de interação binária (o caminho é: *task* > *Regression of binary interaction parameters*, vide figura D.3) e em seqüência fornecer os dados experimentais e os algoritmos de parâmetros de regressão, ou seja, fornecer os dados de pressão, composição da fase líquido (x_i), composição da fase vapor (y_i) e temperatura. Essa etapa de preenchimento dos dados é feita da seguinte maneira: selecione *load from file*, escolher o arquivo chamado *new*, selecionar o projeto intitulado *data cell#1* no campo onde estar escrito *Experimental data cells*, clique em *Edit*, e preencha a tabela com os dados experimental, bem como as unidades que deseja que o programa calcule o equilíbrio e a função objetivo que deseja utilizar observe a figura 3.4 para maior compreensão.

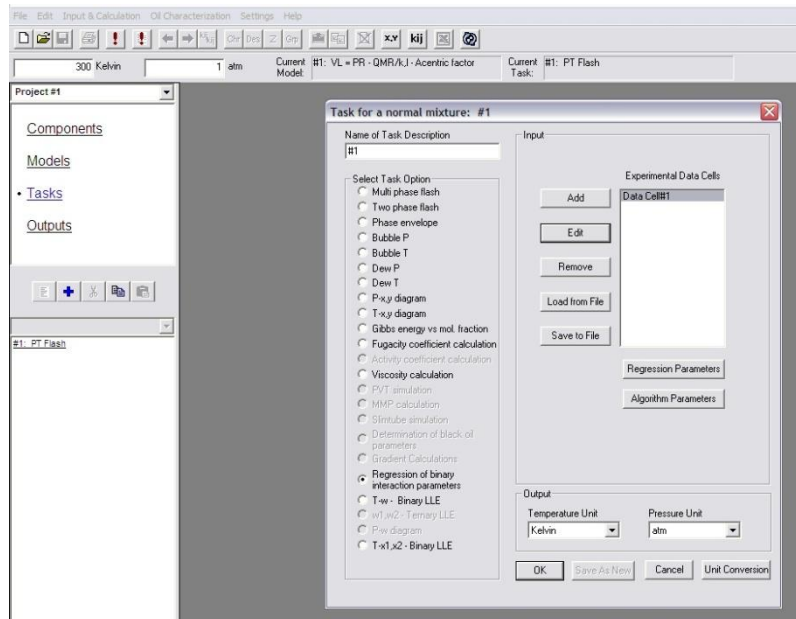


Figura D.3. Escolhendo a tarefa que deve ser feita a seguir.

