

Monografia de Graduação

Equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos naftênicos

Jansen Dantas de Oliveira

Natal, novembro de 2002

Resumo

Aqui iremos descrever as atividades desenvolvidas do projeto no tema de **“Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos Naftênicos”**, durante o período de Março de 2000 a Fevereiro de 2002. Este projeto consiste basicamente de um trabalho teórico-computacional, onde uma equipe desenvolveu coleta de dados, tanto no laboratório, como na literatura, testes termodinâmicos e estimativa de parâmetros binários (K_{ij}), para as equações de estado dos simuladores. A estimativa destes parâmetros é importante, pois assim é possível prever o comportamento de um poço produtor em amplas faixas de pressão e temperatura. Diante dos dados coletados de sistemas de cicloalcanos (compostos típicos encontrados no petróleo regional chamados de naftênico) com cicloalcanos e alcanos a baixas pressões, podemos calcular os parâmetros K_{ij} . Buscamos estudar as propriedades termodinâmicas, i.e., equilíbrio de fases, dos compostos presentes no petróleo cru, como cicloalcanos, alcanos, alcenos e alcanos ramificados, visando descrever melhor estas propriedades nas condições dos reservatórios. A coleta dos dados de equilíbrio líquido-vapor foi realizada no banco de dados DDB (Dortmund Data Base)-2000, onde foi possível a coleta de vários sistemas de dados. Após o teste de consistência dos dados, o qual utiliza a equação de Gibbs-Duhem, verificou-se quais sistemas foram selecionados na estimação de parâmetros. O programa utilizado para a estimativa dos parâmetros k_{ij} foi o KIJPOLY (IVC-SEP, 1995), onde o mesmo utiliza equações de diversos autores, e a equação utilizada foi a de Peng-Robinson pura e com as constantes de Mathias-Copeman. O programa requer como dados de entrada para a estimativa dos parâmetros temperatura (K), pressão (bar), composição da fase líquida (x_i) e da fase vapor (y_i). Os diversos dados dos sistemas que continham os mesmos componentes foram agrupados para facilitar a estimação dos parâmetros. O programa fornece, o parâmetro K_{ij} , o desvio de P e y_i . Foram realizadas as estimativas dos parâmetros K_{ij} para 35 tipos de sistemas de dados de equilíbrio líquido-vapor utilizando-se as variações na escolha dos diferentes autores nas equações de estados disponíveis. Os resultados obtidos foram considerados bastante satisfatórios no que se diz respeito a qualidade dos parâmetros K_{ij} , tornando assim possível, a predição do comportamento do poço a altas pressões.

Alem disso, aqui serão demonstrados os resultados obtidos durante a vigência da bolsa de estudos, através da Agência Nacional do Petróleo - ANP, como participações em congressos, cursos, trabalhos apresentados e estágio supervisionado realizado na empresa *Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS*, no período de 16 de Agosto de 2001 a 28 de Fevereiro de 2002.

Abstract

Here we will describe activities developed of the project in the theme of “Equilibrium Liquid-Vapor for Naftenics Systems Hydrocarbons”, during the period of March 2000 to February 2002. This project consists, basically, of a work theoretical-computation, where a team developed a collection of data, so much in the laboratory, as in the literature, thermodynamic tests and estimative of binary parameters (K_{ij}), for the state equations of the simulators. These parameters estimative is important, because is possible to predict the well behavior due high discharges pressures. Before the collected data of cycloalkanes systems (composed typical found in the petroleum regional, called naftenic) with cycloalkanes and alkanes in low pressures, we can calculate the K_{ij} parameters. We looked for to study the thermodynamic properties, i.e., balance of phases, of the present compositions in the raw petroleum, as cycloalkanes, alkanes, alkenes and ramified alkanes, seeking to describe these properties better in reservoirs conditions. The data collection of the balance liquid-vapor was accomplished in the database DDB (Dortmund Dates Base)-2000, where was possible to collect several data systems. After the data consistence test, which uses the equation of Gibbs-Duhem, was verified which systems will be used in the parameters estimation. The program used for the k_{ij} parameters estimation was KIJPOLY.EXE, where the same uses several authors' equations, and the used equation was the one of Peng-Robinson pure and with the constants of Mathias-Copeman. The program requests as entrance data for the estimate of the parameters temperature (K), pressure (bar), the liquid phase (x_i) and of the phase vapor (y_i) composition. The several data of the systems that contained the same components were grouped to facilitate the parameters estimation. The program supplies, the parameter K_{ij} , the deviation of P and y_i . The K_{ij} parameters estimations were accomplished for 35 types of data systems of balance liquid-vapor being used variations in the different authors choice in the available states equations. The obtained results were considered quite satisfactory in respect the quality of the K_{ij} parameters, turning like this possible, the prediction of the well behavior in high discharges pressures.

Besides, here the results will be demonstrated obtained during the scholarship validity, through the National Agency of the Petroleum - ANP, as participations in congress, courses, presented works and supervised apprenticeship accomplished in the company Petróleo Brasileiro S.A.–PETROBRÁS, in the period of August 16, 2001 to February 28, 2002.

Agradecimentos

Aos meus pais, Geraldo e Luzimar, pelas palavras de incentivo e apoio dado durante estes longos anos. Aos meus irmãos, Jader, Joyce e Marcelo, pelo apoio, amizade e pelas horas de diversão, apesar de não estar totalmente envolvidos, sem vocês tudo não seria nada. Aos Pais de Carol, João e Cléa, que me ajudaram muito durante estes últimos anos.

A Minha Dalzinha, que mudou completamente o rumo de minha vida e me fez acreditar que eu também era capaz de realizar meus sonhos, me ajudou nos momentos felizes e também nas horas difíceis, compartilhou sua vida comigo e me fez crescer junto com você. Você é que é a responsável por eu ter chegado onde eu cheguei, por isso tudo que eu te amo.

Aos meus grandes amigos Marcílio, Douglas, Wendell, Dine, Ronaldo, Nildo, Kelson, Edmilson, Ivanaldo, Wellington, Adriana, Harlen, Clayton, Claudio, Jean, Sara, Humberto, Ana Karla, Valeska, Ênio, Lucilo, Marcus, Rodrigo e muitos outros que passaram durante estes cinco anos, pelo apoio e pelas horas infinitas de alegria juntos.

Ao meu orientador, Osvaldo Chiavonne Filho, por toda orientação e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho e aos conselhos profissionais e pessoais. Ao coordenador do PRH – 14, Afonso Avelino Dantas, por toda a ajuda, conselhos, e sinceridade, durante estes anos de bolsista ANP.

A ANP pela cooperação aos estudos realizados neste projeto.

Em especial, ao professor Pannir Selvam por todo apoio durante todo curso de graduação e pela amizade de todos estes anos.

Aos professores Josete, Tarcilio, Edson, Elisa, Bosco pelas horas de aprendizado e companheirismo, aos professores Eduardo Lins e Lair que dedicaram seu tempo na coordenação nos auxiliando.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract.....	ii
Agradecimentos	iii
1. Introdução geral	2
1.1 - Justificativa	2
1.2 - Objetivos.....	3
2. Aspectos teóricos.....	5
2.1 - Hidrocarbonetos.....	5
2.2 – Equilíbrio de fases	7
2.3 - Teste de consistência de Gibbs-Duhem	7
2.3.1 - Equação de Gibbs-Duhem	9
2.3.2 - Coeficiente de atividade experimental	9
2.3.3 - Teste de consistência	9
2.4 - A fugacidade de espécies das mistura gasosas, líquidas e sólidas.....	11
2.4.1 - Gases ou Misturas Gasosas	11
2.5 - Equilíbrio de fase em reservatórios não produtores.....	15
2.6 - Uma maneira de determinar a fase de equilíbrio	16
3. Metodologia.....	19
3.1. Coleta de dados experimentais na literatura	19
3.2. Teste de consistência dos dados coletados	19
3.3. Estimativa parâmetros binários utilizando Equações de Estado conhecidas;.....	19
3.4. Estimativa de parâmetros binários utilizando Equações de Estado conhecidas com o auxílio das constantes de Mathias-Copeman;	20
4. Resultados	20
4.1. Coleta de dados experimentais na literatura: Periódicos (WEB) e DDB (Dortmund Data Bank);	20
4.2. Teste de consistência dos dados coletados;	20
4.3. Parâmetros Binários (K_{ij}).....	21
4.4. Envelope de Fases	23
Caso 1: Envelope para PENTANO x CICLOHEXANO.....	24
5. Conclusões.....	28

6. Bibliografia.....	28
ANEXO 1 - Manuais e Exemplos	29
ANEXO 2 - Histórico Escolar	53
ANEXO 3 - Estágio curricular	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo de parafinas normais.....	5
Figura 2. Exemplo de parafinas ramificadas.	6
Figura 3. Exemplo de hidrocarbonetos naftênicos.	6
Figura 4. Exemplo de hidrocarbonetos insaturados.....	6
Figura 5. Exemplo de hidrocarbonetos aromáticos.	7
Figura 6. Diagrama esquemático de produção para determinar se um reservatório de gás está em equilíbrio com um reservatório líquido.....	15
Figura 7. Comparação da constante de equilíbrio experimental e calculada para cada componente.	17
Figura 8 - Envelope Pentano x Ciclohexano	26

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros binários obtidos após a revisão de dados.....	21
Tabela 2 - Dados do envelope de fases para Pentano x Ciclohexano.....	24

CAPÍTULO 1:

INTRODUÇÃO GERAL

1. Introdução geral

O conhecimento preciso das propriedades termodinâmicas em excesso para misturas é essencial para o projeto de equipamentos de produção química, tais como destilação, extração ou torres de absorção, Huang (1970). O requerimento de um modelo para prever tais propriedades de misturas na simulação de processos químicos associou-se com especial atenção a energia livre de Gibbs em excesso, GE. Nos sistemas binários predominam a relação dos valores médios de equilíbrio na fase líquido-vapor, devido a sua facilidade de comparação.

O cálculo das propriedades na fase líquido-vapor de um sistema com três ou mais componentes relacionam-se com os cálculos utilizados no sistema binário. Para calcular a relação de equilíbrio na fase líquido-vapor do sistema de multicomponentes precisamente, é necessária a combinação com sistemas binários para os quais os valores são conhecidos.

Aqui, utilizou-se equação de Peng-Robinson para o cálculo dos parâmetros binários desta equação associados a sistemas naftênicos. O projeto consiste basicamente de um trabalho teórico-computacional, onde uma equipe desenvolveu coletas de dados de equilíbrio, teste de consistência termodinâmica dos dados e estimativa de parâmetros binários, ternários e quaternários para as Equações de Estado dos simuladores.

A coleta dados visa obter sistemas do petróleo naftênico, onde há a predominância de hidrocarbonetos cíclicos, como por exemplo, cicloalcanos. Para determinar os parâmetros binários (k_{ij}) utilizaram-se sistemas binários contendo estes compostos cíclicos com diversos outros compostos presentes no óleo cru. Além disso, pretende-se determinar dados experimentais do tipo PTxy para estes sistemas, utilizando simuladores, e desenvolver e aplicar modelos.

Os parâmetros obtidos nos permitem a prever o comportamento de Equilíbrio Líquido-Vapor entre as fases do reservatório a altas pressões e assim prever o seu comportamento com mais precisão.

1.1 - Justificativa

Este projeto visa estudar as propriedades termodinâmicas para sistemas naftênicos, i.e., equilíbrio de fases dos compostos presentes no mesmo, como por exemplo, os cicloalcanos. Este estudo visa descrever melhor estas propriedades termodinâmicas dos

sistemas nas condições dos reservatórios e, além disso, prever o comportamento destes sistemas a altas pressões.

Uma parte do petróleo é classificada como naftênica, essa classificação justifica realização deste projeto. O petróleo de naftênico é abundante no petróleo cru, tendo como principais componentes os hidrocarbonetos cíclicos, alguns de seus componentes o, ciclohexano, cicloheptano e ciclooctano e etc. Estes predominam na maioria dos gasóleos e dos óleos lubrificantes de todos tipos de petróleo.

1.2 - Objetivos

O objetivo deste projeto é obter parâmetros de interação binária, chamados de k_{ij} utilizando sistemas binários do petróleo naftênico em Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) para serem utilizados pelos profissionais da área de processos, em simuladores comerciais, proporcionando maior segurança nos dados obtidos.

Estes parâmetros serão testados e comparados através da geração de envelopes de fases em equilíbrio líquido vapor utilizando as Equações de Estado (EDE's) cúbicas, os quais nos permitirão fazer comparações entre sistemas simulados que utilizam o parâmetro ou não.

CAPÍTULO 2:

ASPÉCTOS TEÓRICOS

2. Aspectos teóricos

2.1 - Hidrocarbonetos

Os Hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por átomos de carbono e hidrogênio. Podem ser classificados de acordo com sua estrutura como saturados, insaturados e aromáticos. Os Hidrocarbonetos saturados, também são denominados de alcanos ou parafinas, são aqueles cujos átomos de carbono são unidos somente por ligações simples e ao maior número possível de átomos de hidrogênio, constituindo cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, interligadas ou não. Os hidrocarbonetos insaturados, também denominados de olefinas, apresentam pelo menos uma dupla ou tripla ligação entre carbonos. Os hidrocarbonetos aromáticos, também chamados de arenos, apresentam pelo menos um anel de benzeno na sua estrutura.

a) Hidrocarbonetos parafínicos normais

São os hidrocarbonetos chamados de alcanos, tendo como composto mais simples o metano. Apresentam também uma cadeia linear.

Figura 1. Exemplo de parafinas normais.

b) Hidrocarbonetos parafínicos ramificados

São aqueles hidrocarbonetos que apresentam ramificações em um ou mais átomos de carbono. Podem ser chamados de isoparafinas ou isoalcanos e têm a mesma fórmula dos alcanos.

Figura 2. Exemplo de parafinas ramificadas.

c) Hidrocarbonetos parafínicos cíclicos (**naftênicos**)

São hidrocarbonetos parafínicos que podem se apresentar em forma de anéis. Podem apresentar radicais parafínicos normais ou ramificados ligados ao anel ou outro hidrocarboneto cíclico. Na indústria do petróleo são mais conhecidos como naftênicos.

Figura 3. Exemplo de hidrocarbonetos naftênicos.

d) Hidrocarbonetos insaturados (olefinas)

São os hidrocarbonetos dos quais são mais comuns os alcenos e alcinos. Dependendo do número de ligações são conhecidos como diolefinas, triolefinas, etc. Os hidrocarbonetos insaturados constituem um grupo extremamente reativo. Embora sejam biologicamente metabolizados em grande quantidade e dificilmente preservados na natureza.

Figura 4. Exemplo de hidrocarbonetos insaturados.

e) Hidrocarbonetos aromáticos

São constituídos por ligações duplas e simples que se alternam em anéis com seis átomos de carbono. O composto mais simples é o benzeno. Ao contrário dos compostos insaturados, o benzeno tem uma estabilidade boa e, devido ao seu odor, todos os compostos que o contêm são chamados de aromáticos.

Figura 5. Exemplo de hidrocarbonetos aromáticos.

2.2 – Equilíbrio de fases

O conceito de equilíbrio está em uma condição estática, ou seja, que haja a ausência de modificações. Além desta ausência não se deve haver alterações nas escalas macroscópicas. Assim, o sistema em equilíbrio é descrito como aquele que há equilíbrio completo entre as todas as forças.

2.3 - Teste de consistência de Gibbs-Duhem

A análise dos dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) coletados da literatura e até do nosso laboratório para fins de formação de uma base de dados é realizada a partir de um teste de consistência, baseado na equação de Gibbs-Duhem. Este teste é realizado com o intuito de verificar a qualidade dos dados coletados.

Para qualquer propriedade extensiva M^t , como G^t e (G^E/RT) , podemos escrever:

$$M^t = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_n) \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
dM^t &= \left(\frac{\partial M^t}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial M^t}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \sum \left(\frac{\partial M^t}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \\
dM^t &= \left(\frac{\partial M^t}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial M^t}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \sum m_i dn_i
\end{aligned} \tag{2}$$

Onde m_i é a propriedade molar correspondente a M .

Para $M^t = (G^E/RT)^t$, substituindo na Equação (2), temos,

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nh^E}{RT^2} dT + \sum_i \ln \gamma_i dn_i \tag{3}$$

Para 1 mol de uma mistura binária, a Equação (3) se torna em:

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \frac{V^E}{RT} dP - \frac{h^E}{RT^2} dT + (\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2) dx_1 \tag{4}$$

Ao mesmo tempo sabemos que:

$$G^E/RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \tag{5}$$

Resolvendo as Equações (4) e (5) para $\ln \gamma_1$ e $\ln \gamma_2$, encontramos as equações a seguir:

$$\ln \gamma_1 = \frac{G^E}{RT} + x_2 \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial x_1} \right)_\zeta + x_2 \cdot \frac{h^E}{RT^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_\zeta - x_2 \cdot \frac{V^E}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_\zeta \tag{6}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{G^E}{RT} - x_1 \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial x_1} \right)_\zeta + x_1 \cdot \frac{h^E}{RT^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_\zeta + x_1 \cdot \frac{V^E}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_\zeta \tag{7}$$

O termo subscrito ζ foi adicionado às equações para indicar, que estamos interessados nos problemas de equilíbrio de fase, e conseqüentemente as derivativas devem ser calculadas ao longo do limite das fases.

