



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Fábio Pedro do Nascimento

Desenvolvimento da equação de estado Polar SAFT-VR Mie: Medida experimental do equilíbrio de fases e da velocidade do som de sistemas contendo CO₂ e hidrocarbonetos típicos das faixas da nafta ao diesel

Rio de Janeiro

2016

Fábio Pedro do Nascimento

Desenvolvimento da equação de estado Polar SAFT-VR Mie: Medida experimental do equilíbrio de fases e da velocidade do som de sistemas contendo CO₂ e hidrocarbonetos típicos das faixas da nafta ao diesel

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores:

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes

Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

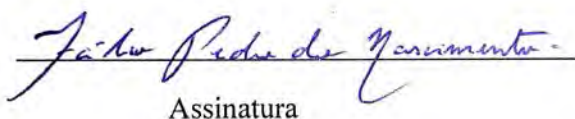
Rio de Janeiro

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

N144	Nascimento, Fábio Pedro do Desenvolvimento da equação de estado Polar SAFT-VR Mie: medida experimental do equilíbrio de fases e da velocidade do som de sistemas contendo CO ₂ e hidrocarbonetos típicos das faixas da nafta ao diesel. / Fábio Pedro do Nascimento – 2016. 319 f. Orientador: Márcio Luis Lyra Paredes Coorientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa Tese (Doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química. 1. Equilíbrio de fases – Teses 2. Termodinâmica – Modelos matemáticas – Teses. 3. Som - Velocidade – Teses. I. Paredes, Márcio Luis Lyra II. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título. CDU 665.6
------	---

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.


Assinatura

Data

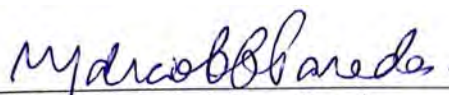
Fábio Pedro do Nascimento

Desenvolvimento da equação de estado Polar SAFT-VR Mie: Medida experimental do equilíbrio de fases e da velocidade do som de sistemas contendo CO₂ e hidrocarbonetos típicos das faixas da nafta ao diesel

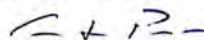
Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 21 de dezembro de 2016.

Orientadores:



Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes
Instituto de Química – UERJ

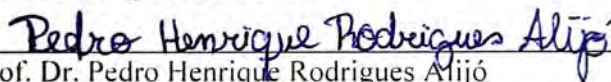


Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
Universidade Federal do Rio de Janeiro

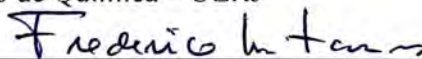
Banca Examinadora:



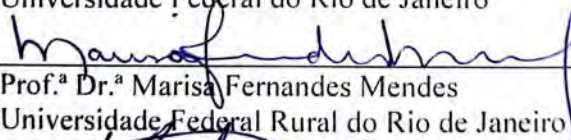
Prof. Dr. Rodrigo Azévedo dos Reis
Instituto de Química – UERJ



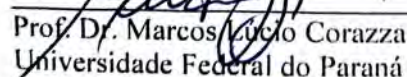
Prof. Dr. Pedro Henrique Rodrigues Alijó
Instituto de Química – UERJ



Prof. Dr. Frederico Wanderley Tavares
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof.^a Dr.^a Marisa Fernandes Mendes
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Marcos Lucio Corazza
Universidade Federal do Paraná

Rio de Janeiro

2016

DEDICATÓRIA

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

A Deus;

Aos meus pais;

Aos meus orientadores;

Aos meus familiares;

Aos amigos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho;

Obrigado!

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}$$

Newton & Raphson

RESUMO

NASCIMENTO, F. P. *Desenvolvimento da equação de estado Polar SAFT-VR Mie: Medida experimental do equilíbrio de fases e da velocidade do som de sistemas contendo CO₂ e hidrocarbonetos típicos das faixas da nafta ao diesel*. 2016. 319 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

A recuperação de óleo e gás da camada de pré-sal brasileira está associada a grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂), que apresenta alto momento de quadrupolo. Em altas pressões, grandes quantidades de CO₂ podem ser dissolvidas no petróleo, portanto o conhecimento de dados de equilíbrio de fases dos sistemas CO₂/hidrocarbonetos é fundamental para o entendimento do comportamento termodinâmico destas reservas, assim como o conhecimento de propriedades termofísicas do óleo em diferentes pressões. Com o intuito de prever o comportamento de correntes de hidrocarbonetos, a indústria de óleo e gás utiliza diferentes modelos termodinâmicos, baseados em equações de estado e regras de mistura. O desenvolvimento e a modificação destes modelos dependem da qualidade e diversidade de dados experimentais. A velocidade do som é uma importante propriedade relacionada à compressibilidade do sistema e pode ser utilizada como informação suplementar em testes comparativos entre diferentes modelos. Tolueno e tetralina (moléculas aromáticas), decalina (molécula naftênica), n-hexano, n-decano e n-hexadecano (alcanos lineares) podem ser utilizados para representar frações de nafta, gasolina, querosene e diesel. Neste contexto foram determinadas as velocidades do som e massas específicas de misturas contendo tetralina, decalina, n-decano e n-hexadecano. Os dados foram correlacionados com as equações de estado PFP, PHCT, PC-SAFT e SAFT-VR Mie. O modelo SAFT-VR Mie apresentou os menores desvios para os dados experimentais. Para avaliar a capacidade de correlação de dados de equilíbrio de fases do modelo SAFT-VR Mie, foram determinados experimentalmente os equilíbrios de fase dos sistemas CO₂/n-hexano, CO₂/tolueno, CO₂/tetralina, CO₂/n-decano e CO₂/n-hexadecano. Para os sistemas CO₂/n-hexano, CO₂/tolueno e CO₂/n-decano o modelo SAFT-VR Mie prevê um ponto crítico abaixo do esperado em temperaturas mais altas. Para os sistemas CO₂/tetralina e CO₂/n-hexadecano o modelo falha em prever a região de equilíbrio líquido-líquido observada nas temperaturas mais baixas. Visando melhorar a correlação dos dados de equilíbrio de fases, foram adicionados à equação SAFT-VR Mie os termos polares completo (PSAFT-VR Mie) e truncado (tPSAFT-VR Mie) de Karakatsani e Economou [*J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9252-9261]. Também foi avaliada a influência do uso de somente contribuições de três corpos na regra de mistura do termo polar. A equação de estado PSAFT-VR Mie calculou resultados de massa específica condensada, velocidade do som condensada, massa específica saturada e pressão de saturação de substâncias puras com desvios próximos aos obtidos com o modelo SAFT-VR Mie. Entretanto, os resultados obtidos com a equação de estado tPSAFT-VR Mie foram melhores que os calculados com o modelo SAFT-VR Mie. De modo geral, o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada para o termo polar apresentou o melhor desempenho na correlação dos dados de equilíbrio de fases das misturas CO₂/hidrocarbonetos investigadas.

Palavras-chave: SAFT-VR Mie. Polar. Velocidade do som. Massa específica. Equilíbrio de fases.

ABSTRACT

NASCIMENTO, F. P. *Development of the Polar SAFT-VR Mie equation of state: Experimental measurement of the phase equilibria and the speed of sound in systems containing CO₂ and typical hydrocarbons from naphtha to diesel fractions*. 2016. 319 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

The recovery of oil and gas from Brazil's pre-salt layer has been associated to large quantities of carbon dioxide (CO₂), which presents a high quadrupole moment. At high pressures large quantities of CO₂ can be dissolved in the oil, therefore knowledge of phase equilibrium data of CO₂/hydrocarbon systems is essential for understanding the thermodynamic behavior in these oil fields, as well as the knowledge of thermophysical properties of the oil at different pressures. In order to predict the behavior of hydrocarbons streams, the oil and gas industry uses different thermodynamic models, based on equations of state and mixing rules. The evaluation and improvement of these models depends on the reliability and diversity of the experimental data. The speed of sound is an important property related to the system compressibility and can be used as supporting information in comparative tests of different equations of state. Toluene and tetralin (aromatic molecules), decalin (naphthenic molecule), n-hexane, n-decane and n-hexadecane (linear alkanes) can be used as surrogate to naphtha, gasoline, kerosene and diesel fractions. In this context, the speeds of sound and densities of mixtures containing tetralin, decalin, n-decane and n-hexadecane were experimentally measured. The experimental data were correlated with PFP, PHCT, PC-SAFT and SAFT-VR Mie equations of state. To evaluate the capability of the SAFT-VR Mie model to correlate equilibrium data, the phase equilibria of CO₂/n-hexane, CO₂/toluene, CO₂/tetralin, CO₂/n-decane and CO₂/n-hexadecane were experimentally measured. For CO₂/n-hexane, CO₂/toluene and CO₂/n-decane at higher temperatures the SAFT-VR Mie model predicts a critical point lower than expected. For CO₂/tetralin and CO₂/n-hexadecane systems the model fails to predict the liquid-liquid region observed in the lower temperatures. Aiming to improve the correlation of the phase equilibria data, the complete polar term (PSAFT-VR Mie) and truncated polar term (tPSAFT-VR Mie) from Karakatsani and Economou [*J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9252-9261] were added to the SAFT-VR Mie equation of state. The influence of using only three bodies contribution in the mixing rule of the polar term was also evaluated. The PSAFT-VR Mie model correlated the experimental speed of sound, condensed density, saturated density and saturated pressure data of pure substances with deviations close to the ones obtained with the SAFT-VR Mie model. However, the results obtained with the tPSAFT-VR Mie equation of state were better than the ones obtained with the SAFT-VR Mie model. In general, the PSAFT-VR Mie model with the modified mixing rule for the polar term presented a better performance in correlating the phase equilibria of the investigated CO₂/hydrocarbon mixtures.

Keywords: SAFT-VR Mie. Polar. Speed of sound. Density. Phase equilibria.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos métodos experimentais para equilíbrio de fases em altas pressões.	25
Figura 2 - Algoritmo para o cálculo da massa específica em pressões elevadas.	33
Figura 3 - Diagrama de blocos para o cálculo da pressão de bolha.	87
Figura 4 - Diagrama de blocos para o cálculo do <i>flash</i> líquido-líquido.	89
Figura 5 - Nomenclatura para o <i>flash</i> trifásico.	90
Figura 6 - Diagrama de blocos para cálculo do <i>flash</i> trifásico.	92
Figura 7 - Desvios entre dados de massa específica e velocidade do som medidos experimentalmente e disponíveis na literatura para o n-hexadecano.	98
Figura 8 - Massa específica da tetralina e velocidade do som do n-decano.	99
Figura 9 - Desvios entre dados de massa específica e velocidade do som calculados com o modelo PHCT e medidos experimentalmente para o n-decano.	101
Figura 10 - Efeito da fração molar, x_1 , na velocidade do som, c , para {decalina(1) + n-decano(2)}.	102
Figura 11 - Desvios entre dados calculados de massa específica com o modelo PC-SAFT (ρ^{calc}) e medidos experimentalmente (ρ^{exp}).	104
Figura 12 - Desvios entre dados calculados de velocidade do som com o modelo PC-SAFT (c^{calc}) e medidos experimentalmente (c^{exp}).	106
Figura 13 - Massa específica e velocidade do som calculadas dos hidrocarbonetos n-decano e n-hexadecano.	108
Figura 14 - Pressão de saturação calculada dos hidrocarbonetos n-decano, tetralina e n-hexadecano.	109
Figura 15 - Desvios entre dados calculados de massa específica com o modelo SAFT-VR Mie (ρ^{calc}) e medidos experimentalmente (ρ^{exp}).	111
Figura 16 - Desvios entre dados calculados de velocidade do som com o modelo	

SAFT-VR Mie (c^{calc}) e medidos experimentalmente (c^{exp}).	113
Figura 17 - Desvios calculados entre os dados de pressão de bolha obtidos neste estudo (P^{exp}) e interpolados da literatura ($P^{literatura}$).	115
Figura 18 - Equilíbrio líquido-vapor para CO2/n-decano, CO2/tolueno e tolueno/n-decano.....	116
Figura 19 - Desvios entre pressões de bolha calculadas (P^{calc}) e dados experimentais (P^{exp}) para {CO2(1)/tolueno(2)/n-decano(3)} considerando os valores estimados de k_{ij}	117
Figura 20 - Equilíbrio líquido-vapor para CO2/n-decano, CO2/tolueno, tolueno/n-decano e CO2/tolueno/n-decano.	119
Figura 21 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados com a equação de estado SAFT-VR Mie (λ_a estimado) para o CO2.....	124
Figura 22 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados com a equação de estado tPSAFT-VR Mie para o CO2.	125
Figura 23 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados com a equação de estado SAFT-VR Mie (DUFAL et al., 2015a) para a H2O.....	127
Figura 24 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados com a equação de estado tPSAFT-VR Mie para a H2O.	129
Figura 25 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados com a equação de estado tPSAFT-VR Mie para a H2O em $T = (284 \text{ a } 344) \text{ K}$	130
Figura 26 - Capacidade calorífica isobárica, C_p , para SO2 e H2S.	131
Figura 27 - Sistema CO2/n-hexano com fração molar de CO2 menor ou igual a 0,6.	133
Figura 28 - Sistema CO2/n-hexano com fração molar de CO2 maior ou igual a 0,8.	134
Figura 29 - Envelope de fases para o sistema CO2(1)/n-hexano(2) [$T = (313 \text{ e } 333) \text{ K}$].	136
Figura 30 - Envelope de fases para o sistema CO2(1)/n-hexano(2) [$T = (353 \text{ e } 373) \text{ K}$].	137
Figura 31 - Envelope de fases classe 1P.	138

Figura 32 - Sistema CO ₂ /tetralina [$T = (313 \text{ e } 333) \text{ K}$] com fração molar de CO ₂ maior ou igual 0,8.....	140
Figura 33 - Sistema CO ₂ /tetralina [$T = (353 \text{ e } 373) \text{ K}$] com fração molar de CO ₂ maior ou igual 0,9.....	141
Figura 34 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/tetralina(2) [$T = (313 \text{ e } 333) \text{ K}$]..	143
Figura 35 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/tetralina(2) [$T = (353 \text{ e } 373) \text{ K}$]..	144
Figura 36 - Envelope de fases classe 2P.	145
Figura 37 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2) [$T = (313 \text{ e } 333) \text{ K}$].	148
Figura 38 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2) [$T = (353 \text{ e } 373) \text{ K}$].	149
Figura 39 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados para o n-hexano.	154
Figura 40 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados para o tolueno. ...	155
Figura 41 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexano(2) [$T = 313 \text{ K}$].....	156
Figura 42 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexano(2) [$T = 333 \text{ K}$].....	157
Figura 43 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexano(2) [$T = 353 \text{ K}$].....	158
Figura 44 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexano(2) [$T = 373 \text{ K}$].....	158
Figura 45 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-decano(2) [$T = 313 \text{ K}$].....	159
Figura 46 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-decano(2) [$T = 353 \text{ K}$].....	160
Figura 47 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2) [$T = 313 \text{ K}$].....	162
Figura 48 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2) [$T = 333 \text{ K}$].....	162
Figura 49 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2) [$T = 353 \text{ K}$].....	163
Figura 50 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2) [$T = 373 \text{ K}$].....	164
Figura 51 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/tetralina(2) [$T = 313 \text{ K}$].....	165
Figura 52 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/tetralina(2) [$T = 333 \text{ K}$].....	166
Figura 53 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/tetralina(2) [$T = 353 \text{ K}$].....	167

Figura 54 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/tetralina(2) [$T = 373$ K].....	167
Figura 55 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/tolueno(2) [$T = 313$ K].....	168
Figura 56 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/tolueno(2) [$T = 353$ K].....	169
Figura 57 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexano(2) [$T = 313$ K].....	171
Figura 58 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexano(2) [$T = 373$ K].....	172
Figura 59 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-decano(2) [$T = 313$ K].....	173
Figura 60 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-decano(2) [$T = 353$ K].....	174
Figura 61 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2) [$T = 313$ K].....	175
Figura 62 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2) [$T = 373$ K].....	176
Figura 63 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/tetralina(2) [$T = 313$ K].....	177
Figura 64 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/tetralina(2) [$T = 373$ K].....	178
Figura 65 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/tolueno(2) [$T = 313$ K].....	179
Figura 66 - Envelope de fases para o sistema CO ₂ (1)/tolueno(2) [$T = 353$ K].....	180
Figura 67 - Velocidade do som para o sistema CO ₂ /n-hexadecano.	183
Figura 68 - Velocidade do som e envelope de fases para o sistema CO ₂ /n-hexadecano. .	184
Figura 69 - Compressibilidade isentrópica para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2).	187
Figura 70 - Velocidades do som (c) para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2) na temperatura de 313,15 K.	188
Figura 71 - Velocidades do som (c) para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2) na temperatura de 313,15 K.	189

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Sistemas binários e ternários com dados de equilíbrio de fases disponíveis na literatura.....	62
Tabela 2 -	Componentes puros e sistemas binários com dados de velocidade do som disponíveis na literatura.....	63
Tabela 3 -	Pureza e fornecedores dos produtos químicos utilizados no estudo.....	79
Tabela 4 -	Parâmetros característicos para a equação de estado SAFT-MR Mie ($\lambda_a = 6$).....	108
Tabela 5 -	Parâmetros característicos para a equação de estado SAFT-MR Mie ($\lambda_a = 6$).....	110
Tabela 6 -	Parâmetros binários para a equação de estado SAFT-VR Mie.....	110
Tabela 7 -	Valores finais de OF encontrados para os modelos SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie.....	122
Tabela 8 -	Contribuições dos termos a^{MONO} , a^{CHAIN} e a^{POLAR} na energia de Helmholtz residual para o CO ₂	126
Tabela 9 -	Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexano(2) nas temperaturas de 313,15 e 333,15 K. ^a	135
Tabela 10 -	Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexano(2) nas temperaturas de 353,15 e 373,15 K. ^a	135
Tabela 11 -	Parâmetros de interação binária para o modelo de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática.....	138
Tabela 12 -	Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ (1)/tetralina(2) nas temperaturas de 313,15 e 333,15 K. ^a	142
Tabela 13 -	Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ (1)/tetralina(2) nas temperaturas de 353,15 e 373,15 K. ^a	142
Tabela 14 -	Parâmetros de interação binária para o modelo de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática.....	145

Tabela 15 - Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2) nas temperaturas de 313,15 e 333,15 K. ^a	147
Tabela 16 - Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2) nas temperaturas de 353,15 e 373,15 K. ^a	147
Tabela 17 - Parâmetros de interação binária para o modelo de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática.....	149
Tabela 18 - Parâmetros característicos das equações de estado SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie e valor final da função objetivo (OF).	152
Tabela 19 - Dados experimentais utilizados na regressão dos parâmetros característicos dos hidrocarbonetos puros.	153
Tabela 20 - Velocidades do som (<i>c</i>) para o sistema CO ₂ (1)/n-hexadecano(2) na temperatura de 313,15 K. ^a	185

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	18
1	MÉTODOS SOBRE EQUILÍBRIO DE FASES E VELOCIDADE DO SOM	24
1.1	Obtenção de dados de equilíbrio de fases	24
1.1.1	<u>Métodos analíticos</u>	25
1.1.2	<u>Métodos sintéticos</u>	26
1.2	Obtenção de dados de velocidade do som em líquidos	28
1.3	Determinação da massa específica em pressões elevadas a partir de dados de velocidade do som	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
2.1	Modelos termodinâmicos	34
2.1.1	<u>Equações de estado e regras de mistura</u>	34
2.1.2	<u>Modelos para contabilizar as forças polares em equações de estado</u>	40
2.2	Equilíbrio de fases: Medida experimental e modelagem termodinâmica	43
2.3	Velocidade do som e massa específica: Medida experimental e modelagem termodinâmica	51
2.4	Comentários gerais sobre a revisão bibliográfica	60
3	FUNDAMENTOS DE MODELAGEM TERMODINÂMICA	67
3.1	Equações de estado	67
3.1.1	<u>Peng-Robinson</u>	68
3.1.2	<u>Prigogine-Flory-Patterson</u>	69
3.1.3	<u>Perturbed-Hard-Chain Theory</u>	70
3.1.4	<u>Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory</u>	72
3.1.5	<u>SAFT-VR Mie</u>	73

3.1.6	<u>O termo multipolar de Karakatsani e Economou (2006)</u>	75
3.1.6.1	Polar SAFT-VR Mie (PSAFT-VR Mie).....	76
3.1.6.2	Truncated Polar SAFT-VR Mie (tPSAFT-VR Mie)	78
4	MATERIAIS E MÉTODOS	79
4.1	Materiais	79
4.2	Métodos	80
4.2.1	<u>Método para a medida do equilíbrio de fases</u>	80
4.2.2	<u>Método para a medida da velocidade do som em líquidos</u>	82
4.2.3	<u>Método para cálculo da velocidade do som a partir de equações de estado</u>	84
4.2.4	<u>Método para cálculo do equilíbrio de fases a partir de equações de estado</u>	85
4.2.4.1	Cálculo do equilíbrio líquido-vapor	85
4.2.4.2	Cálculo do equilíbrio líquido-líquido	87
4.2.4.3	Cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor.....	89
4.2.5	<u>Método para a estimação dos parâmetros característicos dos componetes puros e de interação binária das equações de estado</u>	93
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
5.1	Medida experimental da velocidade do som e massa específica em altas pressões dos sistemas (tetralina + n-decano) e (tetralina + n-hexadecano): Modelagem termodinâmica com a equação de estado PFP	96
5.2	Medida experimental da velocidade do som e massa específica em altas pressões dos sistemas (decalina + n-decano) e (decalina + n-hexadecano): Modelagem termodinâmica com a equação de estado PHCT	99
5.3	Velocidades do som e massas específicas de misturas ternárias e quaternária de tetralina, decalina, n-decano e n-hexadecano: Medida experimental e modelagem termodinâmica com a equação de estado PC-SAFT	102
5.4	Modelagem termodinâmica da velocidade do som e da massa específica	

	dos hidrocarbonetos puros n-decano, tetralina e n-hexadecano com a equação de estado SAFT-VR Mie	107
5.5	Avaliação da equação de estado SAFT-VR Mie na correlação de dados de massa específica e velocidade som de misturas de hidrocarbonetos contendo tetralina, decalina, n-decano e n-hexadecano	109
5.6	Equilíbrio líquido-vapor das misturas CO₂/tolueno, CO₂/n-decano e CO₂/tolueno/n-decano: Medida experimental e modelagem termodinâmica com a equação de estado SAFT-VR Mie	114
5.7	Avaliação da contribuição polar na equação de estado SAFT-VR Mie para correlação simultânea de dados de massa específica condensada, velocidade do som condensada, massa específica saturada e pressão de saturação de fluidos polares puros	120
5.8	Levantamento experimental do equilíbrio de fases de sistemas binários de interesse e modelagem termodinâmica com a equação de estado Peng-Robinson	131
5.8.1	<u>Sistema CO₂/n-hexano</u>	132
5.8.2	<u>Sistema CO₂/tetralina.....</u>	139
5.8.3	<u>Sistema CO₂/n-hexadecano.....</u>	146
5.9	Avaliação das equações de estado SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie na correlação do equilíbrio de fases de sistemas CO₂/hidrocarboneto.....	150
5.9.1	<u>Modelagem termodinâmica do sistema CO₂/n-hexano.....</u>	155
5.9.2	<u>Modelagem termodinâmica do sistema CO₂/n-decano.....</u>	159
5.9.3	<u>Modelagem termodinâmica do sistema CO₂/n-hexadecano</u>	161
5.9.4	<u>Modelagem termodinâmica do sistema CO₂/tetralina</u>	164
5.9.5	<u>Modelagem termodinâmica do sistema CO₂/tolueno</u>	168
5.10	Avaliação de mudanças na regra de mistura do termo polar.....	170
5.11	Conclusões sobre a modelagem termodinâmica com a equação de estado SAFT-VR Mie e modificações	180

5.12	Estudo preliminar da velocidade do som no sistema CO₂/n-hexadecano.....	182
	CONCLUSÕES.....	190
	REFERÊNCIAS.....	193
	APÊNDICE 1	213
	APÊNDICE 2	226
	APÊNDICE 3	239
	APÊNDICE 4	250
	APÊNDICE 5	261
	APÊNDICE 6	287

INTRODUÇÃO

A recuperação de óleo e gás da camada de pré-sal brasileira está associada a grandes quantidades de dióxido de carbono (CO_2), comumente encontrado em estado supercrítico, que combinado com salmoura a altas pressões e temperaturas pode ser corrosivo ao revestimento do poço e aos equipamentos de perfuração e produção. Na recuperação do petróleo, dióxido de carbono pode ser empregado para aumentar a produção, onde CO_2 é utilizado para deslocar o óleo do reservatório (CHOU; FORBERT; PRAUSNITZ, 1990).

Em altas pressões, grandes quantidades de CO_2 podem ser dissolvidas no petróleo, alterando assim suas propriedades em direção a formar um líquido com maior poder solvente. Desta forma, em reservatórios ricos em CO_2 , como no caso dos poços da camada de pré-sal, o conhecimento de dados de equilíbrio de fases dos sistemas CO_2 /hidrocarbonetos é fundamental para o entendimento do comportamento termodinâmico destas reservas. O conhecimento dos efeitos da pressão no equilíbrio de fases também é crucial para o projeto e otimização de processos químicos, como reações em altas pressões, processos de separação, processamento de gás e aplicações com fluidos supercríticos (CHOU; FORBERT; PRAUSNITZ, 1990; DOHRN; FONSECA; PEPER, 2012).

Em diversas áreas da engenharia química, como no desenvolvimento de processos e caracterização de frações de petróleo, estimativas sobre propriedades termofísicas de misturas são particularmente importantes (RIAZI, 2005). Na tentativa de melhor prever o comportamento de correntes de hidrocarbonetos, a indústria de óleo e gás utiliza diferentes modelos termodinâmicos, baseados em equações de estado e regras de mistura (DARIDON et al., 1996). Na termodinâmica, uma equação de estado é uma relação entre variáveis de estado (PERROT, 1998). Atualmente as equações de estado são comumente desenvolvidas na forma da energia de Helmholtz como função da massa específica molar, da temperatura e da composição (SPAN, 2000). Propriedades termodinâmicas de interesse podem então ser calculadas a partir de derivadas da energia de Helmholtz (GEDANITZ; DAVILA; LEMMON, 2015). A avaliação do desempenho e modificações destes modelos depende da diversidade e qualidade dos dados experimentais disponíveis (DARIDON; LAGOURETTE; LABES, 1996).

Para desenvolvimento e aplicação de modelos termodinâmicos, dados experimentais de equilíbrio de fases em altas pressões são valiosos tanto em estudos teóricos (por exemplo,

em testes conceituais de equações de estado e regras de mistura) como para o meio industrial (por exemplo, informação de entrada para o desenvolvimento de processos) (DOHRN; FONSECA; PEPER, 2012). A velocidade do som, que também pode ser considerada como uma propriedade termodinâmica (LABES et al., 1994), devido sua ligação direta com certas propriedades volumétricas e isentrópicas dos fluidos, pode ser utilizada como informação adicional em testes comparativos de diferentes equações de estado (DARIDON et al., 1996).

A velocidade do som tem um papel importante na caracterização do efeito da pressão em propriedades termodinâmicas de líquidos (PLANTIER; DARIDON, 2005). A relação que existe entre a velocidade do som, massa específica e o coeficiente de compressibilidade isentrópica evidencia a vantagem oferecida pelas medidas de velocidade do som e massa específica na predição do comportamento do coeficiente de compressibilidade (YE et al., 1992a). Uma vez conhecida a velocidade do som para todas as temperaturas e pressões de interesse, juntamente com valores de massa específica e capacidade calorífica isobárica em uma pressão inicial de referência, a partir de definições termodinâmicas é possível calcular propriedades termofísicas de interesse, como compressibilidade isotérmica, capacidade calorífica isocórica e os efeitos da pressão na entalpia e na massa específica (LIN; TRUSLER, 2014).

A utilização de equações de estado na caracterização de fluidos no estado gasoso e/ou líquido tem sido assunto de interesse para muitos pesquisadores nas últimas décadas. Melhorar a recuperação de produtos de interesse em reservas naturais, através da predição do comportamento evolutivo da reserva durante a produção, requer modelos termodinâmicos cada vez mais precisos (YE et al., 1992a). Particularmente para separações difíceis, pequenas incertezas em cálculos de equilíbrio de fases podem exercer grande impacto no projeto de equipamentos de separação. Por exemplo, incertezas de 2% no fator de separação de uma corrente podem levar ao projeto de uma coluna de destilação com altura 28% maior do que a necessária (DOHRN; FONSECA; PEPER, 2012). Como consequência, novas equações foram propostas ao longo dos anos para alcançar este objetivo, como, por exemplo, as equações de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976), PFP (FLORY, 1965), PHCT (BERET; PRAUSNITZ, 1975; DONOHUE; PRAUSNITZ, 1978), PC-SAFT (GROSS; SADOWSKI, 2001), dentre outras. A extensão desta lista é, na verdade, um indicativo da dificuldade enfrentada na busca de uma formulação satisfatória para a descrição do equilíbrio de fases e predição das principais propriedades termofísicas (massa específica, compressibilidade, calor específico, expansão térmica, entalpia, etc.) de fluidos (YE et al., 1992a).

A equação de estado SAFT-VR Mie (LAFITTE et al., 2013) é amplamente reportada na literatura como sendo o modelo que melhor representa a velocidade do som em sistemas contendo moléculas de cadeia longa. Porém, por ser uma equação relativamente nova (a versão modificada da equação de estado SAFT-VR Mie foi publicada em 2013), ela foi pouco avaliada na literatura, principalmente para o cálculo do equilíbrio de fases e velocidade do som de misturas. Além disso, a equação de estado SAFT-VR Mie não conta com um termo explícito para representar as forças polares das moléculas. Porém, interações polares podem ser contabilizadas pela adição de um termo explícito em equações de estado (DE VILLIERS et al., 2014).

Forças polares afetam de forma significativa as propriedades termodinâmicas e o equilíbrio de fases de fluidos puros e misturas (PRAUSNITZ; LICHTENTHALLER; DE AZEVEDO, 1999). O forte momento de quadrupolo do dióxido de carbono, por exemplo, causa uma solubilidade relativamente alta de compostos polares em CO₂, fazendo com que ele possa ser usado como solvente em diversos processos químicos (GROSS, 2005). A adição de um termo polar à equação de estado pode não apenas reduzir a influência do parâmetro binário, como também melhorar a descrição das propriedades de componentes puros e de misturas (GROSS; VRABEC, 2006). Porém, a adição de um termo explícito na equação de estado SAFT-VR Mie, para contabilizar os efeitos das forças polares dos fluidos nas propriedades termodinâmicas ainda não foi avaliada na literatura.

Em pesquisas científicas na área de óleo e gás, substitutos (do inglês *surrogate*) são definidos como misturas de alguns hidrocarbonetos cujas concentrações relativas podem ser ajustadas de tal forma que as propriedades físico-químicas da mistura destes se aproximem das propriedades de combustíveis (HONNET et al., 2009). Este conceito também pode ser aplicado a frações de petróleo (JU et al., 2016). Neste contexto, em estudos envolvendo petróleo, o n-hexano é um composto parafínico de referência utilizado para representar os hidrocarbonetos presentes na gasolina (ALONSO et al., 2004). O tolueno é uma molécula aromática tipicamente utilizada para simular frações de nafta de petróleo (SILVA; REIS; PAREDES, 2009). Tetralina é uma molécula aromática formada por dois anéis fundidos representativa de frações de nafta e querosene (PAREDES et al., 2012a). A decalina é um composto naftênico formado por dois anéis fundidos, comumente utilizada para representar frações de querosene e diesel (SILVA; REIS; PAREDES, 2009). Os compostos parafínicos n-decano e n-hexadecano podem ser utilizados como substitutos de querosene e diesel, respectivamente (AMORIM et al., 2007; DAGAUT; EL BAKALI; RISTORI, 2006).

Com o objetivo de se avaliar o modelo que melhor represente dados de velocidade do som, massa específica e equilíbrio de fases em altas pressões de misturas, no presente estudo foram medidas experimentalmente as massas específicas dos hidrocarbonetos puros tetralina, decalina, n-decano, n-hexadecano e de misturas envolvendo estes compostos nas temperaturas de (313, 323 e 333) K e pressão atmosférica. Resultados de velocidade do som reportados por Nascimento (2012) e obtidos experimentalmente no presente estudo, para estes mesmos sistemas, em pressões variando de (0,1 a 25) MPa nas temperaturas de (313, 323 e 333) K foram utilizados para o cálculo da massa específica nas mesmas condições de pressão dos dados de velocidade do som. Os dados experimentais foram correlacionados com as equações de estado PFP, PHCT, PC-SAFT e SAFT-VR Mie, visando contribuir com uma avaliação sistemática do desempenho de equações de estado em descrever essas propriedades em várias pressões e temperaturas. Dessa forma, é comparado o desempenho de uma equação que é muito utilizada para tal finalidade, mas que não obedece ao limite de gás ideal (PFP), uma modificação de hipóteses na formulação de tal modelo, mas que obedece ao limite de gás ideal (PHCT), uma equação de estado da “família SAFT” que vem sendo muito utilizada em diversas aplicações termodinâmicas (PC-SAFT) e uma outra equação dessa família que vem sendo apontada como uma evolução capaz de descrever bem ambas as propriedades estudadas (SAFT-VR Mie).

Dados de equilíbrio de fases para as misturas $\text{CO}_2/\text{n-hexano}$, $\text{CO}_2/\text{tolueno}$, $\text{CO}_2/\text{tetralina}$, $\text{CO}_2/\text{n-decano}$, $\text{CO}_2/\text{n-hexadecano}$ e $\text{CO}_2/\text{tolueno/n-decano}$ foram determinados em temperaturas de (313 a 373) K. Estes sistemas apresentam comportamentos distintos de equilíbrio de fases, apresentando equilíbrio líquido-vapor (por exemplo, $\text{CO}_2/\text{n-hexano}$ e $\text{CO}_2/\text{tolueno}$), incluindo pontos críticos visualmente detectáveis (por exemplo, $\text{CO}_2/\text{n-hexano}$), assim como equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido (por exemplo, $\text{CO}_2/\text{n-hexadecano}$). Essa diversidade de comportamentos apresenta-se como um desafio de modelagem para as equações de estado. Analisando o Estado da Arte no tema dessa tese, identificou-se que a equação de estado SAFT-VR Mie vem sendo apontada como promissora para representar adequadamente equilíbrio de fases, massa específica e velocidade do som em alta pressão (LAFITTE et al., 2013), e também que a inclusão de um termo multipolar leva à melhor descrição de propriedades de fluidos com momentos polares, como é o caso do CO_2 que apresenta alto momento de quadrupolo (GROSS, 2005). Assim, foi avaliada a introdução de um termo multipolar para contabilizar o efeito dos momentos dipolo e/ou quadrupolo das moléculas de CO_2 , tolueno e tetralina no equilíbrio de fases, sendo gerada uma equação

original e que inclui os termos multipolares mais promissores para descrever as propriedades de interesse dos sistemas selecionados nessa tese.

A presente tese de doutorado está estruturada da seguinte forma:

No Capítulo 1 são apresentadas as fundamentações teóricas para determinação experimental do equilíbrio de fases e da velocidade do som, assim como para o cálculo da massa específica em pressões elevadas a partir de dados de velocidade do som.

A revisão bibliográfica é apresentada no Capítulo 2, onde são apresentadas e discutidas diferentes equações de estado para cálculo de propriedades termodinâmicas de interesse, modificações em equações de estado para contabilizar os efeitos das interações multipolares das moléculas em propriedades termodinâmicas, bem como uma breve coletânea de trabalhos na literatura sobre medida experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases, da velocidade do som e da massa específica em sistemas de interesse.

No Capítulo 3 é apresentada a modelagem termodinâmica empregada na presente tese. São descritas de modo resumido as equações de estado e regras de mistura utilizadas. Os materiais e métodos necessários para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases e velocidade do som são apresentados no Capítulo 4, bem como a metodologia empregada para o cálculo da velocidade do som e do equilíbrio de fases a partir das equações de estado. Também são apresentadas as metodologias empregadas para a estimação dos parâmetros característicos dos componentes puros e de interação binária que foram utilizados nas equações de estado.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos na presente tese de doutorado. Primeiramente são discutidos resultados de massa específica e de velocidade do som, experimentais e de modelagem, com as equações de estado PFP, PHCT, PC-SAFT e SAFT-VR Mie, para os hidrocarbonetos puros tetralina, decalina, n-decano, n-hexadecano e de misturas envolvendo estes compostos. Em seguida são discutidos resultados de equilíbrio de fases, experimentais e de modelagem, para os sistemas CO_2 /tolueno, CO_2 /n-decano e CO_2 /tolueno/n-decano. Na sequência é avaliada a introdução do termo multipolar na equação de estado SAFT-VR Mie para a correlação de dados de substâncias polares puras. Para verificar a influência do termo multipolar na equação de estado SAFT-VR Mie para o cálculo do equilíbrio de fases de misturas, são apresentados resultados experimentais de equilíbrio de fases e de modelagem para as misturas CO_2 /n-hexano, CO_2 /tetralina e CO_2 /n-hexadecano. Por fim, resultados de um estudo preliminar da velocidade do som no sistema CO_2 /n-hexadecano são apresentados e discutidos.

Na sequência são apresentadas as conclusões desta tese de doutorado e as referências bibliográficas. Em seguida, nos Apêndices 1 a 6 são apresentados trabalhos publicados ou submetidos para publicação ao longo do presente estudo.

1 MÉTODOS SOBRE EQUILÍBRIO DE FASES E VELOCIDADE DO SOM

Este capítulo apresenta diferentes técnicas para determinação de equilíbrio de fases em alta pressão e para o uso do ultrassom (US) na caracterização termofísica de sistemas químicos. São abordados os seguintes tópicos: (i) Obtenção de dados de equilíbrio de fases, (ii) Obtenção de dados de velocidade do som em líquidos e (iii) Determinação da massa específica em pressões elevadas a partir de dados de velocidade do som.

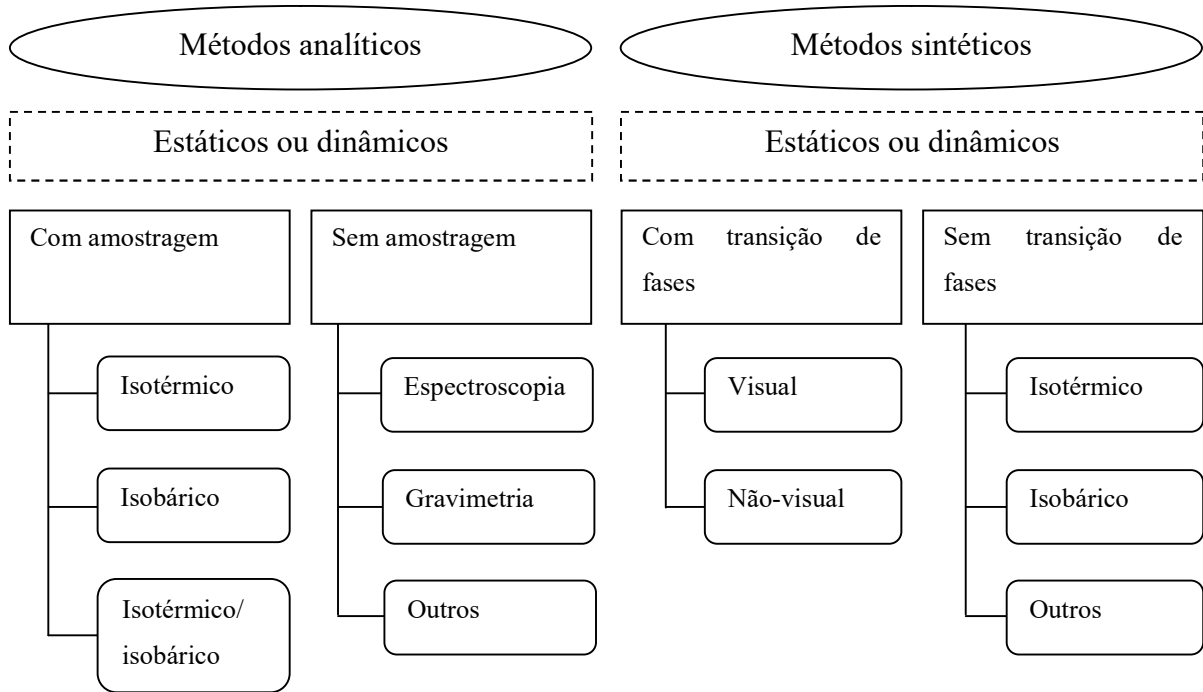
1.1 Obtenção de dados de equilíbrio de fases

Uma ampla variedade de técnicas e métodos experimentais está atualmente disponível para estudos de equilíbrio de fases a altas pressões. O tipo de método aplicável para cada situação específica depende das propriedades do sistema e do fenômeno a ser investigado. Devido ao fato de cada método ter suas vantagens e desvantagens específicas, um entendimento detalhado dos diferentes tipos de métodos é necessário para uma coleta correta dos dados experimentais (DOHRN; FONSECA; PEPPER, 2012).

Segundo Dohrn, Fonseca e Peper (2012) os métodos são divididos em duas classes principais, separadas por suas fontes de erros características: (i) analíticos, que dependem da forma como a composição das fases em equilíbrio é determinada; e (ii) sintéticos, onde as misturas são preparadas (sintetizadas) com composições precisas e conhecidas.

Dohrn, Fonseca e Peper (2012) evitaram o uso expressões como estático ou dinâmico, pois estas não fazem referência às fontes de erros características dos métodos. Porém, são expressões muito utilizadas para subdividir os métodos analíticos e sintéticos. Nos métodos dinâmicos pelo menos uma das fases do sistema está sujeita a um deslocamento em relação à outra. Nos métodos estáticos o equilíbrio de fases é determinado sem circulação de fases (VIEIRA DE MELO, 1997). Uma classificação para os diferentes tipos de métodos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases em altas pressões é apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Classificação dos métodos experimentais para equilíbrio de fases em altas pressões.



Fonte: Dohrn, Fonseca e Peper (2012), adaptado.

As fontes de erro características de todos os métodos analíticos estão relacionadas à análise das composições das fases em equilíbrio, seja com ou sem amostragem. O principal desafio dos métodos sintéticos está no preparo preciso da mistura a ser investigada, detecção da transição de fases e determinação de propriedades adicionais necessárias para a avaliação dos dados coletados. Estes métodos são baseados em princípios diferentes com requisitos específicos em termos de procedimento experimental e minimização de erros (DOHRN; FONSECA; PEPPER, 2012).

1.1.1 Métodos analíticos

O uso de métodos analíticos para a coleta de dados de equilíbrio de fases envolve a determinação das fases em equilíbrio. Isto pode ser realizado por meio de amostragem de cada uma das fases em equilíbrio e subsequente análise fora da célula de equilíbrio à pressão

ambiente (métodos analíticos com amostragem) ou pelo uso de análises físico-químicas dentro da célula na pressão de equilíbrio (métodos analíticos sem amostragem). Quando a composição de todas as fases em equilíbrio é analisada, os métodos analíticos fornecem informação completa sobre as linhas de amarração (DOHRN; FONSECA; PEPER, 2012).

1.1.2 Métodos sintéticos

A principal característica destes métodos é a realização do experimento em um sistema fechado conhecendo-se a composição global da mistura no início do experimento. A determinação do ponto de equilíbrio é realizada indiretamente por técnicas não invasivas. Sua principal vantagem é que não necessita da retirada de amostras para análise.

Devido ao fato de não haver amostragem, o aparato experimental requer um menor número de componentes e uma célula de equilíbrio de menor volume. As células de equilíbrio podem ser desenvolvidas para trabalhar em condições extremas de temperatura e pressão (DOHRN; FONSECA; PEPER, 2012).

Nos métodos sintéticos, quantidades precisas das substâncias puras são introduzidas no interior da célula de equilíbrio, fixando-se assim a composição global do sistema que é mantida constante durante todo o experimento. Em geral, a célula de equilíbrio é levada até a temperatura de estudo e a pressão ajustada até a formação de solução homogênea (MEHL, 2009), para então se obter a pressão de transição de fases.

A célula de equilíbrio deve ser provida de uma pequena janela, para propiciar a visualização do seu interior, e de um pistão, para permitir a variação gradual das condições de pressão. Varia-se então lentamente a pressão do sistema até o surgimento de uma segunda fase, determinando-se a pressão de transição para o sistema na composição aferida e temperatura controlada (VIEIRA DE MELO, 1997).

Na transição de fases a composição da fase predominante é igual à composição global do sistema. Desta forma é possível obter a composição da fase predominante na temperatura e pressão do sistema. Os demais pontos do diagrama são determinados variando-se a temperatura e a composição global da mistura. Com as pressões medidas é possível construir o envelope de fases (MEHL, 2009). A partir de dados de pressão de transição, composição da

fase predominante e modelos termodinâmicos, é possível determinar com elevada precisão a composição da fase incipiente em equilíbrio (LJUNGLIN; VAN NESS, 1962).

Em sistemas transparentes, certas mudanças de fase (por exemplo: ponto de bolha, separação líquido-líquido e início da cristalização) podem ser diretamente detectadas tanto visualmente quanto através de instrumento ótico pela observação direta do aparecimento de bolhas, gotículas ou microcristais na fase homogênea (CARRIER et al., 2000). Desta forma, uma condição importante é que os índices de refração das fases coexistentes sejam minimamente diferentes, permitindo uma visualização nítida (VIEIRA DE MELO, 1997).

Em sistemas opacos, compostos por misturas de CO₂ com frações de petróleo Lucas et al. (2016) sugerem a utilização de uma luz de infra-vermelho próximo (NIR) para iluminação da célula. Uma câmera infravermelha é então utilizada permitindo a visualização do interior da célula e, conseqüentemente, a detecção da transição de fases.

Como uma alternativa aos métodos visuais, métodos não-visuais podem ser utilizados na identificação da transição de fases, nos quais uma propriedade físico-química é acompanhada durante o experimento e alguma variação característica é utilizada para identificar essa transição. Por exemplo, nas técnicas volumétricas acompanha-se a inclinação das curvas pressão-volume para se determinar a transição de fases.

Mehl et al. (2011) sugerem o acompanhamento de um sinal ultrassônico que atravessa o sistema em análise. Experimentos com ultrassom podem ser realizados com precisão, tanto em sistemas opacos quanto em pressões elevadas. Além disto, a maioria das propriedades ultrassônicas é afetada pelo estado do sistema de tal forma que mudanças de fase podem causar variações observáveis nestas propriedades (CARRIER et al., 2000). Em sistemas homogêneos o sinal ultrassônico tem amplitude máxima, na transição de fases a amplitude do sinal reduz. Porém a faixa em que estas variações são significativas depende do número de componentes na mistura e de suas propriedades físicas. Um aumento de proporção do gás permanente na mistura diminui esta faixa até que ela quase desaparece (KORDIKOWSKI et al., 1997).

Analogamente ao método acústico, Borges et al. (2015) sugerem a utilização de uma sonda de NIR acoplada a um espectrofotômetro para detecção da transição de fases. Em sistemas homogêneos o somatório das absorbâncias é mínimo, na transição de fases o somatório das absorbâncias aumenta. Porém os dados coletados por esta técnica apresentam

desvios acima da incerteza experimental quando comparados a dados obtidos utilizando técnicas mais estabelecidas.

1.2 Obtenção de dados de velocidade do som em líquidos

A velocidade do som tem um papel importante na caracterização do efeito da pressão em propriedades termodinâmicas de líquidos, como a massa específica e os coeficientes de compressibilidade (PLANTIER; DARIDON, 2005). Para a determinação da velocidade do som em líquidos são empregadas basicamente duas técnicas: (i) pulso-eco e (ii) tempo de voo. As medidas em altas pressões podem ser realizadas em células de equilíbrio utilizando técnicas ultrassônicas. A velocidade do ultrassom corresponde à velocidade do som quando o fluido não apresenta efeitos dispersivos na frequência em que as medições foram realizadas. Para líquidos as frequências em que efeitos dispersivos são observados ocorrem em faixas da ordem de (10^2 a 10^4) MHz. Deste modo, em frequências de poucos MHz a velocidade do ultrassom corresponde à velocidade do som (YE et al., 1992a).

Usualmente, na técnica do pulso-eco dois transdutores de ultrassom de paredes planas são conectados a uma célula de equilíbrio de tal forma que fiquem alinhados, face a face, em lados opostos da célula. Um pulso ultrassônico é emitido pelo transdutor emissor, que percorre o meio sendo captado pelo transdutor receptor. Este mesmo pulso é refletido mecanicamente na direção do transdutor emissor, retornando então para o transdutor receptor na forma de eco. Se a distância percorrida pelo sinal de ultrassom é fixa, a velocidade do som no meio pode então ser determinada pela razão entre esta distância e o intervalo de tempo medido entre os dois sinais captados pelo transdutor receptor (KHASANSHIN; SAMUILOV; SHCHEMELEV, 2008). A técnica do pulso-eco pode ser adaptada para operar com um único transdutor de ultrassom atuando como emissor e receptor dos sinais (PLANTIER et al., 2000).

Na técnica do tempo de voo dois transdutores de ultrassom de paredes planas são conectados a uma célula de equilíbrio de tal forma que fiquem alinhados, face a face, em lados opostos da célula. Um pulso ultrassônico é emitido pelo transdutor emissor, que percorre o meio sendo captado pelo transdutor receptor. O tempo que o sinal leva para atravessar o meio em análise é o tempo de voo. Se a distância percorrida pelo sinal de ultrassom é fixa, a velocidade do som no meio é calculada diretamente pela razão entre esta distância e o tempo de voo (LABES et al., 1994).

Os transdutores de ultrassom podem ser acoplados em contato direto com o sistema em análise (KHASANSHIN; SAMUILOV; SHCHEMELEV, 2008), ou através do uso de amortecedores (do inglês *buffer*), que isolam os transdutores de ultrassom do meio, evitando assim que estes sofram os efeitos da pressão (DARIDON; LAGRABETTE; LAGOURETTE, 1998).

A distância percorrida pelo sinal de ultrassom pode ser variável ou fixa. Nos aparatos em que esta distância é variável, através do deslocamento do transdutor de ultrassom, não há necessidade de calibração. Porém, como o deslocamento precisa ser preciso, a aplicação desta técnica fica limitada a pressões atmosféricas. Nos aparatos em que esta distância é fixa, faz-se necessário calibrar o equipamento, geralmente utilizando água como fluido de referência. Todavia, esta técnica pode ser aplicada em pressões elevadas (GONZÁLEZ-SALGADO et al., 2006).

Apesar de a técnica de pulso-eco apresentar uma precisão ligeiramente superior à técnica do tempo de voo (GONZÁLEZ-SALGADO et al., 2006), para fluidos em que existe um alto grau de atenuação do sinal ultrassônico, como em misturas ricas em hidrocarbonetos muito leves, apenas o primeiro sinal captado é suficientemente preciso para ser analisado. Neste caso a técnica de pulso-eco não deve ser utilizada, devendo ser substituída pela técnica do tempo de voo (LABES et al., 1994).

1.3 Determinação da massa específica em pressões elevadas a partir de dados de velocidade do som

A velocidade do som (c) pode ser relacionada ao coeficiente de compressibilidade isentrópica (k_s) e à massa específica (ρ) pela equação de Newton-Laplace (equação 1) (HIRSCHFELDER; CURTIS; BIRD, 1964; ROWLINSON; SWINTON, 1982):

$$c^2 = \frac{1}{\rho k_s} \quad (1)$$

com ρ em unidade de massa por volume.

O coeficiente de compressibilidade isentrópica é definido pela equação (2) (ROWLINSON; SWINTON, 1982), onde V é o volume molar, P é a pressão e S a entropia:

$$k_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s \quad (2)$$

A velocidade do som definida pela equação (1) é uma grandeza termodinâmica, sendo igual à velocidade do som experimental em um amplo domínio de frequências e amplitudes, para a maioria dos fluidos. A medida da velocidade do ultrassom (u) corresponde à velocidade do som, definida pela equação (1), quando o fluido não apresenta efeitos dispersivos. Sendo assim, a velocidade do ultrassom pode ser correlacionada ao coeficiente de compressibilidade isentrópica pela equação (3) (DARIDON; LAGRABETTE; LAGOURETTE, 1998):

$$k_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (3)$$

A relação termodinâmica que correlaciona o k_s ao coeficiente de compressibilidade isotérmica (k_T) é apresentada na equação (4):

$$k_T = k_s + \frac{T\alpha^2}{\rho C_p} \text{ sendo } \alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \text{ e } k_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (4)$$

onde T é a temperatura, C_p é a capacidade calorífica mássica a pressão constante e α representa o coeficiente isobárico de expansão térmica.

A equação (5) é utilizada para expressar a variação da massa específica com a pressão, em um processo isotérmico, em termos de velocidade do som:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{u^2} + \frac{T\alpha^2}{C_p} \quad (5)$$

que, integrada em relação à pressão, fornece a equação (6) que relaciona massa específica e velocidade do som:

$$\rho(P, T) = \rho(P_0, T) + \int_{P_0}^P \frac{1}{u^2} dP + T \int_{P_0}^P \frac{\alpha^2}{C_p} dP \quad (6)$$

onde P_0 representa a pressão de referência (pressão atmosférica neste estudo).

O primeiro termo do lado direito na equação (6), que corresponde à maior contribuição, pode ser obtido diretamente pela medida da massa específica à pressão atmosférica ($\rho_{P_{atm}}$), determinada experimentalmente neste estudo em um densímetro digital da marca Anton-Paar (modelo DMA 4500). Os resultados foram ajustados a um polinômio de segundo grau expresso pela equação (7):

$$\rho_{P_{atm}} = \rho_0 + \rho_1 T + \rho_2 T^2 \quad (7)$$

O segundo termo pode ser avaliado diretamente através da velocidade do som nas isotermas estudadas. Para tanto, os dados de velocidade do som podem ser correlacionados, com um alto grau de precisão e sem erros sistemáticos, por uma equação racional com o denominador limitado ao primeiro grau, que descreve o comportamento do termo $1/u^2$ (equação 8) (GONZÁLEZ-SALGADO et al., 2006):

$$\frac{1}{u^2} = \frac{A + BP + CP^2 + DP^3}{E + FP} \quad (8)$$

onde os coeficientes A e E dependem da temperatura, sendo $E = 1 + E_1 T$ e $A = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3$. O terceiro termo do lado direito da equação (6), que numericamente representa apenas uma pequena porcentagem do segundo termo, pode ser calculado iterativamente pelo método proposto por Daridon, Lagrabette e Lagourette (1998) no qual o comportamento do parâmetro C_p com a pressão é descrito pela relação termodinâmica representada pela equação (9):

$$C_p(P, T) = C_p(P_0, T) - \int_{P_0}^P T \left[\alpha^2 + (\partial \alpha / \partial T)_p \right] / \rho dP \quad (9)$$

A capacidade calorífica à pressão atmosférica ($C_{P_{atm}}$) dos hidrocarbonetos puros foi obtida da literatura (ROWLEY et al., 2000). Para $C_{P_{atm}}$ da mistura de hidrocarbonetos, foi considerada a média ponderada em fração molar (x) dos $C_{P_{atm}}$ de cada hidrocarboneto puro, ou seja, foi considerada solução ideal para este termo. Segundo Daridon, Lagrabette e Lagourette (1998), o termo dependente da capacidade calorífica representa apenas uma pequena porcentagem da massa específica, desta forma esta aproximação não exerce

influência significativa sobre o valor final da massa específica. Os resultados foram ajustados a um polinômio de segundo grau descrito pela equação (10):

$$C_{P_{am}} = C_{P_{00}} + C_{P_{11}} T + C_{P_{22}} T^2 \quad (10)$$

Como uma estimativa inicial dos dados de massa específica em pressões elevadas, considera-se o coeficiente de expansão térmica e a capacidade calorífica como constantes em relação à pressão. Desta forma, a equação (6) pode ser aproximada pela equação (11) (DARIDON; LAGRABETTE; LAGOURETTE, 1998):

$$\rho(P, T) = \rho(P_0, T) + \int_{P_0}^P \frac{1}{u^2} dP + \frac{T\alpha^2}{C_P} (P - P_0) \quad (11)$$

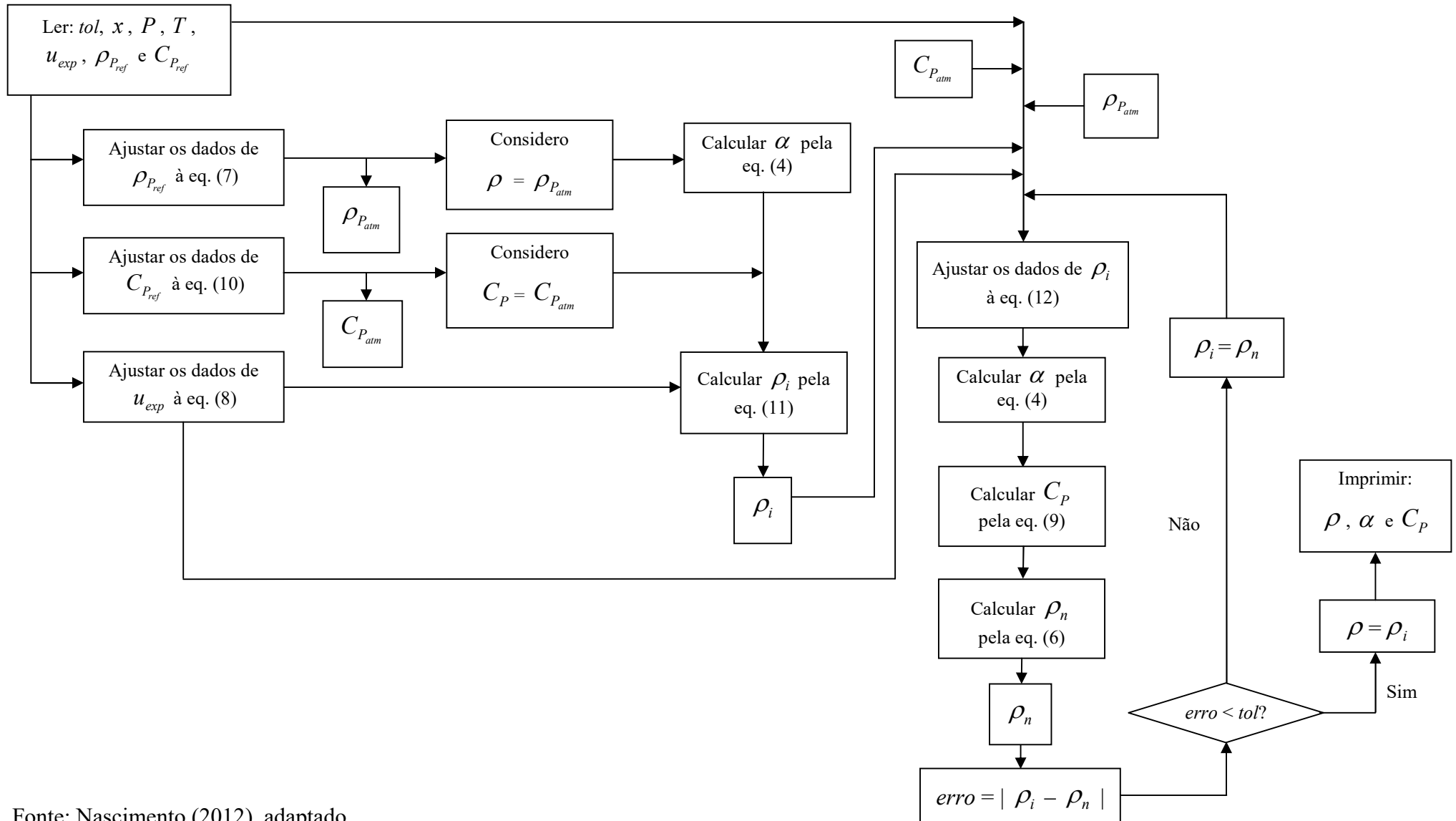
A massa específica obtida por este procedimento numérico é ajustada a uma equação do tipo Tait modificada (TAIT, 1888), equação (12):

$$\rho(P, T) = \frac{1}{\frac{1}{\rho(P_0, T)} + AA \ln\left(\frac{P + BB}{P_0 + BB}\right)} \quad (12)$$

em que $AA = AA_0 + AA_1 T + AA_2 T^2$ e $BB = BB_0 + BB_1 T + BB_2 T^2$. A equação (12) reproduz os valores de massa específica com desvios menores à incerteza estimada para o procedimento. Com esta primeira estimativa da massa específica a pressões elevadas, é possível recalcular, com o auxílio da equação (6), a massa específica a pressões elevadas com maior precisão. Este procedimento é iterado até a convergência.

A metodologia empregada para o cálculo da massa específica a partir de dados de velocidade do som é apresentada na Figura 2 e descrita detalhadamente em Nascimento (2012), Nascimento et al. (2015).

Figura 2 - Algoritmo para o cálculo da massa específica em pressões elevadas.



Fonte: Nascimento (2012), adaptado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas as referências bibliográficas que fundamentaram a presente tese de doutorado. São abordados os seguintes tópicos: (i) Modelos termodinâmicos, (ii) Equilíbrio de fases: Medida experimental e modelagem termodinâmica, (iii) Velocidade do som e massa específica: Medida experimental e modelagem termodinâmica e (iv) Comentários gerais sobre a revisão bibliográfica.

2.1 Modelos termodinâmicos

Nesta seção são apresentados diferentes modelos termodinâmicos aplicados na literatura para a modelagem termodinâmica de dados experimentais de interesse desta tese: equilíbrio de fases, velocidade do som e massa específica. As limitações dos modelos originais são discutidas, assim como modificações propostas para superar estas limitações.

2.1.1 Equações de estado e regras de mistura

Chueh e Prausnitz (1967) propuseram uma modificação na regra de mistura utilizada originalmente por Redlich e Kwong (1949). Para o cálculo do parâmetro atrativo de mistura os autores abandonaram o conceito de média geométrica para o parâmetro atrativo cruzado. A regra de mistura proposta pelos autores combina as propriedades críticas das substâncias puras e introduz um parâmetro de interação binária. Na regra de mistura proposta pelos autores o parâmetro de interação binária representa o desvio da média geométrica para o termo de temperatura crítica de mistura. O parâmetro binário é uma constante característica da mistura e, em uma boa aproximação, independente de temperatura, massa específica e composição. A adição do parâmetro de interação binária melhorou consideravelmente o desempenho da equação de Redlich-Kwong (REDLICH; KWONG, 1949) em representar dados de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões.

Zudkevitch e Joffe (1970) modificaram a equação de estado de Redlich-Kwong para cálculos de equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes. Os dois parâmetros da equação de estado foram tratados como dependentes da temperatura e obtidos a partir de dados experimentais de pressão de vapor e densidade de líquidos. Como regra de mistura os autores utilizaram a regra de mistura quadrática, a mesma utilizada por Redlich e Kwong (1949), mas adicionaram um parâmetro de interação binária no parâmetro atrativo de mistura, obtido a partir de dados de equilíbrio de fases de sistemas binários. Os efeitos de temperatura, pressão e composição no parâmetro binário foram considerados desprezíveis. Os autores mostraram que é possível representar as interações do sistema binário com um único parâmetro binário e que parâmetros binários são suficientes para descrever o sistema multicomponente. Os desvios entre os dados previstos pelo modelo e medidos experimentalmente mostraram-se baixos. Os autores fazem ainda a ressalva de que o modelo apresentou os melhores resultados em condições experimentais próximas às dos dados utilizados na regressão do parâmetro binário. Deste modo, quando grandes mudanças de pressão e temperatura estão previstas, pode ser necessário utilizar um parâmetro binário dependente de pressão ou temperatura. Resultados ainda melhores poderiam ser obtidos adicionando-se um segundo parâmetro de interação binária no parâmetro de covolume de mistura.

Peng e Robinson (1976) desenvolveram uma nova equação de estado baseada em uma modificação no termo atrativo da equação de estado cúbica semiempírica de van der Waals (PRAUSNITZ; LICHTENTHALLER; DE AZEVEDO, 1999). Na equação proposta pelos autores o termo repulsivo foi representado pelo modelo de esfera rígida de van der Waals, sendo o parâmetro responsável por representar o tamanho das esferas rígidas mantido constante e independente da temperatura para cada substância pura. No termo atrativo do modelo o parâmetro responsável por representar as forças de atrações intermoleculares foi tratado como um produto de dois parâmetros atrativos: o primeiro dependente apenas das propriedades críticas da substância ao passo que o segundo foi considerado dependente da temperatura. O parâmetro atrativo dependente da temperatura foi definido a partir da regressão de dados de pressão de vapor correlacionados com o fator acêntrico para as seguintes moléculas: N₂, H₂S, CO₂ e hidrocarbonetos variando de tamanho, forma e natureza química desde o metano ao n-decano. A equação proposta apresentou um desempenho igual ou superior ao modelo de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) na correlação de dados de equilíbrio. Para o cálculo da massa específica da fase líquida o modelo proposto pelos autores mostrou-se superior ao de Soave-Redlich-Kwong (SRK).

Chapman et al. (1990) apresentaram a equação de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) para fluidos associativos. A equação de estado foi definida na forma da energia de Helmholtz residual como um somatório de três termos que representam as contribuições das diferentes forças intermoleculares. Os termos são: (i) segmento (referência + dispersivo), (ii) cadeia e (iii) associação.

O termo de segmento é composto por duas partes, a primeira parte corresponde ao termo de referência (esferas rígidas de Lennard-Jones (LENNARD-JONES, 1931) com diâmetro dependente de temperatura); já a segunda parte corresponde aos efeitos dispersivos devido as interações atrativas, que foram contabilizados considerando esferas desconectadas, sem considerar a estrutura da molécula formada.

O termo que contabiliza a contribuição da formação de cadeias é calculado com base na teoria da perturbação-polimerização termodinâmica de primeira-ordem (WERTHEIM, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b), que considera que os segmentos são conectados de forma tangencial. Por fim, o último termo, que corresponde ao incremento na energia de Helmholtz residual devido a formação de associações, também é calculado com base na teoria da perturbação-polimerização termodinâmica de primeira-ordem.

Nesta equação as moléculas dos componentes puros são caracterizadas por cinco parâmetros característicos. Três destes parâmetros são referentes aos termos de segmento e cadeia: (i) diâmetro de segmento, (ii) energia de interação segmento-segmento e (iii) comprimento de cadeia, descrito como o número de segmentos. Os outros dois parâmetros são referentes ao termo associativo, cuja força da ligação associativa é quantificada como um potencial do tipo poço-quadrado: (i) energia de associação (profundidade do poço) e (ii) volume de associação (largura do poço).

Diversas modificações foram realizadas ao longo dos anos na equação de estado SAFT originalmente proposta por Chapman et al. (1990). A modificação mais conhecida foi desenvolvida por Gross e Sadowski (2001, 2002) e chamada de PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*). Nesta equação as contribuições dos termos de referência, cadeia e associação foram mantidas iguais aos empregados por Chapman et al. (1990) na equação de estado SAFT. A modificação proposta por Gross e Sadowski (2001, 2002) foi realizada no termo dispersivo, agora calculado considerando a estrutura espacial da molécula, a partir da aplicação da teoria da perturbação de segunda-ordem de Barker e Henderson (1967). O termo dispersivo conta com duas séries de potência cujos coeficientes (constantes universais) foram estimados a partir de dados de pressão de saturação de uma

série de n-alcenos. Esta modificação melhorou consideravelmente a capacidade do modelo de representar o equilíbrio de fases de substâncias puras e misturas. A equação de estado PC-SAFT faz uso dos mesmos parâmetros característicos necessários para a equação de estado SAFT.

Lafitte et al. (2006) apresentaram a equação de estado SAFT-VR Mie original, uma modificação do modelo SAFT-VR desenvolvido por Gil-Villegas et al. (1997), que considera que segmentos esféricos interagem através de potenciais do tipo Mie, uma forma generalizada do potencial de Lennard-Jones (LENNARD-JONES, 1931), com expoentes atrativo e repulsivo variáveis. A contribuição dos monômeros de fluidos do tipo Mie foi calculada com base na teoria da perturbação de Barker e Henderson (1967) expandida em temperatura até a segunda-ordem. O termo que contabiliza a contribuição da formação de cadeias de segmentos do tipo Mie foi calculado com base na teoria da perturbação-polimerização termodinâmica de primeira-ordem (WERTHEIM, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b) utilizando uma expansão de primeira-ordem da função de distribuição radial. O uso deste potencial intermolecular e de um novo método de estimação dos parâmetros intermoleculares, que faz uso de dados de velocidade do som e massa específica condensada na regressão dos parâmetros, faz com que a equação de estado SAFT-VR Mie original consiga descrever com precisão o equilíbrio líquido-vapor e propriedades de líquidos comprimidos, como a velocidade do som e o coeficiente de compressibilidade isotérmica de hidrocarbonetos de cadeias longas. Os autores apontam que o sucesso para modelar o comportamento de propriedades termodinâmicas derivadas de primeira e segunda-ordem, como o coeficiente de compressibilidade isotérmica e a velocidade do som, está no fato do modelo utilizar um expoente repulsivo variável no potencial intermolecular. Entretanto esta modificação faz com que o modelo necessite de cinco parâmetros para descrever o comportamento de fluidos não associativos. Para uma série de n-alcenos puros os autores apontam uma dependência dos parâmetros característicos com o tamanho da cadeia, demonstrando seu significado físico do ponto de vista acústico. A equação SAFT-VR Mie original foi estendida para cálculo de misturas por Lafitte et al. (2007) utilizando regras de mistura de um-fluido (GALINDO et al., 1998) com regras de combinação do tipo Lorentz-Berthelot (ROWLINSON; SWINTON, 1982) sem a necessidade do uso de parâmetros de interação binária.

Segundo Lafitte et al. (2013) os termos de perturbação adotados para a equação de estado SAFT-VR Mie original (LAFITTE et al., 2006) falham na descrição do equilíbrio líquido-vapor de fluidos de cadeias longas, apresentando resultados com desvios elevados.

Para corrigir esta falha do modelo original, os autores propuseram uma nova formulação para a equação de estado, modificando a contribuição dos monômeros e da cadeia. Nesta nova formulação a contribuição dos monômeros de fluidos do tipo Mie é calculada com base na teoria da perturbação de Barker e Henderson (1967) expandida em temperatura até a terceira-ordem. O termo que contabiliza a contribuição da formação de cadeias de segmentos do tipo Mie é calculado com base na teoria da perturbação-polimerização termodinâmica de primeira-ordem (WERTHEIM, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b) utilizando uma expansão de segunda-ordem da função de distribuição radial.

As modificações realizadas por Lafitte et al. (2013) foram capazes de superar as deficiências encontradas com o modelo SAFT-VR Mie original para fluidos de cadeias longas, mas o modelo continua necessitando de cinco parâmetros característicos para descrever um fluido puro não associativo (m_s caracteriza o número de segmentos do tipo Mie que formam a cadeia, σ o diâmetro do segmento, ε a força da interação do segmento, λ_a e λ_r os expoentes atrativo e repulsivo do potencial Mie, respectivamente). Porém, é discutido que para hidrocarbonetos o valor do expoente atrativo (λ_a) pode ser fixado em seu valor usual (seis) sem prejuízo ao desempenho do modelo; para fluidos associativos o número de parâmetros ajustáveis sobe para sete (r_{ab}^c caracteriza a distância da interação sítio-sítio, ε_{ab}^{HB} a força da ligação), mas como uma forma de facilitar a estimação de parâmetros das substâncias puras os autores sugerem que para moléculas associativas o valor do expoente atrativo também seja fixado em seis. Com regras de mistura de um-fluido (GALINDO et al., 1998) e regras de combinação do tipo Lorentz-Berthelot (ROWLINSON; SWINTON, 1982), a equação de estado é aplicável a misturas e necessita de um único parâmetro de interação binária (k_{ij}) para corrigir os desvios da regra de Lorentz-Berthelot quando os componentes da mistura são quimicamente distintos.

Entretanto, o modelo SAFT-VR Mie modificado, daqui para frente referido apenas como SAFT-VR Mie, não conta com um termo explícito para contabilizar os efeitos multipolares das moléculas. Os autores sugerem que o expoente do termo atrativo seja considerado como um parâmetro ajustável. Esta consideração foi aplicada por Lafitte et al. (2013) ao dióxido de carbono e n-perfluoroalcanos. Porém, os valores reportados para o expoente atrativo apresentam valores menores do que seis, o que não é usual, visto que para interações do tipo quadrupolo-quadrupolo, presentes no CO₂, o valor esperado seja próximo a oito.

Na regressão de dados realizada por Lafitte et al. (2013) para a estimação dos parâmetros característicos dos componentes puros, foram utilizados simultaneamente dados de massa específica e velocidade do som de fases condensadas em altas pressões (até 150 MPa para alguns alguns n-alcenos), assim como massa específica saturada e pressão de saturação. Porém, para algumas moléculas, como o CO₂, só foram utilizados dados de fases saturadas até temperaturas próximas a 90% da temperatura crítica da substância. O termo que contabiliza a velocidade do som na função objetivo recebeu um peso menor devido a maior incerteza experimental associada a esta propriedade. Para alcoóis foi considerado esquema associativo do tipo 2B (HUANG; RADOSZ, 1990). O modelo foi avaliado para substâncias puras como n-alcenos (desde o metano até n-eicosano), benzeno, tolueno, alcoóis de cadeias pequenas, CO₂ e n- perfluoroalcenos. Os desvios obtidos para os resultados de velocidade do som foram menores do que os encontrados com o modelo SAFT-VR Mie original.

O modelo foi testado por Lafitte et al. (2013) apenas para duas misturas, etano/n-decano e CO₂/n-decano em temperaturas acima de 444 K. Para cálculo do equilíbrio de fases destes sistemas foi necessário o uso de um parâmetro binário ajustável (k_{ij}) para a correta descrição do equilíbrio de fases. Os resultados obtidos com o modelo SAFT-VR Mie mostraram-se melhores que os obtidos com uma modificação do modelo SAFT-VR. Foi avaliada a necessidade do uso de uma expansão de segunda-ordem da função de distribuição radial. Os resultados obtidos considerando a expansão de segunda-ordem foram bem superiores aos obtidos considerando expansão de primeira-ordem. O modelo conseguiu representar bem o efeito da pressão e da temperatura no comportamento de propriedades termodinâmicas derivadas de segunda-ordem, como a capacidade calorífica e a velocidade do som.

Dufal et al. (2015b) avaliaram a influência do uso de diferentes potenciais para a representação das interações dos segmentos esféricos na equação de estado SAFT-VR Mie. Foram avaliadas interações do tipo Lennard-Jones (12-6), Mie (λ_r-6) e Mie generalizada ($\lambda_r-\lambda_a$). Para o dióxido de carbono o valor do número de segmentos que formam a cadeia, m_s , foi fixado em um valor estimado a partir de cálculos de mecânica quântica. O modelo que melhor representou os dados experimentais utilizados na regressão dos parâmetros foi a equação que fez uso do potencial Mie generalizado, que possui um maior número de parâmetros. Novamente o parâmetro estimado para o potencial repulsivo é menor do que seis para o CO₂, porém desta vez os autores debatem o fato de que as contribuições que mais

afetam as interações atrativas intermoleculares são os efeitos dispersivos de London, cujo valor é próximo a seis, e as interações quadrupolo-quadrupolo, que são próximas a oito, desta forma o expoente atrativo não poderia ser menor do que seis. Logo, o uso do potencial Mie generalizado levou a valores de função objetivos mais baixos, porém os parâmetros ajustados perdem significado físico.

Dufal et al. (2015a) avaliaram modificações no termo associativo da equação de estado SAFT-VR Mie. A contribuição da associação de segmentos do tipo Mie na energia de Helmholtz residual foi obtida da maneira usual por Lafitte et al. (2013), utilizando as expressões de perturbação-polimerização termodinâmica de primeira-ordem (WERTHEIM, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b) considerando a função de distribuição radial truncada no termo de ordem zero (esfera rígida). Dufal et al. (2015a) propuseram a utilização de uma função de distribuição radial do tipo Mie, que faz uso da resolução de integrais sem solução analítica direta. As integrais foram então aproximadas por somatórios de funções polinomiais (séries de potência) cujos coeficientes foram determinados via simulação molecular; mais de 500 coeficientes são necessários para o cálculo destes somatórios. Os resultados obtidos para a água, utilizando esta nova função de distribuição radial no termo associativo, foram melhores que os obtidos com a função proposta por Lafitte et al. (2013) ao custo de um aumento considerável da complexidade computacional dos cálculos. Porém, no ajuste dos parâmetros do modelo, foi considerado que a água é composta por um único segmento Mie esférico ($m_s = 1$). Deste modo, acredita-se que é possível melhorar o desempenho do termo associativo de Lafitte et al. (2013) considerando m_s como um parâmetro ajustável. Isto implicaria em um maior desafio na estimação dos parâmetros característicos da água pura, porém os cálculos para misturas teriam sua complexidade computacional reduzida de forma significativa.

2.1.2 Modelos para contabilizar as forças polares em equações de estado

Forças polares afetam de forma significativa as propriedades termodinâmicas e o equilíbrio de fases de fluidos puros e misturas (PRAUSNITZ; LICHTENTHALLER; DE AZEVEDO, 1999). O forte momento de quadrupolo do dióxido de carbono, por exemplo, causa uma solubilidade relativamente alta de compostos polares em CO₂, fazendo com que ele possa ser usado como solvente em diversos processos químicos (GROSS, 2005).

Em sua formulação original a teoria da perturbação-polimerização termodinâmica de primeira-ordem (WERTHEIM, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b) não apresenta um termo explícito que represente as forças polares como uma forma de se evitar um aumento de complexidade do modelo (KARAKATSANI; ECONOMOU, 2006). Porém as interações polares podem ser contabilizadas pela adição de um termo explícito na equação de estado (DE VILLIERS et al., 2014). A adição de um termo polar à equação de estado pode não apenas reduzir a influência do parâmetro binário, como também melhorar a descrição das propriedades de componentes puros e de misturas (GROSS; VRABEC, 2006).

Jog e Chapman (1999) desenvolveram uma contribuição que contabiliza os efeitos de interações dipolo-dipolo nas propriedades termodinâmicas dos fluidos. Esta contribuição foi desenvolvida com base na teoria da perturbação de terceira ordem e escrita na forma de uma aproximação de Padé. A expressão que contabiliza as contribuições polares foi definida em termos da energia de Helmholtz e pode ser somada diretamente às equações de estado da família SAFT, como um termo extra que contabiliza a contribuição do momento dipolo na energia de Helmholtz residual. No desenvolvimento do termo polar os autores consideraram que os momentos dipolo estão bem localizados dentro dos segmentos que formam a cadeia. Esta abordagem introduz um novo parâmetro ajustável, a fração de segmentos de dipolo na cadeia (x_μ) (KARAKATSANI; ECONOMOU, 2006; NGUYENHUYNH et al., 2008). Analogamente, para interações do tipo quadrupolo-quadrupolo, a fração de segmentos de quadrupolo na cadeia (x_Q) é necessária (TUMAKAKA; GROSS; SADOWSKI, 2005). Nguyenhuynh et al. (2008) modificaram ao termo polar de Jog e Chapman (1999) adicionando contribuições referentes a interações do tipo dipolo-quadrupolo, que foram obtidas utilizando uma expansão da teoria de Gubbins e Twu (1978) para cadeias de moléculas.

Gross (2005) propôs um termo polar para contabilizar interações do tipo quadrupolo-quadrupolo nas moléculas. Tal qual feito por Jog e Chapman (1999), as expressões foram desenvolvidas com base na teoria da perturbação de terceira ordem e escritas na forma de uma aproximação de Padé, definida em termos de energia de Helmholtz. As constantes do modelo foram ajustadas por simulação molecular a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor de fluidos modelos do tipo *two-center Lennard-Jones* com um momento quadrupolo pontual no centro do sítio.

A abordagem *two-center Lennard-Jones* considera que segmentos podem se fundir para formar uma cadeia, enquanto a teoria da perturbação-polimerização termodinâmica de primeira-ordem (WERTHEIM, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b) considera que os segmentos são conectados de forma tangencial. O termo proposto pode ser aplicado a equações baseadas na teoria da perturbação-polimerização termodinâmica de primeira-ordem, como a equação PC-SAFT, com uma simples correção no parâmetro referente ao número de segmentos que formam a cadeia. O termo polar proposto foi adicionado à equação de estado PC-SAFT e avaliado para fluidos reais. Para o CO₂ puro houve melhora na correlação de dados de equilíbrio de fases e massa específica condensada, com melhor predição do ponto crítico. Também foi avaliado o efeito do termo quadrupolo no cálculo do equilíbrio de fases da mistura CO₂/n-hexadecano na temperatura de 313 K. O modelo foi capaz de correlacionar de forma mais precisa as regiões de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido que este sistema apresenta nesta temperatura.

De modo semelhante, Gross e coautores estenderam este conceito para contabilizar interações do tipo dipolo-dipolo (GROSS; VRABEC, 2006), dipolo induzido (KLEINER; GROSS, 2006) e dipolo-quadrupolo (VRABEC; GROSS, 2008). Os modelos propostos por Gross e coautores fazem uso do número de momentos dipolo (n_μ) e quadrupolo (n_Q) das moléculas. Para moléculas de baixa massa molar os autores fixaram os valores de n_μ e n_Q como sendo 1. Em uma série de trabalhos De Villiers e coautores (DE VILLIERS et al., 2014; DE VILLIERS; SCHWARZ; BURGER, 2011a, 2011b) avaliaram o uso do termo de Gross e Vrabec (2006) no cálculo de propriedades termodinâmicas de fluidos com interações dipolo e concluíram que considerar n_μ como um parâmetro ajustável permite que o modelo represente melhor a contribuição do momento dipolo, resultando em cálculos mais precisos. Cabe destacar que nos trabalhos de De Villiers e coautores não foram considerados os momentos quadrupolo das moléculas.

Karakatsani e Economou (2006) desenvolveram expressões para contabilizar o efeito de interações do tipo dipolo-dipolo, quadrupolo-quadrupolo, dipolo-quadrupolo e dipolo-dipolo induzido nas propriedades termodinâmicas dos fluidos, baseado no trabalho de Larsen, Rasaiah e Stell (1977). As expressões foram escritas na forma de uma aproximação de Padé definida em termos de energia de Helmholtz. O modelo proposto considera que os efeitos multipolos estão distribuídos uniformemente por todos os segmentos da cadeia. Duas abordagens foram apresentadas. No primeiro caso os termos de perturbação de segunda e

terceira-ordem de Larsen, Rasaiah e Stell (1977) foram utilizados sem modificações. No segundo caso uma versão simplificada destes termos foi utilizada ao custo de se adicionar um novo parâmetro ajustável, o diâmetro do segmento efetivo das interações polares (σ_p), que é utilizado para caracterizar as interações polares efetivas. Este termo polar foi aplicado com sucesso na correlação do equilíbrio líquido-vapor de moléculas com dipolo e/ou quadrupolo, assim como para misturas binárias e ternárias envolvendo estas moléculas (DIAMANTONIS; ECONOMOU, 2012; KARAKATSANI et al., 2008; KARAKATSANI; ECONOMOU, 2007; KROON et al., 2006; SONG et al., 2014; ZHANG et al., 2015).

