

# ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DA MISTURA ETANO/N-EICOSANE<sup>1</sup>

**Renata Barbosa**

Graduanda do 6º período do curso de Engenharia Química do UNIPAM.  
E-mail: renatabarbosavzt@hotmail.com

**Suellen Cristine Meira**

Mestranda em Engenharia Química pela FEQ-UFU.  
E-mail: suellen.meira@hotmail.com

**Ana Caroline Pereira Oliveira**

Mestranda em Engenharia Química pela FEQ-UFU.  
E-mail: a.caroline.oli@gmail.com

---

**RESUMO:** As equações de estado cúbicas são os modelos termodinâmicos mais aplicados para a correlação e predição do equilíbrio de fases a altas pressões. São utilizadas para calcular grande parte das propriedades necessárias para realizar os balanços de massa e energia, tanto para substâncias puras quanto para misturas. Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento do equilíbrio de fases da mistura etano e n-eicosane, utilizando as equações de estado de Peng-Robson e SRK. Para tanto, foram usados os softwares GPEC para obtenção de dados e o *ORIGIN* para plotar os mesmos em gráficos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Equilíbrio químico. Etano. N-eicosane.

**ABSTRACT:** The cubic state equations are the most applied thermodynamic models for the correlation and prediction of phase equilibrium at high pressures. They are used to calculate most of the properties necessary to carry out mass and energy balances, both for pure substances and for mixtures. This work aimed to study the phase equilibrium behavior of the ethane and n-eicosane mixture, using the Peng-Robson and SRK state equations. For this purpose, the GPEC software for obtaining data and the *ORIGIN* were used to plot them in graphs.

**KEYWORDS:** Chemical equilibrium. Ethane. N-eicosane.

---

## 1 INTRODUÇÃO

Conhecer o comportamento de fase das misturas binárias de hidrocarbonetos superiores é de particular interesse na tecnologia da produção de petróleo e gás natural. Do ponto de vista científico, as misturas desse tipo têm aspectos que as tornam interessantes para estudar, uma vez que ocorrem desvios da ideia. Esse

---

<sup>1</sup> Trabalho na área temática de Termodinâmica – Engenharia Química –V Congresso Mineiro de Engenharia e Arquitetura, realizado de 5 a 9 de novembro de 2018.

comportamento não ideal é causado principalmente por diferenças no comprimento da cadeia. Consequentemente, vários tipos de comportamento de fase devem ser esperados (PETERS; DE ROO; LICHTENTHALER, 1987).

O n-eicosano é um alcano linear que tem a fórmula empírica  $C_{20}H_{42}$ . Nesta composição têm-se 366.319 isômeros. O n-eicosano tem uma deficiente aplicação na indústria petroquímica, dado o seu elevado ponto de inflamação, o que o torna um combustível ineficiente (GUTMAN, 2008).

Etano é um composto químico de fórmula  $C_2H_6$ . Ele é um alcano, isto é, um hidrocarboneto alifático. Em CNTP, etano é um gás sem cor e sem cheiro. Ele é o mais simples hidrocarboneto saturado contendo mais de um átomo de carbono. Etano é um composto de importância industrial, pela conversão do mesmo em etileno. Em escala industrial, é produzido a partir do gás natural e do refino do petróleo. (SAFFIOTI, 1968).

O sucesso da simulação de processos de separação depende da precisão da modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases. As equações de estado cúbicas são os modelos termodinâmicos mais aplicados para a correlação e predição do equilíbrio de fases a altas pressões e estão disponíveis nos principais simuladores de processos. São utilizadas para calcular grande parte das propriedades necessárias para realizar os balanços de massa e energia, tanto para substâncias puras quanto para misturas, dentre elas destacam-se as composições e as densidades das fases líquida e vapor, além das entalpias e entropias das correntes. A precisão do cálculo do equilíbrio de fases com as equações de estado é representada pelos parâmetros de interação binária das regras de mistura aplicadas, que são as relações que expressam a dependência com a composição dos parâmetros das diferentes equações de estado (ARAUJO, 1997).

Utilizando Peng-Robson e SRK como equações de estado, este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento do equilíbrio de fases da mistura etano e n-eicosano. Utilizou-se o software GPEC para obtenção de dados e o *ORIGIN* para plotar os mesmos em gráficos. Após isso, realizou-se um estudo desses resultados com comparação bibliográfica.