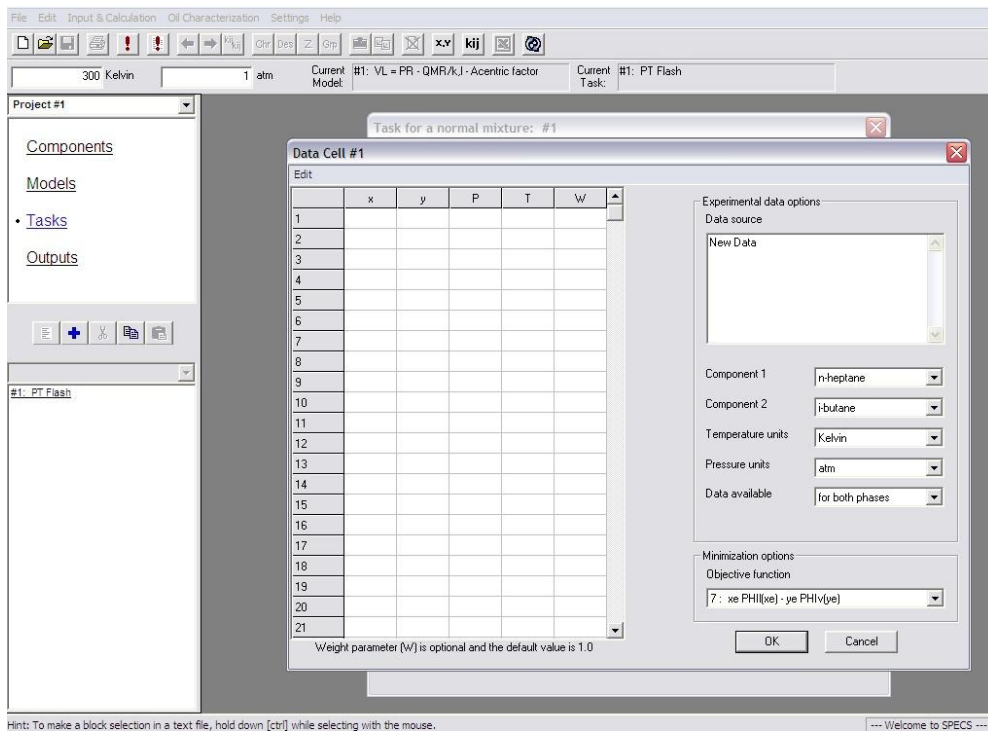


Figura D.4. Preenchendo a tabela com os dados experimentais do sistema a ser estudado, bem como escolhendo a função objetivo e as unidades.

Depois de completar a tabela com os dados experimentais, agora vem a parte de simulação dos parâmetros k_{ij} e l_{ij} clicando no botão *Regression parameters*, nele o usuário poderá escolher qual o parâmetro a ser regredido, a precisão da regressão, ou simular o parâmetro calculado experimentalmente. A janela que abrirá é mostrada na figura D.5.

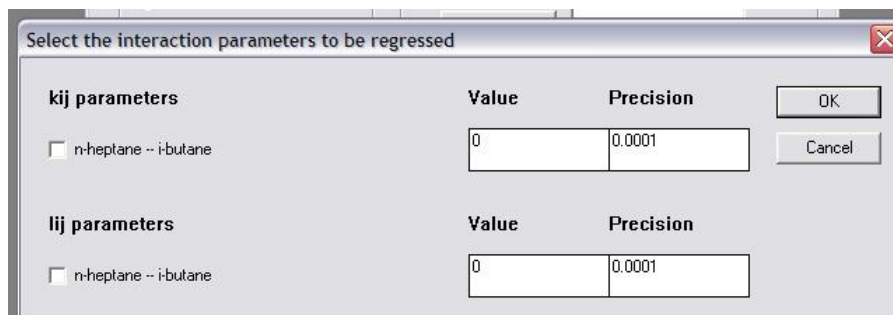




Figura D.5. Janela de seleção dos parâmetros de interação binário

Depois de definir tudo, o próximo passo é clicar no ícone  para que o programa comece a simulação, caso o usuário queira modificar algum parâmetro do mesmo sistema, seja a composição, pressão, temperatura, k_{ij} e l_{ij} , deverá retorna a janela *task* (figura D.3), fazer os mesmos procedimentos descritos acima e clicar no ícone  para utilizar o mesmo sistema.

Anexo E
Nova unidade de alta pressão.

E.1 Construindo um novo equipamento de alta pressão:

Este trabalho teve como um resultado primordial, a idéia básica para criar um novo sistema de aquisição de dados de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões e temperaturas. Durante todo o período do mestrado foram feitas aquisições tubulações, conexões, válvulas e placas de aquisição de dados de pressão e temperatura. A seguir será relatado a construção de tal equipamento.

A unidade de alta pressão a qual foi utilizada neste trabalho foi confeccionada para trabalhar a pressões não maiores que 300 bar. A nova célula mostrada a seguir (figura E.1) foi desenvolvida para suportar pressões ate 500 bar e temperaturas próximas a 400 K, com 30 cm de altura e volume interno de 260 ml.



Figura E.1. Célula de alta pressão desenvolvida para suportar 500 bar de pressão.

Alem de todas as partes (válvula, mostrador de temperatura, etc) anteriormente descritas na unidade em que foram obtidos os dados de equilíbrio de alta pressão dos sistemas CO_2 – Fenilciclohexano e CO_2 – Fenilciclohexano – Ciclohexano, esta unidade contará com um controle computacional para medir os dados de pressão e temperatura (figura E.2, E.3). Durante este tempo, foram adquiridos placas de aquisição e transmissão de dados para fazer o controle da unidade remotamente usando um programa controlador desenvolvido em Fortran v6.6 (figura E.4).