2.3.1 - Equação de Gibbs-Duhem

Para $M = G^E/RT$, podemos escrever a equação de Gibbs-Duhem da seguinte maneira:

$$\frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nh^E}{RT^2} dT = \sum_i x_i d \ln \gamma_i \quad (8)$$

2.3.2 - Coeficiente de atividade experimental

Das medidas de P , T , x_1 e y_1 podemos calcular o coeficiente de atividade da seguinte Equação:

$$Y_i = \frac{\gamma_i \hat{\phi}_i^V P}{x_i P_i^S \phi_i^S POY_i} \quad (9)$$

Onde:

$\hat{\phi}_i^V$: Coeficiente de fugacidade do componente i na mistura, fase vapor avaliado por uma equação de estado em função de P , T , y ;

ϕ_i^S : Coeficiente de fugacidade vapor puro saturado para o componente i na pressão de saturação P_i^S . ϕ_i^S é calculado a partir de uma equação de estado em função de P_i^S e T ;

POY_i : Correção de Poynting = $\exp \int_{P_i^S}^P \frac{V_i}{RT} dP$. Correção da pressão sobre a

fugacidade do componente i líquido. Utiliza volume molar do componente i V_i e pode freqüentemente ser considerado constante. Normalmente pode-se desprezar POY_i (isto é, $POY_i \approx 1,0$) para baixas pressões e condições remotas da crítica.

2.3.3 - Teste de consistência

Se medirmos P , T , x_1 e y_1 para uma mistura binária informação suficiente para estimar os parâmetros em um modelo de G^E . A regra das fases de Gibbs nos dará dois graus de liberdade para um sistema com dois componentes e duas fases. Isto significa, por exemplo, que podemos calcular y_1 e P a partir de x_1 e T se tivermos um modelo com os parâmetros

fornechos. Isso também significa que podemos usar x_1 , P e T para estimar parâmetros em um modelo e então calcular y_1 . Assim o valor de y_1 pode ser calculado e então comparado com o valor experimental de y_1 . Se a comparação for aceitável podemos dizer que os dados são consistentes. Outras combinações de x_1 , y_1 , P e T são possíveis e serão demonstradas a seguir.

Método de Baker

Para medidas isotérmicas e desprezando V^E/RT , das Equações (6) e (7) temos:

$$\gamma_1 = \exp \left[\frac{G^E}{RT} + x_2 \frac{d(G^E / RT)}{dx_1} \right] \quad (10)$$

$$\gamma_2 = \exp \left[\frac{G^E}{RT} - x_1 \frac{d(G^E / RT)}{dx_1} \right] \quad (11)$$

Para a pressão podemos escrever:

$$P = \frac{x_1 P_1 \phi_1^S POY_1}{\phi_1^V} \gamma_1 + \frac{x_2 P_2 \phi_2^S POY_2}{\phi_2^V} \gamma_2 \quad (12)$$

O procedimento do método de Baker é descrito logo abaixo:

1. Escolher uma expressão para G^E/RT e derivar a expressão em função de Y_1 e Y_2 como nas Equações (10) e (11);
2. Calcular P_i^S , ϕ_i^S e POY_i correspondentes a P e T experimentais;
3. Calcular ϕ_i^V correspondente aos valores experimentais de T , P e y_i ;
4. Estimar parâmetros em G^E/RT para minimizar $\Sigma (P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}})$, onde a soma tem que ser maior que todos os pontos de dados;
5. Calcular $y_i = \frac{x_i \gamma_i \phi_i^S P_i^S POY_i}{P \phi_i^V}$

6. Recalcular $\hat{\phi}_i^V$ com novos valores de P_{calc} e y_i , voltar ao passo 4 e continuar até convergir.

Agora temos uma série de y_i calculados, os quais podem ser comparados com os valores experimentais.

Se $|\Delta y| < 0,01$, podemos dizer que os dados são consistentes.

$P, x, T \rightarrow T$

É importante lembrar que usamos o mesmo procedimento para dados isobáricos apesar de $h^E \neq 0$.

Para uma finalidade geral, aplicamos as polinomiais de Legendre para G^E/RT .

$$\frac{G^E}{RT} = x_1(1-x_1) \sum_k a_k L_k(x_1) \quad k = 0, 1, 2, \dots, n \quad (12)$$

$$L_0(x_1) = 1, L_1(x_1) = 2x_1 - 1 \quad (13)$$

$$L_k(x_1) = \frac{1}{k} [(2k-1)(2x_1-1)L_{k-1}(x_1) - (k-1)L_{k-2}(x_1)] \quad (14)$$

2.4 - A fugacidade de espécies das mistura gasosas, líquidas e sólidas

A função de fugacidade é central ao cálculo de equilíbrio de fases. A seguir será demonstrado como calcular a fugacidade de espécies em misturas gasosas.

2.4.1 - Gases ou Misturas Gasosas

Vários métodos são usados para calcular a fugacidade de algumas espécies em uma mistura gasosa. O método mais aproximado está baseado na observação que algumas misturas gasosas seguem a lei de Amagat; ou seja,

$$V(T, P, N_1, N_2, \dots) = \sum_{i=1}^{\zeta} N_i \underline{V}_i(T, P) \quad (15)$$

O qual, se multiplicado por P/NRT , pode ser reescrita como;

$$Z(T, P, Y_1 Y_2, \dots) = \sum_{i=1}^{\zeta} y_i Z_i(T, P) \quad (16)$$

Aqui $Z = PV/NRT$ é compressibilidade da mistura, Z_i é a compressibilidade do componente puro i , e $y_i = N_i/N$ é a fração molar das espécies i .

A compressibilidade da mistura é quase uma função linear da fração molar a baixas pressões, de forma que a Equação (16) está aproximadamente satisfeita a estas condições, mas falha na região de pressão de intermediária. No entanto, se nós aceitarmos a Equação (16) como sendo uma aproximação razoável na região de pressão inteira, temos então, da Equação (15) e a definição do volume parcial molar, que $\bar{V}_i(T, P, x) = \underline{V}_i(T, P)$

$$\bar{f}_i^V(T, P, y_i) = y_i f_i^V(T, P) \quad (17)$$

Este resultado relaciona a fugacidade das espécies em uma mistura gasosa para sua fração molar e a fugacidade do componente puro gasoso à mesma temperatura e pressão, é conhecida como a regra Lewis-Randall.

Um modo mais preciso para se calcular a fugacidade das espécies em uma mistura gasosa é começar com a Equação (18),

$$\ln \frac{\bar{f}_i^V(T, P, y_i)}{y_i P} = \frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^{V=Z^V RT/P} \left[\frac{RT}{\underline{V}} - N \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \right] \cdot d\underline{V} - \ln Z^V \quad (18)$$

E usar uma equação de estado apropriada. A baixas pressões, a equação de estado do virial truncada no segundo termo normalmente se aplica:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_{mix}(T, y_i)}{\underline{V}} = Z_{mix} \quad (19)$$

Pode ser usado isto em dados para o coeficiente de mistura do virial como uma função de composição disponível. De estatísticas mecânicas sabemos que,

$$B_{mix}(T, y_i) = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}(T) \quad (20)$$

Onde cada $B_{ij}(T)$ é uma função da temperatura. Usando as Equações (19) e (20) em Equação (18) nos dá:

$$\ln \frac{\bar{f}_i^V(T, P, y_i)}{y_i P} = \frac{2}{\underline{V}} \sum_j y_j B_{ij}(T) - \ln Z_{mix} = \frac{2P}{Z_{mix} RT} \sum_j y_j B_{ij}(T) - \ln Z_{mix} \quad (21)$$

onde

$$Z_{mix} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4B_{mix}P}{RT}} \right) \quad (22)$$

A pressões mais altas, Equação (18) ainda pode ser usada para computar a fugacidade das espécies em uma mistura gasosa, mas devem ser usadas equações de estado mais precisas. Por exemplo, podemos usar a equação de estado de Peng-Robinson.

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a(T)}{\underline{V}(\underline{V} + b) + b(\underline{V} - b)} \quad (23)$$

Onde os parâmetros a e b são agora para a mistura. Para obter estes parâmetros de mistura começamos com os parâmetros a e b para os componentes puros obtidos de quaisquer dados de componentes puros ou as correlações generalizadas e então usamos as seguintes regras de mistura.

$$a = \sum_{i=1}^{\xi} \sum_{j=1}^{\xi} y_i y_j a_{ij} \quad (24)$$

$$b = \sum_{i=1}^{\zeta} y_i b_i \quad (25)$$

Onde a_{ii} e b_i e os parâmetros para o componente puro i , e

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) = a_{ji} \quad (26)$$

Aqui o novo parâmetro k_{ij} , conhecido como o parâmetro de interação binária, foi introduzido para obter um melhor arranjo nos cálculos, em mistura, das Equações de Estado. Este parâmetro é encontrado ajustando-se a equação de estado para dados de mistura (normalmente dados de equilíbrio líquido-vapor).

Como resultado da dependência da fração molar dos parâmetros da equação de estado, a pressão é uma função da fração molar ou, alternativamente, o número de moles de cada espécie presente. Avaliando a derivada $(\partial P / \partial N_i)_{T,V,N_{i \neq j}}$ que aparece na Equação (18), usando os rendimentos da Equação de Estado de Peng-Robinson,

$$\begin{aligned} \ln \frac{\bar{f}_i^v(T, P, y_i)}{y_i P} &= \frac{b_i}{b} (Z^v - 1) - \ln \left(Z^v - \frac{bP}{RT} \right) \\ &- \frac{a}{2\sqrt{2} b RT} \left[\frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left[\frac{Z^v + (\sqrt{2} + 1) \frac{bP}{RT}}{Z^v - (\sqrt{2} - 1) \frac{bP}{RT}} \right] \\ &= \frac{B_i}{B} (Z^v - 1) - \ln(Z^v - B) \\ &- \frac{A}{2\sqrt{2} B} \left[\frac{2 \sum_j y_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B} \right] \ln \left[\frac{Z^v + (\sqrt{2} + 1) B}{Z^v - (\sqrt{2} - 1) B} \right] \end{aligned} \quad (27)$$

Onde, novamente, $A = aP/(RT)^2$; $B = bP/RT$, e o $\underline{V}$ foi usado para nos lembrar que o fator de compressibilidade da fase vapor é usado.

Para calcular a fugacidade de cada espécie em uma mistura gasosa usando a Equação (27) para valores específicos de T , P , e fração molar de todo os componentes de $y_1, y_2, \dots, y_{\zeta}$, o procedimento seguinte é usado:

Obter os parâmetros a_{ii} e b_i , para cada componente da mistura ou das correlações generalizadas ou, se necessário, dados de componente de puros.

Computar os parâmetros a e b para a mistura usando as regras de mistura das Equações (24) e (25) (se o valor para qualquer parâmetro de interação binário, k_{ij} , não está disponível, usamos um valor semelhante para misturas ou assumimos que é igual a zero).

Resolver a equação de estado cúbica para a compressibilidade do vapor, Z^V .

Use este valor de Z^V computar a fugacidade de vapor para cada espécie que usando as Equações (24) e (25) repetidamente para $i = 1, 2, \dots, \zeta$, onde ζ é o número de componentes.

Calcula-se o coeficiente de fugacidade $\hat{\phi}_i^V(\hat{f}_i^V / y_i P)$ que expressa o afastamento da idealidade.

2.5 - Equilíbrio de fase em reservatórios não produtores

Existem muitas maneiras de testar se as fases são líquidas ou gasosas em reservatórios para serem considerados no equilíbrio termodinâmico. Uma dessas maneiras é caracterizar um exemplo de fase gasosa no reservatório, e efetuar o cálculo flash sob o ponto de orvalho (mostrado na figura abaixo). A composição calculada do líquido formado por um pequeno decaimento na pressão pode então ser comparado com a composição experimental da fase óleo. Se houver uma boa relação entre as duas composições, assim as duas fases estão em equilíbrio termodinâmico.

Figura 6. Diagrama esquemático de produção para determinar se um reservatório de gás está em equilíbrio com um reservatório líquido.

2.6 - Uma maneira de determinar a fase de equilíbrio

O critério para um equilíbrio termodinâmico em um sistema fechado de temperatura uniforme, T , e pressão, P . A fugacidade para cada componente em cada fase se igualam. A fugacidade do componente i na fase de líquida, f_i^L , é igual a fugacidade do componente i na fase de vapor, f_i^V . O coeficiente de fugacidade do componente i , ϕ_i , is introduzido, e a condição de equilíbrio se torna, $x_i \phi_i^L P^L = y_i \phi_i^V P^V$, para todo componente i . Onde x_i e y_i são frações molares nas fases de líquido e vapor, respectivamente. P^L e P^V são pressões nas duas fases. O coeficiente de fugacidade é calculado com as ALS EOS. Assume-se que as pressões na fase líquida e na fase gasosa são iguais, i.e. P^L e P^V e a constante de equilíbrio, K_i , são introduzidas.

$$K_i^{\text{exp}} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} = K_i^{\text{calc}}, \quad \text{para todos componentes } i, \quad (28)$$

A produção é mostrada na figura abaixo. Um exemplo de gás é selecionado, caracterizado, e o coeficiente de fugacidade poderá ser calculado para cada componente na fase de vapor para a pressão inicial do reservatório, P_i , e temperatura do reservatório, T_{res} . A fase óleo-óleo tem o mesmo procedimento. O coeficiente de fugacidade depende da equação de estado, temperatura, pressão e composição. A parte direita da equação, é calculado a constante de equilíbrio, a qual depende da temperatura, pressão e composição. A parte esquerda da equação representa a constante de equilíbrio experimental, a qual depende de dados experimentais e para a fração repete-se o mesmo procedimento. Se a equação é obedecida, a fase gasosa e a fase óleo estão em equilíbrio.

Figura 7. Comparação da constante de equilíbrio experimental e calculada para cada componente.

CAPÍTULO 3:

METODOLOGIA E

RESULTADOS

3. Metodologia

3.1. Coleta de dados experimentais na literatura

A coleta de dados termodinâmicos em sistemas naftênicos foi realizada no programa DDB (Dortmund Data Base) e o site: *www.webofscience.fapesp.br*, onde procurou-se dados de sistemas bifásicos como, Cicloalcanos + Cicloalcanos e Cicloalcanos + Alcanos. Os sistemas coletados devem conter dados completos para a realização da simulação, ou seja, devem conter as propriedades de Pressão, Temperatura, composição da fase líquida e gasosa.

Uma tabela contendo todos os dados coletados, incluindo a bibliografia está na seção de anexos, na tabela 3.

3.2. Teste de consistência dos dados coletados

Na etapa de seleção dos sistemas, definem-se quais sistemas poderão ser usados como dados de entrada no teste de consistência. O teste foi realizado em duas etapas. 1) usando dados isotérmicos, 2) usando dados isobáricos. Para dados isotérmicos, os dados de entrada são constituídos de uma temperatura constante e uma relação de dados entre P , x_1 e y_1 . De maneira similar utiliza-se os dados isobáricos, substituindo apenas P e T , onde P é constante e T é relacionado com x_1 e y_1 .

O programa utilizado para o teste de consistência foi o CONSIST e seus procedimentos para o teste de consistência são demonstrados a seguir. O manual utilizado pelo programa se encontra na seção anexo 1, juntamente com um exemplo de arquivo de entrada utilizado pelo programa.

3.3. Estimativa parâmetros binários utilizando Equações de Estado conhecidas;

Para a obtenção dos parâmetros Kij, foi utilizado o programa KIJPOLY.exe. Este disponibiliza a utilização de uma série de equações de estado na geração dos parâmetros

binários. A equação escolhida neste projeto foi a equação de Peng-Robinson, por ser a que melhor representa um sistema binário.

O programa exige como dados de entrada, as propriedades PT_{xy} , possibilitando assim, a estimativa dos parâmetros k_{ij} . Também como resultados o programa calcula o erro de cálculo da simulação em relação aos dados experimentais.

O manual utilizado pelo programa se encontra na seção anexo 1, juntamente com um exemplo de arquivo de entrada e de saída gerado pelo programa.

3.4. Estimativa de parâmetros binários utilizando Equações de Estado conhecidas com o auxílio das constantes de Mathias-Copeman;

As constantes de Mathias-Copeman são introduzidas nos dados de entrada do programa para que os dados representem o sistema com uma maior confiabilidade. Estas constantes diminuem a distância entre dados experimentais e os dados observados nas simulações. A lista que contém as constantes está disponível para visualização no anexo 1.

4. Resultados

4.1. Coleta de dados experimentais na literatura: Periódicos (WEB) e DDB (Dortmund Data Bank);

Foram coletados mais de 70 sistemas binários de pertencentes a categoria dos hidrocarbonetos naftênicos. Após uma criteriosa seleção dos sistemas coletados, foram escolhidos 32 sistemas, os quais continham todos os dados necessários para a determinação dos parâmetros k_{ij} .

4.2. Teste de consistência dos dados coletados;

O teste consistência foi realizado no programa CONSIST. Todos os sistemas coletados em primeiro plano foram considerados consistentes. A maioria dos dados coletada já continha

este teste e somente os sistemas ditos consistentes foram coletados para a determinação dos parâmetros.

4.3. Parâmetros Binários (K_{ij})

Para a finalização dos parâmetros obtidos, foi preciso uma revisão dos dados que foram utilizados para a geração do mesmo (pressão crítica, temperatura, constantes de Mathias-Copeman e etc.). Utilizando dados revisados e fazendo novas simulações foi possível chegar a dados mais confiáveis, os quais são mostrados na tabela 1. As equações representadas por 3 e 41, são as nomenclaturas utilizadas pelo programa a fim de resolver a simulação. São elas respectivamente, Peng-Robinson e Peng-Robinson auxiliada pelas constantes de Mathias-Copeman.

Tabela 1 - Parâmetros binários obtidos após a revisão de dados.