Al-Saifi, Hamad e Englezos (2008) apresentaram uma comparação entre as abordagens propostas por Karakatsani e Economou (2006), Gross e Vrabc (2006) e Jog e Chapman (1999) para contabilizar as contribuições do momento dipolo na equação de estado PC-SAFT. Os autores avaliaram o desempenho dos diferentes termos polares em correlacionar dados de equilíbrio líquido-vapor de água, alcoóis e hidrocarbonetos, bem como de misturas binárias envolvendo estes componentes. A aplicação do termo de Jog e Chapman (1999) apresentou resultados melhores que os termos de Karakatsani e Economou (2006) e Gross e Vrabc (2006). Porém, para algumas das misturas avaliadas os termos polares de Jog e Chapman (1999) e Gross e Vrabc (2006) calcularam erroneamente equilíbrio líquido-líquido onde havia equilíbrio líquido-vapor. Novamente, cabe destacar que no trabalho de Al-Saifi, Hamad e Englezos (2008) não foram considerados os momentos quadrupolo das moléculas.

2.2 Equilíbrio de fases: Medida experimental e modelagem termodinâmica

Ljunglin e Van Ness (1962) discutiram as vantagens do método estático sintético em relação ao dinâmico analítico, que conta com etapas de amostragem, na determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor. Em princípio, atingir o equilíbrio termodinâmico no método estático mostra-se uma tarefa simples quando comparado ao método dinâmico. Além disso, as etapas de amostragem e análise de composição da fase amostrada não são procedimentos simples. Desta forma o método estático sintético surgiu como um grande atrativo para a determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor. Os autores demonstraram que a partir de dados de pressão de bolha, composição da

fase líquida e modelos termodinâmicos, é possível determinar com elevada precisão a composição da fase vapor em equilíbrio.

Reamer e Sage (1963) levantaram dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema $\text{CO}_2/\text{n-decano}$ em temperaturas que variaram de (277,59 a 510,93) K. O aparato utilizado era baseado no método estático analítico. As pressões de bolha dos sistemas foram determinadas utilizando a técnica volumétrica, através da identificação de descontinuidades na derivada primeira da relação pressão-volume do sistema, característicos de transições líquido-vapor. Amostras da fase gás foram coletadas para a determinação da composição no ponto de orvalho. A massa de n-decano foi determinada por técnica gravimétrica, pesando-se o condensado, enquanto a composição de CO_2 foi determinada medindo-se o volume de gás desprendido.

Konynenburg e Scott (1980) utilizaram a equação de estado de van der Waals combinada com a regra de mistura quadrática para determinar o equilíbrio de fases de uma ampla variedade de sistemas binários. A maioria dos cálculos foi realizada considerando moléculas de mesmo tamanho, mas em alguns casos os cálculos foram realizados para moléculas com relação de tamanho dois para um. Foram identificados nove tipos distintos de diagramas de equilíbrio de fases, ilustrados pelos autores em diagramas do tipo temperatura versus composição com pressão constante e em projeções pressão versus temperatura. Os envelopes de fases calculados pelo modelo de van der Waals conseguem representar de forma qualitativa diferentes tipos de equilíbrio de fases encontrado em misturas binárias.

Inomata et al. (1986) determinaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema $\text{CO}_2/\text{n-decano}$ nas temperaturas de (342,9 a 594,2) K e do sistema $\text{CO}_2/\text{tetralina}$ nas temperaturas de (345,9 a 521,2) K. O aparato experimental proposto e utilizado pelos autores baseou-se no método dinâmico analítico. Amostras da fase líquida foram colhidas do fundo da célula enquanto amostras da fase vapor foram colhidas pelo topo e analisadas separadamente, permitindo a determinação da composição das fases. A massa do componente pesado presente em cada uma das fases foi determinada por gravimetria, pesando-se o condensado. O componente não condensável foi determinado medindo-se o volume de gás desprendido.

Charoensombut-Amon, Martin e Kobayashi (1986) utilizaram um aparato experimental baseado no método dinâmico analítico para determinar o equilíbrio de fases do sistema $\text{CO}_2/\text{n-hexadecano}$ em temperaturas variando de (308,15 a 343,15) K. A amostra coletada da fase pesada foi expandida até a pressão ambiente. A composição de n-hexadecano foi determinada pesando-se a massa de condensado. A composição de CO_2 foi determinada

por técnica gravimétrica após absorção em coluna absorvedora. Já para a fase leve, tanto a composição de n-hexadecano como a composição de CO₂ foram determinadas por técnica gravimétrica após absorção em coluna absorvedora. Os autores reportam que na temperatura de 308,15 K para frações molares de CO₂ inferiores a 0,7693 a transição de fase observada é do tipo líquido-vapor. Para frações molares de CO₂ maiores que 0,7693 a transição de fase observada é do tipo líquido-líquido. Na fração molar de CO₂ igual a 0,7693 ocorre formação do equilíbrio trifásico líquido-líquido-vapor. A ocorrência deste fenômeno classifica este sistema como sendo do tipo V, segundo a classificação de Konynenburg e Scott (1980). Para as demais temperaturas avaliadas o sistema CO₂/n-hexadecano apresenta comportamento do tipo I, segundo a classificação de Konynenburg e Scott (1980).

Wagner e Wichterle (1987) utilizaram o método estático analítico para determinar o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários CO₂/1-hexeno e CO₂/n-hexano e do sistema ternário CO₂/1-hexeno/n-hexano nas temperaturas de (303,15, 313,15 e 323,15) K. As amostras retiradas das fases em equilíbrio foram analisadas por cromatografia revelando a composição das fases. Os dados experimentais obtidos para os sistemas binários foram correlacionados com as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson combinadas com regra de mistura quadrática com um único parâmetro de interação binária. Os modelos propostos correlacionaram de forma satisfatória os dados experimentais apresentando desvios similares entre os resultados experimentais e calculados, indicando que os dois modelos podem ser utilizados para representar estes sistemas. Os parâmetros estimados para o sistema binário foram utilizados para calcular o equilíbrio de fases do sistema ternário. Neste caso se faz necessário conhecer o parâmetro binário para o sistema 1-hexeno/n-hexano, tendo sido adotado como sendo zero posto que os autores consideraram que este sistema apresenta comportamento ideal nas temperaturas investigadas. Apesar das hipóteses adotadas, os modelos propostos conseguiram representar de forma satisfatória os resultados experimentais obtidos para o sistema ternário.

Chou, Forbert e Prausnitz (1990) determinaram o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários CO₂/n-decano e CO₂/tetralina e do sistema ternário formado por CO₂/n-decano/tetralina utilizando um aparato experimental baseado no método dinâmico analítico nas temperaturas de (344,25 e 377,55) K. Amostras foram coletadas das fases líquida e vapor em equilíbrio sendo estas analisadas por cromatografia para a determinação da composição. Os autores observaram maior solubilidade do CO₂ no n-decano quando comparado à tetralina,

o que pode ser explicada devido ao fato da molécula de n-decano ser mais flexível que a de tetralina.

Kordikowski e Schneider (1993) levantaram dados de equilíbrio de fases do sistema CO₂/n-hexadecano na temperatura de 353,2 K utilizando um aparato baseado no método estático analítico. Amostras das duas fases em equilíbrio foram coletadas. Durante a etapa de amostragem cada amostra foi separada em duas partes em um sistema de expansão: a fase condensada contendo n-hexadecano e a fase gasosa contendo CO₂ praticamente puro, que é armazenada em um vaso previamente evacuado, sendo a massa de CO₂ determinada através dos dados de pressão, volume e temperatura coletados. A composição da fase condensada foi determinada por cromatografia gasosa.

Mukhopadhyay e De (1995) determinaram o equilíbrio de fases do sistema CO₂/tetralina nas temperaturas de (323 e 343) K utilizando o método estático analítico. Foram tomadas amostras das duas fases em equilíbrio. A composição de tetralina em cada fase foi determinada por método gravimétrico, enquanto a composição de CO₂ foi determinada por técnica volumétrica. Os autores reportam que os dados de equilíbrio obtidos para as temperaturas avaliadas apresentaram comportamento do tipo fluido-líquido, não classificando a fase rica em CO₂ como tendo comportamento típico de líquido ou vapor.

Jennings e Schucker (1996) realizaram um estudo comparativo entre os métodos estático sintético e dinâmico analítico para a determinação do equilíbrio de fases do sistema propano/n-decano. O aparato baseado no método estático analítico era composto por uma célula de equilíbrio de volume variável. No início do experimento vácuo era realizado na célula de equilíbrio que foi posteriormente pesada em balança analítica. O n-decano foi então transferido para a célula de equilíbrio com o auxílio de uma seringa. A célula era novamente evacuada, para garantir que não houve contaminação com ar durante a injeção do n-decano e para desgaseificar o líquido. Propano foi então adicionado à célula com o auxílio de uma bomba de alta pressão, sendo a quantidade de propano injeta determinada com o auxílio da balança analítica por meio da variação da massa total da célula. O sistema foi aquecido até a temperatura de interesse, agitado continuamente e pressurizado até formar uma única fase. Após o equilíbrio ser atingido a pressão do sistema foi diminuída lentamente até detecção visual da formação de uma fase incipiente. O aparato baseado no método dinâmico analítico era de funcionamento similar ao apresentado por Inomata et al. (1986). Os resultados foram comparados aos reportados por Reamer e Sage (1966) apresentando elevada concordância. Entretanto, para a primeira temperatura avaliada com o método estático sintético os dados

apresentaram desvios pouco maiores quando comparados aos reportados por Reamer e Sage (1966). Os autores apontam que o motivo para esta discrepância está no fato de a mudança de fase nas primeiras medidas ter sido detectada pelo surgimento de bolhas saindo da tubulação de injeção do propano, o que caracteriza que a mistura não estava bem homogênea nas primeiras medições, comprometendo assim a composição do sistema. Para resolver este problema os autores sugerem que após a estabilização da temperatura e antes de se iniciar a tomada de dados, despressurizações sucessivas sejam realizadas no sistema. Estas despressurizações removem o propano não misturado das tubulações e o levam para dentro da célula de equilíbrio, garantindo assim que a composição do sistema esteja homogênea.

Bolz et al. (1998) propuseram uma nova nomenclatura para os diferentes tipos de diagramas de fases. Esta nova nomenclatura, adotada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), foi aplicada às classes de diagrama já conhecidas, incluindo as de Konynenburg e Scott (1980), podendo ser também aplicada a novos tipos de diagramas. Os novos nomes para as diferentes classes de diagramas foram descritos de forma sistemática levando-se em conta a topologia das curvas críticas e a forma como estão conectadas, de modo que a projeção pressão versus temperatura de um diagrama de fases binário possa ser traçado de forma qualitativa a partir de seu nome.

Choi e Yeo (1998) utilizaram o método estático sintético para determinar os pontos críticos dos sistemas $\text{CO}_2/\text{n-hexano}$, $\text{CO}_2/\text{n-heptano}$, $\text{CO}_2/\text{n-octano}$ e $\text{CO}_2/\text{n-nonano}$ em temperaturas que variaram de (308,1 a 403,1) K. O procedimento experimental dos autores consistiu em fixar uma composição e temperatura para o sistema em estudo. A pressão era ajustada até que o sistema ficasse todo em uma única fase e deixado em agitação por 30 minutos para atingir o equilíbrio térmico. A pressão foi então diminuída lentamente até que se observasse a transição de fases. Identificada a pressão de transição, a temperatura era elevada em 0,2 K e a nova pressão de equilíbrio então determinada. A transição de fases caracterizava-se por um turvamento no interior da célula de equilíbrio, que podia representar dois tipos de transição: ponto de bolha ou ponto de orvalho. No ponto de orvalho foi observada a formação de uma fase líquida que escorria pelas paredes da célula de equilíbrio acumulando-se na parte inferior da célula, causando um aumento no nível desta fase. No ponto de bolha foi observado um fluxo ascendente de bolhas pelo interior da célula de equilíbrio o que levou a uma diminuição no nível da fase presente na parte inferior da célula. O ponto crítico do sistema na composição estudada foi então determinado pela média aritmética entre pontos de bolha e orvalho adjacentes.

Vieira de Melo et al. (1999) modelaram o equilíbrio líquido-vapor a altas pressões dos sistemas binários CO₂/limoneno e CO₂/linalol. Os autores utilizaram uma versão modificada da equação de estado de Peng-Robinson combinada com diferentes regras de mistura, entre estas a regra de mistura clássica com dois parâmetros de interação binária e a regra de mistura de Wong-Sandler (WONG; SANDLER, 1992) com o modelo NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) representando a energia livre de Gibbs em excesso. A regra de mistura clássica com dois parâmetros de interação binária apresentou o melhor desempenho na modelagem dos sistemas, indicando que dois parâmetros de interação binária na regra de mistura clássica são suficientes para representar a não idealidade dos sistemas avaliados.

Nieuwoudt e Du Rand (2002) utilizaram o método estático sintético para determinar visualmente a transição de fases do sistema CO₂/n-hexadecano nas temperaturas de (313,2 e 323,2) K em composições próximas ao ponto crítico da mistura. Os dados experimentais obtidos foram correlacionados com as equações de estado de Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong e Patel-Teja (PATEL; TEJA, 1982) combinadas com a regra de mistura quadrática com dois parâmetros de interação binária. Os modelos apresentaram desempenhos similares, falhando em prever o ponto crítico do sistema avaliado experimentalmente.

Jiménez-Gallegos, Galicia-Luna e Elizalde-Solis (2006) utilizaram o método estático analítico para determinar o equilíbrio líquido-vapor dos sistema CO₂/n-decano em temperaturas que variaram de (319 a 372) K. A composição das amostras retiradas das fases em equilíbrio foram determinadas por cromatografia gasosa. Os dados experimentais foram correlacionados com a equação de estado de Peng-Robinson combinada com duas regras de mistura: (i) regra de mistura clássica com um parâmetro de interação binária e (ii) regra de mistura de Wong-Sandler com o modelo NRTL representando a energia livre de Gibbs em excesso. Para uma mesma equação de estado, os desvios obtidos entre os resultados experimentais e calculados com a regra de mistura de Wong-Sandler mostraram-se inferiores aos obtidos com a regra de mistura clássica com um parâmetro de interação binária, especialmente próximo ao ponto crítico da mistura. Os parâmetros estimados mostraram-se dependentes da temperatura.

Naidoo, Ramjugernath e Raal (2008) desenvolveram um aparato baseado no método estático analítico para a obtenção de dados de equilíbrio de fases a altas pressões. O aparato foi validado reproduzindo-se dados de equilíbrio disponíveis na literatura para o sistema CO₂/tolueno em temperaturas variando de (283,15 a 391,45) K. Os autores utilizaram válvulas cromatográficas para a amostragem das fases em equilíbrio, permitindo que a amostragem

fosse feita com menor perturbação da condição de equilíbrio. A composição das fases foi determinada por cromatografia gasosa. Os dados experimentais foram correlacionados com a equação de estado de Peng-Robinson modificada por Stryjek-Vera (STRYJEK; VERA, 1986) combinada com a regra de mistura de Wong-Sandler com o modelo NRTL representando a energia livre de Gibbs em excesso. Os dados experimentais mostraram-se compatíveis com os disponíveis na literatura. O modelo proposto representou de forma satisfatória os dados experimentais, porém houveram diferenças entre as composições medidas e calculadas para a fase vapor em pressões acima de 10 MPa.

Lay (2010) utilizou o método estático sintético para levantar as curvas de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários formados pela mistura de CO₂ com benzeno, tolueno, n-hexano e n-heptano nas temperaturas de (293,15 até 313,15) K. A transição de fases foi determinada visualmente através da identificação da formação de bolhas no interior da célula de equilíbrio. Os dados experimentais foram correlacionados com a equação de estado de Peng-Robinson combinada com a regra de mistura quadrática com um único parâmetro de interação binária. Os resultados mostraram que o modelo proposto foi capaz de correlacionar de forma satisfatória os resultados experimentais de pressão de bolha.

Mehl et al. (2011) apresentaram um aparato experimental baseado no método estático sintético que combina as técnicas visual e acústica para a determinação experimental do equilíbrio de fases do sistema CO₂/etanol. O método acústico, baseado na queda da amplitude do sinal de ultrassom que atravessa o meio durante a transição de fase, mostrou-se adequado para a determinação do equilíbrio de fases do sistema CO₂/etanol nas temperaturas de (313, 318 e 323) K e pressões de (3 a 9) MPa. Os dados foram correlacionados com a equação de estado de Peng-Robinson combinada com duas regras de mistura diferentes e com a equação de estado SAFT (CHAPMAN et al., 1990). Todos os modelos ajustaram-se bem aos dados experimentais, mas o modelo de Peng-Robinson com regra de mistura MKP (MATHIAS; KLOTZ; PRAUSNITZ, 1991) apresentou os melhores resultados para as temperaturas avaliadas.

Zamudio, Schwarz e Knoetze (2011) determinaram através da técnica visual o equilíbrio líquido-vapor do sistema CO₂/n-decano utilizando o método estático sintético em temperaturas variando de (307,6 a 348,6) K. Os autores utilizaram duas células de equilíbrio em seus experimentos, a primeira com 45 mL de volume interno e a segunda com 80 mL de volume interno. As células foram carregadas e operadas de forma similar. A célula de menor volume foi utilizada para determinar os dados de equilíbrio em sistemas ricos em n-decano

com o objetivo de se reduzir a quantidade de hidrocarboneto utilizada em cada experimento. A célula de maior volume, que permite uma melhor visualização de seu interior e, conseqüentemente, uma melhor observação do ponto de equilíbrio, foi utilizada na determinação dos dados experimentais dos sistemas ricos em CO₂.

Rocha et al. (2013) utilizaram o método estático sintético para determinar experimentalmente pela técnica visual o equilíbrio de fases do sistema CO₂/água/n-decano em temperaturas variando de (313,15 a 333,15) K. Os autores discutem as diferentes transições de fases que podem ser observadas pelas técnicas visuais. Uma transição do tipo ponto de bolha caracteriza-se pela formação de pequenas ou micro bolhas na parte superior da célula de equilíbrio. Na pressão de orvalho do sistema foi observada a formação de névoa no interior da célula com o posterior gotejamento de uma fase líquida. Transições de fase próximas ao ponto crítico eram caracterizadas pela mudança nas propriedades óticas da mistura, propiciando uma mudança na cor do sistema para azul escuro.

Costa et al. (2014) avaliaram o desempenho da equação de estado de Peng-Robinson, combinada com as regras de mistura: (i) quadrática com dois parâmetros de interação binária e (ii) LCVM (BOUKOUVALAS et al., 1994) em correlacionar dados de equilíbrio de fases de sistemas binários e ternários contendo CO₂ supercrítico e solventes orgânicos. A regra de mistura LCVM é uma combinação linear das regras de Vidal (1978) e Michelsen (1990) com o modelo UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) representando a energia livre de Gibbs em excesso e apresenta, portanto, um único parâmetro de interação binária a ser estimado a partir de dados experimentais de equilíbrio. Os parâmetros das regras de mistura foram obtidos por regressão a partir de dados experimentais de sistemas binários disponíveis na literatura. A regra de mistura clássica apresentou melhor desempenho na predição de dados de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas CO₂/água, CO₂/n-hexano, CO₂/n-decano, n-hexano/n-decano e n-octano/n-decano. Utilizando os parâmetros obtidos a partir dos dados dos sistemas binários, os autores calcularam as pressões de bolha dos sistemas ternários CO₂/n-hexano/n-decano e CO₂/n-octano/n-decano. A regra de mistura LCVM apresentou os menores desvios para os sistemas ternários, porém as pressões de bolha preditas foram inferiores às reportadas experimentalmente. Os dados calculados do sistema CO₂/n-hexano/n-decano com a regra de mistura clássica apresentaram elevado desvio quando comparados com os dados disponíveis na literatura, indicando que não é possível assegurar a extrapolação do cálculo da pressão de bolha até mesmo para temperaturas próximas das temperaturas em que os parâmetros foram estimados. Para o sistema CO₂/n-octano/n-decano

os desvios obtidos com a regra de mistura clássica foram compatíveis com os obtidos com a regra de mistura LCVM, indicando que a diferença de tamanho entre as moléculas de n-hexano e n-decano pode ter influenciado o desempenho da regra de mistura clássica.

Oyewunmi et al. (2016) avaliaram o desempenho da equação de estado SAFT-VR Mie em representar o equilíbrio de fases de n-butano, n-decano, n-perfluorobutano e n-perfluorodecano. Os parâmetros característicos dos componentes puros foram determinados seguindo a metodologia proposta por Lafitte et al. (2013). Para os compostos fluorados o valor do expoente do potencial atrativo foi considerado como um parâmetro ajustável, porém ele foi fixado no valor sugerido por Lafitte et al. (2013) para n-perfluoroalcanos ($\lambda_a = 5,7506$), que, segundo Dufal et al. (2015b), não apresenta significado físico. O equilíbrio de fases foi calculado para o sistema binário n-butano/n-decano em temperaturas acima de 410 K considerando o parâmetro de interação binária, k_{ij} , como sendo nulo. Os resultados para o equilíbrio de fases apresentaram elevada concordância com os dados disponíveis na literatura, indicando assim uma boa capacidade preditiva para o modelo.

2.3 Velocidade do som e massa específica: Medida experimental e modelagem termodinâmica

Ye et al. (1990) descreveram um aparato utilizado para a medida da velocidade do som e do coeficiente de compressibilidade de líquidos em pressões de até 100 MPa em diferentes temperaturas. O aparato foi baseado na técnica do pulso-eco. Um pulso ultrassônico na frequência de 5 MHz com duração de 5 μ s foi emitido para o meio em estudo. A velocidade do som foi determinada através da análise do intervalo de tempo separando ecos consecutivos. Foram medidos dados para as seguintes substâncias puras: água, n-decano e n-hexadecano.

Ye et al. (1992a) compararam resultados experimentais de velocidade do som, disponíveis na literatura para hidrocarbonetos puros, em diferentes pressões e temperaturas, com dados de velocidade do som calculados por seis equações de estado amplamente utilizadas no cálculo de processos: SRK, Peng-Robinson, PR-RP (PÉNELOUX; RAUZY; FRÉZE, 1982), SBR (BEHAR; SIMONET; RAUZY, 1985), Lee-Kesler (LEE; KESLER, 1975) e COR (CHIEN; GREENKORN; CHAO, 1983). A base de dados investigada abrangia

alcanos lineares (n-propano a n-hexadecano), benzeno, tolueno e cicloexano. A análise dos resultados revelou que, para a base de dados estudada, a equação de Lee-Kesler apresentou a melhor correlação entre os dados calculados e medidos experimentalmente. Já em Ye et al. (1992b) os autores mediram experimentalmente as velocidades do som em misturas binárias moderadamente assimétricas (n-hexano/n-hexadecano) ou muito assimétricas (metano/n-hexadecano, CO₂/n-hexadecano) em diferentes concentrações. As velocidades foram determinadas utilizando o aparato empregado por Ye et al. (1990) através da análise do intervalo de tempo separando dois ecos consecutivos. Os sinais ultrassônicos foram gerados na frequência de 5 MHz com duração de 5 μ s. As velocidades do som para cada sistema foram correlacionadas utilizando as mesmas seis equações de estado avaliadas em Ye et al. (1992a), mas desta vez associadas a nove regras de misturas diferentes: três regras de mistura internas (aplicadas a coeficientes específicos de cada equação de estado) e seis regras de mistura externas (aplicadas às coordenadas críticas dos componentes). As regras de mistura externas avaliadas foram: Pedersen et al. (1984), Spencer-Danner (SPENCER; DANNER, 1972), (TEJA, 1980), Hankinson e Thomson (1979), Lee-Kesler e Plocker-Knapp-Prausnitz (PLOCKER; KNAPP; PRAUSNITZ, 1978). Para misturas moderadamente assimétricas, a equação de estado de Lee-Kesler apresentou os melhores resultados, já as misturas muito assimétricas tiveram melhores resultados com a equação de estado SBR. Para todos os sistemas avaliados, as regras de mistura exerceram pouca influência nos resultados.

Labes et al. (1994) determinaram a velocidade do som em misturas de hidrocarbonetos leves (metano a pentano) com traços de nitrogênio utilizando o aparato experimental montado por Ye et al. (1990). Entretanto, para fluidos em que existe um alto grau de atenuação do sinal ultrassônico, como as misturas ricas em hidrocarbonetos muito leves, apenas o primeiro sinal captado é suficientemente preciso para ser analisado. Neste caso a técnica de pulso-eco não pôde ser utilizada, tendo sido substituída pela técnica do tempo de voo, com os pulsos ultrassônicos sendo emitidos na frequência de 2 MHz. Os dados de velocidade do som obtidos foram correlacionados com diferentes equações de estado. O modelo de Lee-Kesler apresentou os melhores resultados, mostrando-se promissor na predição do comportamento da velocidade do som em gases condensados.

Daridon, Lagourette e Labes (1996) mediram a velocidade do som na mistura formada por metano/CO₂/n-hexadecano em temperaturas variando de (313 a 393) K e pressões de (12 a 70) MPa. O aparato utilizado foi baseado na técnica do pulso-eco. Pulsos ultrassônicos com 2 MHz de frequência, de curta duração (5 μ s) eram enviados para o sistema em estudo a cada

5 ms. O intervalo de tempo separando dois ecos consecutivos foi utilizado para determinar a velocidade do som. Medidas adicionais de massa específica foram realizadas em um densímetro digital (Anton Paar DMA 512) em pressões de até 40 MPa. Os dados obtidos permitiram calcular o coeficiente de compressibilidade isotérmico e a massa específica nas mesmas condições experimentais da velocidade do som. Os dados experimentais foram modelados com a equação de estado de Lee-Kesler. Cada mistura foi considerada como um pseudocomponente puro e os parâmetros da equação de estado foram reestimados a partir dos dados experimentais de velocidade do som e massa específica, permitindo que o modelo conseguisse prever bem estas propriedades simultaneamente.

Daridon et al. (1996) determinaram a velocidade do som em fluidos de reservatórios reais armazenados a pressões de 110 MPa e temperatura de 459 K. Como o óleo cru analisado apresentava alta concentração de hidrocarbonetos leves, os dados experimentais foram obtidos pela técnica do tempo de voo, sendo os sinais ultrassônicos emitidos na frequência de 3 MHz. Os dados experimentais foram comparados aos preditos por diferentes equações de estado. A equação que melhor representou os dados foi a de Lee-Kesler, com regra de mistura de Hankinson-Thomson.

Daridon et al. (1998) determinaram a velocidade do som em três amostras de reservatórios sob pressão, diferentes em composição e natureza utilizando o aparato montado por Ye et al. (1990). Neste estudo foi utilizada a técnica do tempo de voo, em substituição ao pulso-eco, devido às atenuações que o sinal ultrassônico sofre nos fluidos analisados. Os ensaios foram realizados nas frequências de (2 ou 3) MHz. Os dados experimentais foram comparados aos preditos por diferentes equações de estado. A equação que melhor representou os dados foi a de Lee-Kesler. Usando este mesmo aparato experimental, em Daridon, Lagrabette e Lagourette (1998) os autores realizaram medidas experimentais de velocidade do som em duas misturas sintéticas representativas de cortes de destilação com elevado ponto de bolha (520 K e 573 K, respectivamente), em temperaturas de (293 a 373) K e pressões de (0,1 a 150) MPa. Medidas adicionais de massa específica foram realizadas em um densímetro digital Anton Paar (modelo DMA 60) nas mesmas condições de temperatura e pressão. Os autores apresentaram uma metodologia de cálculo para a massa específica e coeficientes de compressibilidade isentrópica e isotérmica dos sistemas avaliados, baseado nos dados medidos de velocidade do som e massa específica.

Dutour, Lagourette e Daridon (2001) utilizaram a técnica do pulso-eco, operando na frequência de 3 MHz, para determinar a velocidade do som em $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$ e $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ em

pressões de até 150 MPa em faixas de temperatura de (293 a 373) K. Massas específicas a pressão atmosférica, na mesma faixa de temperatura, também foram medidas. Os resultados foram utilizados no cálculo de propriedades termofísicas como o coeficiente de compressibilidade isentrópica, isotérmica e massas específicas a pressões de até 150 MPa.

Dutour, Carrier e Daridon (2003) utilizaram a técnica do pulso-eco, operando na frequência de 3 MHz, para determinar a velocidade do som em pentadecilciclohexano e nonadecilciclohexano líquidos, enquanto Dutour et al. (2004) mediram a velocidade do som em heptadecilbenzeno e octadecilbenzeno líquidos. As medidas de velocidade do som foram realizadas em pressões de até 150 MPa e faixas de temperatura de (293 a 383) K. Medidas de massa específica adicionais foram realizadas em pressões de até 60 MPa na mesma faixa de temperatura. Para o cálculo da compressibilidade isotérmica, os dados de massa específica foram representados por uma equação do tipo Tait modificada (TAIT, 1888). A massa específica foi calculada em pressões de até 150 MPa. Os coeficientes de compressibilidade isentrópica e isotérmica foram determinados nas mesmas condições de pressão e temperatura.

Plantier e Daridon (2005) utilizaram a técnica do pulso-eco, operando na frequência de 3 MHz, para determinar a velocidade do som em 2-metilpentano, 2,3-dimetilpentano e 2,2,4-trimetilpentano em pressões de até 150 MPa e temperaturas de (293 a 373) K. Neste trabalho os autores utilizaram dados de massa específica na pressão ambiente disponíveis na literatura para calcular a massa específica em pressões de até 150 MPa por meio de uma equação do tipo Tait modificada (TAIT, 1888). Os resultados foram utilizados no cálculo do coeficiente de compressibilidade isentrópica e isotérmica e apresentaram resultados semelhantes aos de Dutour, Lagourette e Daridon (2001).

González-Salgado et al. (2006) utilizaram a técnica do pulso-eco, operando na frequência de 2 MHz, para determinar a velocidade do som em 3-pentanol, 3-metil-3-pentanol e 3-etil-3-pentanol a pressões de até 100 MPa em faixas de temperatura de (293 a 373) K. Novamente, foram usados os valores de massa específica a pressão ambiente disponíveis na literatura para calcular a massa específica a pressões de até 100 MPa por meio de uma equação do tipo Tait modificada (TAIT, 1888). Os dados foram utilizados no cálculo do coeficiente de compressibilidade isentrópica e isotérmica e apresentaram resultados semelhantes aos de Dutour, Lagourette e Daridon (2001).

Llovell e Vega (2006) avaliaram a capacidade das equações de estado soft-SAFT (BLAS; VEGA, 1997) e crossover soft-SAFT (LLOVELL; PÀMIÉS; VEGA, 2004) de correlacionar propriedades termodinâmicas derivadas de segunda-ordem de fluidos puros,

incluindo capacidade calorífica e velocidade do som. O modelo soft-SAFT necessita de três parâmetros característicos para descrever um fluido puro não associativo, enquanto o modelo crossover soft-SAFT, que considera as flutuações da massa específica observadas próximo ao ponto crítico, necessita de cinco parâmetros. O modelo foi avaliado para n-alcenos, n-alcenos e 1-alcoóis. Os desvios calculados para os dados de velocidade do som de n-hexano (soft-SAFT) e n-heptano (crossover soft-SAFT) chegaram a ser dez vezes maiores que os obtidos por Lafitte et al. (2006) com o modelo SAFT-VR Mie original. Para o 1-propanol (soft-SAFT com termo associativo; cinco parâmetros característicos) o modelo não consegue representar a dependência da velocidade do som com a pressão. Já em Llovel, Peters e Vega (2006) foi realizado estudo similar, porém para misturas de n-alcenos/alcenos e n-alcenos/1-propanol utilizando desta vez apenas o modelo crossover soft-SAFT. Novamente os parâmetros foram ajustados a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor; para o 1-propanol foram utilizados um total de sete parâmetros característicos. Os resultados de velocidade do som para o sistema n-heptano/1-propanol apresentaram desvios elevados. Os autores argumentam que dados de velocidade do som de fluidos condensados poderiam ser utilizados na regressão dos parâmetros característicos, porém isto poderia causar uma deterioração nos cálculos das propriedades de equilíbrio.

Plantier et al. (2008) desenvolveram uma metodologia que combina medidas acústicas, volumétricas e calorimétricas para a caracterização termofísica de óleos pesados em condições parecidas às encontradas durante sua produção e/ou transporte. Foram realizadas medidas de velocidade do som em dois óleos pesados nas temperaturas de (283 a 373) K em pressões de até 20 MPa. As medidas de velocidade do som foram realizadas utilizando a técnica do tempo de voo, com pulsos ultrassônicos sendo gerados na frequência de 2 MHz. Medidas volumétricas adicionais como, por exemplo, de massa específica, foram realizadas nas mesmas condições, enquanto a capacidade calorífica foi determinada apenas na pressão atmosférica. Os autores também compararam os dados medidos de velocidade do som com dados calculados de velocidade do som a partir das definições termodinâmicas, que envolvem as medidas volumétricas e calorimétricas. Os resultados apresentaram elevada divergência para temperaturas inferiores a 320 K, indicando uma inconsistência termodinâmica, o que pode significar um comportamento termofísico singular para fluidos desta natureza.

Khasanshin, Samuilov e Shchemelev (2008) descreveram um aparato experimental projetado para a medição da velocidade do som em líquidos baseada na técnica do pulso-eco. Os sinais ultrassônicos foram emitidos com frequência de 3 MHz. Foram determinadas as

velocidades do som em n-hexano, n-octano, n-decano e n-hexadecano no intervalo de temperatura de (298 a 433) K e pressões de (0,1 a 100) MPa. Os resultados mostraram-se de acordo com os disponíveis na literatura. Em Khasanshin, Samuilov e Shchemelev (2009), os autores modificaram este aparato para a técnica do tempo de voo. Foram investigadas as velocidades do som em misturas líquidas binárias de n-alcenos, especificamente, n-hexano/n-hexadecano, n-octano/n-hexadecano e n-decano/n-hexadecano em faixas de temperatura de (298 a 433) K e pressões que variaram de (0,1 a 100) MPa. Os resultados mostraram que a velocidade do som é dependente da concentração da mistura de forma não aditiva.

De modo análogo ao realizado por Llovell e Vega (2006) com a equação soft-SAFT, Diamantonis e Economou (2011) avaliaram a capacidade das equações de estado SAFT e PC-SAFT de correlacionar dados de propriedades termodinâmicas derivadas de segunda-ordem de fluidos, incluindo velocidade do som e capacidade calorífica, de substâncias de baixo peso molecular. Três das substâncias avaliadas foram CO_2 , CH_4 e H_2O , em faixas de pressão que variaram de 12 a 20 MPa. A água foi modelada considerando esquema associativo do tipo 2B e 4C (HUANG; RADOSZ, 1990). Os parâmetros característicos das substâncias puras foram determinados da maneira usual, a partir da correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor dos componentes puros. Os desvios obtidos para velocidade do som com o modelo PC-SAFT foram 60% inferiores aos obtidos com o modelo SAFT, chegando a ser menores que os obtidos com a SAFT-VR Mie original por Lafitte et al. (2006) para o metano. Para a água, o esquema associativo do tipo 4C apresentou os menores desvios. Os autores argumentam que os desvios baixos de velocidade do som podem ser consequência da fraca correlação que o modelo apresentou para os dados de capacidade calorífica isobárica e isocórica. Como estas duas propriedades entram no cálculo da velocidade do som, é possível que os desvios elevados destas propriedades se anulem, causando pouco impacto no resultado final calculado para a velocidade do som. Porém, os autores não apresentam o comportamento da velocidade do som com a pressão. Conforme apresentado por Llovell e Vega (2006), os desvios em velocidade do som podem aumentar com a pressão devido ao fato do modelo não conseguir representar a dependência desta propriedade com a pressão. Como Diamantonis e Economou (2011) avaliaram dados experimentais em uma faixa restrita de pressão (até 20 MPa), é possível que em pressões mais elevadas os desvios sejam maiores.

Em uma série de trabalhos, Paredes e coautores (PAREDES et al., 2011, 2012a, 2012b) avaliaram a capacidade da equação de estado de Prigogine-Flory-Patterson (PFP) (ABE; FLORY, 1965; FLORY, 1965) de correlacionar simultaneamente dados de massa

específica e velocidade do som dos hidrocarbonetos puros tetralina, n-decano e n-hexadecano, e das misturas binárias desses hidrocarbonetos na pressão atmosférica em temperaturas que variaram de (293 a 343) K. O modelo foi capaz de correlacionar com baixos desvios os dados de velocidade do som dos componentes puros e das misturas. O modelo PFP é amplamente utilizado na literatura para representar dados de velocidade do som de líquidos na pressão atmosférica (DUBEY; SHARMA, 2008; KUMAR; CHAHAL, 2011; NAYAK et al., 2003; NAYAK; ARALAGUPPI; AMINABHAVI, 2003; OSWAL; MAISURIA, 2002; OSWAL; OSWAL; DAVE, 2001; ZAFARANI-MOATTAR; SHEKAARI, 2006). Entretanto, a capacidade do modelo PFP de representar dados de velocidade do som de líquidos em pressões elevadas não foi amplamente discutida.

O modelo PFP foi desenvolvido a partir da função de partição generalizada de van der Waals (PRAUSNITZ; LICHTENTHALLER; DE AZEVEDO, 1999), porém devido hipóteses adotadas pelos autores, o modelo PFP falha em representar a massa específica de gases, desta forma ele é aplicado apenas a fluidos e misturas fluidas com massas específicas típicas de líquidos. Entretanto, as ideias essenciais da teoria de Prigogine-Flory-Patterson foram generalizadas para toda a faixa de massas específicas de fluidos pelo modelo Perturbed-Hard-Chain Theory (PHCT) (BERET; PRAUSNITZ, 1975; DONOHUE; PRAUSNITZ, 1978). Para fases condensadas, o modelo PHCT é essencialmente idêntico à equação PFP. Entretanto o modelo PHCT é pouco empregado na literatura, não tendo sido encontrado trabalhos que o utilizem para a modelagem da velocidade do som de fluidos de interesse, até a publicação desta tese.

Liang et al. (2012) realizaram um estudo similar ao de Diamantonis e Economou (2011) com a equação de estado PC-SAFT, porém para uma série homóloga de n-alcenos, indo desde o metano até o n-decano em pressões de até 150 MPa. Três abordagens foram utilizadas. Na primeira abordagem, o modelo PC-SAFT foi utilizado com parâmetros característicos dos componentes puros obtidos a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor. Os desvios obtidos foram baixos para o metano, mas dobram para o etano. Para o propano os desvios são mais do que o triplo dos encontrados para o metano, mantendo-se nesta faixa até o n-decano. Na segunda abordagem os parâmetros dos componentes puros foram reestimados utilizando dados de velocidade do som na regressão de dados, mas não houve melhoria na correlação dos dados de velocidade do som. Na terceira abordagem os parâmetros característicos do modelo e as constantes universais do termo dispersivo da equação PC-SAFT foram reestimados a partir de dados de pressão de saturação, massa específica saturada

e velocidade do som dos hidrocarbonetos. Esta metodologia melhorou significativamente a correlação da velocidade do som dos hidrocarbonetos, calculando desvios para o etano pouco maiores que os obtidos para o metano, mantendo-se aproximadamente constante até o n-decano. Ainda assim os resultados obtidos foram um pouco inferiores aos reportados por Lafitte et al. (2006) com o modelo SAFT-VR Mie original. As novas constantes universais foram utilizadas para o cálculo da velocidade do som do metanol (esquema associativo 2B) em pressões de até 50 MPa. Os desvios obtidos para esta propriedade foram mais baixos, porém para as propriedades saturadas eles aumentaram. Os melhores resultados de correlação para o metanol foram obtidos com a segunda abordagem. A introdução de dois novos parâmetros característicos, utilizados para representar as associações, dá ao modelo uma maior flexibilidade para se ajustar aos dados experimentais.

Nascimento (2012) adaptou o aparato apresentado por Mehl et al. (2011) para a medida da velocidade do som em hidrocarbonetos líquidos. Foram determinadas experimentalmente as velocidades do som nos hidrocarbonetos puros tetralina, decalina, n-decano e n-hexadecano, assim como para misturas destes hidrocarbonetos, nas temperaturas de (313, 323 e 333) K e pressões variando de (0,1 a 25) MPa. As medidas foram realizadas pela técnica do tempo de voo com os pulsos ultrassônicos sendo emitidos na frequência de 4 MHz em intervalos de 2 ms. Medidas adicionais de massa específica dos sistemas foram realizadas nas temperaturas de (313, 323 e 333) K e pressão atmosférica. Os dados experimentais de velocidade do som e massa específica na pressão atmosférica foram utilizados para calcular a massa específica nas mesmas pressões dos dados de velocidade do som. Os dados experimentais foram correlacionados com as equações de estado de Peng-Robinson e Lee-Kesler com as regras de mistura de Spencer-Danner e Lee-Kesler, que não apresentam parâmetros ajustáveis. A equação de Peng-Robinson apresentou desvios inferiores aos obtidos pelo modelo de Lee-Kesler, mas qualitativamente o modelo de Lee-Kesler representou melhor os efeitos da pressão sobre a massa específica e a velocidade do som. As regras de mistura avaliadas não exerceram influência significativa nos resultados obtidos.

De Villiers et al. (2013) realizaram um estudo comparativo entre o desempenho dos modelos PC-SAFT, SAFT e CPA (KONTOGEOGRIS et al., 1996) no cálculo de propriedades termodinâmicas derivadas. A estimação dos parâmetros característicos dos componentes puros foi realizada utilizando dados de pressão de saturação, massa específica saturada, entalpia de vaporização e capacidade calorífica de líquido. Os hidrocarbonetos avaliados foram da família dos n-alcenos (propano até n-dodecano) em pressões de até

100 MPa. Os desvios obtidos com o modelo PC-SAFT em temperaturas abaixo do ponto crítico das substâncias foram quase dez vezes superiores aos encontrados por Liang et al. (2012) com o modelo PC-SAFT modificado, com constantes universais e parâmetros característicos reestimados considerando dados de velocidade do som na regressão. O modelo PC-SAFT falha em representar a dependência desta propriedade com a pressão e com a temperatura. Para os hidrocarbonetos avaliados os resultados obtidos com o modelo CPA foram ligeiramente superiores aos obtidos com a PC-SAFT. O pior desempenho foi obtido pelo modelo SAFT, com desvios quase 50% maiores que os calculados com a PC-SAFT. Os desvios obtidos para a capacidade calorífica isocórica foram elevados, mas para a capacidade calorífica isobárica, utilizada na regressão dos dados, foram baixos, inferiores aos reportados por Lafitte et al. (2006) com a equação de estado SAFT-VR Mie. Estudo similar foi realizado com a série homóloga de 1-alcoóis (metanol até 1-nonanol), considerando esquemas associativos do tipo 2B e 3B. Para velocidade do som de alcoóis os desvios foram menores que os obtidos para os hidrocarbonetos, com melhor desempenho alcançado com o esquema associativo 2B, o que novamente pode ser explicado pela utilização de um termo associativo na equação de estado.

Segundo Lin e Trusler (2014), o dióxido de carbono apresenta uma alta absorção sonora, associada com um tempo de relaxação vibracional longo, dificultando medidas precisas da velocidade do som. Por exemplo, os autores tentaram utilizar a técnica do pulso-eco, com sinais sendo gerados em frequências de (2 a 5) MHz, para determinar a velocidade do som no CO₂ puro em condições subcríticas e supercríticas. No entanto, eles não foram capazes de detectar um pulso que percorresse o meio, visto que absorção sonora do CO₂ nestas frequências aumenta de tal forma que uma medida precisa da velocidade do som se torna impossível.

Do ponto de vista acústico a melhor abordagem para a medida da velocidade do som no CO₂ é empregar técnicas de baixa frequência de tal forma que o período da onda seja bem maior que o tempo de relaxação vibracional, mas isso implica no uso de um equipamento com caminho livre grande, proporcional ao comprimento da onda. Para contornar este problema, Lin e Trusler (2014) sugerem dopar o CO₂ com pequenas quantidades de propano, uma substância sem relaxação vibracional e que possui massa molar e propriedades termodinâmicas similares ao do dióxido de carbono. A absorção e dispersão sonora de uma mistura de CO₂ com 1 mol % de propano diminui de tal forma que a medida da velocidade do som em frequências de 2 MHz torna-se possível. Os autores então preparam quatro misturas

de CO₂/propano, com frações molares de CO₂ iguais a (0,93757; 0,96828; 0,99073 e 0,99814). Os dados de velocidade do som das misturas foram então extrapolados e permitiram a determinação da velocidade do som no CO₂ puro.

Perez et al. (2016) determinaram experimentalmente as massas específicas do sistema binário CH₄/H₂S utilizando um densímetro digital (Anton Paar DMA 512) em diferentes composições, temperaturas e pressões. Os dados de massa específica foram obtidos em condições que o sistema se encontrava em uma única fase vapor. Os dados foram correlacionados com as equações de estado Peng-Robinson, SAFT-VR Mie e GERG2008 (KUNZ; WAGNER, 2012). Os parâmetros característicos do H₂S para a equação de estado SAFT-VR Mie foram ajustados a partir de dados experimentais de pressão de saturação, massa específica saturada e entalpia de vaporização. O equilíbrio de fases do sistema CH₄/H₂S foi avaliado em temperaturas de 223 a 310 K com os modelos Peng-Robinson e SAFT-VR Mie. A equação Peng-Robinson apresentou desvios um pouco mais baixos que os obtidos com o modelo SAFT-VR Mie para os dados de equilíbrio de fases. Para os dados de massa específica de vapor os três modelos apresentaram desempenhos semelhantes, porém a equação de estado SAFT-VR Mie apresentou desempenho ligeiramente superior aos obtidos com os modelos Peng-Robinson e GERG2008.

2.4 Comentários gerais sobre a revisão bibliográfica

Foram apresentadas diferentes técnicas empregadas para a determinação do equilíbrio de fases em altas e baixas pressões, uma propriedade de interesse no estudo do comportamento termodinâmico de fluidos encontrados em poços de petróleo. Os métodos analíticos necessitam de amostragem das fases para se determinar a composição no equilíbrio. Esta tarefa nem sempre é simples, podendo perturbar o estado de equilíbrio, gerando erros na inferência da composição das fases.

Desta forma o método classificado pela literatura como estático sintético visual foi utilizado nesta tese para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases dos sistemas estudados. Este apresenta uma metodologia simples para determinação de equilíbrio de fases, não sendo necessária a amostragem das fases em equilíbrio. Na transição de fases, a composição da fase predominante é considerada como a composição global do sistema, sendo a composição da fase incipiente determinada a partir de modelos termodinâmicos. Porém, a análise da pressão

de equilíbrio é feita de modo visual, dependendo da interpretação do experimentalista. O aparato experimental empregado nesta tese foi apresentado de forma detalhada por Rocha et al. (2013).

O aparato experimental para medida da velocidade do som em líquidos foi apresentado por Nascimento (2012) e permite a coleta de dados de velocidade do som pela técnica do tempo de voo. Segundo Daridon et al. (1996, 1998), Labes et al. (1994) para fluidos em que existe um alto grau de atenuação do sinal ultrassônico, apenas o primeiro sinal captado é suficientemente preciso para ser analisado. Nestes casos a técnica do tempo de voo mostra-se mais adequada que a técnica do pulso-eco.

A Tabela 1 lista os sistemas binários e ternários envolvendo CO_2 e os hidrocarbonetos selecionados nesta tese, cujos dados de equilíbrio de fases estão disponíveis na literatura.

Não foram encontrados dados de equilíbrio de fases dos sistemas ternários CO_2 /n-hexano/tolueno, CO_2 /n-hexano/tetralina, CO_2 /n-hexano/n-decano, CO_2 /n-hexano/n-hexadecano, CO_2 /tolueno/tetralina, CO_2 /tolueno/n-decano, CO_2 /tolueno/n-hexadecano e CO_2 /tetralina/n-hexadecano.

Tabela 1 - Sistemas binários e ternários com dados de equilíbrio de fases disponíveis na literatura.

Sistema	Temperatura/K	Referências
CO ₂ /n-hexano	238–393	[1,2,3,4,5,6]
CO ₂ /tolueno	253–572	[5,7,8,9,10,11,12,13]
CO ₂ /tetralina	293–664	[14,15,16,17,18,19]
CO ₂ /n-decano	217–594	[14,16,20,21,22,23,24]
CO ₂ /n-hexadecano	283–663	[25,26,27,28,29]
CO ₂ /tetralina/n-decano	343–520	[16,30]
CO ₂ /n-decano/n-hexadecano	293–353	[31]

[1]Choi e Yeo (1998); [2]Ohgaki e Katayama (1976); [3]Li, Dillard e Robinson (1981); [4]Wagner e Wichterle (1987); [5]Lay (2010); [6]Kaminishi, Yokoyama e Shinji (1987); [7]Walther, Platzer e Maurer (1992); [8]Ng e Robinson (1978); [9]Naidoo, Ramjugernath e Raal (2008); [10]Fink e Hershey (1990);[11]Kim, Vimalchand e Donohue (1986); [12]Morris e Donohue (1985); [13]Wu, Ke e Poliakoff (2006); [14]Inomata et al. (1986); [15]Kim et al. (1989); [16]Chou, Forbert e Prausnitz (1990); [17]Walther e Maurer (1993); [18]Mukhopadhyay e De (1995), [19]Silva (2011); [20]Reamer e Sage (1963); [21]Zamudio, Schwarz e Knoetze (2011); [22]Jiménez-Gallegos, Galicia-Luna e Elizalde-Solis (2006); [23]Adams et al. (1988); [24]Iwai et al. (1994); [25]Charoensombut-Amon, Martin e Kobayashi (1986); [26]Kordikowski e Schneider (1993); [27]D’Souza, Patrick e Teja (1988); [28]Nieuwoudt e Du Rand (2002); [29]Brunner, Teich e Dohrn (1994); [30]Inomata, Arai e Saito (1987); [31]Lianzhong, Shijun e Knapp (1995).

A Tabela 2 lista os componentes puros e sistemas binários envolvendo CO₂ e os hidrocarbonetos selecionados nesta tese, cujos dados de velocidade do som estão disponíveis na literatura.

Tabela 2 - Componentes puros e sistemas binários com dados de velocidade do som disponíveis na literatura.

Sistema	Temperatura/K	Pressão/MPa	Referências
n-hexano	178–600	0,1–140	[1,2,3,4]
tolueno	178–700	0,1–500	[1,5,6]
tetralina	293–343	0,1–25	[7,8,9,10]
n-decano	244–675	0,1–800	[1,2,10,11]
n-hexadecano	293–473	0,1–140	[2,3,10,11]
decalina	303–333	0,1–25	[8,10]
CO ₂	217–1100	0,1–800	[1,12,13,14]
CO ₂ /n-hexadecano	293–333	2,2–55,6	[15]
n-hexano/n-hexadecano	298–433	0,1–100	[16,17]
tetralina/n-decano	293–343	0,1–25	[10,18]
tetralina/n-hexadecano	293–343	0,1–25	[7,10]
decalina/n-decano	313–333	0,1–25	[10]
decalina/n-hexadecano	313–333	0,1–25	[10]
n-decano/n-hexadecano	298–433	0,1–100	[10,17]

[1]Linstrom e Mallard (2016); [2]Khasanshin, Samuilov e Shchemelev (2008); [3]Boelhouwer (1967); [4]Daridon, Lagourette e Grolier (1998); [5]Meier e Kabelac (2013); [6]Muringer, Trappeniers e Biswas (1985); [7]Paredes et al. (2011); [8]Reddy, Reddy e Krishnaiah (2006); [9]Tardajos et al. (1986); [10]Nascimento (2012); [11]Ye et al. (1990); [12]Pecceu e Van Dael (1973); [13]Estrada-Alexanders e Trusler (1998); [14]Lin e Trusler (2014); [15]Ye et al. (1992b); [16]Takagi e Teranishi (1985); [17]Khasanshin, Samuilov e Shchemelev (2009); [18]Paredes et al. (2012a).

Não foram encontrados dados de velocidade do som dos sistemas binários CO₂/n-hexano, CO₂/tolueno, CO₂/tetralina e CO₂/n-decano e de misturas multicomponente envolvendo estas substâncias.

A equação de estado de Peng-Robinson, combinada com a regra de mistura quadrática com dois parâmetros de interação binária, é amplamente utilizada na correlação de dados de equilíbrio de fases de sistemas binários CO₂/hidrocarbonetos, representando bem o comportamento de equilíbrio. Costa et al. (2014) discutem que a regra de mistura quadrática com dois parâmetros de interação binária representa o comportamento de fases de misturas binárias CO₂/hidrocarboneto com baixos desvios, o que pode auxiliar no entendimento dos diferentes tipos de diagramas de fases formados por estes sistemas.

A equação de estado Lee-Kesler é amplamente utilizada na literatura para calcular a velocidade do som em hidrocarbonetos puros e mistura de hidrocarbonetos. Entretanto, o modelo calcula as velocidades com desvios elevados, quando comparada aos dados experimentais disponíveis. Para representar a velocidade do som com desvios baixos faz-se necessário estimar os doze parâmetros do modelo de Lee-Kesler, a partir de dados experimentais de velocidade do som do sistema de interesse.

O modelo de Prigogine-Flory-Patterson calcula a velocidade do som com desvios inferiores ao modelo de Lee-Kesler, porém este modelo não consegue representar dados de equilíbrio de fases. A equação PHCT surge então como uma alternativa ao modelo PFP, uma vez que para fases condensadas estas equações são essencialmente idênticas. A equação de estado PC-SAFT foi avaliada para cálculo da velocidade do som por De Villiers et al. (2013) e Diamantonis e Economou (2011). Para moléculas de baixa massa molar (CO₂ e CH₄) em pressões de até 20 MPa, Diamantonis e Economou (2011) calcularam desvios baixos com o modelo PC-SAFT; enquanto De Villiers et al. (2013) encontraram desvios elevados para n-alcenos.

A equação de estado SAFT-VR Mie é amplamente reportada na literatura como sendo o modelo que melhor representa velocidade do som em sistemas contendo moléculas de cadeia longa, mas necessita de cinco parâmetros característicos para representar o comportamento de fluidos puros não associativos. Porém, por ser uma equação relativamente nova (a versão modificada da equação de estado SAFT-VR Mie foi publicada em 2013), ela foi pouco avaliada na literatura, principalmente para o cálculo do equilíbrio de fases e

velocidade do som de misturas. Além disso, a equação de estado SAFT-VR Mie não conta com um termo explícito para representar as forças polares das moléculas. Para representar estas contribuições, Lafitte et al. (2013) trataram o expoente atrativo (λ_a) do potencial intermolecular Mie como sendo um parâmetro ajustável. A adição de um termo polar à equação de estado pode não apenas reduzir a influência do parâmetro binário, como também melhorar a descrição das propriedades de componentes puros e de misturas (GROSS; VRABEC, 2006).

O termo multipolar completo de Karakatsani e Economou (2006) não faz uso de parâmetros ajustáveis, assim como o termo proposto por Gross (2005), Gross e Vrabec (2006). Já a versão truncada possui apenas um parâmetro ajustável (σ_p) enquanto o termo de Gross (2005), Gross e Vrabec (2006) necessita de dois parâmetros se os valores de n_μ e n_Q forem considerados ajustáveis para melhorar o desempenho do modelo. Além disso, os termos propostos por Karakatsani e Economou (2006) possuem complexidade computacional inferior ao de Gross (2005), Gross e Vrabec (2006), demandando um menor tempo de execução, o que se mostra vantajoso visto que a equação de estado SAFT-VR Mie proposta por Lafitte et al. (2013) possui elevada complexidade computacional.

Com base nestas informações, no presente estudo foram determinadas experimentalmente, em um densímetro digital (Anton Paar DMA 4500), as massas específicas dos hidrocarbonetos puros tetralina, decalina, n-decano e n-hexadecano, assim como em misturas binárias e multicomponentes envolvendo estes compostos, nas temperaturas de (313, 323 e 333) K e à pressão atmosférica. Resultados de velocidade do som para estes hidrocarbonetos puros e misturas binárias foram reportados por Nascimento (2012), em pressões variando de (0,1 a 25) MPa nas temperaturas de (313, 323 e 333) K. Dados adicionais de velocidade do som foram obtidos nesta tese para misturas multicomponentes contendo estes hidrocarbonetos nas mesmas condições de pressão e temperatura. Com base nos dados medidos de massa específica na pressão atmosférica e velocidade do som em altas pressões, foi possível determinar a massa específica dos sistemas nas mesmas pressões dos dados de velocidade do som. Os resultados foram então modelados com as equações de estado PFP, PHCT, PC-SAFT e SAFT-VR Mie.

Com o objetivo de se melhor entender a capacidade da equação de estado SAFT-VR Mie em representar dados de equilíbrio de fases, assim como da influência da adição do termo polar de Karakatsani e Economou (2006) no modelo SAFT-VR Mie, foram determinados

experimentalmente as pressões de equilíbrio dos sistemas CO₂/n-hexano, CO₂/tolueno, CO₂/tetralina, CO₂/n-decano e CO₂/n-hexadecano, assim como da mistura ternária CO₂/tolueno/n-decano em temperaturas variando de (313 a 373) K. Apesar de os sistemas binários já terem sido estudados em pelo menos uma das temperaturas avaliadas, ou em temperaturas próximas (Tabela 1), o conhecimento de dados de equilíbrio de fases de diferentes sistemas binários em uma mesma temperatura é útil em testes comparativos de modelos termodinâmicos. Os dados de equilíbrio de fases também foram modelados com a equação de estado Peng-Robinson, combinada com a regra de mistura quadrática com dois parâmetros de interação binária, como uma forma de auxiliar no entendimento dos diferentes tipos de diagramas de fases formados por estes sistemas.

Por fim, dados experimentais de velocidade do som para o sistema CO₂/n-hexadecano em diferentes composições foram determinados na temperatura de 313 K. Os dados são comparados aos disponíveis na literatura; diferenças entre os dados experimentais obtidos e as diferentes técnicas empregadas são então discutidas.

3 FUNDAMENTOS DE MODELAGEM TERMODINÂMICA

A utilização de equações de estado na caracterização de fluidos no estado gasoso e/ou líquido tem sido assunto de interesse para muitos pesquisadores nas últimas décadas. Melhorar a recuperação de produtos de interesse em reservas naturais, através da predição do comportamento evolutivo da reserva durante a produção, requer modelos termodinâmicos cada vez mais precisos. Como consequência, novas equações foram propostas ao longo dos anos para alcançar este objetivo, como por exemplo, as equações de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972), Lee-Kesler (LEE; KESLER, 1975), Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976), Patel-Teja (PATEL; TEJA, 1982), SAFT (CHAPMAN et al., 1990), dentre outras. A extensão desta lista é, na verdade, um indicativo da dificuldade enfrentada na busca de uma formulação satisfatória para a descrição do equilíbrio de fases e predição das principais propriedades termofísicas (massa específica, compressibilidade, calor específico, expansão térmica, entalpia, etc.) de fluidos (YE et al., 1992a).

3.1 Equações de estado

Em diversas áreas da engenharia química, como no desenvolvimento de processos e caracterização de frações de petróleo, estimativas sobre propriedades termofísicas de misturas são particularmente importantes. Na tentativa de melhor predizer o comportamento de correntes de hidrocarbonetos, a indústria de óleo e gás utiliza diferentes modelos termodinâmicos, baseados em equações de estado e regras de mistura. Na termodinâmica uma equação de estado (EdE) é uma relação entre variáveis de estado. Atualmente as equações de estado são comumente desenvolvidas na forma da energia de Helmholtz como função do volume molar, da temperatura e da composição. Propriedades termodinâmicas de interesse podem então ser calculadas a partir de derivadas da energia de Helmholtz. A avaliação do desempenho e modificações destes modelos depende da diversidade e qualidade dos dados experimentais disponíveis (DARIDON et al., 1996; DARIDON; LAGOURETTE; LABES, 1996; GEDANITZ; DAVILA; LEMMON, 2015; PERROT, 1998; RIAZI, 2005; SPAN, 2000).

3.1.1 Peng-Robinson

Equações de estado cúbicas são as equações mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos como de vapores (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). A equação de estado cúbica de Peng-Robinson combina simplicidade e exatidão, podendo ser utilizada para prever o equilíbrio líquido-vapor e o comportamento volumétrico de sistemas com um ou mais componentes (PENG; ROBINSON, 1976). A equação de estado cúbica de Peng-Robinson na forma da energia de Helmholtz residual (A^R) é apresentada na equação (13) (WONG; SANDLER, 1992):

$$\frac{A^R}{RT} = -\ln\left(\frac{P(V-b)}{RT}\right) + \frac{a(T)}{2\sqrt{2}bRT} \ln\left(\frac{V+(1-\sqrt{2})b}{V+(1+\sqrt{2})b}\right) \quad (13)$$

sendo R a constante universal dos gases, V o volume molar e T a temperatura.

Para componentes puros a função $a(T)$ é calculada a partir das propriedades críticas do componente, do fator acêntrico e da temperatura (equações 14–17). O parâmetro b é calculado a partir das propriedades críticas do componente (equação 18):

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (14)$$

$$a_c = 0,45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad (15)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (16)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,2699\omega^2 \quad (17)$$

$$b = 0,07780 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (18)$$

sendo T_c a temperatura crítica, P_c a pressão crítica e ω o fator acêntrico, disponíveis na literatura (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

As equações de estado são estendidas para uso em misturas através das regras de misturas. Em uma mistura multicomponente, os parâmetros $a(T)$ e b dependem da

composição da mistura e da interação entre os componentes desta mistura. Com o objetivo de considerar as diferenças de tamanho, estrutura e polaridade entre as moléculas dos diversos compostos que constituem a mistura, as regras de misturas apresentam parâmetros de interação binária específicos para este fim.

A regra de mistura quadrática está representada nas equações (19) e (20). As regras de combinação são apresentadas nas equações (21) e (22).

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j a_{ij} \quad (19)$$

$$b = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j b_{ij} \quad (20)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (21)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (22)$$

onde x_i é a fração molar do componente i , k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária entre i e j ; e n_c indica o número de componentes na mistura. Em uma boa aproximação, k_{ij} e l_{ij} são independentes de pressão, temperatura e composição. De modo geral os parâmetros de interação binária devem ser ajustados a partir de alguma informação experimental, como, por exemplo, dados de equilíbrio de fases da mistura (CHUEH; PRAUSNITZ, 1967; ZUDKEVITCH; JOFFE, 1970).

3.1.2 Prigogine-Flory-Patterson

O modelo de Flory (FLORY, 1965) e outros trabalhos que resultaram na equação de Prigogine-Flory-Patterson (PFP) são as abordagens mais populares para prever ou descrever propriedades termodinâmicas de misturas de líquidos (GEPERT; ZOREBSKI; LESZCZYŃSKA, 2005; PRAUSNITZ; LICHTENTHALLER; DE AZEVEDO, 1999). A equação de estado de PFP na forma da energia de Helmholtz residual é apresentada na equação (23) e possui três parâmetros característicos (rc , T^* e V^*):

$$\frac{A^R}{RT} = -3rc \ln(\tilde{V}^{1/3} - 1) - \frac{rc}{\tilde{V}\tilde{T}} \quad (23)$$

As propriedades reduzidas são apresentadas na equação (24):

$$\tilde{T} = T/T^* \text{ e } \tilde{V} = V/V^* \quad (24)$$

Usualmente define-se o parâmetro característico P^* de tal forma que (equação 25):

$$P^* = rcRT^*/V^* \quad (25)$$

A equação pode ser aplicada para misturas. Para misturas binárias faz-se uso de um parâmetro de interação binária (X_{12}) (equação 26):

$$P^* = P_1^* \Phi_1 + P_2^* \Phi_2 + 0,5(\Phi_1 \theta_2 + \Phi_2 \theta_1) X_{12} \quad (26)$$

Devido a hipóteses adotadas pelos autores, o modelo PFP falha em representar a massa específica de gases, uma vez que a equação (23) não recupera a equação de estado do gás ideal em pressões baixas. Desta forma, o modelo PFP só é aplicado a fluidos e misturas fluidas com massas específicas típicas de líquidos (PRAUSNITZ; LICHTENTHALLER; DE AZEVEDO, 1999). Entretanto, as ideias essenciais da teoria de Prigogine-Flory-Patterson foram generalizadas para toda a faixa de massa específica de fluidos pelo modelo Perturbed-Hard-Chain Theory (BERET; PRAUSNITZ, 1975; DONOHUE; PRAUSNITZ, 1978). O modelo de PFP está descrito de forma detalhada em Nascimento et al. (2015), disponível no Apêndice 1.

3.1.3 Perturbed-Hard-Chain Theory

O modelo Perturbed-Hard-Chain Theory (PHCT) foi desenvolvido por Beret, Donohue e Prausnitz (BERET; PRAUSNITZ, 1975; DONOHUE; PRAUSNITZ, 1978) tendo como base resultados de simulações moleculares obtidos a partir de aproximações que descrevessem o comportamento molecular de fluidos, podendo então ser utilizado para prever propriedades termodinâmicas de forma precisa. O modelo PHCT considera o efeito molecular dos movimentos rotacional, vibracional e translacional na função de partição do sistema, recuperando de forma correta a equação de estado do gás ideal em pressões baixas. O modelo necessita de três parâmetros característicos para representar o comportamento de fluidos puros, relativos ao tamanho, volume e energia de interação da molécula (C , v° e $\varepsilon q/k$, respectivamente). Para fases condensadas o modelo PHCT é essencialmente idêntico à

equação PFP. A regra de mistura foi desenvolvida a partir da mecânica estatística e utiliza um único parâmetro binário (k_{ij}) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALLER; DE AZEVEDO, 1999).

A equação de estado na forma da energia de Helmholtz residual é apresentada na equação (27):

$$A^R = A^{REP} + A^{ATT} \quad (27)$$

onde os sobrescritos *REP* e *ATT* representam repulsivo e atrativo, respectivamente.

As repulsões moleculares são calculadas utilizando a equação (28), que representa o somatório de um termo de Carnahan e Starling (A^{CS}) (CARNAHAN; STARLING, 1972) (equação 29) com um termo empírico para prever o segundo coeficiente do tipo virial (A^{SV}) (equação 30):

$$A^{REP} = A^{CS} + A^{SV} \quad (28)$$

$$\frac{A^{CS}}{NkT} = \langle C \rangle \frac{4 \left(\frac{\tau < v^\circ \rangle}{V} \right) - 3 \left(\frac{\tau < v^\circ \rangle}{V} \right)^2}{\left(1 - \frac{\tau < v^\circ \rangle}{V} \right)^2} \quad (29)$$

$$\frac{A^{SV}}{NkT} = \frac{1,7 \langle T^\circ \rangle^4 \langle v^\circ \rangle \left(3,65 - \frac{\langle q \rangle}{\langle C \rangle} \right) \left(\frac{\langle q \rangle}{\langle C \rangle} - 1,45 \right)^4}{T^4 V \left(1 + \frac{10 \langle v^\circ \rangle}{V} \right)^4} \quad (30)$$

As atrações moleculares são calculadas utilizando uma versão modificada dos resultados de dinâmica molecular obtidos por Alder (1972) para moléculas de poço quadrado (equações 31–34):

$$A^{ATT} = A^{(1)} + A^{(2)} + A^{(3)} + A^{(4)} \quad (31)$$

$$\frac{A^{(1)}}{NkT} = \sum_m \frac{a_{1m} \langle CT^\circ v^\circ \rangle \langle v^\circ \rangle^{m-1}}{TV^m} \quad (32)$$

$$\langle CT^\circ v^\circ \rangle = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\varepsilon_{ij} q_i r_j N_{AV} \sigma_{ji}^3}{k \sqrt{2}} \quad (33)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (34)$$

As equações (27)–(34) estão descritas de forma detalhada em Nascimento et al. (2016), disponível no Apêndice 2.

3.1.4 Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory

A equação de estado Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) desenvolvida por Gross e Sadowski (2001) é um modelo derivado da aplicação da teoria da perturbação de segunda-ordem de Barker e Henderson (1967) a uma equação referência de cadeias rígidas desenvolvida por Chapman et al. (1990) com base na teoria da perturbação-polymerização termodinâmica de primeira-ordem (WERTHEIM, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b). O modelo utiliza três parâmetros característicos para descrever um fluido puro não associativo (diâmetro do segmento σ , energia de interação do segmento ε/k e número de segmentos m). Com regras de mistura de um-fluido convencionais, a equação de estado é aplicável a misturas e necessita de um único parâmetro de interação binária (k_{ij}). A equação de estado PC-SAFT é apresentada na equação (35) na forma da energia de Helmholtz residual:

$$\frac{A^R}{RT} = \frac{A^{hc}}{RT} + \frac{A^{disp}}{RT} \quad (35)$$

O termo de cadeia (A^{hc}) é idêntico ao utilizado por Chapman et al. (1990) como referência para a equação SAFT (equação 36):

$$\frac{A^{hc}}{RT} = \bar{m} \frac{A^{hs}}{RT} - \sum_{i=1}^{n_c} x_i (m_i - 1) \ln(g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii})) \quad (36)$$

O termo dispersivo (A^{disp}) é calculado a partir da teoria da perturbação de Barker e Henderson (1967) e apresentado de forma parcial nas equações (37) a (39):

$$\frac{A^{disp}}{RT} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (37)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (38)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (39)$$

As equações (35)–(39) estão descritas detalhadamente em Gross e Sadowski (2001).

3.1.5 SAFT-VR Mie

A equação de estado SAFT-VR Mie (LAFITTE et al., 2013) considera que segmentos esféricos interagem através de potências do tipo Mie, uma forma generalizada do potencial de Lennard-Jones (LENNARD-JONES, 1931), com expoentes atrativo e repulsivo variáveis. A equação de estado na forma da energia de Helmholtz residual é apresentada na equação (40):

$$\frac{A^R}{RT} = a^R = a^{MONO} + a^{CHAIN} + a^{ASSOC} \quad (40)$$

A contribuição dos monômeros de fluidos do tipo Mie (a^{MONO}) na energia de Helmholtz residual é calculada com base na teoria da perturbação de Barker e Henderson (1967) expandida em temperatura até a terceira-ordem. O termo que contabiliza a contribuição da formação de cadeias de segmentos do tipo Mie (a^{CHAIN}) na energia de Helmholtz residual é calculado com base na teoria da perturbação-polimerização termodinâmica de primeira-ordem (WERTHEIM, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b) utilizando uma expansão de segunda-ordem da função de distribuição radial. A contribuição da associação de segmentos do tipo Mie (a^{ASSOC}) na energia de Helmholtz residual é obtida da maneira usual, utilizando as expressões de perturbação-polimerização termodinâmica de primeira-ordem (WERTHEIM, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b).

O modelo necessita de cinco parâmetros característicos para descrever o comportamento de fluidos puros não associativos (m_s caracteriza o número de segmentos do tipo Mie que formam a cadeia, σ o diâmetro do segmento, ε a força da interação do segmento, λ_a e λ_r os expoentes atrativo e repulsivo do potencial Mie, respectivamente). Para moléculas com sítios associativos, dois parâmetros moleculares adicionais são necessários quando a posição do sítio é fixa (r_{ab}^c caracteriza a distância da interação sítio-sítio, ε_{ab}^{HB} a força da ligação, fixando-se $r_{ab}^d = 0.4\sigma$ como a posição do sítio). Com regras de mistura de um-fluido, a equação de estado é aplicável a misturas e necessita de um único parâmetro de interação binária (k_{ij}). Para hidrocarbonetos e alcoóis, Lafitte et al. (2013) fixaram o valor do expoente atrativo ao seu valor usual ($\lambda_a = 6$). Para moléculas com forças polares elevadas,

como dióxido de carbono e n-perfluoroalcanos, o potencial atrativo foi considerado como um parâmetro ajustável.

A contribuição do monômero (a^{MONO}) é apresentada parcialmente nas equações (41)–(45):

$$a^{MONO} = a^{HS} + \beta a_1 + (\beta)^2 a_2 + (\beta)^3 a_3 \quad (41)$$

$$a^{HS} = \frac{6}{\pi \rho_s} \left[\left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) + \frac{3\zeta_1 \zeta_2}{(1 - \zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1 - \zeta_3)^2} \right] \quad (42)$$

$$\zeta_l = \frac{\pi \rho_s}{6} \left(\sum_{i=1}^{n_c} x_{s,i} d_{ii}^l \right), \quad l = 0, 1, 2, 3. \quad (43)$$

$$d_{ii} = \int_0^{\sigma_{ii}} [1 - \exp(-\beta u_{ii}^{Mie}(r))] dr \quad (44)$$

$$u_{ii}^{Mie} = C_{ij} \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{\lambda_{r,ij}} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{\lambda_{a,ij}} \right] \quad (45)$$

O termo de cadeia (a^{CHAIN}) é apresentado resumidamente nas equações (46)–(48):

$$a^{CHAIN} = - \sum_{i=1}^{n_c} x_i (m_i - 1) \ln(g_{ii}^{Mie}(\sigma_{ii})) \quad (46)$$

$$g_{ij}^{Mie}(\sigma_{ij}) = g_{d,ij}^{HS}(\sigma_{ij}) \exp \left[\frac{\beta \varepsilon_{ij} g_{1,ij}(\sigma_{ij})}{g_{d,ij}^{HS}(\sigma_{ij})} + \frac{(\beta \varepsilon_{ij})^2 g_{2,ij}(\sigma_{ij})}{g_{d,ij}^{HS}(\sigma_{ij})} \right] \quad (47)$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \frac{\sqrt{\sigma_{ii}^3 \sigma_{jj}^3}}{\sigma_{ij}^3} \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \quad (48)$$

Nas equações (49)–(54) é apresentado de forma simplificada o termo associativo (a^{ASSOC}).

$$a^{ASSOC} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \sum_{a=1}^{s_i} n_{ai} \left[\ln(X_{ai}) - \frac{X_{ai}}{2} + \frac{1}{2} \right] \quad (49)$$

$$X_{ai} = \frac{1}{1 + \rho \sum_{j=1}^{n_c} x_j \sum_{b=1}^{s_j} n_{b,j} X_{bj} \Delta_{abij}} \quad (50)$$

$$\Delta_{abij} = \sigma_{ij}^3 F_{abij} I_{abij} \quad (51)$$

$$F_{abij} = \exp(\beta \varepsilon_{abij}^{HB}) - 1 \quad (52)$$

$$I_{abij} = g_{d,ij}^{HS}(d) K_{abij} \quad (53)$$

$$K_{abij} = 4\pi d_{ij}^2 \left[\ln \left((r_{abij}^c + 2r_{abij}^d) / d_{ij} \right) \left(6r_{abij}^c{}^3 + 18r_{abij}^c{}^2 r_{abij}^d - 24r_{abij}^d{}^3 \right) + (r_{abij}^c + 2r_{abij}^d - d_{ij}) \right. \\ \left. \times \left(22r_{abij}^d{}^2 - 5r_{abij}^c r_{abij}^d - 7r_{abij}^d d_{ij} - 8r_{abij}^c{}^2 + r_{abij}^c d_{ij} + d_{ij}^2 \right) \right] / (72r_{abij}^d{}^2 \sigma_{ij}^3) \quad (54)$$

As equações (40)–(54) estão descritas detalhadamente em Lafitte et al. (2013). Para a água, foi considerado um esquema associativo do tipo 4C; já para alcoóis foi utilizado um esquema associativo do tipo 2B segundo a classificação de Huang e Radosz (1990). A vantagem da utilização destes esquemas associativos reside no fato de que, para substâncias puras, Huang e Radosz (1990) apresentaram soluções analíticas para a resolução da equação (50). Na presente tese de doutorado, as moléculas associativas avaliadas foram estudadas em condições puras, onde apenas a autoassociação de moléculas de um mesmo tipo foi considerada.

No esquema associativo 4C a molécula de água é considerada como tendo um total de quatro sítios associativos, sendo dois doadores de prótons (os átomos de hidrogênio) e dois aceptores de prótons (o par de elétrons livre no átomo de oxigênio). A associação entre moléculas, neste caso chamado de ligação de hidrogênio, ocorre entre dois sítios de tipos diferentes (TAN; PIRI, 2013). No esquema associativo 2B, adotado para os alcoóis, considera-se que apenas um dos elétrons livres do átomo de oxigênio presente na hidroxila pode formar ligações de hidrogênio. Essa simplificação foi adotada por De Villiers et al. (2013) na correlação de dados de velocidade do som em 1-alcoóis. Os resultados obtidos com o modelo 2B foram melhores que os encontrados com o modelo 3B, que considera que os dois elétrons livres do átomo de oxigênio podem formar ligações de hidrogênio.

3.1.6 O termo multipolar de Karakatsani e Economou (2006)

No presente estudo o termo multipolar de Karakatsani e Economou (2006) foi aplicado à equação de estado SAFT-VR Mie. A equação de estado modificada na forma da energia de Helmholtz residual é apresentada na equação (55):

$$a^{RES} = a^{MONO} + a^{CHAIN} + a^{ASSOC} + a^{POLAR} + a^{IND} \quad (55)$$

onde a^{POLAR} e a^{IND} contabilizam as contribuições polar e polar induzida na energia de Helmholtz residual, respectivamente.

Segundo Karakatsani e Economou (2006), as interações dipolo-dipolo, quadrupolo-quadrupolo e dipolo-quadrupolo podem ser calculadas por uma aproximação de Padé (equação 56):

$$a^{POLAR} = m_s \frac{a_2^{POLAR}}{1 - a_3^{POLAR} / a_2^{POLAR}} \quad (56)$$

onde a_2^{POLAR} e a_3^{POLAR} são os termos de perturbação de segunda e de terceira ordem. O termo de segunda ordem contabiliza apenas contribuições de dois corpos; o termo de terceira ordem contabiliza contribuições de dois ($a_{3,2}^{POLAR}$) e três corpos ($a_{3,3}^{POLAR}$) (equação 57):

$$a_3^{POLAR} = a_{3,2}^{POLAR} + a_{3,3}^{POLAR} \quad (57)$$

O termo polar induzido também é calculado por uma aproximação de Padé (equação 58)

$$a^{IND} = m_s \frac{a_2^{IND}}{1 - a_3^{IND} / a_2^{IND}} \quad (58)$$

onde a_2^{IND} e a_3^{IND} são os termos de perturbação de segunda e de terceira ordem. O termo de segunda ordem contabiliza apenas contribuições de dois corpos. De modo análogo, o termo de terceira ordem contabiliza apenas contribuições de três corpos.

3.1.6.1 Polar SAFT-VR Mie (PSAFT-VR Mie)

Neste modelo os termos de perturbação de segunda e terceira-ordem de Larsen, Rasaiah e Stell (1977) foram utilizados sem modificações (equações 59–63). O modelo não requer parâmetros ajustáveis, fazendo uso apenas do momento dipolo (μ), quadrupolo (Q) e polarizabilidade da molécula (α):

$$a_2^{POLAR} = -\frac{\rho^*}{\tilde{T}^2} \left[\frac{\tilde{\mu}^4}{6} I_6^{ref}(\rho^*) + \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^2}{2} I_8^{ref}(\rho^*) + \frac{7\tilde{Q}^4}{10} I_{10}^{ref}(\rho^*) \right] \quad (59)$$

$$a_{3,2}^{POLAR} = \frac{\rho^*}{\tilde{T}^3} \left[\frac{2}{5} \tilde{\mu}^4 \tilde{Q}^2 I_{11}^{ref}(\rho^*) + \frac{12}{35} \tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^4 I_{13}^{ref}(\rho^*) + \frac{36}{245} \tilde{Q}^6 I_{15}^{ref}(\rho^*) \right] \quad (60)$$

$$a_{3,3}^{POLAR} = \frac{(\rho^*)^2}{\tilde{T}^3} \left[\frac{\tilde{\mu}^6}{54} I_{TD}^{ref}(\rho^*) + \frac{\tilde{\mu}^4 \tilde{Q}^2}{480} I_{DDQ}^{ref}(\rho^*) + \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^4}{640} I_{DQQ}^{ref}(\rho^*) + \frac{\tilde{Q}^6}{6400} I_{TQ}^{ref}(\rho^*) \right] \quad (61)$$

$$a_2^{IND} = -\frac{\rho^*}{\tilde{T}} \tilde{\mu}^2 \tilde{\alpha} I_6^{ref}(\rho^*) \quad (62)$$

$$a_3^{IND} = a_{3,12}^{IND} + a_{3,21}^{IND} \cong a_{3,12}^{IND} = \frac{1}{6} \left(\frac{\rho^*}{\tilde{T}} \right)^2 \tilde{\mu}^4 \tilde{\alpha} I_{TD}^{ref}(\rho^*) \quad (63)$$

As equações (59)–(63) estão detalhadas no Apêndice 5. O termo polar pode ser aplicado a misturas e não necessita de parâmetros binários (KARAKATSANI; KONTOGEORGIS; ECONOMOU, 2006) (equações 64–67):

$$\frac{1}{\tilde{T}^n} = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j m_{s_i} m_{s_j} \sigma_{ij}^3 (\varepsilon_{ij}/k)^n}{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j m_{s_i} m_{s_j} \sigma_{ij}^3} \quad (64)$$

$$\tilde{\mu} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_{s_i} \tilde{\mu}_i^{1/b}}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_{s_i}} \right)^b \quad (65)$$

$$\tilde{Q} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_{s_i} \tilde{Q}_i^{1/b}}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_{s_i}} \right)^b \quad (66)$$

$$\tilde{\alpha} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_{s_i} \tilde{\alpha}_i^{1/b}}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_{s_i}} \right)^b \quad (67)$$

sendo $b = 2$ para os termos de dois corpos e $b = 3$ para os termos de três corpos nas equações (59)–(63).