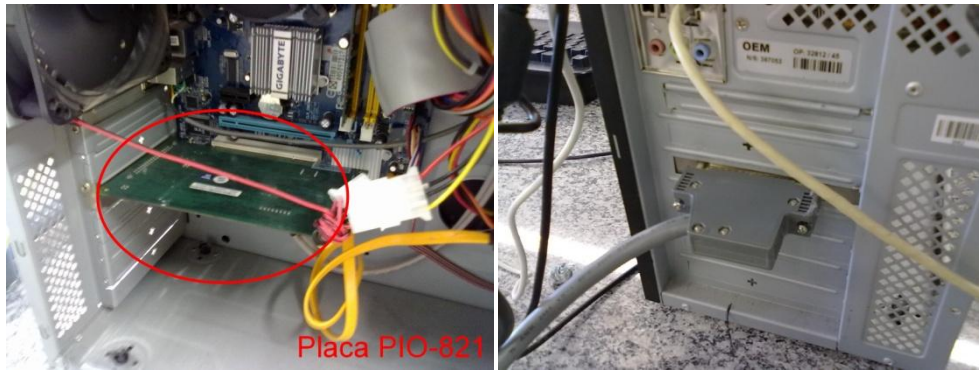


Figura E.2 Placa de aquisição de dados da nova unidade desenvolvida.