## 2 REVISÃO TEÓRICA

### 2.1 EQUILÍBRIO DE FASES

A habilidade de se entender, modelar e prever o equilíbrio de fases se faz necessária para o projeto de processos de separação industrial. O equilíbrio de fases e a modelagem termodinâmica estão no coração dos projetos de processos químicos (SANDLER, 1994).

Segundo Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), a correlação entre o equilíbrio de fases e a termodinâmica foi estabelecida há mais de um século por J. W. Gibbs. É importante destacar que as composições de equilíbrio entre duas fases são, em sua maioria, muito diferentes entre si. Devido a essas diferenças nas composições, existe a separação das misturas. Essa separação pode ser feita por meio de destilação, extração e de outras operações de contato entre fases (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER;

AZEVEDO, 1999).

### 2.1.1 Campo experimental

Muitos dados de equilíbrios de fases vêm sendo obtidos por meio de pesquisas experimentais com o intuito de melhorar a representação, principalmente em simulação, dos processos.

O Estado de Equilíbrio de um sistema é essencial na Termodinâmica. Isso se dá devido à dissipação de gradientes do sistema ou as forças motrizes que causam transferências nos processos espontâneos que ocorrem na natureza. A natureza precisa do equilíbrio depende tanto do tipo de sistema quanto das restrições impostas ao sistema pelas suas vizinhanças imediatas e seu recipiente - volume fixo ou temperatura constante (SANDLER, 1999).

As características gerais do estado de equilíbrio são: i) não varia com o tempo; ii) o sistema é uniforme (isto é, sem gradientes internos de temperatura, pressão, velocidade ou concentração), ou é composto por subsistemas uniformes; iii) todo o transporte de calor, massa, ou trabalho entre o sistema e suas vizinhanças é zero; iv) a taxa líquida de todas as reações químicas é nula. Com tempo suficiente o estado de equilíbrio é sempre alcançado em um sistema fechado sem transferências de massa, calor ou trabalho através de suas fronteiras. Para sistemas abertos, dependendo da natureza da interação entre sistema e vizinhanças, o estado de equilíbrio também pode ser alcançado (SANDLER, 1999).

### 2.2 EQUAÇÃO DE ESTADO: SRK E PENG-ROBSON PARA MISTURAS.

A equação de estado, também chamada de relação P-v-T, relaciona as variáveis de estado permitindo a obtenção de qualquer variável em função de duas variáveis de um determinado estado. De acordo com Rojas (2008), o cálculo das propriedades de uma mistura utilizando a equação de estado de Peng-Robinson pode utilizar a regra de combinação clássica de Van der Waals para avaliar o parâmetro da mistura. Essa regra leva em consideração o potencial de combinação em pares de cada espécie através de uma constante empírica de interação binária  $k_{ij}$ .

As propriedades termodinâmicas podem ser estabelecidas pelo uso da equação de estado cúbica de PENG-ROBINSON (1):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+(v-b)} \quad (1)$$

onde:

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

$$a(T) = a(Tc) \alpha(T_R, \omega) \quad (3)$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + K_m \left( 1 - T_R^{\frac{1}{2}} \right) \quad (5)$$

$$K_m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (6)$$

$Z_c=0,307$

Na Equação (1) P, V e T representam a pressão, o volume molar e a temperatura absoluta, R é a constante dos gases e "a" e "b" são os parâmetros da equação, relacionados com a força de atração intermolecular e volume das moléculas, respectivamente.

Para estender o uso das equações de estado para misturas de componentes, adota-se a mistura como sendo um pseudo componente puro nas mesmas condições de P e T. A constante da equação, para a mistura ( $a_m$ ), foi relacionada com a constante "a" dos componentes puros pela regra de mistura clássica e por uma regra de mistura dependente da composição. Nesta última (Equação (8)), a dependência da composição está diretamente relacionada com os parâmetros binários  $K_{ij}$  e  $K_{ji}$  o que não ocorre na regra de mistura clássica, Equação (7).

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - K_{ij}) \quad (7)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - x_i K_{ij} - x_{ji}) \quad (8)$$

A Equação (7) representa a constante média da composição da mistura obtida pela regra de mistura clássica proposta por van der Waals em 1890, já a Equação (8) é uma regra de mistura empírica, contendo dois parâmetros binários ( $K_{ij}$  e  $K_{ji}$ ) dependentes da composição, proposta por Stryjek e Vera (1986).