Sistemas	nº de pto	Equação	K_{12}	Delta P (%)	Delta Y
Pentano + Ciclohexano	30	3	-0,00021	0,31	0,0080
		41	0,00074	0,22	0,0035
Hexano + Ciclohexano	111	3	-0,00647	1,02	0,0088
		41	-0,00434	0,54	0,0024
Ciclohexano + Heptano	186	3	-0,01432	1,74	0,0074
		41	-0,00492	0,55	0,0024
Octano + Ciclohexano	30	3	-0,01485	0,23	0,0020
		41	-0,01448	0,17	0,0022
Heptano + Dodecano	17	3	-0,00154	4,28	0,0214
		41	-0,00171	4,20	0,0213
Pentano + Dodecano	19	3	-0,07905	13,77	0,0331
		41	-0,07900	13,91	0,0328
Heptano + Metilciclohexano	63	3	-0,03047	11,71	0,0170
		41	-0,03734	11,44	0,0213
2,2,4-Trimetilpentano + Metilciclohexano	24	3	0,00746	2,04	0,0116
		41	-0,00011	1,54	0,0061
Heptano + Octano	14	3	0,00307	0,82	0,0104

		41	0,00764	0,57	0,0050
Heptano + 2,2,4-Trimetilpentano	14	3	0,00113	0,11	0,0024
		41	0,00089	0,10	0,0025
Octano + Etilciclohexano	45	3	-0,01692	2,41	0,0354
		41	-0,00362	0,58	0,0242
Hexano + Octano	12	3	-0,00475	1,45	0,0052
		41	-0,00505	0,40	0,00335
3-Metilpentano + Octano	55	3	-0,05839	1,57	0,00689
		41	0,00626	0,70	0,00285
2,4-Dimetilpentano + Octano	60	3	0,00163	1,34	0,0115
		41	0,00671	0,92	0,0058
Ciclohexano + 2,2,4-Trimetilpentano	30	3	-0,01716	0,77	0,0054
		41	-0,01235	0,12	0,0025
Metilciclopentano + Ciclohexano	5	3	0,00207	1,21	0,0052
		41	0,00374	1,01	0,0032
Hexano + Metilciclopentano	53	3	0,00013	1,145	0,0024
		41	-0,00590	1,088	0,0044
Pentano + Metilciclopentano	46	3	0,00389	0,66	0,0072
		41	0,00386	0,64	0,0095
Ciclohexano + Metilciclopentano	9	3	-0,00120	0,15	0,0054
		41	0,00352	0,79	0,0064
Heptano + Metilciclohexano	27	3	0,00038	0,791	0,00702
		41	-0,00271	0,16	0,00203
Ciclohexano + Metilciclohexano	23	3	-0,00311	2,01	0,01902
		41	-0,00309	1,31	0,01579
Tetraclorometano + Metilciclohexano	18	3	0,01004	0,69	0,01202
		41	**		
Hexano + Metilciclohexano	35	3	0,00521	0,73	0,00764
		41	-0,00015	0,31	0,00349
Pentano + Metilciclohexano	49	3	0,00675	1,70	0,00711
		41	0,00313	1,27	0,00499
2,4-Dimetilpentano + Metilciclohexano	18	3	0,00857	0,75	0,00438
		41	0,00442	0,55	0,00269

Tetraclorometano + Ciclohexano	119	3	0,07477	12,72	0,14348
		41	**		
Ciclohexano + Ciclohexeno	16	3	0,00026	0,22	0,00741
		41	0,00001	0,15	0,00675
Ciclohexano + 2,2,4- Trimetilpentano	32	3	-0,01616	0,68	0,00419
		41	-0,01236	0,11	0,00251
Ciclohexano + 1-Octeno	12	3	-0,00873	0,69	0,00235
		41	-0,00306	0,34	0,00213
Ciclopentano + Tetraclorometano	33	3	0,00094	0,87	0,00477
		41	**		
Ciclopenteno + Ciclopentano	11	3	-0,10372	19,86	0,07318
		41	0,00514	0,24	0,00117
Ciclopentadieno + Ciclopentano	11	3	0,01402	0,68	0,00355
		41	**		

** Não haviam constantes de Mathias-Copeman disponíveis para os compostos.

Após a realização da revisão dos dados e comparando-os com os inicialmente obtidos, observamos que os dados obtidos após a revisão apresentaram o desvio em P menor que os dados anteriores. Os desvios em y, que já eram de boa qualidade, ficaram ainda melhores.

Assim, com esses dados podemos dar início à geração dos envelopes de fases utilizando os parâmetros obtidos.

4.4. Envelope de Fases

Alguns envelopes de fases foram simulados para testar a eficiência dos parâmetros binários, usando um simulador X (o nome do simulador não pode ser citado devido à política da empresa), que gera como resultado envelopes de fases do tipo PT, para uma determinada fração dos componentes que tem de ser pré-definida. Aqui será apresentado apenas um exemplo.

Os dados foram simulados admitindo-se as seguintes suposições:

a) Corrente Padrão

$$F = 100 \text{ kmol/h}$$

$$T = 35^\circ\text{C}$$

$$P = 1 \text{ kgf/cm}^2$$

b) Envelope de Fases

$$P_{\text{inicial}} = 760 \text{ mmHg}$$

$$\Delta P = 40 \text{ mmHg}$$

$$N^\circ \text{ de Pontos} = 30$$

Os dados obtidos e seus gráficos são demonstrados logo a seguir.

Caso 1: Envelope para PENTANO x CICLOHEXANO

Tabela 2 - Dados do envelope de fases para Pentano x Ciclohexano.

Nº 01	Pentano + Ciclohexano			
	Pressão (mmHg)	Sem Kij Temp. (°C)	Com Kij Temp. (°C)	C/ Kij, Ctes Temp. (°C)
1	5810,92	138,30	138,00	137,90
2	6399,37	143,40	143,00	142,90
3	6987,81	148,00	147,60	147,50
4	7649,82	152,90	152,50	152,30
5	8385,37	157,60	157,20	157,10
6	9047,38	162,30	161,90	161,80
7	9856,49	166,90	166,40	166,30
8	10592,05	171,30	170,90	170,80
9	11401,17	175,70	175,20	175,10
10	12210,28	179,90	179,40	179,30
11	13019,40	183,90	183,50	183,30
12	13902,07	187,80	187,40	187,20
13	14711,18	191,60	191,10	191,00
14	15520,30	195,20	194,70	194,60
15	16402,97	198,60	198,20	198,00

16	17212,09	201,90	201,50	201,30
17	18021,20	205,00	204,60	204,50
18	18830,32	208,00	207,60	207,40
19	19565,87	210,80	210,40	210,20
20	20301,43	213,40	213,00	212,90
21	21036,99	215,90	215,50	215,40
22	21772,55	218,20	217,80	217,70
23	22434,56	220,40	220,00	219,90
24	23023,00	222,40	222,00	221,90
25	23611,45	224,30	223,90	223,80
26	24199,90	226,00	225,60	225,50
27	24714,79	227,60	227,20	227,10
28	25303,24	229,40	229,00	228,90
29	25965,24	231,30	230,90	230,80
30	26553,69	233,10	232,70	232,60
31	27142,13	234,70	234,30	234,20
32	27583,47	236,00	235,60	235,50
33	27951,25	237,00	236,60	236,50
34	28171,92	237,60	237,20	237,10
35	28392,59	238,10	237,70	237,60
36	28392,59	238,20	237,90	237,80
37	28466,14	238,40	238,00	237,90
38	28466,14	238,50	238,10	238,00
39	28539,70	238,50	238,10	238,00
40	29054,59	240,00	239,60	239,50

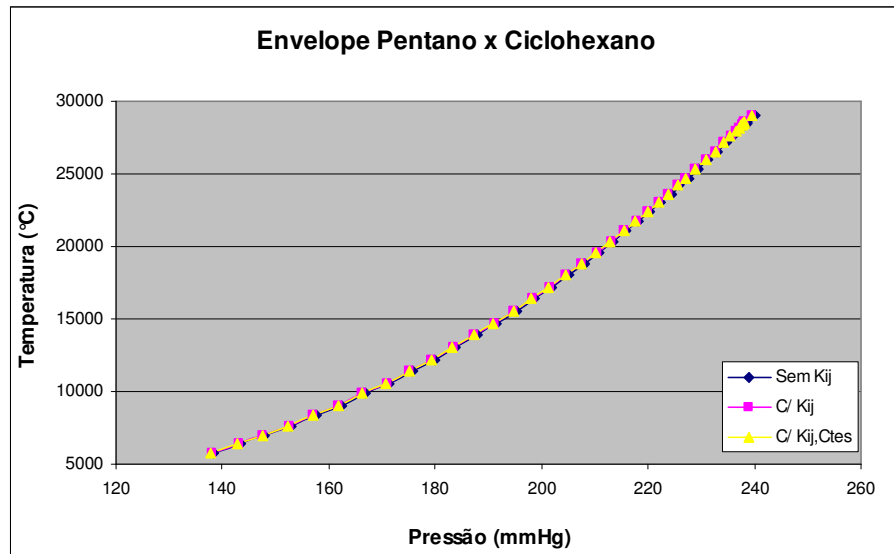


Figura 8 - Envelope Pentano x Ciclohexano

Note que neste caso as curvas quase não diferem umas das outras, indicando que não houve grandes diferenças entre as simulações que utilizavam o parâmetro ou não.

CAPÍTULO 3:

CONSIDERAÇÕES

FINAIS

5. Conclusões

As revisões dos dados utilizados na simulação dos parâmetros Kij foram de grande valia, pois os dados obtidos após a revisão se apresentaram desvios bem melhores que os valores originais, apresentando desvios bem menores.

Os resultados foram bastante satisfatórios e coerentes. A diferença nos resultados de cada parâmetro obtido ocorre devido ao uso das constantes de Mathias-Copeman demonstrada na utilização das equações 3 e 41 (nomenclatura do programa Kijpoly para a escolha das equações de estado com ou sem as constantes) pois a equação que utiliza os coeficientes gera resultados de melhor qualidade devido à correção feita na equação de Peng-Robinson.

Todos os parâmetros obtidos apresentaram baixos desvios, enfatizando assim a sua coerência. O programa utilizado para gerar os parâmetros foi bastante útil pois é capaz de gerar os parâmetros de forma simplificada e rápida.

6. Bibliografia

- GMEHLING, J, 1995. "*Dortmund Data Bank*". ELV, ELL, ESL, EGL, etc, DDBST Software & Separation Technology, Oldenburg, Alemanha.
- KNUDSEN, K., *Phase Equilibria and Transport of Multiphase Systems*, Danmarks Tekniske Højskole, 1992.
- SANDLER, S. I., *Chemical and Engineering thermodynamics*, Segunda edição, editora Wiley, 1989.
- SEGURA, H., et.al., Phase equilibria in the systems cyclohexane + 2,2,4-trimethylpentane and 1,1-dimethylethyl ether + cyclohexane + 2,2,4-trimethylpentane at 94.00 kPa, J. Chem. Eng. Data 2000, 45, 600-605.
- SHREVE, R.N., e BRINK, J.A.jr., *Industrias de Processos Químicos*, Editora Guanabara Dois, 4ª Edição, 1997.
- SMITH, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5th edition, 1996, McGraw-Hill.
- PETERS, C., *Equations of State*, 1st. edition, Elsevier, 2000.
- THOMAS, J. E., et all, *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, 1ª edição, 2001, Rio de Janeiro: Editora Interciência.

ANEXO 1 - Manuais e Exemplos

Tabela 3 - sistemas de dados termodinâmicos para sistemas naftênicos

Sistemas	nº de pontos	Temp. (°C)	Pressão (mmHg)	Autores
Pentano + Ciclohexano	30	80,750 - 36,050	760,00	MYERS H.S., PETROL.REFINER 36,175(1957)
Hexano + Ciclohexano	18	80,720 - 68,700	760,00	RIDGWAY K.,BUTLER P.A., J.CHEM.ENG.DATA 12(4),509(1967)
Hexano + Ciclohexano	7	70,00	580,00 - 756,20	SUSAREV M.P.,CHEN S.T., ZH.FIZ.KHIM. 37(8),938(1963)
Hexano + Ciclohexano	34	80,800 - 68,800	760,00	MYERS H.S., PETROL.REFINER 36,175(1957)
Hexano + Ciclohexano	16	35,00	150,39 - 229,27	OTT J.B.,MARSH K.N.,STOKES R.H.,J.CHEM.THERMODYN. 12,1139(1980)
Hexano + Ciclohexano	31	25,00	97,50 - 151,16	MARTIN M.L.,YOUINGS J.C., AUST.J.CHEM. 33,2133(1980)
Hexano + Ciclohexano	17	80600 - 68,640	757,56	JAN D.-S.,SHIAU H.-Y., TSAI F.-N., J.CHEM.ENG.DATA 39,438(1994)
Heptano + Ciclohexano	8	40,00	92,40 - 184,40	CRUETZEN J.L.,HAASE R.,SIEG L.,Z.NATURFORSCH. 5A,600(1950)
Heptano + Ciclohexano	7	60,00	208,20 - 388,90	CRUETZEN J.L.,HAASE R.,SIEG L., Z.NATURFORSCH. 5A,600(1950)
Heptano + Ciclohexano	19	98,430 - 80,750	760,00	SIEG L., CHEM.ING.TECH. 22(15),322(1950)
Heptano + Ciclohexano	15	98,420 - 80,740	760,00	BLACK C.,IND.ENG.CHEM. 51,211(1959)
Heptano + Ciclohexano	27	98,400 - 80,700	760,00	MYERS H.S., PETROL.REFINER 36,175(1957)
Heptano + Ciclohexano	11	25,00	50,850 - 91,980	YOUNG K.L.,MENTZER R.A.,GREENKORN R.A.,CHAO K.C.,J.CHEM.THERMODYN. 9,979(1977)
Heptano + Ciclohexano	11	25,00	47,980 - 95,030	KATAYAMA T.,SUNG E.K.,LIGHTFOOT E.N.,AICHE J. 11,924(1965)
Heptano + Ciclohexano	32	26,00	45,720 - 97,540	MARTIN M.L.,YOUINGS J.C., AUST.J.CHEM. 33,2133(1980)
Heptano + Ciclohexano	17	60,00	231,19 - 386,41	SAEZ C.,COMPOSTIZO A.,RUBIO R.G.,..., FLUID PHASE EQUILIB. 24,241(1985)
Heptano + Ciclohexano	15	25,00	45,740 - 97,820	SUN Y.,YEN W.-H., GAODENG XUEXIAO HUAXUE XUEBAO 7,54(1986)
Heptano + Ciclohexano	21	98,340 - 80,680	759,81	KOMORI T.,OHE S., KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU 16,384(1990)
Heptano + Ciclohexano	16	98,300 - 80,640	757,56	JAN D.-S.,SHIAU H.-Y., TSAI F.-N., J.CHEM.ENG.DATA 39,438(1994)
Octano + Ciclohexano	28	25,00	14,03 - 97,54	MARTIN M.L.,YOUINGS J.C.,AUST.J.CHEM. 33,2133(1980)
Octano + Ciclohexano	30	125,61 - 80,72	759,81	CHEN C.-C.,TANG M.,CHEN Y.-P.,J.CHEM.ENG.DATA 41,557(1996)
Heptane + Dodecane	31	158,74 - 234,54	300 - 750,05	Humberto N. M. Oliveira, Laboratório de Termodinâmica da DEQ/PPGEQ/UFRN, 2002.
Pentane + Dodecane	21	94,25 - 248,66	525 - 750,05	Humberto N. M. Oliveira, Laboratório de Termodinâmica da DEQ/PPGEQ/UFRN, 2002.
Heptane + Methylcyclohexane	63	98,4 - 101	760	BROMILEY E. C. , QUIGGLE D. IND. ENG. CHEM. 25,1136 (1933) GARNER F.H., HALL R. T. W., J. INST. PETROL 41,373,1 (1995) GOETHALS G., VERHOEYE L. RECOMMENDED TEST MIXTURES FOR DIST. COLUMNS, ISNT. OF CHEM. ENG., LONDON 1969

				HUGHES H. E., MALONEY J. O. CHEM. ENG. PROGR. 48,192 (1952) SIEG L. CHEM. ING. TECH. 22,322 (1950)
2,2,4-Trimethylpentane + Methylcyclohexane	24	99,10 - 100,79	760	HARRISON J. M., BERG L., IND. ENG. CHEM. 38,117 (1946) SIEG L., CHEM. ING. TECH. 22,322 (1950)
Heptane + Octane	14	55	63,20 - 173,20	KUDRYAVTSEVA L.S., VIIT KH. KH., EISEN O. G., EESTI NSV TEAD.AKAD.TOIM., KEEM. GEOL. 20,292(1971)
Heptane + 2,2,4-Trimethylpentane	14	99,20 - 98,40	760	SIEG L., CHEM. ING. TECH. 22,322 (1950)
Octane + Ethyl Cyclohexane	45	50,11 - 131,22	50 - 760	PRABHU P.S., VAN WINKLE M., J.CHEM.ENG.DATA 9(1),9(1964). PRABHU P.S., VAN WINKLE M. J. CHEM. ENG. DATA 8,14 (1963)
Hexane+Octane	13	55	63,2 - 483,3	KIRSS H., KUDRYAVTSEVA L.S., EISEN O., EESTI NSV TEAD.AKAD.TOIM., KEEM. GEOL. 24,15(1975)
3-Methylpentane + Octane	56	10 - 40	5,4 - 343,65	LIU E.K., DAVIDSON R. R., J.CHEM. ENG. DATA 26,85 (1981)
2,4-Dimethylpentane + Octane	60	10 - 40	5,4 - 186,31	LIU E.K., DAVIDSON R. R., J.CHEM. ENG. DATA 26,85 (1981)
Cyclohexane + 2,2,4-Trimethylpentane	30	78,23 - 96,45	705.033	SEGURA, H., et.all , J. Chem. Eng. Data 2000, 45, 600-605.
Methylcyclopentane + Cyclohexane	5	71,82 - 80,76	760	WEATHERFORD R.M., VAN WINKLE M., J.CHEM.ENG.DATA 15(3),386(1970).
Hexane + Methylcyclopentane	31	68,8 - 71,5	760	MYERS H.S., PETROL.REFINER 36,175(1957).
Pentane + Methylcyclopentane	46	36,05 - 71,80	760	MYERS H.S., PETROL.REFINER 36,175(1957).
Cyclohexane + Methylcyclopentane	9	71,82 - 80,78	760	SUSAREV M.P., LYZLOVA R.V., ZH.FIZ.KHIM. 36(3),230(1962).
Hexane + Methylcyclopentane	11	60	520,40 - 572,90	BEYER W., SCHUBERTH H., LEIBNITZ E., J.PRAKT.CHEM. 27(5-6),276(1965).
Hexane + Methylcyclopentane	11	72,8 - 69,4	760	GU Z., LIU J., SI L., CHEM.IND.ENG.(CHINA) 16,39(1999).
Heptane + Methylcyclohexane	13	98,41 - 100,79	760	SIEG L., CHEM.ING.TECH. 22(15),322(1950).
Cyclohexane + Methylcyclohexane	8	83,6 - 98,3	760	RICHARDS A.R., HARGREAVES E., IND.ENG.CHEM. 36,805(1944).
Cyclohexane + Methylcyclohexane	15	35	73,57 - 150,39	OTT J.B., MARSH K.N., STOKES J.CHEM.THERMODYN. 12,1139(1980).
Tetrachloromethane + Methylcyclohexane	18	77,2 - 100,2	760	RODGER A.J., HSU C.C., FURTER W.F., J.CHEM.ENG.DATA 14(3),362(1969).
Hexane + Methylcyclohexane	35	68,8 - 100,95	760	MYERS H.S., PETROL.REFINER 36,175(1957).
Pentane + Methylcyclohexane	49	36,05 - 100,95	760	MYERS H.S., PETROL.REFINER 36,175(1957).
Heptane + Methylcyclohexane	14	47,5	125,68 - 128,37	BRANDT H., ROECK H., CHEM.ING.TECH. 29,397(1957).
2,4-Dimethylpentane + Methylcyclohexane	9	200	6629,9 - 10421	HERNANDEZ V.V., GASCA J.R., RODRIGUEZ E.R., ACOSTA R.G., REV.INST.MEX.PETROL. 10,62(1978).
2,4-Dimethylpentane + Methylcyclohexane	9	230	10596 - 16414	HERNANDEZ V.V., GASCA J.R., RODRIGUEZ E.R., ACOSTA R.G., REV.INST.MEX.PETROL. 10,62(1978).
Tetrachloromethane + Cyclohexane	12	70	551,1 - 606,17	BROWN I., EWALD A.H., AUST.J.SCI.RES. 0,306(1950).
Tetrachloromethane +	9	40	190,62 -	SCATCHARD G., WOOD S.E., MOCHEL