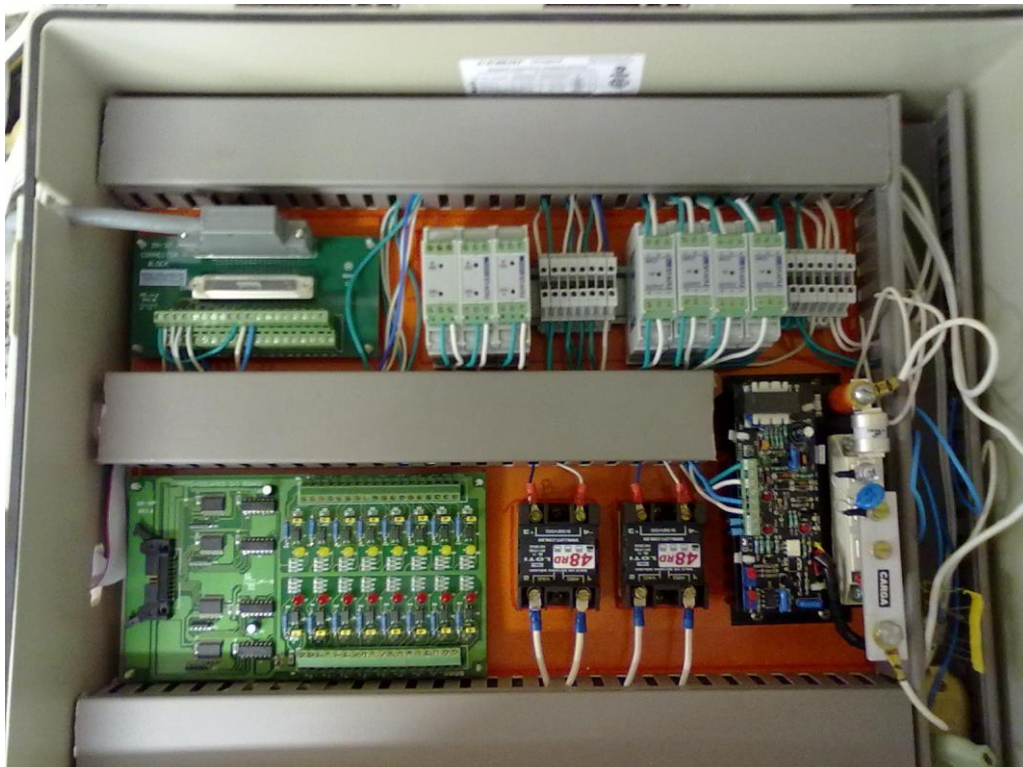


Figura E.3 Caixa de controle da nova unidade desenvolvida

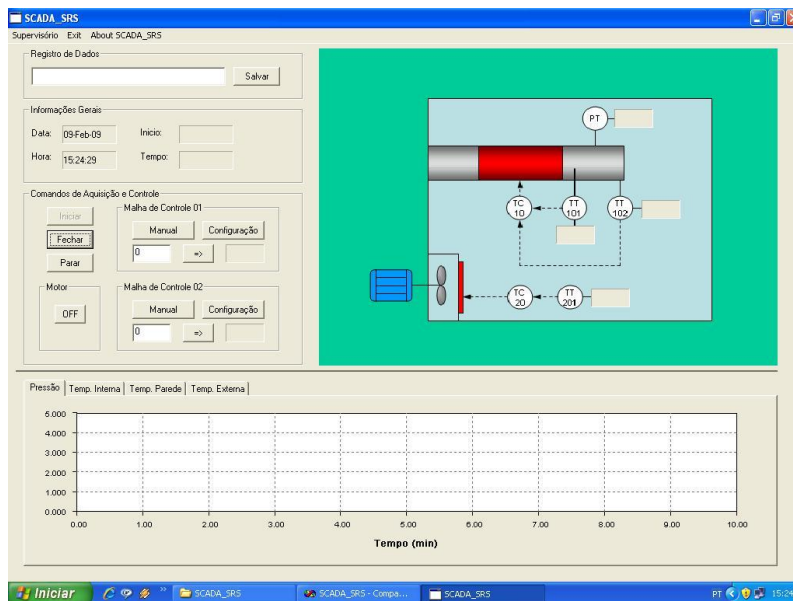


Figura E.4 Fluxograma de controle desenvolvido para controlar a nova unidade de alta pressão usando Fortran v6.6

Para a construção da caixa de controle, foram usados os seguintes materiais:

- Placa DN-37/N fornecida pela empresa SDC;
- Cabo de dados 37 pinos CA-3710, DB-37 Male-Male D-sub cable 1M;
- 2 relês de estado sólido de 25 A fornecidos pela Loti;
- Modulo de potência de 220 V (podendo ser de 110 V dependendo da voltagem da região);
- 3 Tx Rails e 4 FTR fornecidos pela empresa NOVUS;
- Fios de 2,5mm para os TxRails e FTR;
- 16 conectores SAK;
- Fios de 1mm para os conectores SAK;
- Fios de 4mm para as resistências do casco de célula;
- Placa de aquisição de dados de pressão (OUTPUT);
- Cabo de dados de 20 pinos CA-2020;
- Eletrocalhas;
- Caixa de circuitos.

O procedimento de funcionamento é simples, a placa instalada no computador (PIO-821 fornecida pela SDC) manda um sinal para digital para a placa DN-37/N e ela converte o sinal que será enviado ao módulo de potência, aos relê, aos TxRails e os FTR que ficam responsáveis pelo envio de energia as resistências presas ao casco da célula.

Ao contrário da primeira célula, a nova célula foi projetada para atingir a temperaturas de 400 K usando uma estufa adaptada (figura E.5).

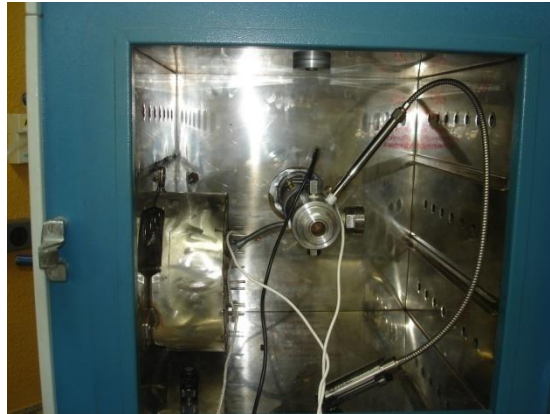


Figura E.5 Estufa adaptada com a célula de equilíbrio.

A Placa PIO-821 também recebe dados de pressão enviado pelo transdutor de pressão, a qual não controla-se, apenas monitora-se, e em conjunto com o transdutor de pressão da bomba seringa (Modelo: 260D Syringe Pump).