A equação SRK foi proposta por Soave (1972) como um melhoramento da equação de estado de Redlich-Kwong (REDLICH; KWONG, 1949). Desde que foi proposta em 1972, esta equação se estabeleceu entre as EdEs mais utilizadas em simulação e modelagem termodinâmica de processos pela indústria em geral, juntamente com a equação Peng-Robinson. As equações de SRK se dão por:

$$b = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i$$

$$a(T) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i \varphi_i(T)} \sqrt{a_j \varphi_j(T)} (1 - k_{ij})$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT c_i}{P c_i}$$

$$a_i = 0,42748 \frac{(RT c_i)^2}{P c_i}$$

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

$$\varphi_i = \left[ 1 + (0,480 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2) \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right]^2$$

Tanto para SRK quanto para Peng-Robson, temos o termo  $k_{ij}$  que representa um parâmetro de interação binária entre os componentes i e j. Numa mistura, sua

determinação deve ser feita para cada par de componentes  $i$  e  $j$ , utilizando-se para isto dados experimentais de equilíbrio do sistema binário correspondente. Os parâmetros  $k_{ij}$  têm como função corrigir os desvios da idealidade apresentados por cada par de componentes da mistura, de modo a se obter um melhor ajuste da equação aos dados experimentais.

Em sua pesquisa, Gegerowicz *et al.* (2001) comprovaram de forma qualitativa que para misturas de hidrocarbonetos usa-se  $K_{ij}$  e  $L_{ij}$  igual a zero. No entanto as moléculas de etano e  $n$ -eicosane diferem consideravelmente em tamanho. Peters, De Roo e Lichtenthaler (1987) estimaram os valores para ambos os parâmetros de interação binária para SRK, conforme a Tabela 01.

**TABELA 01:** Parâmetros de Interação binária por Peters

Temperatura	$K_{ij}$	$L_{ij}$
450 K	0,0453	0,0377

Fonte: Peters, De Roo e Lichtenthaler (1987).

### 2.3 PARAMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA DE MISTURA $K_{ij}$ e $L_{ij}$

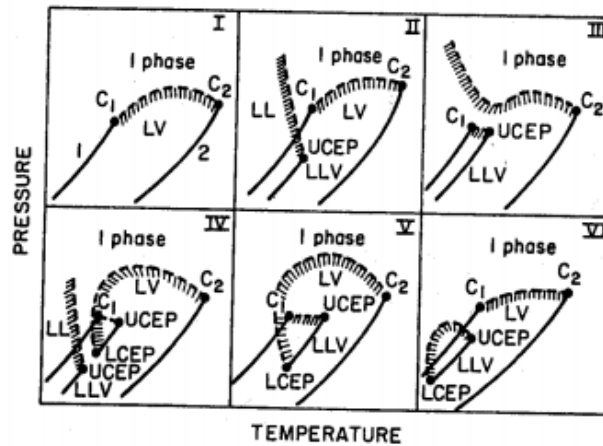
Os parâmetros de interação binária ( $K_{ij}$ ) são de extrema importância nas predições do equilíbrio de fases entre hidrocarbonetos em misturas contendo dois componentes. Tais valores auxiliam na determinação do comportamento de misturas para as quais ainda não existem dados experimentais. O estudo do comportamento de tais compostos na mistura permite um melhor conhecimento das propriedades termodinâmicas no equilíbrio de fases antes mesmo de serem realizados experimentos (BARROS *et al.*, 2015).

Os valores de  $K_{ij}$  influenciam diretamente no comportamento das equações de estado cúbicas e, portanto, no valor dado por essas equações. Tais parâmetros podem ser determinados a partir de simulação, utilizando equações, pela combinação de dados experimentais, por pacotes das bibliotecas dos softwares utilizados e também em tabelas fornecidas por livros ou outros documentos. Estudos mostram que a escolha destes parâmetros deve ser de acordo com cada equação utilizada, assim, existe uma relação de valores de parâmetros  $K_{ij}$  para a equação de Peng-Robinson e outros valores a serem utilizados para a equação SRK (OLIVEIRA *et al.*, 2003). Assim, a busca de dados experimentais e a escolha correta dos parâmetros a serem utilizados na simulação são de extrema importância para o bom resultado do estudo. Permitindo, então, um melhor conhecimento das propriedades termodinâmicas em equilíbrio de fases.