3.1.6.2 Truncated Polar SAFT-VR Mie (tPSAFT-VR Mie)

Neste modelo uma versão simplificada das equações (59)–(63) foi utilizada ao custo de se adicionar um novo parâmetro ajustável, o diâmetro do segmento efetivo das interações polares (σ_p) (equações 68–72):

$$a_2^{POLAR} = -\left(\frac{1}{\tilde{T}}\right)^2 \zeta_p \left[\frac{4}{3} \tilde{\mu}_p^4 + \frac{12}{5} \tilde{\mu}_p^2 \tilde{Q}_p^2 + \frac{12}{5} \tilde{Q}_p^4 \right] \quad (68)$$

$$a_{3,2}^{POLAR} = \left(\frac{1}{\tilde{T}}\right)^3 \zeta_p \left[\frac{6}{5} \tilde{\mu}_p^4 \tilde{Q}_p^2 + \frac{144}{175} \tilde{\mu}_p^2 \tilde{Q}_p^4 + \frac{72}{245} \tilde{Q}_p^6 \right] \quad (69)$$

$$a_{3,3}^{POLAR} = \left(\frac{1}{\tilde{T}}\right)^3 \zeta_p^2 \left[\frac{10}{9} \tilde{\mu}_p^6 + \frac{159}{125} \tilde{\mu}_p^4 \tilde{Q}_p^2 + \frac{689}{1000} \tilde{\mu}_p^2 \tilde{Q}_p^4 + \frac{243}{800} \tilde{Q}_p^6 \right] \quad (70)$$

$$a_2^{IND} = -\frac{8}{\tilde{T}} \zeta_p \tilde{\mu}_p^2 \tilde{\alpha}_p \quad (71)$$

$$a_3^{IND} = 10 \left(\frac{1}{\tilde{T}}\right)^2 \zeta_p^2 \tilde{\mu}_p^4 \tilde{\alpha}_p \quad (72)$$

sendo a densidade reduzida polar efetiva, ζ_p , calculada substituindo-se σ por σ_p nas equações apresentadas por Lafitte et al. (2013) para a densidade reduzida, ζ_3 . As equações (68)–(72) estão detalhadas no Apêndice 5. As regras de mistura são as mesmas do termo completo (equações 64–67) substituindo-se $\tilde{\mu}$ por $\tilde{\mu}_p$, \tilde{Q} por \tilde{Q}_p e $\tilde{\alpha}$ por $\tilde{\alpha}_p$.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta as metodologias empregadas ao longo desta tese de doutorado para o cálculo da velocidade do som e do equilíbrio de fases a partir das equações de estado, bem como as metodologias empregadas para a estimação dos parâmetros característicos dos componentes puros e de interação binária das equações de estado. Também são descritos os métodos experimentais utilizados para a determinação do equilíbrio de fases e da velocidade do som, bem como os materiais utilizados.

4.1 Materiais

Os fornecedores e a pureza dos produtos químicos utilizados nos ensaios experimentais são apresentados na Tabela 3. Todos os produtos químicos utilizados não sofreram tratamento de purificação prévio. Além destes produtos químicos, água destilada de laboratório foi utilizada nos ensaios.

Tabela 3 - Pureza e fornecedores dos produtos químicos utilizados no estudo.

Produto químico	Fornecedor	Pureza (fração mássica) ^a	Purificação
CO ₂	Linde Gases	> 0,999	Sem Purificação adicional
n-hexano	VE TEC Química Fina	> 0,99	
tolueno	Tedia Brazil	> 0,995	
tetralina	VE TEC Química Fina	> 0,98	
decalina	VE TEC Química Fina	> 0,99 (0,4106 <i>cis</i> e 0,5869 <i>trans</i>)	
n-decano	VE TEC Química Fina	> 0,99	
n-hexadecano	VE TEC Química Fina	> 0,99	

^aInformada pelo fornecedor.

Em pesquisas científicas na área de óleo e gás, substitutos (do inglês *surrogate*) são definidos como misturas de alguns hidrocarbonetos cujas concentrações relativas podem ser ajustadas de tal forma que as propriedades físico-químicas da mistura destes se aproximem das propriedades de combustíveis (HONNET et al., 2009). Este conceito também pode ser aplicado a frações de petróleo (JU et al., 2016). Neste contexto, em estudos envolvendo petróleo, o n-hexano é um composto parafínico de referência utilizado para representar os hidrocarbonetos presentes na gasolina (ALONSO et al., 2004). O tolueno é uma molécula aromática tipicamente utilizada para simular frações de nafta de petróleo (SILVA; REIS; PAREDES, 2009). Tetralina é uma molécula aromática formada por dois anéis fundidos representativa de frações de nafta e querosene (PAREDES et al., 2012a). A decalina (mistura de isômeros *cis*- e *trans*- de composição fixa, neste estudo chamada apenas de decalina) é um composto naftênico formado por dois anéis fundidos comumente utilizada para representar frações de querosene e diesel (SILVA; REIS; PAREDES, 2009). Os compostos parafínicos n-decano e n-hexadecano podem ser utilizados como substitutos de querosene e diesel, respectivamente (AMORIM et al., 2007; DAGAUT; EL BAKALI; RISTORI, 2006).

4.2 Métodos

4.2.1 Método para a medida do equilíbrio de fases

O método classificado pela literatura como estático sintético visual foi utilizado para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases dos sistemas estudados. O método estático sintético visual apresenta uma metodologia simples para determinação de equilíbrio de fases, não sendo necessária a amostragem das fases em equilíbrio. Na transição de fases, a composição da fase predominante é considerada como a composição global do sistema, sendo a composição da fase incipiente determinada a partir de modelos termodinâmicos. Porém a análise da pressão de equilíbrio é feita de modo visual, dependendo da interpretação do experimentalista. O aparato experimental foi apresentado de forma detalhada por Rocha et al. (2013). Os experimentos foram realizados nos laboratórios do Grupo de Integração de

Processos Químicos (GIPQ), sediado na Escola de Química (EQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), sob coordenação do Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

- Procedimento experimental para medida do equilíbrio de fases

As misturas foram preparadas pesando-se uma massa desejada de cada hidrocarboneto puro em balança analítica (Mettler Toledo AR2140) com precisão de $1 \cdot 10^{-7}$ kg. A mistura de interesse é então transferida para dentro da célula de equilíbrio com o auxílio de um funil. A célula de equilíbrio é fechada, uma fita de aquecimento é enrolada ao redor da célula e vácuo primário (com o auxílio de uma bomba de vácuo de laboratório padrão) é realizado rapidamente no meio para minimizar o ar presente inicialmente no sistema. Dióxido de carbono é adicionado à célula de equilíbrio com o auxílio de uma bomba seringa (Teledyne ISCO 260D). A bomba seringa é operada em modo “pressão constante” a $(10,00 \pm 0,01)$ MPa. A temperatura na bomba seringa é controlada com a ajuda de um banho de resfriamento ultratermostato e mantida na temperatura de $(288,2 \pm 0,1)$ K. Nestas condições a massa específica do CO_2 é de $890,10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (LINSTROM; MALLARD, 2016). Desta forma, a massa de CO_2 transferida da bomba seringa para a célula de equilíbrio pode ser quantificada medindo-se o volume deslocado de CO_2 da bomba seringa para a célula de equilíbrio.

A célula de equilíbrio é pressurizada até que a mistura CO_2 /hidrocarbonetos forme uma fase única. Este procedimento é realizado com o auxílio da bomba seringa, por meio da injeção de CO_2 na parte traseira da célula, ou seja, movimentando o pistão de forma a diminuir o volume útil da célula, aumentando a pressão do sistema até que o mesmo se encontre todo em uma única fase. Tipicamente, a célula de equilíbrio é carregada com uma quantidade suficiente de mistura CO_2 /hidrocarboneto de modo que o volume ocupado da célula em condição monofásica seja de (12 a 15) mL. O sistema é aquecido com o auxílio de uma fita de aquecimento até a temperatura de interesse, então a célula de equilíbrio é despressurizada e pressurizada algumas vezes de forma a remover fluido não misturado dos tubos do sistema de injeção de CO_2 e de medida de pressão para o interior da célula de equilíbrio. Este procedimento é realizado para garantir que o fluido dentro da célula esteja completamente misturado (JENNINGS; SCHUCKER, 1996).

A célula de equilíbrio é então deixada em repouso na temperatura desejada em condições monofásicas por 15 minutos. Devido ao fato de a mistura dentro da célula

apresentar um volume pequeno, ser continuamente agitada com o auxílio de um agitador magnético e de não haver recirculação das fases em equilíbrio no método sintético empregado, este tempo é mais do que suficiente para garantir que o equilíbrio foi atingido. A pressão é então lentamente reduzida, com o auxílio da bomba seringa, até que o surgimento de uma fase incipiente seja visualmente detectado, com observação cuidadosa para garantir que a fase incipiente não saiu dos tubos que conectam a célula ao sistema de injeção de CO₂ e de medida de pressão (JENNINGS; SCHUCKER, 1996; ROCHA et al., 2013). As incertezas experimentais das medidas de equilíbrio de fases estão discutidas de forma detalhada no Apêndice 5, seção 2.3.

4.2.2 Método para a medida da velocidade do som em líquidos

Nascimento et al. (2015) apresentou uma metodologia experimental para a medida da velocidade do som em hidrocarbonetos líquidos. O aparato baseado no método estático sintético inicialmente projetado por Mehl et al. (2011) para a obtenção de dados de equilíbrio de fases pelas técnicas visual e acústica, simultaneamente, foi adaptado para a medida do tempo que um sinal ultrassônico leva para atravessar o sistema em análise (tempo de voo). Segundo Labes et al. (1994), para fluidos em que existe um alto grau de atenuação do sinal ultrassônico, apenas o primeiro sinal captado é suficientemente preciso para ser analisado. Nestes casos a técnica do tempo de voo mostra-se mais adequada que a técnica do pulso-eco. A célula de equilíbrio apresenta paredes planas, com separação fixa e conhecida, que permitem a fixação de transdutores de ultrassom sem contato direto com o meio, permitindo a coleta de dados em altas pressões (DARIDON; LAGRABETTE; LAGOURETTE, 1998; GONZÁLEZ-SALGADO et al., 2006). O aparato experimental foi apresentado de forma detalhada por Mehl et al. (2011), Nascimento et al. (2015). Os experimentos foram realizados nos laboratórios do Grupo de Integração de Processos Químicos (GIPQ), sediado na Escola de Química (EQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), sob coordenação do Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

Os dados de velocidade do som foram obtidos utilizando a técnica do tempo de voo com os pulsos ultrassônicos de curta duração sendo gerados a uma frequência de 4 MHz em intervalos de 2 ms. Medidas da velocidade ultrassônica são de interesse do ponto de vista termodinâmico quando coincidem perfeitamente com a velocidade do som (DARIDON;

LAGOURETTE; LABES, 1996). Para os hidrocarbonetos avaliados no presente estudo, esta condição é satisfeita visto que estes não apresentam efeitos dispersivos no domínio de frequência avaliado (LAMB, 1965; YE et al., 1992a). Água destilada foi utilizada para calibrar o aparato. A distância entre as paredes da célula de ultrassom foi medida na temperatura de 298,2 K e o tempo de atraso entre um sinal ultrassônico emitido e recebido foi determinado como função da temperatura e pressão para reproduzir a velocidade do som na água (NASCIMENTO et al., 2015).

- Procedimento experimental para medida da velocidade do som em líquidos

As misturas foram preparadas pesando-se uma massa desejada de cada hidrocarboneto puro em balança analítica (Mettler Toledo AR2140) com precisão de $1 \cdot 10^{-7}$ kg. A mistura de interesse é então transferida para dentro da célula de equilíbrio com o auxílio de um funil. A célula de equilíbrio é fechada, uma fita de aquecimento é enrolada ao redor da célula e vácuo primário (com o auxílio de uma bomba de vácuo de laboratório padrão) é realizado rapidamente no meio para minimizar o ar presente inicialmente no sistema.

O sistema é aquecido com o auxílio de uma fita de aquecimento até a temperatura de interesse e pressurizado até a pressão de estudo com o auxílio de uma bomba seringa (Teledyne ISCO 260D), por meio da injeção de CO_2 na parte traseira da célula, ou seja, movimentando o pistão de forma a diminuir o volume útil da célula, aumentando a pressão do sistema. A mistura é mantida continuamente agitada, com o auxílio de um agitador magnético, para garantir que o fluido dentro da célula esteja completamente misturado.

Dois transdutores de ultrassom são conectados externamente à célula de equilíbrio de tal forma que fiquem alinhados face a face. Um pulso ultrassônico é enviado para o meio pelo transdutor ultrassônico emissor, captado pelo transdutor receptor e analisado em osciloscópio digital. Os dados captados pelo osciloscópio são transferidos para um computador e comparados aos dados obtidos na calibração com água, revelando o tempo de voo do pulso ultrassônico no meio. Como a distância entre os transdutores de ultrassom é fixa e conhecida, a velocidade do som do sistema na temperatura e pressão avaliada é determinada pelo razão entre a distância percorrida pelo sinal ultrassônico e o tempo de voo. As incertezas experimentais das medidas de velocidade do som estão discutidas de forma detalhada no Apêndice 1, seção 2.1.

4.2.3 Método para cálculo da velocidade do som a partir de equações de estado

O fator de compressibilidade (Z) é calculado a partir de sua definição (equação 73):

$$Z = 1 + \frac{\rho}{RT} \left(\frac{\partial A^R}{\partial \rho} \right)_{T, \bar{x}} = \frac{P}{\rho RT} \quad (73)$$

sendo ρ a massa específica molar, x a fração molar e P a pressão.

A relação entre as propriedades calculadas com a equação de estado e a velocidade do som (c) é apresentada nas equações (74)–(77):

$$c = \left[\rho M \left(k_T - \frac{\alpha^2 T}{\rho C_P} \right) \right]^{-0,5} \quad (74)$$

com

$$k_T = \frac{1}{\rho RT} \left[Z + \rho \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{T, \bar{x}} \right]^{-1} \quad (75)$$

$$\alpha = \rho k_T R \left[Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho, \bar{x}} \right] \quad (76)$$

$$C_P = C_P^{gi} - T \left(\frac{\partial^2 A^R}{\partial T^2} \right)_{\rho, \bar{x}} + \frac{\alpha^2 T}{\rho k_T} - R \quad (77)$$

onde M é a massa molar e o sobrescrito gi representa gás ideal. A capacidade calorífica molar de gás ideal (C_P^{gi}) das substâncias puras foi obtida da literatura (ROWLEY et al., 2000). Para a equação de estado PFP foram utilizados na equação (74) valores experimentais de capacidade calorífica (NASCIMENTO et al., 2015), uma vez que o modelo PFP não recupera a equação de estado do gás ideal.

4.2.4 Método para cálculo do equilíbrio de fases a partir de equações de estado

4.2.4.1 Cálculo do equilíbrio líquido-vapor

A condição de equilíbrio líquido-vapor pode ser expressa pela equação (78):

$$\hat{f}_i^L(P, T, x_i) = \hat{f}_i^V(P, T, y_i) \quad (78)$$

onde x_i e y_i são as frações molares do componente i nas fases líquida (L) e vapor (V), respectivamente, P é a pressão, T a temperatura e \hat{f}_i é a fugacidade do componente i em cada fase que pode ser expressa pelas equações (79) e (80):

$$\hat{f}_i^L(P, T, x_i) = x_i \hat{\phi}_i^L P \quad (79)$$

$$\hat{f}_i^V(P, T, y_i) = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (80)$$

sendo $\hat{\phi}_i$ o coeficiente de fugacidade expresso pela equação (81), onde R é a constante dos gases, n_i é o número de mols do componente i na mistura e Z é o fator de compressibilidade.

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\mu_i^R}{RT} - \ln Z ; \mu_i^R = \left(\frac{\partial n A^R}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} \quad (81)$$

A abordagem ϕ - ϕ foi utilizada neste trabalho para representar o equilíbrio de fases, sendo apresentada na equação (82):

$$x_i \hat{\phi}_i^L = y_i \hat{\phi}_i^V \quad (82)$$

Calculados os coeficientes de fugacidade do componente i nas fases em equilíbrio, a razão entre os mesmos, para cada componente, é dada pela equação (83):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad (83)$$

sendo K_i o coeficiente de distribuição ou constante de equilíbrio do componente i .

A pressão em que um líquido de composição conhecida forma a primeira bolha (ponto de bolha) é encontrada pela equação (84) (WALAS, 1985):

$$PB(P) = \sum_{i=1}^{n_c} K_i x_i - 1 = 0 \quad (84)$$

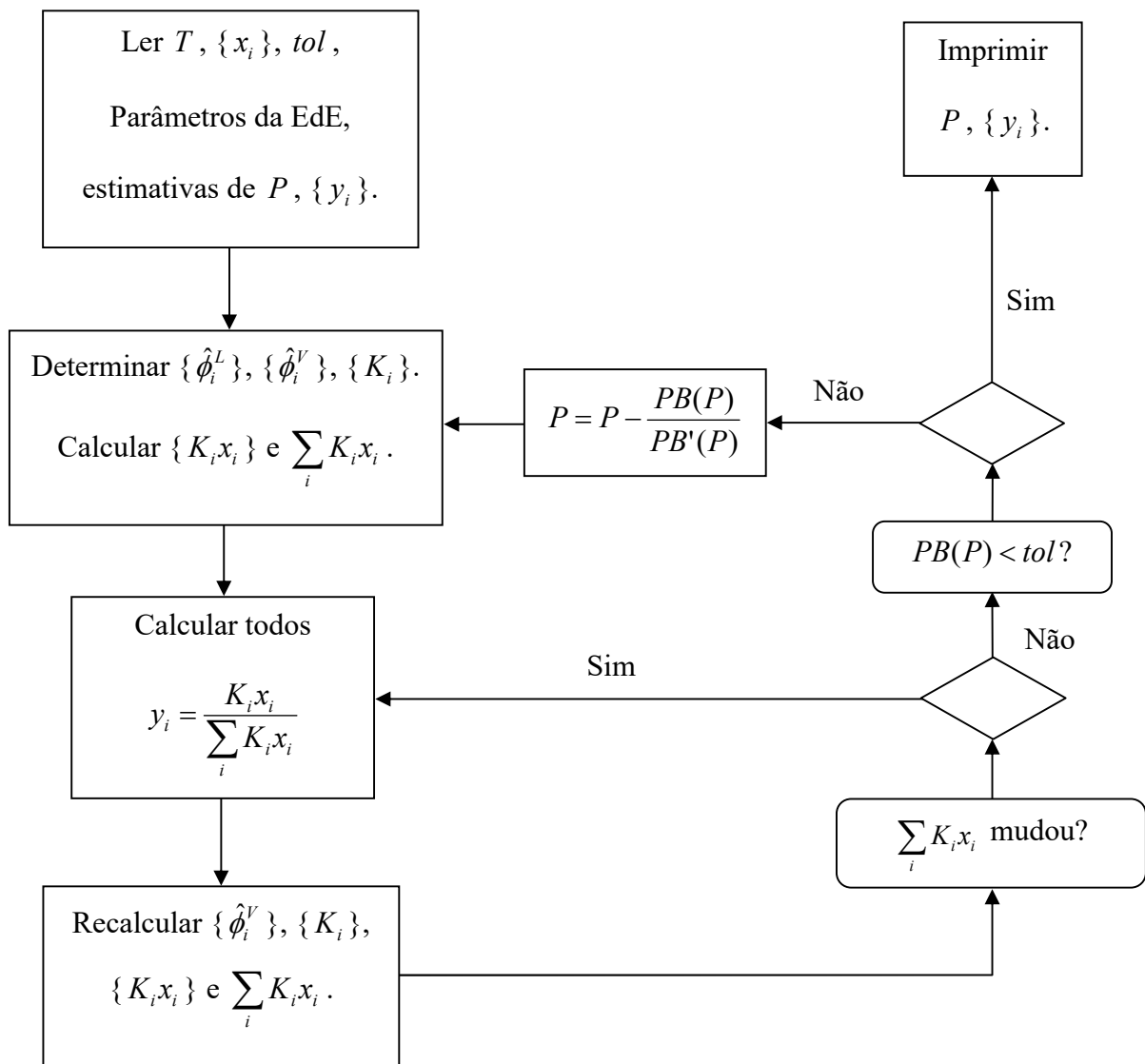
onde K_i é uma função conhecida da pressão. A equação (84) poder ser resolvida pelo método Newton-Raphson (WALAS, 1985).

De forma análoga, a pressão em que um gás de composição conhecida forma a primeira gota de condensado é encontrada pela equação (85) (WALAS, 1985):

$$PO(P) = \sum_{i=1}^{n_c} y_i / K_i - 1 = 0 \quad (85)$$

O cálculo da pressão de bolha (PB) foi realizado tomando-se como base o algoritmo proposto por Smith, Van Ness e Abbott (2007) e apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Diagrama de blocos para o cálculo da pressão de bolha.



Fonte: Smith, Van Ness e Abbott (2007), adaptado.

O cálculo da pressão de orvalho (PO) foi realizado de maneira análoga ao da Figura 3, fazendo-se as modificações necessárias.

4.2.4.2 Cálculo do equilíbrio líquido-líquido

De modo análogo ao equilíbrio líquido-vapor, a condição de equilíbrio líquido-líquido pode ser definida pela equação (86):

$$\hat{f}_i^\alpha(P, T, x_i^\alpha) = \hat{f}_i^\beta(P, T, x_i^\beta) \quad (86)$$

onde x_i^α e x_i^β são as frações molares do componente i nas fases líquidas α e β .

O coeficiente de distribuição ou constante de equilíbrio do componente i é definido de forma análoga ao equilíbrio líquido-vapor (equação 87).

$$K_i = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \frac{\hat{\phi}_i^\beta}{\hat{\phi}_i^\alpha} \quad (87)$$

Segundo Walas (1985), o equilíbrio líquido-líquido pode ser resolvido por meio de um cálculo de *flash* à pressão e temperatura fixas e composição global conhecida. Para tanto, define-se o parâmetro ν como a razão entre a massa presente da fase mais leve pela massa total do sistema. Por meio de balanço material e de equilíbrio é possível chegar à equação de Rachford-Rice (equação 88), que representa a condição de equilíbrio do *flash*:

$$FLL(\nu) = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + \nu(K_i - 1)} = 0 \quad (88)$$

sendo z_i a fração molar global do componente i .

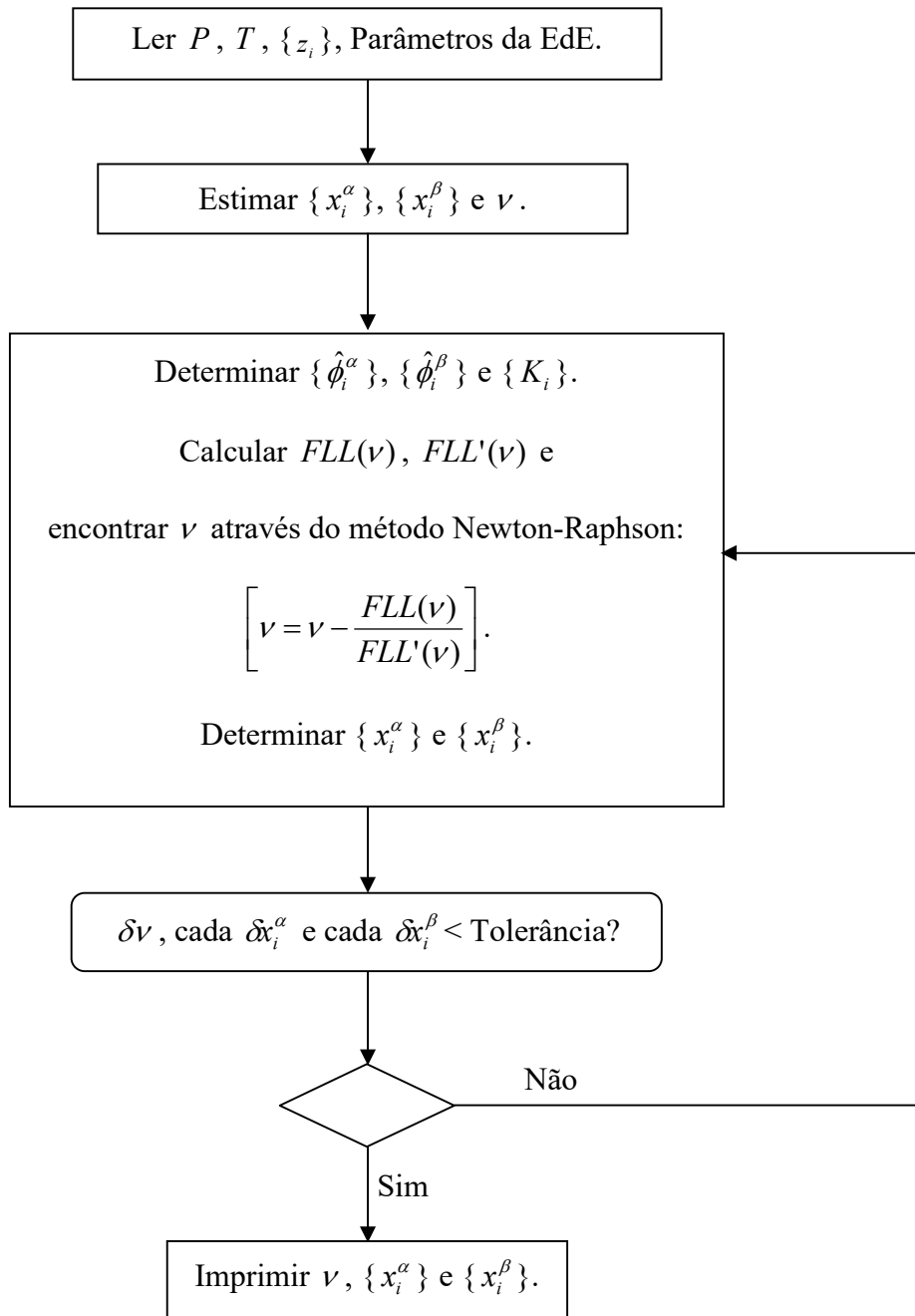
A etapa inicial na solução de um problema tipo *flash* é achar o valor de ν que satisfaça essa equação. Com o valor de ν encontrado, a composição das fases pode ser determinada pelas equações (89) e (90).

$$x_i^\beta = \frac{z_i}{1 + \nu(K_i - 1)} \quad (89)$$

$$x_i^\alpha = K_i x_i^\beta \quad (90)$$

O cálculo de *flash* foi realizado tomando-se como base o algoritmo proposto por Smith, Van Ness e Abbott (2007), apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Diagrama de blocos para o cálculo do *flash* líquido-líquido.

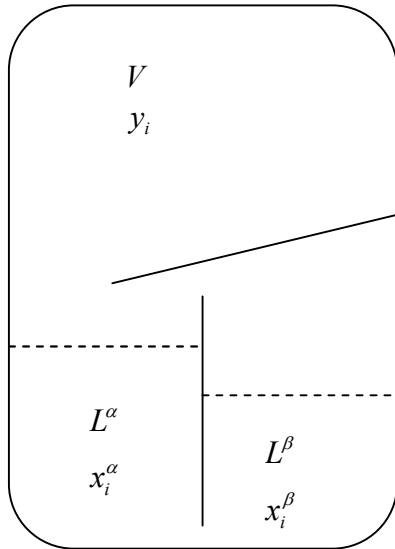


Fonte: Smith, Van Ness e Abbott (2007), adaptado.

4.2.4.3 Cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor

Segundo Walas (1985) o cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor pode ser resolvido pela abordagem do *flash* trifásico, apresentado na Figura 5. Considerando pressão e temperatura constante, definem-se as equações de balanço material global (equações 91–95):

Figura 5 - Nomenclatura para o *flash* trifásico.



$$F = V + L^\alpha + L^\beta \quad (91)$$

$$v = V/F \quad (92)$$

$$\gamma = L^\alpha / (L^\alpha + L^\beta) \quad (93)$$

$$L^\alpha = (1-v)\gamma F \quad (94)$$

$$L^\beta = (1-v)(1-\gamma)F \quad (95)$$

Fonte: Walas (1985), adaptado.

Do equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio líquido-vapor têm-se as equações (96)–(98):

$$x_i^\alpha \hat{\phi}_i^\alpha = \hat{\phi}_i^\beta x_i^\beta \quad (96)$$

$$y_i = \frac{\hat{\phi}_i^\alpha}{\hat{\phi}_i^\gamma} x_i^\alpha = K_i^\alpha x_i^\alpha \quad (97)$$

$$y_i = \frac{\hat{\phi}_i^\beta}{\hat{\phi}_i^\gamma} x_i^\beta = K_i^\beta x_i^\beta \quad (98)$$

As composições das fases líquidas em equilíbrio podem ser encontradas pelas equações (99) e (100).

$$x_i^\alpha = \frac{z_i}{vK_i^\alpha + (1-v)[\gamma + (1-\gamma)K_i^\alpha / K_i^\beta]} \quad (99)$$

$$x_i^\beta = \frac{z_i}{vK_i^\beta + (1-v)[\gamma K_i^\beta / K_i^\alpha + 1 - \gamma]} \quad (100)$$

Substituindo-se estas expressões nas equações (101) e (102) é possível chegar às equações (103) e (104), que representam a condição de equilíbrio do *flash* trifásico:

$$\sum_{i=1}^{n_c} y_i - \sum_{i=1}^{n_c} x_i^\alpha = 0 \quad (101)$$

$$\sum_{i=1}^{n_c} y_i - \sum_{i=1}^{n_c} x_i^\beta = 0 \quad (102)$$

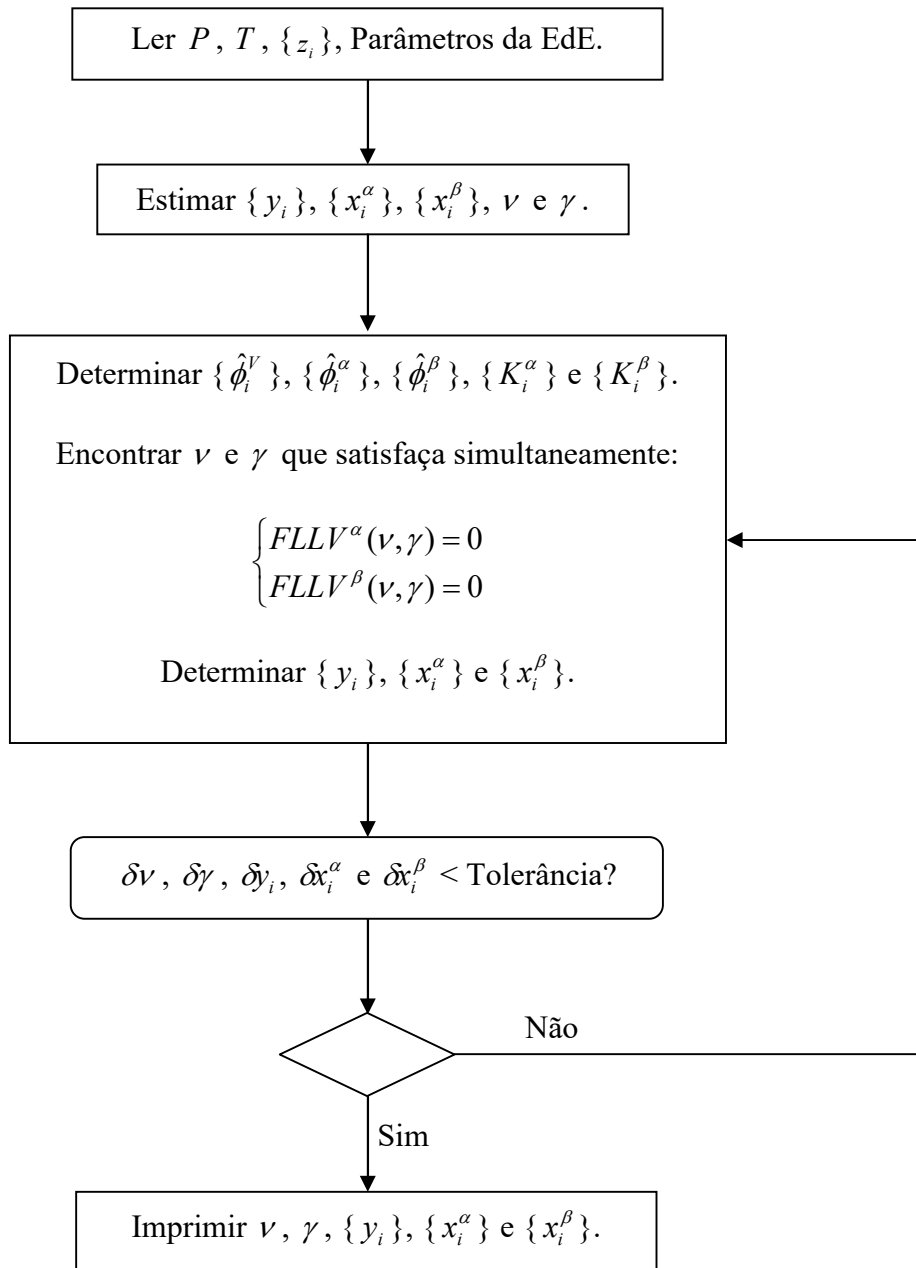
$$FLLV^\alpha(\nu, \gamma) = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{(K_i^\alpha - 1)z_i}{\nu K_i^\alpha + (1 - \nu)[\gamma + (1 - \gamma)K_i^\alpha / K_i^\beta]} = 0 \quad (103)$$

$$FLLV^\beta(\nu, \gamma) = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{(K_i^\beta - 1)z_i}{\nu K_i^\beta + (1 - \nu)[\gamma K_i^\beta / K_i^\alpha + 1 - \gamma]} = 0 \quad (104)$$

A etapa inicial da solução de um problema do tipo *flash* trifásico é achar o valor de ν e γ que satisfaça simultaneamente as equações (103) e (104). Com os valores de ν e γ encontrados, a composição das fases pode ser determinada pelas equações (98)–(100).

O *flash* trifásico foi calculado tomando-se como base o algoritmo proposto por Smith, Van Ness e Abbott (2007) e apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama de blocos para cálculo do *flash* trifásico.



Fonte: Smith, Van Ness e Abbott (2007), adaptado.

Para um sistema binário, em uma dada temperatura, a pressão e composições em que se observa a existência de equilíbrio trifásico, podem ser determinadas pela resolução simultânea das equações (105)–(108):

$$x_1^\alpha \hat{\phi}_1^\alpha - x_1^\beta \hat{\phi}_1^\beta = 0 \quad (105)$$

$$x_2^\alpha \hat{\phi}_2^\alpha - x_2^\beta \hat{\phi}_2^\beta = 0 \quad (106)$$

$$x_1^\alpha \hat{\phi}_1^\alpha - y_1 \hat{\phi}_1^V = 0 \quad (107)$$

$$x_2^\alpha \hat{\phi}_2^\alpha - y_2 \hat{\phi}_2^V = 0 \quad (108)$$

4.2.5 Método para a estimação dos parâmetros característicos dos componentes puros e de interação binária das equações de estado

Ao longo desta tese de doutorado diferentes funções objetivo (OF) foram utilizadas no ajuste dos parâmetros característicos dos componentes puros e de interação binária das equações de estado avaliadas. Nas seções 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5, voltadas para a avaliação de equações de estado para o cálculo da massa específica e velocidade do som em hidrocarbonetos puros e misturas, foi utilizada a função objetivo de mínimos quadrados ponderados, apresentada na equação (109):

$$OF = \sum_{k=1}^{n_p} \left(\frac{\rho_k^{calc} - \rho_k^{exp}}{\delta\rho} \right)^2 + \left(\frac{c_k^{calc} - c_k^{exp}}{\delta c} \right)^2 \quad (109)$$

sendo ρ a massa específica, c a velocidade do som, k indica um ponto experimental e n_p indica o número de pontos experimentais. Os sobrescritos *calc* e *exp* representam calculado e experimental, respectivamente; $\delta\rho$ e δc são as incertezas experimentais em massa específica e velocidade do som, respectivamente.

Nas seções 5.6, 5.8, 5.9 e 5.10, voltadas para a avaliação de equações de estado no cálculo de pressões de equilíbrio de misturas, foi utilizado o método dos mínimos quadrados (equação 110):

$$OF = \sum_{k=1}^{n_p} (P_k^{calc} - P_k^{exp})^2 \quad (110)$$

sendo P a pressão de equilíbrio.

Na seção 5.7 e 5.9, voltadas para a avaliação da equação de estado SAFT-VR Mie e modificações em representar simultaneamente dados de massa específica condensada (ρ), velocidade do som condensada (c), massa específica saturada (ρ_{sat}) e pressão de saturação

(P_{sat}) de substâncias puras, foi utilizada a função objetivo de mínimos quadrados relativos (equações 111–115):

$$OF = OF_1 + OF_2 + OF_3 + OF_4 \quad (111)$$

$$OF_1 = \frac{1}{N_\rho} \sum_{i=1}^{N_\rho} \left[\frac{\rho_i^{exp} - \rho_i^{calc}}{\rho_i^{exp}} \right]^2 \quad (112)$$

$$OF_2 = \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} \left[\frac{c_i^{exp} - c_i^{calc}}{c_i^{exp}} \right]^2 \quad (113)$$

$$OF_3 = \frac{1}{N_{\rho_{sat}}} \sum_{i=1}^{N_{\rho_{sat}}} \left[\frac{\rho_{sat,i}^{exp} - \rho_{sat,i}^{calc}}{\rho_{sat,i}^{exp}} \right]^2 \quad (114)$$

$$OF_4 = \frac{1}{N_{P_{sat}}} \sum_{i=1}^{N_{P_{sat}}} \left[\frac{P_{sat,i}^{exp} - P_{sat,i}^{calc}}{P_{sat,i}^{exp}} \right]^2 \quad (115)$$

onde N_y é o número de dados experimentais de uma dada propriedade Y .

Para todos os casos estudados, o método Nelder-Mead simplex (LAGARIAS et al., 1998) foi utilizado na minimização das funções objetivo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados resultados experimentais e de modelagem obtidos na presente tese de doutorado. Nas seções 5.1, 5.2 e 5.3 são apresentados resultados de medidas experimentais de massa específica dos hidrocarbonetos puros tetralina, decalina, n-decano, n-hexadecano e de misturas envolvendo estes compostos na pressão atmosférica. Resultados de velocidade do som reportados por Nascimento (2012) e obtidos no presente estudo em pressões elevadas, para estes mesmos sistemas, foram utilizados para o cálculo da massa específica nas mesmas condições de pressão dos dados de velocidade do som. Os dados experimentais foram correlacionados com as equações de estado PFP, PHCT e PC-SAFT, com o objetivo de se melhor entender a capacidade destes modelos em representar simultaneamente dados de velocidade do som e massa específica de hidrocarbonetos puros e misturas de hidrocarbonetos.

Na seção 5.4 é verificada a capacidade da equação de estado SAFT-VR Mie em representar simultaneamente os dados de massa específica e velocidade do som dos hidrocarbonetos puros tetralina, n-decano e n-hexadecano obtidos no presente estudo. Esta equação é amplamente reportada na literatura como sendo o modelo que melhor correlaciona dados de velocidade do som. A capacidade do modelo de prever a pressão de saturação destes hidrocarbonetos utilizando parâmetros característicos obtidos a partir de dados de fases condensadas monofásicas também é avaliada. Na seção 5.5 é verificada a capacidade da equação de estado SAFT-VR Mie em representar dados de massa específica e velocidade do som das misturas de hidrocarbonetos avaliadas no presente estudo.

Os bons resultados obtidos com a equação de estado SAFT-VR Mie na correlação de dados de massa específica e velocidade do som levam à necessidade de se melhor avaliar a capacidade do modelo em representar dados de equilíbrio de fases de misturas contendo CO_2 /hidrocarbonetos. Com este objetivo, na seção 5.6 dados de equilíbrio de fases das misturas CO_2 /tolueno, CO_2 /n-decano e CO_2 /tolueno/n-decano foram medidos experimentalmente e modelados com a equação de estado SAFT-VR Mie. Devido ao fato da molécula de CO_2 apresentar um elevado momento de quadrupolo, como uma forma de melhorar a correlação dos dados de equilíbrio de fases, na seção 5.7 é avaliada a influência da adição dos termos multipolares de Karakatsani e Economou (2006) da equação de estado

SAFT-VR Mie, para a correlação simultânea de dados de massa específica saturada, pressão de saturação, massa específica condensada e velocidade do som condensada, de moléculas polares puras.

Na seção 5.8 são apresentados resultados experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas CO₂/hexano, CO₂/tetralina e CO₂/n-hexadecano. Os dados experimentais foram modelados com a equação de estado de Peng-Robinson combinada com a regra de mistura quadrática com dois parâmetros de interação binárias. Os resultados experimentais e de modelagem permitiram a identificação dos diferentes tipos de pressões de transição observadas: (i) ponto de bolha, (ii) ponto de orvalho, (iii) *onset* de líquido-líquido e (iv) próxima ao ponto crítico.

A capacidade da equação de estado SAFT-VR Mie, modificada pela introdução dos termos multipolares de Karakatsani e Economou (2006), em representar os dados de equilíbrio de fases é avaliada na seção 5.9. Na seção 5.10, é proposta uma modificação na regra de mistura do termo polar para melhorar a representação dos dados de equilíbrio de fases. Na seção 5.11 é apresentada uma breve conclusão sobre a capacidade das equações de estado SAFT-VR Mie e modificações em representar dados de equilíbrio de fases. Por fim, na seção 5.12 são apresentados resultados preliminares de um estudo da velocidade do som no sistema CO₂/n-hexadecano.

5.1 Medida experimental da velocidade do som e massa específica em altas pressões dos sistemas (tetralina + n-decano) e (tetralina + n-hexadecano): Modelagem termodinâmica com a equação de estado PFP

Com o intuito de se melhor estudar a capacidade da equação de estado PFP em representar dados de velocidade do som e massa específica de hidrocarbonetos em altas pressões, foram determinadas experimentalmente as massas específicas dos hidrocarbonetos puros tetralina, n-decano e n-hexadecano e das misturas binárias (tetralina + n-decano) e (tetralina + n-hexadecano) à pressão atmosférica e temperaturas de (313,15 a 333,15) K utilizando um densímetro digital (Anton Paar DMA 4500). As velocidades do som destes mesmos sistemas foram avaliadas experimentalmente nas pressões de (0,1 a 25) MPa e temperaturas de (313,15 a 333,15) K por Nascimento (2012), seguindo o procedimento apresentado no Capítulo 4, seção 4.2.2. Com base na metodologia apresentada no Capítulo 1,

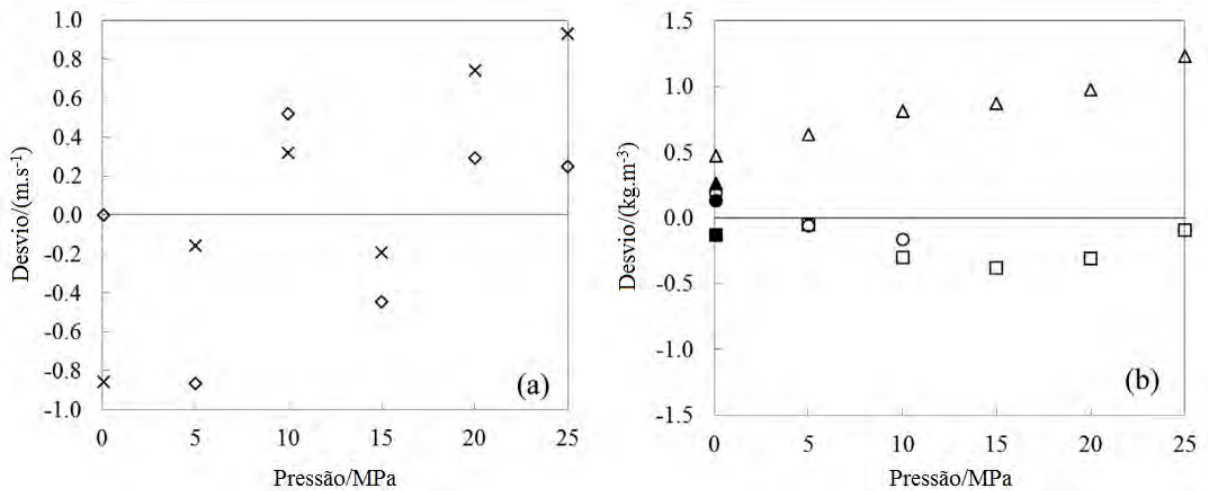
seção 1.3, foi possível determinar a massa específica dos sistemas avaliados nas mesmas pressões e temperaturas dos dados de velocidade do som. A modelagem termodinâmica foi realizada utilizando a equação de estado PFP seguindo o procedimento apresentado nos Capítulos 3 (seção 3.1.2) e 4 (seções 4.2.3 e 4.2.5). Os resultados obtidos foram publicados por Nascimento et al. (2015) em formato de artigo científico no periódico “*The Journal of Chemical Thermodynamics*” com o título “*Experimental high pressure speed of sound and density of (tetralin + n-decane) and (tetralin + n-hexadecane) systems and thermodynamic modeling*”, disponível no Apêndice 1. Os principais resultados são apresentados de forma resumida a seguir.

O aparato experimental para medida da velocidade do som foi validado reproduzindo-se dados disponíveis na literatura para o n-hexadecano; a metodologia de cálculo da massa específica em altas pressões a partir de dados de velocidade do som foi validada reproduzindo-se dados de massa específica para o n-hexadecano. Os desvios calculados entre os dados experimentais do presente estudo e disponíveis na literatura são apresentados na Figura 7. Os desvios encontrados de velocidade do som são menores que a incerteza expandida ($1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Os desvios de massa específica são maiores que a incerteza expandida ($0,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), porém os resultados de massa específica obtidos na presente tese estão dentro da faixa dos dados reportados na literatura para a isoterma avaliada. Cabe ressaltar que os dados de massa específica do presente estudo estão em concordância com os dados de Amorim et al. (2007) dentro das incertezas experimentais reportadas aqui e por estes autores. As incertezas experimentais das medidas de velocidade do som e massa específica estão discutidas de forma detalhada no Apêndice 1, seção 2.1.

Os dados experimentais de massa específica e velocidade do som foram utilizados para estimar os parâmetros característicos e de interação binária do modelo PFP (P^* , V^* , T^* e X_{12}). Os resultados experimentais e calculados do n-decano para estas propriedades são apresentados na Figura 8. Como a equação de estado de PFP não recupera a equação de estado do gás ideal, os dados experimentais de capacidade calorífica foram utilizados no cálculo da velocidade do som. O modelo PFP correlacionou bem os dados de massa específica, com desvios próximos à incerteza experimental dos dados. Já para a velocidade do som, os desvios encontrados foram uma ordem de grandeza maior que a incerteza experimental, devido principalmente ao fato do modelo falhar em representar a dependência desta propriedade com a pressão. Os desvios obtidos entre os resultados calculados e medidos

de velocidade do som e massa específica estão discutidos de forma detalhada no Apêndice 1, seção 4.

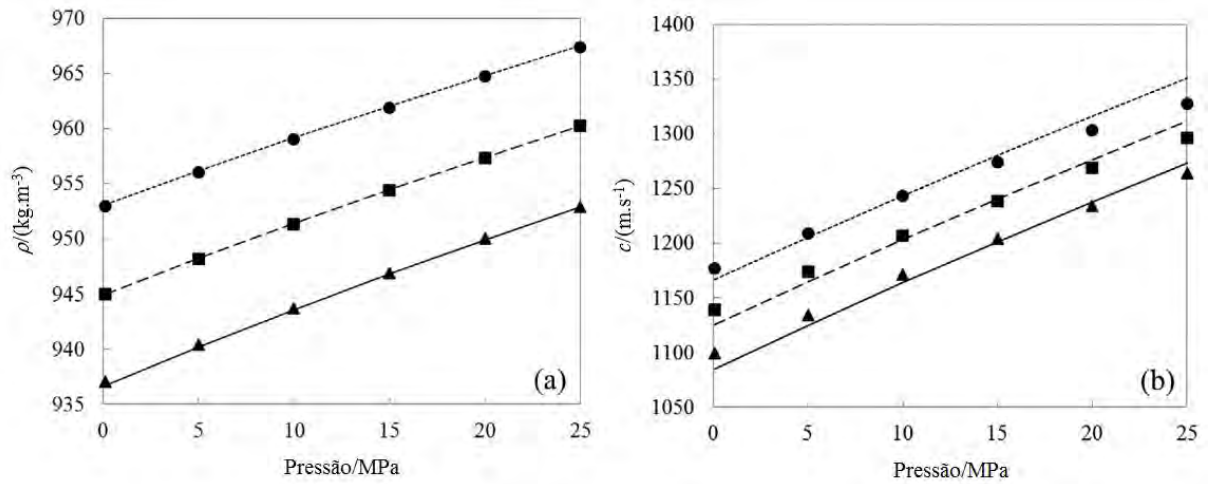
Figura 7 - Desvios entre dados de massa específica e velocidade do som medidos experimentalmente e disponíveis na literatura para o n-hexadecano.



Legenda: Desvios entre: (a) dados de velocidade do som do presente estudo e Ye et al. (1990) em \diamond , $T = 313,15$ K; \times , $T = 333,15$ K; (b) dados de massa específica do presente estudo em $T = 333,15$ K e \triangle , Chang, Lee e Lin (1998); \square , interpolado de Amorim et al. (2007); \circ , Banipal, Garg e Ahluwalia (1991); \blacktriangle , Paredes et al. (2011); \blacksquare , Outcalt, Laesecke e Fortin (2010); \bullet , Bolotnikov et al. (2005).

Fonte: Nascimento et al. (2015), adaptado.

Figura 8 - Massa específica da tetralina e velocidade do som do n-decano.



Legenda: (a) Massa específica, ρ /(kg·m⁻³), da tetralina e (b) velocidade do som, c /(m·s⁻¹), do n-decano, em ●, $T = 313,15$ K; ■, $T = 323,15$ K; ▲, $T = 333,15$ K. Linhas foram calculadas com o modelo PFP.

Fonte: Nascimento et al. (2015), adaptado.

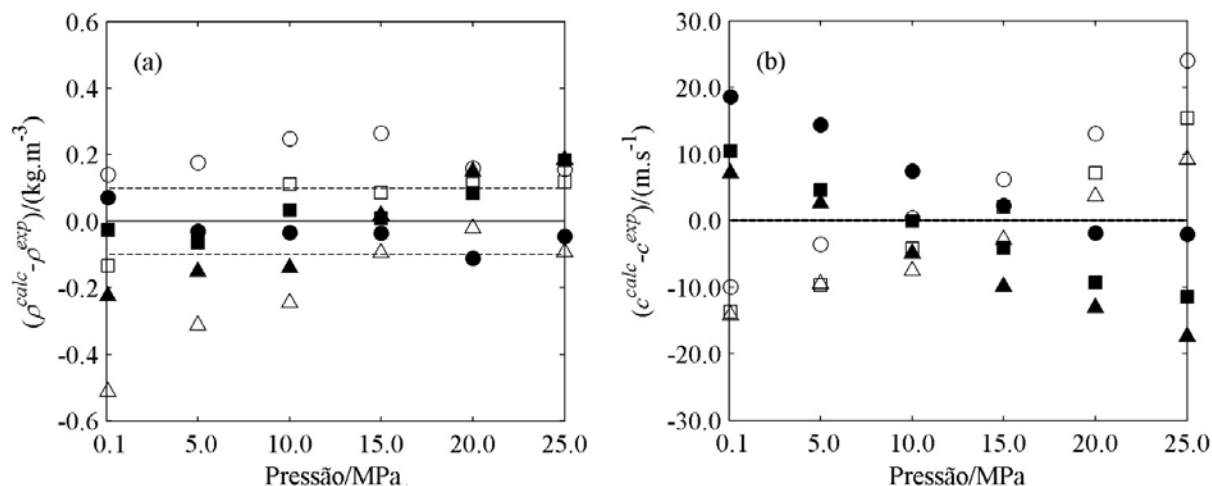
5.2 Medida experimental da velocidade do som e massa específica em altas pressões dos sistemas (decalina + n-decano) e (decalina + n-hexadecano): Modelagem termodinâmica com a equação de estado PHCT

Continuando a discussão sobre modelos capazes de correlacionar a velocidade do som e massa específica com desvios compatíveis com a incerteza dos dados, no presente estudo foi avaliada a capacidade da equação de estado de PHCT em representar dados de velocidade do som e massa específica de hidrocarbonetos em altas pressões. Segundo Prausnitz, Lichtenthaler e De Azevedo (1999) este modelo recupera a equação de estado do gás ideal em pressões baixas, podendo então ser utilizado para representar dados de equilíbrio de fases; para fases condensadas o modelo PHCT é essencialmente idêntico à equação PFP. Desta forma este modelo se encaixa no objetivo desta tese de doutorado, o de encontrar uma equação de estado que consiga representar simultaneamente, com os menores desvios, propriedades termodinâmicas de misturas condensadas monofásicas (massa específica e velocidade do som) e de misturas saturadas (massa específica e equilíbrio de fases).

Para tanto, foram determinadas experimentalmente massas específicas da decalina e das misturas binárias (decalina + n-decano), (decalina + n-hexadecano) e (n-decano + n-hexadecano) à pressão atmosférica e temperaturas de (313,15 a 333,15) K utilizando um densímetro digital (Anton Paar DMA 4500). As velocidades do som destes mesmos sistemas foram avaliadas experimentalmente nas pressões de (0,1 a 25) MPa e temperaturas de (313,15 a 333,15) K por Nascimento (2012) seguindo a metodologia apresentada no Capítulo 4, seção 4.2.2. Com base no procedimento apresentado no Capítulo 1, seção 1.3, foi possível determinar a massa específica dos sistemas avaliados nas mesmas pressões e temperaturas dos dados de velocidade do som. A modelagem termodinâmica foi realizada utilizando a equação de estado PHCT seguindo o procedimento apresentado nos Capítulos 3 (seção 3.1.3) e 4 (seções 4.2.3 e 4.2.5). Os resultados obtidos foram publicados por Nascimento et al. (2016) em formato de artigo científico no periódico “*The Journal of Chemical Thermodynamics*” com o título “*High pressure speed of sound and density of (decalin + n-decane) and (decalin + n-hexadecane) systems and thermodynamic modeling with PHCT equation of state*”, disponível no Apêndice 2. Os principais resultados são apresentados de forma resumida a seguir.

Os dados experimentais de massa específica e velocidade do som foram utilizados para estimar os parâmetros característicos e de interação binária do modelo PHCT (C , v° , $\epsilon q/k$ e k_{ij}). Os desvios encontrados entre as propriedades calculadas com o modelo PHCT e medidas experimentalmente para o n-decano são apresentados na Figura 9. Para comparação entre modelos, também são apresentados os desvios obtidos por Nascimento et al. (2015) com o modelo PFP. O modelo PHCT correlacionou bem os dados de massa específica, com desvios próximos à incerteza experimental dos dados e pouco inferiores aos resultados obtidos com o modelo PFP. Já para a velocidade do som, os desvios encontrados foram uma ordem de grandeza maior que a incerteza experimental, devido principalmente ao fato do modelo falhar em representar a dependência desta propriedade com a pressão. Os desvios de velocidade do som para a equação de estado PHCT são positivos em pressões baixas e negativos em pressões mais elevadas, indicando que o modelo superestima o valor da propriedade em pressões baixas e subestima em pressões elevadas. Para o modelo PFP é observado um comportamento invertido, entretanto o desvio médio entre os dois modelos é bem similar. A faixa dos desvios é de (-20 a 30) $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ e desvio médio é de 10 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. As incertezas experimentais das medidas de velocidade do som e massa específica estão discutidas de forma detalhada no Apêndice 2, seção 2.1.

Figura 9 - Desvios entre dados de massa específica e velocidade do som calculados com o modelo PHCT e medidos experimentalmente para o n-decano.

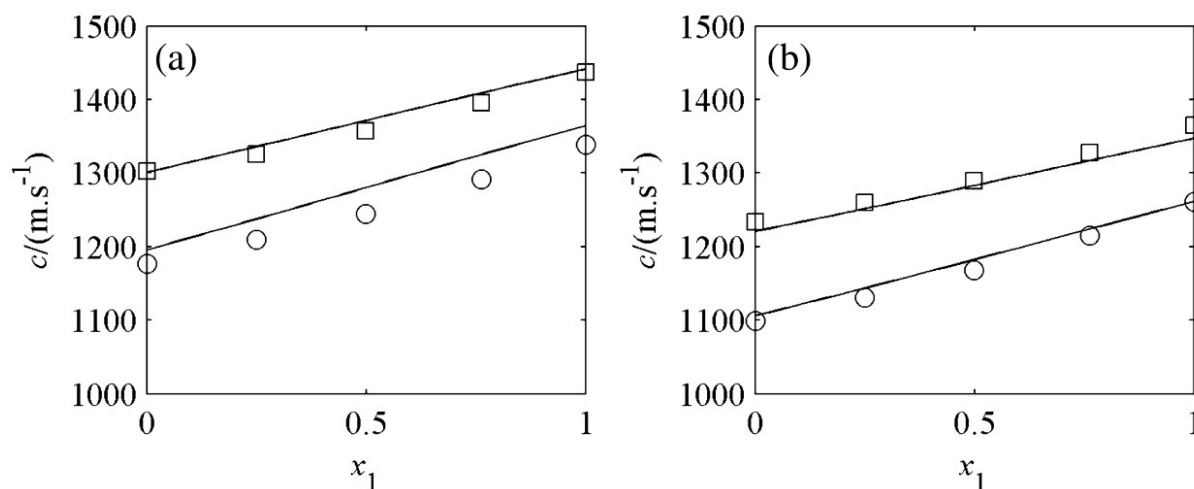


Legenda: Desvios entre: (a) massa específica calculada, ρ^{calc} , e dado experimental, ρ^{exp} ; (b) velocidade do som calculada, c^{calc} , e dado experimental, c^{exp} . Símbolos: PHCT {●, $T = 313,15$ K; ■, $T = 323,15$ K; ▲, $T = 333,15$ K} e PFP {○, $T = 313,15$ K; □, $T = 323,15$ K; △, $T = 333,15$ K}. Linhas: _____, incerteza experimental.

Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 10 são apresentados os resultados de velocidade do som experimentais e calculados com o modelo PHCT para a mistura {decalina(1) + n-decano(2)} em toda a faixa de composição avaliada. Como pode ser observado, o modelo PHCT correlacionou bem o comportamento qualitativo desta propriedade, mas falhou em representar a dependência da velocidade do som com pressão e temperatura, dentro da incerteza dos dados. Os desvios obtidos entre os resultados calculados e medidos de velocidade do som e massa específica estão discutidos de forma detalhada no Apêndice 2, seção 4.

Figura 10 - Efeito da fração molar, x_1 , na velocidade do som, c , para {decalina(1) + n-decano(2)}.



Legenda: (a), $T = 313,15$ K; (b), $T = 333,15$ K. Símbolos: \circ , 0,1 MPa; \square , 25 MPa. Linhas foram calculadas com o modelo PHCT.

Fonte: Nascimento et al. (2016), adaptado.

5.3 Velocidades do som e massas específicas de misturas ternárias e quaternária de tetralina, decalina, n-decano e n-hexadecano: Medida experimental e modelagem termodinâmica com a equação de estado PC-SAFT

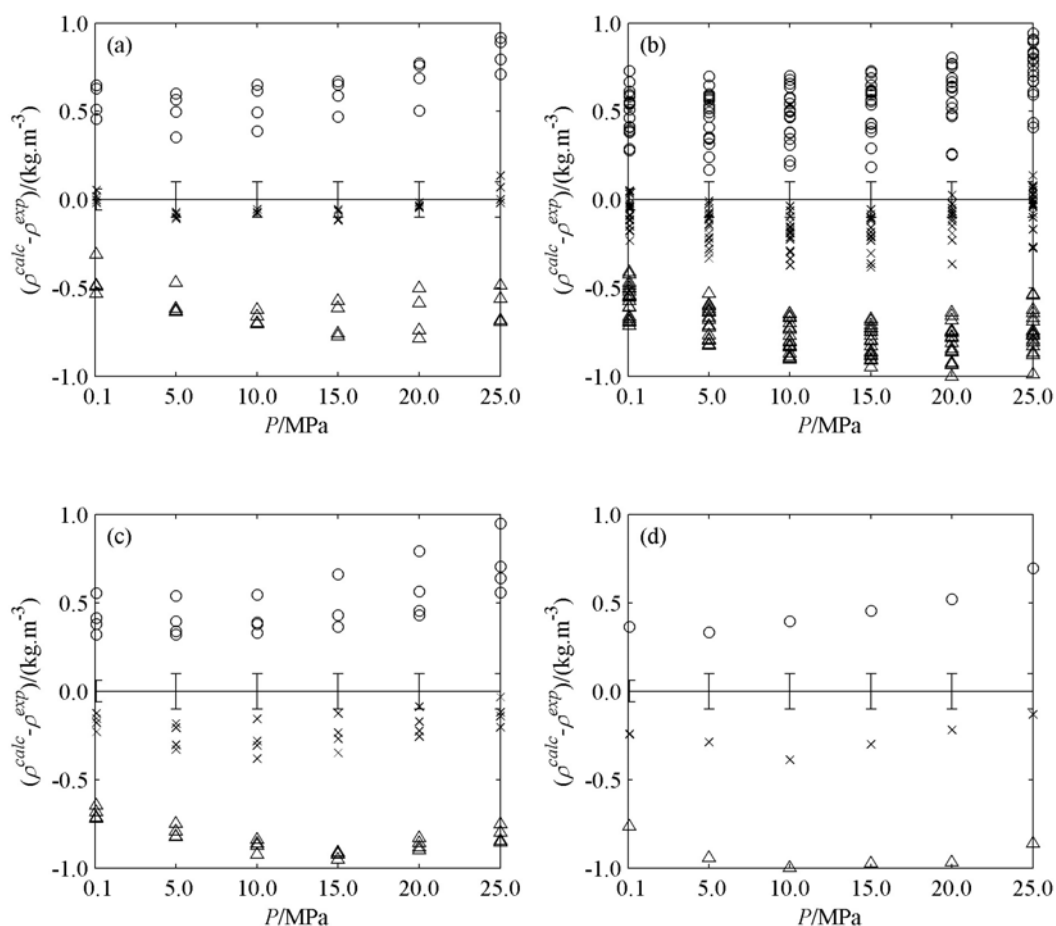
Na termodinâmica as equações de estado são usualmente desenvolvidas para substâncias puras, e adaptadas para cálculos de misturas a partir da utilização de regras de mistura, que comumente fazem uso de um parâmetro de interação binária. Este parâmetro costuma ser estimado a partir de alguma informação experimental da mistura binária. Os parâmetros estimados a partir de dados de sistemas binários são então aplicados nos cálculos de misturas multicomponentes.

Com o objetivo de se verificar a capacidade da equação de estado PC-SAFT de representar dados de misturas multicomponentes a partir de dados de componentes puros e de misturas binárias, foram determinadas as velocidades do som da mistura binária (decalina + tetralina), das misturas ternárias (decalina + tetralina + n-decano), (decalina + tetralina + n-hexadecano), (decalina + n-decano + n-hexadecano), (tetralina + n-decano + n-hexadecano) e da mistura quaternária (decalina + tetralina + n-decano + n-hexadecano) em pressões de (0,1 a

25) MPa e temperaturas de (313,15 a 333,15) K seguindo a metodologia apresentada no Capítulo 4, seção 4.2.2. A massa específica das misturas avaliadas foi determinada experimentalmente à pressão atmosférica e temperaturas de (313,5 a 333,5) K utilizando um densímetro digital (Anton Paar DMA 4500). Com base na metodologia apresentada no Capítulo 1, seção 1.3, foi determinada a massa específica dos sistemas avaliados nas mesmas pressões e temperaturas dos dados de velocidade do som. Os dados experimentais foram correlacionados com a equação de estado PC-SAFT, seguindo o procedimento apresentado nos Capítulos 3 (seção 3.1.4) e 4 (seções 4.2.3 e 4.2.5). Os resultados obtidos foram publicados por Nascimento, Paredes e Pessoa (2016) em formato de artigo científico no periódico “*Journal of Chemical & Engineering Data*” com o título “*Speeds of sound and densities of ternary and quaternary mixtures of tetralin, decalin, n-decane, and n-hexadecane: Experiments and thermodynamic modeling with PC-SAFT equation of state*”, disponível no Apêndice 3. Os principais resultados são apresentados de forma resumida a seguir.

Os dados experimentais de massa específica e velocidade do som obtidos neste trabalho e em Nascimento et al. (2015, 2016) foram utilizados para estimar os parâmetros característicos e de interação binária do modelo PC-SAFT (σ , ε/k , m e k_{ij}). Os desvios encontrados entre as massas específicas calculadas com o modelo PC-SAFT e medidas experimentalmente são apresentados na Figura 11. Os desvios calculados foram maiores que os obtidos com o modelo PHCT. O modelo PC-SAFT falhou em correlacionar os dados de massa específica com desvios compatíveis com a incerteza experimental, devido principalmente ao fato do modelo falhar em representar a dependência desta propriedade com a temperatura. A faixa de desvios para as misturas ternárias e quaternária foi a mesma encontrada para as substâncias puras e misturas binárias, indicando que o modelo é capaz de calcular propriedades de misturas multicomponentes, a partir de dados de componentes puros e misturas binárias, sem deterioração das capacidades do modelo. As incertezas experimentais das medidas de velocidade do som e massa específica estão discutidas de forma detalhada no Apêndice 3, seção 3.4.

Figura 11 - Desvios entre dados calculados de massa específica com o modelo PC-SAFT (ρ^{calc}) e medidos experimentalmente (ρ^{exp}).



Legenda: $T = \{\circ, 313,15 \text{ K}; \times, 323,15 \text{ K}; \triangle, 333,15 \text{ K}\}$; (a) componentes puros {tetralina, decalina, n-decano, n-hexadecano}; (b) misturas binárias; (c) misturas ternárias; (d) mistura quaternária.

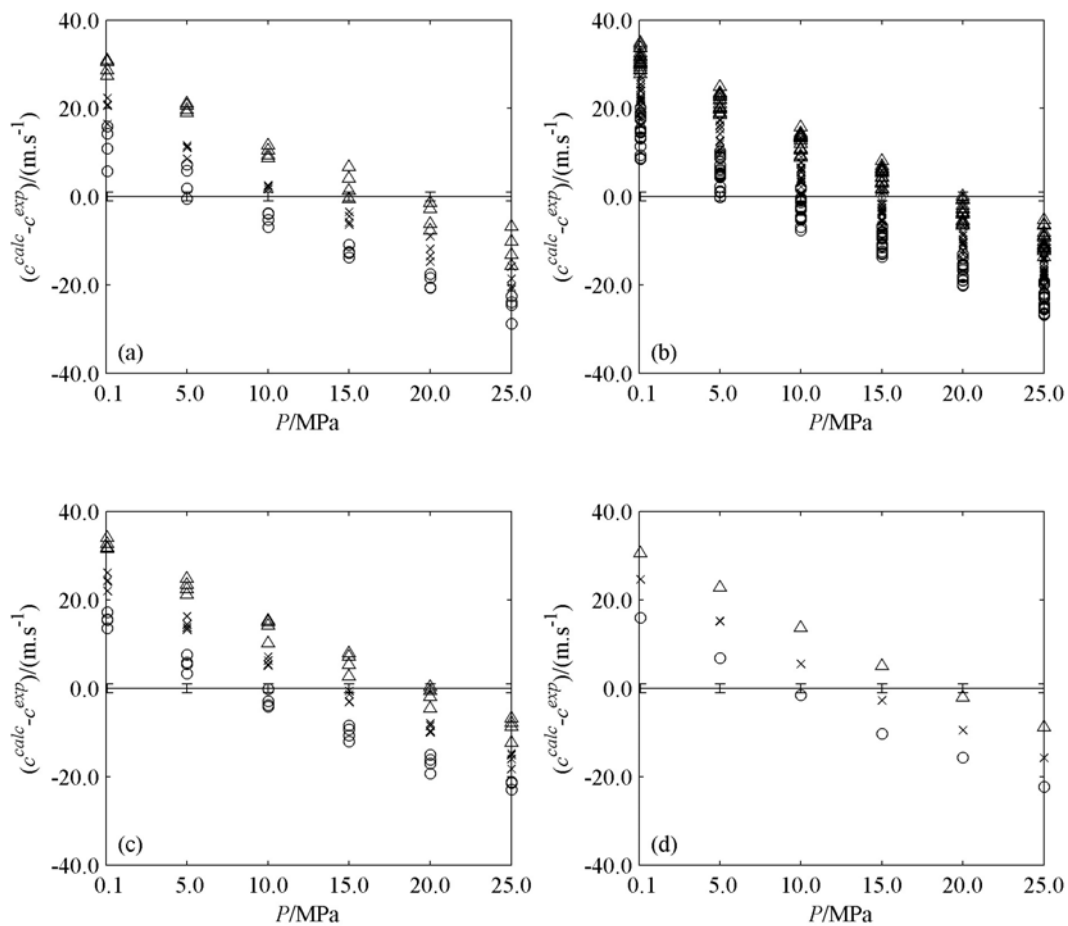
Fonte: Nascimento, Paredes e Pessoa (2016), adaptado.

Os desvios obtidos para a velocidade do som são apresentados na Figura 12. Para a velocidade do som os desvios encontrados também foram pouco superiores aos obtidos com o modelo PHCT, devido principalmente ao fato do modelo falhar em representar a dependência desta propriedade com a pressão. Isso pode ser explicado pelo fato do modelo PC-SAFT ser baseado em esferas rígidas conectadas tangencialmente. Esta consideração faz com que o modelo tenha um volume de exclusão alto, impactando em um fator de compressibilidade

elevado para o termo repulsivo da equação de estado. Apesar de o modelo PHCT não ter sido concebido como um modelo de estrutura molecular, ele pode ser imaginado como um modelo de corpo convexo rígido ou de esferas rígidas fundidas, o que diminui o volume de exclusão e o valor do fator de compressibilidade do termo repulsivo. Os desvios de velocidade do som para a equação de estado PC-SAFT são positivos em pressões baixas e negativos em pressões mais elevadas, indicando que o modelo superestima o valor da propriedade em pressões baixas e subestima em pressões elevadas. Os desvios obtidos entre os resultados calculados e medidos de velocidade do som e massa específica estão discutidos de forma detalhada no Apêndice 3, seção 4.

A consideração de $k_{ij} = 0$ leva ao aumento dos desvios calculados para a velocidade do som e massa específica, indicando que a equação de estado PC-SAFT necessita de informações sobre as misturas binárias para descrever propriedades de misturas multicomponentes complexas com desvios compatíveis com os encontrados para as substâncias puras.

Figura 12 - Desvios entre dados calculados de velocidade do som com o modelo PC-SAFT (c^{calc}) e medidos experimentalmente (c^{exp}).



Legenda: $T = \{\circ, 313,15 \text{ K}; \times, 323,15 \text{ K}; \triangle, 333,15 \text{ K}\}$; (a) componentes puros {tetralina, decalina, n-decano, n-hexadecano}; (b) misturas binárias; (c) misturas ternárias; (d) mistura quaternária.

Fonte: Nascimento, Paredes e Pessoa (2016), adaptado.

5.4 Modelagem termodinâmica da velocidade do som e da massa específica dos hidrocarbonetos puros n-decano, tetralina e n-hexadecano com a equação de estado SAFT-VR Mie

Segundo Lafitte et al. (2013) o fator chave para se melhorar a capacidade de equações de estado da família SAFT (CHAPMAN et al., 1990) de representar propriedades derivadas de segunda-ordem, como a velocidade do som, é melhorar a descrição das interações repulsivas no modelo, o que foi conseguido na equação de estado SAFT-VR Mie por meio do uso de um expoente repulsivo variável no potencial intermolecular.

Com base nesta informação, foi avaliada a capacidade da equação de estado SAFT-VR Mie em correlacionar, simultaneamente, dados de velocidade do som e massa específica em altas pressões. Os dados experimentais publicados por Nascimento et al. (2015) para os hidrocarbonetos tetralina, n-decano e n-hexadecano foram correlacionados com a equação de estado SAFT-VR Mie seguindo o procedimento apresentado nos Capítulos 3 (Seções 3.1.2 a 3.1.5) e 4 (Seções 4.2.3 e 4.2.5). Os resultados obtidos foram publicados por Nascimento, Paredes e Pessoa (2015) em formato de trabalho completo no “*VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBTermo), Aracaju – SE, Novembro de 2015*” com o título “*Modelagem termodinâmica da velocidade do som e da massa específica dos hidrocarbonetos n-decano, tetralina e n-hexadecano*”, disponível no Apêndice 4. Os principais resultados são apresentados de forma resumida a seguir.

Os dados experimentais de massa específica e velocidade do som da tetralina, n-decano e n-hexadecano publicados por Nascimento et al. (2015) foram utilizados para estimar os parâmetros característicos do modelo SAFT-VR Mie (σ , ε/k , m_s e λ_r). O valor do expoente atrativo foi fixado em seu valor usual ($\lambda_a = 6$). Os valores dos parâmetros são apresentados na Tabela 4.

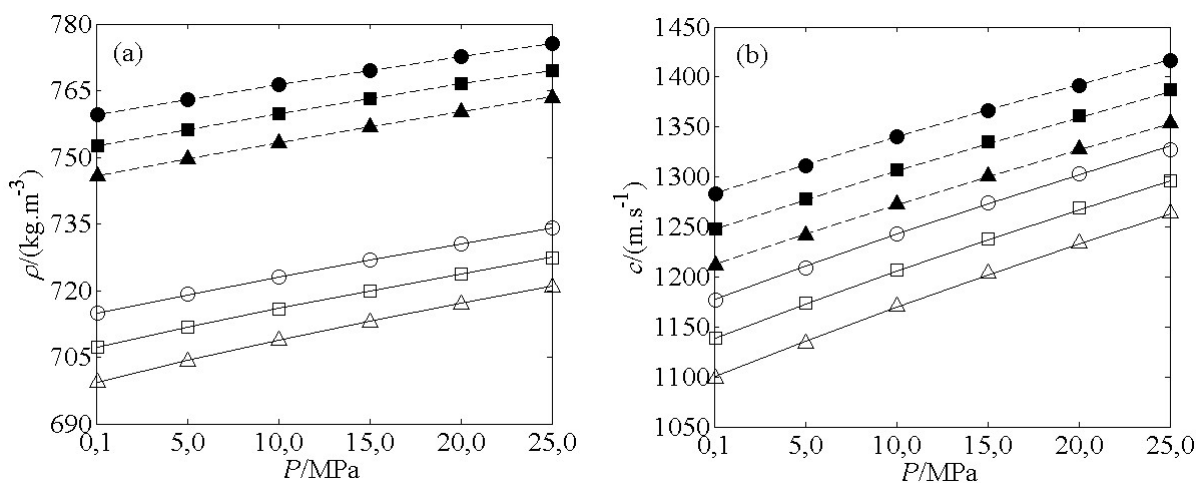
Os resultados de velocidade do som e massa específica obtidos para o n-decano e n-hexadecano são apresentados na Figura 13, onde fica evidente a capacidade do modelo em representar os dados experimentais. O modelo representou os dados de massa específica com desvios levemente mais baixos que os obtidos com o modelo PHCT. Para a velocidade do som os resultados obtidos indicam que o modelo consegue descrever bem a dependência desta propriedade com a temperatura e com a pressão. Os desvios obtidos entre os resultados

calculados e experimentais estão discutidos de forma detalhada no Apêndice 4 (seção Resultados e Discussão).

Tabela 4 - Parâmetros característicos para a equação de estado SAFT-MR Mie ($\lambda_a = 6$).

Substância	Parâmetros			
	m_s	$\sigma/\text{Å}$	$(\varepsilon/k)/\text{K}$	λ_r
Tetralina	2,1582	4,6410	529,61	19,781
n-Decano	2,4675	4,9484	456,10	21,379
n-Hexadecano	4,0923	4,8153	452,82	20,617

Figura 13 - Massa específica e velocidade do som calculadas dos hidrocarbonetos n-decano e n-hexadecano.

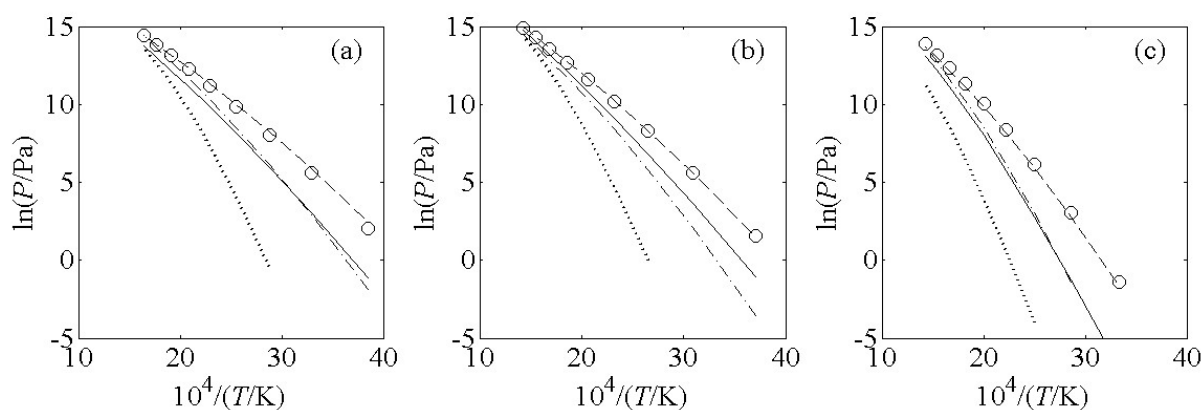


Legenda: (a) Massa específica, $\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ e (b) velocidade do som, $c/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$, reportada por Nascimento et al. (2015) para: n-decano { \circ , 313,15 K; \square , 323,15 K; \triangle , 333,15 K}; n-hexadecano { \bullet , 313,15 K; \blacksquare , 323,15 K; \blacktriangle , 333,15 K}. Linhas foram calculadas com o modelo SAFT-VR Mie: _____, n-decano; _____, n-hexadecano.

Fonte: Nascimento, Paredes e Pessoa (2015), adaptado.

Com o intuito de se avaliar a capacidade dos modelos SAFT-VR Mie, PC-SAFT, SAFT e PHCT em prever as pressões de saturação das substâncias avaliadas utilizando os parâmetros característicos obtidos a partir de dados de fases condensadas monofásicas, também foram calculadas com os modelos as pressões de saturação da tetralina, n-decano e n-hexadecano. Os resultados são apresentados na Figura 14. A equação SAFT-VR Mie apresentou os melhores resultados para a predição da pressão de saturação dos três hidrocarbonetos, com desvios médios de 0,01 MPa para o n-decano, 0,04 MPa para a tetralina e 0,03 MPa para o n-hexadecano, prevendo essa propriedade de forma satisfatória para as três substâncias.

Figura 14 - Pressão de saturação calculada dos hidrocarbonetos n-decano, tetralina e n-hexadecano.



Legenda: {(a), n-decano; (b), tetralina; (c), n-hexadecano}: \circ , Rowley et al. (2000); _____, SAFT-VR Mie; _____, PHCT; - . - . - ., PC-SAFT;, SAFT.

Fonte: Nascimento, Paredes e Pessoa (2015), adaptado.

5.5 Avaliação da equação de estado SAFT-VR Mie na correlação de dados de massa específica e velocidade som de misturas de hidrocarbonetos contendo tetralina, decalina, n-decano e n-hexadecano

Analogamente ao realizado no artigo científico publicado por Nascimento, Paredes e Pessoa (2016), nesta seção do trabalho é avaliada a capacidade da equação de estado SAFT-VR Mie de correlacionar dados de massa específica e velocidade do som de componentes

puros e misturas binárias, e prever resultados de misturas ternárias e quaternária, utilizando parâmetros característicos de componentes puros e de interação binária, obtidos a partir de dados de massa específica e velocidade do som de componentes puros e misturas binárias. O valor do expoente atrativo foi novamente fixado em seu valor usual ($\lambda_a = 6$). Os parâmetros característicos dos hidrocarbonetos puros (σ , ε/k , m_s e λ_r) estão reportados nas Tabelas 4 e 5. Os parâmetros binários (k_{ij}) são apresentados na Tabela 6. Tanto os parâmetros característicos como os parâmetros binários foram obtidos seguindo a metodologia apresentada no Capítulo 4 (Seções 4.2.3 e 4.2.5).

Tabela 5 - Parâmetros característicos para a equação de estado SAFT-MR Mie ($\lambda_a = 6$).

Substância	Parâmetros			
	m_s	$\sigma/\text{Å}$	$(\varepsilon/k)/\text{K}$	λ_r
Decalina	2,0177	4,9838	541,64	21,263

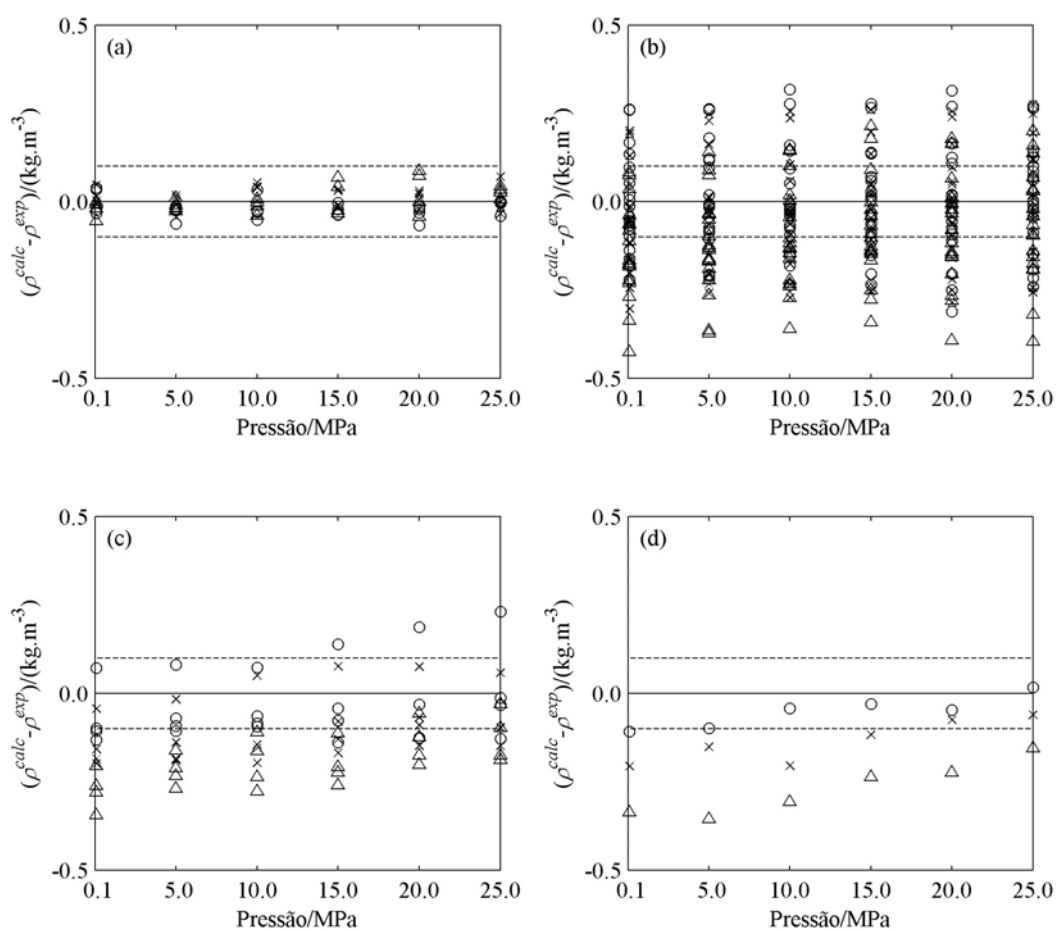
Tabela 6 - Parâmetros binários para a equação de estado SAFT-VR Mie.