E.2 Linguagem de programação Fortran do programa controlador:

```
!*****
!  
! FUNCTION: MainWndProc ( hWnd, msg, wParam, lParam )  
!  
! PURPOSE: Processes messages for the main window  
!  
! COMMENTS:  
!  
!*****
```

```
integer function AquisicaoDlgProc ( hDlg, message, wParam, lParam )  
!DEC$ IF DEFINED(_X86_)  
!DEC$ ATTRIBUTES STDCALL, ALIAS : '_AquisicaoDlgProc@16' :: AquisicaoDlgProc  
!DEC$ ELSE  
!DEC$ ATTRIBUTES STDCALL, ALIAS : 'AquisicaoDlgProc' :: AquisicaoDlgProc  
!DEC$ ENDIF
```

```
use user32  
use gdi32  
use dflogm  
use dfwina  
use dfport  
use dflib  
use comctl32  
use SCADA_SRSGlobals  
use kernel32
```

```

use dfwbase
    use funcoes_placa

implicit none

integer  hDlg      ! window handle of the dialog box
integer  message   ! type of message
integer  uParam    ! message-specific information
integer  lParam

        integer      InitializeOpen, hTab, hTabs1
integer*4  ret,  iret, hx, hy, cont1, cont2
        logical      bret, flag_auto_cont1, flag_auto_cont2
        real*4       x1, x2, x3, x4, sinal_out
        real*8       tempo
        character*40  texto
        character*40  texto1
        character*9   dia, hora

        type (T_RECT) rect, rc
        type (T_NMHDR):: itabmessages           ! estrutura do tab control
        type (T_TCITEMHEADER) Tabhead         ! estrutura do tab control
        type (T_INITCOMMONCONTROLSEX) iccex   ! estrutura do tab
control

include 'resource.fd'

interface
        integer*4 function Graph1DlgProc( hwnd, msg, wParam, lParam )
                !DEC$ IF DEFINED(_X86_)
                !DEC$ ATTRIBUTES STDCALL, ALIAS : '_Graph1DlgProc@16' ::
Graph1DlgProc
                !DEC$ ELSE
                !DEC$ ATTRIBUTES STDCALL, ALIAS : 'Graph1DlgProc' ::
Graph1DlgProc
                !DEC$ ENDIF
                integer*4 hwnd
                integer*4 msg
                integer*4 wParam
                integer*4 lParam
        end function
end interface

select case (message)

        case (WM_INITDIALOG)
                bret = ShowWindow( hDlg, SW_MAXIMIZE)
                bret = GetClientRect(hDlg, rect)
                posx = rect%right
                posy = rect%bottom
                hx = posx/100
                hy = posy/100
                !
                ** Linha **

```

```

        bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_L1), 1*hx, 70*hy, 98*hx, 2, .true.)
!
    ** Figura
    bret =
MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, ID_FLUXOGRAMA), 40*hx, 1*hy, 59*hx, 68*hy, .true.)
!
    ** Grupos
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_GRUPO1),
2*hx, 1*hy, 36*hx, 11*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_GRUPO2),
2*hx, 13*hy, 36*hx, 17*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_GRUPO3),
2*hx, 31*hy, 36*hx, 38*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_GRUPO4),
14*hx, 34*hy, 21*hx, 15*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_GRUPO5),
14*hx, 51*hy, 21*hx, 15*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_GRUPO6),
4*hx, 51*hy, 8*hx, 15*hy, .true.)
!
    ** Edits
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_VAR1),
78*hx, 14*hy, 5*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_VAR2),
70.5*hx, 39*hy, 5*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_VAR3),
81.5*hx, 33.5*hy, 5*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_VAR4),
75*hx, 52.5*hy, 5*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_VAL_CONT1),
16*hx, 43*hy, 5*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_VAL_CONT2),
16*hx, 60*hy, 5*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_VAL_CONT1_IMPLM),
28*hx, 43*hy, 5*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_VAL_CONT2_IMPLM),
28*hx, 60*hy, 5*hx, 4*hy, .true.)
!
    ** Botão
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_B1),
5*hx, 35*hy, 6*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_B2),
5*hx, 40*hy, 6*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_B3),
5*hx, 45*hy, 6*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_CHECK1),
16*hx, 38*hy, 8*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_CHECK2),
16*hx, 55*hy, 8*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_CHECK3),
6*hx, 56*hy, 4*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_CONF1),
25*hx, 38*hy, 8*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_CONF2),
25*hx, 55*hy, 8*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_OK_CONT1),
22.5*hx, 43*hy, 4*hx, 4*hy, .true.)
    bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_OK_CONT2),
22.5*hx, 60*hy, 4*hx, 4*hy, .true.)