### 2.4 EQÍLIBRIO FASES DE MISTURAS

A classificação de misturas de fases é explicada por Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999). O mesmo divide o equilíbrio de fases de misturas binárias em seis grupos/ modelos que estão demonstrados na Figura 01.

**FIGURA 01:** Modelos Equilíbrio de fases



Fonte: PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO (1999).

É importante ressaltar que estes modelos levam em conta as regras de misturas de Vander Walls, que prediz praticamente todos os equilíbrios de fases de misturas binárias.

## 2.5 ETANO

O etano é um hidrocarboneto gasoso alifático saturado, inflamável, incolor e inodoro. É o segundo membro da série dos hidrocarbonetos alcanos (parafinas). Tendo como ponto de fusão  $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$  e ponto de ebulição é de  $-89\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O mesmo é encontrado no petróleo, gás natural e em gases de instalações de coque, além da obtenção através da adição de hidrogénio ao etileno (RODRIGUES, 2012).

O etano é usado principalmente para aquecimento sendo utilizado na indústria química para produção de etanol, acetaldeído, acetato de vinila, cloreto de etila, dicloroetano, estireno, polietileno entre outros. Na indústria metalúrgica, tem sido utilizado em tratamento térmico de metais. Também vem sendo usado como gás refrigerante com o intuito de desenvolver temperaturas criogênicas em sistemas de refrigeração, quando em pequenas quantidades pode ser utilizado na preparação de misturas padrão para calibração de instrumentos analíticos (RODRIGUES *et al.*, 2012).

## 2.6 N- EICOSANE

O n-eicosane é um alcano com a fórmula química  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ , o mesmo possui 366.319 isômeros constitucionais. Tem pouca utilidade na indústria petroquímica, já que seu alto ponto de fusão faz dele um combustível ineficiente (PUBCHEM COMPOUND, 2004).

O n-eicosane (o isômero estrutural de cadeia reta do icosano) é o composto mais curto encontrado nas ceras de parafina usadas para formar velas. O tamanho, estado ou inatividade química do deste não o exclui dos traços que suas contrapartes alkane menores possuem. É uma molécula não polar, incolor, quase não reativa, exceto quando queima; é menos denso que insolúvel em água. Sua característica não-polar significa que só pode realizar uma ligação intermolecular fraca (forças

hidrofóbicas / van der Waals). A transição de fase deste a uma temperatura moderada faz dele um material candidato a mudança de fase, ou PCM, que pode ser usado para armazenar energia térmica e controlar a temperatura (PUBCHEM COMPOUND, 2004).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o intuito da melhor compreensão do estudo e organização da obtenção de resultados, foi conveniente a divisão dos materiais e métodos empregados neste trabalho em etapas, que serão apresentadas a seguir:

#### 3.1 ETAPA 1

Este primeiro passo se deu por meio da pesquisa bibliográfica, com o intuito de entender as equações de estado cúbicas e a ligação das mesmas com os modelos termodinâmicos para a correlação e predição do equilíbrio de fases a altas pressões.

Neste mesmo passo fez-se a pesquisa com a intenção de determinar os parâmetros de Kij e Lij na literatura para fazer uma analogia entre o uso destes ou a exclusão nas equações cúbicas de estado, uma vez que, no presente trabalho, fizeram-se simulações com os dois métodos.

#### 3.2 ETAPA 2

Esta etapa se deu exclusivamente pela obtenção de dados no programa GPEC 3.2.1 BETA dos gráficos de fases globais para compostos etano e n-eicosane para as equações de estados cúbicas/modelos termodinâmicos: Peng-Robson e SRK com Vander-Walls.

#### 3.3 ETAPA 3

A partir dos dados dos gráficos de fases globais para compostos etano e n-eicosane dados pelo programa GPEC 3.2.1 BETA, tanto quando se usou os parâmetros Kij e Lij quanto quando se fez a exclusão dos mesmos, desenvolveram-se os gráficos destes dados obtidos no software e dados experimentais por Peters, De Roo e Lichtenthaler (1987) no programa *Origin* com o intuito de estudar as diferenças dos dados experimentais e simulados.

#### 3.4 ETAPA 4

Nesta penúltima etapa, discutiram-se os resultados dos gráficos obtidos segundo bibliografia desenvolvida e foi feita a definição do modelo de equilíbrio químico segundo Prausnitz.