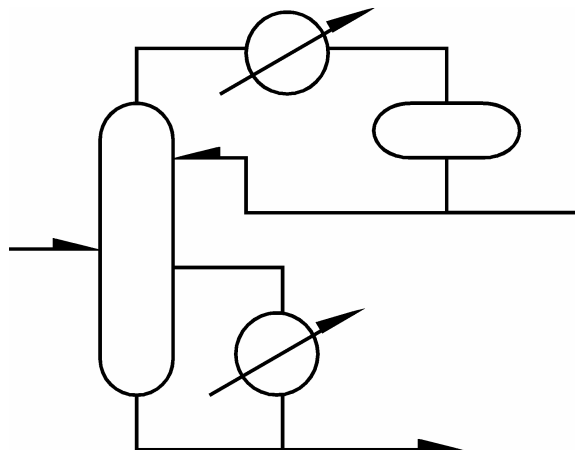
Cyclohexane			212,04	J.AM.CHEM.SOC. 61,3206(1939).
Tetrachloromethane + Cyclohexane	9	70	558,78 - 613,97	SCATCHARD G.,WOOD S.E.,MOCHEL J.AM.CHEM.SOC. 61,3206(1939).
Tetrachloromethane + Cyclohexane	19	76,74 - 80,34	760	YUAN K.S.,LU B.C-Y.,HO J.C.K.,KESHPANDE A.K., J.CHEM.ENG.DATA 8(4),549(1963).
Tetrachloromethane + Cyclohexane	19	76,9 - 80,80	760	RAO G.J.,DAKSHINAMURTY P.,RAO C.V., J.SCI.IND.RESEARCH 0,231(1959).
Tetrachloromethane + Cyclohexane	14	10	45,54 - 56,59	DVORAK K.,BOUBLIK T., COLLECT.CZECH.CHEM.COMMUN. 28,1249(1963).
Tetrachloromethane + Cyclohexane	13	60	388,86 - 444,13	DVORAK K.,BOUBLIK T., COLLECT.CZECH.CHEM.COMMUN. 28,1249(1963).
Tetrachloromethane + Cyclohexane	6	50	93 - 251	ZHAROV V.T.,MORACHEVSKY A.G.,SHAPIL L.G.,... ZH.PRIKL.KHIM. 41(11),2443(1968).
Tetrachloromethane + Cyclohexane	18	76,7 - 80,6	760	RODGER A.J.,HSU C.C.,FURTER W.F., J.CHEM.ENG.DATA 14(3),362(1969).
Cyclohexane + Cyclohexene	16	81,12 - 82,92	760	MESNAGE J.,MARSAN A.A., J.CHEM.ENG.DATA 16(4),434(1971).
Cyclohexane + 2,2,4-Trimethylpentane	7	35	95,57 - 142,72	BATTINO R., J.PHYS.CHEM. 70,3408(1966).
Cyclohexane + 2,2,4-Trimethylpentane	8	45	127,93 - 213,67	BATTINO R., J.PHYS.CHEM. 70,3408(1966).
Cyclohexane + 2,2,4-Trimethylpentane	6	55	191,34 - 310,51	BATTINO R., J.PHYS.CHEM. 70,3408(1966).
Cyclohexane + 2,2,4-Trimethylpentane	6	65	276,94 - 440,18	BATTINO R., J.PHYS.CHEM. 70,3408(1966).
Cyclohexane + 2,2,4-Trimethylpentane	5	75	424,72 - 608,57	BATTINO R., J.PHYS.CHEM. 70,3408(1966).
Cyclohexane + 1-Octene	12	40	71,79 - 182,46	YOUNG K.L.,MENTZER R.A.,GREENKORN R.A.,CHAO K.C., J.CHEM.THERMODYN. 9,979(1977).
Tetrachloromethane + Cyclohexane	38	76,77 - 80,65	760	OCON J.,TOJO G.,ESPADA L., AN.QUIM. 65,633(1969).
Cyclopentane + Tetrachloromethane	18	49,6 - 75,70	760	RODGER A.J.,HSU C.C.,FURTER W.F., J.CHEM.ENG.DATA 14(3),362(1969).
Cyclopentane + Tetrachloromethane	15	25	122,53 - 299,63	BOUBLIK T.,LAM V.T.,MURAKAMI S.,BENSON G.C., J.PHYS.CHEM. 73,2356(1969).
Cyclopentene + Cyclopentane	11	44,24 - 49,12	760	KARPACHEVA L.L.,KOROTKOVA V.N.,PAVLOV S.YU., SB.ISSLED RAZRAB.TEKH.PROIZV.MONOMER.SINT.KAUCH UK.,MOSCOW 164,0(1973).
Cyclopentadiene + Cyclopentane	11	40,23 - 49,12	760	KARPACHEVA L.L.,KOROTKOVA V.N.,PAVLOV S.YU., SB.ISSLED RAZRAB.TEKH.PROIZV.MONOMER.SINT.KAUCH UK.,MOSCOW 164,0(1973).

IVC-SEP

Phase Equilibria and Separation Processes

MAN 8111

MANUAL FOR CONSIST: PROGRAM
FOR CONSISTENCY TESTING OF BINARY
VLE-DATA



1981

Latest revision: G. Hytoft and L. Christensen (1994)



Institut for Kemiteknik
Danmarks Tekniske Universitet
Telefax :+45 4588 2258
Bygning 229
E-mail :ivcsep@kt.dtu.dk
DK-2800 Lyngby, Denmark

Introduction

This program tests binary VLE data for Thermodynamic consistency as explained in (Fredenslund et al., 1977, section 5.2).

For the use of this program you need an ASCII file with the name "filename.use". The file contents is two lines. The first line is a path, which tells where the input and output files are located. In the second line a path is given to tell where the data files are located. (A data file is for example a pure component database). The "filename.use" could on a PC look like this :

```
C:\IVCSEP\INOUT  
C:\IVCSEP\DATA
```

When making the input file all the lines can be written in free format mode (i.e. numbers on a line must be separated with a space). For example

```
2 3 2 2 /
```

The "/" (slash) indicates zeros rest of the line for the read statement.
Text lines have to be written in quotes/pings. For example

```
'TEXT'
```

Input Description

- | | | |
|-------------|---|------------------------------------|
| 1. 1 line | IOUT | |
| | IOUT=0 | Output provided on on file |
| | IOUT=1 | Output provided on file and screen |
| 2. 1 line | ISO | |
| | ISO is less than zero for isothermal data | |
| | ISO is equal to zero at the end of the data set | |
| | ISO is greater than zero for isobaric data | |
| 3. 1 line | ANY TEXT | |
| 4. NC lines | TC,PC,RD,ETA,DMU,ZC | |
| | TC | Critical temperature in K |
| | PC | Critical pressure in atm. |
| | RD | Mean radius of gyration in Å |
| | ETA | Association parameter |
| | DMU | Dipole moment in Debye |

	ZC	Critical compressibility factor
5. 1 line	This line is only included if one of the components is an organic acid (ETA is equal to 4.5). NACID Number of carbonatoms in the acid	
6. NC lines	These lines are only included if the data are isobaric A,B,C. One line for each component, Antoine constants for calculation of vapour pressures according to Hala.	
7. 1 line	ETA (1,3) ETA (1,3)	Solvation parameter
8. 1 line	NT,NPOL NT NPOL	Number af data sets Order of Legendre Polynomical
9. 1 line	TEMP PRES	Temperature in K for Isothermal data or Pressure in mmHg for isobaric data
10. NT lines	Isothermal data X,Y,P or isobaric data X,Y,T X Liquid mole fraction of component one, the more volatile component Y Vapour mole fraction of component one X(1) and Y(1) should be zero X(NT) and Y(NT) should be one P Pressure in mmHg T Temperature in K	

Output Information

Only symbols not used in input description are explained.

PEXP, PEST and YEXP, YEST are experimental and estimated values of pressures in atm. and of vapour mole fractions.

GAMMA = Liquid phase activity coefficients for component one and two.

G = Excess Gibbs Energy.

FUG10 and FUG20 are pure component fugacities.

PHI1 and PHI2 are fugacity coefficients of the components in the mixture.

Input and output example(s) found in sample directory

CONSIST.DAT and CONSIST.OUT:

A consistency test is made on the 2-Butanone (1) - acetic acid (2) system at 351.15 Kelvin.

Exemplo do arquivo de entrada utilizado para o teste de consistência.

1 0	/SAIDA, VALORES
1	/ISOBARICO
'CICLOC5(1) - CICLOC6(2)'	/DESCRICAO DO SISTEMA, QUALQUER TEXTO
511.76 44.51 2.850 0.0 0.0 0.19487	/TC, PC, rd, eta, dmu, ZC
553.80 40.21 3.242 0.0 0.0 0.20805	/ TC, PC, rd, eta, dmu, ZC
6.66102 1116.91 197.080	/CONSTANTES DE ANTOINE PARA O CICLOPENTANO
7.09926 1380.54 246.526	/CONSTANTES DE ANTOINE PARA O CICLOHEXANO
0	/ETA(3) = PARAMETRO DE SOLVATAÇÃO
16 5	/NUMERO DE PONTOS EXPERIMENTAIS, LEGENDRE
760.00	/PRESSAO DOS DADOS
0.0602 0.1523 352.70	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.1082 0.2537 350.10	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.1310 0.2968 348.90	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.1968 0.4084 345.80	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.2336 0.4625 344.20	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.2641 0.5016 343.00	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.3263 0.5790 340.55	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.3672 0.6206 339.05	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.4280 0.6807 336.85	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.4974 0.7353 334.65	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.5851 0.7983 332.15	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.6809 0.8566 329.50	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.7362 0.8859 328.25	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.8498 0.9401 325.60	/DADOS EXPERIMENTAIS
0.9171 0.9679 324.15	/DADOS EXPERIMENTAIS
1.0000 1.0000 322.43	/DADOS EXPERIMENTAIS
0	

Exemplo do arquivo de saída gerado pelo programa durante o teste de consistência.

```

IOUT = 1
IOUT = 0: OUTPUT ONLY ON FILE
IOUT = 1: OUTPUT ON FILE AND SCREEN

HEPTANO(1) - CHEXANO(2)

PURE COMPONENT DATA
NO      TC      PC      RD      ETA      DMU      ZC      A      B      C
1    540.200  27.040  4.173  0.000  0.000  0.349  6.87776 1171.530 224.366
2    553.800  40.260  3.242  0.000  0.000  0.208  6.85146 1206.470 223.136

SOLVATION PARAMETER=  0.00
NT  NPOL NACID
16  5  0
  X  PEXP  PEST  YEXP  YEST  GAMMA1  GAMMA2  G/RT
0.0000 0.9968 1.6118 0.0000 0.0000 0.1343 1.0000 0.0000
0.0795 0.9968 1.4213 0.1275 0.0209 0.1825 0.9874 -0.1469
0.1312 0.9968 1.3080 0.2040 0.0441 0.2197 0.9660 -0.2289
0.2511 0.9968 1.0754 0.3670 0.1429 0.3243 0.8811 -0.3776
0.3379 0.9968 0.9588 0.4669 0.2653 0.4147 0.7951 -0.4492
0.4258 0.9968 0.8954 0.5601 0.4286 0.5158 0.6949 -0.4909
0.4664 0.9968 0.8858 0.6010 0.5105 0.5646 0.6461 -0.4997
0.5684 0.9968 0.9095 0.6936 0.7041 0.6880 0.5227 -0.4925
0.5848 0.9968 0.9220 0.7076 0.7312 0.7074 0.5033 -0.4875
0.6613 0.9968 0.9880 0.7697 0.8373 0.7943 0.4156 -0.4497
0.7160 0.9968 1.0513 0.8111 0.8924 0.8505 0.3573 -0.4083
0.7641 0.9968 1.1141 0.8475 0.9283 0.8943 0.3097 -0.3619
0.8180 0.9968 1.1833 0.8843 0.9572 0.9357 0.2610 -0.2989
0.9109 0.9968 1.2987 0.9445 0.9867 0.9842 0.1890 -0.1629
0.9634 0.9968 1.3540 0.9775 0.9958 0.9973 0.1551 -0.0708
1.0000 0.9968 1.3900 1.0000 1.0000 1.0000 0.1343 0.0000

TEMP  FUG10  FUG20  PHI1  PHI2
371.45 2.0489 1.5606 0.9540 0.9683
369.45 1.9537 1.4815 0.9530 0.9677
368.40 1.9050 1.4412 0.9525 0.9674
365.95 1.7944 1.3502 0.9509 0.9666
364.34 1.7242 1.2928 0.9498 0.9662
362.77 1.6575 1.2386 0.9485 0.9659
362.06 1.6280 1.2146 0.9480 0.9659

```

360.15	1.5503	1.1519	0.9466	0.9657
359.95	1.5424	1.1455	0.9465	0.9658
358.60	1.4893	1.1028	0.9456	0.9657
357.74	1.4561	1.0762	0.9451	0.9656
357.05	1.4299	1.0552	0.9447	0.9655
356.18	1.3973	1.0293	0.9442	0.9653
354.85	1.3485	0.9905	0.9434	0.9650
354.15	1.3233	0.9705	0.9430	0.9648
353.79	1.3105	0.9603	0.9428	0.9647

DEGREES OF FREEDOM 13 NUMBER OF ITERATIONS 2

MEAN DEV IN P 0.23294

MEAN DEV IN Y 0.09367

LEGENDRE COEFFICIENTS

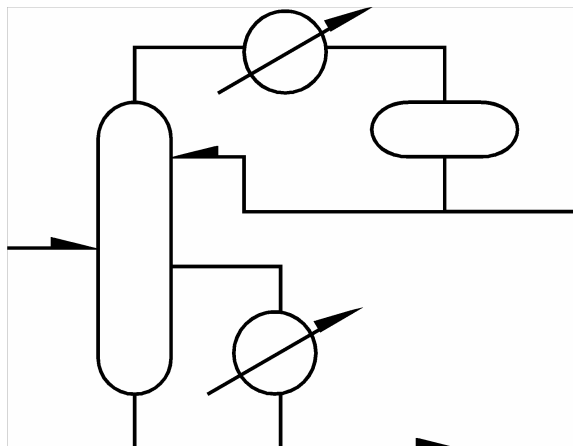
-2.00773

IVC-SEP

Phase Equilibria and Separation Processes

MAN 9505

MANUAL FOR KIJPOLY



Georgios M. Kontogeorgis

1995

Latest revision: G. Hytoft (1995)



Institut for Kemiteknik
Danmarks Tekniske Universitet
Bygning 229
DK-2800 Lyngby, Denmark

Telephone : +45 4588 3288
Telefax : +45 4588 2258
E-mail : ivcsep@kt.dtu.dk

Introduction

KIJPOLY is a program that can be used for the correlation and prediction of vapour-liquid equilibria (Bubble-Point Pressure calculations) for binary mixtures using cubic equations of state.

Contents of this manual

This manual is organized as follows: First a brief description of the history and the capabilities of the program is given. A discussion on the portability of the code to different computer platforms and compilers follows. Then, the input file is presented and the variables used are explained. Afterwards, a complete description of the output files is given. Finally, the way to perform standard binary mixture vapour-liquid equilibrium calculations is demonstrated via two examples. We close with some arithmetic examples that further clarify the correlation/prediction of interaction parameters when the vdW EoS is used for polymer/solvent systems.

History:

The idea of this program is to create a user-friendly environment which would allow the user to use any (cubic) equation of state with any mixing/combining rule and perform either prediction or correlation of binary vapour-liquid equilibrium data.