Substância	Parâmetro binário (k_{ij})			
	tetralina	decalina	n-decano	n-hexadecano
tetralina	-	0,0065	0,0114	0,0076
decalina	0,0065	-	0,0031	0,0047
n-decano	0,0114	0,0031	-	0,0031
n-hexadecano	0,0076	0,0047	0,0031	-

Os desvios encontrados entre as massas específicas calculadas com o modelo SAFT-VR Mie e medidas experimentalmente são apresentados na Figura 15. Para as substâncias puras os desvios calculados foram menores que os obtidos com o modelo PHCT e compatíveis com a incerteza dos dados. Apesar das faixas dos desvios encontrados para as misturas ser um pouco maior do que a encontrada para as substâncias puras, os desvios foram um pouco inferiores aos encontrados com o modelo PHCT, indicando que a equação de

estado SAFT-VR Mie é capaz de calcular a massa específica de misturas multicomponentes, a partir de dados de componentes puros e misturas binárias, sem perdas significativas de desempenho.

Figura 15 - Desvios entre dados calculados de massa específica com o modelo SAFT-VR Mie (ρ^{calc}) e medidos experimentalmente (ρ^{exp}).

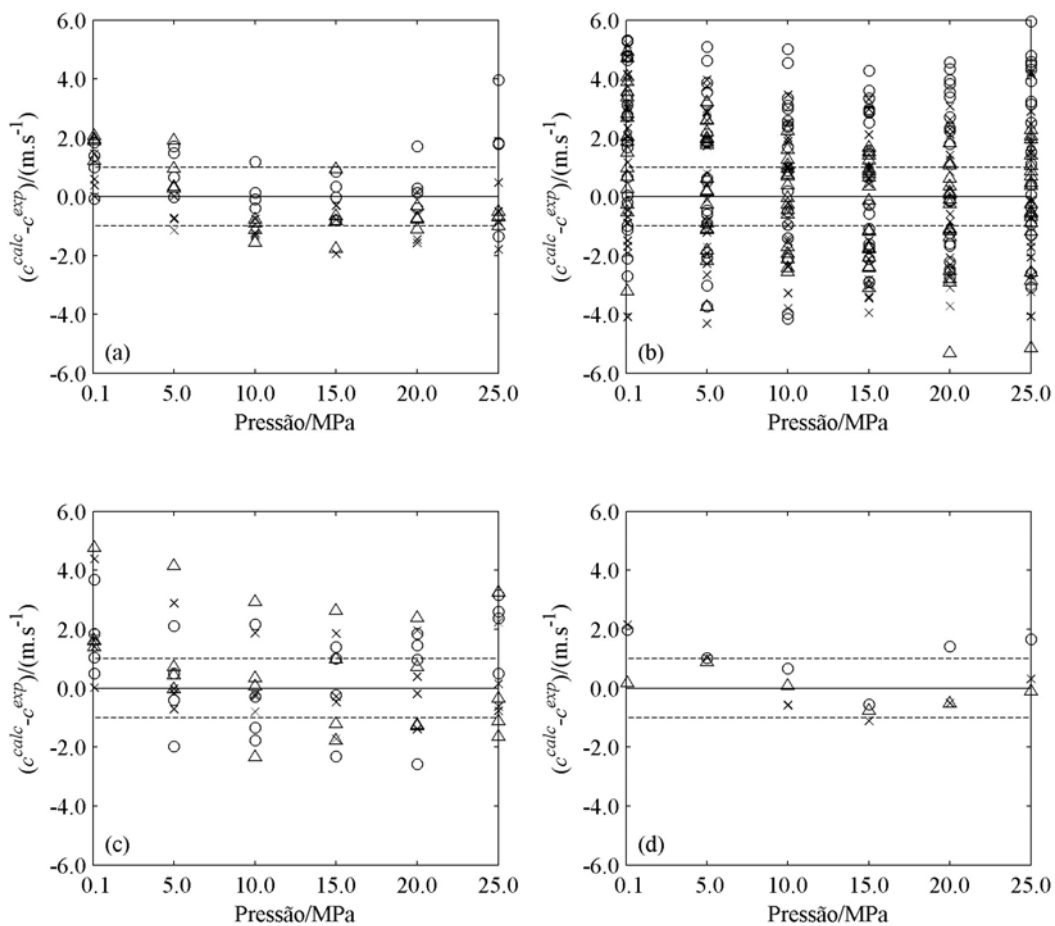


Legenda: $T = \{\circ, 313,15 \text{ K}; \times, 323,15 \text{ K}; \triangle, 333,15 \text{ K}\}$; (a) componentes puros {tetralina, decalina, n-decano, n-hexadecano}; (b) misturas binárias; (c) misturas ternárias; (d) mistura quaternária. Linhas: _ _ _ _ , incerteza experimental.

Fonte: O autor, 2016.

Os desvios encontrados entre as velocidades do som calculadas com o modelo SAFT-VR Mie e medidas experimentalmente são apresentados na Figura 16. Para as substâncias puras os desvios calculados são pouco superiores à incerteza experimental dos dados, devido principalmente ao fato do modelo falhar em representar a dependência desta propriedade com a temperatura. Entretanto a faixa dos desvios é de $(-2 \text{ a } 4) \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, bem inferior à faixa obtida para os modelos PHCT e PC-SAFT que foi de aproximadamente $(-30 \text{ a } 30) \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Tal qual observado para a massa específica, as faixas dos desvios de velocidade do som obtidos para as misturas são um pouco superiores à encontrada para as substâncias puras, mas inferiores às calculadas com os modelos PHCT e PC-SAFT. Apesar disso, pode-se concluir que a equação de estado SAFT-VR Mie é capaz de calcular a velocidade do som de misturas multicomponentes, a partir de dados de componentes puros e misturas binárias sem perdas significativas de desempenho.

Figura 16 - Desvios entre dados calculados de velocidade do som com o modelo SAFT-VR Mie (c^{calc}) e medidos experimentalmente (c^{exp}).



Legenda: $T = \{\circ, 313,15 \text{ K}; \times, 323,15 \text{ K}; \triangle, 333,15 \text{ K}\}$; (a) componentes puros {tetralina, decalina, n-decano, n-hexadecano}; (b) misturas binárias; (c) misturas ternárias; (d) mistura quaternária. Linhas: _ _ _ _ , incerteza experimental.

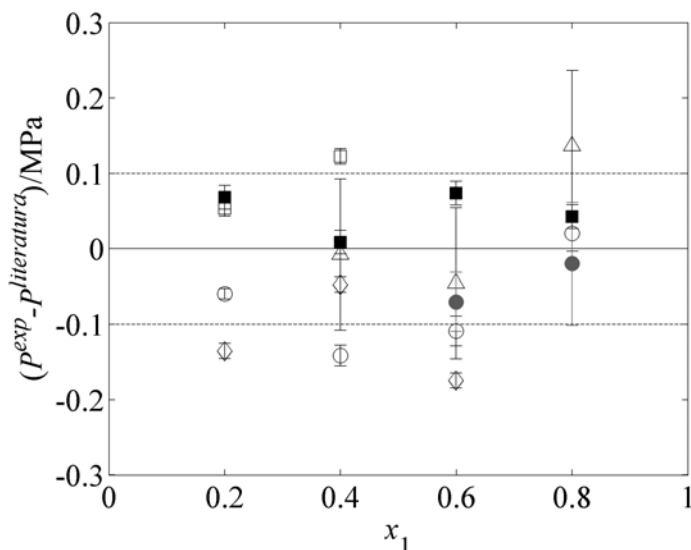
Fonte: O autor, 2016.

5.6 Equilíbrio líquido-vapor das misturas CO₂/tolueno, CO₂/n-decano e CO₂/tolueno/n-decano: Medida experimental e modelagem termodinâmica com a equação de estado SAFT-VR Mie

Com o objetivo de se avaliar a capacidade da equação de estado de SAFT-VR Mie em representar dados de equilíbrio de fases de misturas CO₂/hidrocarbonetos, foram determinadas experimentalmente as pressões de bolha dos sistemas CO₂/tolueno, CO₂/n-decano e CO₂/tolueno/n-decano seguindo a metodologia apresentada no Capítulo 4, seção 4.2.1. Os dados foram medidos nas temperaturas de (313,2 e 353,2) K com frações molares de CO₂ variando de 0,2 a 0,8. Os dados de equilíbrio obtidos para os sistemas binários foram utilizados para estimar o parâmetro de interação binária da equação de estado SAFT-VR Mie, seguindo o procedimento apresentado nos Capítulos 3 (seção 3.1.1) e 4 (seções 4.2.4 e 4.2.5). Os parâmetros binários estimados foram então utilizados na predição do equilíbrio de fases do sistema ternário. Os resultados obtidos foram reportados em formato de artigo científico e submetido para avaliação ao periódico “*The Journal of Supercritical Fluids*” com o título “*Vapor-liquid equilibria of CO₂/toluene, CO₂/n-decane and CO₂/toluene/n-decane: Experimental measurements and thermodynamic modeling with SAFT-VR Mie equation of state*”, disponível no Apêndice 5. Os principais resultados são apresentados de forma resumida a seguir.

O aparato experimental para medida do equilíbrio de fases foi validado reproduzindo-se dados disponíveis na literatura para o CO₂/tolueno e CO₂/n-decano. Os desvios calculados entre os dados experimentais do presente estudo e disponíveis na literatura são apresentados na Figura 17. As incertezas reportadas por Adams et al. (1988), Kim, Vimalchand e Donohue (1986), Morris e Donohue (1985) para a pressão de bolha foi a resolução do transdutor de pressão. Dentro das incertezas experimentais, os dados obtidos neste estudo estão em concordância com a média dos dados disponíveis na literatura. As incertezas experimentais das medidas de equilíbrio de fases estão discutidas de forma detalhada no Apêndice 5, seção 2.3.

Figura 17 - Desvios calculados entre os dados de pressão de bolha obtidos neste estudo (P^{exp}) e interpolados da literatura ($P^{literatura}$).



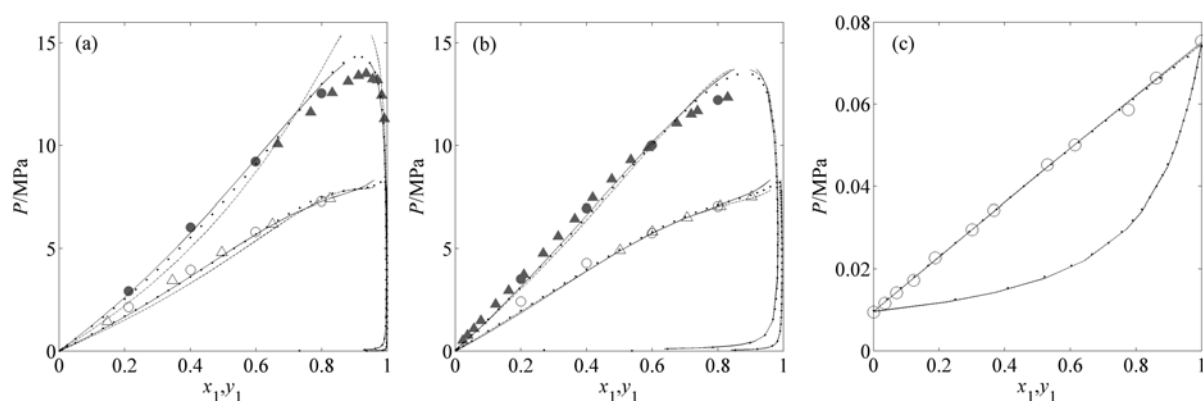
Legenda: {CO₂(1)/n-decano(2)} a $T = 313,2$ K: ■, Adams et al. (1988); {CO₂(1)/tolueno(2)} a $T = 313,2$ K: ●, Lay (2010); e {CO₂(1)/tolueno(2)} a $T = 353,2$ K: ○, Fink e Hershey (1990); □, Kim, Vimalchand e Donohue (1986); ◇, Morris e Donohue (1985); △, Wu, Ke e Poliakoff (2006). As barras de erro foram traçadas seguindo as incertezas reportadas pelos respectivos autores. Linhas: _ _ _ _ , incerteza experimental do presente estudo.

Fonte: O autor, 2016.

Os resultados experimentais de pressão de bolha para os sistemas CO₂/tolueno e CO₂/n-decano foram utilizados para estimar o parâmetro de interação binária do modelo SAFT-VR Mie (k_{ij}). Os parâmetros característicos do modelo (σ , ε/k , m_s e λ_r) foram retirados da literatura (DUFAL et al., 2015a; LAFITTE et al., 2013). Para o sistema tolueno/n-decano foram utilizados os dados reportados por Willman e Teja (1985). O valor dos parâmetros é apresentado no Apêndice 5, seção 4. Para comparação estes mesmos dados foram correlacionados com os modelos PC-SAFT e Peng-Robinson com regra de mistura quadrática com um parâmetro de interação binária (k_{ij}). Os resultados de pressão de bolha calculados utilizando os valores estimados de k_{ij} são apresentados na Figura 18.

Para o sistema CO₂/n-decano os três modelos falharam em representar os dados dentro da incerteza experimental, porém os modelos SAFT-VR Mie e Peng-Robinson apresentaram resultados melhores que os obtidos com a equação de estado PC-SAFT, calculando desvios mais baixos e prevendo valores melhores para o ponto crítico desta mistura. Para o sistema CO₂/tolueno, os três modelos avaliados apresentaram desempenho semelhante, prevendo valores similares para o ponto crítico da mistura. Para o sistema tolueno/n-decano os três modelos apresentaram desempenhos próximos, correlacionando os dados experimentais com desvios compatíveis com a incerteza dos dados. Os desvios obtidos entre os resultados calculados e experimentais estão discutidos de forma detalhada no Apêndice 5, seção 4.

Figura 18 - Equilíbrio líquido-vapor para CO₂/n-decano, CO₂/tolueno e tolueno/n-decano.



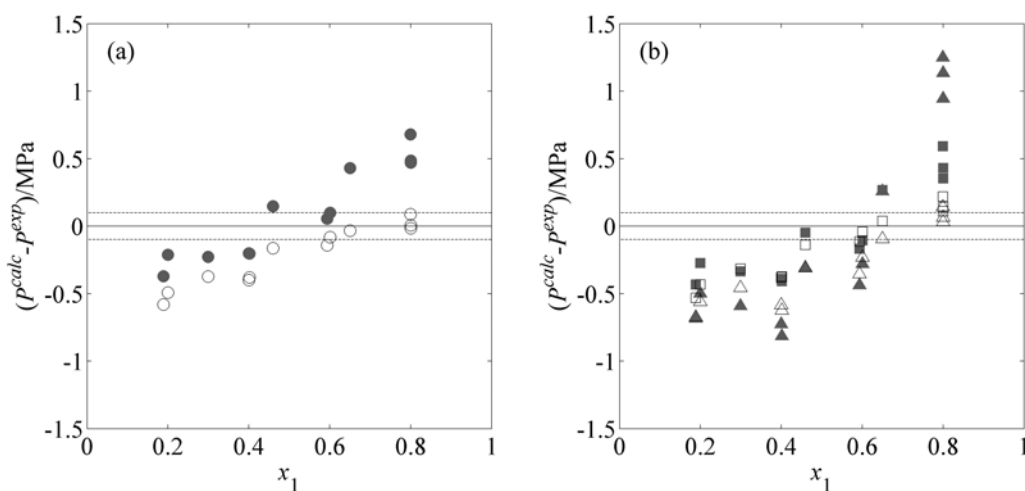
Legenda: (a) {CO₂(1)/n-decano(2)}: ○, presente estudo a $T = 313,2$ K; △, Adams et al. (1988) em $T = 313,2$ K; ●, presente estudo a $T = 353,2$ K; ▲, Zamudio, Schwarz e Knoetze (2011) em $T = 348,2$ K; (b) {CO₂(1)/tolueno(2)}: ○, presente estudo a $T = 313,2$ K; △, Lay (2010) a $T = 313,2$ K; ●, presente estudo a $T = 353,2$ K; ▲, Fink e Hershey (1990) a $T = 353,2$ K; (c) {tolueno(1)/n-decano(2)}: ○, Willman e Teja (1985) a $T = 373,5$ K. Linhas foram calculadas com: _____, SAFT-VR Mie; _____, PC-SAFT;, Peng-Robinson.

Fonte: O autor, 2016.

Os parâmetros de interação binária estimados foram utilizados no cálculo das pressões de bolha do sistema CO₂/tolueno/n-decano. Os desvios obtidos com a equação de estado SAFT-VR Mie foram ligeiramente maiores que os obtidos com o modelo Peng-Robinson, mas bem inferiores aos obtidos com o modelo PC-SAFT. Para temperaturas de (313,2 e

353,2) K o modelo prevê valores negativos de desvio em frações molares de CO₂ inferiores a 0,5 e positivos para composições mais ricas em CO₂. Isto pode ser explicado pelo fato de um único parâmetro de interação binária, independente de pressão, temperatura e composição não ser capaz de representar toda a não idealidade do sistema. De maneira análoga ao observado por Nascimento, Paredes e Pessoa (2016), o equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários pode ser calculado a partir de dados de componentes puros e misturas binárias, sem deterioração das capacidades do modelo. Os resultados detalhados são apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Desvios entre pressões de bolha calculadas (P^{calc}) e dados experimentais (P^{exp}) para {CO₂(1)/tolueno(2)/n-decano(3)} considerando os valores estimados de k_{ij} .



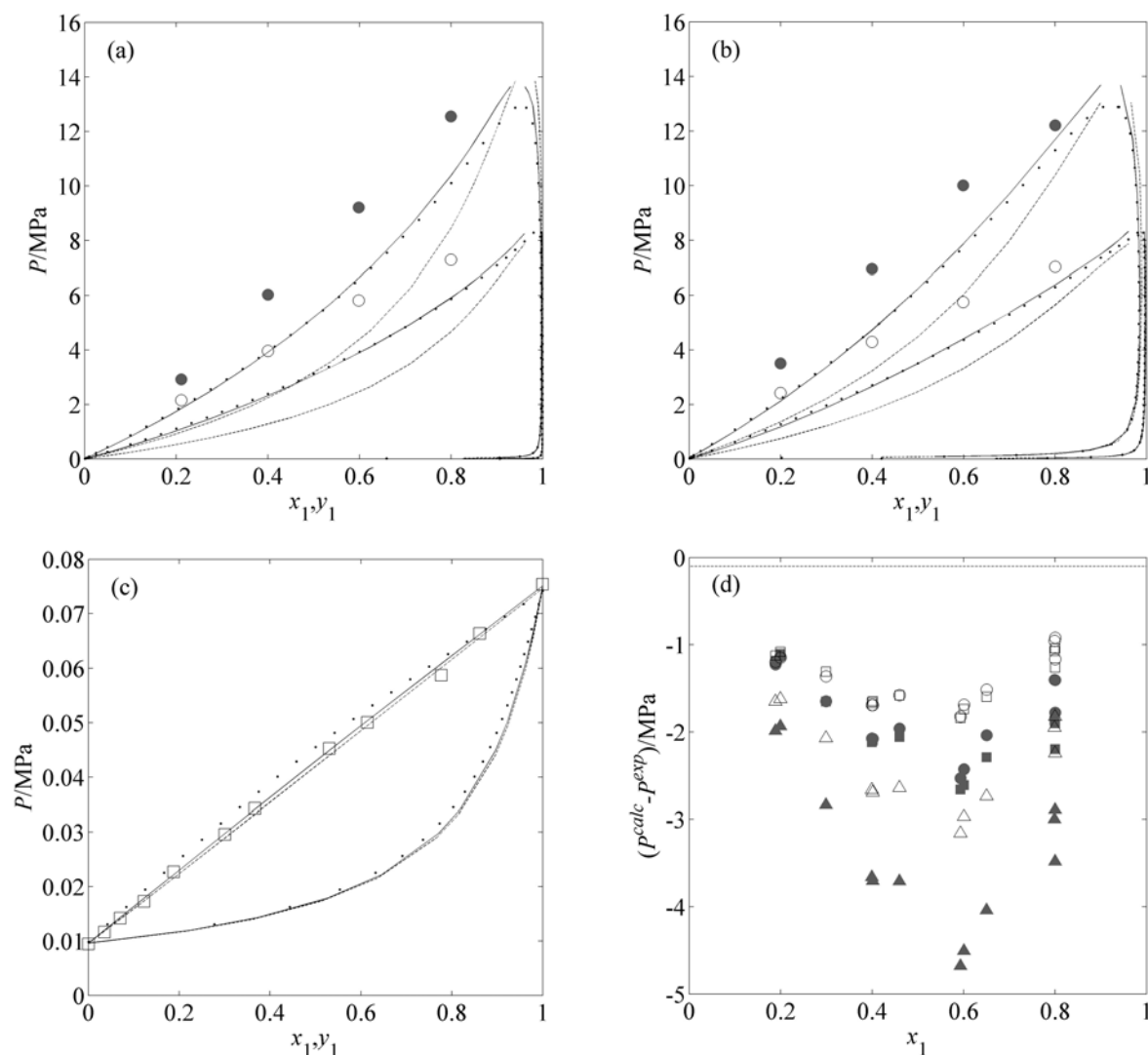
Legenda: (a) ○, SAFT-VR Mie ($T = 313,2$ K); ●, SAFT-VR Mie ($T = 353,2$ K); (b) △, PC-SAFT ($T = 313,2$ K); ▲, PC-SAFT ($T = 353,2$ K); □, Peng-Robinson ($T = 313,2$ K); ■, Peng-Robinson ($T = 353,2$ K). Linhas: _ _ _ _ , incerteza experimental.

Fonte: O autor, 2016.

Com o objetivo de se avaliar a necessidade do uso de um parâmetro de interação binária ajustado a partir de dados experimentais, estes mesmos sistemas foram modelados considerando $k_{ij} = 0$. Os resultados são apresentados na Figura 20. Para o sistema tolueno/n-decano (Figura 20(c)) os resultados obtidos com $k_{ij} = 0$ foram próximos aos obtidos com o

valor estimado, o que pode ser explicado pelo fato das duas substâncias serem hidrocarbonetos e sua mistura não desviar muito da lei de Raoult, devido aos efeitos reduzidos de assimetria. Para as misturas com componentes assimétricos como CO₂/hidrocarbonetos a equação de estado SAFT-VR Mie sistematicamente prevê valores menores de pressão de bolha. Entretanto os desvios obtidos com o modelo SAFT-VR Mie são próximos aos encontrados com a equação Peng-Robinson e bem inferiores aos calculados com o modelo PC-SAFT. Desta forma é possível concluir que a equação de estado SAFT-VR Mie necessita de valores ajustados de k_{ij} para prever de forma qualitativa o efeito da composição e da temperatura sobre o equilíbrio de fases.

Figura 20 - Equilíbrio líquido-vapor para $\text{CO}_2/\text{n-decano}$, $\text{CO}_2/\text{tolueno}$, tolueno/ n-decano e $\text{CO}_2/\text{tolueno}/\text{n-decano}$.



Legenda: (a) $\{\text{CO}_2(1)/\text{n-decano}(2)\}$, (b) $\{\text{CO}_2(1)/\text{tolueno}(2)\}$ e (c) $\{\text{tolueno}(1)/\text{n-decano}(2)\}$: \circ , presente estudo a $T = 313,2 \text{ K}$; \bullet , presente estudo a $T = 353,2 \text{ K}$; \square , Willman e Teja (1985) a $T = 373,5 \text{ K}$. Linhas foram calculadas considerando $k_{ij} = 0$: _____, SAFT-VR Mie; _____, PC-SAFT;, Peng-Robinson; (d) Desvios entre as pressões de bolha calculadas (P^{calc}) e dados experimentais (P^{exp}) para $\{\text{CO}_2(1)/\text{tolueno}(2)/\text{n-decano}(3)\}$ considerando $k_{ij} = 0$: \circ , SAFT-VR Mie ($T = 313,2 \text{ K}$); \bullet , SAFT-VR Mie ($T = 353,2 \text{ K}$); \triangle , PC-SAFT ($T = 313,2 \text{ K}$); \blacktriangle , PC-SAFT ($T = 353,2 \text{ K}$); \square , Peng-Robinson ($T = 313,2 \text{ K}$); \blacksquare , Peng-Robinson ($T = 353,2 \text{ K}$). Linhas: _____, incerteza experimental.

Fonte: O autor, 2016.

5.7 Avaliação da contribuição polar na equação de estado SAFT-VR Mie para correlação simultânea de dados de massa específica condensada, velocidade do som condensada, massa específica saturada e pressão de saturação de fluidos polares puros

Forças polares afetam de forma significativa as propriedades termodinâmicas e o equilíbrio de fases de fluidos puros e misturas (PRAUSNITZ; LICHTENTHALLER; DE AZEVEDO, 1999). O forte momento de quadrupolo do dióxido de carbono, por exemplo, causa uma solubilidade relativamente alta de compostos polares em CO₂, fazendo com que ele possa ser usado como solvente em diversos processos químicos (GROSS, 2005). A adição de um termo polar à equação de estado pode não apenas reduzir a influência do parâmetro de interação binária, como também melhorar a descrição das propriedades de componentes puros e de misturas (GROSS; VRABEC, 2006).

A equação de estado SAFT-VR Mie não conta com um termo explícito para representar as forças polares das moléculas. Para representar estas contribuições Lafitte et al. (2013) trataram o expoente atrativo (λ_a) do potencial intermolecular Mie como sendo um parâmetro ajustável. Com o objetivo de se estudar a necessidade do uso de λ_a como um parâmetro ajustável, nesta seção será avaliado o uso da adição de um termo polar à equação de estado SAFT-VR Mie para contabilizar o momento multipolo das moléculas.

O termo multipolar completo de Karakatsani e Economou (2006) não faz uso de parâmetros ajustáveis, assim como o termo proposto por Gross (2005), Gross e Vrabc (2006). Já a versão truncada possui apenas um parâmetro ajustável (σ_p) enquanto o termo de Gross (2005), Gross e Vrabc (2006) necessita de dois parâmetros se os valores de n_μ e n_Q forem considerados ajustáveis para melhorar o desempenho do modelo. Além disso, os termos propostos por Karakatsani e Economou (2006) possuem complexidade computacional inferior ao de Gross (2005), Gross e Vrabc (2006), demandando um menor tempo de execução, o que se mostra vantajoso visto que a equação de estado SAFT-VR Mie proposta por Lafitte et al. (2013) possui elevada complexidade computacional.

Deste modo, nesta seção será avaliado na equação de estado SAFT-VR Mie o uso dos termos completo (PSAFT-VR Mie) e truncado (tPSAFT-VR Mie) propostos por Karakatsani

e Economou (2006) para contabilizar o efeito das forças polares em propriedades termodinâmicas das moléculas. Foram estudadas as seguintes substâncias puras: CO, CO₂, N₂O, SO₂, H₂S, CHF₃, C₂F₆, metanol, etanol e água. Os parâmetros característicos foram estimados a partir da correlação simultânea de dados de massa específica (ρ) e velocidade do som (c) dos fluidos condensados, massa específica de saturação (ρ_{sat}) e pressão de saturação (P_{sat}), seguindo o procedimento apresentado nos Capítulos 3 (seções 3.1.5 e 3.1.6) e 4 (seções 4.2.3 e 4.2.5).

Os resultados obtidos foram escritos em formato de artigo científico e será submetido para avaliação ao periódico “*Fluid Phase Equilibria*” com o título “*Evaluation of the polar contribution in the SAFT-VR Mie equation of state for simultaneous correlation of condensed density, condensed speed of sound, saturated density and saturated pressure of pure polar fluids*”, disponível no Apêndice 6. Os principais resultados são apresentados de forma resumida a seguir.

A função objetivo (OF) utilizada na estimação de parâmetros foi apresentada na seção 4.2.5 (equações 111–115). Baseado nas incertezas típicas reportadas para os dados experimentais, diferenças entre OF da ordem de 0,0002 são compatíveis com a incerteza experimental, logo as funções objetivo são consideradas equivalentes.

Em seu trabalho original Lafitte et al. (2013) consideraram λ_a ajustável para CO₂ e C₂F₆ como uma forma de contabilizar as forças polares destas moléculas. Para investigar a influência deste parâmetro ajustável extra na equação de estado SAFT-VR Mie, neste trabalho duas abordagens foram consideradas para as moléculas de CO₂, C₂F₆ e CHF₃: (i) λ_a foi ajustado junto com os outros parâmetros do modelo SAFT-VR Mie, e (ii) λ_a foi fixado em 6. Para todas as outras moléculas avaliadas apenas a segunda abordagem foi considerada. Os resultados detalhados são apresentados no Apêndice 6. Na Tabela 7 é apresentado um comparativo entre os valores finais de OF encontrados para os modelos avaliados. Os desvios obtidos entre os resultados calculados e experimentais estão discutidos de forma detalhada no Apêndice 6, seção 4.

Tabela 7 - Valores finais de OF encontrados para os modelos SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie.

Substância	OF·100		
	SAFT-VR Mie	PSAFT-VR Mie	tPSAFT-VR Mie
CO	0,07	1,02	0,07
CO ₂ (λ_a estimado)	0,67	-	-
CO ₂ ($\lambda_a = 6$)	0,79	0,81	0,59
N ₂ O	0,48	0,48	0,37
SO ₂	1,78	1,78	1,75
H ₂ S	0,66	0,51	0,49
CHF ₃ (λ_a estimado)	1,04	-	-
CHF ₃ ($\lambda_a = 6$)	1,06	1,16	0,96
C ₂ F ₆ (λ_a estimado)	0,04	-	-
C ₂ F ₆ ($\lambda_a = 6$)	0,05	0,05	0,05
Metanol	0,47	0,57	0,48
Etanol	0,02	0,03	0,02
Água	0,91	0,99	0,92

Dióxido de carbono foi a única substância em que o modelo SAFT-VR Mie correlacionou os dados experimentais com desvios mais baixos quando λ_a foi tratado como um parâmetro ajustável. Para C₂F₆ e CHF₃ os resultados obtidos de OF considerando $\lambda_a = 6$ e λ_a ajustável foram equivalentes. Nos três casos avaliados o valor do expoente atrativo λ_a foi superior a seis. Segundo Dufal et al. (2015b), os efeitos dispersivos de London apresentam valor próximo a seis, e as interações quadrupolo-quadrupolo, são próximas a oito. Desta forma o expoente atrativo não poderia ser menor do que seis, indicando que os valores estimados para λ_a neste estudo apresentam significado físico.

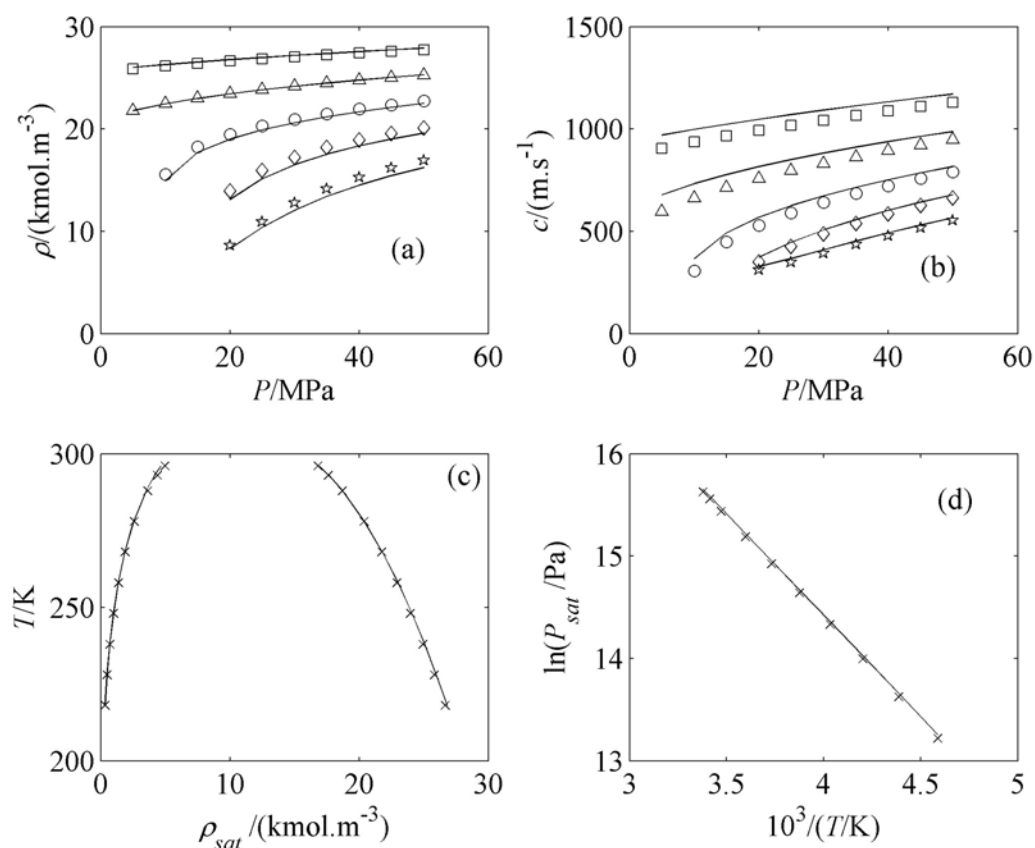
Já para o modelo PSAFT-VR Mie, sulfeto de hidrogênio foi a única substância avaliada em que a introdução do termo polar completo melhorou a correlação dos dados experimentais. Para CO₂, N₂O, SO₂, C₂F₆ e etanol os resultados de OF obtidos com o modelo PSAFT-VR Mie foram equivalentes aos obtidos com o modelo SAFT-VR Mie ($\lambda_a = 6$). Para CHF₃, metanol e água os resultados obtidos com o modelo PSAFT-VR Mie foram ligeiramente piores que os obtidos com o modelo SAFT-VR Mie ($\lambda_a = 6$). Monóxido de carbono foi a única substância em que os resultados obtidos com o modelo original foram bem superiores aos obtidos com o modelo PSAFT-VR Mie. Isto pode ser explicado devido ao fato da estimação de parâmetros para esta substância estar levando a valores de m_s menores do que 1, o que não é fisicamente possível. Para evitar este problema o valor de m_s foi fixado em 1 para esta substância, o que possibilitou a estimação de parâmetros com significado físico, porém o valor final de OF obtido foi uma ordem de grandeza maior que o calculado com o modelo original. Apesar da introdução do termo polar completo aumentar os desvios calculados para os componentes puros, pode ser possível que, quando aplicados a misturas, esta modificação possa melhorar a capacidade de predição do modelo, o que foi observado por Dias et al. (2006) para o modelo soft-SAFT (BLAS; VEGA, 1997).

Para substâncias não associativas o modelo tPSAFT-VR Mie teve melhor desempenho que os modelos SAFT-VR Mie e PSAFT-VR Mie. Para substâncias associativas os resultados obtidos com o modelo tPSAFT-VR Mie foram equivalentes aos obtidos com a equação SAFT-VR Mie. Apesar dos valores elevados de μ , Q e α das moléculas avaliadas, as forças associativas são o efeito dominante na energia livre de Helmholtz.

Na Figura 21 é apresentado um comparativo entre os resultados experimentais e calculados com o modelo SAFT-VR Mie (λ_a estimado) para o CO₂. Já na Figura 22 são apresentados os resultados obtidos com o modelo tPSAFT-VR Mie. Ambos os modelos correlacionaram os dados experimentais de massa específica condensada, massa específica saturada e pressão de saturação com desvios semelhantes. Entretanto, o modelo tPSAFT-VR Mie correlacionou os dados de velocidade com desvios inferiores, prevendo melhor a dependência desta propriedade com a temperatura. Estes resultados nos levam a concluir que o uso de λ_a ajustado melhora o desempenho da equação SAFT-VR Mie. Porém, quando o valor de λ_a é fixado em 6 e o parâmetro ajustável é adicionado com o uso do termo polar truncado de Karakatsani e Economou (2006), o desempenho do modelo melhora significativamente. Desta forma, conclui-se que, para moléculas não associativas com

momento polar elevado, o uso de um valor ajustável de λ_a não é suficiente para representar o efeito multipolar.

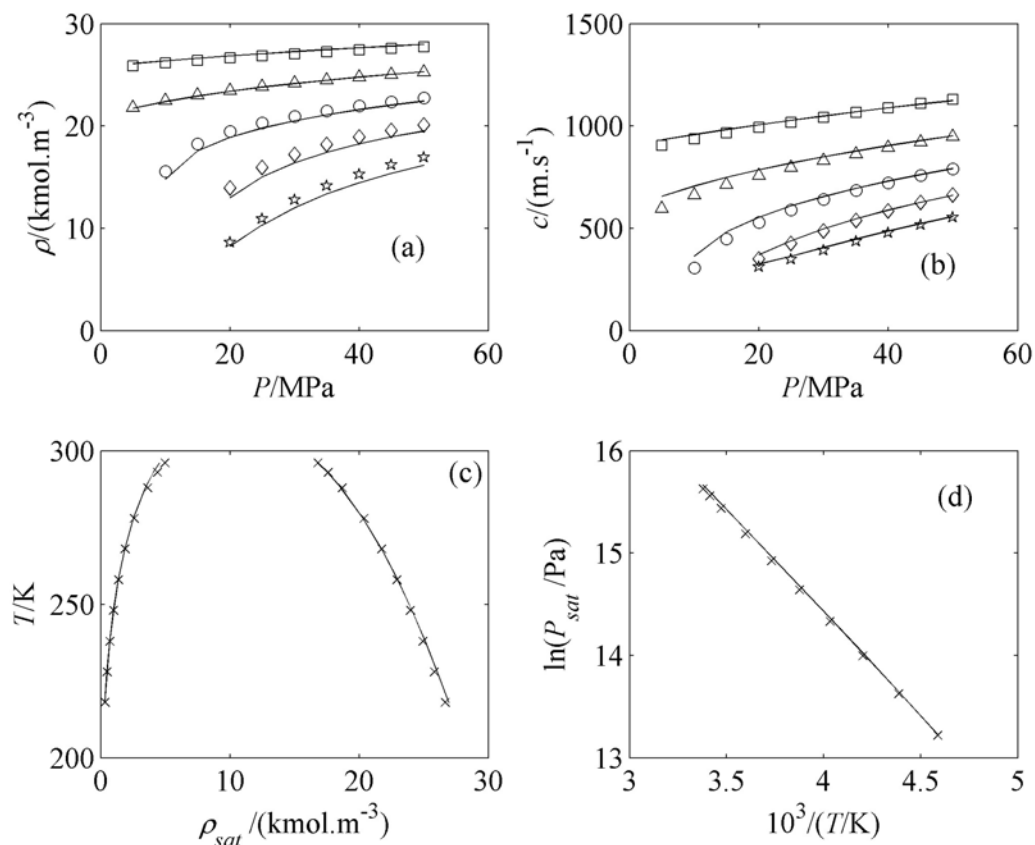
Figura 21 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados com a equação de estado SAFT-VR Mie (λ_a estimado) para o CO₂.



Legenda: (a) massa específica condensada, ρ ; (b) velocidade do som condensada, c ; (c) massa específica saturada, ρ_{sat} ; (d) pressão de saturação, P_{sat} . Símbolos são dados experimentais de Linstrom e Mallard (2016) em: \square , 230 K; \triangle , 270 K; \circ , 310 K; \diamond , 350 K; \star , 400 K; \times , temperatura saturada. Linhas sólidas: _____, SAFT-VR Mie (λ_a estimado).

Fonte: O autor, 2016.

Figura 22 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados com a equação de estado tPSAFT-VR Mie para o CO₂.



Legenda: (a) massa específica condensada, ρ ; (b) velocidade do som condensada, c ; (c) massa específica saturada, ρ_{sat} ; (d) pressão de saturação, P_{sat} . Símbolos são dados experimentais de Linstrom e Mallard (2016) em: \square , 230 K; \triangle , 270 K; \circ , 310 K; \diamond , 350 K; \star , 400 K; \times , temperatura saturada. Linhas sólidas: _____, tPSAFT-VR Mie.

Fonte: O autor, 2016.

Na tabela 8 são apresentadas detalhadamente as contribuições dos termos de monômero (a^{MONO}), cadeia (a^{CHAIN}) e polar (a^{POLAR}) na energia de Helmholtz residual do CO₂, em condições de pressão e temperatura em que o fluido encontra-se condensado. Em temperaturas e pressões baixas, a contribuição do termo do monômero é maior que a contribuição do termo polar. Ao se elevar a temperatura e a pressão, a contribuição do termo

do monômero diminui, ao passo que a contribuição do termo polar aumenta, passando então a ser o responsável pela maior contribuição na energia de Helmholtz residual.

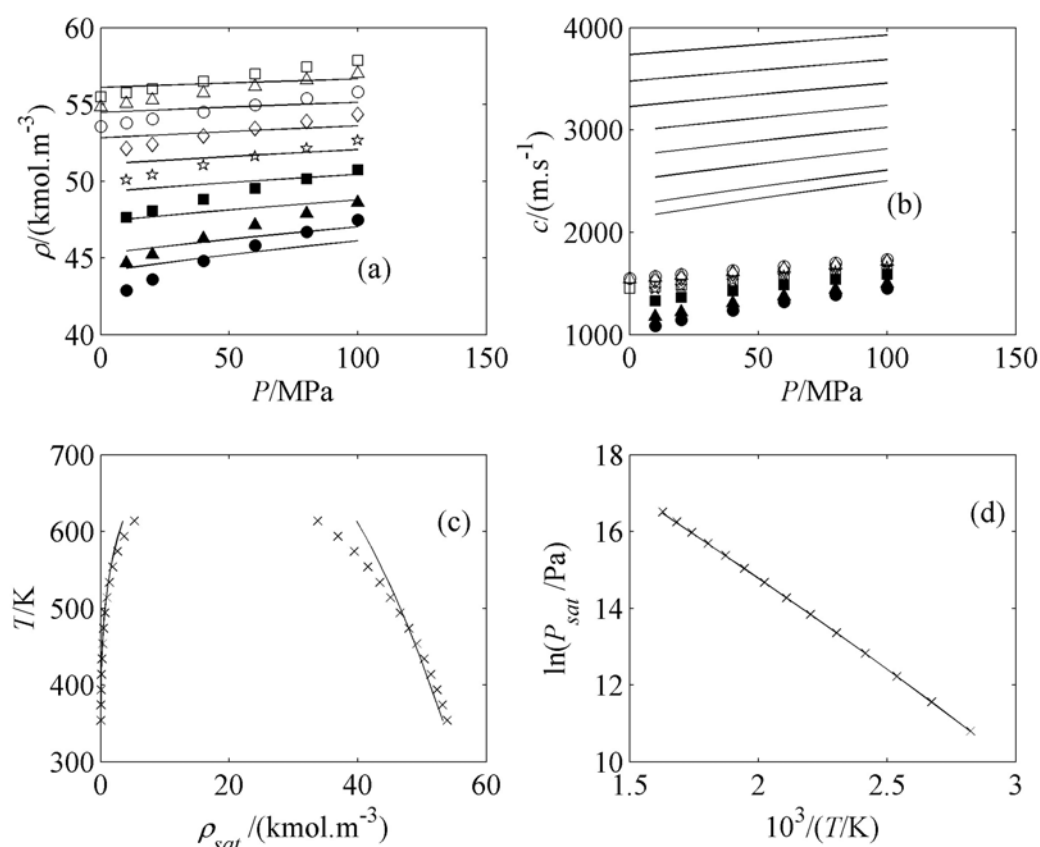
Tabela 8 - Contribuições dos termos a^{MONO} , a^{CHAIN} e a^{POLAR} na energia de Helmholtz residual para o CO₂.

P /MPa	SAFT-VR Mie ($\lambda_a = 6$)			PSAFT-VR Mie			tPSAFT-VR Mie		
	a^{MONO}	a^{CHAIN}	a^{POLAR}	a^{MONO}	a^{CHAIN}	a^{POLAR}	a^{MONO}	a^{CHAIN}	a^{POLAR}
$T = 230$ K									
20	-2,418	-0,707	-	-1,754	-0,672	-1,339	-1,998	-0,489	-1,220
35	-2,386	-0,751	-	-1,707	-0,710	-1,380	-1,963	-0,520	-1,247
50	-2,363	-0,777	-	-1,675	-0,732	-1,404	-1,940	-0,539	-1,263
$T = 310$ K									
20	-0,900	-0,399	-	-0,653	-0,374	-0,649	-0,754	-0,274	-0,642
35	-0,860	-0,494	-	-0,589	-0,455	-0,744	-0,712	-0,342	-0,716
50	-0,828	-0,540	-	-0,547	-0,493	-0,787	-0,680	-0,374	-0,747
$T = 400$ K									
20	-0,225	-0,151	-	-0,168	-0,136	-0,201	-0,192	-0,101	-0,217
35	-0,225	-0,278	-	-0,138	-0,252	-0,343	-0,190	-0,189	-0,350
50	-0,188	-0,339	-	-0,090	-0,306	-0,402	-0,154	-0,233	-0,403

Dufal et al. (2015a) avaliaram a capacidade do modelo SAFT-VR Mie ($\lambda_a = 6$) em correlacionar simultaneamente dados de massa específica saturada e pressão de saturação da água. Nesta tese os parâmetros característicos da água pura reportados por Dufal et al. (2015a) foram utilizados para calcular dados de massa específica e velocidade do som condensada da água. Os resultados são apresentados na Figura 23. Para a massa específica condensada, o modelo falhou em representar a dependência desta propriedade com a temperatura e com a pressão, mas os valores preditos estão de alguma forma em concordância com os dados experimentais. O mesmo não pode ser dito para a velocidade do som. Os valores calculados

para esta propriedade são quase três vezes maiores que os dados experimentais. Adicionalmente, os valores calculados de massa específica saturada apresentam uma tendência de superestimar o valor do ponto crítico da água.

Figura 23 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados com a equação de estado SAFT-VR Mie (DUFAL et al., 2015a) para a H₂O.

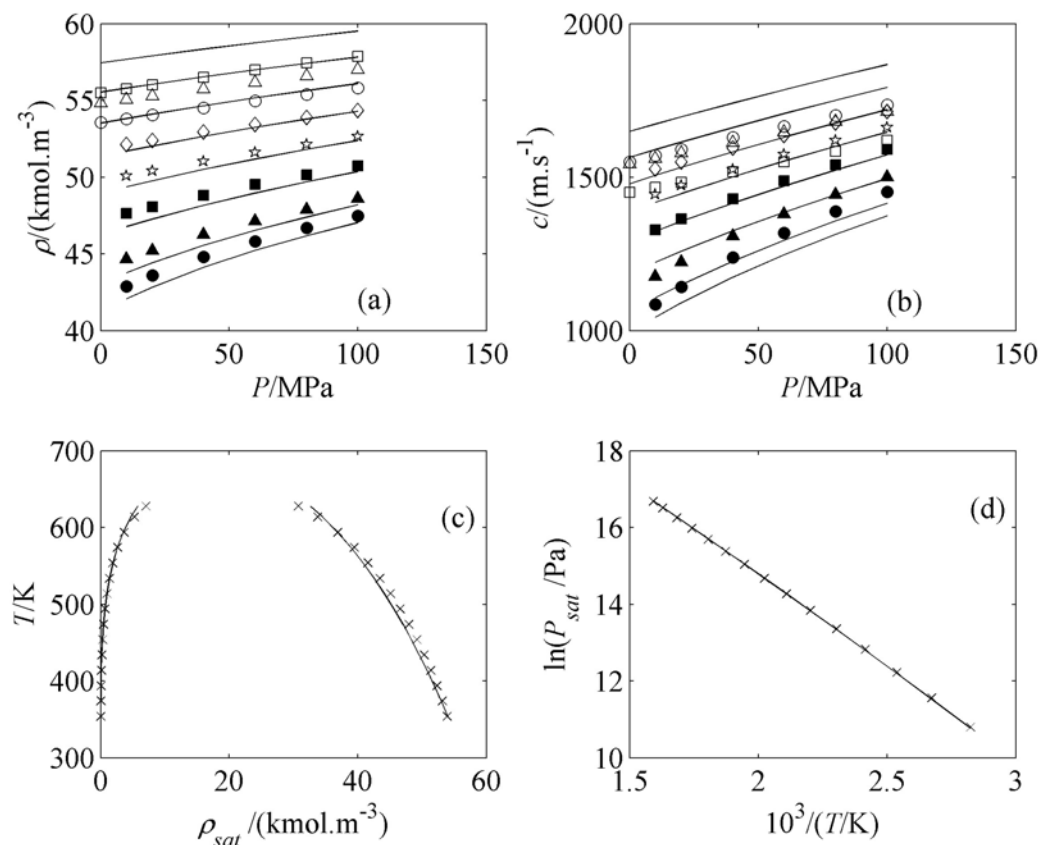


Legenda: (a) massa específica condensada, ρ ; (b) velocidade do som condensada, c ; (c) massa específica saturada, ρ_{sat} ; (d) pressão de saturação, P_{sat} . Símbolos são dados experimentais de Linstrom e Mallard (2016) em: □, 284 K; △, 324 K; ○, 364 K; ◇, 404 K; ☆, 444 K; ■, 484 K; ▲, 524 K; ●, 544 K; ×, temperatura saturada. Linhas sólidas: _____, SAFT-VR Mie com parâmetros reportados por Dufal et al. (2015a).

Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 24 são apresentados os resultados obtidos no presente estudo com o modelo tPSAFT-VR Mie para a água. Conforme esperado, a adição de dados de massa específica e velocidade do som condensada na estimação de parâmetros melhora a capacidade do modelo de descrever estas propriedades. Isto fica mais evidente para a velocidade do som. Desta forma pode-se concluir que para o modelo calcular propriedades termodinâmicas derivadas de segunda-ordem, como a velocidade do som, com desvios inferiores, informações sobre este tipo de propriedade devem ser utilizadas na estimação de parâmetros. Apesar de a dependência das propriedades condensadas com a pressão ter melhorado, a dependência com a temperatura continua ruim, especialmente em temperaturas mais baixas. Entretanto, a capacidade do modelo de correlacionar a massa específica saturada melhorou consideravelmente.

Figura 24 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados com a equação de estado tPSAFT-VR Mie para a H_2O .



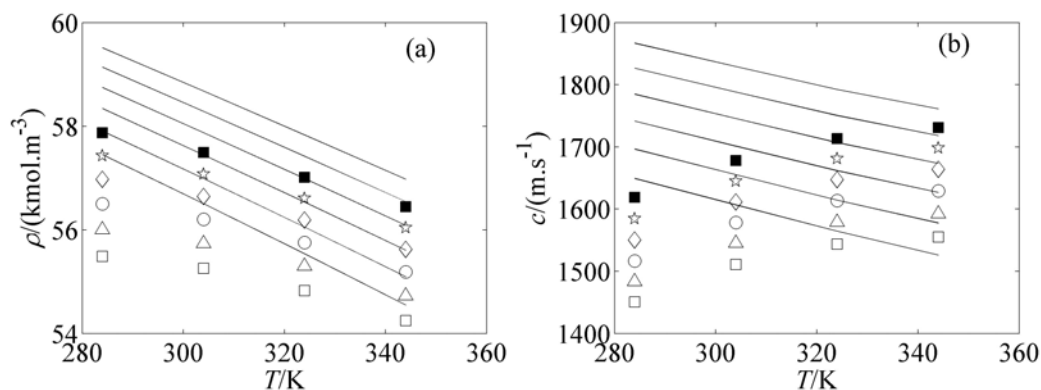
Legenda: (a) massa específica condensada, ρ ; (b) velocidade do som condensada, c ; (c) massa específica saturada, ρ_{sat} ; (d) pressão de saturação, P_{sat} . Símbolos são dados experimentais de Linstrom e Mallard (2016) em: \square , 284 K; \triangle , 324 K; \circ , 364 K; \diamond , 404 K; \star , 444 K; \blacksquare , 484 K; \blacktriangle , 524 K; \bullet , 544 K; \times , temperatura saturada. Linhas sólidas: _____, tPSAFT-VR Mie.

Fonte: O autor, 2016.

Resultados detalhados de massa específica e velocidade do som condensadas para a água são apresentadas na Figura 25. Como pode ser observado, a velocidade do som apresenta um comportamento atípico. Na faixa de temperatura de (284 a 344) K a velocidade do som aumenta conforme a temperatura é elevada, enquanto a massa específica diminui. Com o objetivo de se reproduzir corretamente este comportamento, parâmetros característicos

específicos para estas propriedades nesta faixa de temperatura foram estimados, mas nenhuma das equações avaliadas neste trabalho conseguiu representar este comportamento.

Figura 25 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados com a equação de estado tPSAFT-VR Mie para a H_2O em $T = (284 \text{ a } 344) \text{ K}$.

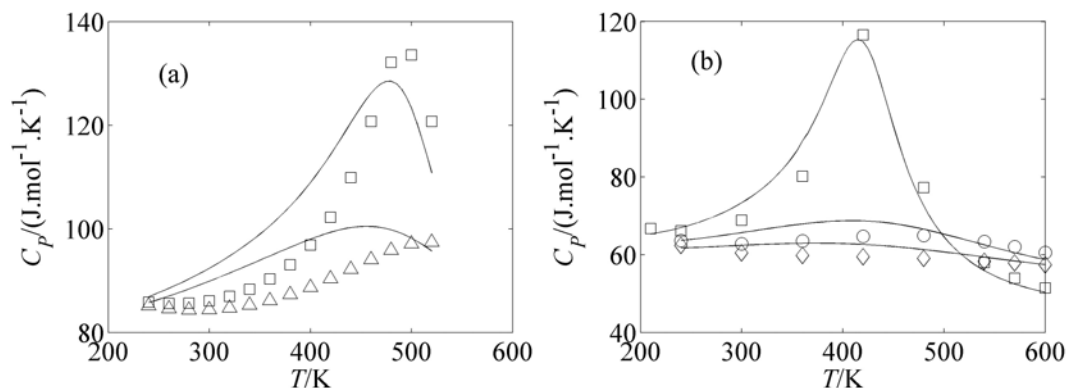


Legenda: (a) massa específica, ρ ; (b) velocidade do som condensada, c . Símbolos são dados experimentais de Linstrom e Mallard (2016) em: □, 0.1 MPa; △, 20 MPa; ○, 40 MPa; ◇, 60 MPa; ☆, 80 MPa; ■, 100 MPa. Linhas sólidas: _____, tPSAFT-VR Mie.

Fonte: O autor, 2016.

Com o objetivo de se avaliar a capacidade da equação de estado tPSAFT-VR Mie em prever propriedades termodinâmicas derivadas de segunda-ordem, como a capacidade calorífica isobárica (C_p), quando dados de velocidade do som são utilizados na regressão dos parâmetros, resultados de C_p calculados para SO_2 e H_2S são apresentados na Figura 26. O modelo tPSAFT-VR Mie conseguiu prever bem o comportamento qualitativo da capacidade calorífica isobárica, prevendo valores corretos de sinais, magnitude e o efeito qualitativo da pressão e temperatura.

Figura 26 - Capacidade calorífica isobárica, C_p , para SO_2 e H_2S .



Legenda: (a) SO_2 e (b) H_2S . Símbolos são dados experimentais de Linstrom e Mallard (2016) em: \square , 20 MPa; \triangle , 35 MPa; \circ , 60 MPa; \diamond , 100 MPa. Linhas sólidas: _____, tPSAFT-VR Mie.

Fonte: O autor, 2016.

5.8 Levantamento experimental do equilíbrio de fases de sistemas binários de interesse e modelagem termodinâmica com a equação de estado Peng-Robinson

Nesta seção são apresentadas as reproduções de dados experimentais da literatura e os resultados obtidos no presente estudo para as medidas de equilíbrio de fases dos sistemas de interesse. Na recuperação de petróleo, dióxido de carbono pode ser empregado para aumentar a produção, onde o CO_2 é utilizado usado para deslocar o óleo do reservatório. Deste modo, o conhecimento de dados de equilíbrio de fases de sistemas contendo CO_2 /hidrocarbonetos é essencial para o correto entendimento do comportamento termodinâmico destes poços (CHOU; FORBERT; PRAUSNITZ, 1990; JIMÉNEZ-GALLEGOS; GALICIA-LUNA; ELIZALDE-SOLIS, 2006). Foram determinadas as curvas de equilíbrio de fases dos sistemas binários CO_2 /n-hexano, CO_2 /tetralina e CO_2 /n-hexadecano nas temperaturas de 313, 333, 353 e 373 K. Os resultados obtidos para os sistemas binários CO_2 /tolueno e CO_2 /n-decano e para o sistema ternário CO_2 /tolueno/n-decano já foram apresentados na seção 5.6.

Os resultados experimentais foram correlacionados com a equação de estado Peng-Robinson, apresentada no Capítulo 3 (seção 3.1.1), seguindo a metodologia apresentada no Capítulo 4 (seções 4.2.4 e 4.2.5). Em um estudo realizado por Costa et al. (2014), a equação

de estado Peng-Robinson, combinada com a regra de mistura quadrática com dois parâmetros de interação binária apresenta baixos desvios na correlação de dados de equilíbrio de fases de misturas binárias CO_2 /hidrocarbonetos, o que pode auxiliar no entendimento dos diferentes tipos de diagramas de fases formados pelos sistemas avaliados.

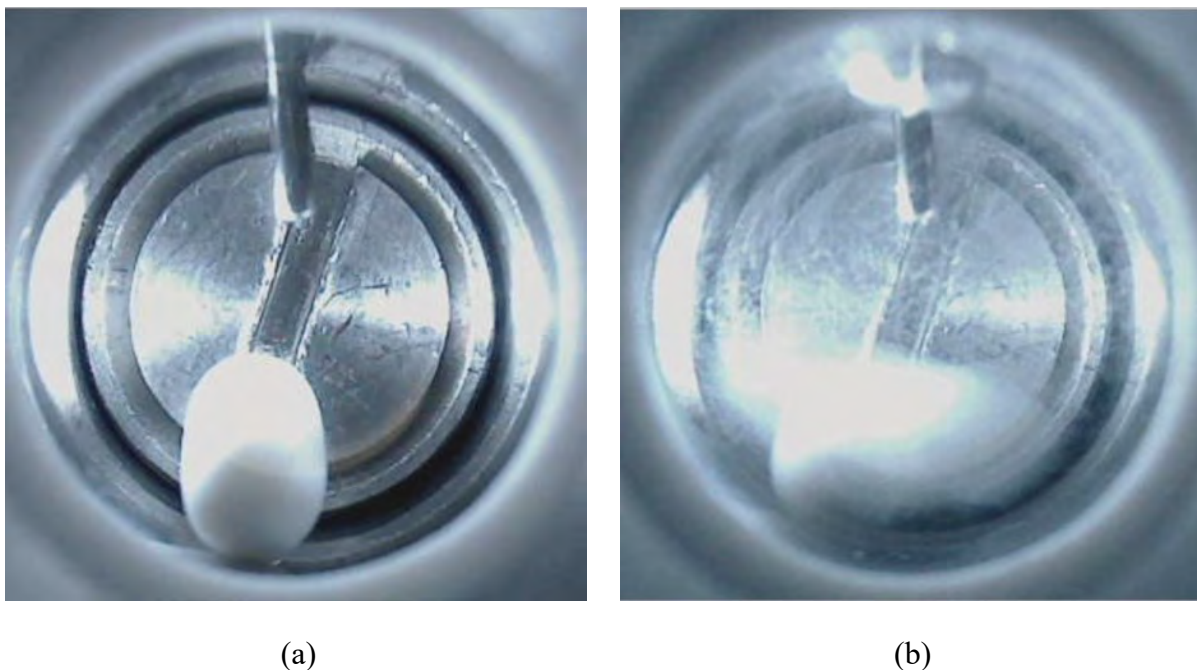
Apesar de os sistemas já terem sido estudados em pelo menos uma das temperaturas avaliadas, ou em temperaturas próximas (Tabela 1), o conhecimento de dados de equilíbrio de fases de diferentes sistemas binários em uma mesma temperatura é útil em testes comparativos de modelos termodinâmicos, auxiliando para um melhor entendimento sobre a capacidade destes modelos de correlacionar dados de equilíbrio de fases.

5.8.1 Sistema CO_2 /n-hexano

Em estudos envolvendo petróleo, n-hexano é um composto parafínico de referência utilizado para representar os hidrocarbonetos presentes na gasolina (ALONSO et al., 2004). Foi determinado experimentalmente o equilíbrio de fases do sistema CO_2 /n-hexano nas temperaturas de 313, 333, 353 e 373 K seguindo a metodologia apresentada no Capítulo 4 (seção 4.2.1). Os dados experimentais foram utilizados para estimar os parâmetros de interação binária do modelo de Peng-Robinson combinado com a regra de mistura quadrática com dois parâmetros de interação binária, seguindo a metodologia apresentada nos Capítulos 3 (seção 3.1.1) e 4 (seções 4.2.4 e 4.2.5).

Em frações molares de CO_2 menores ou próximas a 0,6, a transição de fases observada é típica de um ponto de bolha. Partindo-se inicialmente do sistema em uma única fase (Figura 27(a)), conforme a pressão foi diminuída, observou-se formação de bolhas no interior da célula com posterior acúmulo na parte superior, conforme pode ser observado na Figura 27(b).

Figura 27 - Sistema CO₂/n-hexano com fração molar de CO₂ menor ou igual a 0,6.

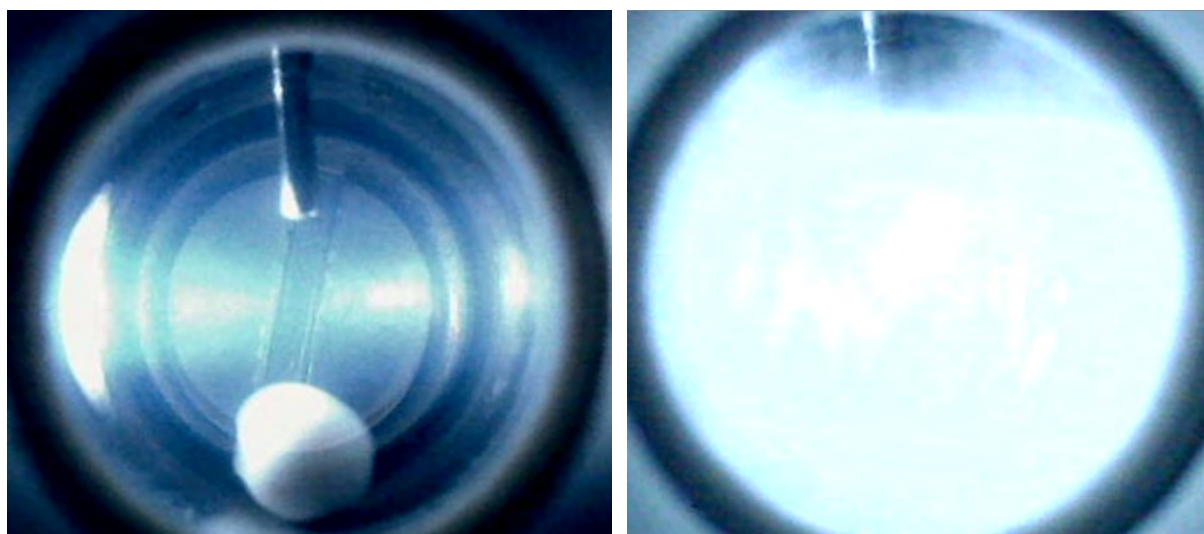


Legenda: (a) em uma única fase líquida; (b) em equilíbrio líquido-vapor: ponto de bolha caracterizado pela formação de bolhas.

Fonte: O autor, 2016.

Para frações molares de CO₂ maiores ou iguais a 0,8, a transição de fases foi detectada pela turvação do meio. Partindo-se inicialmente do sistema em uma única fase (Figura 28(a)), conforme a pressão foi diminuída, observou-se o surgimento de turvação no interior da célula com rápido acúmulo de fase vapor na parte superior, conforme pode ser observado na Figura 28(b).

Figura 28 - Sistema CO₂/n-hexano com fração molar de CO₂ maior ou igual a 0,8.



(a)

(b)

Legenda: (a) em uma única fase líquida; (b) em equilíbrio líquido-vapor: ponto de bolha detectado pela turvação do meio com posterior acúmulo de fase vapor no topo da célula de equilíbrio.

Fonte: O autor, 2016.

Segundo Carrera et al. (2011), em regiões próximas ao ponto crítico (PPC) ocorre uma mudança da coloração do sistema, passando de incolor para azul. Este comportamento foi observado na temperatura de 333 K para a fração molar de CO₂ de 0,9 e na temperatura de 373 K para a fração molar de CO₂ de 0,8. Entretanto, não foi possível identificar o tipo de transição de fase: ponto de bolha (PB), ponto de orvalho (PO) ou ponto crítico (PC), uma vez que a mudança de coloração do meio impediu a identificação da fase incipiente como sendo vapor ou líquida.

A Tabela 9 apresenta os resultados experimentais de equilíbrio de fases do sistema CO₂/n-hexano nas temperaturas de 313 e 333 K, assim como o tipo de transição observada. A forma como foi determinada a incerteza experimental dos dados está discutida no Apêndice 5, seção 2.3. A incerteza padrão na fração molar para dados equilíbrio de fases de sistemas do tipo CO₂/hidrocarbonetos é de $3 \cdot 10^{-4}$. Para a temperatura a incerteza padrão é de 0,1 K. A incerteza padrão para os dados de pressão de transição de fases é de 0,1 MPa.

Tabela 9 - Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexano(2) nas temperaturas de 313,15 e 333,15 K.^a

T /313,15 K			T /333,15 K		
P /MPa	x ₁	Transição	P /MPa	x ₁	Transição
1,71	0,2007	PB	2,32	0,1977	PB
3,39	0,3979	PB	4,49	0,3996	PB
4,93	0,5990	PB	6,40	0,6001	PB
6,30	0,7998	PB	8,49	0,8002	PB
6,91	0,9000	PB	9,10	0,9000	PPC

^aIncerteza padrão (*u*): $u(P) = 0,1$ MPa; $u(T) = 0,1$ K; $u(x) = 3 \cdot 10^{-4}$. Detalhes sobre o cálculo das incertezas estão disponíveis no Apêndice 5, seção 2.3.

A Tabela 10 apresenta os resultados experimentais de equilíbrio de fases do sistema CO₂/n-hexano nas temperaturas de 353 e 373 K, assim como os tipos de transições observadas.

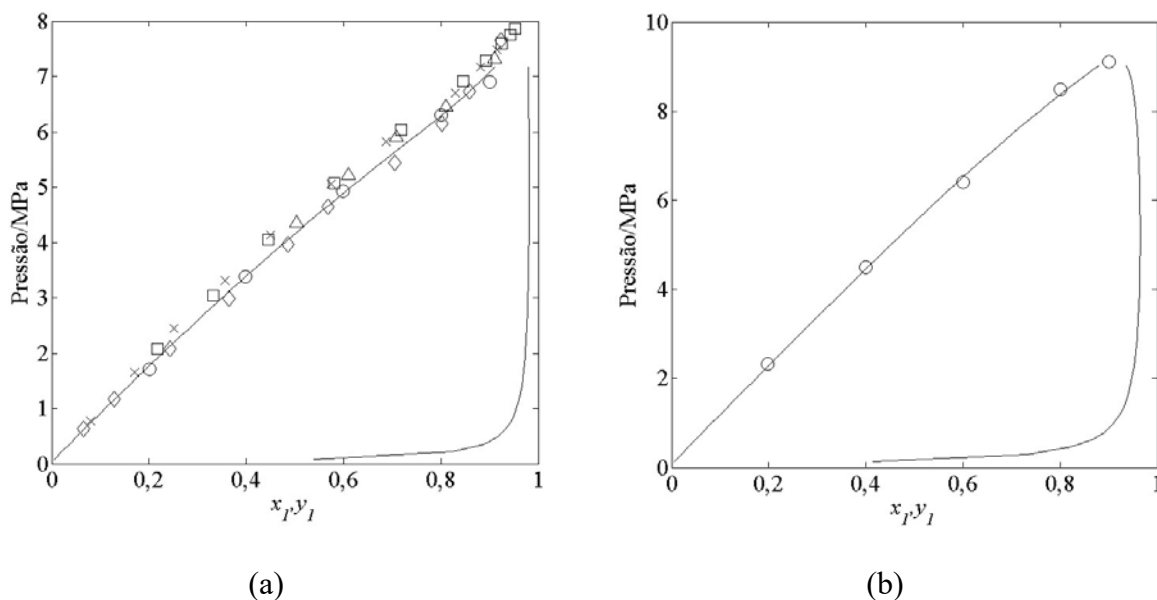
Tabela 10 - Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexano(2) nas temperaturas de 353,15 e 373,15 K.^a

T /353,15 K			T /373,15 K		
P /MPa	x ₁	Transição	P /MPa	x ₁	Transição
2,55	0,2004	PB	3,27	0,1977	PB
5,13	0,3994	PB	6,51	0,3996	PB
7,80	0,6002	PB	9,71	0,6001	PB
10,31	0,8002	PB	12,04	0,8002	PPC

^aIncerteza padrão (*u*): $u(P) = 0,1$ MPa; $u(T) = 0,1$ K; $u(x) = 3 \cdot 10^{-4}$. Detalhes sobre o cálculo das incertezas estão disponíveis no Apêndice 5, seção 2.3.

As Figuras 29 e 30 apresentam os resultados experimentais e os envelopes de fases calculados com a equação de estado de Peng-Robinson (PR) com regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/n-hexano nas temperaturas de 313, 333, 353 e 373 K. Para a temperatura de 313 K os resultados experimentais obtidos no presente estudo encontram-se dentro da faixa de dados reportada na literatura. As pressões de bolha medidas estão um pouco abaixo dos dados reportados por Lay (2010), Li, Dillard, e Robinson (1981), Wagner e Wichterle (1987), porém pouco acima dos reportados por Ohgaki e Katayama (1976). Na temperatura de 353 K as pressões de bolha medidas são um pouco inferiores às reportadas por Li, Dillard e Robinson (1981), o mesmo comportamento observado na temperatura de 313 K, porém isto não indica um desvio sistemático nos dados obtidos, uma vez que a literatura apresenta uma faixa de pressão de equilíbrio para uma dada temperatura e composição, conforme pode ser observado na Figura 29(a) e para os sistemas CO₂/tolueno e CO₂/n-decano apresentados na seção 5.6.

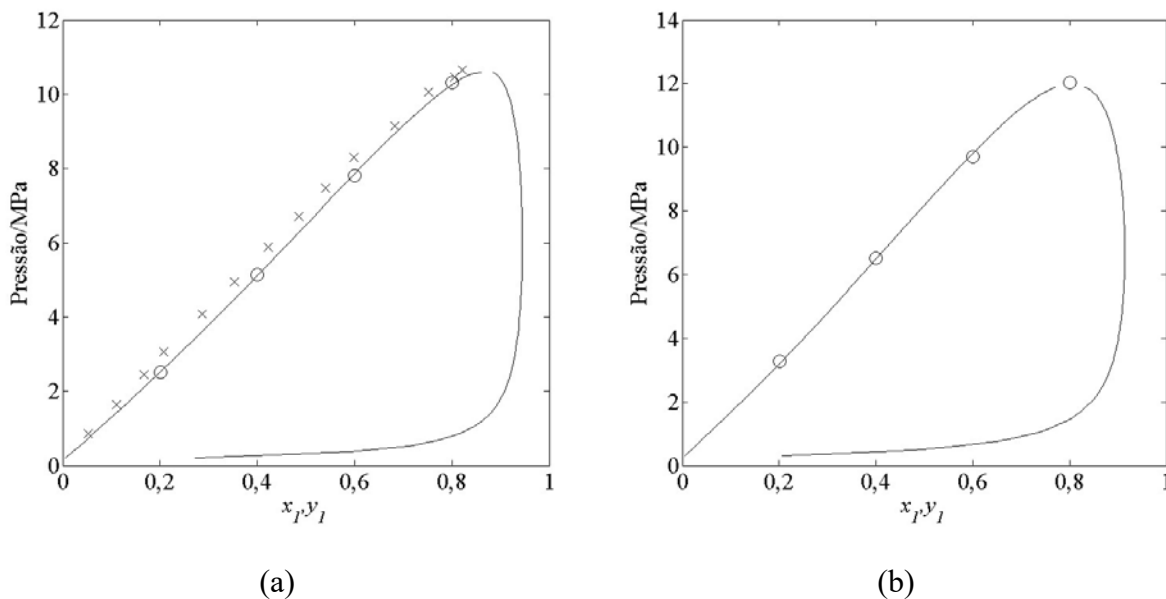
Figura 29 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexano(2) [$T = (313 \text{ e } 333) \text{ K}$].



Legenda: (a) [$T = 313 \text{ K}$]: \circ , Presente estudo; \times , Li, Dillard e Robinson (1981); \square , Wagner e Wichterle (1987); \triangle , Lay (2010); \diamond , Ohgaki e Katayama (1976); (b) [$T = 333 \text{ K}$]: \circ , Presente estudo. Linhas: _____, Calculado com o modelo de PR.

Fonte: O autor, 2016.

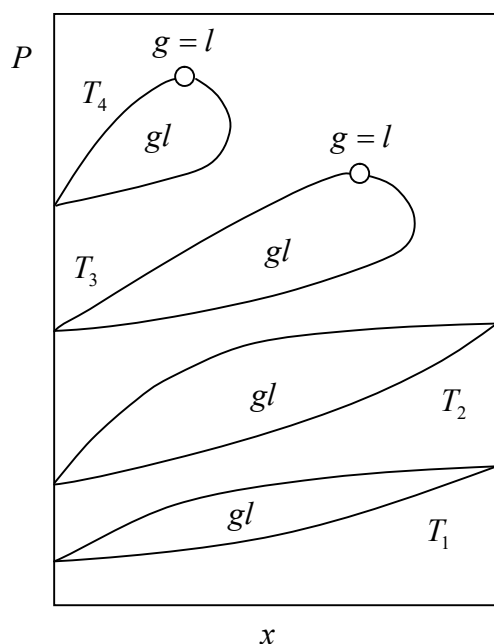
Figura 30 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexano(2) [$T = (353 \text{ e } 373) \text{ K}$].



Legenda: (a) [$T = 353 \text{ K}$]: \circ , Presente estudo; \times , Li, Dillard e Robinson (1981); (b) [$T = 373 \text{ K}$]: \circ , Presente estudo. Linhas: _____, Calculado com o modelo de PR.

Fonte: O autor, 2016.

Segundo a classificação de Bolz et al. (1998) o sistema CO₂/n-hexano apresenta um comportamento de fases típico da classe 1^P (tipo I segundo a classificação de Konynenburg e Scott (1980)), conforme pode ser observado na Figura 31. Sistemas deste tipo apresentam um ponto crítico quando um dos componentes está supercrítico na mistura (neste caso o CO₂). Os sistemas CO₂/tolueno e CO₂/n-decano, avaliados na seção 5.6, apresentam o mesmo tipo de comportamento de fases.

Figura 31 - Envelope de fases classe 1^P.

Legenda: Em T_3 e T_4 um dos componentes está supercrítico: \circ , Ponto crítico.

Fonte: Bolz et al. (1998), adaptado.

Na Tabela 11 são apresentados os parâmetros binários estimados para o sistema CO₂/n-hexano avaliado experimentalmente. Os parâmetros mostraram-se dependentes da temperatura, porém sem apresentar uma tendência clara. Foi avaliada a capacidade de se correlacionar os parâmetros binários às equações da reta e da parábola. Os valores calculados dos parâmetros a partir destas equações reproduziram os dados de equilíbrio de fases com desvio elevado, errando não só as pressões de equilíbrio, como a composição crítica da mistura.

Tabela 11 - Parâmetros de interação binária para o modelo de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática.

Sistema binário	k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}
CO ₂ (1)/n-hexano(2)	0,0775 [313 K]	-0,0274 [313 K]	0,0977 [353 K]	0,0058 [353 K]
	0,0921 [333 K]	-0,0239 [333 K]	0,1375 [373 K]	0,0163 [373 K]

5.8.2 Sistema CO₂/tetralina

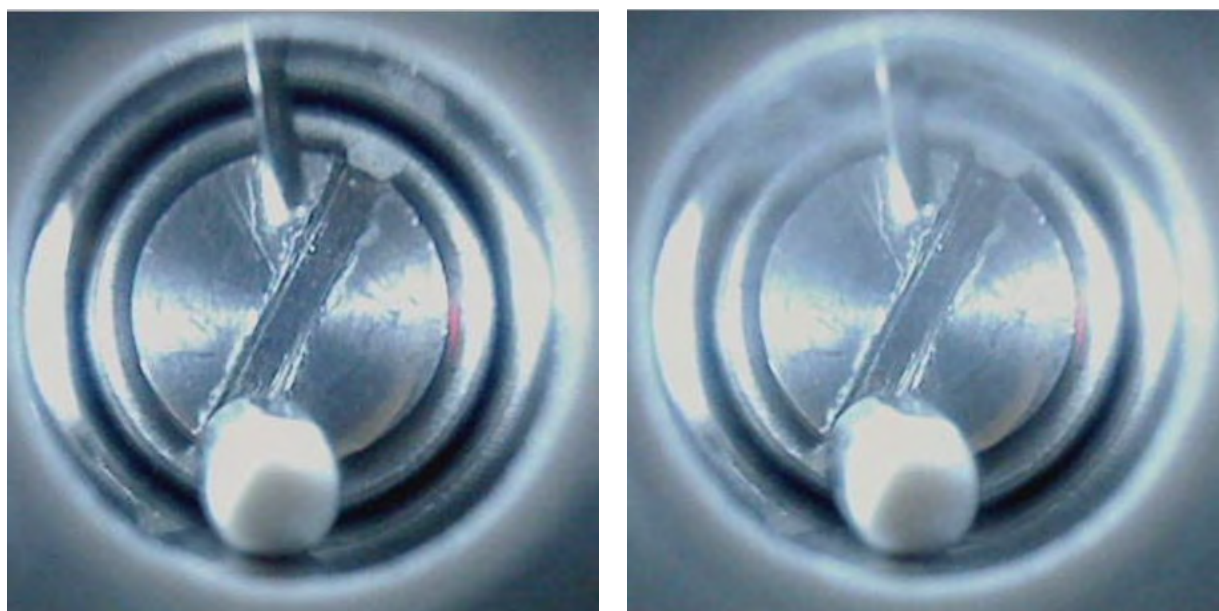
Foram determinados experimentalmente os diagramas de fases do sistema CO₂/tetralina nas temperaturas de 313, 333, 353 e 373 K. A tetralina é um composto aromático utilizado como referência para representar frações de querosene e nafta de petróleo (PAREDES et al., 2012a). Os dados experimentais foram correlacionados com a equação de estado de Peng-Robinson combinada com a regra de mistura quadrática com dois parâmetros de interação binária, seguindo a metodologia apresentada nos Capítulos 3 (seção 3.1.1) e 4 (seções 4.2.4 e 4.2.5).

Em frações molares de CO₂ menores ou próximas a 0,6 a transição de fases apresentou comportamento similar ao observado para os sistemas CO₂/n-hexano e CO₂/tolueno. Para todas as temperaturas avaliadas foi observada a formação de bolhas no interior da célula de equilíbrio.

Nas temperaturas de 313 e 333 K e frações molares de CO₂ maiores ou próximas a 0,8 a transição de fases foi detectada pela turvação do meio. Partindo-se inicialmente do sistema em uma única fase líquida (Figura 32(a)) conforme a pressão foi diminuída, observou-se o surgimento de turvação no interior da célula. A fase incipiente moveu-se então lentamente para o topo da célula de equilíbrio, caracterizando esta não como uma fase vapor, mas sim como uma fase líquida de menor massa específica (Figura 32(b)). Sendo assim, este tipo de comportamento de transição de fases foi classificado como um equilíbrio do tipo líquido-líquido (LL).

Nas temperaturas de 353 e 373 K observou-se uma mudança no comportamento da transição de fases para o sistema CO₂/tetralina com fração molar de CO₂ de 0,8. O sistema passou a apresentar comportamento similar ao do sistema CO₂/n-hexano na temperatura de 313 K. A transição de fases ocorre com turvação do meio e rápido acúmulo de fase vapor no topo da célula de equilíbrio, classificando a transição de fases como um ponto de bolha.

Figura 32 - Sistema CO₂/tetralina [$T = (313 \text{ e } 333) \text{ K}$] com fração molar de CO₂ maior ou igual 0,8.



(a)

(b)

Legenda: (a) em uma única fase líquida; (b) em equilíbrio líquido-líquido.

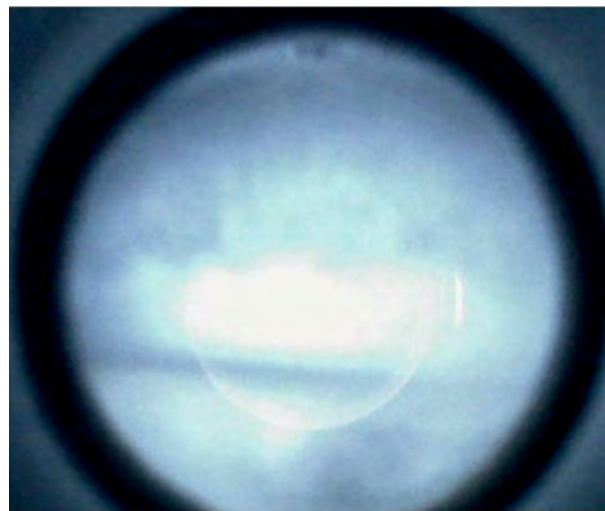
Fonte: O autor, 2016.

Para a fração molar de CO₂ de 0,9 nas temperaturas de 353 e 373 K, a transição de fases foi novamente detectada pela turvação do meio, mas com comportamento diferente ao observado anteriormente. Neste caso a fase incipiente goteja rapidamente para o fundo da célula de equilíbrio, caracterizando esta transição como um ponto de orvalho. Ou seja, o sistema no início da despressurização encontrava-se na fase vapor (Figura 33(a)) e durante a despressurização houve formação de uma fase líquida (Figura 33(b)).

Figura 33 - Sistema CO₂/tetralina [$T = (353 \text{ e } 373) \text{ K}$] com fração molar de CO₂ maior ou igual 0,9.



(a)



(b)

Legenda: (a) em uma única fase vapor; (b) no ponto de orvalho.

Fonte: O autor, 2016.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados experimentais de equilíbrio de fases do sistema CO₂/tetralina nas temperaturas de 313 e 333 K, assim como o tipo de transição observada.

Tabela 12 - Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO₂(1)/tetralina(2) nas temperaturas de 313,15 e 333,15 K.^a

<i>T</i> /313,15 K			<i>T</i> /333,15 K		
<i>P</i> /MPa	<i>x</i> ₁	Transição	<i>P</i> /MPa	<i>x</i> ₁	Transição
2,85	0,2006	PB	3,59	0,2006	PB
5,68	0,4035	PB	7,27	0,4035	PB
8,09	0,5992	PB	11,23	0,5992	PB
16,47	0,8020	LL	17,75	0,8020	LL
15,74	0,9034	LL	18,02	0,9034	LL

^aIncerteza padrão (*u*): $u(P) = 0,1$ MPa; $u(T) = 0,1$ K; $u(x) = 3 \cdot 10^{-4}$. Detalhes sobre o cálculo das incertezas estão disponíveis no Apêndice 5, seção 2.3.

A Tabela 13 apresenta os resultados experimentais de equilíbrio de fases do sistema CO₂/tetralina nas temperaturas de 353 e 373 K, assim como os tipos de transições observadas.