#### 3.5 ETAPA 5

Fizeram-se as conclusões quanto ao uso ou não dos parâmetros de interação entre os dois compostos Kij e Lij, além da eficiência do software GPEC 3.2.1 BETA quanto aos

dados tabelados do mesmo e os dados experimentais da bibliografia.

### 3.6 ETAPA 6

Conclusões da pesquisa bibliográfica desenvolvida (dados experimentais) e comparação com os resultados modelados neste presente trabalho.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme já descrito neste trabalho, utilizou-se  $K_{ij}$  e  $L_{ij}$  como 0 seguindo as instruções de Peters, De Roo e Lichtenthaler (1987), Peters (1991) e Gregorowicz (2001). Usando o *software* GPEC obtiveram-se para n-icosane e etano os dados, conforme a Figura 02:

**FIGURA 02:** Dados GPEC para os compostos estudados

ETHANE				n-EICOSANE			
T <sub>c</sub> [K]	305.3200	ac [bar·m <sup>6</sup> Kmol <sup>2</sup> ]	6.0480	T <sub>c</sub> [K]	768.0000	ac [bar·m <sup>6</sup> Kmol <sup>2</sup> ]	160.7214
P <sub>c</sub> [bar]	48.7200	b [l/mol]	0.040536	P <sub>c</sub> [bar]	11.6000	b [l/mol]	0.428248
z <sub>c</sub> [l/mol]	0.160172	m	0.525412	z <sub>c</sub> [l/mol]	1.692165	m	1.551292
ω	0.09949			ω	0.90688		

Fonte: Dados da pesquisa.

Estes mesmos dados foram apresentados por Peters, De Roo e Lichtenthaler (1987), conforme especificados na Tabela 02, mostrada a seguir.

**TABELA 02:** P<sub>c</sub>, T<sub>c</sub> e ω, por Peters

ELEMENTOS	Etano	n-icosane
T <sub>c</sub> (J)	305,33	767,00
P <sub>c</sub> (MPa)	4,8717	1,1170
ω	0,0908	0,9065

FONTE: Peters, De Roo e Lichtenthaler (1987).

Através dos dados obtidos no GPEC e fazendo uma análise dos dados experimentais de Peters (1991), desenvolveram-se as Tabelas 03 e 04, que são a comparação de UCEP (temperatura consoluta superior) e LCEP (temperatura consoluta inferior).

**TABELA 03:** Comparação GPEC x Peters – UCEP

UCEP	GEPEC	PETERS
Temperatura (K)	307,34	309,0
Pressão (bar)	50,4757	52,25



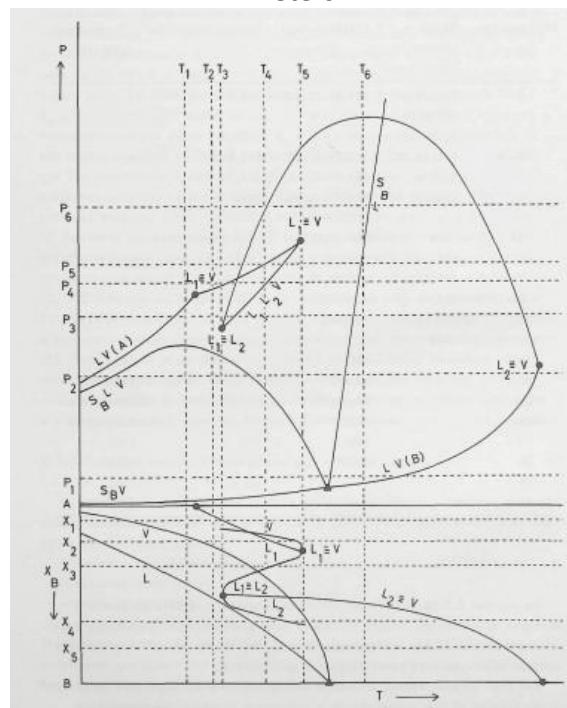
**TABELA 04:** Comparação GPEC x Peters – UCEP

LCEP	GEPEC	PETERS
Temperatura (K)	306,0822	306,5
Pressão (bar)	49,1105	49,2

Através destes dados obtidos, pode-se observar que os valores são bastante parecidos, o que dá credibilidade aos resultados do GPEC. Porém é válido destacar que utilizaram-se os parâmetros  $K_{ij}$  e  $L_{ij}$  iguais a zero no GPEC e Peters (1991). Por mais que o autor tenha definido esses parâmetros variando-os através das temperaturas iniciais, o mesmo obteve dados considerando os parâmetros iguais a zero.