At the present status, a large number of options have been included in the source code (e.g. equation of state using Gibbs excess free energy mixing rules with both UNIFAC and UNIQUAC models), but their implementation has not been completed yet. Use of these options is not recommended and it will be at the user's own risk.

In this manual, we will try to present the program as a black box, giving emphasis to how to run it and obtain meaningful results. Thus, only the fully tested and used in work that is submitted to peer-reviewed journals options will be described. These options have been used in the following works:

Koutras, N. K., Harismiadiis, V. I. and Tassios, D. P, 1992. A simple equation of state for the Lennard-Jones fluid. A new reference term for equations of state and perturbation theories. *Fluid Phase Equilibria*, **77**: 13-38.

Harismiadiis, V.I., Panagiotopoulos, A.Z., Tassios, D.P., 1994. Phase Equilibria of binary Lennard-Jones mixtures with cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, **94**: 1-18.

Kontogeorgis, G.M., Harismiadiis, V.I., Fredenslund, Aa. and Tassios, D.P., 1994. Application of the van der Waals Equation of State to polymers. I. Correlation. *Fluid Phase Equilibria*, **96**: 65-92.

Harismiadis, V.I., Kontogeorgis, G.M., Fredenslund, Aa. and Tassios, D.P., 1994. Application of the van der Waals Equation of State to polymers. II. Prediction. *Fluid Phase Equilibria*, **96**: 93-117.

Kontogeorgis, G.M. and Tassios, D.P., 1995. Application of the van der Waals Equation of State to polymeric systems. (review paper). Accepted for poster presentation in the *Fluid Phase Conference meeting*, Snowmass, Colorado, June 1995. (this paper contains new VLE correlations with the vdW EoS; it can be provided by the authors upon request).

For regression purposes (correlation of vapour-liquid equilibria), the double precision subroutine ZXSSQ of the IMSL mathematical library is used. This routine uses a Levenberg-Marquardt algorithm for solving a non-linear least squares problem; it minimizes the sum of squares of m functions in n variables.

Input file description:

The input file has the following format:

<i>1st line:</i>	TEXT					
<i>2nd line:</i>	ICALC	OPTIM	DENS DAT	PHASET	POLYM	
						<i>(Two options for the lines 3 and 4)</i>
<i>3rd line:</i>	Tc1	Pc1	W1	MW1		
<i>4th line:</i>	Tc2	Pc2	W2	MW2		
	<i>or</i>					
<i>3rd line:</i>	EPS1	SIG1	TCstar	PCstar	Wstar	MWstar
<i>4th line:</i>	Rsig	Reps	REDsigM			
<i>5th line:</i>	<i>empty line (developer's option)</i>					
<i>6th line:</i>	C1	C2	C3			<i>(Mathias-Copeman constants for the first (line 6) and second (line 7) component)</i>
<i>7th line:</i>	C1	C2	C3			
<i>8th line:</i>	KIJ	LIJ				
<i>9th line:</i>	TEMP	Xstart	Xend	NofDP	<i>Needed only if PHASET=.TRUE.</i>	
<i>all lines after the 9th one</i>	T	P	x	y	RL	RV

(TPxy data follows)

Input variables:

In this section, the input variables described in the previous section, are explained.

TEXT	It is CHARACTER*80 string containing information about the system used.
ICALC	INTEGER number which signifies the type of calculation that must be performed; the possible values of ICALC will be explained in detail later in the theory section.
OPTIM	LOGICAL variable; set it to .TRUE. if you want optimization and to .FALSE. if you do not want.
DENSDAT	LOGICAL variable; Set it to .TRUE. if density data of the mixture in question will be given along with the <i>TPXy</i> ones.
PHASET	LOGICAL variable; set it to .TRUE. if you want a to calculate a full phase envelope at a specified temperature; else, use .FALSE.
POLYM	LOGICAL variable. It is a developer's option. Set it always to .FALSE.
Tc1, Tc2	Critical temperature of components 1 and 2 respectively (Kelvin).
Pc1, Pc2	Critical pressure of components 1 and 2 respectively (bar).
W1, W2	Acentric factors of components 1 and 2 respectively.
MW1, MW2	Molecular weights of components 1 and 2 respectively.
EPS1	Lennard-Jones energy potential parameter of the first component (ε_1).
SIG1	Lennard-Jones size potential parameter of the first component (σ_1).
TCstar	Reduced critical temperature of the Lennard-Jones fluid ($T_c^*=1.316$).
PCstar	Reduced critical pressure of the Lennard-Jones fluid ($T_c^*=0.13$).
Wstar	Acentric factor of the Lennard-Jones fluid ($\omega=0$ by definition).
MWstar	Molecular weight of the Lennard-Jones fluid (any number is valid).
Rsig	The ratio of the size potential parameters of the two Lennard-Jones components (σ_2/σ_1).
Reps	The ratio of the energy potential parameters of the two Lennard-Jones components ($\varepsilon_2/\varepsilon_1$).
REDsigM	LOGICAL variable. If .TRUE., the density of the binary Lennard-Jones mixture is reduced with the size potential parameter of the mixture (σ_M); else the size potential parameter of the first component is used (σ_1).
C1, C2, C3	The Mathias-Copeman constants for estimating the energy parameter of cubic equations of state; if the equation of state selected does not require them, these two lines can be left empty.
KIJ, LIJ	Binary interaction parameters; for more details, look the theory section.
TEMP	Temperature for which you want to calculate the full phase envelope. If PHASET=.FALSE. then the 9th line can be left empty.
Xstart	Molar fraction of the first component in the liquid phase; starting point for creating the full phase envelope (PHASET=.TRUE.).
Xend	Molar fraction of the first component in the liquid phase; ending point for creating the full phase envelope (PHASET=.TRUE.).
NofDP	Number of data points to be used in the phase envelop (PHASET=.TRUE.).
T, P, x, y	Temperature, Pressure, liquid and vapour molar fraction of the first component. These data are used when PHASET=.FALSE.
RL, RV	Saturated liquid and vapour density (kg/m^3) respectively. Necessary only if PHASET=.FALSE. and DENSDAT=.TRUE.

Theory:

In the KIJPOLY program the usual van der Waals one-fluid mixing rules for cubic equations of state are used:

$$b_M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} ; a_M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (1)$$

where a_M and b_M are, respectively, the mixture energy and co-volume parameter of the equation of state. The arithmetic and the geometric mean combining rules are mostly used in cubic equations of state for estimating the cross co-volume (b_{ij}) and energy (a_{ij}) parameters respectively:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 + l_{ij}) \quad (3)$$

where k_{ij} and l_{ij} are binary interaction parameters (*Attention* at the sign of the binary interaction parameters). In addition to them, KIJPOLY is able to handle the Lorentz-Berthelot combining rules:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \frac{b_{ij}}{\sqrt{b_i b_j}} (1 - k_{ij}) \quad (4)$$

$$\sqrt[3]{b_{ij}} = \frac{1}{2} (\sqrt[3]{b_i} + \sqrt[3]{b_j}) (1 + l_{ij}) \quad (5)$$

The following options are available:

ICALC=1	$l_{ij}=0$; Eqs. (2) and (3) are used (usual combining rules).
ICALC=11	$l_{ij}=0$; Eqs. (2) and (5) are used.
ICALC=12	$l_{ij}=0$; Eqs. (4) and (5) are used (Lorentz-Berthelot).
ICALC=13	$l_{ij}=0$; Eqs. (4) and (3) are used.
ICALC=2	Eqs. (2) and (3) are used (usual combining rules).
ICALC=21	Eqs. (2) and (5) are used.
ICALC=22	Eqs. (4) and (5) are used (Lorentz-Berthelot).
ICALC=23	Eqs. (4) and (3) are used.

If ICALC is negative then the KIJPOLY program turn to "Lennard-Jones" mode using the absolute value of ICALC for all subsequent calculations.

Examples:

Here, we will explain two data files of those given in this floppy: c6pe6 and lj151001. Our comments will in italics at the end of each line.

c6pe9 data file

HDPE(50000)/n-Hexane (high-pressure data T=410.15 K/all sets)	<i>TEXT: System information</i>
1 .TRUE. .FALSE. .FALSE. .FALSE.	<i>Optimization using the usual mixing/combining rules</i>
507.900000 30.350000 .29900000 86.177	<i>Tc, Pc, w, MW for hexane</i>
826.89562 .16665047 7.70876000 50000.000	<i>Tc, Pc, w, MW for polyethylene</i>

(three empty lines)

	-5.0000000	0.0000000	Value of the binary interaction parameter
410.15	.239814	.774952	1.000000
410.15	.406592	.893134	1.000000
410.15	.487040	.900150	1.000000
410.15	.726873	.936032	1.000000
410.15	.845202	.945622	1.000000
410.15	1.333120	.965105	1.000000
410.15	1.665487	.972125	1.000000
410.15	2.438559	.981266	1.000000
410.15	.237732	.786254	1.000000
410.15	.428412	.891049	1.000000
410.15	.826474	.944509	1.000000
410.15	1.658619	.972623	1.000000
410.15	.463158	.898943	1.000000
410.15	.678524	.929744	1.000000
410.15	1.312479	.964634	1.000000
410.15	2.415189	.981338	1.000000
410.15	2.931519	.985212	1.000000
410.15	4.760775	.991995	1.000000

Last line of data file

lj151001 data file

```

File = s15-e100.100 Binary LJ mixture
-12 .FALSE. .TRUE. .TRUE. .FALSE.
100.0 3.4 1.316 0.13 0.0 15.0
1.50 1.00 .TRUE.

```

TEXT: System information

LJ, Lorentz-Berthelot combining rules, Pxy phase envelope

Use these data for LJ calculations

Definition of the second compound

(three empty lines)

```

0.0 0.0
1.0 1.0 0.0 100
1.0 0.8976 0.0075 0.8043 0.0053 0.2256 0.0031 0.0093 0.0003 .008 0.00 t100-p008
1.0 0.7325 0.0222 0.5404 0.0092 0.2607 0.0088 0.0116 0.0002 .010 0.00 t100-p010
1.0 0.5150 0.0119 0.2768 0.0155 0.3208 0.0052 0.0150 0.0003 .013 0.00 t100-p013
1.0 0.3231 0.0159 0.1452 0.0097 0.4058 0.0110 0.0197 0.0004 .017 0.00 t100-p017
1.0 0.1184 0.0163 0.0360 0.0067 0.5676 0.0204 0.0245 0.0004 .021 0.00 t100-p021

```

Binary interaction parameter is set to zero

Create the phase envelope at Tstar=1 using 100 points

(last line)

Tstar x +-x y +-y RL +-RL RV +-RV P +-P Run Code

(If vapour-liquid equilibria of binary Lennard-Jones mixture data are used, then KIJPOLY program is able to read directly the data exactly as given by:

Harismiadis, V. I., Koutras, N. K., Tassios, D. P and Panagiotopoulos, A. Z., 1991. How good is conformal solutions theory for phase equilibrium predictions? Gibbs ensemble simulations of binary Lennard-Jones mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, **65**: 1-18.

No data transformation is needed; KIJPOLY is doing everything.)

Output files:

Three output files are generated by the KIJPOLY program. The user is requested for one CHARACTER*20 string (*without extension*) and the KIJPOLY will create three output files by adding three different extensions. For example if the user gives the string **outfile**, then the program will create the **outfile.pxy**, **outfile.rho** and **outfile.dat** output files.

The first output file (*.pxy) contain information about pressure and molar composition of the two phases in equilibrium; comparison with the experimental PT_{xy} data is also done if applicable. The second output file (*.rho) contains information about the pressure and the density of the two coexisting phases. Again, if experimental density data are supplied, a comparison is done as well. The third output file (*.dat) contains all the information stored in the two previous files.

The first two files are self-explained and can be easily understood; a number of comments are included and they are self-explanatory. The third file however, is intended to be used exclusively by plotting programs. Note that in the case of binary Lennard-Jones files all the output is in reduced variables. The format of this third (*.dat) file is as follows:

1st column (A):	Number of points for which calculations have been performed
2nd column (B):	Temperature
3rd column (C):	Experimental pressure
4th column (D):	Calculated pressure
5th column (E):	Percent error in pressure
6th column (F):	Molar fraction of component 1 in the liquid phase (experimental and calculated; bubble point calculations are performed)
7th column (G):	Molar fraction of component 1 in the vapour phase (experimental)
8th column (H):	Molar fraction of component 1 in the vapour phase (calculated)
9th column (I):	Error in the molar fraction of component 1 in the vapour phase
10th column (J):	Molar fraction of component 2 in the vapour phase (calculated)
11th column (K):	Error in the molar fraction of component 2 in the vapour phase
12th column (L):	Experimental saturated liquid density (kg/m^3) of the mixture
13th column (M):	Calculated saturated liquid density (kg/m^3) of the mixture
14th column (N):	Percent error in the saturated liquid density of the mixture
15th column (O):	Experimental saturated liquid density (kg/m^3) of the mixture
16th column (P):	Calculated saturated liquid density (kg/m^3) of the mixture
17th column (Q):	Percent error in the saturated liquid density of the mixture
18th column (R):	Error code from the bubble point routine. It should be always zero (else no information are printed in this file). The following values are possible: IERR=0 Convergence accomplished without problems. IERR=1 No vapour-liquid equilibria; one-phase region IERR=2 Negative compressibility factor IERR=3 Negative pressure IERR=4 Maximum number of iterations exceeded
19th column (S):	Number of points for which calculations have been performed

Now, let us give some examples of using the above file for plotting typical phase diagrams:

- i. Plot the experimental P_{xy} phase diagram: Use 6-3 and 7-3 columns.
- ii. Plot the calculated P_{xy} phase diagram: Use 6-4 and 8-4 columns.
- iii. Plot the experimental P_{ϕ} phase diagram: Use 12-3 and 15-3 columns.
- iv. Plot the calculated P_{ϕ} phase diagram: Use 13-4 and 16-4 columns.

Examples:

Two of the sample input/output files given are presented here in detail in order to introduce the potential users to the KIJPOLY program. These examples are sample sessions on the use of the program. We will not describe fully the input files used here; this was done in a previous section.

The first example shows correlation of the equilibrium pressure of a polymer solution of polyethylene and hexane using a single parameter describing the molecular interactions when cubic equation of state are used.

In the second example, the way to construct a full phase envelope for a binary mixture of Lennard-Jones fluid will be described.

Before proceeding with the examples, we have to mention that initially the user should select an equation of state first; a prompt will appear. Then the names of the input and output files should be given.

Polyethylene in hexane

What is the binary interaction parameter that describes the vapour-liquid equilibria of the binary system of polyethylene in hexane? Use the vd-711 (van der Waals-711) equation of state with the usual mixing and combining rules. (Any equation of state can be used. However, the equation of state (T_c , P_c , acentric factor) for the polymer depends on the equation of state used. In this example, these parameters are obtained from the van der Waals equation of state). The necessary data are given in file C6PE9; the main body of them consists of TP_{xy} data (Temperature-Pressure-molar fraction of hexane in the liquid and vapour phase). For details see Kontogeorgis *et al.* (1993). See in Appendix A how to estimate the polymer critical properties.

```
*** PROGRAM KEYIJ-73-LJ-GE, September 1992 ***
```

```
SELECT ONE OF THE FOLLOWING EOS TO USE:
```

1. SRK-GD (Graboski-Daubert)
2. SRK-78 (Soave, 1978)
21. SRK-MC (Mathias-Copeman) of Lyngby
3. PR (Peng & Robinson)
4. t-PR
40. t-PR-LJ
41. t-mPR-MC (Mathias-Copeman)
5. t-vd
6. vdW-711

INPUT FILENAME OF DATA FILE

c6pe9

GIVE ME A GENERIC NAME FOR THE OUTPUT FILES.

The suffixes .Pxy, Rho and .Dat will be automatically added.

c6pe9

OPTIMIZATION IN PROGRESS...

NFC	PAR(1)	PAR(2)	%AAEP	DYx1000	%AAE (DG)	%AAE (DL)	NRP
-5.000000		.0000000E+00					
1	43.8164	.00050	*****	*****	0		
	FUNCTION VALUE =	43.81636					
-5.000000		.0000000E+00					
2	43.8164	.00050	*****	*****	0		
	FUNCTION VALUE =	43.81636					
-5.796466		.0000000E+00					
3	9.7544	.00038	*****	*****	0		
	FUNCTION VALUE =	9.75437					
-5.908198		.0000000E+00					
4	7.7173	.00037	*****	*****	0		
	FUNCTION VALUE =	7.71733					
-5.908198		.0000000E+00					
5	7.7173	.00037	*****	*****	0		
	FUNCTION VALUE =	7.71733					
-5.927605		.0000000E+00					
6	7.4657	.00037	*****	*****	0		
	FUNCTION VALUE =	7.46575					
-5.927671		.0000000E+00					
7	7.4651	.00037	*****	*****	0		
	FUNCTION VALUE =	7.46507					
-5.927671		.0000000E+00					
8	7.4651	.00037	*****	*****	0		
	FUNCTION VALUE =	7.46507					

*** PROGRAM Kij - 7.3 LJ - OUTPUT ***

HDPE(50000)/n-Hexane (high-pressure data T=410.15 K/all data sets)

EOS SELECTED : vd-711.

CALCULATION : a,b: double sum; Kij; bij = (bi+bj)/2.