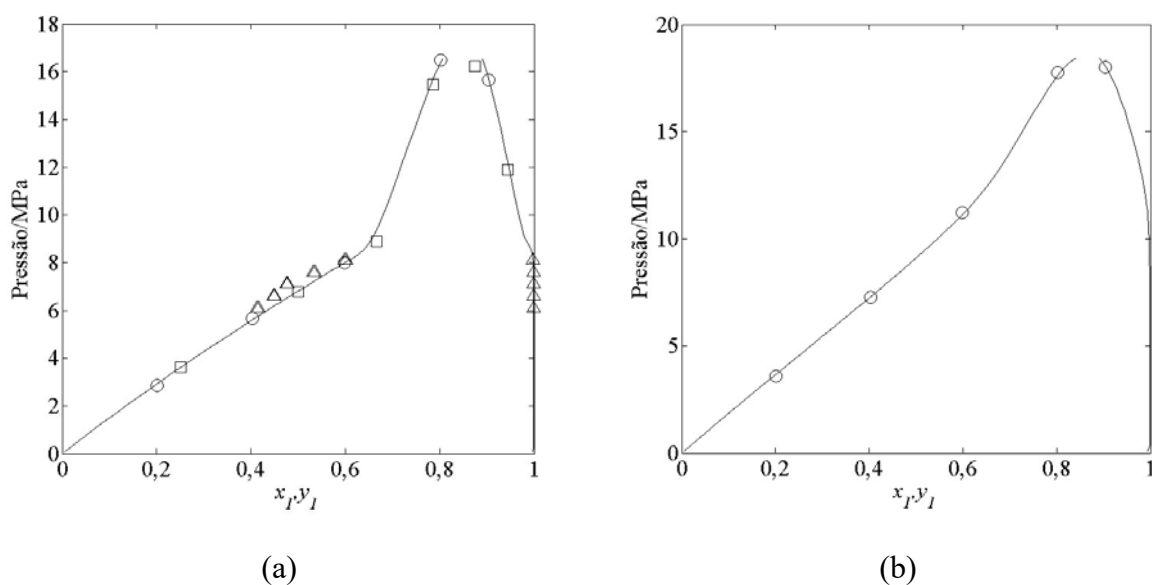
Tabela 13 - Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO₂(1)/tetralina(2) nas temperaturas de 353,15 e 373,15 K.^a

<i>T</i> /353,15 K			<i>T</i> /373,15 K		
<i>P</i> /MPa	<i>x</i> ₁	Transição	<i>P</i> /MPa	<i>x</i> ₁	Transição
4,08	0,2006	PB	5,57	0,2006	PB
8,77	0,4035	PB	11,06	0,4035	PB
14,18	0,5992	PB	17,13	0,5992	PB
20,45	0,8020	PB	23,01	0,8020	PB
21,39	0,9034	PO	23,72	0,9034	PO

^aIncerteza padrão (*u*): $u(P) = 0,1$ MPa; $u(T) = 0,1$ K; $u(x) = 3 \cdot 10^{-4}$. Detalhes sobre o cálculo das incertezas estão disponíveis no Apêndice 5, seção 2.3.

As Figuras 34 e 35 apresentam os resultados experimentais e os envelopes de fases calculados com a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/tetralina nas temperaturas de 313, 333, 353 e 373 K. Os resultados experimentais obtidos no presente estudo encontram-se dentro da faixa de dados reportada na literatura.

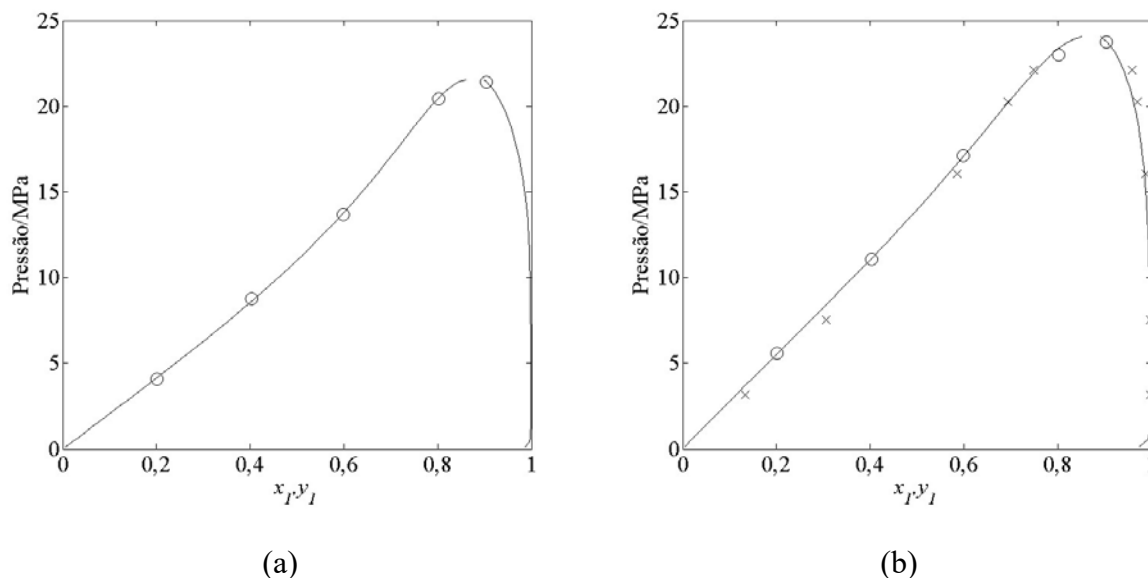
Figura 34 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/tetralina(2) [$T = (313 \text{ e } 333) \text{ K}$].



Legenda: (a) [$T = 313 \text{ K}$]: \circ , Presente estudo; \triangle , Walther, Platzer e Maurer (1992); \square , Silva (2011); (b) [$T = 333 \text{ K}$]: \circ , Presente estudo. Linhas: _____, Calculado com o modelo de PR.

Fonte: O autor, 2016.

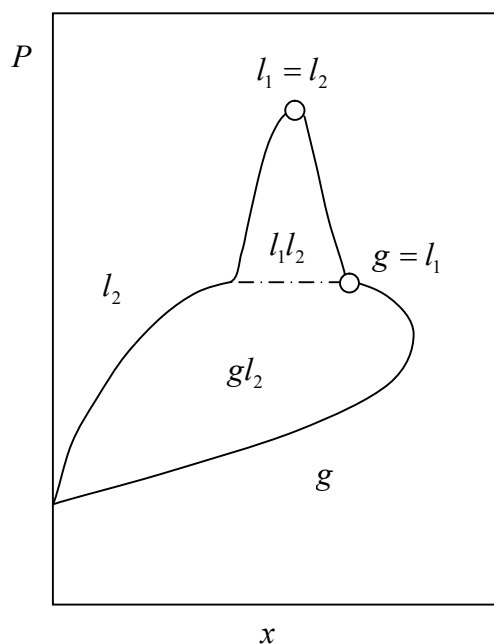
Figura 35 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/tetralina(2) [$T = (353 \text{ e } 373) \text{ K}$].



Legenda: (a) [$T = 353 \text{ K}$]: \circ , Presente estudo; (b) [$T = 373 \text{ K}$]: \circ , Presente estudo; \times , Kim et al. (1989). Linhas: _____, Calculado com o modelo de PR.

Fonte: O autor, 2016.

Segundo a classificação de Bolz et al. (1998) o sistema CO₂/tetralina apresenta um comportamento de fases típico da classe 2^P nas temperaturas de 313 e 333 K (tipo V segundo a classificação de Konynenburg e Scott (1980)), conforme pode ser observado na Figura 36. Sistemas deste tipo apresentam equilíbrio trifásico, dois pontos críticos e uma região de equilíbrio líquido-líquido, o que confirma os tipos de transições observados experimentalmente. Em temperaturas mais elevadas esta classe de diagrama se comporta de forma parecida com a dos diagramas 1^P , como pode ser observado na Figura 35.

Figura 36 - Envelope de fases classe 2^P .

Legenda: \circ , Pontos críticos; _____, Equilíbrio trifásico.

Fonte: Bolz et al. (1998), adaptado.

A Tabela 14 apresenta os parâmetros binários estimados para o sistema CO_2 /tetralina avaliados experimentalmente. Assim como o observado para o sistema CO_2 /n-hexano, os parâmetros mostraram-se dependentes da temperatura, porém sem apresentar uma tendência clara.

Tabela 14 - Parâmetros de interação binária para o modelo de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática.

Sistema binário	k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}
$\text{CO}_2(1)/\text{tetralina}(2)$	0,0842 [313 K]	-0,0273 [313 K]	0,0744 [353 K]	-0,0230 [353 K]
	0,0788 [333 K]	-0,0291 [333 K]	0,0690 [373 K]	-0,0415 [373 K]

5.8.3 Sistema CO₂/n-hexadecano

O n-hexadecano é um alcano de cadeia linear longa, comumente utilizado como padrão para aplicações de diesel (AMORIM et al., 2007). Foram determinados experimentalmente os diagramas de fases do sistema CO₂/n-hexadecano nas temperaturas de 313, 333, 353 e 373 K. Os dados obtidos foram correlacionados com a equação de estado de Peng-Robinson combinada com a regra de mistura quadrática com dois parâmetros de interação binária, seguindo a metodologia apresentada nos Capítulos 3 (seção 3.1.1) e 4 (seções 4.2.4 e 4.2.5).

Em frações molares de CO₂ menores ou próximas a 0,6 a transição de fases apresentou comportamento similar ao observado para os sistemas CO₂/n-hexano. Para todas as temperaturas avaliadas foi observada a formação de bolhas no interior da célula de equilíbrio, caracterizando as transições como ponto de bolha.

Nas temperaturas de 313 e 333 K e frações molares de CO₂ maiores ou próximas a 0,8 a transição de fases foi detectada pela turvação do meio, com comportamento semelhante ao observado para o sistema CO₂/tetralina nestas mesmas condições. Partindo-se inicialmente do sistema em uma única fase líquida houve formação de uma segunda fase líquida de menor massa específica, caracterizando a transição de fases como um equilíbrio do tipo líquido-líquido. Nas temperaturas de 353 e 373 K o sistema muda de comportamento. A transição de fases continua sendo observada por uma turvação do meio, porém com posterior acúmulo de fase vapor na parte superior da célula, o que caracteriza a transição como um ponto de bolha.

Os resultados experimentais de equilíbrio de fases do sistema CO₂/n-hexadecano nas temperaturas de 313 e 333 K, assim como o tipo de transição observada, são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexadecano(2) nas temperaturas de 313,15 e 333,15 K.^a

T /313,15 K			T /333,15 K		
P /MPa	x ₁	Transição	P /MPa	x ₁	Transição
1,83	0,2044	PB	2,84	0,2044	PB
4,09	0,4038	PB	5,74	0,4038	PB
6,32	0,6032	PB	8,77	0,6032	PB
9,95	0,8026	LL	13,32	0,8026	LL
14,09	0,8486	LL	16,65	0,8486	LL

^aIncerteza padrão (u): $u(P) = 0,1$ MPa; $u(T) = 0,1$ K; $u(x) = 3 \cdot 10^{-4}$. Detalhes sobre o cálculo das incertezas estão disponíveis no Apêndice 5, seção 2.3.

Os resultados experimentais de equilíbrio de fases do sistema CO₂/n-hexadecano nas temperaturas de 353 e 373 K, assim como o tipo de transição observada, são apresentados na Tabela 16.

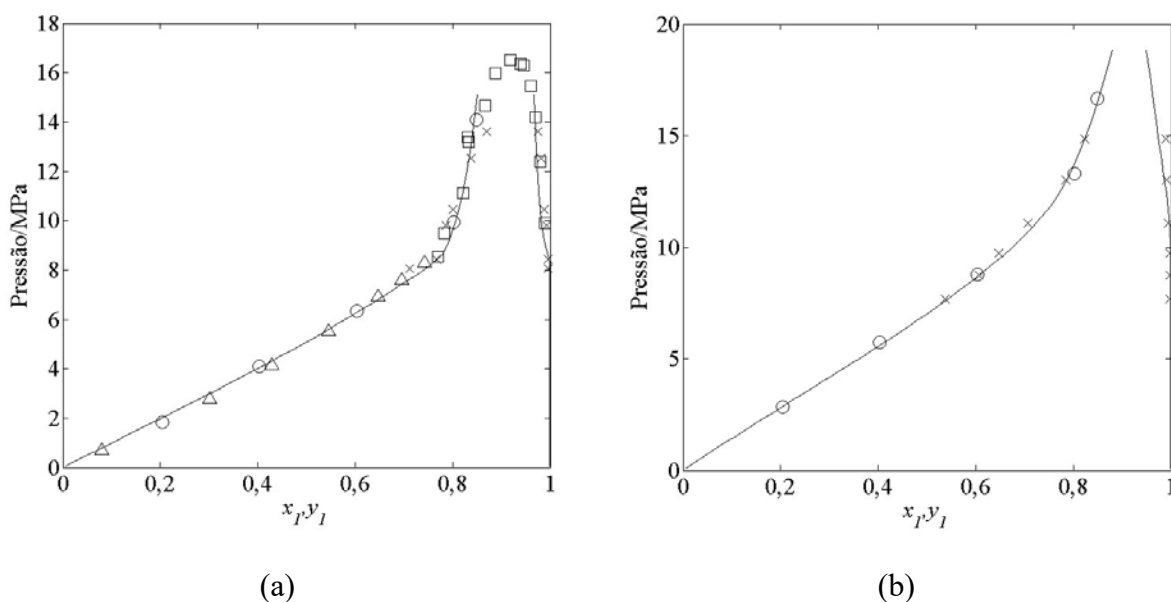
Tabela 16 - Resultados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexadecano(2) nas temperaturas de 353,15 e 373,15 K.^a

T /353,15 K			T /373,15 K		
P /MPa	x ₁	Transição	P /MPa	x ₁	Transição
3,06	0,2044	PB	3,50	0,1989	PB
6,19	0,4038	PB	7,36	0,4005	PB
10,16	0,6032	PB	12,06	0,6021	PB
16,03	0,8026	PB	18,71	0,8037	PB
17,79	0,8486	PB	22,25	0,8967	PB

^aIncerteza padrão (u): $u(P) = 0,1$ MPa; $u(T) = 0,1$ K; $u(x) = 3 \cdot 10^{-4}$. Detalhes sobre o cálculo das incertezas estão disponíveis no Apêndice 5, seção 2.3.

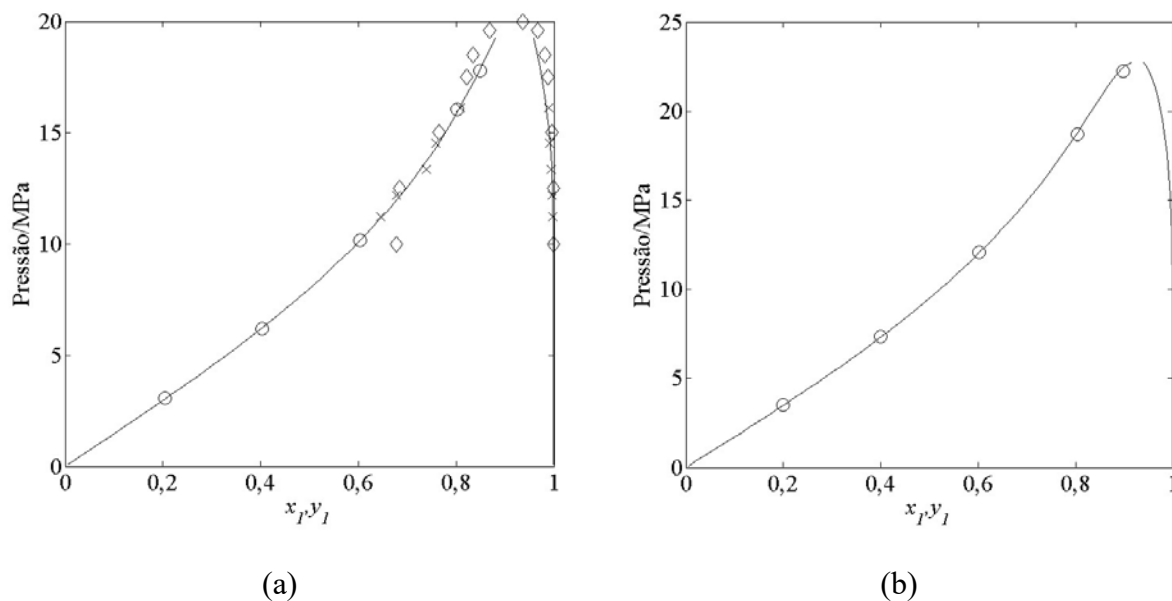
Os resultados experimentais e os envelopes de fases calculados com a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática, para o sistema $\text{CO}_2/\text{n-hexadecano}$ nas temperaturas de 313, 333, 353 e 373 K, são apresentados nas Figuras 37 e 38. Os resultados experimentais obtidos no presente estudo encontram-se dentro da faixa de dados reportada na literatura.

Figura 37 - Envelope de fases para o sistema $\text{CO}_2(1)/\text{n-hexadecano}(2)$ [$T = (313 \text{ e } 333) \text{ K}$].



Legenda: (a) [$T = 313 \text{ K}$]: \circ , Presente estudo; \times , D'Souza, Patrick e Teja (1988); \square , Nieuwoudt e Du Rand (2002); \triangle , Charoensombut-Amon, Martin e Kobayashi (1986); (b) [$T = 333 \text{ K}$]: \circ , Presente estudo; \times , D'Souza, Patrick e Teja (1988). Linhas: _____, Calculado com o modelo de PR.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 38 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexadecano(2) [$T = (353 \text{ e } 373) \text{ K}$].

Legenda: (a) [$T = 353 \text{ K}$]: \circ , Presente estudo; \times , D'Souza, Patrick e Teja (1988); \diamond , Kordikowski e Schneider (1993); (b) [$T = 373 \text{ K}$]: \circ , Presente estudo.
Linhas: _____, Calculado com o modelo de PR.

Fonte: O autor, 2016.

O sistema apresenta um comportamento de fases típico da classe 2^P , segundo a classificação de Bolz et al. (1998).

A Tabela 17 apresenta os parâmetros binários estimados para o sistema CO₂/n-hexadecano avaliados experimentalmente. Assim como o observado para o sistema CO₂/n-hexano, os parâmetros mostraram-se dependentes da temperatura, porém sem apresentar uma tendência clara.

Tabela 17 - Parâmetros de interação binária para o modelo de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática.

Sistema binário	k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}
CO ₂ (1)/n-hexadecano(2)	0,0828 [313 K]	-0,0185 [313 K]	0,0825 [353 K]	-0,0224 [353 K]
	0,0835 [333 K]	-0,0311 [333 K]	0,0848 [373 K]	-0,0254 [373 K]

5.9 Avaliação das equações de estado SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie na correlação do equilíbrio de fases de sistemas CO₂/hidrocarboneto

Na presente tese de doutorado os dois termos polares (completo e truncado) propostos por Karakatsani e Economou (2006) foram incorporados à equação de estado SAFT-VR Mie. A equação que recebeu o termo completo foi chamada de Polar SAFT-VR Mie (PSAFT-VR Mie). Já a equação que recebeu o termo truncado foi chamada de Truncated Polar SAFT-VR Mie (tPSAFT-VR Mie) e apresenta um parâmetro característico extra, o diâmetro do segmento efetivo das interações polares (σ_p). Os dois termos polares foram avaliados para substâncias polares puras na seção 5.7.

Segundo Karakatsani, Kontogeorgis e Economou (2006), os termos polares de Karakatsani e Economou (2006) podem ser aplicados diretamente para o cálculo de misturas através do uso de regras de mistura, já apresentadas no Capítulo 3, seção 3.1.6 (equações 64–67). Os autores incorporaram os termos polares à equação de estado PC-SAFT e verificaram a influência destes termos no equilíbrio de fases de misturas de fluidos polares e misturas de fluidos apolares com fluidos polares.

O termo polar truncado faz uso dos momentos dipolo e quadrupolo reduzidos ($\tilde{\mu}_p$ e \tilde{Q}_p , respectivamente) e da polarizabilidade reduzida ($\tilde{\alpha}_p$) das moléculas (equações 116–118).

$$\tilde{\mu} = 85.12 \frac{\mu/m_s}{\sqrt{(\varepsilon/k)\sigma^3}}, \quad \tilde{\mu}_p^2 = \tilde{\mu}^2 \frac{\sigma^3}{\sigma_p^3} \quad (116)$$

$$\tilde{Q} = 85.12 \frac{Q/m_s}{\sqrt{(\varepsilon/k)\sigma^5}}, \quad \tilde{Q}_p^2 = \tilde{Q}^2 \frac{\sigma^5}{\sigma_p^5} \quad (117)$$

$$\tilde{\alpha} = \frac{\alpha}{m_s \sigma^3}, \quad \tilde{\alpha}_p = \tilde{\alpha} \frac{\sigma^3}{\sigma_p^3} \quad (118)$$

Para moléculas apolares σ_p não é definido. Porém, a aplicação direta da regra de mistura para sistemas envolvendo misturas de fluidos polares com fluidos apolares necessita de um valor para σ_p . A consideração de $\sigma_p = 0$ levaria a uma divisão por zero nas equações (116)–(118). Considerar $\sigma_p = \infty$ impactaria fortemente no valor de ζ_p da mistura (equações

68–72). Como não fica claro no trabalho de Karakatsani, Kontogeorgis e Economou (2006) como tratar esta inconsistência matemática, no presente estudo foi considerado $\sigma_p = \sigma$ para os fluidos apolares avaliados (n-hexano, n-decano e n-hexadecano). Cabe ressaltar que este problema só ocorre para o modelo tPSAFT-VR Mie, já que o termo completo, utilizado na equação de estado PSAFT-VR Mie, não faz uso do parâmetro σ_p .

Os parâmetros característicos do CO₂ são discutidos na seção 5.7 e no Apêndice 6, seção 4. A estimação dos parâmetros característicos dos hidrocarbonetos avaliados no presente estudo (n-hexano, tolueno, tetralina, n-decano e n-hexadecano) foi efetuada de modo análogo ao realizado para o CO₂. Os parâmetros característicos são apresentados na Tabela 18, assim como o valor final da função objetivo utilizada na estimação (OF, equações 111–115). Baseado nas incertezas típicas reportadas para os dados experimentais, diferenças entre OF da ordem de 0,0002 são compatíveis com a incerteza experimental, logo as OF são consideradas equivalentes. A introdução do termo polar afetou pouco a correlação dos dados do tolueno e da tetralina, o que pode ser explicado pelo valor baixo de $\tilde{\mu}$, \tilde{Q} e $\tilde{\alpha}$ que estas moléculas possuem. A faixa de pressão e temperatura considerada na estimação de parâmetros é apresentada na Tabela 19, assim como as respectivas referências para os dados experimentais utilizados. Para as propriedades saturadas foi considerada uma faixa de temperatura baseada na temperatura crítica, T_c ($0,45T_c \leq T \leq 0,97T_c$). Para tetralina e n-hexadecano apenas a densidade de líquido saturado foi utilizada na equação (114); já para n-hexano, tolueno e n-decano foram utilizados dados de massa específica saturada das fases líquida e vapor na regressão dos parâmetros característicos.

Tabela 18 - Parâmetros característicos das equações de estado SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie e valor final da função objetivo (OF).

Substância	m_s	$\sigma/\text{Å}$	$(\varepsilon/k)/\text{K}$	λ_r	μ/D	$Q/D\text{Å}$	$\alpha/\text{Å}^3$	$\sigma_p/\text{Å}$	100·OF
SAFT-VR Mie ($\lambda_a = 6$)									
CO ₂	2,5382	2,5683	149,21	11,207	-	-	-	-	0,79
n-hexano	2,1362	4,4028	350,84	17,146	-	-	-	-	0,10
tolueno	1,9535	4,3258	424,49	172,72	-	-	-	-	0,17
n-decano	2,9202	4,6423	416,14	20,196	-	-	-	-	0,21
tetralina	2,0074	4,7616	552,01	19,907	-	-	-	-	0,01
n-hexadecano	4,1158	4,7932	455,17	21,674	-	-	-	-	0,07
PSAFT-VR Mie ($\lambda_a = 6$)									
CO ₂	2,2668	2,7000	128,19	9,791	-	4,3 ^b	2,507 ^a	-	0,81
tolueno	1,9308	4,3461	420,82	17,000	0,37 ^a	7,92 ^b	12,133 ^a	-	0,21
tetralina	2,0075	4,7616	551,99	19,907	0,21885 ^c	0,9587 ^a	4,644 ^a	-	0,01
tPSAFT-VR Mie ($\lambda_a = 6$)									
CO ₂	2,0009	2,8238	158,54	11,921	-	4,3 ^b	2,507 ^a	3,0018	0,59
tolueno	1,9630	4,3173	422,32	17,167	0,37 ^a	7,92 ^b	12,133 ^a	6,8236	0,17
tetralina	2,0076	4,7615	551,98	19,907	0,21885 ^c	0,9587 ^a	4,644 ^a	5,2017	0,01

^aJohnson III (2016); ^bKarakatsani e Economou (2006); ^cRowley et al. (2000).

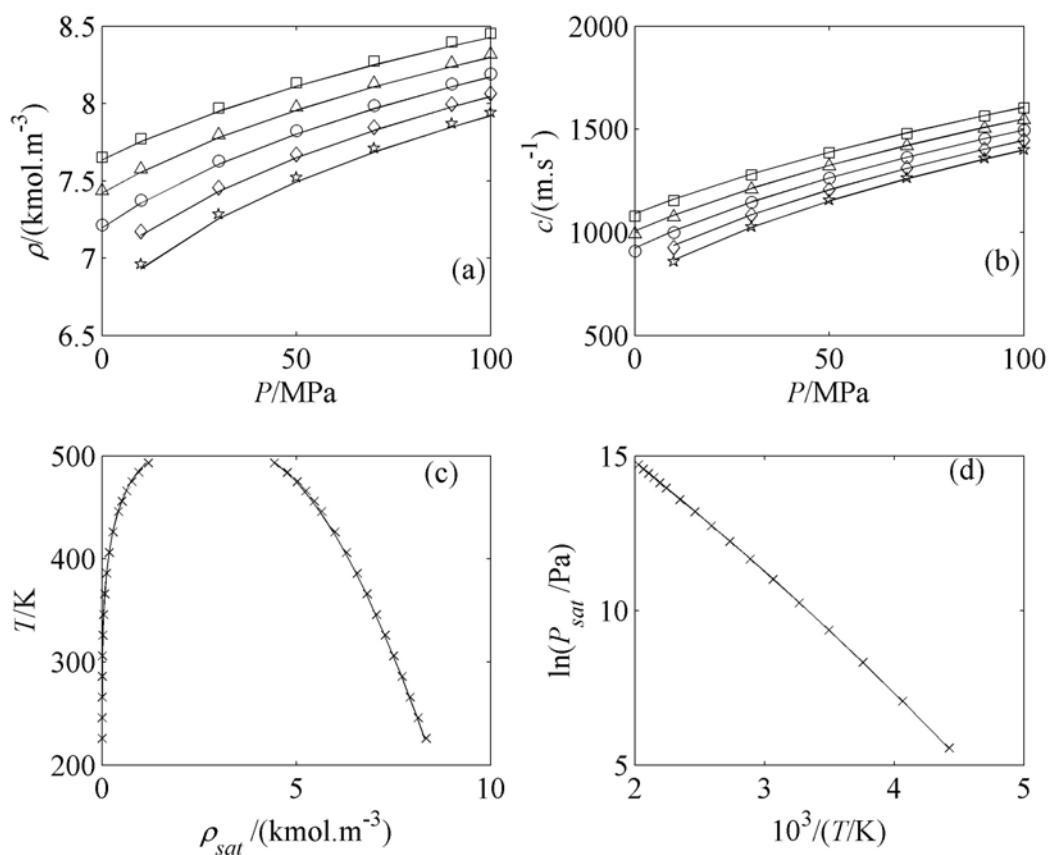
Tabela 19 - Dados experimentais utilizados na regressão dos parâmetros característicos dos hidrocarbonetos puros.

Substância	Propriedades saturadas	Propriedades condensadas		Referência
	Faixa de T/K	Faixa de T/K	Faixa de P/MPa	
n-hexano	226-493	293-373	0,1-100	[1]
tolueno	268-574	293-453	0,1-100	[1]
n-decano	277-600	293-413	0,1-150	[1]
tetralina	325-685	313-448	0,1-200	[2,3,4,5,6]
n-hexadecano	340-701	298-522	0,1-135	[2,7,8,9]

[1]Linstrom e Mallard (2016); [2]Rowley et al. (2000); [3]Chang, Lee e Lin (1996); [4]Paredes et al. (2011); [5]Caudwell et al. (2009); [6]Nascimento et al. (2015); [7]Wu et al. (2011); [8]Ball e Trusler (2001); [9]Outcalt, Laesecke e Fortin (2010).

Na Figura 39 é apresentado um comparativo entre os dados experimentais e calculados com a equação de estado SAFT-VR Mie para o n-hexano. Analogamente, na Figura 40 são apresentados os resultados obtidos para o tolueno com a equação de estado PSAFT-VR Mie. Para ambos os casos é possível ver a boa correlação dos dados de velocidade do som. Para a massa específica condensada, os desvios são um pouco maiores, especialmente para o tolueno (Figura 40).

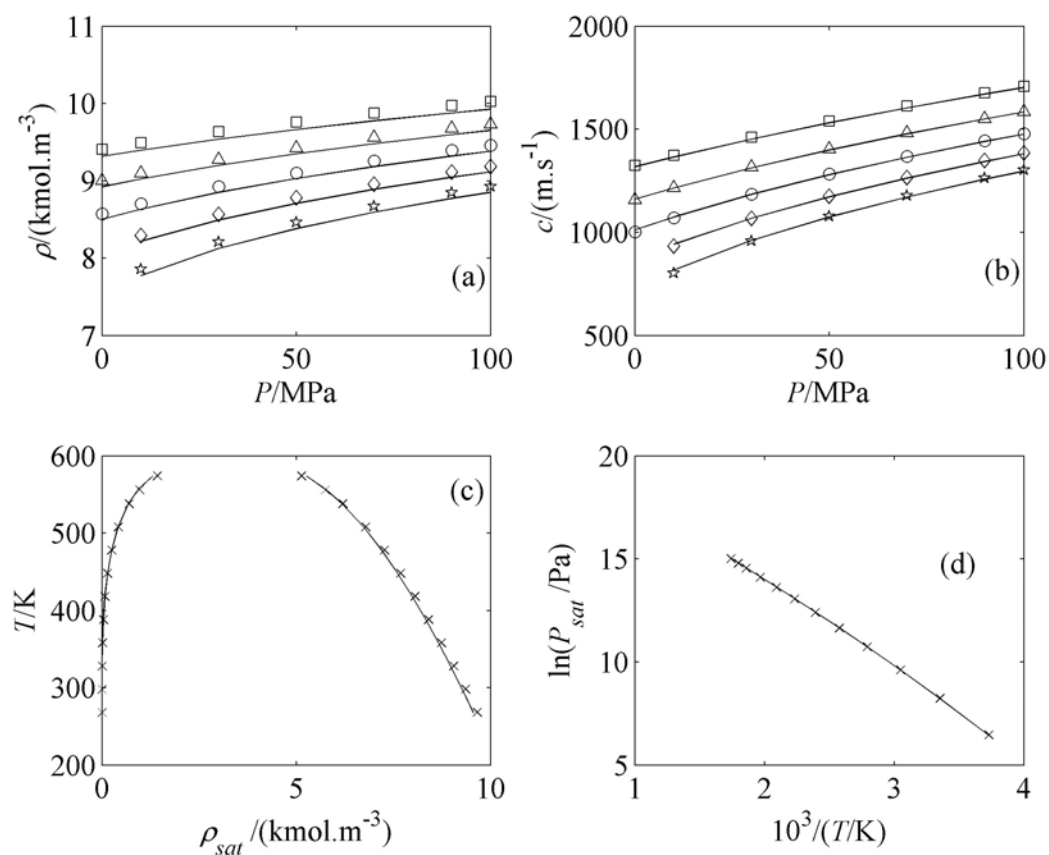
Figura 39 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados para o n-hexano.



Legenda: (a), massa específica condensada, ρ ; (b), velocidade do som condensada, c ; (c) massa específica saturada, ρ_{sat} ; (d) pressão de saturação, P_{sat} . Símbolos são dados experimentais de Linstrom e Mallard (2016) em: \square , 293 K; \triangle , 313 K; \circ , 333 K; \diamond , 353 K; \star , 373 K; \times , temperatura saturada. Linhas sólidas: _____, SAFT-VR Mie ($\lambda_a = 6$).

Fonte: O autor, 2016.

Figura 40 - Comparativo entre dados experimentais e correlacionados para o tolueno.



Legenda: (a), massa específica condensada, ρ ; (b), velocidade do som condensada, c ; (c) massa específica saturada, ρ_{sat} ; (d) pressão de saturação, P_{sat} . Símbolos são dados experimentais de Linstrom e Mallard (2016) em: \square , 293 K; \triangle , 333 K; \circ , 373 K; \diamond , 413 K; \star , 453 K; \times , temperatura saturada. Linhas sólidas: _____, PSAFT-VR Mie ($\lambda_a = 6$).

Fonte: O autor, 2016.

5.9.1 Modelagem termodinâmica do sistema CO₂/n-hexano

Os dados experimentais obtidos no presente estudo para o sistema CO₂/n-hexano foram utilizados na correlação de dados deste sistema com as equações de estado SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie. Para melhor entendimento da capacidade de cada equação de estado de correlacionar o equilíbrio de fases deste sistema, um parâmetro binário

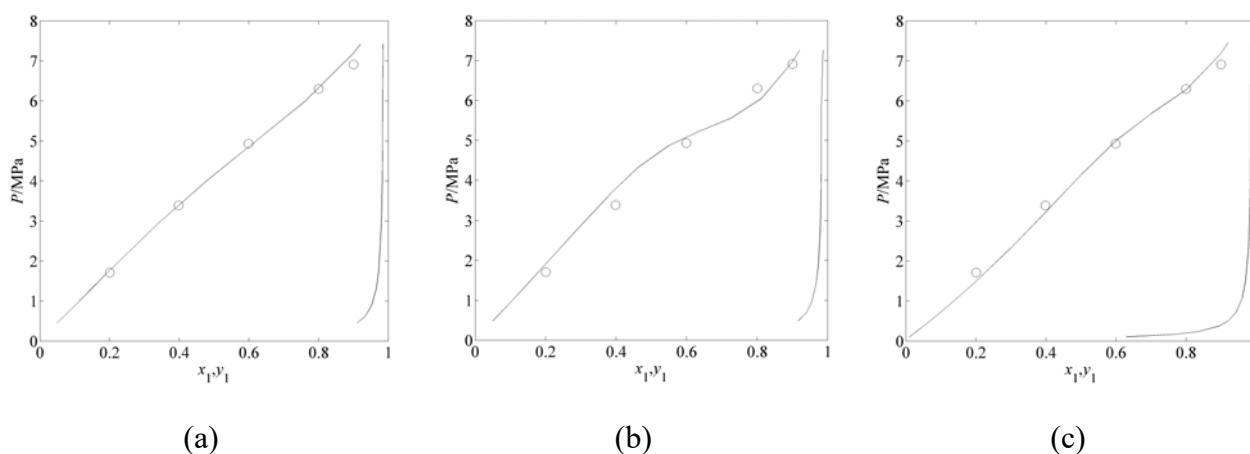
(k_{ij}) foi estimado para cada temperatura avaliada. Os parâmetros foram estimados seguindo a metodologia apresentada nos Capítulos 3 (seções 3.1.5 e 3.1.6) e 4 (seção 4.2.5).

Na Figura 41 é apresentado um comparativo entre os envelopes de fases calculados com os modelos SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie para o sistema CO₂/n-hexano na temperatura de 313 K. Como pode ser observado, o comportamento previsto para este sistema pelo modelo SAFT-VR Mie é o mais se aproxima dos dados experimentais, apresentando um desvio absoluto médio (DAM, equação 119) de 0,09 MPa. Para o modelo PSAFT-VR Mie é observado uma mudança na inclinação da curva próximo à fração molar de 0,7 para o CO₂ (DAM = 0,23 MPa) Esta mesma mudança de inclinação pode ser observada no modelo tPSAFT-VR Mie, porém de forma mais suave (DAM = 0,15 MPa). Resultados semelhantes foram obtidos na temperatura de 333 K (Figura 42).

$$\text{DAM} = \frac{\sum_{k=1}^{n_p} |P_k^{\text{calc}} - P_k^{\text{exp}}|}{n_p} \quad (119)$$

sendo n_p o número de pontos experimentais.

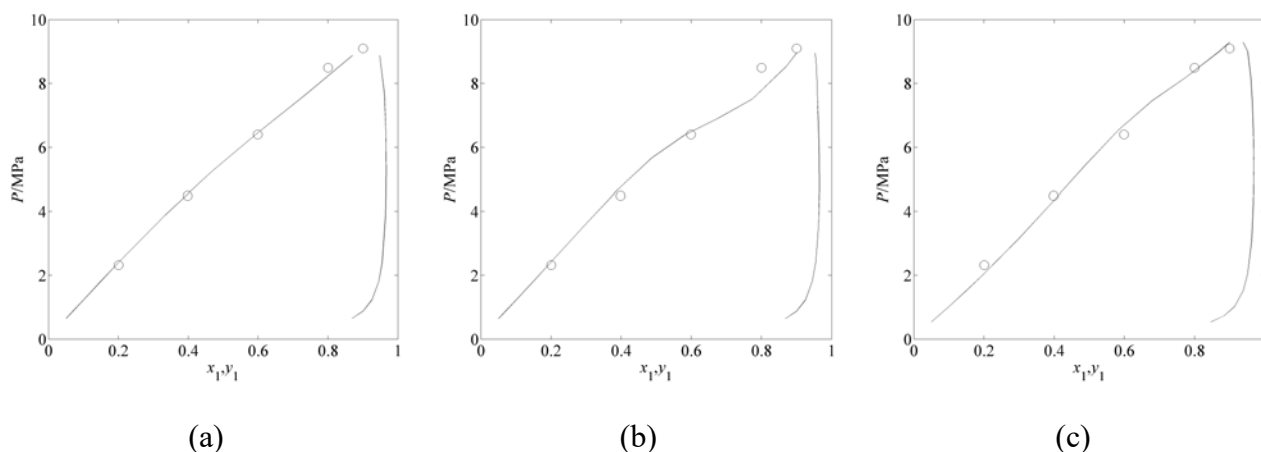
Figura 41 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexano(2) [$T = 313$ K].



Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,012$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,022$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,029$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 42 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexano(2) [$T = 333$ K].

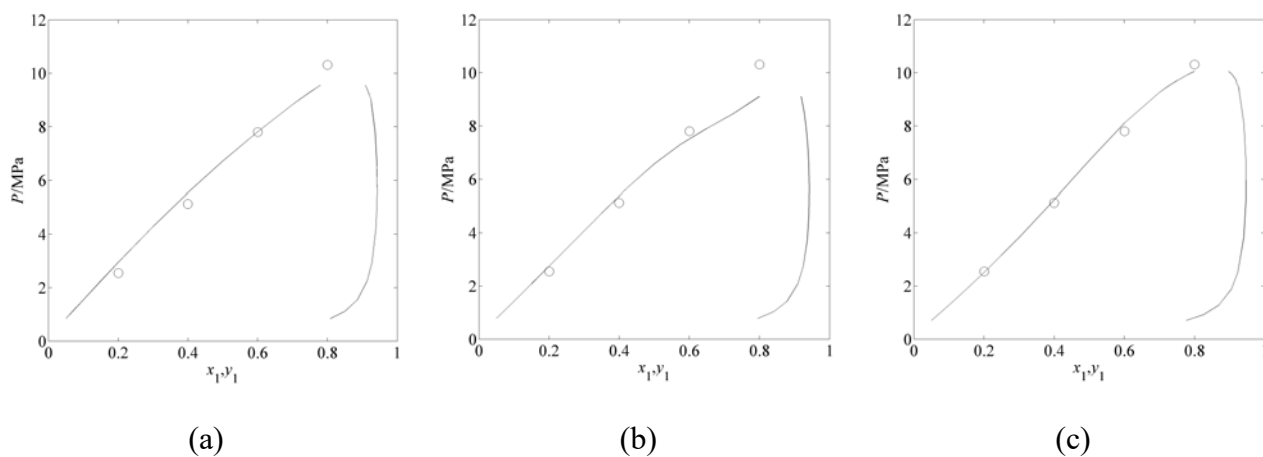


Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,019$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,019$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,019$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos.

Fonte: O autor, 2016.

Os resultados para a temperatura de 353 K são apresentados na Figura 43. Ao se elevar a temperatura do sistema, os três modelos começam a prever um ponto crítico abaixo do observado experimentalmente. Porém, a equação de estado tPSAFT-VR Mie passa a ser o modelo que melhor representa este sistema nesta temperatura, apresentando desvios menores em relação aos dados de equilíbrio de fases (DAM = 0,17 MPa). Os desempenhos dos modelos SAFT-VR Mie e PSAFT-VR Mie foram bem semelhantes, apresentando desvios absolutos médios de 0,35 MPa e 0,48 MPa, respectivamente. Estes resultados ficam mais claros na temperatura de 373 K (Figura 44) onde o modelo tPSAFT-VR Mie calcula um ponto crítico para o sistema mais próximo ao observado experimentalmente. Baseado nestes resultados, a proposta de incorporar o termo polar truncado de Karakatsani e Economou (2006) na equação de estado SAFT-VR Mie melhorou a correlação dos dados experimentais para o sistema CO₂/n-hexano, apresentando desvios inferiores aos obtidos com o modelo original. Os parâmetros de interação binária estimados apresentaram valores baixos, porém mostraram-se dependentes da temperatura e são necessários para a correta descrição do equilíbrio, conforme discutido na seção 5.6.

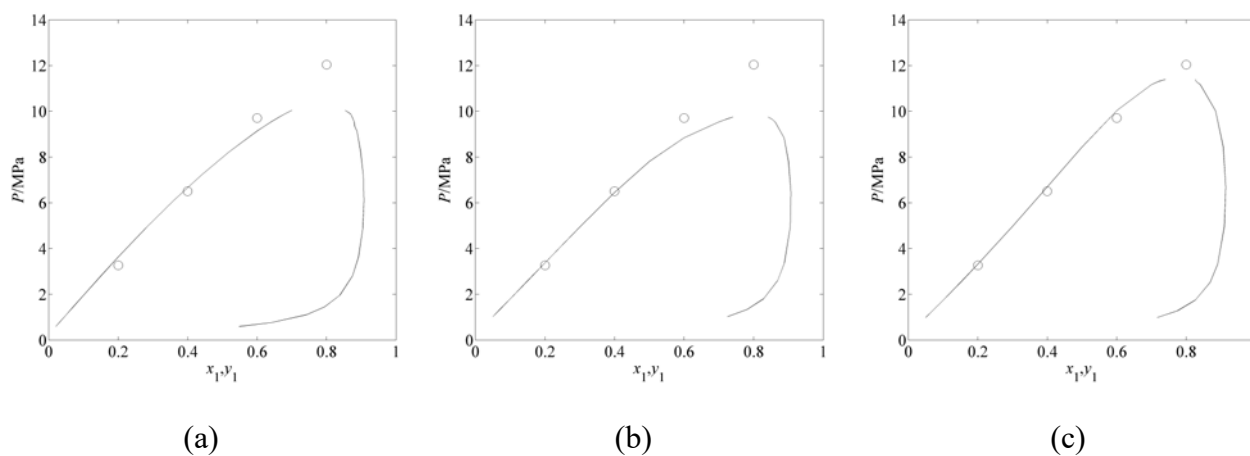
Figura 43 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexano(2) [$T = 353$ K].



Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,021$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,030$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,021$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 44 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexano(2) [$T = 373$ K].



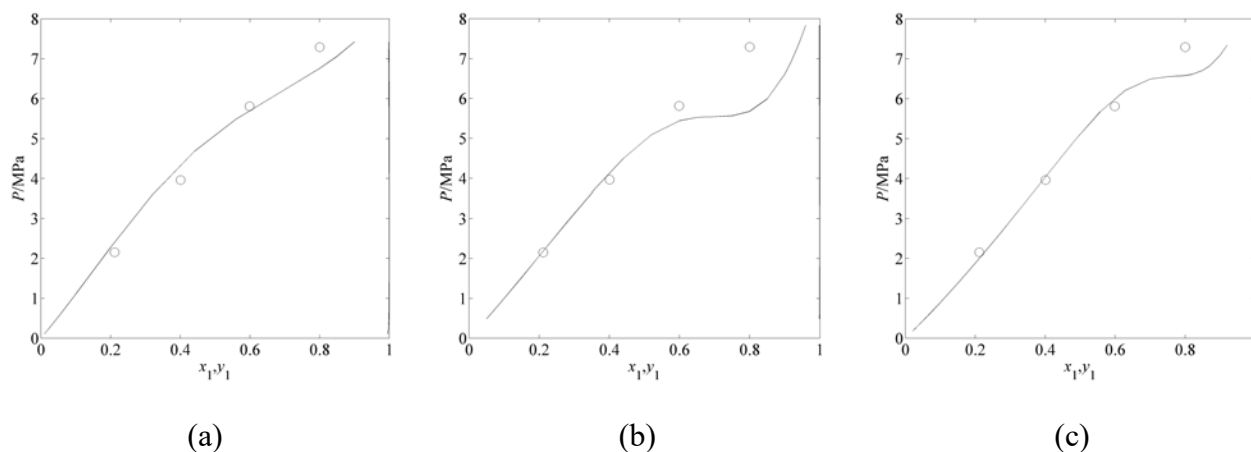
Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,029$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,021$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,001$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos.

Fonte: O autor, 2016.

5.9.2 Modelagem termodinâmica do sistema CO₂/n-decano

Os resultados de modelagem com as equações SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie obtidos para o sistema CO₂/n-decano na temperatura de 313 K são apresentados na Figura 45. Novamente o modelo original correlacionou os dados experimentais com os menores desvios (DAM = 0,32 MPa). O modelo tPSAFT-VR Mie correlacionou os dados experimentais com desvios semelhantes ao modelo original até composições de CO₂ próximas a 0,7 molar; em frações molares maiores do que 0,75 o modelo prevê um *plateau* condizente com o limiar de um equilíbrio líquido-líquido, apresentando um desvio absoluto médio de 0,39 MPa. Dependendo do valor adotado para o parâmetro binário o equilíbrio líquido-vapor pode desestabilizar dando lugar a um equilíbrio líquido-líquido. Para o modelo PSAFT-VR Mie esse *plateau* é observado em composições mais baixas, próximas à fração molar de CO₂ de 0,65 (DAM = 0,55 MPa).

Figura 45 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-decano(2) [$T = 313$ K].

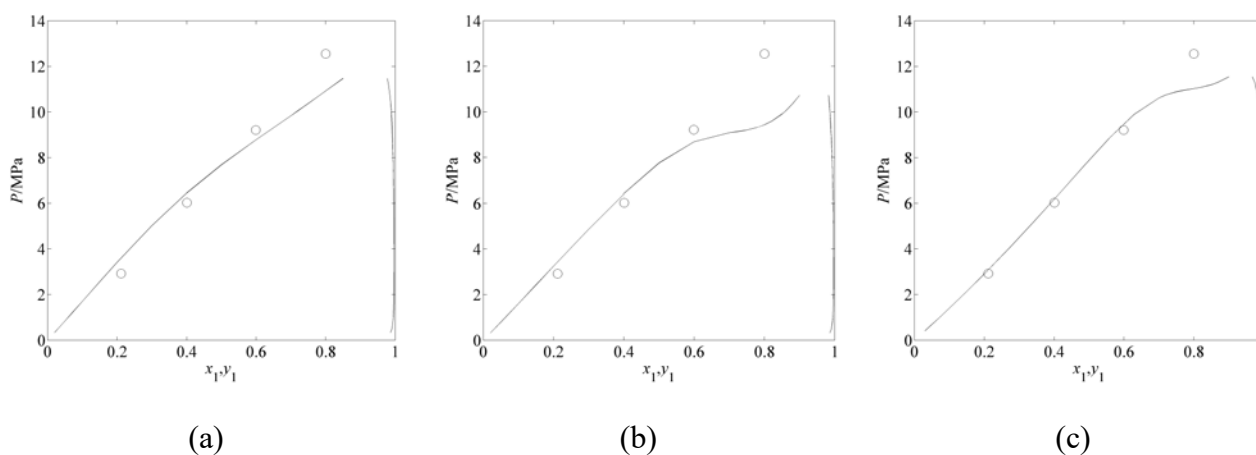


Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,005$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,048$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,022$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos.

Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 46 são apresentados os resultados de modelagem para o sistema CO₂/n-decano na temperatura de 353 K. O modelo tPSAFT-VR Mie correlacionou bem os dados até composição próximas a 0,7 em fração molar de CO₂. Depois desta composição a inclinação da curva muda e o modelo passa a prever uma pressão crítica para a mistura abaixo da esperada para este sistema (DAM = 0,53 MPa). O modelo original erra a inclinação dos dados, prevendo pressões de equilíbrio acima das experimentais em composições de CO₂ abaixo de 0,5. Em composições acima deste valor o modelo prevê pressões de bolha menores que as experimentais (DAM = 0,79 MPa). O comportamento do modelo PSAFT-VR Mie foi similar ao observado para a temperatura de 313 K, apresentando um desvio absoluto médio de 1,14 MPa. Os parâmetros binários estimados variaram pouco com a temperatura, especialmente para o modelo SAFT-VR Mie, onde são próximos de zero, mas são necessários para a correta descrição do envelope de fases.

Figura 46 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-decano(2) [$T = 353$ K].



Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,002$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,042$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,019$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos.

Fonte: O autor, 2016.

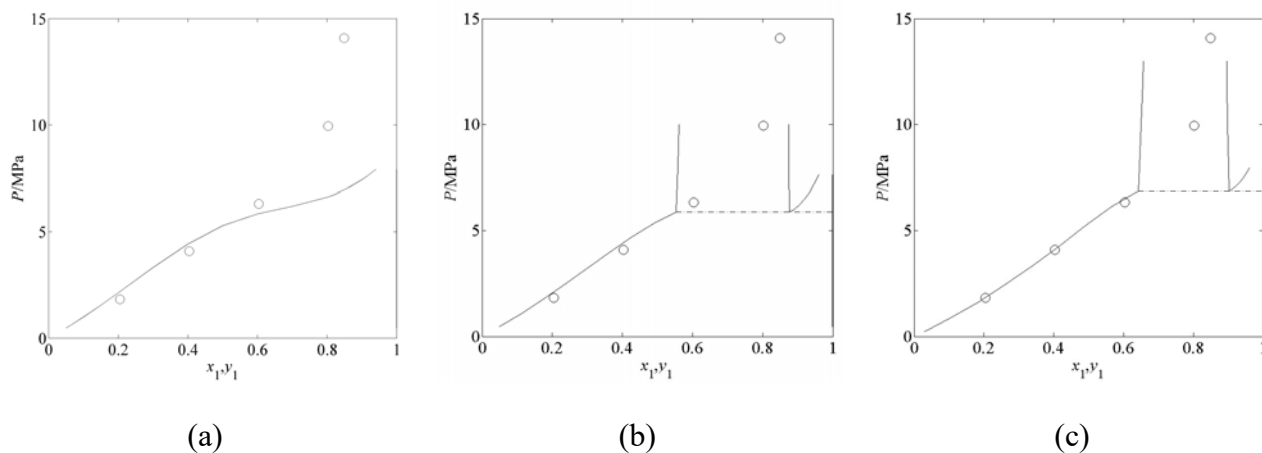
5.9.3 Modelagem termodinâmica do sistema CO₂/n-hexadecano

Os resultados de modelagem com as equações SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie obtidos para o sistema CO₂/n-hexadecano nas temperaturas de (313 e 333) K são apresentados nas Figuras 47 e 48. Segundo a classificação de Bolz et al. (1998) este sistema apresenta um comportamento de fases da classe 2^p nestas temperaturas apresentando, portanto, uma região de equilíbrio líquido-líquido. Os parâmetros ajustados para o modelo SAFT-VR Mie não foram capazes de prever uma região de equilíbrio líquido-líquido para este sistema. O modelo tPSAFT-VR Mie foi o que mais se aproximou de descrever corretamente o comportamento do sistema, apresentando a região de equilíbrio líquido-líquido um pouco deslocada para a esquerda. No modelo PSAFT-VR Mie essa região encontra-se ainda mais deslocada para esquerda.

A pressão trifásica foi calculada seguindo a metodologia apresentada na seção 4.2.4.3. As fases que compõem o equilíbrio foram determinadas através do cálculo de um *flash* trifásico (seção 4.2.4.3). Inicialmente considerou-se a existência de três fases em equilíbrio (duas líquidas e uma vapor) para uma dada pressão e temperatura. Após resolução do *flash* trifásico verificou-se o volume calculado das fases envolvidas no equilíbrio. A fase de volume mais negativo foi retirada e um novo equilíbrio bifásico foi calculado com as fases remanescentes (líquido-vapor ou líquido-líquido). Por fim foi realizado um teste de estabilidade por meio do cálculo da função distância (Ω_G , equação 120) (GERNERT; JÄGER; SPAN, 2014). Para uma dada composição global x_{G_1} , caso haja um composição x_1 qualquer que desestabiliza a fase f em análise, ou seja, Ω_G seja menor do que zero, a fase global testada corresponde então a uma fase instável. Desta forma, para a composição global x_{G_1} avaliada o sistema encontra-se em equilíbrio, corroborando os resultados encontrados no cálculo do *flash* trifásico.

$$\Omega_G = x_1 \ln \left(\frac{x_1 \hat{\phi}_1^f}{x_{G_1} \hat{\phi}_{G_1}^f} \right) + x_2 \ln \left(\frac{x_2 \hat{\phi}_2^f}{x_{G_2} \hat{\phi}_{G_2}^f} \right) \quad (120)$$

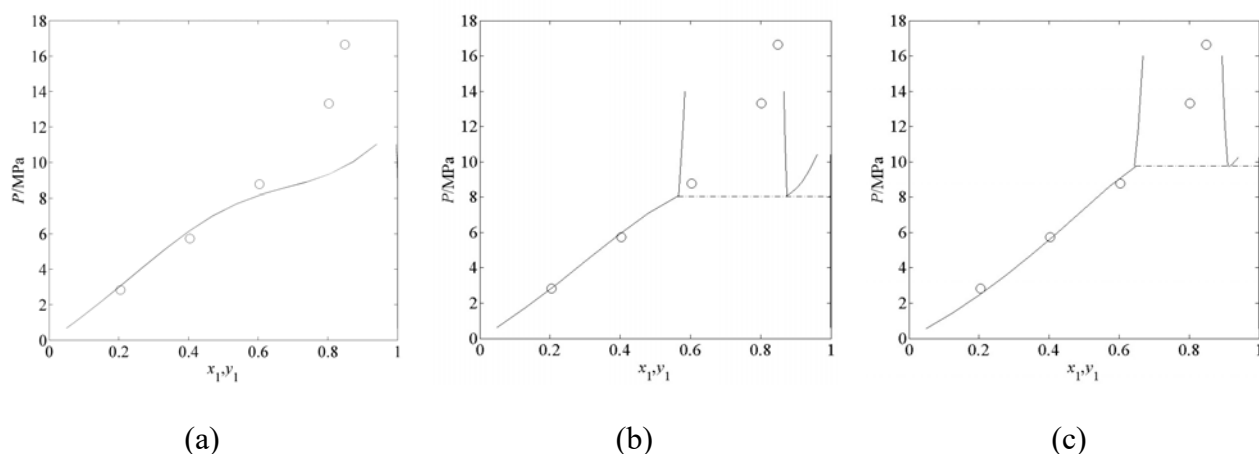
Figura 47 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexadecano(2) [$T = 313$ K].



Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,023$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,068$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,037$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos; - - - - -, equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 48 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexadecano(2) [$T = 333$ K].

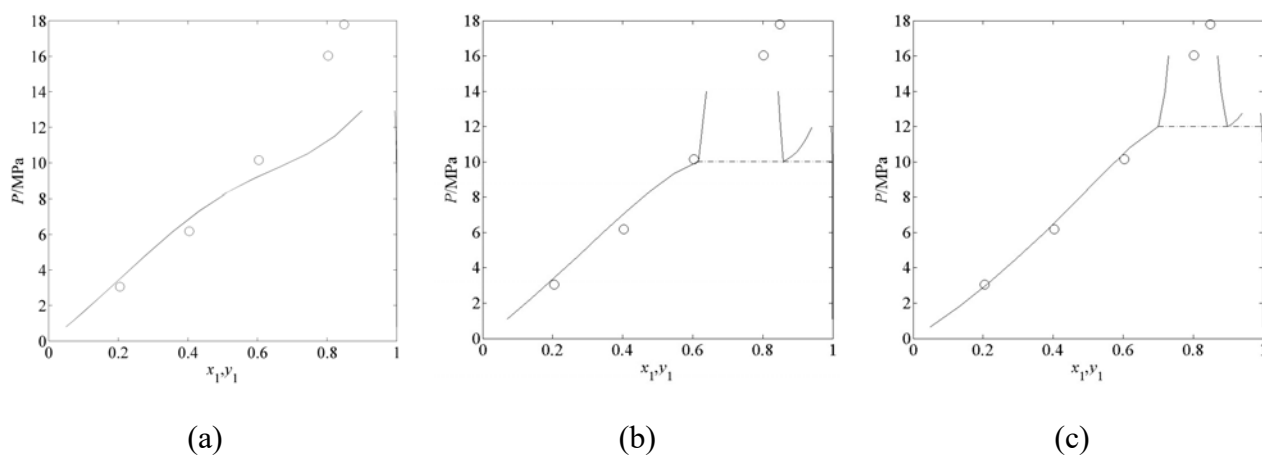


Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,017$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,062$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,030$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos; - - - - -, equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

Conforme observado experimentalmente, nas temperaturas de (353 e 373) K o sistema $\text{CO}_2/\text{n-hexadecano}$ deixa de apresentar uma região de equilíbrio líquido-líquido. Os resultados de modelagem obtidos para estas temperaturas são apresentados nas Figuras 49 e 50. O parâmetro ajustado para o modelo SAFT-VR Mie prevê apenas região de equilíbrio líquido-vapor, porém o ponto crítico previsto está muito abaixo do valor real esperado. Os modelos PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie continuam prevendo uma região de equilíbrio líquido-líquido, porém menor, especialmente para o modelo tPSAFT-VR Mie, que apresentou os menores desvios. Novamente fez-se necessidade do uso de parâmetros de interação binária ajustáveis para representar os dados experimentais com desvios menores.

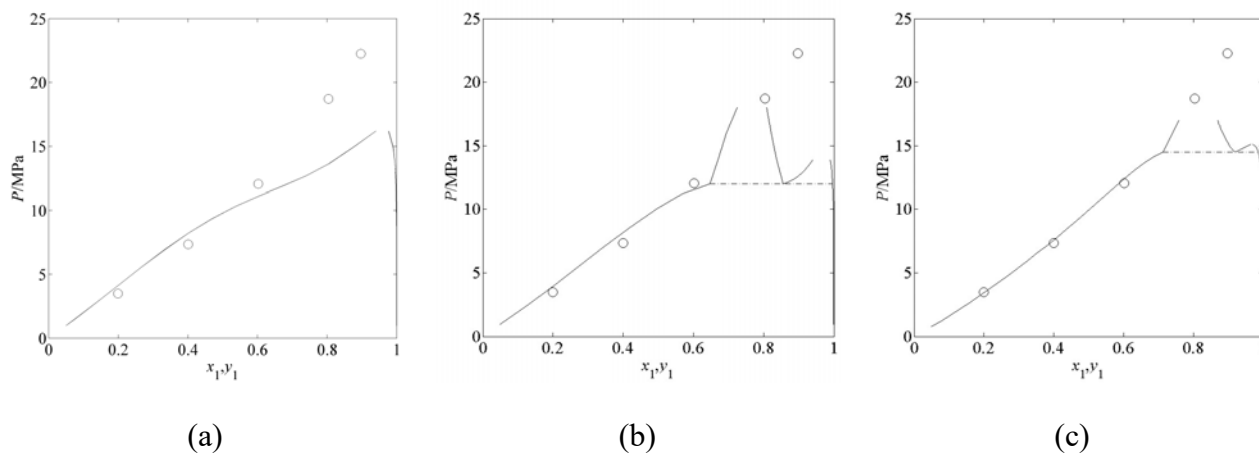
Figura 49 - Envelope de fases para o sistema $\text{CO}_2(1)/\text{n-hexadecano}(2)$ [$T = 353$ K].



Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,026$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,064$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,035$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos; - - - - -, equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 50 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexadecano(2) [$T = 373$ K].



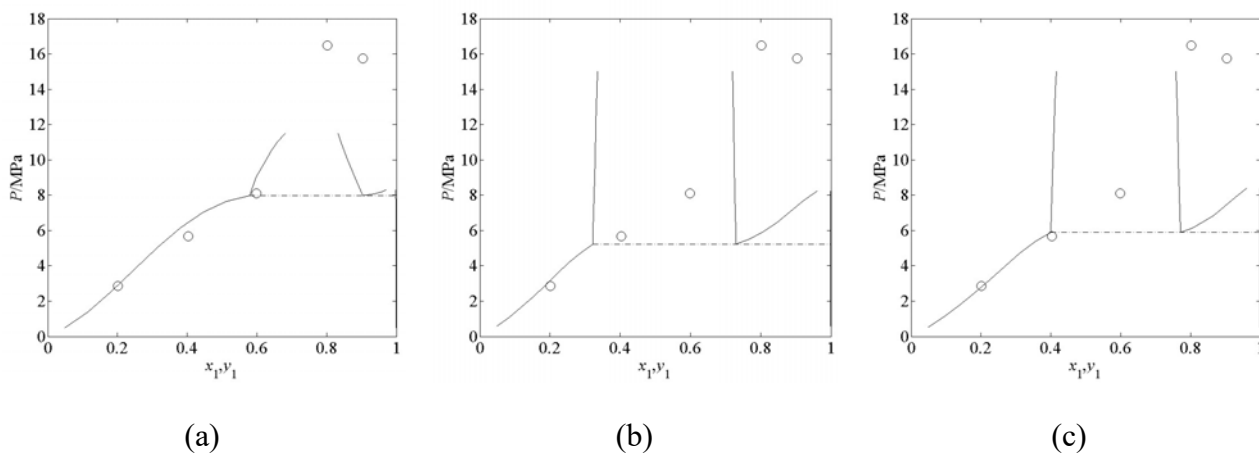
Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,023$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,062$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,033$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos; - - - - -, equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

5.9.4 Modelagem termodinâmica do sistema CO₂/tetralina

Os resultados de modelagem com as equações SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie obtidos para o sistema CO₂/tetralina na temperatura de 313 K são apresentados na Figura 51. Segundo a classificação de Bolz et al. (1998) este sistema apresenta um comportamento de fases da classe 2^P nas temperaturas de (313 e 333) K apresentando, portanto, uma região de equilíbrio líquido-líquido. Os três modelos conseguiram prever uma região de equilíbrio líquido-líquido para este sistema, porém em composições de CO₂ diferentes das detectadas experimentalmente. O modelo SAFT-VR Mie foi o que mais se aproximou de descrever corretamente o comportamento do sistema, apresentando a região de equilíbrio líquido-líquido um pouco deslocada para a esquerda. No modelo tPSAFT-VR Mie essa região encontra-se ainda mais deslocada para esquerda. O modelo PSAFT-VR Mie apresentou resultados similares aos obtidos com o modelo tPSAFT-VR Mie.

Figura 51 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/tetralina(2) [$T = 313$ K].

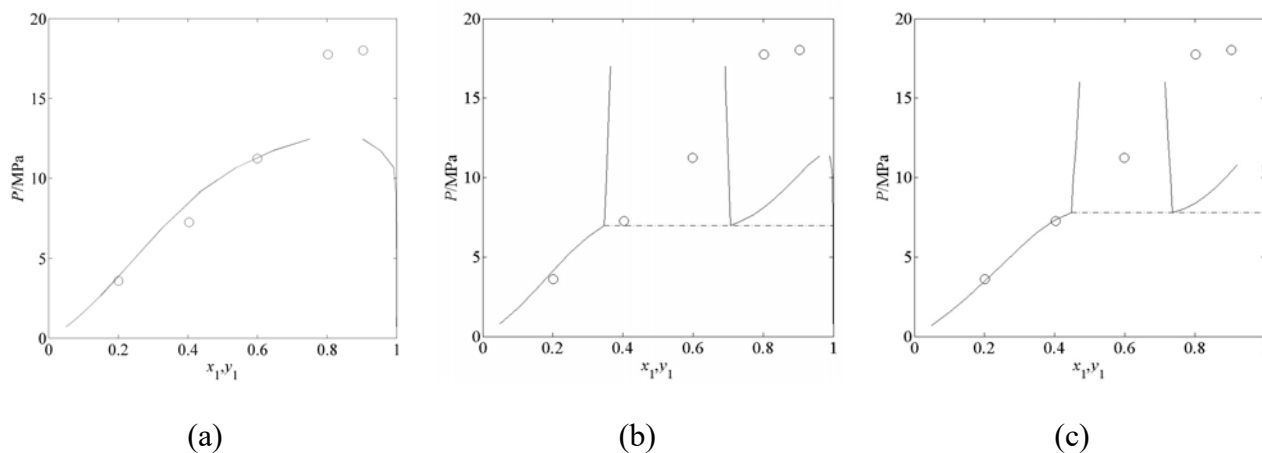


Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,008$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,025$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,007$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos; - - - - -, equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 52 são apresentados os resultados para a temperatura de 333 K. O parâmetro ajustado para o modelo SAFT-VR Mie fez com que a região de equilíbrio líquido-líquido deixasse de existir. Os modelos PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie continuaram prevendo uma região de equilíbrio líquido-líquido deslocada para a esquerda.

Figura 52 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/tetralina(2) [$T = 333$ K].

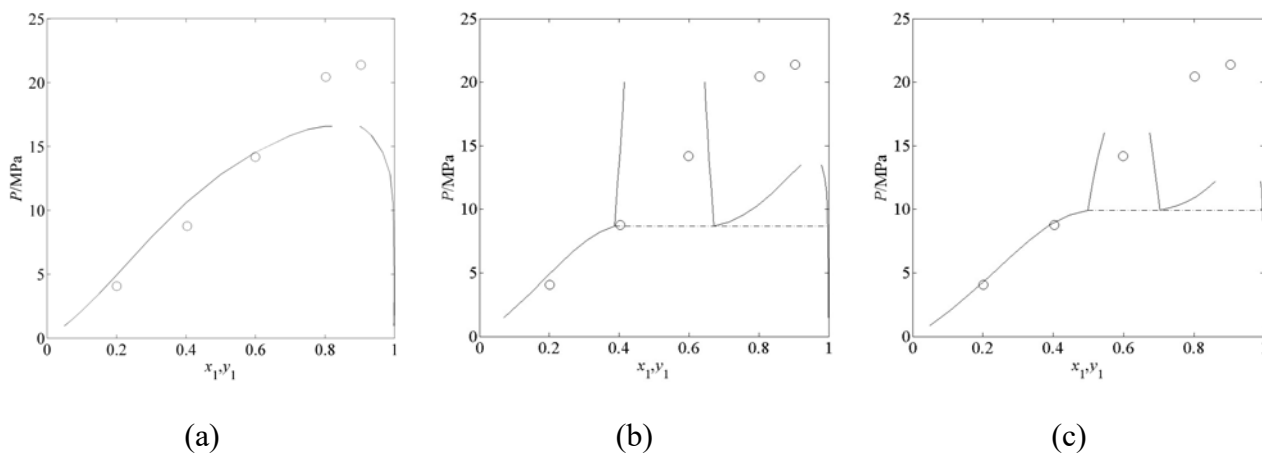


Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,005$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,029$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,015$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos; - - - - -, equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

Conforme observado experimentalmente, nas temperaturas de (353 e 373) K o sistema CO₂/tetralina deixa de apresentar uma região de equilíbrio líquido-líquido. Os resultados de modelagem obtidos para estas temperaturas são apresentados nas Figuras 53 e 54. O parâmetro ajustado para o modelo SAFT-VR Mie prevê apenas região de equilíbrio líquido-vapor, porém o ponto crítico previsto está muito abaixo do valor real esperado. Os modelos PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie continuam prevendo uma região de equilíbrio líquido-líquido, porém menor, especialmente para o modelo tPSAFT-VR Mie. Novamente fez-se necessidade do uso de parâmetros binários ajustáveis para representar os dados experimentais com desvios menores.

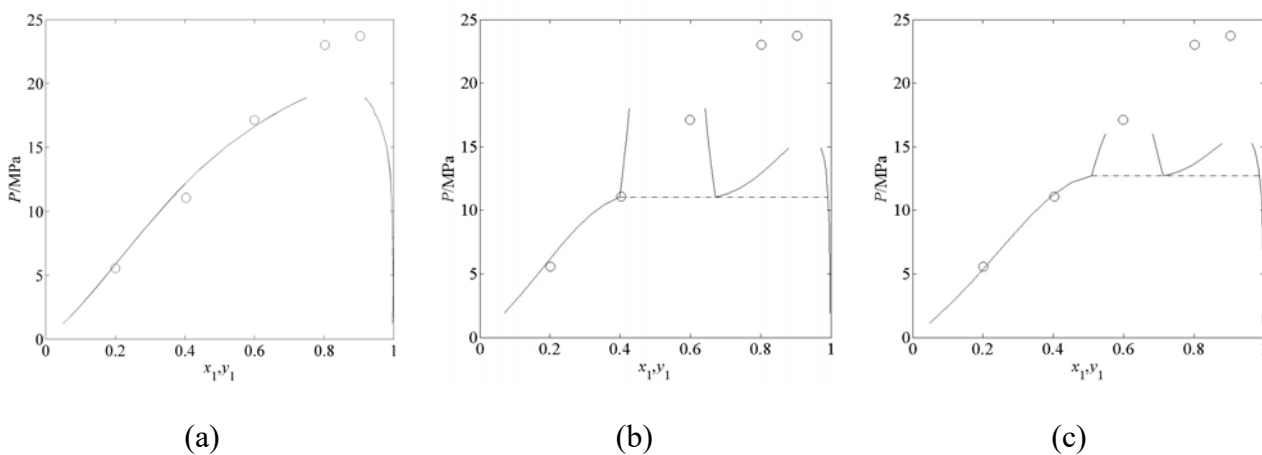
Figura 53 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/tetralina(2) [$T = 353$ K].



Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,003$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,037$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,019$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos; - - - - -, equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 54 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/tetralina(2) [$T = 373$ K].



Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,001$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,033$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = -0,015$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos; - - - - -, equilíbrio trifásico.

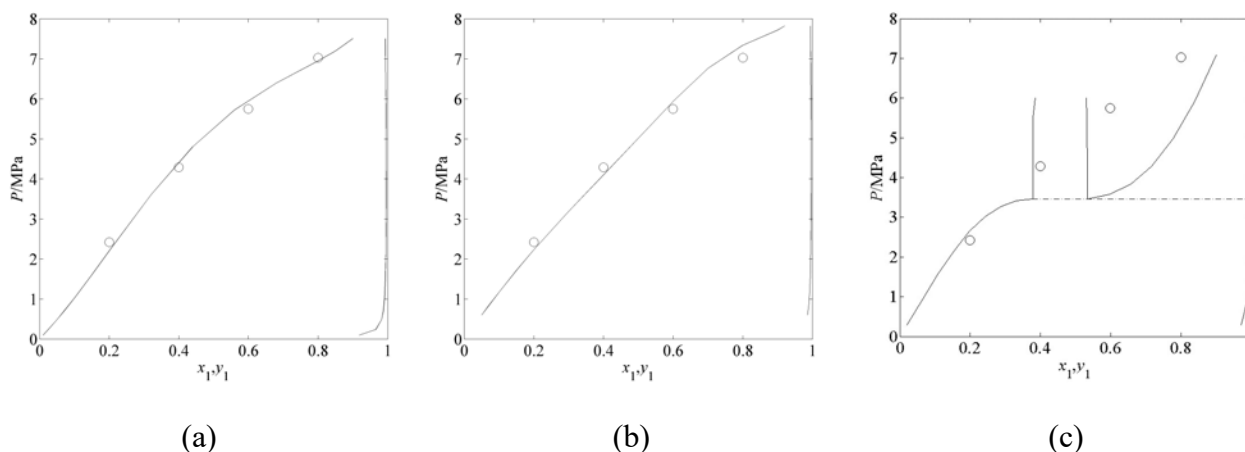
Fonte: O autor, 2016.

5.9.5 Modelagem termodinâmica do sistema CO₂/tolueno

Analogamente ao realizado para o sistema CO₂/n-hexano, os dados experimentais obtidos no presente estudo para o sistema CO₂/tolueno foram utilizados na correlação de dados deste sistema com as equações de estado SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie. Novamente um parâmetro binário (k_{ij}) foi estimado para cada temperatura avaliada.

Na Figura 55 é apresentado um comparativo entre os envelopes de fases calculados com os modelos SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie para o sistema CO₂/tolueno na temperatura de 313 K. Os envelopes de fases calculados com os modelos SAFT-VR Mie e PSAFT-VR Mie foram bem semelhantes, com o modelo original correlacionando um pouco melhor os dados experimentais. Os desvios absolutos médios obtidos foram de 0,16 MPa e 0,22 MPa, respectivamente. Já o modelo tPSAFT-VR Mie correlacionou de forma errada o comportamento de fases do sistema. O modelo prevê uma área de equilíbrio líquido-líquido em regiões próximas à fração molar de CO₂ igual a 0,5.

Figura 55 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/tolueno(2) [$T = 313$ K].

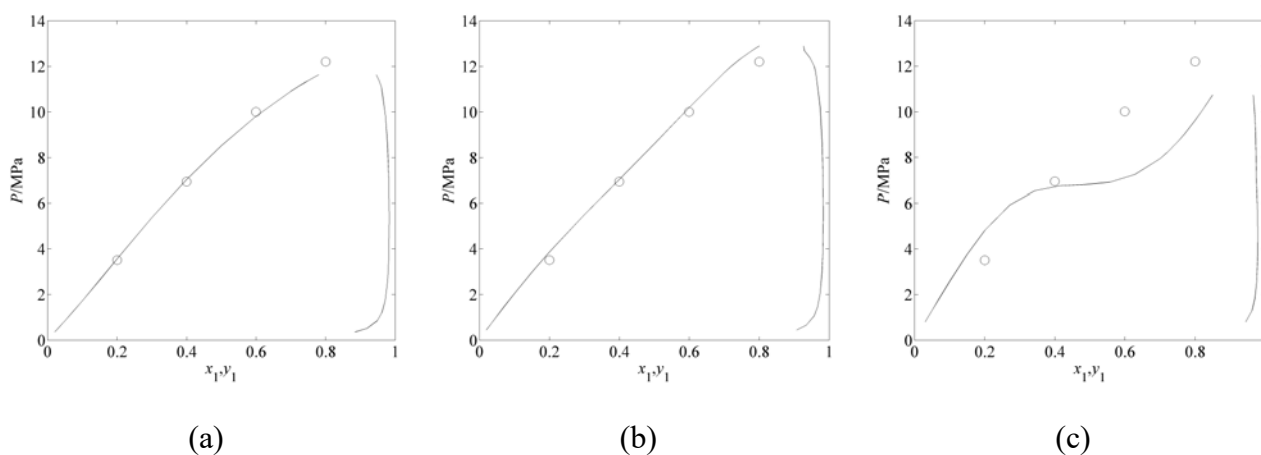


Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,021$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,062$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,049$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos; - - - - -, equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

Os resultados para a temperatura de 353 K são apresentados na Figura 56. De modo similar ao observado para o sistema CO₂/n-hexano o modelo SAFT-VR Mie prevê o valor do ponto crítico desta mistura abaixo do valor experimental (DAM = 0,19 MPa), enquanto o modelo PSAFT-VR Mie superestima o valor do ponto crítico (DAM = 0,33 MPa). Já o modelo tPSAFT-VR Mie deixa de prever uma região de líquido-líquido, porém continua correlacionando de forma errônea a inclinação da curva do ponto de bolha (DAM = 1,76 MPa). Baseado nestes resultados é possível concluir que o modelo original apresentou os melhores resultados, novamente com a equação PSAFT-VR Mie apresentando desempenho semelhante. O modelo tPSAFT-VR Mie falhou em correlacionar corretamente o diagrama de fases deste sistema. Como observado para o sistema CO₂/n-hexano, os parâmetros de interação binária variaram pouco com a temperatura, mas são necessários para a correta descrição do equilíbrio.

Figura 56 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/tolueno(2) [$T = 353$ K].



Legenda: (a) SAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,015$]; (b) PSAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,059$]; (c) tPSAFT-VR Mie [$k_{ij} = 0,063$]. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, resultados dos modelos.

Fonte: O autor, 2016.

5.10 Avaliação de mudanças na regra de mistura do termo polar

Como uma forma de tentar melhorar a correlação de dados de equilíbrio com os modelos PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie, foi realizada uma pequena modificação na regra de mistura do termo polar de Karakatsani, Kontogeorgis e Economou (2006) (equações 65, 66 e 67), aqui reproduzidas:

$$\tilde{\mu} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_{s_i} \tilde{\mu}_i^{1/b}}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_{s_i}} \right)^b \quad (65)$$

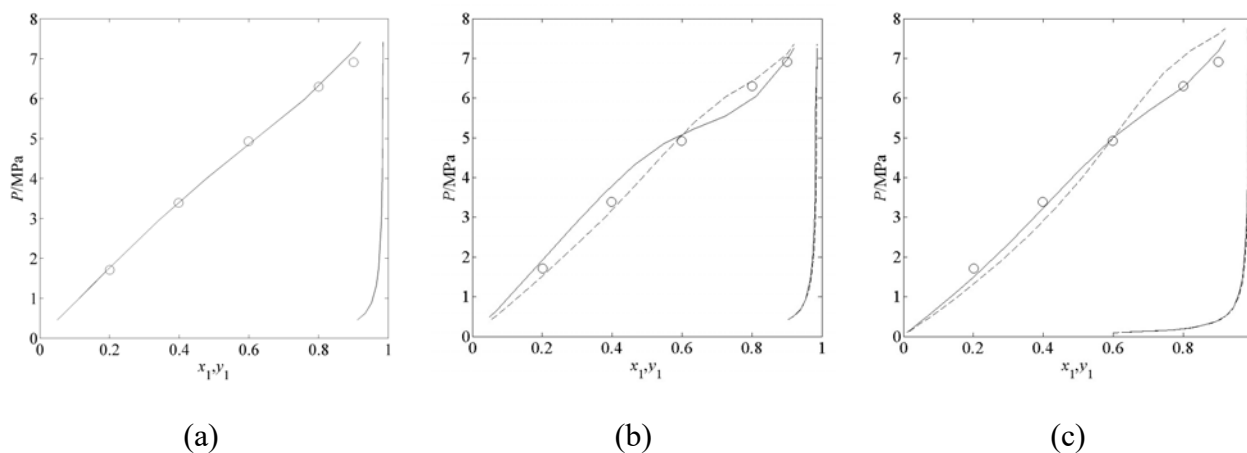
$$\tilde{Q} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_{s_i} \tilde{Q}_i^{1/b}}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_{s_i}} \right)^b \quad (66)$$

$$\tilde{\alpha} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_{s_i} \tilde{\alpha}_i^{1/b}}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_{s_i}} \right)^b \quad (67)$$

A mudança consistiu em considerar $b = 3$ para os termos de dois e três corpos nas equações (59)–(63) (termo polar completo) e equações (68)–(72) (termo polar truncado). Em uma avaliação preliminar, verificou-se que considerar $b = 2$ para os dois termos exercia pouca influência nos resultados, mas a escolha de $b = 3$ diminui de modo sutil o peso do termo polar na mistura e melhora a correlação dos dados experimentais.

Os resultados obtidos para o sistema CO₂/n-hexano na temperatura de 313 K são apresentados na Figura 57. Comparando-se estes resultados com os obtidos com a regra de mistura original, é possível notar que há uma melhora na correlação dos dados com o modelo PSAFT-VR Mie, causada pela diminuição da mudança da inclinação da curva de equilíbrio próximo à fração molar de 0,8 para o CO₂ (DAM = 0,18 MPa). Porém, para o modelo tPSAFT-VR Mie, a correlação dos dados piora um pouco, onde a inclinação da curva aumenta (DAM = 0,48 MPa). Entretanto, o modelo SAFT-VR Mie continua apresentando os melhores resultados nesta temperatura (DAM = 0,09 MPa).

Figura 57 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexano(2) [$T = 313$ K].

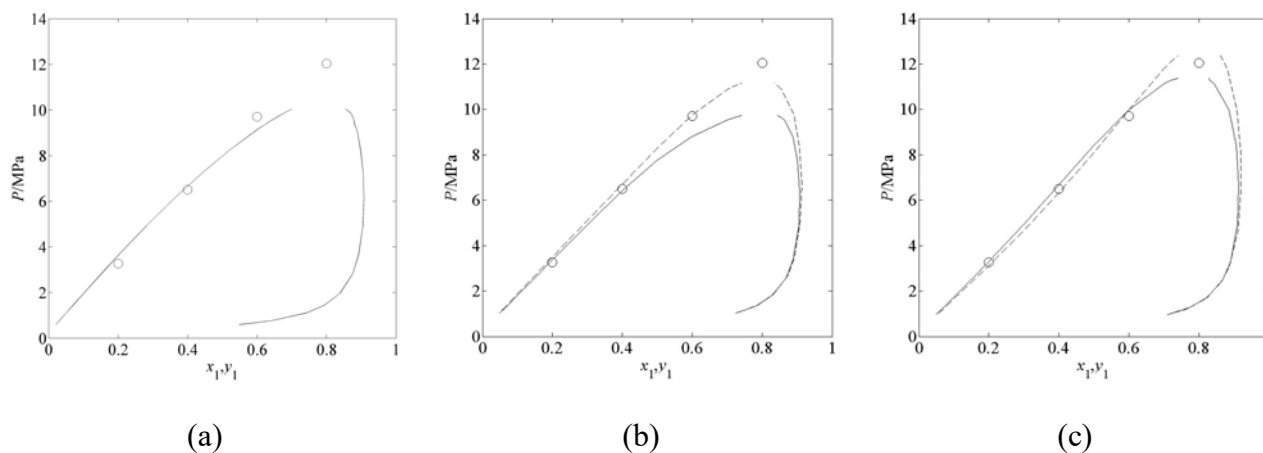


Legenda: (a) SAFT-VR Mie; (b) PSAFT-VR Mie; (c) tPSAFT-VR Mie. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, modelos com regra de mistura original [(a), $k_{ij} = 0,012$; (b), $k_{ij} = -0,022$; (c), $k_{ij} = -0,029$]; _____, modelos com regra de mistura modificada [(b), $k_{ij} = -0,054$; (c), $k_{ij} = -0,048$].

Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 58 são apresentados os resultados para este mesmo sistema na temperatura de 373 K. Quando comparados aos resultados obtidos com a regra de mistura original é possível notar uma melhora no valor do ponto crítico previsto pelo modelo PSAFT-VR Mie para este sistema, ao passo que para o modelo tPSAFT-VR Mie há uma piora nos resultados obtidos, onde o modelo passa a prever valores de ponto crítico mais altos que o esperado para este sistema. Os desvios absolutos médios obtidos para os modelos PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada foram de 0,33 MPa e 0,34 MPa, respectivamente. Cabe destacar que nesta temperatura o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada passa a apresentar um desempenho melhor que o obtido com o modelo SAFT-VR Mie, que apresentou um valor de DAM igual a 0,66 MPa. De modo geral, o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada passa a ter um desempenho equivalente ao obtido com o modelo tPSAFT-VR Mie com regra de mistura original (DAM = 0,31 MPa).

Figura 58 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexano(2) [T = 373 K].



Legenda: (a) SAFT-VR Mie; (b) PSAFT-VR Mie; (c) tPSAFT-VR Mie. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, modelos com regra de mistura original [(a), $k_{ij} = 0,029$; (b), $k_{ij} = -0,021$; (c), $k_{ij} = -0,001$]; - - - -, modelos com regra de mistura modificada [(b), $k_{ij} = -0,013$; (c), $k_{ij} = -0,012$].

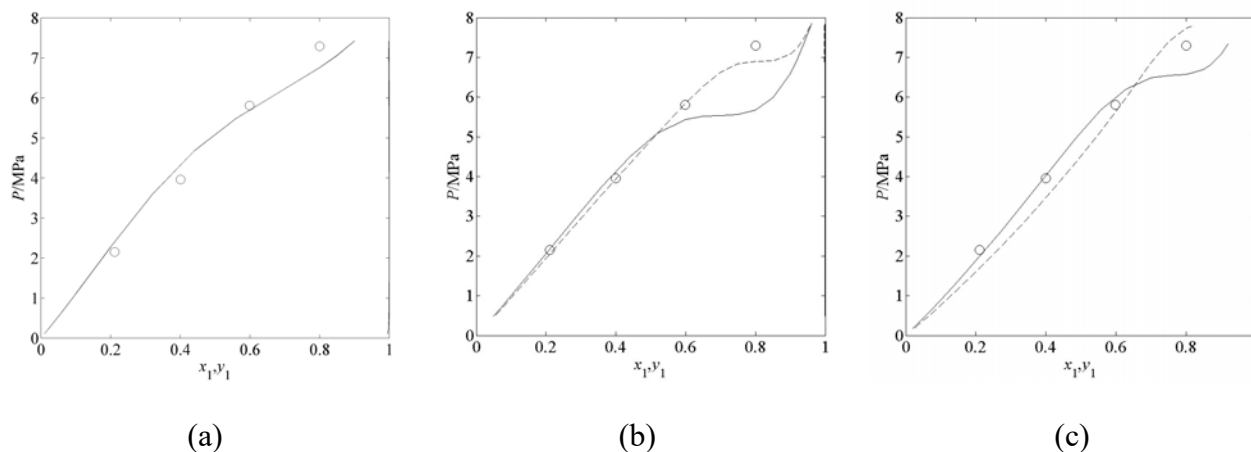
Fonte: O autor, 2016.

Os resultados para o sistema CO₂/n-decano na temperatura de 313 K são apresentados na Figura 59. Comparando-se estes resultados com os obtidos com a regra de mistura original é possível notar que há uma melhora na correlação dos dados com o modelo PSAFT-VR Mie, onde o *plateau* compatível com o limiar de um equilíbrio líquido-líquido passa a ser observado em frações molares de CO₂ próximas a 0,8, reduzindo assim o valor do desvio absoluto médio de 0,55 MPa para 0,13 MPa. Para o modelo tPSAFT-VR Mie o *plateau* desaparece nas composições avaliadas e o modelo passa a superestimar o valor da pressão de bolha para a fração molar de CO₂ de 0,8, porém o valor do desvio absoluto médio não se altera (DAM = 0,39 MPa).

Para a temperatura de 353 K o parâmetro ajustado para o modelo PSAFT-VR Mie correlaciona bem todos os dados experimentais (DAM reduz de 1,14 MPa para 0,31 MPa). Porém, o modelo com regra de mistura modificada passa a prever uma pequena região de equilíbrio líquido-líquido para o sistema CO₂/n-decano e não mais um *plateau* nas composições ricas em CO₂. O modelo tPSAFT-VR Mie também correlaciona bem os dados experimentais, porém passa a calcular valores de pressões de bolha mais elevados que os

esperados em composições ricas em CO_2 ($\text{DAM} = 0,55 \text{ MPa}$). Os resultados estão detalhados na Figura 60.

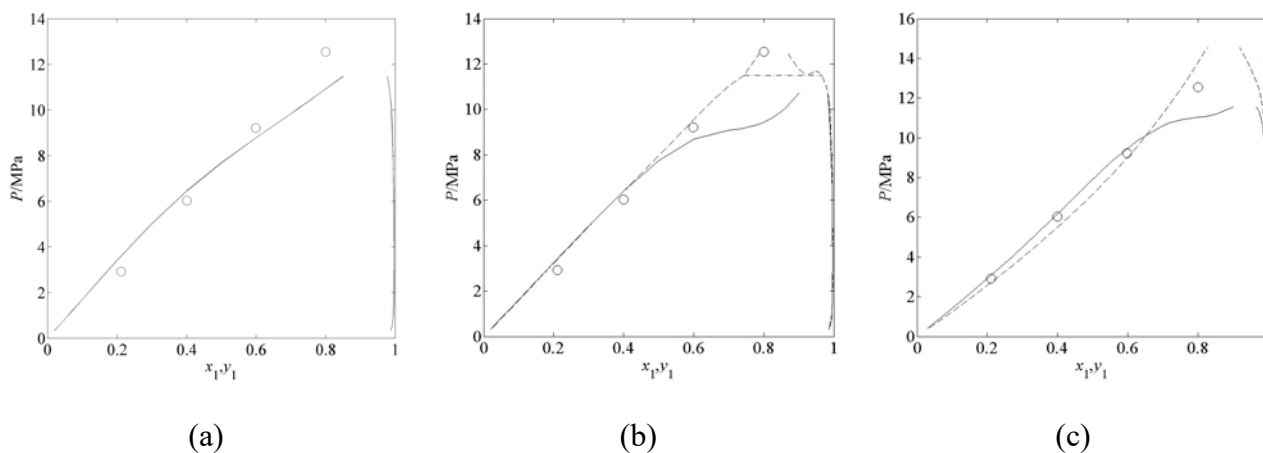
Figura 59 - Envelope de fases para o sistema $\text{CO}_2(1)/\text{n-decano}(2)$ [$T = 313 \text{ K}$].



Legenda: (a) SAFT-VR Mie; (b) PSAFT-VR Mie; (c) tPSAFT-VR Mie. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, modelos com regra de mistura original [(a), $k_{ij} = 0,005$; (b), $k_{ij} = -0,048$; (c), $k_{ij} = -0,022$]; _____, modelos com regra de mistura modificada [(b), $k_{ij} = -0,055$; (c), $k_{ij} = -0,041$].

Fonte: O autor, 2016.

Figura 60 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-decano(2) [$T = 353$ K].

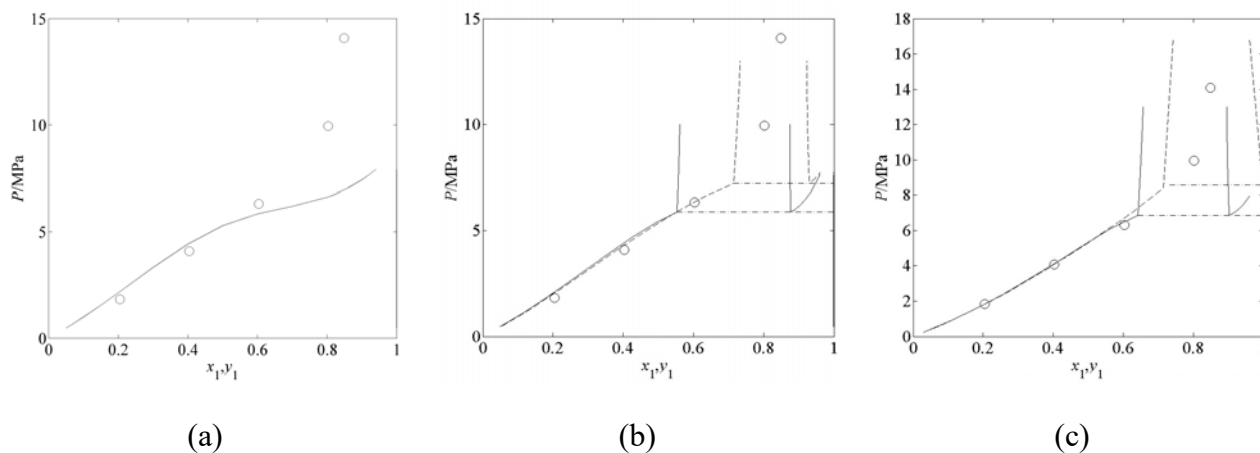


Legenda: (a) SAFT-VR Mie; (b) PSAFT-VR Mie; (c) tPSAFT-VR Mie. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, modelos com regra de mistura original [(a), $k_{ij} = 0,002$; (b), $k_{ij} = -0,042$; (c), $k_{ij} = -0,019$]; _____, modelos com regra de mistura modificada [(b), $k_{ij} = -0,043$; (c), $k_{ij} = -0,037$]; -.-.-.-., equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

Para o sistema CO₂/n-hexadecano os resultados obtidos para a temperatura de 313 K são apresentados na Figura 61. Os modelos PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie com a modificação na regra de mistura foram capazes de prever uma região de equilíbrio líquido-líquido para este sistema. Estes resultados comparados aos obtidos com a regra de mistura original mostram que a região de equilíbrio líquido-líquido calculada está mais próxima à observada experimentalmente.

Figura 61 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexadecano(2) [$T = 313$ K].

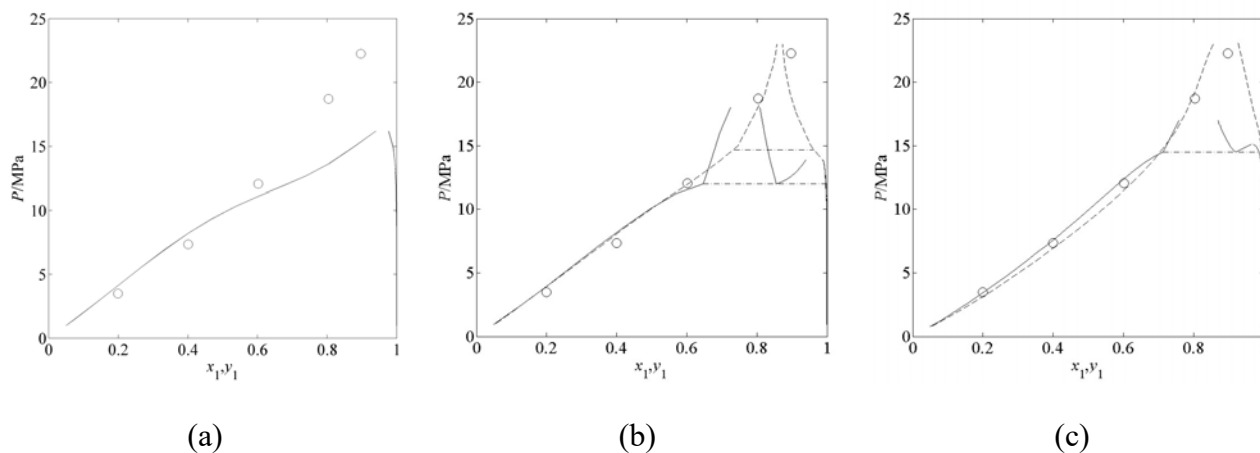


Legenda: (a) SAFT-VR Mie; (b) PSAFT-VR Mie; (c) tPSAFT-VR Mie. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, modelos com regra de mistura original [(a), $k_{ij} = -0,023$; (b), $k_{ij} = -0,068$; (c), $k_{ij} = -0,037$]; _____, modelos com regra de mistura modificada [(b), $k_{ij} = -0,071$; (c), $k_{ij} = -0,038$]; _____, equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

Os resultados calculados para o sistema CO₂/n-hexadecano na temperatura de 313 K são apresentados na Figura 61. Quando comparado aos resultados obtidos com a regra de mistura original fica clara a vantagem de se utilizar apenas termos de três corpos na regra de mistura para este sistema. O modelo tPSAFT-VR Mie deixa de prever uma região de equilíbrio líquido-líquido e passa a prever uma região de equilíbrio líquido-vapor próxima à detectada experimentalmente. Já o modelo PSAFT-VR Mie calcula uma região de equilíbrio líquido-líquido próxima no local onde foi detectada a presença de equilíbrio líquido-vapor, mas ainda assim estes resultados são bem superiores aos obtidos utilizando a regra de mistura original.

Figura 62 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexadecano(2) [$T = 373$ K].

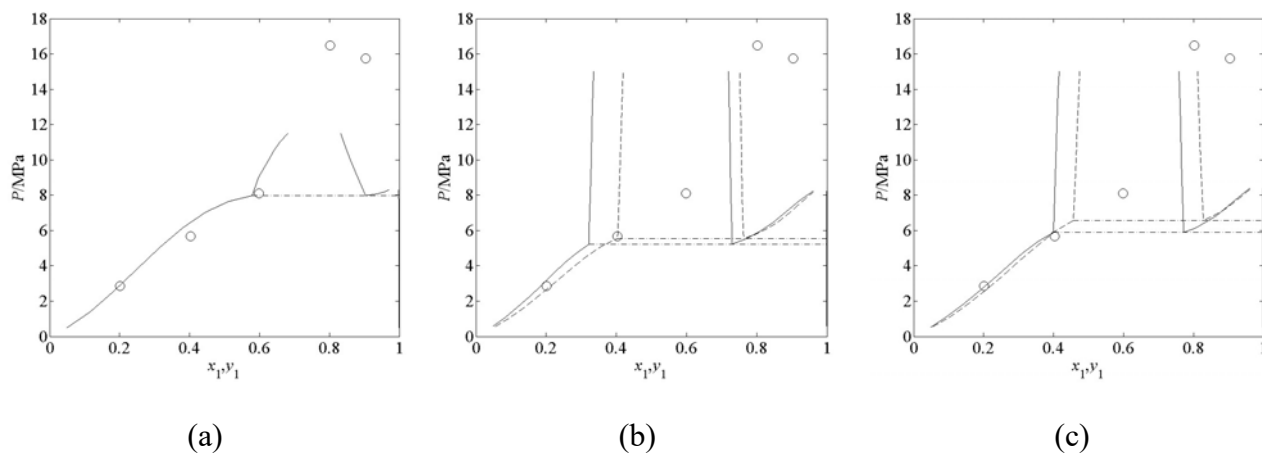


Legenda: (a) SAFT-VR Mie; (b) PSAFT-VR Mie; (c) tPSAFT-VR Mie. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, modelos com regra de mistura original [(a), $k_{ij} = -0,023$; (b), $k_{ij} = -0,062$; (c), $k_{ij} = -0,033$]; _____, modelos com regra de mistura modificada [(b), $k_{ij} = -0,064$; (c), $k_{ij} = -0,045$]; _____, equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

A utilização da regra de mistura polar com três corpos nas equações PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie provocaram poucas mudanças para o sistema CO₂/tetralina. Os resultados obtidos para as temperaturas de (313 e 373) K são apresentados nas Figuras 63 e 64, respectivamente. Na temperatura de 313 K os modelos PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie continuam prevendo uma região de equilíbrio líquido-líquido, porém esta se encontra menos deslocada para a esquerda em relação à faixa de composições em que este fenômeno foi observado experimentalmente.

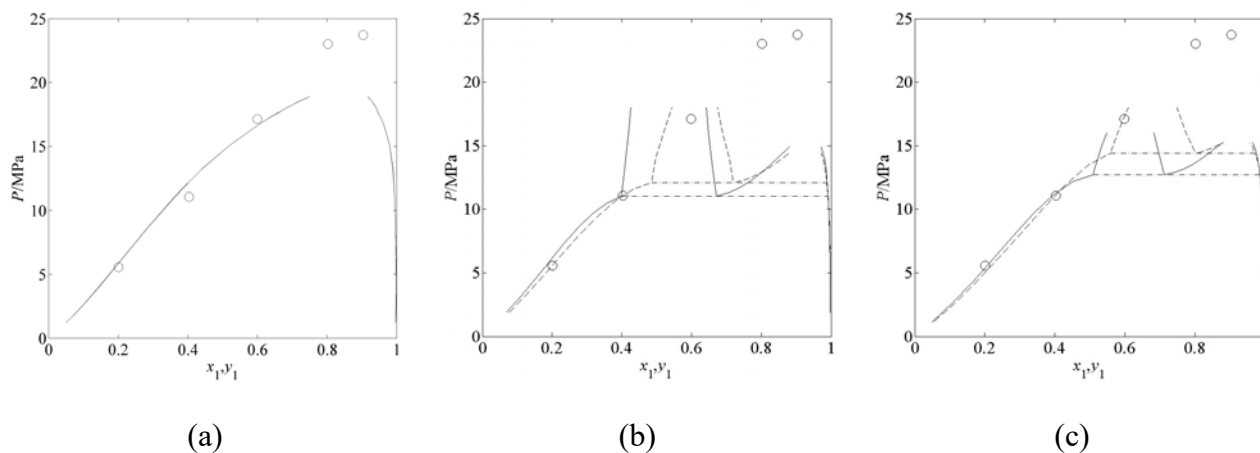
Figura 63 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/tetralina(2) [$T = 313$ K].



Legenda: (a) SAFT-VR Mie; (b) PSAFT-VR Mie; (c) tPSAFT-VR Mie. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, modelos com regra de mistura original [(a), $k_{ij} = 0,008$; (b), $k_{ij} = -0,025$; (c), $k_{ij} = -0,007$]; _____, modelos com regra de mistura modificada [(b), $k_{ij} = -0,045$; (c), $k_{ij} = -0,017$]; _____, equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

Figura 64 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/tetralina(2) [$T = 373$ K].



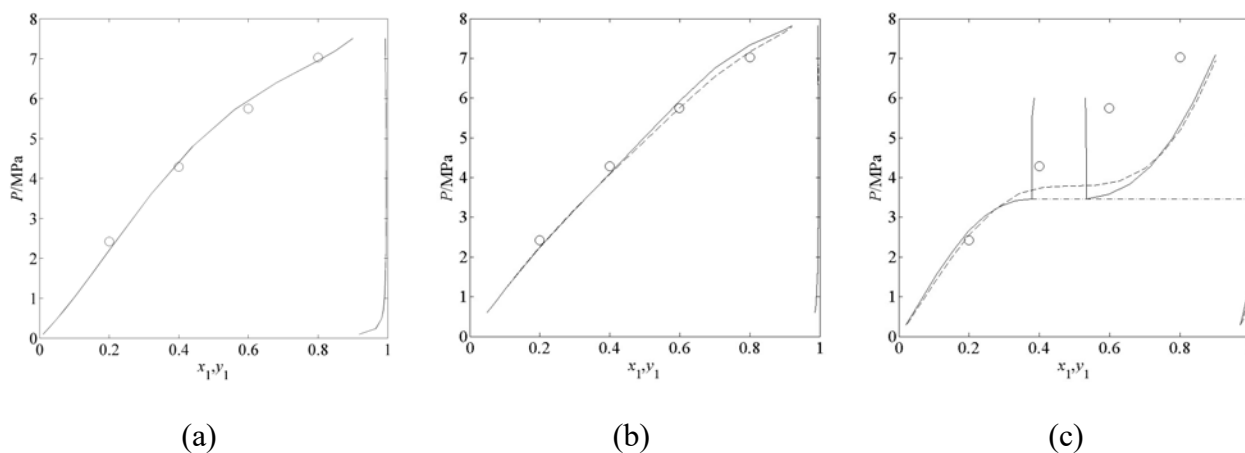
Legenda: (a) SAFT-VR Mie; (b) PSAFT-VR Mie; (c) tPSAFT-VR Mie. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, modelos com regra de mistura original [(a), $k_{ij} = 0,001$; (b), $k_{ij} = -0,033$; (c), $k_{ij} = -0,015$]; _____, modelos com regra de mistura modificada [(b), $k_{ij} = -0,047$; (c), $k_{ij} = -0,025$]; _____, equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

Segundo as observações experimentais, na temperatura de 373 K a região de equilíbrio líquido-líquido deixa de existir, porém os modelos PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie continuam prevendo uma região de equilíbrio líquido-líquido. Entretanto, de modo geral, os modelos PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada para o termo polar apresentaram uma melhora de desempenho na correlação dos dados experimentais quando comparados aos resultados obtidos com a regra de mistura original.

Os resultados obtidos para o sistema CO₂/tolueno na temperatura de 313 K são apresentados na Figura 65. Quando comparados aos resultados obtidos com a regra de mistura original percebe-se pequena melhoria na correlação dos dados com o modelo PSAFT-VR Mie (DAM reduz de 0,22 MPa para 0,13 MPa). Para o modelo tPSAFT-VR Mie o parâmetro ajustado fez com que a região de equilíbrio líquido-líquido deixasse de existir, mas a descrição da curva do ponto de bolha para este sistema continua equivocada (DAM = 1,10 MPa).

Figura 65 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/tolueno(2) [$T = 313$ K].

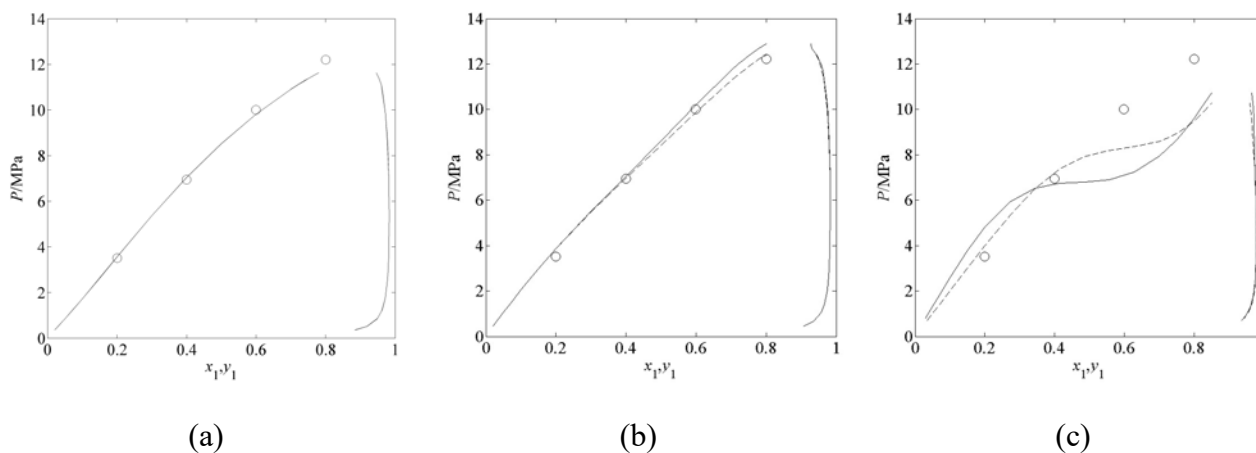


Legenda: (a) SAFT-VR Mie; (b) PSAFT-VR Mie; (c) tPSAFT-VR Mie. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, modelos com regra de mistura original [(a), $k_{ij} = 0,021$; (b), $k_{ij} = 0,062$; (c), $k_{ij} = 0,049$]; _____, modelos com regra de mistura modificada [(b), $k_{ij} = 0,054$; (c), $k_{ij} = 0,036$]; _____, equilíbrio trifásico.

Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 66 são apresentados os resultados para o sistema CO₂/tolueno na temperatura de 353 K. Comparando-se estes resultados aos obtidos com a regra de mistura original percebe-se uma clara melhoria no desempenho dos modelos. O modelo PSAFT-VR Mie passa a descrever um pouco melhor os dados experimentais (DAM = 0,18 MPa), quando comparado ao modelo SAFT-VR Mie (DAM = 0,19 MPa). Para o modelo tPSAFT-VR Mie há uma melhoria no formato da curva do ponto de bolha, porém os desvios obtidos continuam elevados (DAM = 1,30 MPa).

Figura 66 - Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/tolueno(2) [$T = 353$ K].



Legenda: (a) SAFT-VR Mie; (b) PSAFT-VR Mie; (c) tPSAFT-VR Mie. Símbolos: \circ , dados experimentais obtidos no presente estudo. Linhas: _____, modelos com regra de mistura original [(a), $k_{ij} = 0,015$; (b), $k_{ij} = 0,059$; (c), $k_{ij} = 0,063$]; _____, modelos com regra de mistura modificada [(b), $k_{ij} = 0,052$; (c), $k_{ij} = 0,023$].

Fonte: O autor, 2016.

5.11 Conclusões sobre a modelagem termodinâmica com a equação de estado SAFT-VR Mie e modificações

Os sistemas escolhidos para testes comparativos entre os diferentes modelos termodinâmicos apresentaram comportamentos característicos. As misturas CO₂/n-hexano e CO₂/tolueno apresentaram equilíbrio do tipo líquido-vapor nas temperaturas avaliadas, sendo o ponto crítico da mistura CO₂/n-hexano observado experimentalmente na temperatura de 373 K. Já os sistemas CO₂/tetralina e CO₂/n-hexadecano apresentam uma região de líquido-líquido nas temperaturas mais baixas, que deixa de existir nas temperaturas mais altas. Essa diversidade de comportamentos apresenta-se como um desafio de modelagem para as diferentes equações de estado aqui avaliadas.

Para o sistema CO₂/n-hexano as equações de estado tPSAFT-VR Mie com regra de mistura original para o termo polar e PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada foram os modelos que melhor representaram os dados experimentais em toda a faixa de temperatura

e pressão, porém estes preveem pressões críticas mais baixas que a observada experimentalmente. O modelo SAFT-VR Mie apresentou o melhor desempenho na temperatura mais baixa. Conforme a temperatura aumenta o modelo SAFT-VR Mie perde desempenho, prevendo uma pressão crítica muito inferior à observada experimentalmente na temperatura de 373 K.

Os modelos SAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada para o termo polar apresentaram desvios semelhantes para o sistema CO₂/n-decano. Porém o modelo SAFT-VR Mie calcula pressões críticas abaixo das esperadas para este sistema, enquanto o modelo tPSAFT-VR Mie calcula pressões maiores. O modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada prevê bem o equilíbrio de fases até composições próximas a 0,7 em fração molar de CO₂; em composições maiores de CO₂ o modelo prevê comportamento típico de regiões no limiar de equilíbrio líquido-líquido, na temperatura mais baixa, e uma pequena região de equilíbrio líquido-líquido na temperatura mais alta.

Para o sistema CO₂/n-hexadecano o modelo SAFT-VR Mie falha em correlacionar os dados experimentais em todas as temperaturas avaliadas, não conseguindo prever o equilíbrio líquido-líquido nas temperaturas mais baixas e calculando pressões de equilíbrio abaixo das observadas nas temperaturas mais elevadas. O modelo tPSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada para o termo polar foi o modelo que melhor representou este sistema, prevendo uma região de equilíbrio líquido-líquido um pouco deslocada na temperatura mais baixa, porém na temperatura mais alta o modelo passa a prever apenas a existência de equilíbrio líquido-vapor, em região próxima à observada experimentalmente. O modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada para o termo polar apresentou desempenho um pouco inferior ao modelo tPSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada, mas ainda assim bem melhor que o obtido com a equação SAFT-VR Mie original.

Nenhum dos modelos avaliados conseguiu representar corretamente o comportamento de fases observado experimentalmente para o sistema CO₂/tetralina. Os modelos SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie preveem regiões de equilíbrio líquido-líquido nas temperaturas mais baixas, conforme observado experimentalmente, porém afastadas das faixas de composições esperadas. Nas temperaturas mais altas o modelo SAFT-VR Mie deixa de apresentar a região de líquido-líquido, porém as pressões de equilíbrio previstas estão muito abaixo das observadas experimentalmente. Já as equações PSAFT-VR Mie e tPSAFT-VR Mie continuam prevendo regiões de líquido-líquido em temperaturas mais elevadas, porém os resultados obtidos com a regra de mistura modificada para o termo polar são um

pouco melhores que os obtidos com a regra de mistura original. Todos os modelos avaliados necessitaram de um parâmetro binário ajustável para representar os dados experimentais de equilíbrio de fases das misturas investigadas.

De modo geral, o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada para o termo polar apresentou o melhor desempenho na correlação dos dados de equilíbrio de fases das misturas investigadas. O modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada calculou os menores desvios para os sistemas CO₂/n-hexano e CO₂/tolueno. Para o sistema CO₂/n-decano o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada correlaciona bem os dados experimentais, porém prevê uma pequena região de equilíbrio líquido-líquido na temperatura mais alta. Todos os modelos avaliados correlacionaram os dados de equilíbrio da mistura CO₂/tetralina com desvios elevados. Para o sistema CO₂/n-hexadecano os resultados obtidos com o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada são pouco inferiores aos calculados com o modelo tPSAFT-VR Mie.

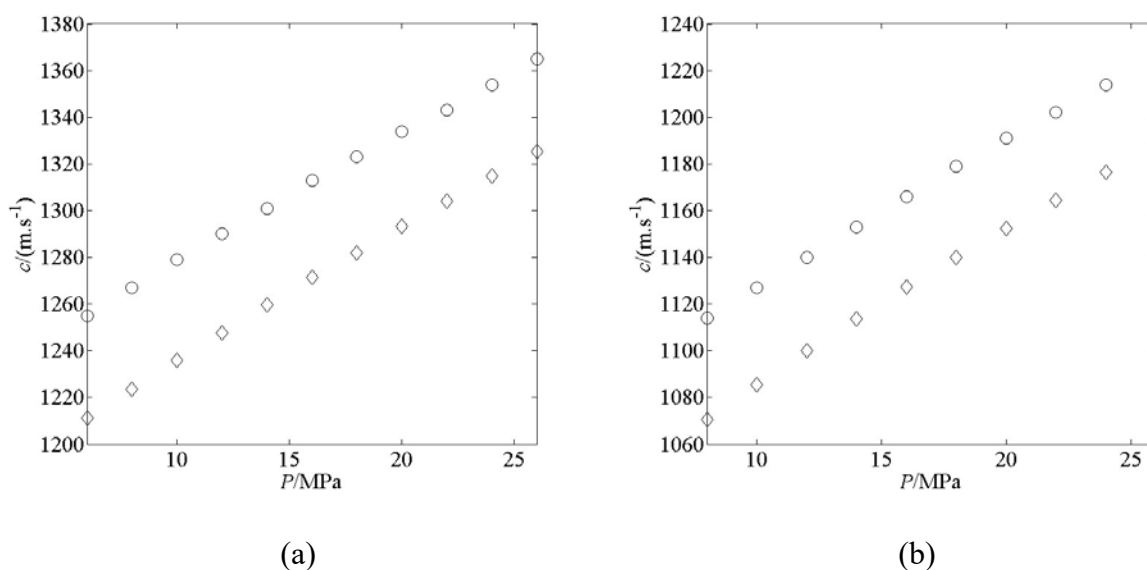
Cabe destacar que o modelo PSAFT-VR Mie utiliza o termo multipolar completo de Karakatsani e Economou (2006), não necessitando de um parâmetro adicional ajustável para representar as propriedades termodinâmicas de substâncias polares puras. Os resultados obtidos de modelagem com a equação de estado PSAFT-VR Mie para substâncias polares puras foram equivalentes ou pouco inferiores aos obtidos com o modelo SAFT-VR Mie ($\lambda_a = 6$).

5.12 Estudo preliminar da velocidade do som no sistema CO₂/n-hexadecano

Conforme apresentado no Capítulo 1, a velocidade do ultrassom corresponde à velocidade do som, quando o fluido não apresenta efeitos dispersivos. Em algumas misturas binárias contendo alcanos lineares, o fenômeno de dispersão já foi observado (TINGS; ANANTARAMAN, 1965; TANAKA; WADA; NAKAJIMA, 1982), porém, apenas em condições em que a mistura binária está crítica, um fenômeno que pode ser explicado pelas flutuações de concentração. Entretanto, é de conhecimento que este efeito dispersivo desaparece assim que a temperatura do sistema se afasta em alguns graus de seu valor crítico (YE et al., 1992b). Segundo Ye et al. (1992b), é razoável pensar que para a mistura CO₂/n-hexadecano o fenômeno de dispersão da velocidade do som não ocorre em frequências de 2 a 5 MHz.

As velocidades do som foram determinadas para o sistema CO₂/n-hexadecano em três composições diferentes na temperatura de 313 K. Os resultados obtidos nesta tese são apresentados nas Figuras 67 e 68, juntamente com os reportados por Ye et al. (1992b), ficando evidente a discrepância entre os resultados obtidos pelos diferentes estudos. Na Figura 68 também são apresentados os dados de equilíbrio de fases medidos para estes mesmos sistemas. Os dados de equilíbrio de fases obtidos nesta tese apresentam desvios pequenos quando comparados com dados de diferentes fontes (CHAROENSOMBUT-AMON; MARTIN; KOBAYASHI, 1986; D'SOUZA; PATRICK; TEJA, 1988; NIEUWOUDT; DURAND, 2002), enquanto os dados de equilíbrio de fases reportados por Ye et al. (1992b) apresentam desvios elevados. Os resultados são apresentados de maneira detalhada na Tabela 20.

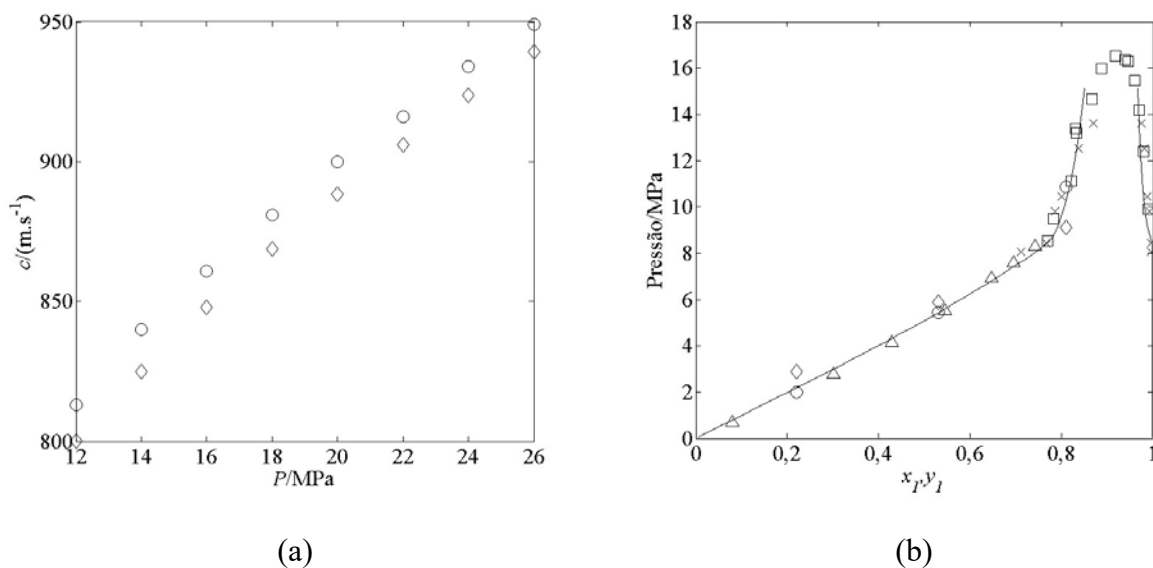
Figura 67 - Velocidade do som para o sistema CO₂/n-hexadecano.



Legenda: (a) Velocidade do som para o sistema (0,22)CO₂/(0,78)n-hexadecano [313 K]; (b) Velocidade do som para o sistema (0,53)CO₂/(0,47)n-hexadecano [313 K]: ○, Presente estudo; ◇, Ye et al. (1992b).

Fonte: O autor, 2016.

Figura 68 - Velocidade do som e envelope de fases para o sistema CO₂/n-hexadecano.



Legenda: (a) Velocidade do som para o sistema (0,81)CO₂/(0,19)n-hexadecano [313 K]: ○, Presente estudo; ◇, Ye et al. (1992b); (b) Envelope de fases para o sistema CO₂(1)/n-hexadecano(2) [313 K]: ○, Presente estudo; ◇, Ye et al. (1992b); ×, D'Souza, Patrick e Teja (1988); □, Nieuwoudt e Du Rand (2002); △, Charoensombut-Amon, Martin e Kobayashi (1986). Linhas: _____, Calculado com o modelo de PR utilizando os parâmetros binários reportados na Tabela 15.

Fonte: O autor, 2016.

Para a composição (0,22)CO₂/(0,78)n-hexadecano a média dos desvios calculados entre as velocidades do som obtidas no presente estudo e reportadas por Ye et al. (1992b) é de 41 m·s⁻¹. Para a composição (0,53)CO₂/(0,47)n-hexadecano a média dos desvios é de 39 m·s⁻¹, mantendo-se aproximadamente constante.

Tabela 20 - Velocidades do som (c) para o sistema CO₂(1)/n-hexadecano(2) na temperatura de 313,15 K.^a

P /MPa	c /(m·s ⁻¹)		
	$x_1 = 0,22$	$x_1 = 0,53$	$x_1 = 0,81$
6	1255	-	-
8	1267	1114	-
10	1279	1127	-
12	1290	1140	813
14	1301	1153	840
16	1313	1166	861
18	1323	1179	881
20	1334	1191	900
22	1343	1202	916
24	1354	1214	934
26	1365	1226	949

^aIncerteza combinada expandida (U_c): $U_c(c) = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; Incerteza padrão (u): $u(P) = 0,005 \text{ MPa}$; $u(T) = 0,1 \text{ K}$; $u(x) = 3\cdot 10^{-4}$. Detalhes sobre o cálculo das incertezas estão disponíveis nos Apêndices 1 e 5.

Os dados de velocidade do som medidos no presente estudo foram obtidos através da técnica do tempo de voo, com pulsos ultrassônicos gerados na frequência de 4 MHz em intervalos de 2 ms. Os dados de Ye et al. (1992b) foram obtidos utilizando a técnica pulso-eco com pulsos ultrassônicos de 5 μs gerados na frequência de 5 MHz em intervalos de 5 ms. De acordo com Labes et al. (1994), em sistemas com alto grau de atenuação (como sistemas ricos em CO₂) é preferível substituir a técnica do pulso-eco pela técnica do tempo de voo, uma vez que apenas o primeiro sinal ultrassônico propagado pelo sistema é suficientemente preciso. Desta forma é possível acreditar que o sinal ultrassônico obtido por Ye et al. (1992b) não era

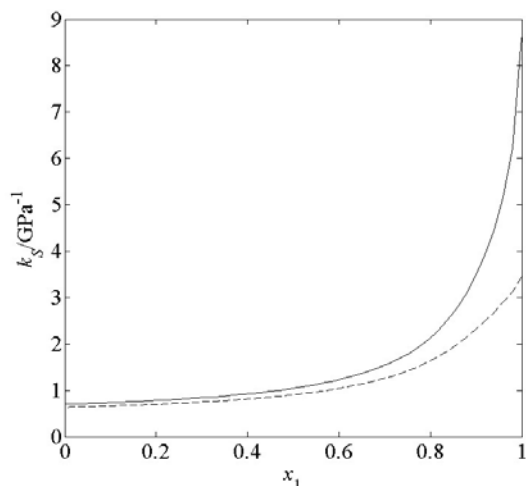
suficientemente preciso, gerando valores de velocidade do som menores para o sistema CO₂/n-hexadecano nas frações molares de CO₂ iguais a (0,22 e 0,53).

Para a composição (0,81)CO₂/(0,19)n-hexadecano a média dos desvios calculados entre as velocidades do som obtidas no presente estudo e reportadas por Ye et al. (1992b) é de 12 m·s⁻¹, ou seja, menor que a observada para as outras duas composições avaliadas.

Segundo Lin e Trusler (2014) a dispersão sonora é elevada em sistemas ricos em CO₂, devido aos efeitos de relaxação vibracional. Acima da frequência de relaxação os graus de liberdade rotacional ou vibracional do gás poliatômico (CO₂) não são excitados, as capacidades caloríficas sofrem mudanças e a velocidade do som aumenta (ESTRADA-ALEXANDERS; TRUSLER, 1999). Maior a frequência utilizada, maior a velocidade do som obtida (GONZÁLEZ-SALGADO et al., 2006).

Na Figura 69 são apresentadas as compressibilidades isentrópicas calculadas com o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada (utilizando o valor de k_{ij} obtido a partir dos dados de equilíbrio de fases) para o sistema CO₂/n-hexadecano na temperatura de 313,15 K e pressões de (12 e 24) MPa. Nota-se um aumento no valor previsto para a compressibilidade isentrópica da mistura em composições próximas à fração molar de CO₂ igual a 0,8.

Figura 69 - Compressibilidade isentrópica para o sistema CO₂(1)/n-hexadecano(2).



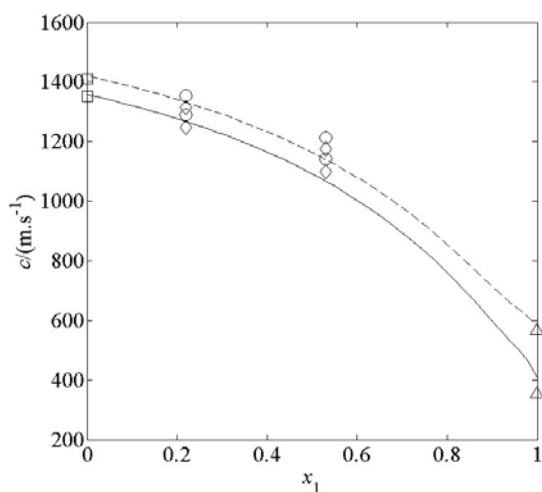
Legenda: Linhas foram calculadas com o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada [$k_{ij} = -0,071$]: _____, 12 MPa; _ _ _ _ , 24 MPa.

Fonte: O autor, 2016.

Este incremento da compressibilidade previsto pelo modelo PSAFT-VR Mie para o sistema (0,81)CO₂/(0,19)n-hexadecano implica em um aumento dos graus de liberdade rotacional ou vibracional do CO₂. Sendo assim, é provável que nas frequências em que os experimentos foram realizados (4 e 5 MHz) os valores medidos de velocidade se afastem dos reais, pois incorporam efeitos dispersivos em suas medições. Desta forma, as medidas de velocidade do som no sistema (0,81)CO₂/(0,19)n-hexadecano foram omitidas das discussões seguintes.

Na Figura 70 os resultados experimentais obtidos no presente estudo e por Ye et al. (1992b) são comparados aos resultados calculados com o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada (utilizando o valor de k_{ij} obtido a partir dos dados de equilíbrio de fases). O modelo PSAFT-VR Mie superestima os dados de velocidade do som dos componentes puros, mas subestima os dados de velocidade do som das misturas analisadas nesta tese. Para os dados reportados por Ye et al. (1992b) o modelo superestima a velocidade do som na fração molar de CO₂ de 0,22 e subestima na fração molar de 0,53.

Figura 70 - Velocidades do som (c) para o sistema CO₂(1)/n-hexadecano(2) na temperatura de 313,15 K.



Legenda: Símbolos representam dados experimentais: \circ , Presente estudo; \diamond , Ye et al. (1992b); \square , interpolado a partir de dados de Nascimento et al. (2015); \triangle , Linstrom e Mallard (2016). Linhas foram calculadas com o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada [$k_{ij} = -0,071$]: _____, 12 MPa; _____, 24 MPa.

Fonte: O autor, 2016.

Como uma forma de melhorar a correlação dos dados, parâmetros binários foram estimados a partir do conjunto de dados de velocidade do som reportados no presente estudo e por Ye et al. (1992b), minimizando-se a seguinte função objetivo (equação 121):

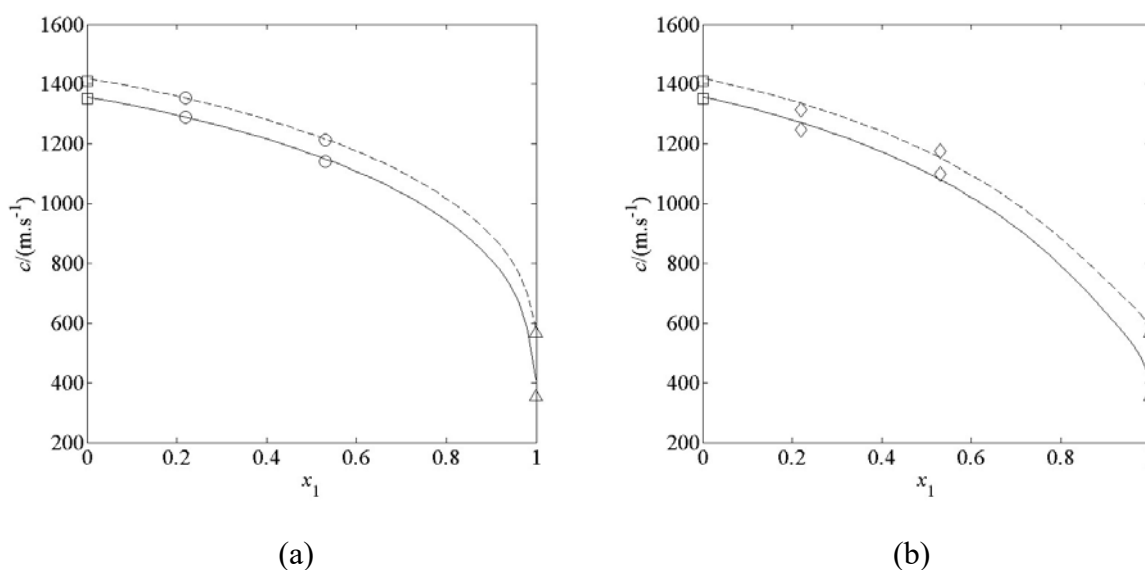
$$\text{OF} = \sum_{k=1}^{n_p} \left(\frac{c_k^{\text{calc}} - c_k^{\text{exp}}}{\delta c} \right)^2 \quad (121)$$

sendo c a velocidade do som, k indica um ponto experimental e n_p indica o número de pontos experimentais. Os sobrescritos *calc* e *exp* representam calculado e experimental, respectivamente, e δ é a incerteza experimental.

Na Figura 71 são apresentados os resultados obtidos com o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada, utilizando os parâmetros binários estimados a partir dos dados de velocidade do som. Fica evidente que o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada correlacionou os dados de velocidade do som obtidos no presente estudo

com desvios inferiores aos obtidos com os dados de Ye et al. (1992b). Entretanto, para ambos os casos, os parâmetros de interação binária estimados a partir de dados de velocidade do som preveem resultados de equilíbrio de fases com desvios elevados quando comparados aos observados experimentalmente.

Figura 71 - Velocidades do som (c) para o sistema CO₂(1)/n-hexadecano(2) na temperatura de 313,15 K.



Legenda: Símbolos representam dados experimentais: \circ , Presente estudo; \diamond , Ye et al. (1992b); \square , interpolado a partir de dados de Nascimento et al. (2015); \triangle , Linstrom e Mallard (2016). Linhas foram calculadas com o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada [(a) $k_{ij} = -0,305$; (b) $k_{ij} = -0,107$]: _____, 12 MPa; _ _ _ _ , 24 MPa.

Fonte: O autor, 2016.

Estes resultados, junto com as outras evidências apontadas, permite a interpretação de que os dados de velocidade do som obtidos no presente estudo para os sistemas (0,22)CO₂/(0,78)n-hexadecano e (0,53)CO₂/(0,47)n-hexadecano são mais coerentes que os reportados por Ye et al. (1992b). Entretanto, para o sistema (0,81)CO₂/(0,19)n-hexadecano, suspeita-se que tanto os dados reportados no presente estudo, como os publicados por Ye et al. (1992b) foram afetados por efeitos dispersivos.

CONCLUSÕES

O método estático sintético, utilizado nos ensaios experimentais desta tese de doutorado, apresenta uma metodologia simples para determinação de equilíbrio de fases, não sendo necessária a amostragem das fases em equilíbrio. Na transição de fases, a composição da fase predominante é considerada como a composição global do sistema, podendo a composição da fase incipiente ser determinada a partir de cálculos pela relação de Gibbs-Duhem.

O aparato experimental para medida da velocidade do som em líquidos empregado nas corridas experimentais permite a coleta de dados de velocidade do som pela técnica do tempo de voo. Segundo Daridon et al. (1996, 1998), Labes et al. (1994), para fluidos em que existe um alto grau de atenuação do sinal ultrassônico, apenas o primeiro sinal captado é suficientemente preciso para ser analisado. Nestes casos a técnica do tempo de voo mostra-se mais adequada que a técnica do pulso-eco.

Foram obtidos dados de velocidade do som de misturas multicomponentes contendo tetralina, decalina, n-decano e n-hexadecano nas temperaturas de (313, 323 e 333) K e pressões variando de (0,1 a 25) MPa. Dados de massa específica destes hidrocarbonetos puros e de misturas binárias e multicomponentes foram obtidos nas mesmas condições de temperatura e pressão. Os dados foram correlacionados com as equações de estado PFP, PHCT, PC-SAFT e SAFT-VR Mie. Os modelos PFP e PHCT apresentaram resultados de modelagem semelhantes, correlacionando os dados de massa específica com desvios baixos, próximos à incerteza experimental dos dados. Para a velocidade do som, os modelos falharam em representar a dependência desta propriedade com a pressão. Porém, o modelo PHCT pode ser aplicado para representar dados de equilíbrio de fases, sendo desta forma preferível ao modelo PFP. Já o modelo PC-SAFT falhou em correlacionar a dependência dos dados de massa específica com a temperatura. Para a velocidade do som, os resultados obtidos com o modelo PC-SAFT foram semelhantes aos encontrados com os modelos PFP e PHCT.

A equação de estado SAFT-VR Mie apresentou os menores desvios na correlação dos dados experimentais destas duas propriedades. Para os hidrocarbonetos puros os desvios obtidos para os dados de massa específica foram inferiores à incerteza experimental dos dados; para a velocidade do som os desvios foram um pouco maiores do que a incerteza. Os

parâmetros característicos obtidos a partir dos dados de massa específica e velocidade do som de fases condensadas foram utilizados no cálculo da pressão de saturação dos componentes puros. O modelo SAFT-VR Mie foi capaz de prever valores de pressão de saturação bem próximos aos dados reportados na literatura. Para as misturas de hidrocarbonetos, os desvios obtidos entre dados calculados e medidos de velocidade do som e massa específica foram um pouco maiores que os obtidos para os componentes puros. Apesar disso, pode-se concluir que a equação de estado SAFT-VR Mie é capaz de calcular propriedades de misturas multicomponentes sem perdas significativas de desempenho.

Foram avaliados experimentalmente na presente tese de doutorado os equilíbrios de fases dos sistemas binários $\text{CO}_2/\text{n-hexano}$, $\text{CO}_2/\text{tolueno}$, $\text{CO}_2/\text{tetralina}$, $\text{CO}_2/\text{n-decano}$ e $\text{CO}_2/\text{n-hexadecano}$ e do sistema ternário $\text{CO}_2/\text{tolueno}/\text{n-decano}$ em temperaturas variando de (313 a 373) K. Os diferentes tipos de equilíbrio encontrados foram discutidos: (i) ponto de bolha, (ii) ponto de orvalho, (iii) próxima ao ponto crítico e (iv) *onset* de líquido-líquido. Para cadeias menores de hidrocarbonetos todas as transições observadas foram do tipo líquido-vapor. Porém para os sistemas $\text{CO}_2/\text{tetralina}$ e $\text{CO}_2/\text{n-hexadecano}$ foi obtido equilíbrio líquido-líquido em temperaturas baixas e concentrações altas de CO_2 . Essa diversidade de comportamentos apresenta-se como um desafio de modelagem para as equações de estado.

Com o objetivo de se avaliar a capacidade da equação de estado de SAFT-VR Mie em representar dados de equilíbrio de fases de misturas $\text{CO}_2/\text{hidrocarbonetos}$, os dados experimentais de pressões de bolha dos sistemas $\text{CO}_2/\text{tolueno}$, $\text{CO}_2/\text{n-decano}$ e $\text{CO}_2/\text{tolueno}/\text{n-decano}$ nas temperaturas de (313 e 353) K foram correlacionados com a equação de estado SAFT-VR Mie. O modelo falhou em correlacionar os dados de equilíbrio de fases com desvios compatíveis com a incerteza experimental. Os desvios calculados foram próximos aos encontrados com a equação de estado de Peng-Robinson combinada com a regra de mistura quadrática com um parâmetro de interação binária, e inferiores aos desvios encontrados com o modelo PC-SAFT. Os parâmetros de interação binária estimados a partir dos dados de sistemas binários foram utilizados para prever o equilíbrio de fases da mistura ternária. Os desvios obtidos para a mistura ternária foram similares aos encontrados para as misturas binárias, indicando que o modelo SAFT-VR Mie também é capaz de correlacionar dados de equilíbrio de fases de misturas multicomponente com desvios compatíveis com os encontrados para misturas binárias.

Como uma forma de melhorar a correlação de dados de equilíbrio de fases de misturas $\text{CO}_2/\text{hidrocarbonetos}$, os termos multipolares propostos por Karakatsani e Economou (2006)

foram adicionados à equação de estado SAFT-VR Mie, gerando-se de forma inédita uma equação de estado que une termos promissores para a adequada descrição simultânea de equilíbrio de fases, massa específica e velocidade do som de fluidos polares. Também foi avaliada a influência do uso de somente contribuições de três corpos na regra de mistura do termo polar. A equação de estado com o termo completo (PSAFT-VR Mie) calculou resultados de massa específica condensada, velocidade do som condensada, massa específica na saturação e pressão de saturação de substâncias puras com desvios próximos aos obtidos com o modelo SAFT-VR Mie ($\lambda_a = 6$). Porém, os resultados obtidos com a equação de estado tPSAFT-VR Mie, que utiliza o termo multipolar truncado de Karakatsani e Economou (2006), foram melhores que aos obtidos com o modelo SAFT-VR Mie. De modo geral, o modelo PSAFT-VR Mie com regra de mistura modificada para o termo polar apresentou o melhor desempenho na correlação dos dados de equilíbrio de fases das misturas CO₂/hidrocarboneto investigadas.

Foram obtidos dados de velocidade do som para o sistema CO₂/n-hexadecano, mas estes apresentaram desvios elevados quando comparados aos previamente publicados por Ye et al. (1992b). Porém, uma série de evidências permite a interpretação de que os dados de velocidade do som obtidos no presente estudo para os sistemas (0,22)CO₂/(0,78)n-hexadecano e (0,53)CO₂/(0,47)n-hexadecano são mais coerentes que os reportados por Ye et al. (1992b). Entretanto, para o sistema (0,81)CO₂/(0,19)n-hexadecano, suspeita-se que tanto os dados reportados no presente estudo, como os publicados por Ye et al. (1992b), foram afetados por efeitos dispersivos nas frequências ultrassônicas em que os ensaios foram realizados.

A equação de estado de Peng-Robinson combinada com a regra de mistura quadrática com dois parâmetros de interação binária apresentou os menores desvios na correlação dos dados de equilíbrio de fases. Entretanto, o modelo apresentou fraco desempenho na correlação de dados de velocidade do som e massa específica. A equação de estado PSAFT-VR Mie com a regra de mistura do termo polar modificada apresentou desempenho bem superior ao obtido com equação de estado de Peng-Robinson na correlação de dados de velocidade do som e massa específica, ao passo que para equilíbrio de fases o desempenho foi apenas um pouco inferior. A equação de estado PSAFT-VR Mie com a regra de mistura do termo polar modificada apresentou um melhor desempenho preditivo no cálculo da capacidade calorífica isobárica, devendo então ser utilizada quando se fizer necessário a utilização de um modelo que consiga representar simultaneamente, e com desvios mais baixos, um maior número de propriedades termodinâmicas.

REFERÊNCIAS

ABE, A.; FLORY, P. J. The Thermodynamic Properties of Mixtures of Small, Nonpolar Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, v. 87, n. 9, p. 1838–1846, maio 1965.

ADAMS, W. R. et al. New apparatus for measurement of supercritical fluid-liquid phase equilibria. *AIChE Journal*, v. 34, n. 8, p. 1387–1391, ago. 1988.

AL-SAIFI, N. M.; HAMAD, E. Z.; ENGLEZOS, P. Prediction of vapor–liquid equilibrium in water–alcohol–hydrocarbon systems with the dipolar perturbed-chain SAFT equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 271, n. 1–2, p. 82–93, out. 2008.

ALDER, B. J. Studies in Molecular Dynamics. X. Corrections to the Augmented van der Waals Theory for the Square Well Fluid. *The Journal of Chemical Physics*, v. 56, n. 6, p. 3013–3029, 1972.

ALONSO, C. et al. Vapor–liquid equilibrium of octane-enhancing additives in gasolines. *Fluid Phase Equilibria*, v. 217, n. 2, p. 157–164, mar. 2004.

AMORIM, J. A. et al. High-Pressure Density Measurements for the Binary System Cyclohexane + n -Hexadecane in the Temperature Range of (318.15 to 413.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 52, n. 2, p. 613–618, mar. 2007.

BALL, S. J.; TRUSLER, J. P. M. Speed of Sound of n-Hexane and n-Hexadecane at Temperatures Between 298 and 373 K and Pressures up to 100 MPa. *International Journal of Thermophysics*, v. 22, n. 2, p. 427–443, 2001.

BANIPAL, T. S.; GARG, S. K.; AHLUWALIA, J. C. Heat capacities and densities of liquid n-octane, n-nonane, n-decane, and n-hexadecane at temperatures from 318.15 K to 373.15 K and at pressures up to 10 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 23, n. 10, p. 923–931, out. 1991.

BARKER, J. A.; HENDERSON, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, n. 11, p. 4714–4721, 1967.

BEHAR, E.; SIMONET, R.; RAUZY, E. A new non-cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 21, n. 3, p. 237–255, dez. 1985.

BERET, S.; PRAUSNITZ, J. M. Perturbed hard-chain theory: An equation of state for fluids containing small or large molecules. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1123–1132, nov. 1975.

BLAS, F. J.; VEGA, L. F. Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard-Jones chains with association sites from simulation and theory. *Molecular Physics*, v. 92, n. 1, p. 135–150, set. 1997.

BOELHOUWER, J. W. M. Sound velocities in and adiabatic compressibilities of liquid alkanes at various temperatures and pressures. *Physica*, v. 34, n. 3, p. 484–492, jan. 1967.

BOLOTNIKOV, M. F. et al. Temperature Dependence of the Speed of Sound, Densities, and Isentropic Compressibilities of Hexane + Hexadecane in the Range of (293.15 to 373.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 50, n. 3, p. 1095–1098, maio 2005.

BOLZ, A. et al. Nomenclature for phase diagrams with particular reference to vapour–liquid and liquid–liquid equilibria (Technical report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 70, n. 11, p. 2233–2257, 30 jan. 1998.

BORGES, G. R. et al. Near infrared spectroscopy applied for high-pressure phase behavior measurements. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 104, p. 221–226, set. 2015.

BOUKOUVALAS, C. et al. Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIF. *Fluid Phase Equilibria*, v. 92, p. 75–106, jan. 1994.

BRUNNER, G.; TEICH, J.; DOHRN, R. Phase equilibria in systems containing hydrogen, carbon dioxide, water and hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, v. 100, p. 253–268, set. 1994.

CARNAHAN, N. F.; STARLING, K. E. Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids. *AIChE Journal*, v. 18, n. 6, p. 1184–1189, nov. 1972.

CARRERA, G. V. S. M. et al. VLE of CO₂+glycerol+(ethanol or 1-propanol or 1-butanol). *Fluid Phase Equilibria*, v. 303, n. 2, p. 180–183, abr. 2011.

CARRIER, H. et al. Acoustic method for measuring asphaltene flocculation in crude oils.

Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 27, n. 3–4, p. 111–117, set. 2000.

CAUDWELL, D. R. et al. Viscosity and Density of Five Hydrocarbon Liquids at Pressures up to 200 MPa and Temperatures up to 473 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, n. 2, p. 359–366, 12 fev. 2009.

CHANG, J.-S.; LEE, M.-J.; LIN, H. Densities of m -Xylene + Quinoline and m -Xylene + Tetralin from (333 to 413) K and up to 30 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 41, n. 5, p. 1117–1120, jan. 1996.

CHANG, J.-S.; LEE, M.-J.; LIN, H. Densities of Binary Mixtures of Hexadecane with m -Xylene and Tetralin from 333 K to 413 K and Pressures up to 30 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 43, n. 2, p. 233–237, mar. 1998.

CHAPMAN, W. G. et al. New reference equation of state for associating liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 8, p. 1709–1721, ago. 1990.

CHAROENSOMBUT-AMON, T.; MARTIN, R. J.; KOBAYASHI, R. Application of a generalized multiproperty apparatus to measure phase equilibrium and vapor phase densities of supercritical carbon dioxide in n-hexadecane systems up to 26 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 31, n. 1, p. 89–104, jan. 1986.

CHIEN, C. H.; GREENKORN, R. A.; CHAO, K. C. Chain-of-rotators equation of state. *AIChE Journal*, v. 29, n. 4, p. 560–571, jul. 1983.

CHOI, E.-J.; YEO, S.-D. Critical Properties for Carbon Dioxide + n-Alkane Mixtures Using a Variable-Volume View Cell. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 43, n. 5, p. 714–716, set. 1998.

CHOU, G. F.; FORBERT, R. R.; PRAUSNITZ, J. M. High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide/n-decane, carbon dioxide/tetralin, and carbon dioxide/n-decane/tetralin at 71.1 and 104.4 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 35, n. 1, p. 26–29, jan. 1990.

CHUEH, P. L.; PRAUSNITZ, J. M. Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures. Vapor-Phase Fugacity Coefficients in Nonpolar and Quantum-Gas Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 6, n. 4, p. 492–498, nov. 1967.

COSTA, G. M. N. et al. Modeling high pressure vapor–liquid equilibrium of ternary systems containing supercritical CO₂ and mixed organic solvents using Peng–Robinson equation of

state. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 93, p. 82–90, set. 2014.

D'SOUZA, R.; PATRICK, J. R.; TEJA, A. S. High pressure phase equilibria in the carbon dioxide - n-Hexadecane and carbon dioxide - water systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 66, n. 2, p. 319–323, abr. 1988.

DAGAUT, P.; EL BAKALI, A.; RISTORI, A. The combustion of kerosene: Experimental results and kinetic modelling using 1- to 3-component surrogate model fuels. *Fuel*, v. 85, n. 7–8, p. 944–956, maio 2006.

DARIDON, J. L. et al. Ultrasonic velocity in a hyperbaric reservoir fluid. *Ultrasonics*, v. 34, n. 2–5, p. 447–449, jun. 1996.

DARIDON, J. L. et al. Petroleum characterization from ultrasonic measurement. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 19, n. 3–4, p. 281–293, mar. 1998.

DARIDON, J. L.; LAGOURETTE, B.; GROLIER, J.-P. E. Experimental Measurements of the Speed of Sound in n-Hexane from 293 to 373 K and up to 150 MPa. *International Journal of Thermophysics*, v. 19, n. 1, p. 145–160, 1998.

DARIDON, J. L.; LAGOURETTE, B.; LABES, P. Compressibilities of ternary mixtures C1-nC16-CO2 under pressure from ultrasonic measurements of sound speed. *International Journal of Thermophysics*, v. 17, n. 4, p. 851–871, jul. 1996.

DARIDON, J. L.; LAGRABETTE, A.; LAGOURETTE, B. Speed of sound, density, and compressibilities of heavy synthetic cuts from ultrasonic measurements under pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 30, n. 5, p. 607–623, maio 1998.

DE VILLIERS, A. J. et al. Evaluation of the PC-SAFT, SAFT and CPA equations of state in predicting derivative properties of selected non-polar and hydrogen-bonding compounds. *Fluid Phase Equilibria*, v. 338, p. 1–15, jan. 2013.

DE VILLIERS, A. J. et al. Application of sPC-SAFT-JC and sPC-SAFT-GV to Phase Equilibria Predictions of Alkane/Alcohol, Alcohol/Alcohol, and Water/Alcohol Binary Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 14, p. 6065–6075, 9 abr. 2014.

DE VILLIERS, A. J.; SCHWARZ, C. E.; BURGER, A. J. Improving vapour–liquid–equilibria predictions for mixtures with non-associating polar components using sPC-SAFT extended

with two dipolar terms. *Fluid Phase Equilibria*, v. 305, n. 2, p. 174–184, jun. 2011a.

DE VILLIERS, A. J.; SCHWARZ, C. E.; BURGER, A. J. Extension of the CPA equation of state with dipolar theories to improve vapour–liquid-equilibria predictions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 312, p. 66–78, dez. 2011b.

DIAMANTONIS, N. I.; ECONOMOU, I. G. Evaluation of Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) and Perturbed Chain-SAFT Equations of State for the Calculation of Thermodynamic Derivative Properties of Fluids Related to Carbon Capture and Sequestration. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 7, p. 3334–3343, 21 jul. 2011.

DIAMANTONIS, N. I.; ECONOMOU, I. G. Modeling the phase equilibria of a H₂O–CO₂ mixture with PC-SAFT and tPC-PSAFT equations of state. *Molecular Physics*, v. 110, n. 11–12, p. 1205–1212, 10 jun. 2012.

DIAS, A. M. A. et al. Vapor–Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide–Perfluoroalkane Mixtures: Experimental Data and SAFT Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 7, p. 2341–2350, mar. 2006.

DOHRN, R.; FONSECA, J. M. S.; PEPPER, S. Experimental Methods for Phase Equilibria at High Pressures. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 3, n. 1, p. 343–367, 15 jul. 2012.

DONOHUE, M. D.; PRAUSNITZ, J. M. Perturbed hard chain theory for fluid mixtures: Thermodynamic properties for mixtures in natural gas and petroleum technology. *AIChE Journal*, v. 24, n. 5, p. 849–860, set. 1978.

DUBEY, G. P.; SHARMA, M. Temperature and Composition Dependence of the Densities, Viscosities, and Speeds of Sound of Binary Liquid Mixtures of 1-Butanol with Hexadecane and Squalane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 53, n. 4, p. 1032–1038, abr. 2008.

DUFAL, S. et al. The A in SAFT: developing the contribution of association to the Helmholtz free energy within a Wertheim TPT1 treatment of generic Mie fluids. *Molecular Physics*, v. 113, n. 9–10, p. 948–984, 19 maio 2015a.

DUFAL, S. et al. Developing intermolecular-potential models for use with the SAFT-VR Mie equation of state. *AIChE Journal*, v. 61, n. 9, p. 2891–2912, set. 2015b.

DUTOUR, S. et al. Speed of Sound, Density, and Compressibility of Alkyl-Benzenes as a

Function of Pressure and Temperature: Heptadecylbenzene and Octadecylbenzene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 49, n. 4, p. 983–987, jul. 2004.

DUTOUR, S.; CARRIER, H.; DARIDON, J. L. Compressibilities of liquid pentadecylcyclohexane and nonadecylcyclohexane from high pressure speed of sound and density measurements. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 35, n. 10, p. 1613–1622, out. 2003.

DUTOUR, S.; LAGOURETTE, B.; DARIDON, J. L. High-pressure speed of sound and compressibilities in heavy normal hydrocarbons: n-C₂₃H₄₈ and n-C₂₄H₅₀. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 33, n. 7, p. 765–774, jul. 2001.

ESTRADA-ALEXANDERS, A. F.; TRUSLER, J. P. M. Speed of sound in carbon dioxide at temperatures between (220 and 450) K and pressures up to 14 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 30, n. 12, p. 1589–1601, dez. 1998.

ESTRADA-ALEXANDERS, A. F.; TRUSLER, J. P. M. Speed of sound in (0.4C₂H₆+0.6CO₂) at temperatures between T= 220 K and T=450 K and pressures up to p=1.2 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 31, n. 5, p. 685–695, maio 1999.

FINK, S. D.; HERSHEY, H. C. Modeling the vapor-liquid equilibria of 1,1,1-trichloroethane + carbon dioxide and toluene + carbon dioxide at 308, 323, and 353 K. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 2, p. 295–306, fev. 1990.

FLORY, P. J. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures. *Journal of the American Chemical Society*, v. 87, n. 9, p. 1833–1838, maio 1965.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, nov. 1975.

GALINDO, A. et al. The thermodynamics of mixtures and the corresponding mixing rules in the SAFT-VR approach for potentials of variable range. *Molecular Physics*, v. 93, n. 2, p. 241–252, fev. 1998.

GEDANITZ, H.; DAVILA, M. J.; LEMMON, E. W. Speed of Sound Measurements and a Fundamental Equation of State for Cyclopentane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 60, n. 5, p. 1331–1337, 14 maio 2015.

GEPERT, M.; ZOREBSKI, E.; LESZCZYŃSKA, A. Is Flory's model the best tool for studying the thermodynamic properties of any kind of binary mixtures? *Fluid Phase Equilibria*, v. 233, n. 2, p. 157–169, jun. 2005.

GERNERT, J.; JÄGER, A.; SPAN, R. Calculation of phase equilibria for multi-component mixtures using highly accurate Helmholtz energy equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 375, p. 209–218, ago. 2014.

GIL-VILLEGAS, A. et al. Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range. *The Journal of Chemical Physics*, v. 106, n. 10, p. 4168–4186, 1997.

GONZÁLEZ-SALGADO, D. et al. Study of the volumetric properties of weakly associated alcohols by means of high-pressure speed of sound measurements. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 38, n. 7, p. 893–899, jul. 2006.

GROSS, J. An equation-of-state contribution for polar components: Quadrupolar molecules. *AIChE Journal*, v. 51, n. 9, p. 2556–2568, set. 2005.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 4, p. 1244–1260, fev. 2001.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 22, p. 5510–5515, out. 2002.

GROSS, J.; VRABEC, J. An equation-of-state contribution for polar components: Dipolar molecules. *AIChE Journal*, v. 52, n. 3, p. 1194–1204, mar. 2006.

GUBBINS, K. E.; TWU, C. H. Thermodynamics of polyatomic fluid mixtures—I theory. *Chemical Engineering Science*, v. 33, n. 7, p. 863–878, 1978.

HANKINSON, R. W.; THOMSON, G. H. A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures. *AIChE Journal*, v. 25, n. 4, p. 653–663, jul. 1979.

HIRSCHFELDER, J. O.; CURTIS, C. F.; BIRD, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: Wiley, 1964.

HONNET, S. et al. A surrogate fuel for kerosene. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 32, n. 1, p. 485–492, 2009.

HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 11, p. 2284–2294, nov. 1990.

INOMATA, H. et al. Measurement of vapor-liquid equilibria at elevated temperatures and pressures using a flow type apparatus. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 19, n. 5, p. 386–391, 1986.

INOMATA, H.; ARAI, K.; SAITO, S. Vapor-liquid equilibria for CO₂/hydrocarbon mixtures at elevated temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 36, p. 107–119, out. 1987.

IWAI, Y. et al. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + Linalool. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 39, n. 4, p. 900–902, out. 1994.

JENNINGS, D. W.; SCHUCKER, R. C. Comparison of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures of CO₂ or Propane with Nonane and C₉ Alkylbenzenes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 41, n. 4, p. 831–838, jan. 1996.

JIMÉNEZ-GALLEGOS, R.; GALICIA-LUNA, L. A.; ELIZALDE-SOLIS, O. Experimental Vapor-Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Octane and Carbon Dioxide + Decane Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, n. 5, p. 1624–1628, set. 2006.

JOG, P. K.; CHAPMAN, W. G. Application of Wertheim's thermodynamic perturbation theory to dipolar hard sphere chains. *Molecular Physics*, v. 97, n. 3, p. 307–319, 10 ago. 1999.

JOHNSON III, R. D. *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101*. Disponível em: <<http://cccbdb.nist.gov>>. Acesso em: 16 maio. 2016.

JU, G. et al. Study of the Ignition Characteristics of Light Fractions of Crude Oil and Their Surrogate Fuels under a Range of Low-to-Medium Temperatures. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 2, p. 1462–1469, 18 fev. 2016.

KAMINISHI, G.-I.; YOKOYAMA, C.; SHINJI, T. Vapor pressures of binary mixtures of carbon dioxide with benzene, n-hexane and cyclohexane up to 7 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 34, n. 1, p. 83–99, jan. 1987.

KARAKATSANI, E. K. et al. Equation of state modeling of the phase equilibria of ionic liquid mixtures at low and high pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, n. 40, p. 6160–6168, 2008.

KARAKATSANI, E. K.; ECONOMOU, I. G. Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory Extended to Dipolar and Quadrupolar Molecular Fluids. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 18, p. 9252–9261, maio 2006.

KARAKATSANI, E. K.; ECONOMOU, I. G. Phase equilibrium calculations for multi-component polar fluid mixtures with tPC-PSAFT. *Fluid Phase Equilibria*, v. 261, n. 1–2, p. 265–271, dez. 2007.

KARAKATSANI, E. K.; KONTOGEORGIS, G. M.; ECONOMOU, I. G. Evaluation of the Truncated Perturbed Chain-Polar Statistical Associating Fluid Theory for Complex Mixture Fluid Phase Equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 17, p. 6063–6074, ago. 2006.

KHASANSHIN, T. S.; SAMUILOV, V. S.; SHCHEMELEV, A. P. Speed of sound in n-hexane, n-octane, n-decane, and n-hexadecane in the liquid state. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, v. 81, n. 4, p. 760–765, 3 jul. 2008.

KHASANSHIN, T. S.; SAMUILOV, V. S.; SHCHEMELEV, A. P. The sound velocity in liquid binary mixtures of n-alkanes. *High Temperature*, v. 47, n. 4, p. 527–532, 9 ago. 2009.

KIM, C.-H.; VIMALCHAND, P.; DONOHUE, M. D. Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide with benzene, toluene and p-xylene. *Fluid Phase Equilibria*, v. 31, n. 3, p. 299–311, jan. 1986.

KIM, C. H. et al. High-pressure binary phase equilibria of aromatic hydrocarbons with carbon dioxide and ethane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 34, n. 4, p. 391–395, out. 1989.

KLEINER, M.; GROSS, J. An equation of state contribution for polar components: Polarizable dipoles. *AIChE Journal*, v. 52, n. 5, p. 1951–1961, maio 2006.

KONTOGEORGIS, G. M. et al. An Equation of State for Associating Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 11, p. 4310–4318, jan. 1996.

KONYNENBURG, P. H. V.; SCOTT, R. L. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary

Van Der Waals Mixtures. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 298, n. 1442, p. 495–540, 18 dez. 1980.

KORDIKOWSKI, A. et al. Acoustic Determination of the Critical Surfaces in the Ternary Systems $\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{F}_2 + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ and $\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ and in Their Binary Subsystems. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 30, p. 5853–5862, jul. 1997.

KORDIKOWSKI, A.; SCHNEIDER, G. M. Fluid phase equilibria of binary and ternary mixtures of supercritical carbon dioxide with low-volatility organic substances up to 100 MPa and 393 K: cosolvency effects and miscibility windows. *Fluid Phase Equilibria*, v. 90, n. 1, p. 149–162, set. 1993.

KROON, M. C. et al. Modeling of the Carbon Dioxide Solubility in Imidazolium-Based Ionic Liquids with the tPC-PSAFT Equation of State. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 18, p. 9262–9269, maio 2006.

KUMAR, H.; CHAHAL, S. Studies of some Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of Acrylonitrile with Aromatic Ketones at $T=308.15$ K. *Journal of Solution Chemistry*, v. 40, n. 2, p. 165–181, 20 fev. 2011.

KUNZ, O.; WAGNER, W. The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 57, n. 11, p. 3032–3091, 8 nov. 2012.

LABES, P. et al. Measurement and prediction of ultrasonic speed under high pressure in natural gases. *International Journal of Thermophysics*, v. 15, n. 5, p. 803–819, set. 1994.

LAFITTE, T. et al. Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 124, n. 2, p. 24509, 2006.

LAFITTE, T. et al. A Comprehensive Description of Chemical Association Effects on Second Derivative Properties of Alcohols through a SAFT-VR Approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 13, p. 3447–3461, abr. 2007.

LAFITTE, T. et al. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments. *The Journal of Chemical Physics*, v. 139, n. 15, p. 154504, 2013.

LAGARIAS, J. C. et al. Convergence Properties of the Nelder–Mead Simplex Method in

- Low Dimensions. *SIAM Journal on Optimization*, v. 9, n. 1, p. 112–147, jan. 1998.
- LAMB, J. *Physical Acoustics: Principles and Methods, Vol. 2, Part A, Properties of Gases, Liquids, and Solutions*. New York: Academic Press, 1965.
- LARSEN, B.; RASAIHA, J. C.; STELL, G. Thermodynamic perturbation theory for multipolar and ionic liquids. *Molecular Physics*, v. 33, n. 4, p. 987–1027, abr. 1977.
- LAY, E. N. Measurement and Correlation of Bubble Point Pressure in (CO₂ + C₆H₆), (CO₂ + CH₃C₆H₅), (CO₂ + C₆H₁₄), and (CO₂ + C₇H₁₆) at Temperatures from (293.15 to 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, n. 1, p. 223–227, 14 jan. 2010.
- LEE, B. I.; KESLER, M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, v. 21, n. 3, p. 510–527, maio 1975.
- LENNARD-JONES, J. E. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, v. 43, n. 5, p. 461–482, 1 set. 1931.
- LI, Y.-H.; DILLARD, K. H.; ROBINSON, R. L. Vapor-liquid phase equilibrium for carbon dioxide-n-hexane at 40, 80, and 120 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 26, n. 1, p. 53–55, jan. 1981.
- LIANG, X. et al. Approach to Improve Speed of Sound Calculation within PC-SAFT Framework. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 45, p. 14903–14914, 14 nov. 2012.
- LIANZHONG, Z.; SHIJUN, H.; KNAPP, H. Solubilities of carbon dioxide in mixtures of n-decane-n-hexadecane and n-heptane-toluene. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 4, n. 2, p. 168–173, 1995.
- LIN, C.-W.; TRUSLER, J. P. M. Speed of Sound in (Carbon Dioxide + Propane) and Derived Sound Speed of Pure Carbon Dioxide at Temperatures between (248 and 373) K and at Pressures up to 200 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 59, n. 12, p. 4099–4109, 11 dez. 2014.
- LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov>>. Acesso em: 12 abr. 2016.
- LJUNGLIN, J. J.; VAN NESS, H. C. Calculation of vapour-liquid equilibria from vapour

pressure data. *Chemical Engineering Science*, v. 17, n. 7, p. 531–539, jul. 1962.

LLOVELL, F.; PÀMIES, J. C.; VEGA, L. F. Thermodynamic properties of Lennard-Jones chain molecules: Renormalization-group corrections to a modified statistical associating fluid theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 121, n. 21, p. 10715, 2004.

LLOVELL, F.; PETERS, C. J.; VEGA, L. F. Second-order thermodynamic derivative properties of selected mixtures by the soft-SAFT equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 248, n. 2, p. 115–122, out. 2006.

LLOVELL, F.; VEGA, L. F. Prediction of Thermodynamic Derivative Properties of Pure Fluids through the Soft-SAFT Equation of State. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 23, p. 11427–11437, jun. 2006.

LUCAS, M. A. et al. Use of real crude oil fractions to describe the high pressure phase behavior of crude oil in carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 118, p. 140–147, dez. 2016.

MATHIAS, P. M.; KLOTZ, H. C.; PRAUSNITZ, J. M. Equation-of-State mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance. *Fluid Phase Equilibria*, v. 67, p. 31–44, nov. 1991.

MEHL, A. *Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO₂ supercrítico*. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

MEHL, A. et al. Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide + Ethanol: Experimental Measurements with Acoustic Method and Thermodynamic Modeling. *Journal of Thermodynamics*, v. 2011, p. 1–11, 2011.

MEIER, K.; KABELAC, S. Measurements of the Speed of Sound in Liquid Toluene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 58, n. 5, p. 1398–1406, 9 maio 2013.

MICHELSSEN, M. L. A method for incorporating excess Gibbs energy models in equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 60, n. 1–2, p. 47–58, out. 1990.

MORRIS, W. O.; DONOHUE, M. D. Vapor-liquid equilibria in mixtures containing carbon dioxide, toluene, and 1-methylnaphthalene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 30, n. 3, p. 259–263, jul. 1985.

MUKHOPADHYAY, M.; DE, S. K. Fluid Phase Behavior of Close Molecular Weight Fine Chemicals with Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 40, n. 4, p. 909–913, jul. 1995.

MURINGER, M. J. P.; TRAPPENIERS, N. J.; BISWAS, S. N. The Effect of Pressure on the Sound Velocity and Density of Toluene and n-heptane up to 2600 bar. *Physics and Chemistry of Liquids*, v. 14, n. 4, p. 273–296, 3 ago. 1985.

NAIDOO, P.; RAMJUGERNATH, D.; RAAL, J. D. A new high-pressure vapour–liquid equilibrium apparatus. *Fluid Phase Equilibria*, v. 269, n. 1–2, p. 104–112, jul. 2008.

NASCIMENTO, F. P. *Estudo teórico e experimental da velocidade do som em sistemas contendo hidrocarbonetos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2012.

NASCIMENTO, F. P. et al. Experimental high pressure speed of sound and density of (tetralin+n-decane) and (tetralin+n-hexadecane) systems and thermodynamic modeling. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 81, p. 77–88, fev. 2015.

NASCIMENTO, F. P. et al. High pressure speed of sound and density of (decalin+n-decane), (decalin+n-hexadecane) and (n-decane+n-hexadecane) systems and thermodynamic modeling with PHCT equation of state. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 95, p. 124–135, 1 abr. 2016.

NASCIMENTO, F. P.; PAREDES, M. L. L.; PESSOA, F. L. P. *Modelagem termodinâmica da velocidade do som e da massa específica dos hidrocarbonetos n-decano, tetralina e n-hexadecano*. Aracaju: Anais do VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBTermo), 2015.

NASCIMENTO, F. P.; PAREDES, M. L. L.; PESSOA, F. L. P. Speeds of Sound and Densities of Ternary and Quaternary Mixtures of Tetralin, Decalin, n-Decane, and n-Hexadecane: Experiments and Thermodynamic Modeling with PC-SAFT Equation of State. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 61, n. 7, p. 2555–2564, 14 jul. 2016.

NAYAK, J. N. et al. Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in the Binary Mixtures of Tri- n-butylamine + Triethylamine, + Tetrahydrofuran, + Tetradecane, + Tetrachloroethylene, + Pyridine, or + Trichloroethylene at (298.15, 303.15, and 308.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 48, n. 6, p. 1483–1488, nov. 2003.

NAYAK, J. N.; ARALAGUPPI, M. I.; AMINABHAVI, T. M. Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in the Binary Mixtures of 1,4-Dioxane + Ethanediol, + Hexane, + Tributylamine, or + Triethylamine at (298.15, 303.15, and 308.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 48, n. 5, p. 1152–1156, set. 2003.