Pode-se levar em consideração, também, que não há grande distinção entre os dados da equação de SRK e Peng-Robson. Peters (1986) obteve um modelo para a mistura binária etano/n-eicosane. A figura 03 mostra o gráfico obtido pelo mesmo.

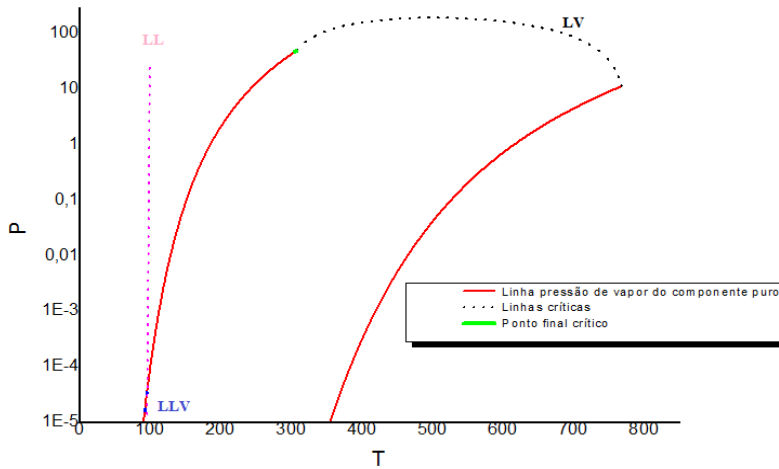
**FIGURA 03:** Gráfico do diagrama global de fase da mistura etano/n-eicosane segundo Peters



Fonte: PETERS (1986).

Nas Figuras 04 e 05 têm-se os gráficos globais da mistura etano/n-eicosane, plotados utilizando o Software Origin. Na primeira (Figura 04), considerando os parâmetros  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  zero e, na segunda (Figura 05), considerando os valores dados por Peters, De Roo e Lichtenthaler (1987), que são para  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ , respectivamente, 0,0453 e 0,0377.

**FIGURA 04:** Gráfico Origin T e P para os compostos etano e n-eicosane – SRK (parâmetros 0)

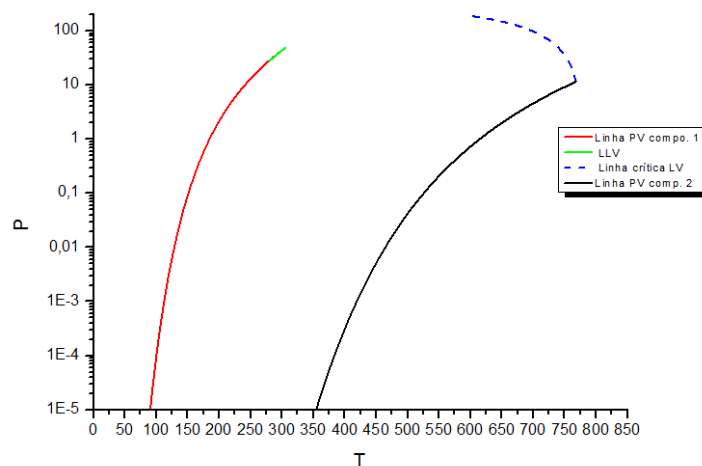


Através da visualização dos gráficos, foi possível chegar à conclusão de que a mistura dos compostos etano e n-eicosane é do tipo IV, segundo os modelos de Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999) já mostrados neste trabalho. Foi possível chegar a esse resultado analisando algumas características e observando os gráficos obtidos, além de, também, ser dado pelo GPEC.

A projeção P-T para misturas tipo IV tem a linha crítica que começa no ponto crítico de vapor do ponto menos volátil termina Em um ponto final crítico inferior (LCEP) onde ele se conecta à linha trifásica. A linha trifásica é bastante curta e termina em temperaturas e pressões mais elevadas em um UCEP. Uma região de imiscibilidade líquido-líquido a temperaturas inferiores a temperatura crítica vapor-líquido do componente mais volátil também é apresentada em Tipo IV (ROWLINSON; SWINTON, 1982).

Usando  $K_{ij}$  e  $L_{ij}$ , respectivamente, 0,0453 e 0,0377 (PETERS; DE ROO; LICHTENTHALER, 1987), fez-se o diagrama global pelo GPEC que é apresentado pela Figura 05 utilizando como equação de estado SRK.