Tc(1) :	507.90	Tc(2) :	826.90	[K]
Pc(1) :	30.3500	Pc(2) :	.1667	[bar]
w(1) :	.29900	w(2) :	7.70876	

K12 : -5.927671

ICALC = 1

N	T [K]	Pexp [bar]	Pcalc [bar]	err%(P)	Xlexp	Ylexp	Ylcalc	DY1	IERR
1	410.15	.2398	.1988	-17.09	.7750	1.00000	.99654	-.00346	0
2	410.15	.4066	.4616	13.53	.8931	1.00000	.99989	-.00011	0
3	410.15	.4870	.4956	1.75	.9002	1.00000	.99993	-.00007	0
4	410.15	.7269	.7743	6.52	.9360	1.00000	1.00000	.00000	0

5	410.15	.8452	.9039	6.94	.9456	1.00000	1.00000	.00000	0
6	410.15	1.3331	1.3487	1.17	.9651	1.00000	1.00000	.00000	0
7	410.15	1.6655	1.6291	-2.19	.9721	1.00000	1.00000	.00000	0
8	410.15	2.4386	2.2165	-9.11	.9813	1.00000	1.00000	.00000	0
9	410.15	.2377	.2117	-10.94	.7863	1.00000	.99714	-.00286	0
10	410.15	.4284	.4523	5.57	.8910	1.00000	.99988	-.00012	0
11	410.15	.8265	.8868	7.30	.9445	1.00000	1.00000	.00000	0
12	410.15	1.6586	1.6532	-.32	.9726	1.00000	1.00000	.00000	0
13	410.15	.4632	.4894	5.66	.8989	1.00000	.99993	-.00007	0
14	410.15	.6785	.7067	4.16	.9297	1.00000	1.00000	.00000	0
15	410.15	1.3125	1.3331	1.57	.9646	1.00000	1.00000	.00000	0
16	410.15	2.4152	2.2227	-7.97	.9813	1.00000	1.00000	.00000	0
17	410.15	2.9315	2.6143	-10.82	.9852	1.00000	1.00000	.00000	0
18	410.15	4.7608	3.7247	-21.76	.9920	1.00000	1.00000	.00000	0

```

AVERAGE ABSOLUTE ERROR IN PRESSURE :    7.465 %
MAXIMUM ABSOLUTE ERROR IN PRESSURE :   21.763 %
      (at POINT 18 AND P =    4.76 bar)
AVERAGE ABSOLUTE DEVIATION IN Y1  :    .00037
AVERAGE ABSOLUTE DEVIATION IN Y2  :    .00037
AVERAGE % ERROR IN LIQUID DENSITY :  100.000 %
AVERAGE % ERROR IN VAPOUR DENSITY :  100.000 %
NUMBER OF REJECTED POINTS          :          0

```

```

NAME OF INPUT FILE  : c6pe9
NAME OF OUTPUT FILE : c6pe9.pxy

```

```

*** End of Output ***

```

Binary Lennard-Jones mixtures

Create the phase diagrams (pressure versus molar composition of the liquid and vapour phase and pressure versus density) of a binary mixture of Lennard-Jones fluids at a reduced temperature equal to unity. The first component is has 50% larger diameter than the second one. The energetic interactions exist between all the molecules are equal. Use the t-PR-LJ equation of state with the usual mixing and the Berthelot combining rules. No interaction parameter should be used and the density should be reduced with the potential parameters of the mixture. The necessary data are given in file LJ151001. For details see Harismiadis *et al.* (1993b). Note that we do not display the whole output the screen which is generated by the program; we skip the middle part.

```

*** PROGRAM KEYIJ-73-LJ-GE, September 1992 ***

```

```

SELECT ONE OF THE FOLLOWING EOS TO USE:

```

1. SRK-GD (Graboski-Daubert)
2. SRK-78 (Soave, 1978)
21. SRK-MC (Mathias-Copeman) of Lyngby
3. PR (Peng & Robinson)
4. t-PR
40. t-PR-LJ
41. t-mPR-MC (Mathias-Copeman)
5. t-vdW
6. vdW-711

40

INPUT FILENAME OF DATA FILE

lj151001

GIVE ME A GENERIC NAME FOR THE OUTPUT FILES.

The suffixes .Pxy, Rho and .Dat will be automatically added.

lj151001

OPTIMIZATION IN PROGRESS...

NFC PAR(1) PAR(2) %AAEP DYx1000 %AAE(DG) %AAE(DL) NRP

*** PROGRAM Kij - 7.3 LJ - OUTPUT ***

File = s15-e100.100 Binary LJ mixture

EOS SELECTED : Binary LJ mixtures with t-PR-LJ.

CALCULATION : LJ; a,b: double sum; Kij; Conformal Aij,Bij.

Tc(1) : 131.60 Tc(2) : 131.60 [K]
Pc(1) : 45.6601 Pc(2) : 13.5289 [bar]
w(1) : .00000 w(2) : .00000

K12 : .0000000E+00

Optimization is not performed

ICALC = 12

LJ RATIO 2/1; Reps , Rsig : 1.000000 1.500000
COMP1; EPS1 , SIG1: 100.0000 3.400000
COMP2; EPS2 , SIG2: 100.0000 5.100000
1-2 interaction; EPS12, SIG12: 100.0000 4.250000

TCstar, PCstar: 1.316000 .1300000
W, MW (OF LJ!!): .0000000E+00 15.00000

T AND P ARE REDUCED WITH THE LJ POTENTIAL

PARAMETERS OF THE FIRST COMPONENT

DENSITY IS REDUCED WITH THE LJ POTENTIAL

PARAMETERS OF THE MIXTURE (SIG-VL-3)

	N	Tstar	Pstar	Pcalc	ErrP%	X1exp	Y1exp
Y1calc		DY1	IERR				
	1	1.000000	.2379183E-01	.2339968E-01	-1.648285	1.000000	1.000000
1.0000000		-.8117310E-08 0					
	2	1.000000	.2362272E-01	.2316918E-01	-1.919917	.9898990	.9969857
.9978081		.8224105E-03 0					
	3	1.000000	.2345360E-01	.2293543E-01	-2.209363	.9797980	.9939279
.9954734		.1545499E-02 0					
...							

```

98      1.000000      .7387663E-02      .7105181E-02      -3.823691      .2020202E-01      .6506024E-01
.3968366E-01      -.2537658E-01      0
99      1.000000      .7218547E-02      .7018668E-02      -2.768968      .1010101E-01      .3329223E-01
.1997101E-01      -.1332122E-01      0
100     1.000000      .7049432E-02      .6933238E-02      -1.648283      .0000000E+00      .0000000E+00
.0000000E+00      .0000000E+00      0

```

```

-----
AVERAGE ABSOLUTE ERROR IN PRESSURE : 11.921 %
MAXIMUM ABSOLUTE ERROR IN PRESSURE : 17.655 % at POINT 62 AND Pstar = .1347581E-01
AVERAGE ABSOLUTE DEVIATION IN Y1 : .04839
AVERAGE ABSOLUTE DEVIATION IN Y2 : .04839
AVERAGE % ERROR IN LIQUID DENSITY : 99.298 %
AVERAGE % ERROR IN VAPOUR DENSITY : 99.754 %
NUMBER OF REJECTED POINTS : 0

```

```

NAME OF INPUT FILE : lj151001
NAME OF OUTPUT FILE : lj151001.pxy

```

```

*** End of Output ***

```

Arithmetic examples for correlation/prediction of VLE with the vdW EoS for polymer/solvent binary systems:

The program offers the possibility of both correlation (optimization of k_{ij} , Eq. (2)) and prediction of VLE for polymer/solvent systems. The initial value used in the optimization may be that obtained from the Berthelot rule (Eq. (4)) -with or without correction- as explained in more detail in section (7.2) of the manual of the program VLEEOS. If no optimization but rather prediction is performed, the latter has the meaning of either using the Berthelot rule alone or including the corrections to this rule as given by the following equation, developed for mixtures of polyethylene and polyisobutylene with hydrocarbons:

$$L_{ij} = 0.45 - 3.8 \cdot 10^{-3} M_{w1} \quad 1$$

where M_{w1} is the molecular weight of the solvent (low molecular weight compound of the mixture).

We give in this section one arithmetic examples for these calculations, for the system methyl ethyl ketone/polystyrene

MEK/PS (290000), T=298.15 K

The co-volume parameters for the solvent and the polymer are 133.962 and 247302.374 cm³/gmol, respectively. Thus,

$$Be = \frac{b_{12}}{\sqrt{b_1 b_2}} = 21.494711 \quad 2$$

We can then easily calculate the k_{ij} parameter corresponding to the Berthelot rule (=1-Be), to be equal to -20.494711. Using this value the error in pressure is 37.2%.

The correction to the Berthelot rule obtained from Eq. (6) is $L_{12}=0.1759934$ and corresponds to a predictive k_{ij} equal to -16.71178409. The error with this value is only 9.7%.

Using either the k_{ij} obtained from the Berthelot rule without or with corrections or any other value close to this, optimization can be easily performed and the optimum value of the interaction parameter is $k_{ij}^{opt} = -17.33354$. The correlation error is only 2.2%. Finally, the optimum L_{ij} value (correction to the Berthelot) can be easily found through the equation:

$$L_{12}^{opt} = 1 - \left(\frac{1 - k_{12}^{opt}}{Be} \right) \quad 3$$

Using Eq. (8) the optimum L_{ij} value is found equal to 0.1470674.

Exemplo do arquivo de entrada utilizado para o teste de consistência.

'PENTANO(1) - DODECANO(2)'	/ 'qualquer texto'		
41 1	/ nofeos,iout		
1 .TRUE. .FALSE. .FALSE. .FALSE.	/ICALC, OPTIM, DENS DAT, PHASET, POLYM		
469.7 33.25 0.25151 72.150	/ Tc1(K), Pc1(bar), w1 (fator acêntrico), MW1 (peso molecular)		
658.0 17.96 0.57632 170.338	/ Tc2(K), Pc2(bar), w2 (fator acêntrico), MW2 (peso molecular)		
	/ Linha em branco (opção do developer)		
0.7340 0.0105 0.2148	/ C1, C2, C3 (constantes de Mathias-Copeman para 1)		
1.2436 -0.6934 1.9468	/ C1, C2, C3 (constantes de Mathias-Copeman para 2)		
0.0 0.0	/ Kij Lij		
474.02 0.7 0.0000 0.0000	/T P x y		
463.81 0.7 0.0010 0.3069			
453.60 0.7 0.0100 0.5425			
448.19 0.7 0.0129 0.6173			
.			
.			
433.27 1.0 0.0778 0.8272			
381.90 1.0 0.2600 0.9747			
355.06 1.0 0.3929 0.9837			
338.94 1.0 0.4983 0.9972			
315.80 1.0 0.7701 0.9980			
309.40 1.0 0.9747 0.9990			
308.80 1.0 1.0000 1.0000			

Exemplo do arquivo de saída gerado pelo programa durante a determinação dos parâmetros.

HEPTANO(1) - C_HEXANO(2)									
EOS SELECTED : SRK-GD (Graboski-Daubert).									
CALCULATION : a,b: double sum; Kij; bij = (bi+bj)/2.									
Tc(1): 540.20 Tc(2): 553.80 [K]									
Pc(1): 27.0400 Pc(2): 40.2600 [bar]									
w(1): .34947 w(2): .20805									
K12 : -.2183792E-01									
ICALC = 1									

N	T	Pexp	Pcalc	err%(P)	X1exp	Y1exp	Y1calc	DY1	IERR
	[K]	[bar]	[bar]						
1	313.15	.1412	.2227	57.70	.1440	.25200	.06695	-.18505	0
2	313.15	.1633	.1986	21.62	.3080	.46800	.17074	-.29726	0
3	313.15	.1805	.1782	-1.30	.4580	.62400	.29392	-.33008	0
4	313.15	.1947	.1638	-15.84	.5720	.72600	.40707	-.31893	0
5	313.15	.2084	.1508	-27.63	.6840	.81200	.53572	-.27628	0
.									
.									
180	358.60	1.0100	.7980	-21.00	.6613	.76970	.55103	-.21867	0
181	357.74	1.0100	.7543	-25.32	.7160	.81110	.61556	-.19554	0
182	357.05	1.0100	.7193	-28.78	.7641	.84750	.67484	-.17266	0
183	356.18	1.0100	.6798	-32.69	.8180	.88430	.74401	-.14029	0
184	354.85	1.0100	.6200	-38.62	.9109	.94450	.87036	-.07414	0
185	354.15	1.0100	.5895	-41.64	.9634	.97750	.94574	-.03176	0
186	353.79	1.0100	.5715	-43.41	*****	1.00000	1.00000	.00000	0

AVERAGE ABSOLUTE ERROR IN PRESSURE : 35.001 %									
MAXIMUM ABSOLUTE ERROR IN PRESSURE : 113.452 % (at POINT 86 AND P = .06 bar)									
AVERAGE ABSOLUTE DEVIATION IN Y1 : .18346									
AVERAGE ABSOLUTE DEVIATION IN Y2 : .18346									
NUMBER OF REJECTED POINTS : 0									

ANEXO 2 - Histórico Escolar

Breve histórico da graduação durante a vigência da bolsa da ANP.

Disciplinas cursadas relacionadas com o programa da PRH 14 – ANP:

- Engenharia de Meio Ambiente
- Termodinâmica dos Processos
- Introdução a Engenharia do Petróleo
- Engenharia dos Processos
- Sistemas de Combustão e Gás Natural
- Seminários de Petróleo e Gás Natural
- Refino de Petróleo e Petroquímica

Cursos e Seminários:

- Curso de Alternativas Tecnológicas para Utilização de Gás Natural – 1º Congresso de P & D em Petróleo e Gás – Natal/RN;
- I Seminário Técnico Sobre Medição de Gás Natural – CTGÁS – Natal/RN;
- Seminário de Gestão Ambiental Ligada as Atividades de Petróleo e Gás - CTGÁS - Natal/RN;
- Seminário de Viscosimetria e Reologia - PPGQ – UFRN;

Trabalhos Apresentados:

- Determinação de Dados de Equilíbrio líquido Vapor (ELV) para Sistemas Aquosos Contendo Hidrocarbonetos Utilizando um Ebuliômetro de Othmer - XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química;
- Determinação de Parâmetros de Interação para Sistemas Naftênicos – 1º Congresso de P & D em Petróleo e Gás – Natal/RN;
- Determinação de Solubilidade Mútua e Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Aquosos com Hidrocarbonetos (trabalho completo) - 1º Congresso de P & D em Petróleo e Gás – Natal/RN;

- Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos Naftênicos - 1º Workshop dos PRH's da ANP/UFRN para o Setor Petróleo e Gás - CTGÁS/UFRN;
- Uma Coletânea de Artigos de Processos de Síntese de Polímeros Utilizando como Aditivo Óleo Vegetal da Semente da Mamona (*ricinnus communis*. l) - XI CIENTEC - UFRN

ANEXO 3 - Estágio curricular

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ESTÁGIO SUPERVISIONADO
PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. - PETROBRÁS
PRODUÇÃO DE GÁS A BAIXA PRESSÃO - CAMPOS
MARÍTIMOS

JANSEN DANTAS DE
OLIVEIRA

TARCÍLIO VIANA DUTRA

Natal, 28 Fevereiro de 2002

Índice

Capítulo I - Disposições Iniciais 4

1. Introdução	5
2. Objetivos	5
3. Fundamentação Teórica	6
3.1. O Petróleo.....	6
3.2. O Gás Natural	7
4. Simuladores	8
5. Equações de Estado	9
6. Equipamentos	9
6.1. Ejetores.....	10
6.2. <u>Bombas</u>	11
6.3. Compressores e Expansores	12

Capítulo II - Atividades Desenvolvidas 13

7. Processo de Coleta de Gás em Baixa Pressão	14
7.1. Dados de Entrada.....	14
7.2. Caso 1: Ejetores	16
7.3. Caso 2: Bomba e Compressor	19
7.4. Caso 3: Compressor	20
7.5. Caso 4: Compressor e Expansor.....	21
7.6. Conclusões	23

Capítulo III - Outras Atividades 26

8. Ajuste da Malha de Vapor	27
9. Aplicação de Processos Adsorptivos na Separação de Óleo Disperso em Água Produzida Associada a Petróleo	29
9.1. Materiais e Métodos.....	30
9.2. Considerações Gerais.....	31
11. Bibliografia	31

Índice de Figuras

Figura 01 - Ilustração de reservatório de Gás Associado e Não-Associado	8
Figura 02 - Típico ejedor a vapor	10
Figura 03 - Curvas para ejedores à estágios simples	10
Figura 04 - Bomba centrífuga simples	11
Figura 05 – Visualização geral do projeto	14
Figura 06 - Processo utilizando um bico ejedor	16
Figura 07 – Gráficos representativos dos resultados do caso 1	18
Figura 08 – Processo utilizando um compressor e bomba	19
Figura 09 – Gráficos representativos dos resultados do caso 2	20
Figura 10 - Processo utilizando um compressor	20
Figura 11 – Gráficos representativos dos resultados do caso 3	21
Figura 12 - Processo utilizando um compressor e um expensor	22
Figura 13 – Gráficos representativos dos resultados do caso 4	23
Figura 14 – Balanço energético geral dos casos estudados	24
Figura 15 – Exemplo de um campo para simulação	27
Figura 16 – Protótipo de adsorção de óleo	30
Figura 17 - Caso 2: bomba compressor	34
Figura 18 - Caso 3: compressor expensor	34
Figura 19 - Caso 4: compressor	34

Índice de Tabelas

Tabela 01 - Composição das correntes de gás e óleo (%)	16
Tabela 02 - Cálculo da vazão de gás de alta (os resultados com o fundo cinza e em negrito foram obtidos da figura 6)	17
Tabela 03 - Resultados da simulação do caso 1	17
Tabela 04 - Resultados da simulação do caso 2	19

Tabela 05 - Resultados da simulação do caso 3	21
Tabela 06 - Resultados da simulação do caso 4	22
Tabela 8 – Relação das perdas de carga para a linha principal da malha de vapor	28

Capítulo I

Disposições Iniciais

1. Introdução

Neste trabalho serão apresentadas as atividades desenvolvidas referentes ao estágio supervisionado realizado na PETROBRAS, no Setor de Engenharia de Instalações, Processamento e Automação, do Suporte Técnico da Unidade de Negócios do Rio Grande do Norte e Ceará - UN-RNCE, como também na Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos situado no Pólo de Guamaré.

As atividades foram realizadas no âmbito de resolver problemas operacionais que ocorrem eventualmente no campo.