NG, H.-J.; ROBINSON, D. B. Equilibrium-phase properties of the toluene-carbon dioxide system. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 23, n. 4, p. 325–327, out. 1978.

NGUYENHUYNH, D. et al. Application of GC-SAFT EOS to polar systems using a segment approach. *Fluid Phase Equilibria*, v. 264, n. 1–2, p. 62–75, mar. 2008.

NIEUWOUDT, I.; DU RAND, M. Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 22, n. 3, p. 185–199, abr. 2002.

OHGAKI, K.; KATAYAMA, T. Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems containing carbon dioxide at high pressures: methanol-carbon dioxide, n-hexane-carbon dioxide, and benzene-carbon dioxide systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 21, n. 1, p. 53–55, jan. 1976.

OSWAL, S. L.; MAISURIA, M. M. Speeds of sound, isentropic compressibilities, and excess molar volumes of cycloalkane, alkanes and aromatic hydrocarbons at 303.15 K. I. Results for cycloalkane + cycloalkanes, and cycloalkane + alkanes. *Journal of Molecular Liquids*, v. 100, n. 2, p. 91–112, jul. 2002.

OSWAL, S. L.; OSWAL, P.; DAVE, J. P. Speed of sound and isentropic compressibility of binary mixtures containing alkyl acetate or ethyl alkanoate, or ethyl bromo-alkanoate with hexane. *Journal of Molecular Liquids*, v. 94, n. 3, p. 203–219, dez. 2001.

OUTCALT, S.; LAESECKE, A.; FORTIN, T. J. Density and speed of sound measurements of hexadecane. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 42, n. 6, p. 700–706, jun. 2010.

OYEWUNMI, O. A. et al. On the use of SAFT-VR Mie for assessing large-glide fluorocarbon working-fluid mixtures in organic Rankine cycles. *Applied Energy*, v. 163, p. 263–282, fev. 2016.

PAREDES, M. L. L. et al. Densities, Sound Velocities, and Refractive Indexes of Tetralin + n-Hexadecane at (293.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15, and 343.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, n. 11, p. 4076–4082, 10 nov. 2011.

- PAREDES, M. L. L. et al. Densities, sound velocities, and refractive indexes of (tetralin+n-decane) and thermodynamic modeling by Prigogine–Flory–Patterson model. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 45, n. 1, p. 35–42, fev. 2012a.
- PAREDES, M. L. L. et al. Thermodynamic modeling and experimental speeds of sound, densities, and refractive indexes of (tetralin+n-dodecane). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 54, p. 377–384, nov. 2012b.
- PATEL, N. C.; TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, v. 37, n. 3, p. 463–473, 1982.
- PECCEU, W.; VAN DAEL, W. Ultrasonic velocity in liquid carbon dioxide. *Physica*, v. 63, n. 1, p. 154–162, jan. 1973.
- PEDERSEN, K. S. et al. Viscosity of crude oils. *Chemical Engineering Science*, v. 39, n. 6, p. 1011–1016, 1984.
- PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, v. 8, n. 1, p. 7–23, jan. 1982.
- PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, n. 1, p. 59–64, fev. 1976.
- PEREZ, A. G. et al. Experimental and modelling study of the densities of the hydrogen sulphide + methane mixtures at 253, 273 and 293 K and pressures up to 30 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 427, p. 371–383, nov. 2016.
- PERROT, P. *A to Z of Thermodynamics*. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- PINGS, C. J.; ANANTARAMAN, A. V. Absorption of Sound in Critical Mixtures. *Physical Review Letters*, v. 14, n. 19, p. 781–782, 10 maio 1965.
- PLANTIER, F. et al. Isentropic thermophysical properties of pure n-paraffins as a function of temperature and chain length. *High Temperatures-High Pressures*, v. 32, n. 3, p. 305–310, 2000.
- PLANTIER, F. et al. Structure and thermodynamic consistency of heavy oils: A study on the basis of acoustic measurements. *Fuel*, v. 87, n. 2, p. 196–201, fev. 2008.
- PLANTIER, F.; DARIDON, J. L. Speed of Sound of 2-Methylpentane, 2,3-Dimethylpentane,

and 2,2,4-Trimethylpentane from (293.15 to 373.15) K and up to 150 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 50, n. 6, p. 2077–2081, nov. 2005.

PLOCKER, U.; KNAPP, H.; PRAUSNITZ, J. Calculation of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria from a Corresponding-States Correlation with Emphasis on Asymmetric Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 17, n. 3, p. 324–332, jul. 1978.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALLER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. New York: Prentice Hall, 1999.

REAMER, H. H.; SAGE, B. H. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the n-Decane-CO₂ System. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 8, n. 4, p. 508–513, out. 1963.

REAMER, H. H.; SAGE, B. H. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Propane-n-Decane System. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 11, n. 1, p. 17–24, jan. 1966.

REDDY, K. V. N. S.; REDDY, G. S.; KRISHNAIAH, A. Excess volumes, densities, speeds of sound and viscosities for the binary systems of diisopropyl ether with hydrocarbons at 303.15K. *Thermochimica Acta*, v. 440, n. 1, p. 43–50, jan. 2006.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chemical Reviews*, v. 44, n. 1, p. 233–244, fev. 1949.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, n. 1, p. 135–144, jan. 1968.

RIAZI, M. R. *Characterization and properties of petroleum fractions*. Philadelphia: ASTM, 2005.

ROCHA, I. C. C. et al. Effect of water content on the equilibrium pressure of (carbon dioxide+decane and+decalin) from T=(313.15 to 333.15)K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 65, p. 11–17, out. 2013.

ROWLEY, J. R. et al. *DIPPR® Information And Data Evaluation Manager*, Provo, Brigham Young University, 2000.

ROWLINSON, J. S.; SWINTON, F. L. *Liquid and Liquid Mixtures*. 3. ed. London: Butterworth Scientific, 1982.

SILVA, A. A.; REIS, R. A.; PAREDES, M. L. L. Density and Viscosity of Decalin, Cyclohexane, and Toluene Binary Mixtures at (283.15, 293.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, n. 7, p. 2067–2072, 9 jul. 2009.

SILVA, J. N. C. *Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos, água e dióxido de carbono*. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, jun. 1972.

SONG, Y. et al. Density Measurement and PC-SAFT/tPC-PSAFT Modeling of the CO₂ + H₂O System over a Wide Temperature Range. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 59, n. 5, p. 1400–1410, 8 maio 2014.

SPAN, R. *Multiparameter Equations of State - An Accurate Source of Thermodynamic Property Data*. Berlin: Springer, 2000.

SPENCER, C. F.; DANNER, R. P. Improved equation for prediction of saturated liquid density. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 17, n. 2, p. 236–241, abr. 1972.

STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV: An improved peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 64, n. 2, p. 323–333, abr. 1986.

TAIT, P. G. *Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger, Vol. 2, Part 4*. London: HMSO, 1888.

TAKAGI, T.; TERANISHI, H. Ultrasonic speeds and thermodynamics for binary solutions of n-alkanes under high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 20, p. 315–320, jan. 1985.

TAN, S. P.; PIRI, M. Modeling the Solubility of Nitrogen Dioxide in Water Using Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 45, p. 16032–16043, 13 nov. 2013.

TANAKA, H.; WADA, Y.; NAKAJIMA, H. Acoustic anomaly in a critical binary mixture of aniline and cyclohexane at low and ultrasonic frequencies. *Chemical Physics*, v. 68, n. 1–2, p. 223–231, jun. 1982.

TARDAJOS, G. et al. Speed of sound in and isothermal compressibility and isobaric expansivity of pure liquids at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 31, n. 4, p. 492–493, out. 1986.

TEJA, A. S. A Corresponding States equation for saturated liquid densities. I. Applications to LNG. *AIChE Journal*, v. 26, n. 3, p. 337–341, maio 1980.

TUMAKAKA, F.; GROSS, J.; SADOWSKI, G. Thermodynamic modeling of complex systems using PC-SAFT. *Fluid Phase Equilibria*, v. 228–229, p. 89–98, fev. 2005.

VIDAL, J. Mixing rules and excess properties in cubic equations of state. *Chemical Engineering Science*, v. 33, n. 6, p. 787–791, 1978.

VIEIRA DE MELO, S. A. B. *Desterpenação do óleo essencial de laranja usando CO₂ supercrítico*. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.

VIEIRA DE MELO, S. A. B. et al. Modeling high-pressure vapor–liquid equilibrium of limonene, linalool and carbon dioxide systems. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 16, n. 2, p. 107–117, nov. 1999.

VRABEC, J.; GROSS, J. Vapor–Liquid Equilibria Simulation and an Equation of State Contribution for Dipole–Quadrupole Interactions. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 1, p. 51–60, jan. 2008.

WAGNER, Z.; WICHTERLE, I. High-pressure vapour–liquid equilibrium in systems containing carbon dioxide, 1-hexene, and n-hexane. *Fluid Phase Equilibria*, v. 33, n. 1–2, p. 109–123, dez. 1987.

WALAS, S. M. *Phase equilibria in chemical engineering*. Stoneham: Butterworth Publishers, 1985.

WALTHER, D.; MAURER, G. High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + benzonitrile, CO₂ + benzyl alcohol, CO₂ + 2-tert-butylphenol, CO₂ + methoxybenzene, and CO₂ + 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene at temperatures between 313 and 393 K and pressures up to 20 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 38, n. 2, p. 247–249, abr. 1993.

WALTHER, D.; PLATZER, B.; MAURER, G. High-pressure (vapour + liquid) equilibria of (carbon dioxide + methylbenzene or 1,2-dimethylbenzene or 1,3-dimethylbenzene or 1,4-dimethylbenzene) at temperatures between 313 K and 393 K and pressures up to 17.3 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 24, n. 4, p. 387–399, abr. 1992.

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *Journal of Statistical Physics*, v. 35, n. 1–2, p. 19–34, abr. 1984a.

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *Journal of Statistical Physics*, v. 35, n. 1–2, p. 35–47, abr. 1984b.

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. *Journal of Statistical Physics*, v. 42, n. 3–4, p. 459–476, fev. 1986a.

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. *Journal of Statistical Physics*, v. 42, n. 3–4, p. 477–492, fev. 1986b.

WILLMAN, B.; TEJA, A. S. Vapor-liquid equilibria in toluene + m-xylene, toluene + n-decane, and n-decane + m-xylene mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 30, n. 1, p. 116–119, jan. 1985.

WONG, D. S. H.; SANDLER, S. I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE Journal*, v. 38, n. 5, p. 671–680, maio 1992.

WU, W.; KE, J.; POLIAKOFF, M. Phase Boundaries of CO₂ + Toluene, CO₂ + Acetone, and CO₂ + Ethanol at High Temperatures and High Pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, n. 4, p. 1398–1403, jul. 2006.

WU, Y. et al. Experimental measurements and equation of state modeling of liquid densities for long-chain n-alkanes at pressures to 265MPa and temperatures to 523K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 311, p. 17–24, dez. 2011.

YE, S. et al. Réalisation d'un dispositif de mesure de la vitesse et de l'atténuation d'ondes

ultrasonores dans des liquides sous pression. *Revue de Physique Appliquée*, v. 25, n. 6, p. 555–565, 1990.

YE, S. et al. Comparison with experimental data of ultrasound velocity in pure hydrocarbons calculated from equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 74, n. C, p. 157–175, jul. 1992a.

YE, S. et al. Speed of sound in binary mixtures as a function of temperature and pressure. *Fluid Phase Equilibria*, v. 74, p. 177–202, jul. 1992b.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; SHEKAARI, H. Application of Prigogine–Flory–Patterson theory to excess molar volume and speed of sound of 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate or 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in methanol and acetonitrile. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 38, n. 11, p. 1377–1384, nov. 2006.

ZAMUDIO, M.; SCHWARZ, C. E.; KNOETZE, J. H. Phase equilibria of branched isomers of C10-alcohols and C10-alkanes in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 59, p. 14–26, nov. 2011.

ZHANG, Y. et al. (p , ρ , T) Behavior of CO₂ + Tetradecane Systems: Experiments and Thermodynamic Modeling. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 60, n. 5, p. 1476–1486, 14 maio 2015.

ZUDKEVITCH, D.; JOFFE, J. Correlation and prediction of vapor-liquid equilibria with the Redlich-Kwong equation of state. *AIChE Journal*, v. 16, n. 1, p. 112–119, jan. 1970.

APÊNDICE 1

Artigo científico: “*Experimental high pressure speed of sound and density of (tetralin + n-decane) and (tetralin + n-hexadecane) systems and thermodynamic modeling*”.

Periódico: “*The Journal of Chemical Thermodynamics*”.

Autores: NASCIMENTO F.P.;
 MEHL A.;
 RIBAS D.C.;
 PAREDES M.L.L.;
 COSTA A.L.H.;
 PESSOA F.L.P.



Contents lists available at ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jct

Experimental high pressure speed of sound and density of (tetralin + *n*-decane) and (tetralin + *n*-hexadecane) systems and thermodynamic modeling



Fábio P. Nascimento^a, Ana Mehl^b, Diego C. Ribas^b, Márcio L.L. Paredes^{a,*}, André L.H. Costa^a, Fernando L.P. Pessoa^b

^aInstituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Campus Maracanã, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, CEP 20550-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^bEscola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Ilha do Fundão, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Ilha do Fundão, CEP 21941-909 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 March 2014

Received in revised form 16 September 2014

Accepted 27 September 2014

Available online 13 October 2014

Keywords:

Density

Speed of sound

Equation of state

Tetralin

n-Decane

n-Hexadecane

ABSTRACT

In this work, speed of sound for *n*-decane, *n*-hexadecane and tetralin, as well as for binary mixtures involving these hydrocarbons, were determined at pressures of (0.1, 5, 10, 15, 20 and 25) MPa at temperatures of (313.15, 323.15 and 333.15) K at different compositions. Density data at atmospheric pressure for these same systems were measured experimentally at temperatures of (313.15, 323.15 and 333.15) K. From these results and thermodynamic definitions, the following properties were calculated: density at high pressures, excess molar volume and excess isentropic compressibility. Tetralin, *n*-decane and *n*-hexadecane are chemicals asymmetrical in shape, length and chemical nature that can be found in naphtha and kerosene fractions. The influence of these differences on the physical properties of these mixtures was then evaluated. Density and speed of sound data were correlated with Prigogine–Flory–Patterson (PFP) equation of state. The PFP model correlated well experimental densities for pure components but did not correlate so well the speed of sound dependency with pressure. The model calculated well excess properties, with correct signs, magnitudes, and the qualitative effect of pressure and temperature on these properties.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In many areas of Chemical Engineering, like process development and petroleum fractions characterization, the accurate estimate of density of liquid mixtures as a function of composition and temperature are particularly important [1]. The knowledge of density, along a sufficient number of isotherms and isobars can be used to determine the isothermal compressibility and the thermal expansion coefficient of fluids [2].

The accurate measurement of ultrasonic velocity plays an important role in the characterization of the effect of pressure on thermodynamic properties of liquids if it coincides perfectly with the speed of sound within the low frequency limit [3]. For the systems studied in this investigation, this condition is satisfied because the hydrocarbons present in the mixtures do not present dispersive effects in the frequency domain concerned by the experiments [4,5].

In petroleum research, tetralin is a reference aromatic compound used as a surrogate to naphtha and kerosene fractions [6]. In this context, studies of speed of sound and density at high pressures of binary mixtures of tetralin with *n*-decane or *n*-hexadecane can be used to simulate the properties of kerosene and naphtha fractions. These substances are asymmetrical in shape, length and chemical nature so the binary mixture should not present ideal solution behavior [7]. Despite of this complexity, no speed of sound data at high pressure for (tetralin + *n*-decane) and (tetralin + *n*-hexadecane) mixtures are available in open literature.

In this work, speed of sound, *c*, for *n*-decane, *n*-hexadecane and tetralin, as well as for binary mixtures involving these hydrocarbons, were determined at pressures, *P*, of (0.1, 5, 10, 15, 20 and 25) MPa at temperatures, *T*, of (313.15, 323.15 and 333.15) K at different compositions. Density (ρ) measurements for the systems at atmospheric pressure were performed in the same temperatures. From these data and some thermodynamic definitions the following properties were calculated: density at high pressures, excess molar volume, V^E , and excess isentropic compressibility, k_s^E , in the same temperature interval and pressure range of the speed of sound measurements. Density and speed of sound data were used

* Corresponding author. Tel.: +55 21 2334 0563; fax: +55 21 2334 0159.
E-mail address: mparedes@uerj.br (M.L.L. Paredes).

TABLE 1
Suppliers and purity of chemicals used in the study.

Chemical	Supplier	Purity (mass fraction)	Purification
Tetralin	Vetec Química Fina	>0.98	No further Purification
<i>n</i> -Decane	Vetec Química Fina	>0.99	Purification
<i>n</i> -Hexadecane	Vetec Química Fina	>0.99	

to estimate the parameters of Prigogine–Flory–Patterson (PFP) equation of state [8,9].

2. Experimental section

The suppliers and weight fraction purities of the chemicals used in the study are shown in table 1. All chemicals were used without further purification. Distilled water was used for calibration of the speed of sound apparatus. The speed of sound measurements were carried out in a modified version of the high pressure equilibrium apparatus described in Rocha *et al.* [10]. The main modification was made in the pressure cell.

2.1. Speed of sound and density determination

The pressure cell, fabricated in stainless steel (304), was based in an apparatus previously proposed by Oag *et al.* [11] and described in Mehl *et al.* [12].

The mixtures were prepared weighting a desired mass of each pure hydrocarbon using an analytical balance (Mettler Toledo AR2140) with a precision of $\pm 10^{-7}$ kg. The estimated standard uncertainty in the mole fractions was $\pm 1 \cdot 10^{-4}$.

The mixture of interest is transferred to the equilibrium cell with a funnel. The equilibrium cell is sealed and low vacuum is rapidly produced in the system to minimize the presence of air. The equilibrium cell is wrapped with a heating tape and the system is heated to the desired temperature and pressurized up to the desired value by slowly displacing the steel piston with a syringe pump (Teledyne ISCO 260D) loaded with carbon dioxide as hydraulic fluid.

Two ultrasonic transducers (General Electric model MB45 57749, frequency of 4 MHz) are attached externally to the cell. The first transducer is connected to the ultrasonic pulser/receiver card (MATEC SR9000), installed in the microcomputer, which is responsible for the emissions of ultrasonic pulses. The emitted pulses are monitored in the first channel of an oscilloscope

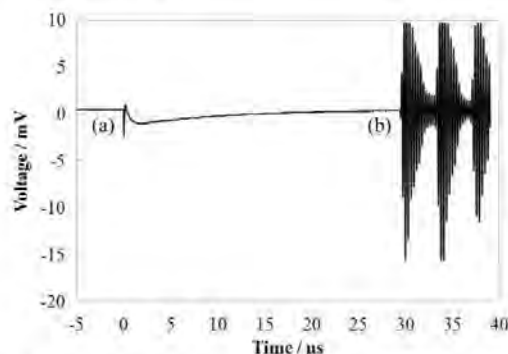


FIGURE 1. Typical result of time of flight observed in the oscilloscope and transferred to the computer as an electronic spreadsheet. (a) Represents the instant that the ultrasonic pulse was emitted by the first transducer and (b), the instant that the pulse is received in the second transducer.

(Tektronix model 1001B). The second transducer, responsible for the reception of the ultrasonic pulses that traveled through the system, is connected to the second channel of the oscilloscope.

The ultrasonic signal registered in the second channel of the oscilloscope is transferred to a computer as an electronic spreadsheet. The delay in time between the emission and reception of the ultrasonic signal is the time of flight of the ultrasonic pulse through the system. As the distance between the cell walls is known, the speed of sound is calculated dividing this distance by the time of flight, corrected for the time to the wave pass through the cell walls. Figure 1 presents a graphical representation of a typical result obtained from the electronic spreadsheet.

The experimental apparatus for determination of speed of sound was calibrated using as reference speed of sound data reported by Wilson [13] for distilled water in the same temperatures and pressures studied in the present work.

The estimated standard uncertainty in speed of sound measurements was $0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and the expanded uncertainty in speed of sound, with a 0.95 level of confidence (coverage factor equal to 2) was $\pm 1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. This result was obtained following the procedure reported by Paredes *et al.* [6] from five duplicate data obtained for each experimental condition and considering that the experimental uncertainty was independent of temperature, pressure or composition.

The mean-square deviation between the data reported by Wilson [13] and obtained in the calibration of the speed of sound

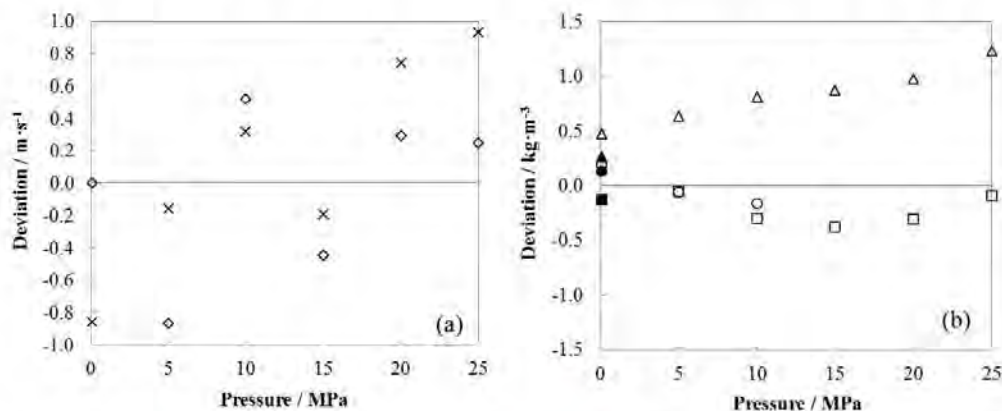


FIGURE 2. Calculated deviations (a) between speed of sound data from our work and Ye *et al.* [22] at \diamond , $T = 313.15 \text{ K}$; \times , $T = 333.15 \text{ K}$. (b) between density data from our work at $T = 333.15 \text{ K}$ and \triangle , Chang *et al.* [24]; \square , interpolated from Amorim *et al.* [25]; \circ , Banipal *et al.* [26]; \blacktriangle , Paredes *et al.* [7]; \blacksquare , Outcalt *et al.* [27]; \bullet , Bolotnikov *et al.* [28].

TABLE 2
Experimental speed of sound, c , and density, ρ , at $T = (313.15, 323.15$ and $333.15)$ K and $P = 0.1$ MPa obtained in this work and from literature.^{a)}

$\rho/(\text{kg m}^{-3})$		$c/(\text{m s}^{-1})$	
This work	Literature	This work	Literature
			<i>Tetralin</i>
			$T = 313.15$ K
952.93	953.66 [6] 953.08 [7] 953.08 [30] 953.06 [31]	1413	1411.5 [6] 1410.7 [7]
			$T = 323.15$ K
944.99	945.72 [6] 945.13 [7] 944.7 [32] 945.5 [33]	1374	1373.6 [6] 1372.8 [7]
			$T = 333.15$ K
937.04	937.77 [6] 937.18 [7] 938.7 [23]	1335	1336.4 [6] 1336.4 [7]
			<i>n-Decane</i>
			$T = 313.15$ K
714.87	714.9 [6] 714.40 [26] 714.96 [30] 715.89 [31]	1177	1176.1 [6] 1176.3 [22] 1176 [26]
			$T = 323.15$ K
707.20	707.3 [6] 706.87 [26] 707.4 [33]	1139	1137.6 [6]
			$T = 333.15$ K
699.47	699.5 [6] 699.24 [26]	1099	1099.8 [6] 1099.1 [22] 1100 [26]
			<i>n-Hexadecane</i>
			$T = 313.15$ K
759.55	759.83 [7] 759.4 [27] 759.68 [28]	1283	1283.4 [7] 1283.0 [22] 1283.4 [27] 1283 [28] 1283.1 [29]
			$T = 323.15$ K
752.64	752.91 [7] 752.99 [26] 752.5 [27] 752.79 [28]	1248	1246.9 [7] 1247.4 [27] 1246 [28]
			$T = 333.15$ K
745.73	745.99 [7] 746.2 [24] 745.92 [26] 745.6 [27] 745.86 [28]	1212	1211.6 [7] 1212.1 [22] 1212.3 [27] 1211 [28] 1211.5 [29]
			$x_{\text{Tetralin}} = 0.2498 + x_{\text{n-Decane}} = 0.7502$
			$T = 313.15$ K
760.50		1214	
			$T = 323.15$ K
752.77		1175	
			$T = 333.15$ K
744.98		1137	
			$x_{\text{Tetralin}} = 0.4995 + x_{\text{n-Decane}} = 0.5005$
			$T = 313.15$ K
813.93	812.9 [6] 814.84 [31]	1265	1263.8 [6]
			$T = 323.15$ K
806.15	805.2 [6]	1228	1226.2 [6]
			$T = 333.15$ K
798.33	797.3 [6]	1189	1189.2 [6]
			$x_{\text{Tetralin}} = 0.7499 + x_{\text{n-Decane}} = 0.2501$
			$T = 313.15$ K
877.12		1331	
			$T = 323.15$ K
869.27		1291	
			$T = 333.15$ K
861.39		1254	

(continued on next page)

TABLE 2 (continued)

$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$		$c/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	
This work	Literature	This work	Literature
$x_{\text{terralin}} = 0.2500 + x_{\text{n-hexadecane}} = 0.7500$ $T = 313.15 \text{ K}$			
785.30		1298	
778.26		1262	
771.21		1224	
$x_{\text{terralin}} = 0.5005 + x_{\text{n-hexadecane}} = 0.4995$ $T = 313.15 \text{ K}$			
820.52	820.22 [7]	1315	1314.1 [7]
813.31	813.00 [7]	1278	1278.1 [7]
806.07	805.77 [7]	1242	1242.7 [7]
$x_{\text{terralin}} = 0.7509 + x_{\text{n-hexadecane}} = 0.2491$ $T = 313.15 \text{ K}$			
871.85		1346	
864.36		1311	
856.85		1274	

^a Standard uncertainties u are $u(x) = 0.0001$, $u(\rho) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $u(P) = 1 \text{ hPa}$, $u(T) = 0.01 \text{ K}$ for density, $u(T) = 0.1 \text{ K}$ for speed of sound, and the combined expanded uncertainty U_c is $U_c(c) = 1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (0.95 level of confidence).

apparatus with distilled water was $0.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Therefore, the mean-square deviation was very close to the standard uncertainty for the speed of sound, confirming the efficiency of the calibrating procedure.

Density at atmospheric pressure was obtained using an automatic digital densimeter (Anton Paar DMA 4500) calibrated with air and bi-distilled water and presenting an estimated standard uncertainty of $2 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. For density at atmospheric pressure the standard uncertainty in temperature is 0.01 K and is 1 hPa for pressure.

For speed of sound at atmospheric pressure the standard uncertainty in the temperature is 0.1 K and is 1 hPa for pressure. For density and speed of sound at high pressures the standard uncertainty in temperature is 0.1 K and is 0.1 MPa for pressure. The expanded uncertainty with 0.95 level of confidence in ρ at high pressures is $0.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, in V^E is $4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, and in k_S^E is 1 TPa^{-1} .

3. Calculations

3.1. Density at high pressures

From density (ρ) at atmospheric pressure and speed of sound (c) at high pressures, a computational routine based on a modification of the methodology proposed by Daridon *et al.* [14] and González-Salgado *et al.* [15] was written to evaluate the density at high pressures. The method is based on the Newton–Laplace equation [16,17], which relates speed of sound, isentropic compressibility (k_S) and density (equation (1)),

$$k_S = \frac{1}{\rho c^2} \quad (1)$$

The thermodynamic relation which correlates k_S to the isothermal compressibility (k_T) is presented in equation (2):

$$k_T = k_S + \frac{T \alpha^2}{\rho C_p} \quad \text{and} \quad \alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

where C_p is the specific isobaric heat capacity and α the thermal expansion coefficient. Equation (3) is used to express the variation

of density with pressure, in an isothermal process, in terms of speed of sound:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{c^2} + \frac{T \alpha^2}{C_p} \quad (3)$$

which integrated in relation to pressure, gives equation (4) that correlates density and speed of sound:

$$\rho(P, T) = \rho(P_0, T) + \int_{P_0}^P \frac{1}{c^2} dP + T \int_{P_0}^P \frac{\alpha^2}{C_p} dP, \quad (4)$$

where P_0 is the atmospheric pressure.

The first term in the right side of equation (4), which corresponds to the major contribution, was measured in a digital densimeter (Anton Paar DMA 4500) at atmospheric pressure. The results were fitted to a polynomial equation of second order (equation (5)):

$$\rho_{\text{am}} = \rho_0 + \rho_1 T + \rho_2 T^2 \quad (5)$$

The second term can be directly evaluated from the speed of sound in the studied isotherms. For this, the speed of sound data can be fitted with high accuracy and without systematic errors to a rational function which correlates $1/c^2$ with nine adjustable parameters and represents each of the systems studied with a maximum deviation lower than the experimental uncertainty [15] (equations (6)–(8)). The parameters were obtained by a least squares method.

$$\frac{1}{c^2} = \frac{A + BP + CP^2 + DP^3}{E + FP} \quad (6)$$

where

$$A = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3, \quad (7)$$

$$E = 1 + E_1 T. \quad (8)$$

The third term in the right side of equation (4), which numerically represents only a small percentage of the second term, can be iteratively evaluated by the method proposed by Daridon *et al.* [14] in which the dependence of C_p with pressure is described by the thermodynamic relation presented in equation (9):

TABLE 3

Experimental speed of sound, c , and density calculated from equations (1)–(14), ρ , at $T = (313.15, 323.15 \text{ and } 333.15) \text{ K}$ and $P = (5, 10, 15, 20 \text{ and } 25) \text{ MPa}$ obtained in this work and from literature.^a

P/MPa	$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$		$c/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	
	This work	Literature	This work	Literature
<i>Tetralin</i>				
$T = 313.15 \text{ K}$				
5	956.0		1434	
10	959.0		1455	
15	961.9		1475	
20	964.7		1495	
25	967.4		1513	
$T = 323.15 \text{ K}$				
5	948.2	947.9 [32]	1397	
10	951.3	951.1 [32]	1419	
15	954.4		1439	
20	957.3	957.2 [32]	1459	
25	960.2	960.1 [32]	1480	
$T = 333.15 \text{ K}$				
5	940.4	942.2 [23]	1359	
10	943.7	945.4 [23]	1383	
15	946.9	948.5 [23]	1402	
20	950.0	951.6 [23]	1425	
25	952.9	954.6 [23]	1445	
<i>n-Decane</i>				
$T = 313.15 \text{ K}$				
5	719.1	718.51 [26]	1209	1209.1 [22]
10	723.1	722.33 [26]	1243	1242.2 [22]
15	726.9		1274	1273.1 [22]
20	730.6		1303	1301.1 [22]
25	734.0		1327	1328.3 [22]
$T = 323.15 \text{ K}$				
5	711.7	711.26 [26]	1174	
10	715.9	715.25 [26]	1207	
15	720.0		1238	
20	723.8		1269	
25	727.4		1296	
$T = 333.15 \text{ K}$				
5	704.2	704.14 [26]	1134	1134.9 [22]
10	708.8	708.31 [26]	1171	1170.5 [22]
15	713.0		1204	1203.2 [22]
20	717.0		1234	1234.3 [22]
25	720.9		1264	1263.7 [22]
<i>n-Hexadecane</i>				
$T = 313.15 \text{ K}$				
5	763.0		1311	1311.9 [22]
10	766.4		1340	1339.8 [22]
15	769.6		1366	1366.4 [22]
20	772.7		1391	1391.0 [22]
25	775.7		1416	1390.7 [29] 1416.0 [22]
$T = 323.15 \text{ K}$				
5	756.3	756.41 [26]	1278	
10	759.8	759.64 [26]	1307	
15	763.2		1335	
20	766.5		1361	
25	769.6		1387	
$T = 333.15 \text{ K}$				
5	749.6	750.2 [24] 749.51 [26]	1242	1242.5 [22]
10	753.3	754.1 [24] 753.12 [26]	1273	1272.6 [22]
15	756.8	757.7 [24]	1301	1300.7 [22]
20	760.2	761.2 [24]	1328	1327.4 [22] 1328.0 [29]
25	763.5	764.7 [24]	1354	1353.6 [22]
$x_{\text{Tetralin}} = 0.2498 + x_{\text{n-Decane}} = 0.7502$				
$T = 313.15 \text{ K}$				
5	764.5		1244	
10	768.3		1273	
15	772.0		1302	
20	775.5		1329	
25	778.8		1354	

(continued on next page)

TABLE 3 (continued)

P/MPa	$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$		$c/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	
	This work	Literature	This work	Literature
$x_{\text{Termin}} = 0.5005 + x_{\text{Hexadecane}} = 0.4995$ $T = 313.15 \text{ K}$				
5	823.9		1342	
10	827.2		1367	
15	830.3		1391	
20	833.4		1414	
25	836.3		1438	
$T = 323.15 \text{ K}$				
5	816.8		1306	
10	820.3		1333	
15	823.6		1358	
20	826.8		1383	
25	829.9		1406	
$T = 333.15 \text{ K}$				
5	809.8		1271	
10	813.4		1298	
15	816.9		1325	
20	820.3		1350	
25	823.5		1374	
$x_{\text{Termin}} = 0.7509 + x_{\text{Hexadecane}} = 0.2491$ $T = 313.15 \text{ K}$				
5	875.1		1371	
10	878.3		1395	
15	881.4		1418	
20	884.4		1441	
25	887.2		1461	
$T = 323.15 \text{ K}$				
5	867.8		1337	
10	871.1		1361	
15	874.4		1385	
20	877.5		1408	
25	880.5		1429	
$T = 333.15 \text{ K}$				
5	860.4		1300	
10	864.0		1326	
15	867.4		1350	
20	870.6		1374	
25	873.8		1396	

^a Standard uncertainties u are $u(x) = 0.0001$, $u(P) = 0.1 \text{ MPa}$, $u(T) = 0.1 \text{ K}$, and the combined expanded uncertainties U_c are $U_c(\rho) = 0.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $U_c(c) = 1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (0.95 level of confidence).

$$C_P(P, T) = C_P(P_0, T) - \int_{P_0}^P T [\alpha^2 + (\partial\alpha/\partial T)_P] / \rho dP. \quad (9)$$

The specific isobaric heat capacity at atmospheric pressure, $C_P(P_0, T)$, of pure hydrocarbons was obtained from literature [18]. For hydrocarbons mixtures the ideal solution hypothesis was applied. According to Daridon *et al.* [14], the term that depends on the specific isobaric heat capacity represents just a small percentage of density, therefore this approximation does not influence significantly in the final value of density. The results were fitted to a polynomial equation of second order (equation (10)):

$$C_P(P_0, T) = C_{P0} + C_{P1} T + C_{P2} T^2. \quad (10)$$

As an initial estimate of density at high pressures, the specific isobaric heat capacity and the thermal expansion coefficient are considered independent of pressure. Therefore equation (4) can be approximated to equation (11) [14].

$$\rho(P, T) = \rho(P_0, T) + \int_{P_0}^P \frac{1}{c^2} dP + \frac{T\alpha^2}{C_P} (P - P_0). \quad (11)$$

The density obtained by this numerical procedure is fitted to a six-parameter modified Tait equation [15,19] (equations (12)–(14)):

$$\rho(P, T) = \frac{1}{\frac{1}{\rho(P_0, T)} + AA \ln \left(\frac{P - BB}{P_0 - BB} \right)}, \quad (12)$$

where

$$AA = AA_0 + AA_1 T + AA_2 T^2, \quad (13)$$

$$BB = BB_0 + BB_1 T + BB_2 T^2. \quad (14)$$

which reproduces density values with a deviation less than the uncertainty estimated for the procedure [15]. The parameters were obtained by a least squares method. With this first estimate of density at high pressure it was possible to recalculate the density at high pressure with a higher accuracy using equation (4). This new estimate was fitted to equations (12)–(14) and the procedure was iterated until convergence was reached.

3.2. Prigogine-Flory-Patterson

Flory's model and other works that resulted in the PFP model [8] are the most popular theoretical approaches to describe and/or predict some thermodynamic properties of many liquid multi-component systems [9]. According to this model, an equation of state is applicable in reduced form to pure liquids and mixtures (equation (15)):

$$\tilde{P}\tilde{V}/\tilde{T} = \tilde{V}^{1/3}/(\tilde{V}^{1/3} - 1) - 1/(\tilde{V}\tilde{T}). \quad (15)$$

The reduced quantities are (equation (16))

$$\tilde{P} = P/P^*, \quad \tilde{T} = T/T^* \quad \text{and} \quad \tilde{V} = V/V^*. \quad (16)$$

TABLE 4
Fitted values for the Prigogine–Flory–Patterson (PFP) model: characteristic parameters (P^* , T^* , V^*) for pure hydrocarbons and binary interaction parameters (X_{12}) of (tetralin (1) + *n*-decane (2)) and (tetralin (1) + *n*-hexadecane (2)).

PFP characteristic parameter		Value
P^* T^* V^*	Tetralin	5.91 · 10 ² MPa 5866.8 K 113.3 · 10 ⁻⁶ m ³ · mol ⁻¹
	<i>n</i> -Decane	4.46 · 10 ² MPa 5087.0 K 155.6 · 10 ⁻⁶ m ³ · mol ⁻¹
	<i>n</i> -Hexadecane	4.72 · 10 ² MPa 5503.6 K 239.0 · 10 ⁻⁶ m ³ · mol ⁻¹
X_{12}	Tetralin (1) + <i>n</i> -decane (2)	-17.5 MPa
X_{12}	Tetralin (1) + <i>n</i> -hexadecane (2)	-16.6 MPa

where V is molar volume, P^* , T^* and V^* are characteristic parameters. The liquid molar volume at a given pressure and temperature is obtained by solving equation (15). For a binary mixture, the following mixing rules were used (equations (17) and (18)) [9]:

$$P^* = P_1^* \Phi_1 + P_2^* \Phi_2 + 0.5(\Phi_1 \Phi_2 + \Phi_2 \Phi_1) X_{12}, \quad (17)$$

$$T^* = P^* / [(P_1^*/T_1^*) \Phi_1 + (P_2^*/T_2^*) \Phi_2], \quad (18)$$

where X_{12} is an interaction parameter. For the determination of the properties of the mixture, volume fractions should be introduced, Φ_1 and Φ_2 , and also the area fractions, θ_1 and θ_2 , of the chemical species (equations (19) and (20)):

$$\Phi_1 = x_1 V_1^* / (x_1 V_1^* + x_2 V_2^*), \quad \Phi_2 = (1 - \Phi_1), \quad (19)$$

$$\theta_1 = s_1 \Phi_1 / (s_1 \Phi_1 + s_2 \Phi_2), \quad \theta_2 = (1 - \theta_1), \quad (20)$$

where s_1 and s_2 are the molecular surface to volume ratios of both components. The Flory parameter s is determined usually from the approximation of Abe and Flory (equation (21)) [20]:

$$s_1/s_2 = (V_1^*/V_2^*)^{-1/3}. \quad (21)$$

Connection between equation of state properties and speed of sound is through equation (22). In this equation the obtained values for C_p after the convergence of density at high pressure calculation were used.

$$c^{calc} = \left[\frac{M}{V^{calc}} \left(k_T^{calc} - \frac{V^{calc} \alpha^{calc^2} T}{M C_p} \right) \right]^{-0.5}, \quad (22)$$

with

$$\alpha^{calc} = \frac{1}{T} \frac{3\tilde{V}^{4/3}(\tilde{V}^{1/3} - 1)}{\tilde{T}\tilde{V}^{4/3}(3\tilde{V}^{1/3} - 2) - 6(\tilde{V}^{1/3} - 1)^2}, \quad (23)$$

$$k_T^{calc} = \frac{1}{P^*} \frac{3\tilde{V}^2(\tilde{V}^{1/3} - 1)^2}{\tilde{T}\tilde{V}^{4/3}(3\tilde{V}^{1/3} - 2) - 6(\tilde{V}^{1/3} - 1)^2}, \quad (24)$$

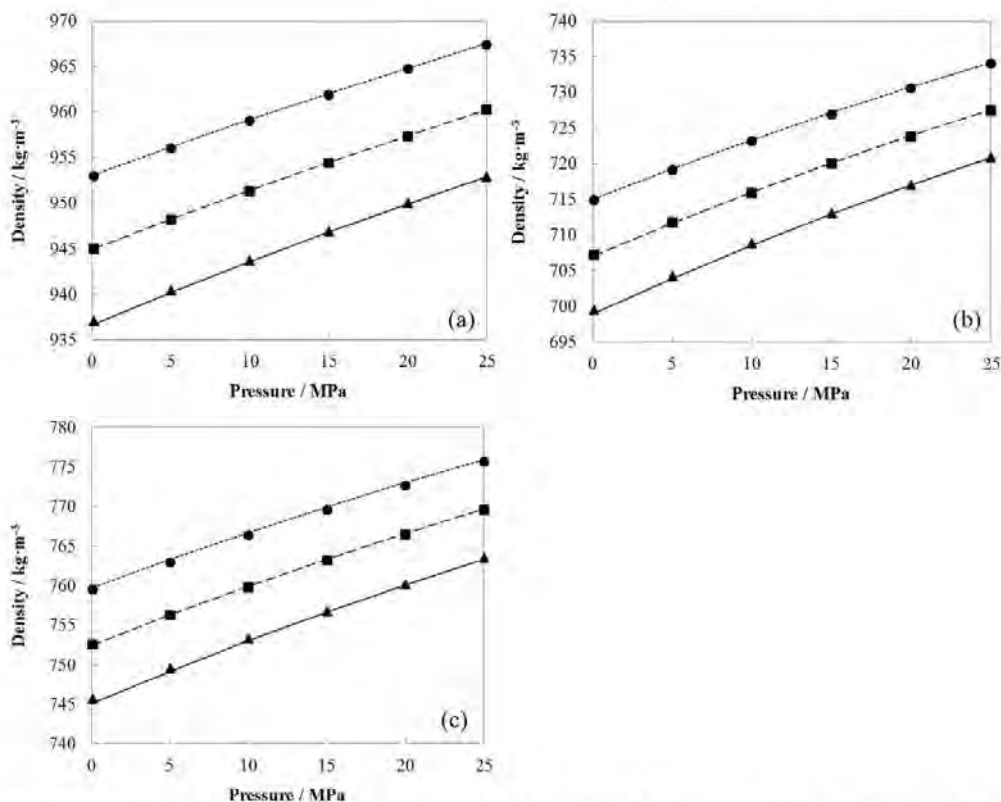


FIGURE 3. Densities, ρ /(kg · m⁻³), for (a) tetralin, (b) *n*-decane, and (c) *n*-hexadecane, at ●, $T = 313.15$ K; ■, $T = 323.15$ K; ▲, $T = 333.15$ K. Lines have been calculated from PFP model (equations (15)–(21)) using coefficients given in table 4, at $T = 313.15$ K; ---, $T = 323.15$ K; —, $T = 333.15$ K.

where superscript *calc* stand for calculated and *M* is the molecular weight. Mixture molecular weight were calculated from ideal solution theory.

The method of weighted least squares has been used to fit the values of the characteristic parameters for pure components and binary mixture interaction parameters in order to minimize the following objective function (equation (25)):

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n \left\{ \left[(\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}) / \delta \rho \right]^2 + \left[(c_i^{calc} - c_i^{exp}) / \delta c \right]^2 \right\}, \quad (25)$$

where *i* indicates an experimental point, *n* indicates the number of experimental points, superscript *exp* stands for experimental, and δ means the experimental uncertainty. Initial guesses for these parameters were obtained elsewhere [6,7].

3.3. Excess properties

Excess properties (V^E and k_S^E) were calculated from equations (26)–(29):

$$V^E = V - \sum_{i=1}^2 x_i V_i, \quad (26)$$

$$V = M / \rho, \quad (27)$$

$$k_S^E = k_S - \sum_{i=1}^2 \phi_i k_{Si} - T \left[\left(\sum_{i=1}^2 \phi_i z_i^2 / \rho_i C_{pi} \right) - \left(\sum_{i=1}^2 x_i / \rho_i \right) \left(\sum_{i=1}^2 \phi_i z_i \right)^2 / \left(\sum_{i=1}^2 x_i C_{pi} \right) \right]. \quad (28)$$

$$\phi_i = x_i V_i / \sum_{j=1}^2 x_j V_j. \quad (29)$$

Equation (28) was presented by Kiyohara and Benson [21]. The subscript *i* indicates properties of the pure components, except ϕ_i and x_i which denote respectively ideal solution volume fraction and molar fraction of component *i* in the mixture, respectively.

When using equation (28) to calculate k_S^E from PFP model, the calculated values for ρ , α , and k_T from PFP were used.

4. Results and discussion

The speed of sound measuring system and procedure were evaluated reproducing data from literature for pure *n*-hexadecane [22] at temperatures of (313.15 and 333.15) K and pressures of (0.1, 5, 10, 15, 20 and 25) MPa. The deviations (literature minus our data) were calculated for speed of sound and density and results are presented in figure 2. According with the results presented in Fig. 2(a), the deviations between our data and those presented by Ye *et al.* [22] are lower than the expanded uncertainty in speed of sound ($\pm 1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

The high pressure density calculation methodology was evaluated reproducing data from literature for pure *n*-hexadecane [7,24–28] at temperature of 333.15 K and pressures of (0.1, 5, 10, 15, 20 and 25) MPa. Results are presented in figure 2(b) and are in good agreement with the average data published before. Discrepancy between data from different sources is higher than the experimental uncertainties claimed by these authors, especially

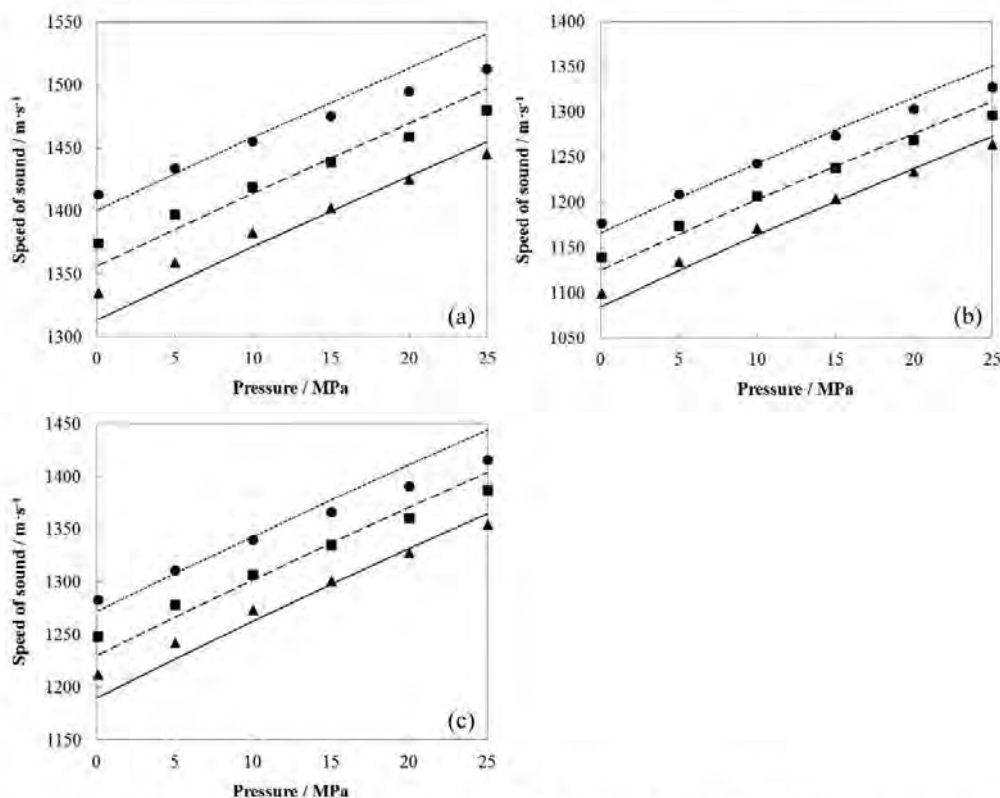


FIGURE 4. Speed of sound, c ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), for (a), tetralin, (b) *n*-decane, and (c) *n*-hexadecane, at \bullet , $T = 313.15 \text{ K}$; \blacksquare , $T = 323.15 \text{ K}$; \blacktriangle , $T = 333.15 \text{ K}$. Lines have been calculated from PFP model (equations (15)–(24)) using coefficients given in table 4, at \cdots , $T = 313.15 \text{ K}$; $-\cdot-$, $T = 323.15 \text{ K}$; $—$, $T = 333.15 \text{ K}$.

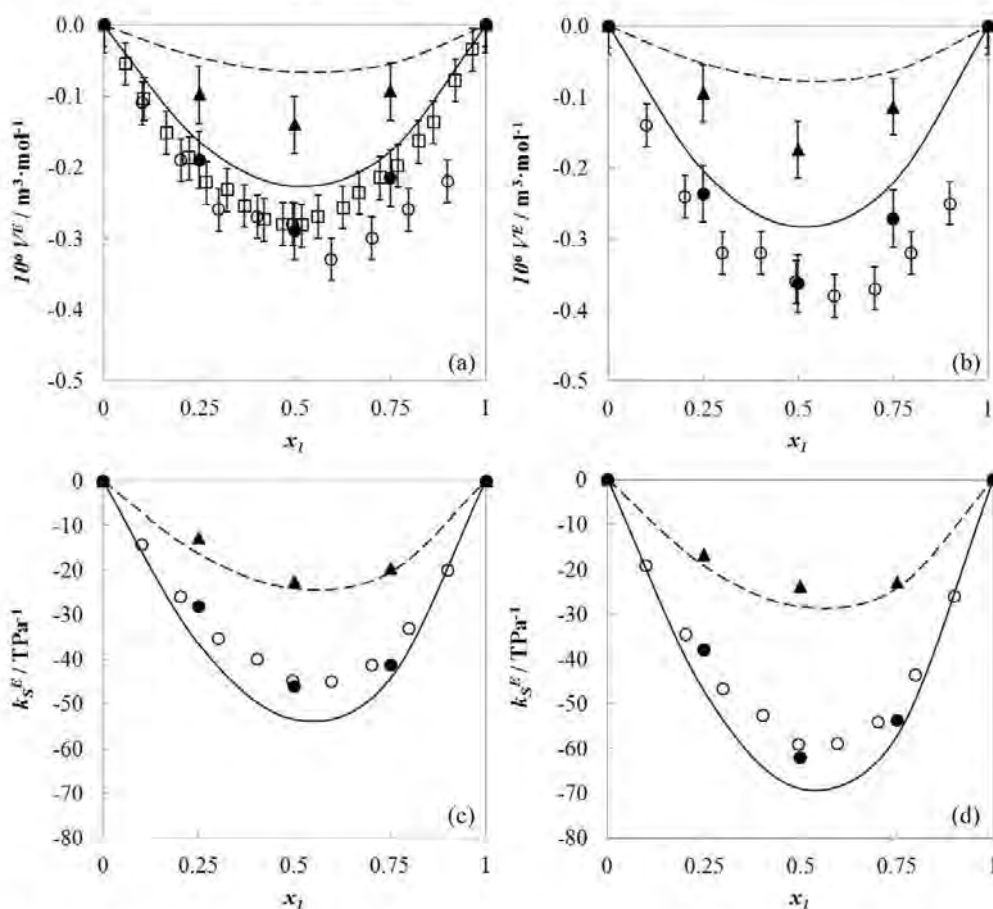


FIGURE 5. Effect of tetralin molar fraction, x_1 , upon excess volumes, V^E , and excess isentropic compressibilities, k_S^E , at $T = 313.15$ K (a and c), and $T = 333.15$ K (b and d) for [tetralin (1) + n -decane (2)] at \bullet , 0.1 MPa; \blacktriangle , 25 MPa. \circ are data from Paredes *et al.* [6] at atmospheric pressure and \square are data from Yu and Tsai [30] at atmospheric pressure. Lines have been calculated from PFP model (equations (15)–(24)) using coefficients given in table 4, at —, 0.1 MPa; ---, 25 MPa.

at higher pressures. However, our data is compatible to those of Amorim *et al.* [25] within uncertainties claimed here and by these authors.

The experimental results obtained for systems of interest at atmospheric pressure are presented in table 2. Table 3 presents experimental results obtained at elevated pressures for speed of sound and density calculated from experimental speed of sound, experimental atmospheric density, and the formal thermodynamic modeling presented in equations (1)–(14). The correlation of densities with PFP model led to average deviations from pure component properties of $\pm 0.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, which are satisfactorily close to experimental uncertainty to density, indicating the success of the parameter estimation for this property. The range of the deviations is $(-0.3 \text{ to } 0.6) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. The effect of temperature on this property is slightly misled. For speed of sound the average deviations from pure component properties were $\pm 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, which are one order of magnitude greater than the experimental uncertainty for speed of sound, with a deviation range of $(-28 \text{ to } 21) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, caused especially by the misleading effect of pressure. The fitted values for the characteristic parameters are summarized in table 4.

The experimental and PFP results for densities data versus pressure for pure components are presented in figure 3. The PFP model correlated quite well this property. Figure 4 shows the experimental and PFP results for speed of sound data versus pressure for pure

components. According to the presented results, the PFP model did not correlate so well the speed of sound dependency with pressure.

The average absolute deviation (AAD;%) between experimental and calculated speed of sound was of 0.80% for tetralin, 0.71% for n -decane, and 0.86% for n -hexadecane. For density the AAD between experimental and calculated data was of 0.01% for tetralin, 0.02% for n -decane, and 0.03% for n -hexadecane. Even though the PFP model uses a simple van der Waals-like attractive term, it is able to correlate density and speed of sound data with deviations inferior than those of other models reported in literature, like SAFT-VR Mie [34], which modifies the repulsive term of the SAFT-VR [35,36] equation of state account for soft repulsion in order to improve the calculation of derivative properties as speed of sound. For SAFT-VR Mie model, which performs better than other SAFT models according to the authors, Lafitte *et al.* [34] reported for a n -alkane series from n -hexane to n -hexatriacontane AAD's ranging from (2.21 to 2.75)% for speed of sound and (0.24 to 1.17)% for density.

The calculated values for V^E and k_S^E at $T = (313.15 \text{ and } 333.15) \text{ K}$ and $P = (0.1 \text{ and } 25) \text{ MPa}$ from experiments and modeling with PFP model (equations (15)–(24)) versus mole fraction over the composition range for [tetralin (1) + n -decane (2)] are presented in figure 5. The same properties for [tetralin (1) + n -hexadecane (2)] are presented in figure 6. As one can see, the PFP model correlated well V^E and k_S^E for mixtures, but presenting slightly better results for

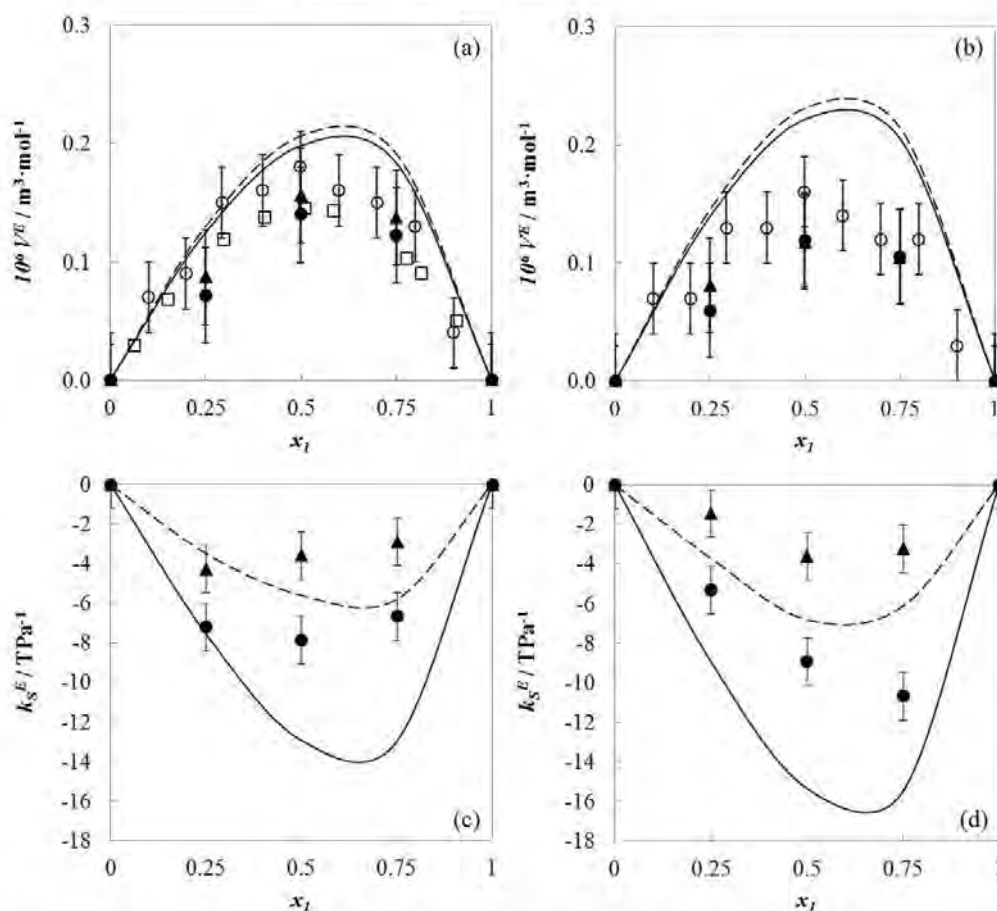


FIGURE 6. Effect of tetralin molar fraction, x_1 , upon excess volumes, V^E , and excess isentropic compressibilities, k_s^E , at $T = 313.15$ K (a and c), and $T = 333.15$ K (b and d) for {tetralin (1) + n -hexadecane (2)} at \bullet , 0.1 MPa; \blacktriangle , 25 MPa. \circ are data from Paredes *et al.* [7] at atmospheric pressure and \square are data from Letcher and Scoones [37] at $T = 308.15$ K and atmospheric pressure. Lines have been calculated from PFP model (equations (15)–(24)) using coefficients given in Table 4, at —, 0.1 MPa; ---, 25 MPa.

{tetralin (1) + n -decane (2)}. In both cases, the model predicted correctly signs, magnitudes, and the qualitative effect of pressure and temperature, even though for {tetralin (1) + n -hexadecane (2)} the experimental V^E are not influenced by temperature within experimental uncertainty, but the model predicts a slight enhance of this property.

For {tetralin (1) + n -decane (2)} the V^E and k_s^E data at $T = (313.15$ and $333.15)$ K are in good agreement with those of Paredes *et al.* [6] within the experimental uncertainty. The error bar was plotted considering a 0.95 level of confidence (coverage factor equal to 2). Although not shown here, intermediate temperatures and pressures lead to intermediate excess properties. Both V^E and k_s^E are negative, what would be due to contraction of the mixture related to free volume differences between the more planar tetralin and the n -decane molecule, which have more rotational degrees of freedom. In addition, the expected behavior is observed: higher the temperature and lower the pressure, larger the free volume differences and more negative are both V^E and k_s^E , although the effect of temperature is small in the studied experimental conditions.

For {tetralin (1) + n -hexadecane (2)} the V^E data at $T = (313.15$ and $333.15)$ K are in good agreement with those of Paredes *et al.* [7] within the experimental uncertainty. The error bar was plotted considering a 0.95 level of confidence (coverage factor equal to 2). As discussed before by Paredes *et al.* [7] and Kiyohara and Benson

[21], the obtained positive and nearly symmetrical V^E should be a consequence of an unfavorable packing between these asymmetrical molecules indicating that an unfavorable cross intermolecular energy is the dominating effect in the evaluated conditions. Although Chang *et al.* [24] reported negative values for V^E , Yu and Tsai [30] showed that in a {tetralin + n -alkane} system V^E increases from hexane to decane becoming less negative. Therefore a system formed by {tetralin (1) + n -hexadecane (2)} should have a positive V^E which agrees with results obtained in this work and previously reported by Paredes *et al.* [7] and Letcher and Scoones [37]. As expected for this system k_s^E is negative, as occurred for the previous system. Both V^E and k_s^E are less affected by changes in temperature and pressure, especially for V^E , which differences are within the experimental uncertainty. It is worthwhile to notice that n -hexadecane is denser than n -decane, and then {tetralin (1) + n -hexadecane (2)} presents less free volume, what might explain the lower sensitivity of V^E and k_s^E with respect to temperature and pressure.

5. Conclusions

In this paper we have experimentally determined density at atmospheric pressure and speed of sound at atmospheric and high

pressures for the binary systems {tetralin (1) + *n*-decane (2)} and {tetralin (1) + *n*-hexadecane (2)}. High pressure densities were calculated as pseudo-experimental data. Data are reported at $T = (313.15, 323.15 \text{ and } 333.15) \text{ K}$. In order to analyze the experimental results, we have calculated the excess molar volume and excess isentropic compressibility over the temperature, pressure and composition intervals. The system presenting the lower free volumes, {tetralin (1) + *n*-hexadecane (2)}, presented excess properties less sensitive to pressure and temperature.

Prigogine–Flory–Patterson model correlated well the density data for pure component, but did not show the same success to correlate well the speed of sound dependency with pressure. For mixtures, the PFP model did not correlate well density or speed of sound, especially for the system more asymmetric in shape, {tetralin (1) + *n*-hexadecane (2)}. The model calculated well excess properties, with correct signs, magnitudes, and the qualitative effect of pressure and temperature on these properties.

References

- [1] M.R. Riazi, *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, ASTM, Philadelphia, 2005.
- [2] A. Et-Tahir, C. Boned, B. Lagourette, P. Xans, *Int. J. Thermophys.* 16 (1995) 1309–1334.
- [3] F. Plantier, J.L. Daridon, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 2077–2081.
- [4] J. Lamb, *Physical Acoustics, Principles and Methods*, vol. 2, Academic Press, New York, 1965.
- [5] S.E.A. Hakim, W.J. Comley, *Nature* 208 (1965) 1082–1083.
- [6] M.L.L. Paredes, R.A. Reis, A.A. Silva, R.N.G. Santos, G.J. Santos, M.H.A. Ribeiro, P.B. Ximango, *J. Chem. Thermodyn.* 45 (2012) 35–42.
- [7] M.L.L. Paredes, R.A. Reis, A.A. Silva, R.N.G. Santos, G.J. Santos, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 4076–4082.
- [8] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, New Jersey, 1999.
- [9] M. Gepert, E. Zorebski, A. Leszczynska, *Fluid Phase Equilib.* 233 (2005) 157–169.
- [10] I.C.C. Rocha, R.L. Fialho, J.J. Marques, C. Dariva, F.L.P. Pessoa, *J. Chem. Thermodyn.* 65 (2013) 11–17.
- [11] R.M. Oag, P.J. King, C.J. Mellor, M.W. George, J. Ke, M. Poliakov, V.K. Popov, V.N. Bagratashvili, *J. Supercrit. Fluids* 30 (2004) 259–272.
- [12] A. Mehl, F.P. Nascimento, P.W. Falcão, F.L.P. Pessoa, L. Cardozo-Filho, *J. Thermodyn.* 2011 (2011) 1–11.
- [13] W.D. Wilson, *J. Acoust. Soc. Am.* 31 (1959) 1067–1072.
- [14] J.L. Daridon, A. Lagrabette, B. Lagourette, *J. Chem. Thermodyn.* 30 (1998) 607–623.
- [15] D. González-Salgado, J. Troncoso, F. Plantier, J.L. Daridon, D. Bessières, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 893–899.
- [16] J.S. Rowlinson, F.L. Swinton, *Liquid and Liquid Mixtures*, third ed., Butterworth, London, 1982.
- [17] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1964.
- [18] DIADEM Public v1.2, DIPPR Information and Data Evaluation Manager, 2000.
- [19] P.C. Tait, *Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger*, vol. 2, part 4, HMSO, London, 1888.
- [20] A. Abe, P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1838–1846.
- [21] O. Kiyohara, G.C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.* 11 (1979) 861–873.
- [22] S. Ye, J. Alliez, B. Lagourette, H. Saint-Guirons, J. Arman, P. Xans, *Rev. Phys. Appl.* 25 (1990) 555–565.
- [23] J.S. Chang, M.J. Lee, H.M. Lin, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 1117–1120.
- [24] J.S. Chang, M.J. Lee, H.M. Lin, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 233–237.
- [25] J.A. Amorim, O. Chiavone-Filho, M.L.L. Paredes, K. Rajagopal, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 613–618.
- [26] T.S. Banipal, S.K. Garg, J.C. Ahluwalia, *J. Chem. Thermodyn.* 23 (1991) 923–931.
- [27] S. Outcalt, A. Laesecke, T.J. Fortin, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 700–706.
- [28] M.F. Bolotnikov, Y.A. Neruchev, Y.F. Melikhov, V.N. Verveyko, M.V. Verveyko, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 1095–1098.
- [29] J.W.M. Boelhouwer, *Physica* 34 (1967) 484–492.
- [30] C.H. Yu, F.N. Tsai, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 601–604.
- [31] X. Gong, Y. Guo, J. Xiao, Y. Yang, W. Fang, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 3278–3282.
- [32] J.S. Chang, M.J. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 1115–1118.
- [33] D.R. Caudwell, J.P.M. Trusler, V. Vesovic, W.A. Wakeham, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 359–366.
- [34] T. Lafitte, D. Bessières, M.M. Pineiro, J.L. Daridon, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 024509.
- [35] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P.J. Whitehead, S.J. Mills, G. Jackson, A.N. Burgess, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 4168–4186.
- [36] L.A. Davies, A. Gil-Villegas, G. Jackson, *Int. J. Thermophys.* 19 (1998) 675–686.
- [37] T.M. Letcher, B.W.H. Scoones, *J. Solution Chem.* 10 (1981) 459–463.

APÊNDICE 2

Artigo científico: “*High pressure speed of sound and density of (decalin + n-decane) and (decalin + n-hexadecane) systems and thermodynamic modeling with PHCT equation of state*”.

Periódico: “*The Journal of Chemical Thermodynamics*”.

Autores: NASCIMENTO F.P.;
 PAREDES M.L.L.;
 MEHL A.;
 LUCENA R.S.;
 COSTA A.L.H.;
 PESSOA F.L.P.



Contents lists available at ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jct

High pressure speed of sound and density of (decalin + *n*-decane), (decalin + *n*-hexadecane) and (*n*-decane + *n*-hexadecane) systems and thermodynamic modeling with PHCT equation of state



Fábio P. Nascimento^a, Márcio L.L. Paredes^{a,*}, Ana Mehl^b, Renan S. Lucena^b, André L.H. Costa^a, Fernando L.P. Pessoa^b

^aInstituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Campus Maracanã, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, CEP 20550-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^bEscola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Ilha do Fundão, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Ilha do Fundão, CEP 21941-909 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 June 2015

Received in revised form 27 November 2015

Accepted 3 December 2015

Available online 14 December 2015

Keywords:

Density

Speed of sound

PHCT

Decalin

n-Decane*n*-Hexadecane

ABSTRACT

Decalin, *n*-decane and *n*-hexadecane are chemicals asymmetrical in shape, length and chemical nature that can be found in diesel and kerosene fractions. To evaluate the influence of these differences on the physical properties of mixtures involving these components, speed of sound for *n*-decane, *n*-hexadecane and decalin, as well as for binary mixtures composed of these hydrocarbons, were determined at pressures (0.1, 5, 10, 15, 20 and 25) MPa and temperatures (313.15, 323.15 and 333.15) K at different compositions. Additional density data at atmospheric pressure for the same systems were measured experimentally at temperatures of (313.15, 323.15 and 333.15) K. From these results and thermodynamic definitions, density at high pressures and excess molar volume were calculated. The experimental data were correlated with the Perturbed-Hard-Chain Theory (PHCT) equation of state. The PHCT model correlated well experimental densities for pure components and mixtures but did not correlate so well the speed of sound dependency with temperature and pressure. The model calculated well excess molar volumes, with correct signs, magnitudes, and the qualitative effect of pressure and temperature on this property.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

To predict the behavior of hydrocarbons streams, the petroleum industry uses different thermodynamic models, based on equations of state and mixing rules. Development and modifications of these models depends on the reliability and diversity of the experimental data. Generally, models are selected by comparing experimental and calculated phase equilibria and density data over wide ranges of temperature, pressure and composition. However, the usual model parameterization may lead to poor prediction of other properties. Speed of sound, which can also be considered as a thermodynamic quantity, due to its close linkage to certain volumetric and isentropic properties of fluids, can be used as supplementary information in comparative tests of models. It can also be used as a discriminating quantity during comparative tests of different models [1–3].

The accurate measurement of ultrasonic velocity plays an important role in the characterization of the effect of pressure on

thermodynamic properties of liquids if it coincides perfectly with the speed of sound in the low frequency limit [3]. For the systems studied in this investigation, this condition is satisfied because the hydrocarbons present in the mixtures do not present dispersive effects in the frequency domain concerned by the experiments [4,5].

In a previous work [6], our group measured density and speed of sound data in binary systems of (tetralin + *n*-decane) and (tetralin + *n*-hexadecane). Tetralin is an aromatic molecule with two fused rings. As a continuation to this study, in the present work tetralin was replaced by a mixture of *cis*- and *trans*-decalin, at a fixed composition, hereafter called only decalin. This is a reference naphthenic compound with two fused rings used as a surrogate to naphthenic compound in diesel and kerosene fractions [7]. In this context, studies of speed of sound and density at high pressures of binary mixtures of decalin with *n*-decane or *n*-hexadecane can be used to simulate the properties of kerosene and diesel fractions.

Letcher and Lucas [8] measured the excess molar volume of (decalin + *n*-hexadecane) at temperature of 308.15 K and atmospheric pressure. Oswal and Maisuria [9] experimentally determined speed of sound and excess volumes of mixtures

* Corresponding author. Tel.: +55 21 2334 0563; fax: +55 21 2334 0159.

E-mail address: paredes@uerj.br (M.L.L. Paredes).

containing (cycloalkane + alkane) at temperature of 303.15 K and atmospheric pressure. The results were correlated with Prigogine–Flory–Patterson (PFPP) model [10,11], Bamgbade et al. [12] measured excess volumes of (propane + *n*-decane) and (propane + *n*-icosane) at high-temperatures and high-pressures. The reported data were correlated with Perturbed-Chain SAFT [13] and Peng–Robinson [14] equations of state, with better results obtained with Perturbed-Chain SAFT. High pressure density and speed of sound data of mixtures of alkanes and cycloalkanes are scarce, and no speed of sound data at high pressure for (decalin + *n*-decane) and (decalin + *n*-hexadecane) mixtures are available in the open literature. Also, few equations of state have been tested.

In this work, speed of sound, c , for *n*-decane, *n*-hexadecane and decalin, as well as for binary mixtures involving these hydrocarbons, were determined at pressures, P , of (0.1, 5, 10, 15, 20 and 25) MPa and temperatures, T , of (313.15, 323.15 and 333.15) K at different compositions. Density (ρ) measurements for the systems at atmospheric pressure were performed at the same temperatures. From these data and based on thermodynamic definitions, the following properties were calculated: density at high pressures and excess molar volume, V^E , in the same temperature interval and pressure range of the speed of sound measurements. Density and speed of sound data were used to estimate the parameters of the studied substances to be used along with Perturbed-Hard-Chain Theory (PHCT) equation of state [15,16].

2. Experimental section

The suppliers and mass fraction purities of the chemicals used in the study are shown in table 1.

2.1. Speed of sound and density determination

The speed of sound measurements were carried out in a modified version of the high-pressure equilibrium apparatus described in Rocha et al. [17]. The main modification was made in the pressure cell. The pressure cell, fabricated in stainless steel (304), was based on an apparatus previously proposed by Oag et al. [18] and described in Nascimento et al. [6]. Speed of sound data were measured using the time of flight technique with ultrasonic pulses being generated in a frequency of 4 MHz in intervals of 2 ms. As reported by Nascimento et al. [6], water was used to calibrate the apparatus. The free path between the ultrasonic transducers was measured at $T = 298.15$ K and the time delay in the metal walls was calculated as a function of temperature and pressure to reproduce the data for water. Calibration error was within experimental uncertainty, and so was the deviation of speed of sound of hydrocarbons from literature values obtained with this calibration [6]. This uncertainty is due to the simultaneous fluctuations in controlled temperature, controlled pressure, and to those implicit in the measurement of time of flight. No effect of fluctuation in composition was analyzed.

TABLE 1
Suppliers and purity of chemicals used in the study.

Chemical	Supplier	Purity (mass fraction) ^a	Purification
Decalin isomer mixture	Vetec	>0.99 (0.4106 <i>cis</i> and 0.5869 <i>trans</i>)	No further purification
<i>n</i> -Decane	Vetec	>0.99	
<i>n</i> -Hexadecane	Química Fina	>0.99	
	Vetec		
	Química Fina		

^a Informed by supplier.

The mixtures were prepared by weighing a desired mass of each pure hydrocarbon using an analytical balance (Mettler Toledo AR2140) with a precision of 10^{-7} kg. The estimated standard uncertainty in the mole fractions, without taking into account the samples impurity, was $1 \cdot 10^{-4}$. Taking into account the effect of impurity, the relative standard uncertainty is 1%, since the dominating component of uncertainty is this term.

The estimated standard uncertainty in speed of sound measurements, without taking into account the samples impurity, was $0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and the expanded uncertainty in speed of sound, with a 0.95 level of confidence (coverage factor equal to 2) was $1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Density at atmospheric pressure was obtained using an automatic digital densimeter (Anton Paar DMA 4500) calibrated with air and bi-distilled water and presenting an estimated standard uncertainty, without taking into account the samples impurity, of $2 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. For density measurement at atmospheric pressure the standard uncertainty in temperature is 0.01 K and is 1 hPa for pressure.

For speed of sound measurement at atmospheric pressure, the standard uncertainty in the temperature is 0.1 K and is 1 hPa for pressure. For density and speed of sound measurements at high pressures, the standard uncertainty in temperature is 0.1 K and is 0.005 MPa for pressure. The expanded uncertainty with 0.95 level of confidence in ρ at high pressures is $0.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ without taking into account the samples impurity, and in V^E is $4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Taking into account the samples impurity, considering the procedure reported in [19] in which the impurities are supposed to present properties that are 10% away from those of the almost pure component, with a 1% impurity level, impurity impairs uncertainty of 0.1% of the property. This is the dominating component of uncertainty, and doing so the standard uncertainties for density and speed of sound turn into $0.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ and $1.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

3. Calculations

3.1. Density at high pressures

The methodology to calculate density at high pressures from speed of sound data was detailed by Nascimento et al. [6]. The values of liquid molar heat capacities of pure hydrocarbons at atmospheric pressure, required for the calculation of density at high pressures were taken from literature [20]. The reported average deviation in liquid molar heat capacity is of 0.4% for *cis*-decalin and of 0.2% for *trans*-decalin, *n*-decane and *n*-hexadecane. For hydrocarbons mixtures the ideal solution hypothesis was applied. According to Daridon et al. [21], the molar heat capacity represents just a small percentage of density, therefore this consideration does not influence significantly the final value of density. Our calculations agree to the observation of Daridon et al. [21], in which 0.4% of variation in heat capacity impacts calculated density below the calculated uncertainty.

3.2. Perturbed-Hard-Chain Theory

The PHCT developed by Beret, Donohue and Prausnitz [15,16] is a theory based on approximations to describe molecular behavior and can be used to predict accurately thermodynamic properties. PHCT takes into account the effect of molecular motions from rotational, vibrational and translational degrees of freedom into the partition function of the system and reduces correctly to the ideal gas equation at low densities. The model uses only three molecular parameters for each pure fluid (v^* , $\epsilon q/k$ and C). The mixing rule was derived from statistical mechanics and has only one binary interaction parameter [16,22,23].

The equation of state in terms of residual Helmholtz energy is presented in Eq. (1):

$$A^R = A^{REP} + A^{ATT} \quad (1)$$

where A is the Helmholtz energy and superscripts R , REP and ATT stand for residual, repulsive and attractive, respectively.

The molecular repulsions are calculated using Eq. (2) which is a summation of a Carnahan and Starling [24] term (Eq. (3)) and an empirical term to predict the second virial coefficient (Eq. (4)) [22]:

$$A^{REP} = A^{CS} + A^{SV} \quad (2)$$

$$\frac{A^{CS}}{NkT} = (C) \frac{4 \left(\frac{z(v^*)}{V} \right) - 3 \left(\frac{v(v^*)}{V} \right)^2}{\left(1 - \frac{z(v^*)}{V} \right)^2} \quad (3)$$

$$\frac{A^{SV}}{NkT} = \frac{1.7 \langle T^* \rangle^4 \langle v^* \rangle \left(3.65 - \frac{q_i}{C_i} \right) \left(\frac{q_i}{C_i} - 1.45 \right)^4}{T^4 V \left(1 + \frac{10 \langle v^* \rangle}{V} \right)^4} \quad (4)$$

where $\tau = 0.7405$. The brackets, $\langle \cdot \rangle$, denotes composition averages for a mixture property, N is the total number of molecules, k is the Boltzmann's constant, V is the molar volume and q is proportional to the contact surface area of a molecule. The molecular parameter C represents one third of the number of external degrees of freedom and v^* is the characteristic volume.

The molecular attractions are calculated using a modified version of Alder's [25] molecular dynamics results for square-well molecules (Eqs. (5)–(9)):

$$A^{ATT} = A^{(1)} + A^{(2)} + A^{(3)} + A^{(4)} \quad (5)$$

$$\frac{A^{(1)}}{NkT} = \sum_m a_{1m} \frac{\langle CT^* v^* \rangle \langle v^* \rangle^{m-1}}{TV^m} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{A^{(2)}}{NkT} = & \sum_m \frac{a_{2m} \langle CT^* v^* \rangle \langle T^* \rangle^2 \langle v^* \rangle^{m-1}}{T^2 V^m} + \sum_m \frac{a_{1m}}{2T^2 V^m} [\langle CT^* v^* \rangle \\ & - \langle CT^* v^* \rangle \langle T^* \rangle^2] \langle v^* \rangle^{m-1} + \sum_m \frac{(C_j)_m}{T^2 V^{m-1}} [\langle CT^* v^* \rangle \langle T^* \rangle_L \\ & - \langle CT^* v^* \rangle \langle T^* \rangle^2] \langle v^* \rangle^m \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{A^{(3)}}{NkT} = & \sum_m \frac{a_{3m} \langle CT^* v^* \rangle \langle T^* \rangle^2 \langle T^* \rangle^3 \langle v^* \rangle^{m-1}}{T^3 V^m} + \sum_m \frac{a_{2m}}{3T^3 V^m} \\ & \times [\langle CT^* v^* \rangle - \langle CT^* v^* \rangle \langle T^* \rangle^2] \langle T^* \rangle^3 \langle v^* \rangle^{m-1} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{A^{(4)}}{NkT} = & \sum_m \frac{a_{4m} \langle CT^* v^* \rangle \langle T^* \rangle^2 \langle T^* \rangle^3 \langle T^* \rangle^4 \langle v^* \rangle^{m-1}}{T^4 V^m} + \sum_m \frac{a_{3m}}{4T^4 V^m} \\ & \times [\langle CT^* v^* \rangle - \langle CT^* v^* \rangle \langle T^* \rangle^2] \langle T^* \rangle^3 \langle T^* \rangle^4 \langle v^* \rangle^{m-1} \end{aligned} \quad (9)$$

where the summation index m range from 1 to 6. The universal constants a and (C_j) have the following values: $a_{11} = -7.0346$, $a_{12} = -7.2736$, $a_{13} = -1.252$, $a_{14} = 6.0825$, $a_{15} = 6.8$ and $a_{16} = 1.7$; $a_{21} = -3.5173$, $a_{22} = 11.15$, $a_{23} = -10.69$, $a_{24} = -3.5977$, $a_{25} = 7.4318$ and $a_{26} = 0$; $a_{31} = -1.1724$, $a_{32} = 7.15$, $a_{33} = -31.3$, $a_{34} = 63.1073$, $a_{35} = -40.6084$ and $a_{36} = 0$; $a_{41} = -0.2931$, $a_{42} = -1.32$, $a_{43} = 32.9$, $a_{44} = -94.2481$, $a_{45} = 73.3867$ and $a_{46} = 0$; and $(C_j)_1 = -14.0$, $(C_j)_2 = -18.979$, $(C_j)_3 = 31.6772$ and $(C_j)_4 = (C_j)_5 = (C_j)_6 = 0$ [23].

The number of segments per molecule (r) was calculated through Eq. (10):

$$r = \frac{v^*(2)^{1/2}}{N_{AV} \sigma^3} \quad (10)$$

where σ is the diameter of an average segment in molecule and N_{AV} is Avogadro's number. Other mixture relationships of interest are presented in Eqs. (11)–(22):

$$\langle C \rangle = \sum_i x_i C_i \quad (11)$$

$$\langle q \rangle = \sum_i x_i q_i \quad (12)$$

$$\langle v^* \rangle = \sum_i x_i v_i^* = \sum_i x_i r_i N_{AV} \sigma_{ii}^3 / (2)^{1/2} \quad (13)$$

$$\langle CT^* v^* \rangle = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\varepsilon_{ij} q_i}{k} \frac{r_i N_{AV} \sigma_{ij}^3}{(2)^{1/2}} \quad (14)$$

$$\langle T^* \rangle = \frac{\langle CT^* v^* \rangle}{\langle C \rangle \langle v^* \rangle} \quad (15)$$

$$\langle T^* \rangle_L = \frac{\sum_i x_i q_i \frac{\varepsilon_{ii} q_i}{C_i k}}{\sum_i x_i q_i} \quad (16)$$

$$\langle T^* \rangle^{(2)} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j q_i \frac{\varepsilon_{ij} q_j}{C_i k} r_j \sigma_{ij}^3}{\sum_i \sum_j x_i x_j q_i r_j \sigma_{ij}^3} \quad (17)$$

$$\langle T^* \rangle^{(3)} = \frac{\sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k \frac{q_i}{C_i} \frac{\varepsilon_{ij} q_j}{C_j k} r_j \sigma_{ij}^3}{\sum_i \sum_j x_i x_j q_i r_j \sigma_{ij}^3} \quad (18)$$

$$\langle T^* \rangle^{(4)} = \frac{\sum_i \sum_j \sum_k \sum_l x_i x_j x_k \left(\frac{q_i}{C_i} \right)^2 \frac{\varepsilon_{ij} q_j}{C_j k} r_j \sigma_{ij}^3}{\sum_i \sum_j x_i x_j q_i \left(\frac{q_i}{C_i} \right)^2 r_j \sigma_{ij}^3} \quad (19)$$

$$\langle CT^* v^* \rangle = \sum_i \sum_j x_i x_j C_i \left(\frac{\varepsilon_{ij} q_i}{C_i k} \right)^n \frac{r_i N_{AV} \sigma_{ij}^3}{(2)^{1/2}} \quad (20)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (21)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (22)$$

where subscripts i and j represent components, x is the mole fraction, k_{ij} is the binary interaction parameter and ε characterizes the segment–segment potential energy.