**FIGURA 05:** Gráfico Origin T e P para os compostos etano e n-eicosane – SRK (parâmetros:  $k_{ij} = 0,0453$  e  $l_{ij} = 0,0377$ )



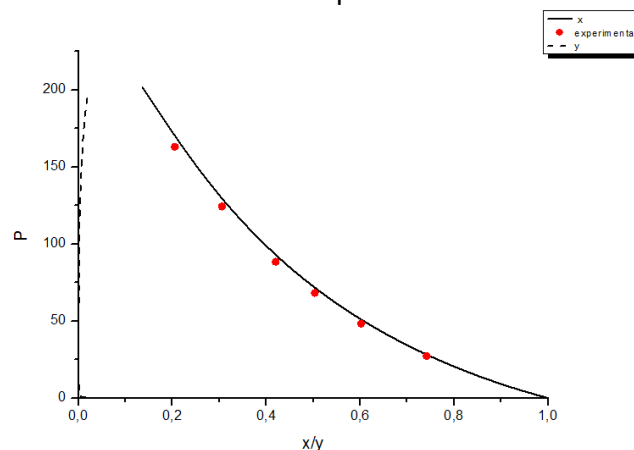
O programa GPEC fez a análise do tipo de mistura dos compostos etano e n-eicosane segundo os modelos de Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), e foi definido como tipo III. As misturas tipo III possuem duas curvas críticas distintas. Neste tipo III, uma curva crítica começa a partir do ponto crítico do componente puro com a temperatura crítica mais alta e se estende a alta pressão. A outra curva crítica começa a partir do ponto crítico do outro componente com a temperatura crítica mais baixa e se estende até o UCEP no final de uma linha trifásica (ROWLINSON; SWINTON, 1982).

Fixando a temperatura de 450 K, usando Kij e Lij, respectivamente, 0,0453 e 0,0377 (PETERS, 1987), plotou-se no *Origino* gráfico (Figura 06) de PXY com n-eicosane dos dados do GPEC e fez-se comparação com os dados experimentais na literatura por Peters, De Roo e Lichtenthaler (1987), que se encontram na tabela 05. Vale destacar, também, que se usou SRK como equação, assim como na literatura.

**TABELA 05:** Dados experimentais para T= 450 K, PETERS (1987)

PRESSÃO (Mpa)	PRESSÃO (Bar)	COMPOSIÇÃO ETANO	COMPOSIÇÃO n-EICOSANE
16,310	163,10	0,7945	0,2055
12,426	124,26	0,6945	0,3057
8,840	88,40	0,5800	0,4200
6,825	68,25	0,4967	0,5033
4,831	48,31	0,3980	0,6020
2,726	27,26	0,2588	0,7412

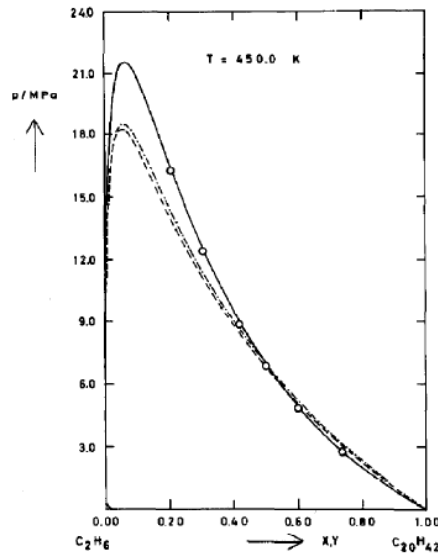
**FIGURA 06:** Gráfico: Dados Experimentais X Dados GPEC



FONTE: Origin, 2017.

Através da Figura 06, podemos perceber que tanto para os dados do GPEC quanto para Peters, De Roo e Lichtenthaler (1987), obtivemos uma curva com pontos parecidos quando a temperatura foi fixada e usando os valores de Kij e Lij.

Em seu trabalho, Peters, De Roo e Lichtenthaler (1987) fizeram um gráfico pxy com os dados experimentais. O mesmo está representado na Figura 07.