```

```

!           ** Caminho e botão de salvar
           bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_CAMINHO),
3*hx,5*hy,25*hx,4*hy,.true.)
           bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_SALVAR),
29*hx,5*hy,6*hx,4*hy,.true.)
!           ** edits das informações gerais
           bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_DATA),
3*hx,18*hy,6*hx,4*hy,.true.)
           bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_A1),
7*hx,17.5*hy,7*hx,4*hy,.true.)
           bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_HORA),
3*hx,23*hy,6*hx,4*hy,.true.)
           bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_INICIO),
17*hx,17*hy,6*hx,4*hy,.true.)
           bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_TEMPO),
17*hx,23*hy,6*hx,4*hy,.true.)
           bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_A2),
7*hx,23*hy,7*hx,4*hy,.true.)
           bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_A3),
22*hx,17.5*hy,7*hx,4*hy,.true.)
           bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_A4),
22*hx,23*hy,7*hx,4*hy,.true.)

!           ** Controle Tab
           bret = MoveWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_TAB1),
2*hx,72*hy,97*hx,40*hy,.true.)
!           ** inicializando a janela de Salvar Como
           ret = InitializeOpen()
!           ** desabilitando o botão de iniciar
           bret = EnableWindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_B1), .false.)
!           * Carregando o Tab Control (inicialmente)
           iccex.dwSize = SIZEOF(iccex)
           iccex.dwICC = ICC_TAB_CLASSES
           call initCommonControlsEx (iccex)
           hTab = GetDlgItem(hDlg, IDC_TAB1)
           Tabhead%mask = TCIF_TEXT

           Tabhead.pszText = LOC("Pressão"C)
           irect = SendMessage (hTab, TCM_INSERTITEM , 0, LOC(Tabhead))
           Tabhead.pszText = LOC("Temp. Interna"C)
           irect = SendMessage (hTab, TCM_INSERTITEM , 1, LOC(Tabhead))
           Tabhead.pszText = LOC("Temp. Parede"C)
           irect = SendMessage (hTab, TCM_INSERTITEM , 2, LOC(Tabhead))
           Tabhead.pszText = LOC("Temp. Externa"C)
           irect = SendMessage (hTab, TCM_INSERTITEM , 3, LOC(Tabhead))

           irect = SendMessage( hTab ,TCM_SETCURSEL,0,0)

           hTabs1 =
CreateDialogParam(ghInstance,IDD_DIALOG2,hTab,LOC(Graph1DlgProc),0)
           bret = MoveWindow(hTabs1,3*hx,86*hy,94*hx,30*hy,.true.)
           irect = ShowWindow(hTabs1,SW_SHOW)

           irect = GetClientRect(hTabs1, rc)

```

```

x_coord = rc%right
y_coord = rc%bottom
! * Data
call date(dia)
bret = SetDlgItemText(hDlg, IDC_A1, dia)
! * Timer para a hora
ret = SetTimer(hDlg,3,1000,NULL)
! * atribuindo valores iniciais aos parâmetros gerais
aux = .false.
bret = SetDlgItemText(hDlg, IDC_VAL_CONT1, "0")
bret = SetDlgItemText(hDlg, IDC_VAL_CONT2, "0")

AquisicaoDlgProc = 1
return

case (WM_MOVE)
    irect = SendMessage(hDlg,DM_REPOSITION,0,0)
    AquisicaoDlgProc = 1
    return

case (WM_TIMER)
! * timer que faz aquisição de dados e escreve
! o tempo de aquisição
if (uParam==1) then
    cont = cont + 1

    call dado(1,1,x1)
    x1 = (x1 - 0.88)*350.0/(4.4-0.88)
    write(texto,*) x1
    bret = SetDlgItemText(hDlg, IDC_VAR1, texto)

    call dado(2,1,x2)
    x2 = (x2 - 0.88)*350.0/(4.4-0.88)
    write(texto,*) x2
    bret = SetDlgItemText(hDlg, IDC_VAR2, texto)

! call dado(3,1,x3)
! write(texto,*) x3
! bret = SetDlgItemText(hDlg, IDC_VAR3, texto)

! call dado(4,1,x4)
! write(texto,*) x4
! bret = SetDlgItemText(hDlg, IDC_VAR4, texto)

tempo = TIMEF( )
write(texto1,'(f10.3)') tempo/60.
bret = SetDlgItemText(hDlg, IDC_A4, texto1)

if (cont.LE.npoints) then
    datax(cont,1) = tempo/60.
    datay(cont,1) = x1
    datax(cont,2) = tempo/60.
    datay(cont,2) = x2
    datax(cont,3) = tempo/60.