As atividades foram desenvolvidas no período de 16 de Agosto de 2001 a 28 de Fevereiro de 2002.

2. Objetivos

Através da conciliação das necessidades da Empresa e dos pontos que devem ser abordados em estágio supervisionado, o referido trabalho tem os seguintes objetivos:

- ❑ expor a realidade de uma empresa petrolífera;
- ❑ conhecer a filosofia da empresa;
- ❑ adquirir amplos conhecimentos na área de Engenharia de Processamento;
- ❑ participar de pareceres técnicos em processos específicos;
- ❑ acompanhar e otimizar processos produtivos;
- ❑ desenvolver a simulação da Unidade de tratamento de Gás Natural;
- ❑ contribuir para o projeto de pesquisa do DEQ/PPGEQ - UFRN, possibilitando assim, um maior intercâmbio empresa/universidade.

3. Fundamentação Teórica

3.1. O Petróleo

O petróleo é uma matéria-prima essencial à vida moderna, sendo o componente básico de mais de 6.000 produtos. Dele se produz a gasolina, o combustível de aviação, o gás de cozinha, os lubrificantes, borrachas, plásticos, tecidos sintéticos, tintas - e até mesmo energia elétrica. O petróleo é responsável ainda por cerca de 34% da energia utilizada no Brasil e por 45% de toda a energia nos Estados Unidos.

É encontrado a profundidades variáveis, tanto no subsolo terrestre como do marítimo. Segundo os geólogos, sua formação é o resultado da ação da própria natureza, que transformou em óleo e gás o material orgânico de restos de animais e de vegetais, depositados há milhões de anos no fundo de antigos mares e lagos.

Mesmo em bacias sedimentares, as acumulações de petróleo só podem aparecer onde existir uma combinação apropriada de fatores e de rochas de características diferentes. Por este motivo, para se perfurar um local à procura de petróleo, é preciso, antes, que os geólogos e geofísicos façam um complexo estudo geológico da bacia, para definir o ponto com melhores chances de ser perfurado. Mesmo com todas essas evidências, só depois da perfuração pode-se confirmar a existência de petróleo em uma determinada região. Ainda assim, essa ocorrência pode ser comercial ou não, dependendo do volume descoberto.

Sua primeira aplicação em larga escala foi na iluminação das casas e das cidades, substituindo o óleo de baleia. Com o tempo, passou também a ser empregado nas indústrias, no lugar do carvão. Contudo, um acontecimento notável fez do petróleo o combustível que move o mundo: a invenção dos motores a gasolina, que passaram a movimentar os veículos, até então puxados por tração animal ou movidos a vapor.

3.2. O Gás Natural

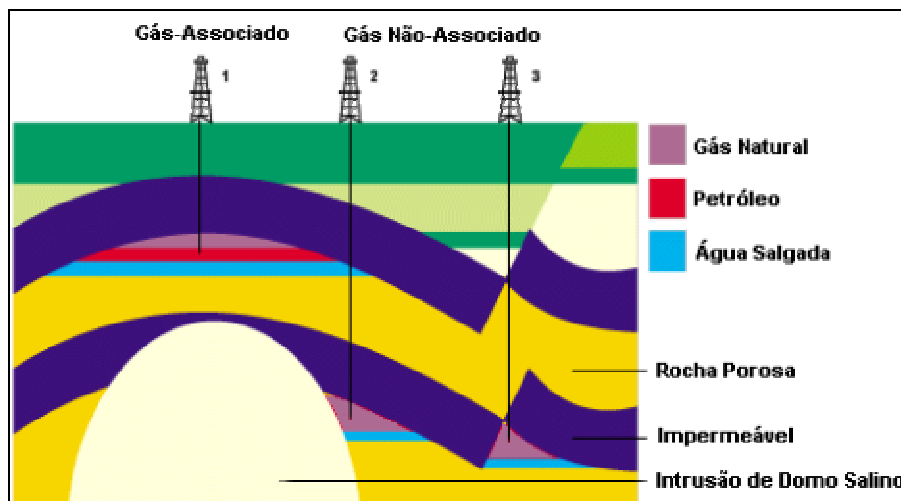
O gás pode ser considerado um irmão gêmeo do petróleo porque, na verdade, é a porção do petróleo que se encontra na natureza na fase gasosa. Pode sair do poço sozinho ou associado ao óleo, gerando subprodutos com diferentes características, segundo o aproveitamento de seus componentes.

Hoje, o gás natural é considerado um combustível nobre, por causa das muitas vantagens decorrentes de sua utilização, sejam econômicas, ambientais e de processo sobre outros combustíveis. Entre essas vantagens, podem ser citadas a preservação da qualidade do ar, a possibilidade de substituir qualquer fonte de energia convencional e o fato de ser um produto acabado (já está pronto para a utilização, quando extraído), não necessitando de estoques e permitindo redução de custos. Na indústria, o emprego do gás natural representa redução de despesas com manutenção de equipamentos, porque a queima completa do gás natural não deixa resíduos nos fornos e caldeiras. Há, também, comprovada melhoria de rendimento dos equipamentos em relação ao óleo combustível - sem falar na diminuição dos gastos com transporte, porque o gás natural é entregue diretamente através de dutos, a partir das fontes de produção.

Uma aplicação do gás natural que vem sendo incentivada é como combustível automotivo. É o Gás Natural Comprimido, utilizado em frotas de ônibus urbanos e táxis, que permite a redução à metade da emissão de gases poluentes. Além disso, é um combustível mais barato e aumenta a vida útil dos veículos.

Outro uso para o gás natural que está sendo muito estimulado pelo governo é em usinas termelétricas, devido à crise que o país vem passando nestes últimos meses.

O gás natural é definido como sendo uma mistura de compostos inorgânicos e hidrocarbonetos e algumas impurezas. Na natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhado por petróleo, constituindo um reservatório. A composição do gás natural bruto é função de uma série de fatores naturais que determinam o seu processo de formação e as condições de acumulação do seu reservatório de origem.



A diferença básica está no fato do Hysys ser um simulador contínuo e do Petrox ser um simulador em batelada além de não apresentar uma interface amigável com o usuário.

5. Equações de Estado

Os simuladores oferecem várias equações de estado, assim como muitos métodos dos quais são possíveis fazer modificações das propriedades. A equação de estado de Peng-Robinson foi a equação escolhida por abranger a maior faixa das condições de operação dos mais variados sistemas.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (01)$$

Onde,

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (02)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (03)$$

6. Equipamentos

Os equipamentos principais utilizados nas simulações serão descritos logo a seguir para um maior esclarecimento dos processos realizados.

6.1. Ejetores

O Ejetor é um tipo simplificado de bomba a vácuo ou compressor sem pistões, válvulas, rotores, ou outras partes móveis. Conforme a Figura 4, o princípio de funcionamento do ejedor consiste essencialmente de um bico ejedor (Nozzle), pelo qual é lançado um jato de descarga com alta velocidade, na qual há uma câmara de sucção conectada ao equipamento. O jato de gás lançado arrasta para um Difusor Venturi o gás contido nesta câmara, a velocidade gerada pelo bico é então transformada em pressão de descarga.

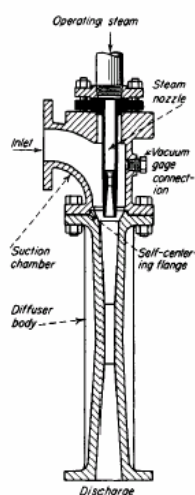


Figura 02 - Típico ejedor a vapor

Dois ou mais ejetores podem ser conectados em série ou em estágios. A aplicação de estágios paralelos é utilizada para largas quantidades de gás ou vapor.

A performance de qualquer ejedor é uma função da área do bico do gás motor, da garganta Venturi, da pressão do gás motor, da pressão de sucção e descarga, e da razão de calor específico, peso molecular e temperatura. A figura 5, é baseada na imposição de uma área de mistura constante, é bastante usual em cálculos de ejetores à estágios simples para razões de compressão de acima de 10 e razões de área acima de 100.

Figura 03 - Curvas para ejetores à estágios simples

Características dos Ejetores

- ❑ dispositivos que utilizam a energia do ar ou gás comprimido para criar uma região de vácuo e comprimir outro.
- ❑ não possuem partes móveis.
- ❑ livres de manutenção e ajustes (Fit it and Forget it).
- ❑ baixo custo
- ❑ não utiliza eletricidade
- ❑ não se aplica a líquidos
- ❑ materiais: Bronze, Aço-Inóx 316, Teflon, CPVC

6.2. Bombas

A bomba é um aparelho físico que é usada para transferir um fluido de um local para outro através de "canais". A exigência básica para definir a aplicação é a pressão de sucção e de saída, perda de pressão na transferência, e a taxa de fluxo. Exigências especiais podem existir nas indústrias alimentícia, farmacêutica, nuclear e etc.

Ao selecionar uma bomba para qualquer serviço, é necessário conhecer o líquido que será controlado, a dinâmica total, a sucção e descarga, e na maioria dos casos, a temperatura, viscosidade, pressão de vapor e gravidade específica. Na indústria química, a tarefa de seleção de uma bomba é mais complicada pela presença de sólidos dentro do líquido e a característica corrosiva do líquido que requerem materiais especiais na construção das bombas. Sólidos podem acelerar a erosão e a corrosão, tem uma tendência em aglomerar, ou exige uma manipulação delicada para prevenir uma degradação indesejável.

Figura 04 - Bomba centrífuga simples

Os cálculos são baseados na equação da bomba padrão para potência, a qual utiliza a elevação de pressão, a taxa de fluxo do líquido e densidade.

$$Potência\ requerida_{ideal} = \frac{(P_s - P_e).Taxa\ de\ fluxo}{Densidade_{liq.}} \quad (04)$$

Onde, P_s é a pressão na saída e P_e é a pressão na entrada.

A equação acima é definida para uma potência ideal necessária. A potência real requerida pela bomba é definida em termos de eficiência:

$$Eficiência\ (\%) = \frac{Potência_{ideal}}{Potência_{real}} * 100 \quad (05)$$

O simulador pode além de fazer a simulação objetivando a pressão de saída como a pressão de entrada.

6.3. Compressores e Expansores

De acordo com as leis termodinâmicas, os processos de expansão e compressão são os mesmos, mas a direção do fluxo de energia é oposta.

A operação de compressão é usada para aumentar a pressão de uma corrente de gás; já a operação de expansão é utilizada para diminuir a pressão de uma corrente que apresenta uma pressão alta gerando uma corrente de saída de baixa pressão e alta velocidade. O processo de expansão envolve a conversão da energia interna do gás em energia cinética e finalmente em trabalho de eixo.

A eficiência destes processos é dada pela razão da potência atual produzida no processo de expansão e a potência produzida por uma expansão isentrópica.

$$Eficiência\ (\%) = \frac{Potência\ produzida\ pelo\ fluido_{atual}}{Potência\ produzida\ pelo\ fluido_{isentrópico}} * 100 \quad (06)$$

Capítulo II

Atividades Desenvolvidas

7. Processo de Coleta de Gás em Baixa Pressão

Esse foi o projeto principal do estágio e consistiu na elaboração de arranjos típicos para incremento de pressão do fluxo de gás, óleo ou multifásico e posterior simulação, onde serão utilizados os simuladores HYSYS da Hyprotech e PETROX da Petrobras.

Serão considerados 4 configurações diferentes com o objetivo de se estabelecer um dimensionamento otimizado de um sistema de elevação de pressão, que possibilite uma redução na pressão de cabeça dos poços produtores nos campos do RN mar, em especial o campo de Ubarana, para a resolução do problema.

O nível original de pressão - 10 kgf/cm² - na cabeça dos poços, deverá ser reduzido para o mínimo possível, para que assim haja uma diferença maior entre o reservatório e a cabeça de produção, refletindo numa maior produção de óleo/gás. A figura 7 mostra com mais clareza como é o processo.

Figura 05 – Visualização geral do projeto

Onde:

- 1 – reservatório de óleo/gás;
- 2 – poço;
- 3 – cabeça de produção;
- 4 – separador;
- 5 – entrada do oleoduto.

7.1. Dados de Entrada

Os dados de entrada utilizados na simulação são apresentados a seguir:

- ❑ pressão do gás de alta: 197 kgf/cm²;
- ❑ vazão do óleo: 1000 kmol/d;
- ❑ vazão do gás de baixa: 1.000.000 kmol/d;

-
- ❑ temperatura (gás de baixa e óleo): 35°C;
 - ❑ pressão final desejada: 10kgf/cm².

Tabela 01 - Composição das correntes de gás e óleo (%)

Composição	CO ₂	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	n,i-C ₄	n,i-C ₅	C ₆ ⁺	C ₂₀
Gás de Baixa	3	2	83,5	10,5	1				
Gás de alta	2,5	1,8	75,1	10	5	1,5	0,8	1	
Óleo									100

7.2. Caso 1: Ejetores

Neste caso é utilizado um bico ejetor a fim de obter a elevação da pressão do gás produzido. A seguir é apresentado o layout do processo utilizando o Ejetor para a elevação de pressão de linha.

Figura 06 - Processo utilizando um bico ejetor

As simulações foram realizadas utilizando dois simuladores, o Petrox e o Hysys. Nesta simulação foram necessários alguns cálculos prévios para obtenção da vazão do gás motriz (gás de alta) utilizando a figura 5. Estes cálculos são demonstrados na tabela 2.

Tabela 02 - Cálculo da vazão de gás de alta (os resultados com o fundo cinza e em negrito foram obtidos da figura 6)

Cálculo da Vazão do Bico Ejetor									
P_{0a}	P_{0b}	P_{03}	P_{03}/P_{0b}	P_{0b}/P_{0a}	A_2/A_t	W_b/W_a	W_b	W_a (kMole/d)	W_a (kMole/h)
197	1	10	10,00	0,0051	35	0,05	1,0E+06	2,00E+07	833333,33
	2		5,00	0,0102	40	0,21		4761905	198412,70
	3		3,33	0,0152	46	0,48		2083333	86805,56
	4		2,50	0,0203	50	0,8		1250000	52083,33
	5		2,00	0,0254	50	1,1		909090,9	37878,79
	6		1,67	0,0305	97	2,4		416666,7	17361,11
	7		1,43	0,0355	100	3,6		277777,8	11574,07

Onde,

P_{0a} : Pressão do fluido motriz (gás de alta);

P_{0b} : Pressão do fluido motor (gás de baixa);

P_{03} : Pressão da descarga do ejeter;

$W_{a,b}$: Vazão molar;

A_2/A_t : representa a performance de um ejeter simples.

As simulações foram feitas em ambos simuladores para que haja uma comparação dos resultados e foram simulados para diferentes pressões do gás produzido (de 1 até 7 kgf/cm²).

Tabela 03 - Resultados da simulação do caso 1

Simulador: HySys							
Pressão (kg/cm2)	Potência			Gás Pressurizado		Óleo Pressurizado	
	Pump (kJ/h)	TC (kJ/h)	Total (Abs)	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)
1	5,0E+04	-380,0E+07	380,0E+07	875000,0	44,58	107,68	35,08
2	4,5E+04	-90,6E+07	91,0E+07	240080,0	57,78	108,49	35,07
3	3,9E+04	-39,6E+07	40,0E+07	128470,0	66,63	109,29	35,07

4	3,3E+04	-23,8E+07	24,0E+07	93746,0	68,16	110,09	35,06
5	2,8E+04	-17,3E+07	17,E+07	79541,0	64,21	110,90	35,06
6	2,2E+04	-7,93E+07	7,9E+07	59023,0	65,28	111,71	35,05
7	1,7E+04	-5,29E+07	5,3E+07	53348,0	51,06	0	69,92

Simulador: Petrox

Pressão (kg/cm2)	Potência			Gás Pressurizado		Óleo Pressurizado	
	CP (Kj/h)	Flash (kJ/h)	Total	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)
1	4,9E+04	102,6E+11	100,0E+11	875000,0	44,57	117,95	35,22
2	4,38E+04	24,43E+11	24,0E+11	240080,0	57,70	119,19	35,20
3	3,84E+04	10,69E+11	11,0E+11	128470,0	66,14	120,43	35,18
4	3,29E+04	6,412E+11	6,4E+11	93745,1	67,67	121,68	35,15
5	2,75E+04	4,663E+11	4,7E+11	79539,3	63,76	122,94	35,13
6	2,20E+04	2,137E+11	2,1E+11	59020,3	64,88	124,21	35,10
7	1,66E+04	1,4E+11	1,4E+11	53232,0	58,08	125,49	35,07

Figura 07 – Gráficos representativos dos resultados do caso 1

7.3. Caso 2: Bomba e Compressor

Substituindo-se o bico ejetor por um compressor na linha de gás, auxiliado por uma bomba na linha óleo; esta configuração é necessária uma vez que a linha de óleo precisa de um equipamento para que sua pressão se iguale a de gás, caso contrário não conseguiremos a pressão na linha desejada. A seguir o layout do processo utilizando compressor e bomba para a elevação de pressão.

Figura 08 – Processo utilizando um compressor e bomba

A tabela 5 apresenta os resultados obtidos na simulação do caso 2.