**FIGURA 07:** Dados Experimentais Peters

Fonte: PETERS (1987)

As curvas completas na Figura 07 representam a seção calculada de  $P$ ,  $x$ ,  $y$  com dois parâmetros de interação binária, as curvas tracejadas são aquelas com apenas um parâmetro de interação binária e as curvas pontilhadas são os  $P$ ,  $x$ ,  $y$ , seções para as quais não foram utilizados parâmetros de interação binária. É possível chegar à conclusão de que o Soave-Redlich- equação de estado de Kwong (SRK) sem aplicação de interação binária os parâmetros apenas descrevem qualitativamente os dados experimentais  $P$ ,  $x$ . Isso se dá porque o ajuste com os parâmetros de  $K_{ij}$  e  $L_{ij}$  são válidos e importantes.

Pode-se observar, por meio de comparação das Figuras 06 e 07, que os dados experimentais e simulados (GEPC) são consistentes.

## 5 CONCLUSÕES

(i) Para a mistura etano/*n*-eicosane, não se pode considerar  $k_{ij}$  e  $L_{ij}$  iguais a zero por serem hidrocarbonetos com cadeias muito distintas em relação ao número de carbonos.

(ii) Seguindo os modelos de Prausnitz (1999), esta mistura binária estudada pode ser considerada como tipo III, quando se leva em consideração os parâmetros de interação binária.

(iii) Os dados obtidos no GEPC são equivalentes aos dados experimentais buscados na literatura.

(iv) Usando  $k_{ij}$  e  $L_{ij}$  como zero da diferença do valor experimental, então para este composto não se pode considerar a regra de Vander Walls sem ajuste da interação binária.

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, M. E. **Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal / Dióxido de Carbono Empregando a Equação de Peng-Robinson**. Tese (Doutorado em Engenharia

de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1997.

BARROS, Kayo S. Arvelos *et al.* Determinação de parâmetros binários para compostos naftênicos. **VIII Congresso Brasileiro De Termodinâmica Aplicada**. 2015. Aracaju – SE.

GEGOROWICZ, J. *et al.* Prediction of Liquid-Liquid-Vapor Equilibria in Asymmetric Hydrocarbon Mixtures. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p.444-451. 2001.

GUTMAN, Ivan. The chemical formula  $C_nH_{2n+2}$  and its mathematical background. **The teaching of mathematics**, Vol. XI, 2, p. 53–61, 2008.

OLIVEIRA, Jansen Dantas; SILVA, Douglas do Nascimento; OLIVEIRA, Humberto N. M.; CHIAVONE-FILHO, Osvaldo. Determinação de parâmetros binários para compostos naftênicos. **2º Congresso Brasileiro De P&D Em Petróleo & Gás**. 2003. Rio de Janeiro – RJ.

PETERS, C.J. **Phase behavior of binary mixtures of ethane+n-eicosane and statistical mechanical treatment of fluid phases**. Dutch Efficiency Bureau – Pijnacker. p.01 -188. 1986.

PETERS, C.J.; DE ROO, J.L.; LICHTENTHALER, R.N. Measurements and calculations of phase equilibria of binary mixtures of ethane + eicosane. Part 1: vapour + liquid equilibria. **Fluid Phase Equilibria**, 65, 135-143, 1987.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

PUBCHEM COMPOUND. **USA**: National Center for Biotechnology Information. 16 Setembro 2004. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8222#section=Top>. Acesso em: 03 out. 2018.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. **Chem. Rev.**, v. 44, p. 233-244, 1949.

RODRIGUES, A. *et al.* **Etano**. 2012. Disponível em: <<http://quimica.colband.net.br/files/2012/09/wanda-1c3-Etano.pdf>>. Acesso em: 03 out 2018.

ROJAS, R. La ciencia de la información em el contexto de las ciências sociales y humanas. **Revista de Ciência da Informação**, v.9, n.4, ago. 2008.

ROWLINSON, J. S.; SWINTON, F. L. **Liquids and Liquid Mixtures**. 3rd Ed. Butterworths, London: 1982.

SAFFIOTI, Waldemar. **Fundamentos de Química**. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1968.

SANDLER, S. L. **Models for thermodynamic and phase equilibria calculations**. v. 52. New York: Marcel Dekker, 1994.

SANDLER, S. L. **Chemical and engineering thermodynamics**. 3. ed. Delaware: John Willey & Sons, 1999.

SOAVE, G. Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, p. 1197-1203, 1972.

STRYJEK, R. & VERA, J.H. An improved Peng-Robinson equation of state for accurate vapor-liquid equilibrium calculations. **Can. J. Chem. Eng.**, v. 64, p. 334-340, 1986.