```



```

        datay(cont,3) = x3
        datax(cont,4) = tempo/60.
        datay(cont,4) = x4
    else
        datax(:,1) = eoshift(datax(:,1), SHIFT=1)
        datay(:,1) = eoshift(datay(:,1), SHIFT=1)
        datax(npoints,1) = tempo/60.
        datay(npoints,1) = x1
        datax(:,2) = eoshift(datax(:,2), SHIFT=1)
        datay(:,2) = eoshift(datay(:,2), SHIFT=1)
        datax(npoints,2) = tempo/60.
        datay(npoints,2) = x2
        datax(:,3) = eoshift(datax(:,3), SHIFT=1)
        datay(:,3) = eoshift(datay(:,3), SHIFT=1)
        datax(npoints,3) = tempo/60.
        datay(npoints,3) = x3
        datax(:,4) = eoshift(datax(:,4), SHIFT=1)
        datay(:,4) = eoshift(datay(:,4), SHIFT=1)
        datax(npoints,4) = tempo/60.
        datay(npoints,4) = x4
    endif
    iTabNo = SendMessage( hTab ,TCM_GETCURSEL,0,0)
    iret = SendMessage(hTabs1,WM_SETREDRAW ,.true.,0)
    if(flag_auto_cont1==.true.) then

        endif
        open(10,FILE=szFileName,ACCESS='APPEND',STATUS='OLD')
            write(10,'(5(f10.3))' tempo/60., x1, x2, x3, x4
        close(10)
    endif

!
! * timer sem função (teste)
! if (uParam==2) then
!     cont2 = cont2 + 1
!     bret = SetDlgItemInt(hDlg, IDC_VAR2, cont2,.true.)
! endif
! * timer que atualiza a hora
! if (uParam==3) then
!     call time(hora)
!     bret = SetDlgItemText(hDlg, IDC_A2, hora)
! endif
!
    AquisicaoDlgProc = 1
    return

case (WM_COMMAND)
if (IAND(uParam,16#ffff) .EQ. IDC_B2) then
    iret = PIO821_CloseBoard(0)
    ret = DestroyWindow(hTabs1)
    ret = DestroyWindow(hDlg)
    AquisicaoDlgProc = 1
    return
end if

if (IAND(uParam,16#ffff) .EQ. IDC_B1) then