Tabela 04 - Resultados da simulação do caso 2

Simulador: HySys							
Pressão (kg/cm ²)	Potência			Gás Pressurizado		Óleo Pressurizado	
	PUMP (Kj/h)	CP (Kj/h)	Total (Kj/h)	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)
1	5,0E+04	1900E+04	1885E+04	41666,0	271,61	107,68	35,08
2	4,45E+04	1200E+04	1206E+04	41665,0	195,22	108,49	35,07
3	3,90E+04	850E+04	854,1E+04	41664,0	152,24	109,29	35,07
4	3,35E+04	621E+04	624,0E+04	41663,0	122,66	110,09	35,06
5	2,79E+04	454E+04	456,9E+04	41663,0	100,35	110,09	35,06
6	2,24E+04	325E+04	327,6E+04	41662,0	82,55	111,71	35,05
7	1,68E+04	221,6E+04	223,3E+04	41774,0	57,87	0	69,92
Simulador: Petrox							
Pressão (kg/cm ²)	Potência			Gás Pressurizado		Óleo Pressurizado	
	PUMP (Kj/h)	CP (Kj/h)	Total (Kj/h)	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)
1	4,9E+04	44200E+04	44190E+04	41665,4	272,54	117,9543	35,22
2	4,38E+04	28200E+04	28170E+04	41664,2	195,01	119,1854	35,20
3	3,83E+04	19900E+04	19910E+04	41663,0	151,76	120,426	35,18
4	3,29E+04	14500E+04	14540E+04	41661,7	122,17	121,677	35,16
5	2,75E+04	10600E+04	10640E+04	41660,5	99,89	122,9386	35,14
6	2,20E+04	7630E+04	7628E+04	41659,2	82,17	124,2112	35,11
7	1,66E+04	5200E+04	5201E+04	41657,9	67,54	125,4943	35,08

Figura 09 – Gráficos representativos dos resultados do caso 2

7.4. Caso 3: Compressor

Desta vez a simulação foi feita retirando-se a bomba da linha de óleo, desta vez o compressor terá que gerar pressão suficiente para impulsionar o óleo na linha. Veja o esquema a na figura 12.

Figura 10 - Processo utilizando um compressor

A seguir, a tabela 6 demonstra os resultados obtidos na simulação do caso 3.

Tabela 05 - Resultados da simulação do caso 3

Simulador: HySys					
Pressão (kg/cm ²)	Potência	Gás Pressurizado		Óleo Pressurizado	
	CP (Kj/h)	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)
1	20,0E+06	2584,4	35,00	999980	271,61
2	12,9E+06	2603,6	35,01	999960	195,22
3	9,33E+06	2622,9	35,01	999940	152,24
4	6,98E+06	2642,3	35,01	999920	122,66
5	5,27E+06	2661,7	35,01	999900	100,35
6	3,94E+06	2681,1	35,02	999880	82,55
7	2,87E+06	0	29,00	1002600	57,87

Simulador: Petrox					
Pressão (kg/cm ²)	Potência	Gás Pressurizado		Óleo Pressurizado	
	CP (Kj/h)	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)
1	442,0E+06	117,95	35,00	41665,4	272,54
2	282,0E+06	119,19	34,99	41664,2	195,00
3	199,0E+06	120,43	34,99	41663,0	151,76
4	145,0E+06	121,68	34,99	41661,7	122,16
5	106,0E+06	122,94	34,99	41660,5	99,88
6	76,3E+06	124,21	34,98	41659,2	82,16
7	52,0E+06	125,49	34,98	41657,9	67,52

Figura 11 – Gráficos representativos dos resultados do caso 3

7.5. Caso 4: Compressor e Expansor

Agora é acoplado ao compressor um expansor, o qual será responsável por gerar um trabalho de eixo, que será utilizado pelo compressor para reduzir o trabalho realizado.

Figura 12 - Processo utilizando um compressor e um expensor

Os Resultados obtidos para esta configuração estão descritos na tabela 7.

Tabela 06 - Resultados da simulação do caso 4

Simulador: HySys							
Pressão (kg/cm ²)	Potência			Gás Pressurizado		Óleo Pressurizado	
	CP (Kj/h)	Ex (kJ/h)	Total	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)
4	4,1E+04	1,1E+06	1,14E+06	107,7	35,00	41666	271,61
5	3,60E+04	1,13E+06	1,17E+06	108,5	35,00	41665	195,21
6	3,05E+04	1,17E+06	1,20E+06	109,3	35,00	41664	152,23
7	2,50E+04	1,21E+06	1,23E+06	110,1	35,00	41663	122,65
Simulador: Petrox							
Pressão (kg/cm ²)	Potência			Gás Pressurizado		Óleo Pressurizado	
	CP (Kj/h)	Ex (kJ/h)	Total	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)	Vazão (kmole/h)	Temp. (°C)
1	4,42E+08	1,37E+03	4,419E+08	117,95	34,99	41665,45	272,54
2	2,82E+08	1,37E+03	2,816E+08	119,19	34,99	41664,22	195,00
3	1,99E+08	1,37E+03	1,991E+08	120,43	34,99	41662,98	151,76
4	1,45E+08	1,37E+03	1,453E+08	121,68	34,99	41661,73	122,16
5	1,06E+08	1,37E+03	1,064E+08	122,94	34,99	41660,47	99,88
6	7,63E+07	1,37E+03	7,626E+07	124,21	34,98	41659,19	82,16
7	5,20E+07	1,37E+03	5,199E+07	125,49	34,98	41657,91	67,52

Figura 13 – Gráficos representativos dos resultados do caso 4

7.6. Conclusões

Apesar da metodologia aplicada na simulação de elevação de pressão indicar uma comparação de resultados entre os simuladores utilizados, este não foi o enfoque do projeto. Os resultados acima descritos nas seções 8.2, 8.3, 8.4 e 8.5 apontam utilizar o expensor é o melhor sistema, quando se analisa o fator energético. Porém alguns fatores restringem o seu uso, são eles:

- ❑ problemas de hidrato / baixas temperaturas;
- ❑ custo do Equipamento relativamente alto;
- ❑ pressão mínima oferecida para o sistema igual a $4,0 \text{ kgf/cm}^2$;
- ❑ maior circulação de fluido motriz.

Estas restrições não indicam que o sistema não deve ser usado mas sim analisado economicamente antes de sua implantação.

Com relação ao gás motor (gás de alta pressão, 197 kgf/cm^2), algumas configurações necessitam da compressão em terra deste gás, o que é uma desvantagem. As simulações utilizando o ejedor e a que utiliza o expensor comprimem em terra quanto que as demais não necessitam desta compressão porque os equipamentos como a bomba, por exemplo, já permitem a compressão do gás produzido dispensando a utilização do outro gás.

Caso o uso de expansores seja descartado, podemos optar pela configuração que utilizou a bomba e o compressor separadamente, pois além de ser a segunda configuração com menor gasto energético também tem seu transporte de gás e óleo independentes. A figura 16 mostra as curvas energéticas total dos casos estudados. A curva para o caso do ejedor não aparece no gráfico devido a mesma ser bem maior que as demais, na ordem de 10 vezes maior.

Figura 14 – Balanço energético geral dos casos estudados

Em anexo se encontram quatro exemplos das simulações realizadas no simulador Hysys.

Capítulo III

Outras Atividades

8. Ajuste da Malha de Vapor

Esta atividade tem como finalidade fornecer uma configuração básica das malhas de vapor de poços a fim de determinar aquela que tem a menor perda de carga e que os dutos tenham o menor diâmetro possível.

A malha de vapor é composta por um tronco central, com pontos de ramificações. Cada ramificação foi simulada separadamente para facilitar a simulação. Nesta simulação, apenas o tronco principal, que envia o vapor para as outras malhas que estão ligadas aos poços, foi simulada.

A simulação foi feita para um campo produtor configurado conforme podemos ver na figura 13. Este campo foi dividido de forma a estar sempre produzindo petróleo durante o ano, já que cada poço tem seu ciclo de produção de 8 meses. Por exemplo o poço B1 irá produzir até que J1 entre em produção. De uma letra para outra há uma diferença de um mês.

Figura 15 – Exemplo de um campo para simulação

As simulações foram realizadas em simulador Hysys, utilizando-se a equação de Peng-Robinson, os dutos utilizados são formados por módulos que tem um comprimento aparente de 70 m e comprimento real de 90 m cada, devido a duas curvas formando um “U” na extensão do duto para dilatação térmica.

A pressão desejada em cada poço produtor da linha é de no mínimo entre 45-40 kgf/cm² e a pressão inicial não superior a 115 kgf/cm². A temperatura ambiente adotada foi de 15°C.

Este campo foi dividido em quatro trechos, ou seja quatro pontos onde há uma ramificação para a coleta dos poços produtores. A tabela 8 mostra a configuração final, as pressões e extensões de cada trecho, dos dutos da linha principal obtida no período 19, ou seja quando o poço “T” entra em produção.

Tabela 8 – Relação das perdas de carga para a linha principal da malha de vapor

	Trechos	P- e (mmHg)	P- s (mmHg)	Delta P (mmHg)	Comp. (m)	(Delta P)/L
ARGPT1P19(12 10 4 2)	TC	115	53,475	61,525	17264	0,0036
	TCH2A	53,475	46,371	7,104	1697	0,0042
	TCH3A	46,371	43,421	2,95	1440	0,0020
	TCH4A	43,421	41,807	1,614	1680	0,0010

A configuração obtida foi a seguinte:

- ❑ trecho 1 - 12"
- ❑ trecho 2 – 10"
- ❑ trecho 3 – 4"
- ❑ trecho 4 – 2"

A configuração obtida foi a menor possível dentro das condições especificadas do campo produtor simulado.

9. Aplicação de Processos Adsorptivos na Separação de Óleo Disperso em Água Produzida Associada a Petróleo

Nesta etapa do relatório serão apresentadas as atividades desenvolvidas referentes ao Projeto "*Aplicação de Processos Adsorptivos na Separação de Óleo Disperso em Água Produzida Associada a Petróleo*", realizados na PETROBRAS, no Setor de Engenharia de Instalações, Processamento e Automação, do Suporte Técnico da Unidade de Negócios do Rio Grande do Norte e Ceará - UN-RNCE, como também na Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos situado no Pólo de Guamaré.

O Projeto consistiu em utilizar um protótipo de adsorção de óleo através de uma resina industrial para tratar a água produzida associada a petróleo separando-a de seus poluentes sólidos, líquidos e gasosos afim de obter uma maior produção de petróleo como também seguir as leis ambientais.

Como a aplicação de processos adsorptivos na área de tratamento de efluentes líquidos de petróleo é nova, a caracterização do material envolvido, suas limitações de eficiência e operação, o projeto e a extrapolação corretos dos equipamentos necessários para tratamento desses efluentes, precisam de melhores conhecimentos e de uma análise mais profunda de seu comportamento em relação aos seguintes pontos principais:

1. a caracterização dos adsorventes utilizados;
2. a natureza e a quantidade dos poluentes destinados ao tratamento;
3. as características físico-químicas, mecânicas e hidráulicas do meio adsorvente;
4. a eficiência do equipamento adsorvente e a sua dependência da carga e da natureza do contaminador;
5. a dependência da eficiência do equipamento em relação à velocidade superficial;
6. a determinação dos parâmetros mais relevantes ao processo;

9.1. Materiais e Métodos

O protótipo para o levantamento dos dados experimentais é composto por:

- ❑ duas válvulas globo, para controle de vazão;
- ❑ um conjunto motobomba centrífuga, para movimentação de água produzida com petróleo;
- ❑ um rotâmetro, para medição de vazão;
- ❑ dezessete manômetros, para medição de pressão;
- ❑ uma centrífuga, para regeneração de resina absorvedora.

As resinas utilizadas são resinas comerciais DENSORB G 1500 E DENSORB G 1600 do fabricante DENVER.

A medida do TOG (teor de óleos e graxas) foi medida pelos aparelhos Horiba OCMA 220/350 que são os aparelhos disponíveis em laboratório.

O solvente utilizado foi o FLON S-316, para medidor de teor de óleos e graxas (TOG) Horiba OCMA 220/350. Este solvente é usado tanto para limpeza da aparelhagem quanto para fazer a solução padrão para calibração do aparelho.



Figura 16 – Protótipo de adsorção de óleo

9.2. Considerações Gerais

Foi feito todo o acompanhamento da montagem e preparação do protótipo para o início dos testes e alguns testes iniciais já foram feitos.

A centrífuga foi colocada em funcionamento e verificou-se que são necessários cerca de 10 min para a regeneração da resina sendo feita em batelada.

Quanto a disposição da resina no protótipo, deve-se completar o protótipo com a resina até que todos os pontos de amostragem estejam cobertos pela mesma. A resina não deve ser comprimida para evitar o surgimento de caminhos preferenciais.

Os experimentos iniciais serviram para constatar que o equipamento que mede o TOG (Horiba) estava desajustado afetando na medida das amostras, atrasando o andamento do projeto.

11. Bibliografia

- BARROS, N. C. B. F.; *Proposta de Dissertação de Mestrado – Simulação do Sistema de Absorção da Unidade de Processamento de Gás Natural de Guamaré (UPGN-GMR)*, UFRN, 1998.
- CAMPBELL, J. M.; *Gás Conditioning and Processing*, Vol. 1 – The Basic Principles, sixth edition, USA: Campbell Petroleum Series, 1990.
- CAMPBELL, J. M.; *Gás Conditioning and Processing*, Vol. 2 – The Equipment Modules, sixth edition, USA: Campbell Petroleum Series, 1989.
- Handbook Perry
- HYPROTEC Ltda, Hysys - Version 1.0 Reference, 1995
- ENGINEERING DATA BOOK; *Gás Processors Suppliers Association*, Ninth edition, Tulsa, Oklahoma: Gás Processors Association, 1972.
- MATAIX, Cláudio; *Turbomáquinas Térmicas*, Editorial DOSSAT, S.A. Madrid, 1973.
- NEIVA, J.; *Conheça o Petróleo*, 5^a ed., Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1986.
- PETROBRÁS, Petrox - Manual do Usuário, Versão 2.0.

-
- THOMAS, J., E., Organizador; *Fundamentos de engenharia de Petróleo*, Editora Interciência: PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2001.
- SMITH, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M., 1996. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 5ª edição, McGraw-Hill.

Anexos

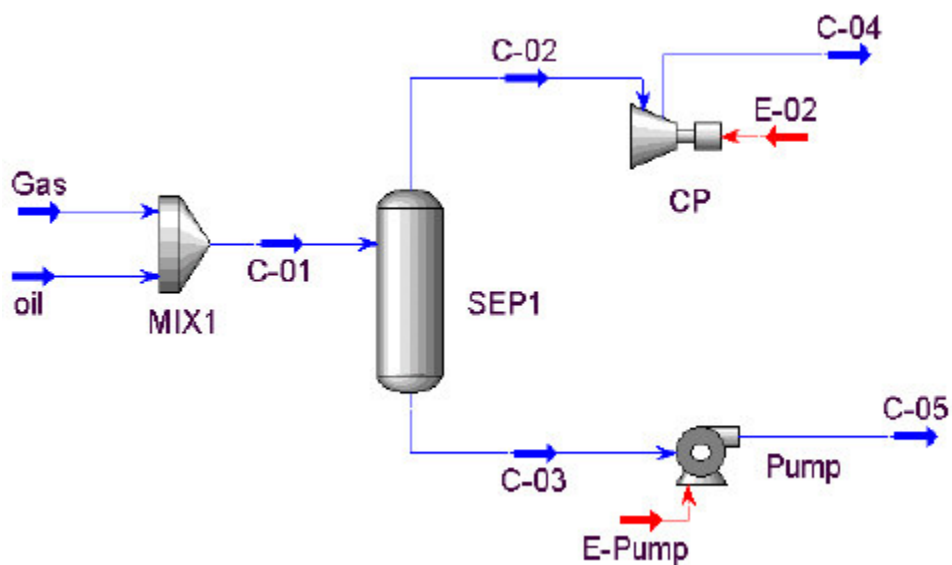


Figura 17 - Caso 2: bomba compressor

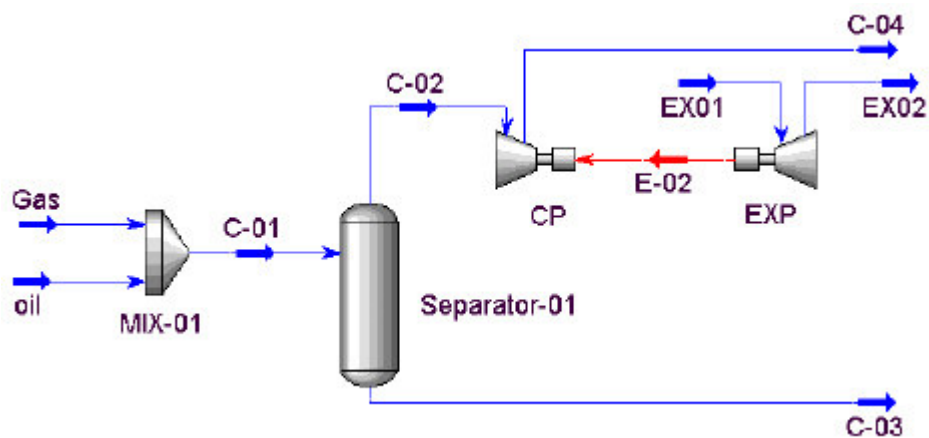


Figura 18 - Caso 3: compressor expensor

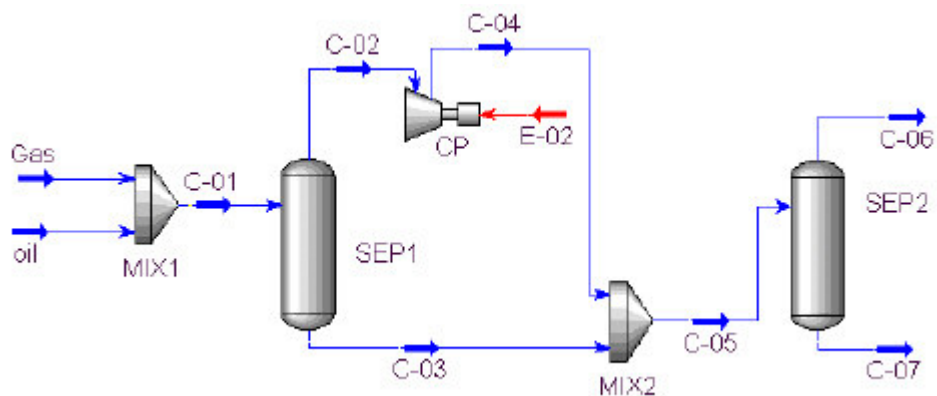


Figura 19 - Caso 4: compressor