```

```

    irect = PIO821_CloseBoard(0)
        irect = PIO821_ActiveBoard(0)
        irect = PIO821_IsBoardActive(0)
        if(irect==0) then
            ret = MessageBox(hDlg,"A placa de aquisição está
desativada.,"Atenção",MB_OK.or.MB_ICONWARNING)
        else
            irect = PIO821_DA(0, 1, 0.0)
            ret = SetTimer(hDlg,1,1000,NULL)
            ret = SetTimer(hDlg,2,100,NULL)
            call time(hora)
            bret = SetDlgItemText(hDlg, IDC_A3, hora)
            tempo = TIMEF( )
            aux = .true.
        endif
    AquisicaoDlgProc = 1
    return
end if

if (IAND(uParam,16#ffff) .EQ. IDC_B3) then
    bret = KillTimer(hDlg,1)
    bret = KillTimer(hDlg,2)
    irect = PIO821_CloseBoard(0)
    AquisicaoDlgProc = 1
    return
end if

    if ((LOWORD(uParam).EQ.IDC_SALVAR)) then
        bret = GetSaveFileName(ofn)
        if (bret.NE.0) then
            ret =
SetDlgItemText(hDlg,IDC_CAMINHO,trim(adjustl(szFileName)))
            bret = EnableWindow(GetDlgItem(hDlg,IDC_B1),.true.)
            open(10,FILE = trim(adjustl(szFileName)),status='unknown')
            write(10,*) ' '
            write(10,(1x,A75,A50)) repeat('-', 75),repeat('-', 50)
            write(10,(3x,A11,3x,A7)) 'Tempo (min)', 'Sinal-1'
            write(10,(1x,A75,A50)) repeat('-', 75),repeat('-', 50)
            close(10)
        endif
    endif

    if ((LOWORD(uParam).EQ.IDC_TAB1)) then
        iTabNo = SendMessage( hTab ,TCM_GETCURSEL,0,0)
        AquisicaoDlgProc = 1
        return
    endif

    if ((LOWORD(uParam).EQ.IDC_CHECK1)) then
        irect = IsDlgItemChecked(hDlg,IDC_CHECK1)
        if(irect==BST_CHECKED) then
            irect = SetDlgItemText(hDlg,IDC_CHECK1,'AUTO')
            bret =
EnableWindow(GetDlgItem(hDlg,IDC_VAL_CONT1),.false.)

```

```

        bret =
Enablewindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_OK_CONT1), .false.)
        flag_auto_cont1 = .true.
    else
        ired = SetDlgItemText(hDlg, IDC_CHECK1, 'MANUAL')
        bret =
Enablewindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_VAL_CONT1), .true.)
        bret =
Enablewindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_OK_CONT1), .true.)
        flag_auto_cont1 = .false.
    endif
    AquisicaoDlgProc = 1
    return
endif

    if ((LOWORD(uParam).EQ.IDC_CHECK2)) then
        ired = IsDlgButtonChecked(hDlg, IDC_CHECK2)
        if(ired==BST_CHECKED) then
            ired = SetDlgItemText(hDlg, IDC_CHECK2, 'AUTO')
            bret =
Enablewindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_VAL_CONT2), .false.)
            bret =
Enablewindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_OK_CONT2), .false.)
            flag_auto_cont2 = .true.
        else
            ired = SetDlgItemText(hDlg, IDC_CHECK2, 'MANUAL')
            bret =
Enablewindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_VAL_CONT2), .true.)
            bret =
Enablewindow(GetDlgItem(hDlg, IDC_OK_CONT2), .true.)
            flag_auto_cont1 = .false.
        endif
        AquisicaoDlgProc = 1
        return
    endif

    if ((LOWORD(uParam).EQ.IDC_CHECK3)) then
        ired = IsDlgButtonChecked(hDlg, IDC_CHECK3)
        if(ired==BST_CHECKED) then
            ired = SetDlgItemText(hDlg, IDC_CHECK3, 'ON')
        else
            ired = SetDlgItemText(hDlg, IDC_CHECK3, 'OFF')
        endif
        AquisicaoDlgProc = 1
        return
    endif

    if ((LOWORD(uParam).EQ.IDC_OK_CONT1)) then
        ired = GetDlgItemText(hDlg, IDC_VAL_CONT1, texto, 40)
        sinal_out = chartoreal(texto)
        if (sinal_out>100.) sinal_out = 100.
        write(texto, '(f6.2)') sinal_out
        bret = SetDlgItemText(hDlg, IDC_VAL_CONT1_IMPLM, texto)
        bret = SetDlgItemText(hDlg, IDC_VAL_CONT1, texto)
        sinal_out = sinal_out/20.
    endif

```

```

        ret = PIO821_DA(0, 1, sinal_out)
    AquisicaoDlgProc = 1
    return
endif

    if ((LOWORD(uParam).EQ.IDC_OK_CONT2)) then
        ired = GetDlgItemInt(hDlg, IDC_VAL_CONT2, NULL, .false.)
        if (ired>100) ired = 100
        write(texto,*) ired
        bret = SetDlgItemText(hDlg, IDC_VAL_CONT2_IMPLM, texto)
    AquisicaoDlgProc = 1
    return
endif

end select

AquisicaoDlgProc = 0
return

end function

```