Since ε and q always appear as a product when dealing with pure substances, the value for ε can be arbitrarily chosen. Any error in ε is corrected by the adjustable parameter $\varepsilon q/k$ [26]. As proposed by Gmehling et al. [26] the following values were chosen: $\varepsilon_{ij}/k = \varepsilon_{ii}/k = 105$ K.

For convenience Gmehling et al. [26] suggest that $N_{AV} \sigma_{ii}^3 = 0.01372$ L · mol⁻¹ $\forall i$. Any error in σ is absorbed in r as dictated by the characteristic volume parameter.

The compressibility factor (Z) was calculated from its definition (Eq. (23)), where R is the universal gas constant:

$$Z = 1 - \frac{V}{RT} \left(\frac{\partial A^R}{\partial V} \right)_{T,x} = \frac{PV}{RT} \quad (23)$$

The connection between equation of state properties and the speed of sound is through Eqs. (24)–(27).

TABLE 2
Experimental speed of sound, c , and density, ρ , at $T = (313.15, 323.15 \text{ and } 333.15) \text{ K}$ and $P = 0.1 \text{ MPa}$ obtained in this work and from literature.^a

$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	Literature	$c / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	Literature
This work		This work	
			<i>Decalin</i>
			$T = 313.15 \text{ K}$
865.43	865.15 [7]	1339	
			$T = 323.15 \text{ K}$
857.89	857.65 [7]	1300	
			$T = 333.15 \text{ K}$
850.33	850.8 [29]	1261	
			$x_{\text{Decalin}} = 0.2500 + x_{\text{N-Decane}} = 0.7500$
			$T = 313.15 \text{ K}$
747.45		1209	
			$T = 323.15 \text{ K}$
739.83		1170	
			$T = 333.15 \text{ K}$
732.16		1131	
			$x_{\text{Decalin}} = 0.4999 + x_{\text{N-Decane}} = 0.5001$
			$T = 313.15 \text{ K}$
783.11		1245	
			$T = 323.15 \text{ K}$
775.54		1206	
			$T = 333.15 \text{ K}$
767.92		1168	
			$x_{\text{Decalin}} = 0.7631 + x_{\text{N-Decane}} = 0.2369$
			$T = 313.15 \text{ K}$
824.38		1292	
			$T = 323.15 \text{ K}$
816.84		1253	
			$T = 333.15 \text{ K}$
809.27		1215	
			$x_{\text{Decalin}} = 0.2499 + x_{\text{N-Hexadecane}} = 0.7501$
			$T = 313.15 \text{ K}$
775.48		1290	
			$T = 323.15 \text{ K}$
768.52		1254	
			$T = 333.15 \text{ K}$
761.53		1217	
			$x_{\text{Decalin}} = 0.5003 + x_{\text{N-Hexadecane}} = 0.4997$
			$T = 313.15 \text{ K}$
796.31		1297	
			$T = 323.15 \text{ K}$
789.26		1262	
			$T = 333.15 \text{ K}$
782.18		1225	
			$x_{\text{Decalin}} = 0.7508 + x_{\text{N-Hexadecane}} = 0.2492$
			$T = 313.15 \text{ K}$
824.73		1311	
			$T = 323.15 \text{ K}$
817.50		1272	
			$T = 333.15 \text{ K}$
810.27		1235	
			$x_{\text{N-Decane}} = 0.2517 + x_{\text{N-Hexadecane}} = 0.7483$
			$T = 313.15 \text{ K}$
751.56	751.8 [30]	1264	1263.6 [30]
			$T = 323.15 \text{ K}$
744.53		1227	
			$T = 333.15 \text{ K}$
737.49	737.7 [30]	1191	1191.3 [31] 1191.2 [30]
			$x_{\text{N-Decane}} = 0.5013 + x_{\text{N-Hexadecane}} = 0.4987$
			$T = 313.15 \text{ K}$
741.95	742.2 [30]	1236	1239.8 [30]
			$T = 323.15 \text{ K}$
734.76		1200	
			$T = 333.15 \text{ K}$
727.55	727.8 [30]	1166	1166.6 [31] 1166.5 [30]
			$x_{\text{N-Decane}} = 0.7500 + x_{\text{N-Hexadecane}} = 0.2500$
			$T = 313.15 \text{ K}$
730.08	730.3 [30]	1213	1211.2 [30]
			$T = 323.15 \text{ K}$

(continued on next page)

TABLE 2 (continued)

$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	Literature	$c/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	Literature
This work		This work	
722.68		1176	
		$T = 333.15 \text{ K}$	
715.24	715.5 [30]	1136	1136.7 [31] 1136.7 [30]

^a Standard uncertainties u and relative standard uncertainty u_r are $u_r(x) = 0.01$, $u(\rho) = 0.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $u(P) = 1 \text{ hPa}$, $u(T) = 0.01 \text{ K}$ for density, $u(T) = 0.1 \text{ K}$ for speed of sound, and the combined expanded uncertainty U_c is $U_c(c) = 2.4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (0.95 level of confidence).

TABLE 3

Experimental speed of sound, c , and calculated density, ρ , at $T = (313.15, 323.15 \text{ and } 333.15) \text{ K}$ and $P = (5, 10, 15, 20 \text{ and } 25) \text{ MPa}$ obtained in this work and from literature.^a

P/MPa	$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$c/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
	This work	This work
		Literature
		<i>Decalin</i>
		$T = 313.15 \text{ K}$
5	868.8	869.0 [29]
10	872.0	872.2 [29]
15	875.2	875.6 [29]
20	878.2	878.6 [29]
25	881.1	881.7 [29]
		$T = 323.15 \text{ K}$
5	861.4	1327
10	864.8	1353
15	868.1	1377
20	871.3	1401
25	874.4	1424
		$T = 333.15 \text{ K}$
5	854.0	854.5 [29]
10	857.6	858.2 [29]
15	861.1	861.3 [29]
20	864.4	865.0 [29]
25	867.6	867.7 [29]
		$S_{\text{Decalin}} = 0.2500 + S_{\text{N-Decane}} = 0.7500$
		$T = 313.15 \text{ K}$
5	751.4	1241
10	755.3	1270
15	758.9	1299
20	762.4	1326
25	765.8	1352
		$T = 323.15 \text{ K}$
5	744.1	1202
10	748.1	1234
15	752.0	1265
20	755.7	1292
25	759.2	1320
		$T = 333.15 \text{ K}$
5	736.7	1166
10	741.0	1199
15	745.0	1230
20	748.9	1260
25	752.6	1286
		$S_{\text{Decalin}} = 0.4999 + S_{\text{N-Decane}} = 0.5001$
		$T = 313.15 \text{ K}$
5	786.9	1274
10	790.5	1304
15	794.0	1331
20	797.4	1357
25	800.6	1382
		$T = 323.15 \text{ K}$
5	779.5	1238
10	783.4	1268
15	787.1	1297
20	790.6	1322
25	794.0	1347
		$T = 333.15 \text{ K}$
5	772.2	1201
10	776.2	1232
15	780.1	1261
20	783.8	1289

TABLE 3 (continued)

P/MPa	$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$		$c/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	
	This work	Literature	This work	Literature
25	787.4		1315	
		$x_{\text{Decalin}} = 0.7631 + x_{\text{n-Decane}} = 0.2369$ $T = 313.15 \text{ K}$		
5	827.9		1320	
10	831.4		1346	
15	834.7		1371	
20	837.9		1395	
25	841.0		1420	
		$T = 323.15 \text{ K}$		
5	820.6		1282	
10	824.2		1311	
15	827.7		1336	
20	831.0		1361	
25	834.2		1385	
		$T = 333.15 \text{ K}$		
5	813.2		1244	
10	817.1		1273	
15	820.7		1300	
20	824.2		1328	
25	827.6		1351	
		$x_{\text{Decalin}} = 0.2499 + x_{\text{n-Hexadecane}} = 0.7501$ $T = 313.15 \text{ K}$		
5	778.9		1318	
10	782.3		1346	
15	785.5		1373	
20	788.6		1398	
25	791.5		1422	
		$T = 323.15 \text{ K}$		
5	772.1		1284	
10	775.7		1312	
15	779.0		1340	
20	782.2		1365	
25	785.3		1390	
		$T = 333.15 \text{ K}$		
5	765.4		1248	
10	769.1		1278	
15	772.6		1305	
20	776.0		1330	
25	779.2		1356	
		$x_{\text{Decalin}} = 0.5003 + x_{\text{n-Hexadecane}} = 0.4997$ $T = 313.15 \text{ K}$		
5	799.7		1325	
10	803.1		1352	
15	806.3		1379	
20	809.3		1403	
25	812.3		1427	
		$T = 323.15 \text{ K}$		
5	792.9		1291	
10	796.4		1318	
15	799.7		1346	
20	802.9		1371	
25	806.0		1395	
		$T = 333.15 \text{ K}$		
5	786.0		1256	
10	789.7		1284	
15	793.2		1311	
20	796.5		1338	
25	799.8		1363	
		$x_{\text{Decalin}} = 0.7508 + x_{\text{n-Hexadecane}} = 0.2492$ $T = 313.15 \text{ K}$		
5	828.1		1338	
10	831.4		1363	
15	834.6		1388	
20	837.7		1412	
25	840.7		1435	
		$T = 323.15 \text{ K}$		
5	821.1		1300	
10	824.6		1328	
15	827.9		1354	
20	831.1		1378	
25	834.2		1402	

(continued on next page)

TABLE 3 (continued)

P/MPa	$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$		$c/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	
	This work	Literature	This work	Literature
		$T = 333.15 \text{ K}$		
5	814.0		1263	
10	817.7		1293	
15	821.2		1319	
20	824.6		1344	
25	827.8		1369	
		$x_{\text{N-Decane}} = 0.2517 + x_{\text{N-Hexadecane}} = 0.7483$		
		$T = 313.15 \text{ K}$		
5	755.1		1294	
10	758.6		1324	
15	761.9		1351	
20	765.1	765.4 [30]	1377	1375.6 [30]
25	768.1		1401	
		$T = 323.15 \text{ K}$		
5	748.3		1258	
10	752.0		1288	
15	755.4		1317	
20	758.8		1345	
25	762.0		1370	
		$T = 333.15 \text{ K}$		
5	741.5		1224	
10	745.3		1255	1254.4 [31]
15	749.0		1283	
20	752.5	752.7 [30]	1311	1311.4 [31] 1310.9 [30]
25	755.8		1336	
		$x_{\text{N-Decane}} = 0.5013 + x_{\text{N-Hexadecane}} = 0.4987$		
		$T = 313.15 \text{ K}$		
5	745.7		1268	
10	749.3		1298	
15	752.8		1327	
20	756.1	756.3 [30]	1354	1355 [30]
25	759.2		1379	
		$T = 323.15 \text{ K}$		
5	738.7		1232	
10	742.5		1264	
15	746.2		1293	
20	749.6		1321	
25	752.9		1347	
		$T = 333.15 \text{ K}$		
5	731.7		1197	
10	735.7		1231	1231.8 [31]
15	739.6		1259	
20	743.2	743.5 [30]	1290	1290.7 [31] 1290.0 [30]
25	746.7		1315	
		$x_{\text{N-Decane}} = 0.7500 + x_{\text{N-Hexadecane}} = 0.2500$		
		$T = 313.15 \text{ K}$		
5	734.0		1245	
10	737.8		1275	
15	741.4		1304	
20	744.8	745.0 [30]	1332	1330.7 [30]
25	748.1		1358	
		$T = 323.15 \text{ K}$		
5	726.8		1208	
10	730.8		1240	
15	734.6		1270	
20	738.2		1298	
25	741.7		1326	
		$T = 333.15 \text{ K}$		
5	719.7		1171	
10	723.9		1204	1204.7 [31]
15	727.9		1236	
20	731.7	731.9 [30]	1265	1265.4 [31] 1264.9 [30]
25	735.3		1293	

^a Standard uncertainties u and relative standard uncertainty u_r are $u_r(x) = 0.01$, $u_r(P) = 0.005 \text{ MPa}$, $u_r(T) = 0.1 \text{ K}$, and the combined expanded uncertainties U_c are $U_c(\rho) = 1.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $U_c(c) = 2.4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (0.95 level of confidence).

TABLE 4

Fitted values for the Perturbed Hard Chain Theory (PHCT) model: characteristic parameters (v^* , zq/k , C) for pure hydrocarbons and binary interaction parameters (k_{12}) of (decalin (1) + *n*-decane (2)), (decalin (1) + *n*-hexadecane (2)) and (*n*-decane (1) + *n*-hexadecane (2)).

PHCT characteristic parameter	Value
<i>Decalin</i>	
v^*	$0.8567 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
zq/k	1189.7 K
C	2.82
<i>n-Decane</i>	
v^*	$1.0381 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
zq/k	1202.9 K
C	3.15
<i>n-Hexadecane</i>	
v^*	$1.5848 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
zq/k	2002.0 K
C	5.02
<i>Decalin (1) + n-Decane (2)</i>	
k_{12}	-0.0089
<i>Decalin (1) + n-Hexadecane (2)</i>	
k_{12}	-0.0072
<i>n-Decane (1) + n-Hexadecane (2)</i>	
k_{12}	-0.0046

$$c^{\text{calc}} = \left[\frac{M}{V^{\text{calc}}} \left(k_T^{\text{calc}} \frac{V^{\text{calc}} z^{\text{calc}} T^2}{C_p^{\text{calc}}} \right) \right]^{-0.5} \quad (24)$$

with

$$k_T^{\text{calc}} = \frac{V^{\text{calc}}}{RT} \left[Z^{\text{calc}} - V^{\text{calc}} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{T,x} \right]^{-1} \quad (25)$$

$$z^{\text{calc}} = \frac{k_T^{\text{calc}} R}{V^{\text{calc}}} \left[Z^{\text{calc}} + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{V,x} \right] \quad (26)$$

$$C_p^{\text{calc}} = C_p^{\text{ig}} - T \left(\frac{\partial^2 A^R}{\partial T^2} \right)_{V,x} + \frac{V^{\text{calc}} T z^{\text{calc}2}}{k_T^{\text{calc}}} - R \quad (27)$$

where M is the molar mass. Superscripts *calc* and *ig* stand for calculated and ideal gas, respectively. The molar isobaric ideal gas heat capacities (C_p^{ig}) of pure hydrocarbons were obtained from literature [20]. Again, decalin isomer mixture was treated as a pseudo-pure component. Therefore, decalin C_p^{ig} was calculated based on isomer mass fraction (0.411 *cis*- and 0.589 *trans*-decalin, which are the values normalized from data presented in table 1).

The Nelder-Mead Simplex method [27] has been used to fit the values of the characteristic parameters for pure components and binary mixture interaction parameters in order to minimize the following objective function (Eq. (28)):

$$Fobj = \left(\sum_{i=1}^{n_p} \left\{ \left[(\rho_i^{\text{calc}} - \rho_i^{\text{exp}}) / \delta \rho \right]^2 + \left[(c_i^{\text{calc}} - c_i^{\text{exp}}) / \delta c \right]^2 \right\} \right)^{1/2} \quad (28)$$

where i indicates an experimental point, n_p indicates the number of experimental points, superscript *exp* stands for experimental, and δ means the experimental standard uncertainty. Initial guesses for these parameters were obtained elsewhere [15,16].

3.3. Excess volume

Excess volume (V^E) was calculated from Eqs. (29), (30):

$$V = M/\rho \quad (29)$$

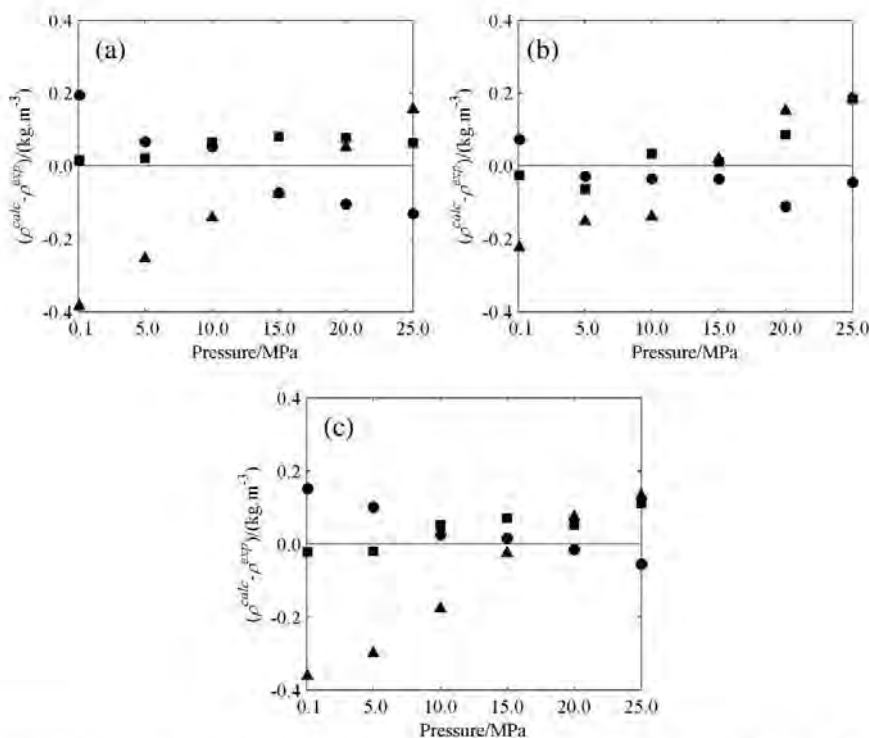


FIGURE 1. Deviations between calculated density with PHCT model, ρ^{calc} , and experimental data, ρ^{exp} , from this work and from Nascimento et al. [6] at (●, $T = 313.15$ K; ■, $T = 323.15$ K; ▲, $T = 333.15$ K) for: (a), decalin, this work; (b), *n*-decane, [6]; and (c), *n*-hexadecane, [6].

$$V^E = V - \sum_{i=1}^2 x_i V_i \quad (30)$$

where i runs over the components.

4. Results and discussion

The speed of sound measuring system and procedure were evaluated by reproducing data from the literature for pure n -hexadecane at temperatures of (313.15 and 333.15) K and pressures of (0.1, 5, 10, 15, 20 and 25) MPa while the high pressure density calculation methodology was evaluated by reproducing data from the literature for pure n -hexadecane at temperature of 333.15 K and pressures of (0.1, 5, 10, 15, 20 and 25) MPa. According with the results obtained, deviations for speed of sound data are lower than the expanded uncertainty in speed of sound ($1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). High pressure density results were in good agreement with the average data published before. Discrepancy between density data from different sources is higher than the experimental uncertainties claimed by authors, especially at higher pressures. However, our data are compatible to those of Amorim et al. [28] within claimed uncertainties. Detailed results are available in Nascimento et al. [6].

The experimental results obtained for systems of interest at atmospheric pressure are presented in Table 2. Table 3 presents experimental results obtained at elevated pressures for speed of sound and density calculated from experimental speed of sound, experimental atmospheric density, and the formal thermodynamic modeling detailed by Nascimento et al. [6]. The correlation of densities with PHCT model led to average deviations from pure

component properties of $0.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, which are equal to the experimental uncertainty of density, indicating the success of the parameter estimation for this property. The range of the deviations is (-0.5 to 0.3) $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. For speed of sound the average deviations from pure component properties were $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, which are one order of magnitude greater than the experimental uncertainty for speed of sound, with a deviation range of (-23 to 27) $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, caused mostly due to the fact that the model failed to accurately reproduce the speed of sound dependency with temperature and pressure. The fitted values for the characteristic parameters are summarized in Table 4.

For mixtures, the average deviations between calculated and experimental densities was of $0.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, which are equal to experimental uncertainty to density. The range of the deviations is (-0.6 to 0.3) $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Again, for speed of sound the average deviations from mixture properties were $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, with a deviation range of (-19 to 31) $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, caused especially by the fact that the model failed to accurately reproduce the effect of temperature. The fitted values for the binary interaction parameters are summarized in Table 4.

The deviations between calculated density and experimental data versus pressure for pure components are presented in Figure 1. The PHCT model correlated quite well this property. Figure 2 shows the deviations between calculated speed of sound and experimental data versus pressure for pure components. According to the presented results, the PHCT model did not correlate so well the speed of sound dependency with temperature and pressure.

The average absolute deviation (AAD) was calculated using Eq. (31), where Y is the calculated and measured property:

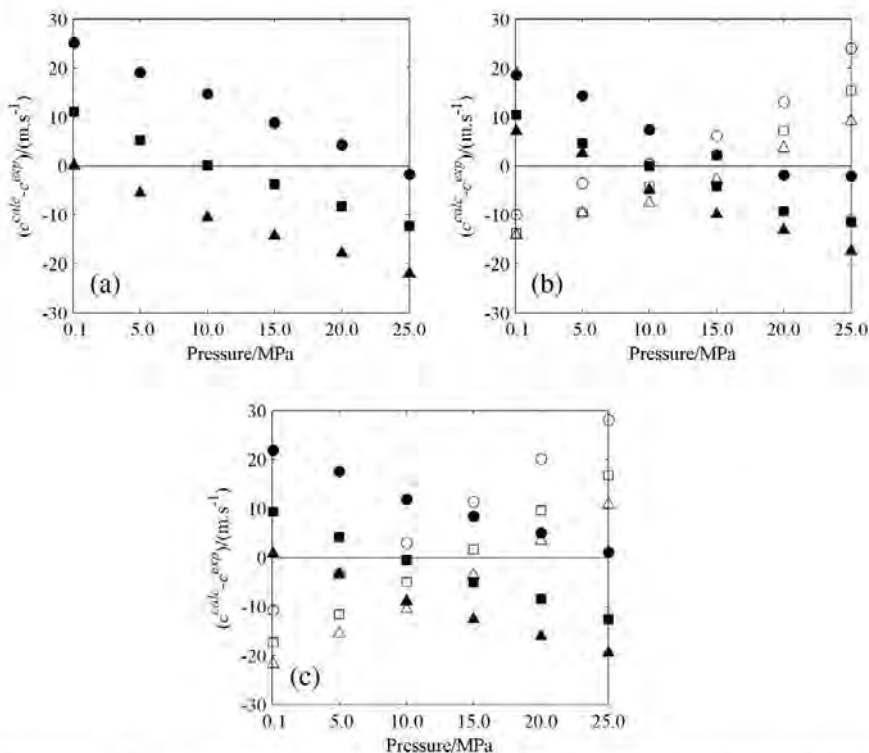


FIGURE 2. Deviations between calculated speed of sound, c^{calc} , and experimental data, c^{exp} , from this work and from Nascimento et al. [6] for PHCT model at (●, $T = 313.15 \text{ K}$; ■, $T = 323.15 \text{ K}$; ▲, $T = 333.15 \text{ K}$) and PFP model at (○, $T = 313.15 \text{ K}$; □, $T = 323.15 \text{ K}$; △, $T = 333.15 \text{ K}$) for: (a), decalin, this work; (b), n -decane, [6]; and (c), n -hexadecane, [6]. Results with PFP model were obtained by Nascimento et al. [6].

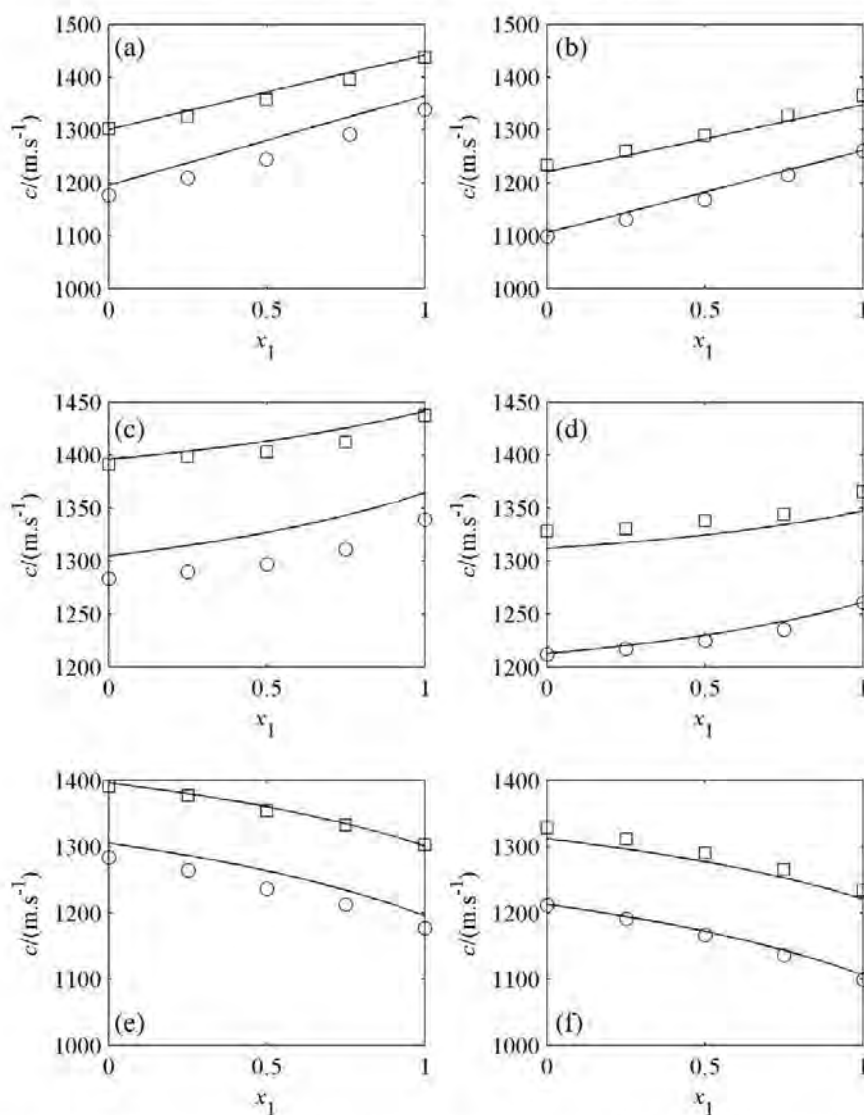


FIGURE 3. Effect of molar fraction, x_1 , over speed of sound, c , at $T = 313.15$ K ((a), (c) and (e)) and $T = 333.15$ K ((b), (d) and (f)) for: [decalin (1) + n -decane (2)], (a) and (b); [decalin (1) + n -hexadecane (2)], (c) and (d); [n -decane (1) + n -hexadecane (2)], (e) and (f); at: \circ , 0.1 MPa; \square , 20 MPa. Lines have been calculated from PHCT model using coefficients given in table 4.

$$\Delta_{AAD} = \frac{1}{n_p} \sum_{i=1}^{n_p} \left| \frac{Y_i^{calc} - Y_i^{exp}}{Y_i^{exp}} \right| \quad (31)$$

For speed of sound, the AAD between calculated and experimental data was of 0.75% for decalin, 0.65% for n -decane, and 0.70% for n -hexadecane. For density, the AAD between experimental and calculated data was of 0.01% for decalin, 0.01% for n -decane, and 0.01% for n -hexadecane. These results are very close to the ones obtained by Nascimento et al. [6] with PFP model using experimental values of molar heat capacity. PHCT model correlated density and speed of sound data with deviations inferior than those of other models reported in literature, like SAFT-VR Mie [32], which modifies the repulsive term of the SAFT-VR [33,34], and needs five molecular parameters to describe a pure non-associating fluid, although such parametrization attempted

to correlate densities, speeds of sound and vapor pressures in a larger temperature and pressure range, including data close to the critical point. However, since this equation of state present lower deviations for density and speed of sound than other models, and also since we have not found applications of SAFT-VR Mie to data analogous to those studied here, it is the possible comparison with literature reported errors and give a basis to conclude about the capability of PHCT to correlate such data. For SAFT-VR Mie model, Lafitte et al. [32] reported for a n -alkane series from n -hexane to n -hexatriacontane AAD's ranging from (2.21 to 2.75)% for speed of sound and (0.24 to 1.17)% for density.

Figure 3 shows experimental and PHCT results for speed of sound data versus mole fraction for the studied mixtures. As one can see, the PHCT model correlated well the qualitative behavior of this property, although it failed to accurately reproduce the

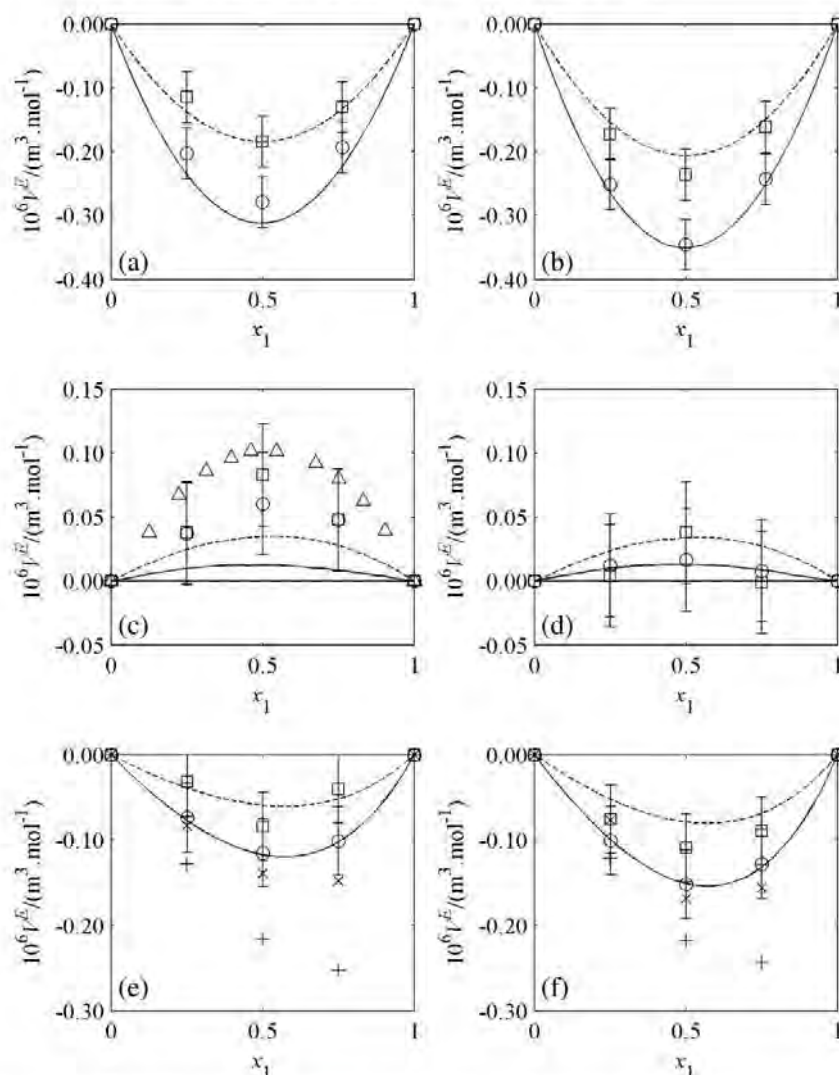


FIGURE 4. Excess volumes, V^E , versus molar fraction, x_1 , at $T = 313.15$ K ((a), (c) and (e)) and $T = 333.15$ K ((b), (d) and (f)) for: (decalin (1) + n -decane (2)), (a) and (b); (decalin (1) + n -hexadecane (2)), (c) and (d); (n -decane (1) + n -hexadecane (2)), (e) and (f); at: \circ , 0.1 MPa; \square , 20 MPa. Δ are data from Letcher and Lucas [8] at $T = 308.15$ K and atmospheric pressure; $+$ were calculated using density data from [30,35,36] at atmospheric pressure; \times were calculated using density data from [30,36,37] at 20 MPa. Lines have been calculated from PHCT model using coefficients given in table 4, at: —, 0.1 MPa; ---, 20 MPa.

speed of sound dependency with temperature and pressure, as already mentioned.

The calculated values for V^E at $T = (313.15$ and $333.15)$ K and $P = (0.1$ and $20)$ MPa from experiments and modeling with PHCT model versus molar fraction over the composition range for {decalin (1) + n -decane (2)}, {decalin (1) + n -hexadecane (2)} and { n -decane (1) + n -hexadecane (2)} are presented in figure 4. As one can see, the PHCT model predicted well V^E for mixtures presenting slightly better results for {decalin (1) + n -decane (2)} and { n -decane (1) + n -hexadecane (2)}, predicting correctly signs, magnitudes, and the qualitative effect of pressure and temperature. For {decalin (1) + n -hexadecane (2)} the model failed to accurately reproduce the effect of temperature, since the experimental V^E decreases with temperature increment from 313.15 K to 333.15 K, while PHCT model does not predict changes in this property.

Results of V^E data for {decalin (1) + n -decane (2)} and { n -decane (1) + n -hexadecane (2)} at $T = (313.15$ and $333.15)$ K were similar to those obtained by Nascimento et al. [6] for {tetralin + n -decane}. The calculated V^E is negative, indicating contraction of the mixture related to free volume differences between molecules. In addition, the expected behavior is observed: higher the temperature and lower the pressure, larger the free volume differences and more negative is V^E . The error bar was plotted considering a 0.95 level of confidence (coverage factor equal to 2). Although not shown here, intermediate temperatures and pressures lead to intermediate excess properties. Density data from [30,35,36] were used to calculate V^E at atmospheric pressure while data from [30,36,37] were used to calculate V^E at 20 MPa. Results at 20 MPa are in good agreement with our data within experimental uncertainty while at atmospheric pressure the literature data shows a deviation from our results, especially at higher n -decane

compositions. It is worthwhile to notice that V^E from literature at atmospheric pressure does not show the symmetrical behavior that would be expected to be observed for this system.

For {decalin (1) + *n*-hexadecane (2)} the results obtained for V^E data at $T = (313.15 \text{ and } 333.15) \text{ K}$ were similar to those obtained by Nascimento et al. [6] for {tetralin + *n*-hexadecane}. As discussed before by Nascimento et al. [6] and Kiyohara and Benson [38], the obtained positive and nearly symmetrical V^E should be a consequence of an unfavorable packing between these asymmetrical molecules indicating that an unfavorable cross intermolecular energy is the dominating effect in the evaluated conditions. Excess volume is less affected by changes in temperature and pressure, but our results are in good agreement with the ones reported by Letcher and Lucas [8] at 308.15 K and atmospheric pressure, indicating that V^E decreases as temperature is increased. It is worthwhile to notice that *n*-hexadecane is denser than *n*-decane, and then {decalin (1) + *n*-hexadecane (2)} presents less free volume, what might explain the lower sensitivity of V^E with respect to temperature and pressure [6].

5. Conclusions

In this paper density at atmospheric pressure and speed of sound at atmospheric and high pressures for pseudo-pure, fixed-composition-mixture of *cis*- and *trans*-decalin, and for pseudo-binary systems {decalin + *n*-decane}, {decalin + *n*-hexadecane} and {*n*-decane + *n*-hexadecane} were experimentally determined. High pressure densities were calculated as pseudo-experimental data. Data are reported at $T = (313.15, 323.15 \text{ and } 333.15) \text{ K}$ and $P = (0.1, 5, 10, 15, 20 \text{ and } 25) \text{ MPa}$. In order to analyze the experimental results, the excess molar volume over the temperature, pressure and composition intervals were calculated. The system presenting the lower free volumes, {decalin + *n*-hexadecane}, exhibited excess properties less sensitive to pressure and temperature.

The Perturbed-Hard-Chain Theory correlated well the density data for pure component and mixtures, but did not show the same success to correlate speed of sound dependency with temperature and pressure, especially for the system more asymmetric in shape, {decalin + *n*-hexadecane}. The model calculated well excess properties, with correct signs, magnitudes, and the qualitative effect of pressure and temperature on these properties. The PHCT model calculated density and speed of sound data with results similar to the ones obtained by Nascimento et al. [6] with PFP model. As opposed to PFP model, the PHCT equation of state reduces to the ideal gas equation, therefore it can be used to correlate phase equilibria and predict molar heat capacities, proving so as being more resourceful than PFP model.

Acknowledgments

The authors thank CAPES and FAPERJ for providing the scholarship to Fábio Nascimento to carry out this research project.

References

- [1] P. Labes, J.L. Daridon, B. Lagourette, H. Saint-Guirons, *Int. J. Thermophys.* 15 (1994) 803–819.
- [2] J.L. Daridon, B. Lagourette, J.F. Gaubert, P. Xans, F. Montel, *Ultrasonics* 34 (1996) 447–449.
- [3] J.L. Daridon, B. Lagourette, P. Labes, *Int. J. Thermophys.* 17 (1996) 851–871.
- [4] J. Lamb, *Physical Acoustics, Principles and Methods*, vol. 2, Academic Press, New York, 1965.
- [5] S.E.A. Hakim, W.J. Comley, *Nature* 208 (1965) 1082–1083.
- [6] F.P. Nascimento, A. Mehl, D.C. Ribas, M.L.L. Paredes, A.L.H. Costa, F.L.P. Pessoa, *J. Chem. Thermodyn.* 81 (2015) 77–88.
- [7] A.A. Silva, R.A. Reis, M.L.L. Paredes, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 2067–2072.
- [8] T.M. Letcher, A. Lucas, *J. Solution Chem.* 10 (1981) 863–870.
- [9] S.L. Oswal, M.M. Maisuria, *J. Mol. Liq.* 100 (2002) 91–112.
- [10] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, New Jersey, 1999.
- [11] M. Geppert, E. Zorebski, A. Leszczynska, *Fluid Phase Equilib.* 233 (2005) 157–169.
- [12] B.A. Bamgbade, Y. Wu, W.A. Burgess, D. Tapriyal, I.K. Gamwo, H.O. Baled, R.M. Enick, M.A. McHugh, *J. Chem. Thermodyn.* 84 (2015) 108–117.
- [13] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244–1260.
- [14] D.Y. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64.
- [15] S. Beret, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 21 (1975) 1123–1132.
- [16] M.D. Donohue, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 24 (1978) 849–860.
- [17] I.C.C. Rocha, R.L. Fialho, J.J. Marques, C. Dariva, F.L.P. Pessoa, *J. Chem. Thermodyn.* 65 (2013) 11–17.
- [18] R.M. Oag, P.J. King, C.J. Mellor, M.W. George, J. Ke, M. Poliakov, V.K. Popov, V.N. Bagratashvili, *J. Supercrit. Fluids* 30 (2004) 259–272.
- [19] R.D. Chirico, M. Frenkel, J.W. Magee, V. Diky, C.D. Muzny, A.F. Kazakov, K. Kroenlein, I. Abdulagatov, G.R. Hardin, W.E. Acree, J.F. Brenneke, P.L. Brown, P. T. Cummings, T.W. de Loos, D.G. Friend, A.R.H. Goodwin, L.D. Hansen, W.M. Haynes, N. Koga, A. Mandeljs, K.N. Marsh, P.M. Mathias, C. McCabe, J.P. O'Connell, A. Pádua, V. Rives, C. Schick, J.P.M. Trusler, S. Vyazovkin, R.D. Weir, J. Wu, *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 2699–2716.
- [20] DIADEM Public v1.2, DIPPR Information and Data Evaluation Manager, 2000.
- [21] J.L. Daridon, A. Lagrabette, B. Lagourette, *J. Chem. Thermodyn.* 30 (1998) 607–623.
- [22] B.K. Kaul, M.D. Donohue, J.M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilib.* 4 (1980) 171–184.
- [23] M.D. Donohue, P. Vimalchand, *Fluid Phase Equilib.* 40 (1988) 185–211.
- [24] N.F. Carnahan, K.E. Starling, *AIChE J.* 18 (1972) 1184–1189.
- [25] B.J. Alder, D.A. Young, M.A. Mark, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 3013–3019.
- [26] J. Gmehling, D.D. Liu, J.M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.* 34 (1979) 951–958.
- [27] J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright, P.E. Wright, *SIAM J. Optim.* 9 (1998) 112–147.
- [28] J.A. Amorim, O. Chiavone-Filho, M.L.L. Paredes, K. Rajagopal, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 613–618.
- [29] A. Et-Tahir, C. Boned, B. Lagourette, P. Xans, *Int. J. Thermophys.* 16 (1995) 1309–1334.
- [30] T.S. Khasanshin, V.S. Samuilov, A.P. Shchemelev, *High Temp.* 48 (2010) 665–672.
- [31] T.S. Khasanshin, V.S. Samuilov, A.P. Shchemelev, *High Temp.* 47 (2009) 527–532.
- [32] T. Lafitte, D. Bessières, M.M. Pineiro, J.L. Daridon, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 024509.
- [33] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P.J. Whitehead, S.J. Mills, G. Jackson, A.N. Burgess, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 4168–4186.
- [34] L.A. Davies, A. Gil-Villegas, G. Jackson, *Int. J. Thermophys.* 19 (1998) 675–686.
- [35] T.S. Banipal, S.K. Garg, J.C. Ahluwalia, *J. Chem. Thermodyn.* 23 (1991) 923–931.
- [36] T.S. Khasanshin, V.S. Samuilov, A.P. Shchemelev, *J. Eng. Phys. Thermophys.* 82 (2009) 149–156.
- [37] R. Quevedo-Nolasco, L.A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, *J. Chem. Thermodyn.* 44 (2012) 133–147.
- [38] O. Kiyohara, G.C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.* 11 (1979) 861–873.

APÊNDICE 3

Artigo científico: “*Speeds of sound and densities of ternary and quaternary mixtures of tetralin, decalin, n-decane, and n-hexadecane: Experiments and thermodynamic modeling with PC-SAFT equation of state*”.

Periódico: “*Journal of Chemical & Engineering Data*”.

Autores: NASCIMENTO F.P.;

PAREDES M.L.L.;

PESSOA F.L.P.

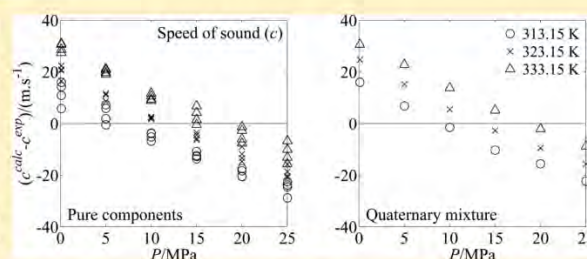
Speeds of Sound and Densities of Ternary and Quaternary Mixtures of Tetralin, Decalin, *n*-Decane, and *n*-Hexadecane: Experiments and Thermodynamic Modeling with PC-SAFT Equation of State

Fábio P. Nascimento,[†] Márcio L. L. Paredes,^{*,†} and Fernando L. P. Pessoa[‡]

[†]Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Campus Maracanã, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, CEP 20550-900, Rio de Janeiro, RJ Brazil

[‡]Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Ilha do Fundão, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Ilha do Fundão, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ Brazil

ABSTRACT: In this work, speeds of sound for ternary and quaternary mixtures composed of tetralin, decalin, *n*-decane, and *n*-hexadecane were experimentally determined at pressures of 0.1, 5, 10, 15, 20, and 25 MPa and temperatures of 313.15, 323.15, and 333.15 K. Additional density data at atmospheric pressure for the same systems were measured experimentally at temperatures of 313.15, 323.15, and 333.15 K. From these results and thermodynamic definitions, densities at high pressures were calculated. The experimental data were correlated with the PC-SAFT equation of state. For pure components and mixtures the PC-SAFT model failed to reproduce the density dependency with temperature, correlating this property with deviations higher than the experimental uncertainty. For speed of sound the model failed to reproduce this property dependency with temperature and pressure. To improve SAFT-like equations of state performance for modeling speed of sound, a better description of the repulsive interactions in the model is needed.



1. INTRODUCTION

In many areas of chemical engineering, like process development and petroleum fraction characterization, the accurate estimates of the density of liquid mixtures are particularly important.¹ To predict the behavior of hydrocarbons streams, the petroleum industry uses different thermodynamic models, based on equations of state and mixing rules.² Modern equations of state are derived in terms of the Helmholtz energy as a function of density, temperature and composition.³ Single-phase thermodynamic properties can be calculated as derivatives of the Helmholtz energy.⁴ The evaluation of improvement in these models depends on the reliability and diversity of the experimental data.⁵ The speed of sound, which can also be considered as a thermodynamic quantity,⁶ due to its close linkage to certain volumetric and isentropic properties of fluids, can be used as supporting information in comparative tests of different equations of state.²

As discussed in previous works, in petroleum research, tetralin is a reference aromatic compound used as a surrogate to naphtha and kerosene fractions,⁷ decalin is a reference naphthenic compound in diesel and kerosene fractions,⁸ while *n*-decane and *n*-hexadecane are linear alkanes used to simulate kerosene and diesel fractions, respectively.^{7,9} Nascimento et al.^{10,11} reported speeds of sound and density data at pressures, *P*, of 0.1, 5, 10, 15, 20, and 25 MPa and temperatures, *T*, of 313.15, 323.15, and 333.15 K for tetralin, decalin (mixture of *cis*- and *trans*-decalin, at a fixed composition, hereafter called only decalin), *n*-decane, and *n*-hexadecane, as well as for the binary

mixtures (tetralin + *n*-decane), (tetralin + *n*-hexadecane), (decalin + *n*-decane), (decalin + *n*-hexadecane), and (*n*-decane + *n*-hexadecane) at different compositions. The experimental results were correlated with Prigogine–Flory–Patterson¹² (PFP) and perturbed-hard-chain theory¹³ (PHCT) equations of state, with the PHCT model presenting better results.

High-pressure density and speed of sound data of ternary mixtures of alkanes, cycloalkanes, and aromatic molecules are scarce in the open literature. Therefore, in the present study, speeds of sound (*c*) for the ternary mixtures (tetralin + decalin + *n*-decane), (tetralin + decalin + *n*-hexadecane), (tetralin + *n*-decane + *n*-hexadecane), and (decalin + *n*-decane + *n*-hexadecane) at equimolar composition and for the quaternary mixture (tetralin + decalin + *n*-decane + *n*-hexadecane) also at equimolar composition, were determined at *P* = 0.1, 5, 10, 15, 20, and 25 MPa and *T* = 313.15, 323.15, and 333.15 K. To conclude the discussion on binary system properties started in our previous works,^{10,11} speeds of sound for binary mixture of (tetralin + decalin) at different compositions were also determined in the same temperature and pressure conditions. Density (*ρ*) measurements for these systems at atmospheric pressure were performed at the same temperatures. From these data and based on thermodynamic definitions, densities at high pressures were calculated in the same temperature interval and

Received: March 18, 2016

Accepted: May 25, 2016

pressure range of the speed of sound measurements. No speed of sound data at high pressure for the systems evaluated in the present study is available in the open literature. Continuing with the equations of state evaluations started in previous works,^{10,11} these densities and speeds of sound data, along with the ones previously reported in Nascimento et al.,^{10,11} were used to estimate the parameters of the studied substances to be used along with perturbed-chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) equation of state.¹⁴

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials. The suppliers and mass fraction purities of the chemicals used in the study are shown in Table 1. All chemicals were used without further purification.

Table 1. Suppliers and Purity of Chemicals Used in the Study

chemical	supplier	purity (mass fraction) ^a	purification
tetralin	Vetec Química Fina	>0.98	no further
decalin isomer mixture	Vetec Química Fina	>0.99 (0.4106 <i>cis</i> and 0.5869 <i>trans</i>)	purification
<i>n</i> -decane	Vetec Química Fina	>0.99	
<i>n</i> -hexadecane	Vetec Química Fina	>0.99	

^aInformed by supplier.

2.2. Speed of Sound and Density Determination. The speed of sound measurements were carried out in a high-pressure apparatus described in Nascimento et al.^{10,11} Speed of sound data were measured using the time-of-flight technique with ultrasonic pulses being generated in a frequency of 4 MHz in intervals of 2 ms. Measurement of the ultrasonic velocity is of interest from a thermodynamic point of view if it coincides perfectly with the speed of sound.⁵ This condition is satisfied in the present study since the systems evaluated in this investigation do not present dispersive effects in the studied frequency domain.¹⁵ As reported by Nascimento et al.,¹⁰ water was used to calibrate the apparatus. The free path between the ultrasonic transducers was measured at 298.15 K, and the time delay in the metal walls was calculated as a function of temperature and pressure to reproduce experimental speed of sound for water. The calibration error was within experimental uncertainty, and so was the deviation of speed of sound of hydrocarbons from literature values obtained with this calibration.¹⁰ This uncertainty is due to the simultaneous fluctuations in controlled temperature, controlled pressure, and to those implicit in the measurement of time-of-flight.

The mixtures were prepared by weighing a desired mass of each pure hydrocarbon using an analytical balance (Mettler Toledo AR2140) with a precision of 10⁻⁷ kg. Density at atmospheric pressure was obtained using an automatic digital densimeter (Anton Paar DMA 4500) calibrated with air and bidistilled water. Detailed information are available in Nascimento et al.^{10,11}

3. CALCULATIONS

3.1. Density at High Pressures. The methodology to calculate density at high pressures from speed of sound data was detailed in previous works.^{10,11} The values of liquid molar heat capacities (C_p) of pure hydrocarbons at atmospheric pressure, required for the calculation of density at high pressures, were taken from literature.¹⁷ The reported average deviation in liquid molar heat capacity is of 0.4% for *cis*-decalin, 0.1% for tetralin, and of 0.2% for *trans*-decalin, *n*-decane, and

n-hexadecane. For hydrocarbons mixtures the ideal solution hypothesis was applied. Therefore, decalin C_p was calculated based on isomer mass fraction (0.411 *cis*- and 0.589 *trans*-decalin, which are the values normalized from data presented in Table 1). The molar heat capacity represents just a small percentage of density; therefore, this consideration does not influence significantly the final value of density.^{10,11} In our calculations, 0.4% of variation in heat capacity impacts calculated density below the calculated uncertainty.

3.2. PC-SAFT Equation of State. The PC-SAFT model developed by Gross and Sadowski¹⁴ is a theory derived from the application of the second-order perturbation theory of Barker and Henderson¹⁸ to a hard-chain reference equation of state developed by Chapman et al.^{19,20} based on Wertheim's²¹⁻²⁴ thermodynamic perturbation theory of first order. The model uses only three molecular parameters to describe a pure non-associating fluid (segment diameter σ , segment energy parameter ϵ/k , and segment number m). With conventional one-fluid mixing rules, the equation of state is applicable to mixtures and has only one binary interaction parameter (k_{ij}).¹⁴ The PHCT model, that will be used for comparison, has the same number of parameters.

The equation of state in terms of residual Helmholtz energy is presented in the following equation:

$$A^R = A^{hc} + A^{disp} \quad (1)$$

where A is the Helmholtz energy and superscripts R, hc, and disp stand for residual, hard-chain reference contribution and dispersion contribution, respectively.

Detailed expressions for the calculation of A^{hc} and A^{disp} were presented by Gross and Sadowski.¹⁴

The compressibility factor (Z) was calculated from its definition:

$$Z = 1 - \frac{V}{RT} \left(\frac{\partial A^R}{\partial V} \right)_{T,x} = \frac{PV}{RT} \quad (2)$$

where x is the mole fraction, V is the molar volume, and R is the universal gas constant.

The connection between equation of state properties and the speed of sound is given by eqs 3 to 6:

$$c = \left[\frac{M}{V} \left(k_T - \frac{V\alpha^2 T}{C_p} \right) \right]^{-0.5} \quad (3)$$

with

$$k_T = \frac{V}{RT} \left[Z - V \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{T,x} \right]^{-1} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{k_T R}{V} \left[Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{V,x} \right] \quad (5)$$

$$C_p = C_p^{ig} - T \left(\frac{\partial^2 A^R}{\partial T^2} \right)_{V,x} + \frac{VT\alpha^2}{k_T} - R \quad (6)$$

where M is the molecular weight and superscript ig stands for ideal gas. The molar isobaric ideal gas heat capacities (C_p^{ig}) of pure hydrocarbons were obtained from literature.¹⁷ Again, decalin isomer mixture was treated as a pseudopure component.

Experimental results of density and speed of sound data for pure components and binary mixtures obtained in Nascimento et al.^{10,11}

and in this work have been used to fit the values of the characteristic parameters for pure components and binary interaction parameters, using the Nelder-Mead Simplex method,²⁵ in order to minimize the following objective function:

$$F_{\text{obj}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_p} \{[(\rho_i^{\text{calc}} - \rho_i^{\text{exp}})/\delta\rho]^2 + [(c_i^{\text{calc}} - c_i^{\text{exp}})/\delta c]^2\}}{2n_p}} \quad (7)$$

where superscript calc stand for calculated, i indicates an experimental point, n_p indicates the number of experimental points, superscript exp stands for experimental, and δ means the combined uncertainty. Initial guesses for these parameters were obtained elsewhere.¹⁴

The estimated pure component parameters and binary interaction parameters obtained in this work were then used to predict the density and speed of sound data for all ternary mixtures as well for the quaternary mixture.

3.3. Excess Molar Volume. As a continuation to the discussion on binary systems properties started in our previous works,^{10,11} excess molar volumes (V^E) of the binary system {tetralin (1) + decalin (2)} were calculated from eqs 8 and 9:

$$V = M/\rho \quad (8)$$

$$V^E = V - \sum_{i=1}^2 x_i V_i \quad (9)$$

where x_i and V_i are the mole fraction and molar volume of component i , respectively.

3.4. Uncertainties. The uncertainties were calculated following the procedure reported in Chirico et al.¹⁶ According to them, sample impurities should be taken into account in the uncertainty calculation. The impurities are arbitrarily supposed to present properties that are 10% away from those of the almost pure component. Therefore, with a 1% impurity level, impurity impairs uncertainty of 0.1% of the property. For example, the relative standard uncertainty for densities of a sample with 99% purity was estimated to be $u_r(\rho) = 0.001$ or 0.1%. For composition (mole fraction) the uncertainty should be at least 1% relative standard uncertainty.

When the effect of these impurities is added to the calculation of the combined uncertainty, the uncertainty in density and speed of sound highly increases, thus making the impurity contribution to be the dominant effect in uncertainties. Furthermore, since we are working with hydrocarbons, it is reasonable to believe that the impurities are mainly isomers of the substance almost pure, and so it should not be expected 10% of difference in the evaluated property, as suggested in Chirico et al.¹⁶ Indeed, the comparison between data obtained with different reagent batches might include in some way the effect of impurities, although the achievement of the best value for the effect of impurity on property uncertainty is not a simple task.

However, experimental results obtained using only one flask of each solvent are not subject to the uncertainties due to impurities. Hence, when comparing the calculated properties with a certain model to these experimental data, the high uncertainties associated with impurities may lead to an incorrect conclusion, making the reader believe that the model correlated a certain property with deviations within the experimental uncertainty, but in fact the proper deviations in this comparison should not consider the effect of impurities. Therefore, in Table A.1 we present both calculated uncertainties: without considering the impurities (u'_c and U'_c for standard and combined

expanded uncertainty, respectively) and taking into account its effect (u_c and U_c for standard and combined expanded uncertainty, respectively, and u_r for relative standard uncertainty). Detailed information on the differences between each type of uncertainty can be found in Chirico et al.¹⁶

4. RESULTS AND DISCUSSION

As discussed in Nascimento et al.,¹¹ the system and procedure for measuring speed of sound reproduced data from the literature for pure n -hexadecane with deviations lower than the expanded uncertainty in the speed of sound ($1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). High-pressure density results were compatible to those of Amorim et al.²⁶ within claimed uncertainties. Detailed results are available in Nascimento et al.¹⁰

The experimental results obtained for systems of interest at atmospheric pressure are presented in Table 2. Table 3 presents experimental results obtained at elevated pressures for speed of sound and density calculated from experimental speed of sound, experimental atmospheric density, and the formal thermodynamic modeling detailed by Nascimento et al.¹⁰

Pure component characteristic parameters for the PC-SAFT equation of state were estimated correlating data reported by Nascimento et al.^{10,11} for tetralin, decalin, n -decane, and n -hexadecane. The correlation of densities with PC-SAFT model led to average deviations from pure component properties of $0.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, which are four times higher than the experimental expanded uncertainty of density (without taking into consideration the contribution of impurity to uncertainty). The range of the deviations is -0.8 to $0.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, caused mostly due to the fact that the model failed to accurately reproduce the density dependency with temperature. For speed of sound the average deviations from pure component properties were $12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, which are 1 order of magnitude greater than the experimental expanded uncertainty for speed of sound (without taking into consideration the contribution of impurity to uncertainty), with a deviation range of -29 to $31 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, caused mostly due to the fact that the model failed to accurately reproduce the speed of sound dependency with temperature and pressure. The fitted values for the characteristic parameters are summarized in Table 4, which also presents a comparison between our fitted pure characteristic parameters and parameters from literature.¹⁴ It becomes clear that our fitted values for σ and ϵ/k are lower than the values presented by Gross and Sadowski¹⁴ for tetralin, n -decane, and n -hexadecane, which were obtained correlating vapor pressure and liquid molar volume data. As of a consequence, our obtained values for m are higher than the values from Gross and Sadowski¹⁴ and closer to the number of carbon atoms in these hydrocarbons. The same conclusion can be achieved when comparing our fitted values for decalin and the fitted values from Miyake et al.²⁷ for *cis*- and *trans*-decalin. Therefore, PC-SAFT is not able to correlate simultaneously density and speed of sound at high pressures with deviations within experimental uncertainty, and also the best parameters for this correlation are away from those that best correlates vapor pressure.

The binary interaction parameters for the PC-SAFT equation of state were estimated correlating data measured in this work for (tetralin + decalin) and from Nascimento et al.^{10,11} for (tetralin + n -decane), (tetralin + n -hexadecane), (decalin + n -decane), (decalin + n -hexadecane), and (n -decane + n -hexadecane). For binary mixtures, the average deviations between calculated and experimental densities was of $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, which are five times higher than the experimental uncertainty of density. The range of the deviations is -1.0 to $1.0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Table 2. Experimental Speed of Sound (c) and Density (ρ) at $T = 313.15, 323.15, \text{ and } 333.15 \text{ K}$ and $P = 0.1 \text{ MPa}$ Obtained in This Work^a

$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$c/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
$x_{\text{Tetralin}} = 0.2505 + x_{\text{Decalin}} = 0.7495$	
$T = 313.15 \text{ K}$	
884.73	1355
$T = 323.15 \text{ K}$	
877.09	1315
$T = 333.15 \text{ K}$	
869.44	1275
$x_{\text{Tetralin}} = 0.5005 + x_{\text{Decalin}} = 0.4995$	
$T = 313.15 \text{ K}$	
905.69	1370
$T = 323.15 \text{ K}$	
897.95	1333
$T = 333.15 \text{ K}$	
890.19	1294
$x_{\text{Tetralin}} = 0.7504 + x_{\text{Decalin}} = 0.2496$	
$T = 313.15 \text{ K}$	
928.39	1389
$T = 323.15 \text{ K}$	
920.54	1351
$T = 333.15 \text{ K}$	
912.68	1312
$x_{\text{Tetralin}} = 0.3237 + x_{\text{Decalin}} = 0.3379 + x_{n\text{-Decane}} = 0.3384$	
$T = 313.15 \text{ K}$	
829.16	1286
$T = 323.15 \text{ K}$	
821.48	1249
$T = 333.15 \text{ K}$	
813.77	1211
$x_{\text{Tetralin}} = 0.3272 + x_{\text{Decalin}} = 0.3359 + x_{n\text{-Hexadecane}} = 0.3369$	
$T = 313.15 \text{ K}$	
831.55	1319
$T = 323.15 \text{ K}$	
824.28	1282
$T = 333.15 \text{ K}$	
817.00	1244
$x_{\text{Tetralin}} = 0.3299 + x_{n\text{-Decane}} = 0.3353 + x_{n\text{-Hexadecane}} = 0.3348$	
$T = 313.15 \text{ K}$	
787.55	1271
$T = 323.15 \text{ K}$	
780.20	1231
$T = 333.15 \text{ K}$	
772.83	1194
$x_{\text{Decalin}} = 0.3240 + x_{n\text{-Decane}} = 0.3392 + x_{n\text{-Hexadecane}} = 0.3368$	
$T = 313.15 \text{ K}$	
771.26	1261
$T = 323.15 \text{ K}$	
764.02	1223
$T = 333.15 \text{ K}$	
756.77	1186
$x_{\text{Tetralin}} = 0.2509 + x_{\text{Decalin}} = 0.2492 + x_{n\text{-Decane}} = 0.2504 + x_{n\text{-Hexadecane}} = 0.2495$	
$T = 313.15 \text{ K}$	
803.77	1283
$T = 323.15 \text{ K}$	
796.41	1245
$T = 333.15 \text{ K}$	
789.02	1210

Table 2. continued

^aStandard uncertainties u and relative standard uncertainty u_r are $u_r(x) = 0.01$, $u(\rho) = 0.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $u(P) = 1 \text{ hPa}$, $u(T) = 0.01 \text{ K}$ for density, $u(T) = 0.1 \text{ K}$ for speed of sound, and the combined expanded uncertainty U_c is $U_c(c) = 2.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (0.95 level of confidence), taking into account the effect of impurity, which is the dominating component of uncertainty.

For speed of sound the average deviations from binary mixture properties were $13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, with a deviation range of -27 to $35 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. The fitted values for the binary interaction parameters are summarized in Table 4. The deviations calculated for pure components and for the binary mixtures were very similar, indicating that the conventional one-fluid mixing rule with only one binary interaction parameter does not introduce systematic errors to the equation of state.

To evaluate the capability of the PC-SAFT model to predict density and speed of sound data of multicomponent mixtures, the estimated pure components and binary interaction parameters were used to calculate density and speed of sound of the ternary mixtures (tetralin + decalin + *n*-decane), (tetralin + decalin + *n*-hexadecane), (tetralin + *n*-decane + *n*-hexadecane), and (decalin + *n*-decane + *n*-hexadecane) as well as of the quaternary mixture (tetralin + decalin + *n*-decane + *n*-hexadecane).

For ternary mixtures, the average deviations between calculated and experimental densities was of $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, which are five times higher than the experimental uncertainty of density. The range of the deviations is -1.0 to $1.0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. For speed of sound the average deviation from ternary mixture properties was $13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, with a deviation range of -23 to $34 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. For the quaternary mixture, the average deviations between calculated and experimental densities was also of $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, with a deviation range of -1.0 to $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. For speed of sound the average deviations from quaternary mixture properties were also of $13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, with a deviation range of -22 to $31 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Since the calculated deviations for the ternary mixtures and for the quaternary mixture are close to the ones obtained for the pure components and for the binary mixture, it becomes clear that, although with deviations, especially for speed of sound, the PC-SAFT model is capable of predicting multicomponent systems properties, based on pure component and binary mixture data, with no deterioration of the model capabilities.

The deviations between calculated density and experimental data from present study and from Nascimento et al.^{10,11} for pure components and mixtures are presented in Figure 1. The error bar was plotted considering the experimental uncertainty $U_c(\rho)$. Comparison with data from other sources has already been done.^{10,11} As one can see, it becomes clear that for density the PC-SAFT model failed to describe accurately this property dependency with temperature. For the intermediate temperature the deviations calculated for this property are close to the experimental uncertainty, especially for pure components. For the temperature of 313.15 K the model systematically calculates densities higher than the experimental data, while for the temperature of 333.15 K it systematically calculates densities lower than the experimental data.

The deviations between calculated speed of sound and experimental data from present study and from Nascimento et al.^{10,11} for pure components and mixtures are presented in Figure 2. The error bar was plotted considering the experimental uncertainty $U_c(c)$. Comparison with data from other

Table 3. Experimental Speed of Sound (c) and Calculated Density (ρ) at $T = 313.15, 323.15,$ and 333.15 K and $P = 5, 10, 15, 20,$ and 25 MPa Obtained in This Work^a

P/MPa	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$c/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
$x_{\text{Tetralin}} = 0.2505 + x_{\text{Decalin}} = 0.7495$		
$T = 313.15$ K		
5	888.0	1380
10	891.2	1404
15	894.3	1426
20	897.3	1448
25	900.2	1470
$T = 323.15$ K		
5	880.5	1339
10	883.9	1364
15	887.2	1388
20	890.3	1412
25	893.3	1434
$T = 333.15$ K		
5	873.1	1302
10	876.6	1327
15	880.0	1352
20	883.3	1376
25	886.5	1399
$x_{\text{Tetralin}} = 0.5005 + x_{\text{Decalin}} = 0.4995$		
$T = 313.15$ K		
5	908.9	1394
10	912.0	1418
15	915.1	1439
20	918.0	1460
25	920.9	1482
$T = 323.15$ K		
5	901.3	1357
10	904.6	1380
15	907.8	1403
20	910.9	1425
25	913.9	1447
$T = 333.15$ K		
5	893.7	1319
10	897.2	1342
15	900.5	1366
20	903.8	1391
25	906.9	1413
$x_{\text{Tetralin}} = 0.7504 + x_{\text{Decalin}} = 0.2496$		
$T = 313.15$ K		
5	931.5	1412
10	934.6	1433
15	937.6	1454
20	940.5	1477
25	943.3	1495
$T = 323.15$ K		
5	923.8	1374
10	927.1	1397
15	930.2	1420
20	933.2	1440
25	936.1	1462
$T = 333.15$ K		
5	916.1	1336
10	919.5	1360
15	922.8	1383
20	926.0	1405
25	929.0	1425
$x_{\text{Tetralin}} = 0.3237 + x_{\text{Decalin}} = 0.3379 + x_{\text{n-Decane}} = 0.3384$		
$T = 313.15$ K		
5	832.7	1314
10	836.2	1340

Table 3. continued

P/MPa	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$c/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
$T = 313.15$ K		
15	839.6	1366
20	842.8	1390
25	845.9	1413
$T = 323.15$ K		
5	825.2	1278
10	828.9	1305
15	832.4	1331
20	835.8	1356
25	839.0	1380
$T = 333.15$ K		
5	817.7	1240
10	821.6	1268
15	825.3	1294
20	828.8	1320
25	832.2	1346
$x_{\text{Tetralin}} = 0.3272 + x_{\text{Decalin}} = 0.3359 + x_{\text{n-Hexadecane}} = 0.3369$		
$T = 313.15$ K		
5	834.9	1347
10	838.2	1372
15	841.3	1397
20	844.3	1421
25	847.2	1441
$T = 323.15$ K		
5	827.8	1309
10	831.2	1335
15	834.5	1361
20	837.7	1385
25	840.8	1408
$T = 333.15$ K		
5	820.7	1272
10	824.3	1299
15	827.8	1326
20	831.1	1351
25	834.3	1375
$x_{\text{Tetralin}} = 0.3299 + x_{\text{n-Decane}} = 0.3353 + x_{\text{n-Hexadecane}} = 0.3348$		
$T = 313.15$ K		
5	791.1	1300
10	794.6	1328
15	797.9	1353
20	801.2	1378
25	804.2	1401
$T = 323.15$ K		
5	784.0	1261
10	787.7	1290
15	791.2	1317
20	794.5	1343
25	797.8	1368
$T = 333.15$ K		
5	776.8	1224
10	780.7	1254
15	784.4	1282
20	787.9	1309
25	791.3	1334
$x_{\text{Decalin}} = 0.3240 + x_{\text{n-Decane}} = 0.3392 + x_{\text{n-Hexadecane}} = 0.3368$		
$T = 313.15$ K		
5	774.9	1291
10	778.4	1320
15	781.8	1346
20	785.0	1371
25	788.1	1395
$T = 323.15$ K		
5	767.9	1254
10	771.6	1283

Table 3. continued

P/MPa	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$c/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
	$T = 323.15 \text{ K}$	
15	775.1	1311
20	778.5	1337
25	781.8	1364
	$T = 333.15 \text{ K}$	
5	767.9	1254
10	771.6	1283
15	775.1	1311
20	778.5	1337
25	781.8	1364
$x_{\text{Tetralin}} = 0.2509 + x_{\text{Decalin}} = 0.2492 + x_{n\text{-Decane}} = 0.2504 + x_{n\text{-Hexadecane}} = 0.2495$		
	$T = 313.15 \text{ K}$	
5	807.3	1311
10	810.7	1338
15	814.0	1365
20	817.2	1388
25	820.2	1412
	$T = 323.15 \text{ K}$	
5	800.1	1274
10	803.8	1303
15	807.2	1330
20	810.5	1355
25	813.7	1379
	$T = 333.15 \text{ K}$	
5	793.0	1238
10	796.8	1267
15	800.4	1295
20	803.9	1321
25	807.2	1346

^aStandard uncertainties u and relative standard uncertainty u_r are $u_r(x) = 0.01$, $u(P) = 0.005 \text{ MPa}$, $u(T) = 0.1 \text{ K}$, and the combined expanded uncertainties U_c are $U_c(\rho) = 1.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $U_c(c) = 2.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (0.95 level of confidence), taking into account the effect of impurity, which is the dominating component of uncertainty.

sources has already been done.^{10,11} As can be seen, it becomes clear that for speed of sound the PC-SAFT model failed to describe accurately this property dependency with temperature and pressure. It is noteworthy that for lower pressures the model systematically calculates speeds of sound higher than the experimental data, while for high pressures the calculated values are lower than the experimental data, which indicates that the PC-SAFT model fails to describe derivative properties such as the speed of sound.

As already mentioned, the average deviations calculated for pure components and binary mixtures with PC-SAFT model were of $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ for density and $13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ for speed of sound. These results are higher than the deviations obtained by Nascimento et al.¹¹ with PHCT model, which were of $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ for density and $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ for speed of sound (detailed results are presented in Table 5). This could be due to the fact that PC-SAFT is a model based on hard-spheres tangentially connected. This consideration gives the model a high excluded volume, implicating in a high compressibility factor value for the repulsive term of the equation of state. Although the PHCT model was not conceived as a molecular structural model, it can be imagined as a model of hard convex body or fused hard-spheres, which lowers the equation of state excluded volume and compressibility factor value for the repulsive term of the model. According to Laffite et al.,²⁸ the key factor to improve SAFT^{19,20} model performance for modeling derivative properties, such as the speed of sound, is to improve the model description of

Table 4. PC-SAFT Parameters from Literature and from This Work: Characteristic Parameters (σ , ϵ/k , m) for Pure Hydrocarbons and Binary Interaction Parameters (k_{ij}) for {Tetralin + Decalin}, {Tetralin + *n*-decane}, {Tetralin + *n*-Hexadecane}, {Decalin + *n*-Decane}, {Decalin + *n*-Hexadecane}, and {*n*-Decane + *n*-Hexadecane}

PC-SAFT characteristic parameter	value	
	this work	from literature ^{14,11}
	Tetralin	
σ	3.2079 Å	3.8750 Å
ϵ/k	272.09 K	325.07 K
m	5.8012	3.3131
	Decalin	
σ	3.2443 Å	
ϵ/k	251.97 K	
m	6.3503	
	<i>n</i> -Decane	
σ	3.1850 Å	3.8384 Å
ϵ/k	205.27 K	243.87 K
m	7.9366	4.6627
	<i>n</i> -Hexadecane	
σ	3.1808 Å	3.9552 Å
ϵ/k	214.62 K	254.70 K
m	12.3720	6.6485
	Tetralin + Decalin	
k_{ij}	0.0049	
	Tetralin + <i>n</i> -Decane	
k_{ij}	0.0187	
	Tetralin + <i>n</i> -Hexadecane	
k_{ij}	0.0136	
	Decalin + <i>n</i> -Decane	
k_{ij}	0.0067	
	Decalin + <i>n</i> -Hexadecane	
k_{ij}	0.0050	
	<i>n</i> -Decane + <i>n</i> -Hexadecane	
k_{ij}	0.0017	

^aObtained correlating vapor pressure and liquid molar volume data.

repulsion interactions, which was achieved in the SAFT-VR Mie^{28,29} model by the use of a variable repulsive term in the intermolecular potential. The capability of the SAFT-VR Mie model to correlate, simultaneously, liquid density and speed of sound data in the pressure and temperature range domain of the reported experimental data here, will be evaluated in a future work.

To evaluate the need of adjustable binary interaction parameters to describe density and speed of sound data for mixtures, these two properties were also calculated for all mixtures evaluated here and in Nascimento et al.^{10,11} considering the full set of binary interaction parameters as being zero in the PC-SAFT model; i.e., the calculation of binary properties was carried out in a predictive way, with no mixture estimated parameter. The detailed results are presented in Table 6. Results show an increase on the deviation between predicted and experimental data in comparison with deviations from correlations, especially for density. The only mixture in which the obtained results with $k_{ij} = 0$ were close to the ones obtained with its fitted value was for the binary mixture (*n*-decane + *n*-hexadecane). For this binary mixture the average deviation for density, considering $k_{ij} = 0$, was of $0.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ with a deviation range of -0.5 to $1.0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. For speed of sound the average deviation was of $13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ with a deviation range of -25 to $33 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

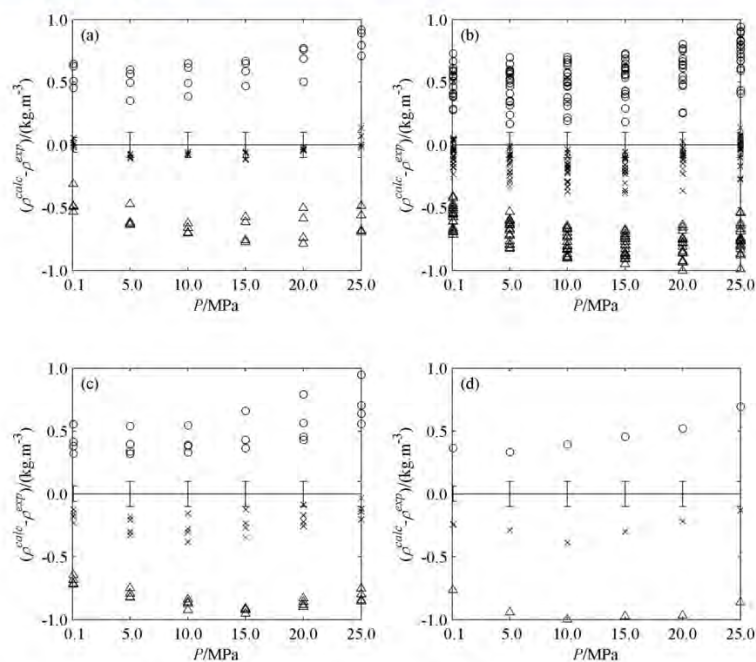


Figure 1. Deviation between calculated density with PC-SAFT model (ρ^{calc}) and experimental data (ρ^{exp}) at { \circ , 313.15 K; \times , 323.15 K; \triangle , 333.15 K} for: (a) pure components {tetralin,¹⁰ decalin,¹¹ *n*-decane,¹⁰ *n*-hexadecane¹⁰}; (b) binary mixtures {(tetralin + decalin), (tetralin + *n*-decane),¹⁰ (tetralin + *n*-hexadecane),¹⁰ (decalin + *n*-decane),¹¹ (decalin + *n*-hexadecane),¹¹ (*n*-decane + *n*-hexadecane)¹¹}; (c) ternary mixtures {(tetralin + decalin + *n*-decane), (tetralin + decalin + *n*-hexadecane), (tetralin + *n*-decane + *n*-hexadecane), (decalin + *n*-decane + *n*-hexadecane)}; (d) quaternary mixture {(tetralin + decalin + *n*-decane + *n*-hexadecane)}. The error bar was plotted considering the experimental uncertainty $U_c(\rho)$.

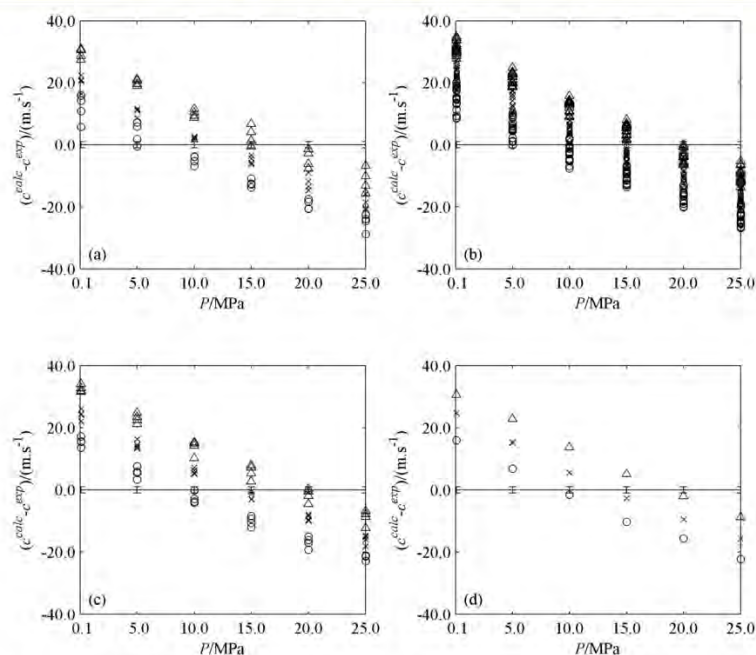


Figure 2. Deviation between calculated speed of sound with PC-SAFT model (c^{calc}) and experimental data (c^{exp}) at { \circ , 313.15 K; \times , 323.15 K; \triangle , 333.15 K} for: (a) pure components {tetralin,¹⁰ decalin,¹¹ *n*-decane,¹⁰ *n*-hexadecane¹⁰}; (b) binary mixtures {(tetralin + decalin), (tetralin + *n*-decane),¹⁰ (tetralin + *n*-hexadecane),¹⁰ (decalin + *n*-decane),¹¹ (decalin + *n*-hexadecane),¹¹ (*n*-decane + *n*-hexadecane)¹¹}; (c) ternary mixtures {(tetralin + decalin + *n*-decane), (tetralin + decalin + *n*-hexadecane), (tetralin + *n*-decane + *n*-hexadecane), (decalin + *n*-decane + *n*-hexadecane)}; (d) quaternary mixture {(tetralin + decalin + *n*-decane + *n*-hexadecane)}. The error bar was plotted considering the experimental uncertainty $U_c(c)$.

These results are very close to the ones obtained for pure components, which can be explained by the similarities between

these two molecules, since they are both linear alkanes differing only in chain length. Based on these results, it is easy to conclude

Table 5. Deviations between Model Calculations (Considering Fitted Characteristic Parameters and k_{ij} Value from Table 4 and from ref 11) and Experimental Data for Some Pure Components and Binary Mixtures

	$(\rho^{\text{calc}} - \rho^{\text{exp}})/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$				$(c^{\text{calc}} - c^{\text{exp}})/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$			
	PC-SAFT		PHCT ¹¹		PC-SAFT		PHCT ¹¹	
	average deviation	deviation range	average deviation	deviation range	average deviation	deviation range	average deviation	deviation range
decalin ¹¹	0.5	-0.8 to 0.9	0.1	-0.4 to 0.2	13	-29 to 31	10	-22 to 25
<i>n</i> -decane ¹⁰	0.4	-0.6 to 0.7	0.1	-0.2 to 0.2	14	-24 to 31	8	-17 to 19
<i>n</i> -hexadecane ¹⁰	0.4	-0.7 to 0.8	0.1	-0.4 to 0.2	13	-25 to 29	10	-19 to 22
decalin + <i>n</i> -decane ¹¹	0.5	-0.9 to 0.7	0.1	-0.3 to 0.3	13	-24 to 35	11	-13 to 35
decalin + <i>n</i> -hexadecane ¹¹	0.5	-0.9 to 0.9	0.1	-0.4 to 0.3	13	-26 to 34	11	-17 to 32
<i>n</i> -decane + <i>n</i> -hexadecane ¹¹	0.4	-0.7 to 0.8	0.1	-0.3 to 0.2	13	-26 to 32	9	-17 to 27

^aPHCT model detailed in Nascimento et al.¹¹

Table 6. Deviations between Calculated Mixture Properties with PC-SAFT Model (Considering $k_{ij} = 0$ and the Fitted k_{ij} Value from Table 4) and Experimental Data

	$(\rho^{\text{calc}} - \rho^{\text{exp}})/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$				$(c^{\text{calc}} - c^{\text{exp}})/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$			
	$k_{ij} = 0$		fitted k_{ij}		$k_{ij} = 0$		fitted k_{ij}	
	average deviation	deviation range	average deviation	deviation range	average deviation	deviation range	average deviation	deviation range
binary mixtures ^a	1.2	-0.5 to 3.7	0.5	-1.0 to 1.0	14	-25 to 48	13	-27 to 35
ternary mixtures	1.6	-0.1 to 2.9	0.5	-1.0 to 1.0	15	-19 to 44	13	-23 to 34
quaternary mixture	1.7	1.0 to 2.5	0.5	-1.0 to 0.7	15	-15 to 39	13	-22 to 31

^aBinary mixtures from this work and from Nascimento et al.^{10,11}

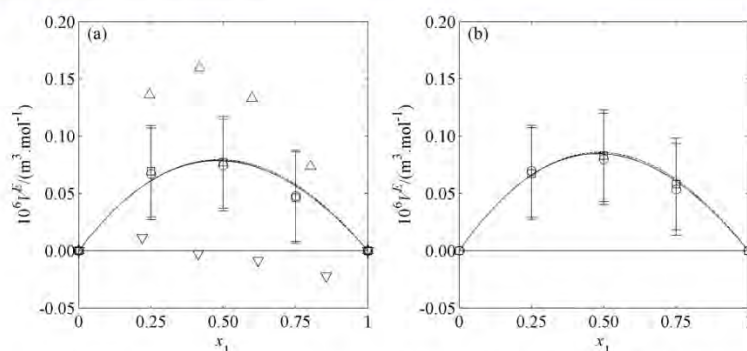


Figure 3. Excess molar volume (V^E) versus molar fraction (x_1) at $T = 313.15$ K (a) and $T = 333.15$ K (b) for {tetralin (1) + decalin (2)} at: \circ , 0.1 MPa; \square , 20 MPa. Other symbols were calculated with data extracted from density deviation plots reported by Bird and Daly³⁰ at 308.15 K and atmospheric pressure for: \triangle , {tetralin (1) + *cis*-decalin (2)}; ∇ , {tetralin (1) + *trans*-decalin (2)}. Lines have been calculated with PC-SAFT model using coefficients given in Table 4 at: —, 0.1 MPa; - - -, 20 MPa. Error bar was plotted considering the experimental uncertainty $U_c(V^E)$.

that, when using PC-SAFT model to describe complexes multi-component mixtures properties, information about the binary mixtures are needed in order to obtain multicomponent mixtures results compatible with pure components deviations. However, for components very similar in shape and hydrocarbon type, the binary interaction parameter might be equal to zero.

Excess molar volumes for the binary system {tetralin (1) + decalin (2)} were also calculated considering the fitted k_{ij} value from Table 4. The obtained results for V^E at $T = 313.15$ and 333.15 K and $P = 0.1$ and 20 MPa from experiments and modeling with PC-SAFT equation of state versus molar fraction over the composition range are presented in Figure 3. As can be seen, the PC-SAFT model calculated well this property. The model calculated correctly signs, magnitudes, and the qualitative effect of pressure and temperature, even though the experimental V^E are not influenced by temperature and

pressure within experimental uncertainty, but the model predicts a slight change of this property.

The calculated values for V^E using data obtained in this work are in good agreement with the ones calculated with data extracted from density deviation plots reported by Bird and Daly³⁰ at 308.15 K and atmospheric pressure for {tetralin (1) + *cis*-decalin (2)} and {tetralin (1) + *trans*-decalin (2)}. The V^E data for {tetralin (1) + *trans*-decalin (2)} is close to zero, indicating and ideal solution behavior, which can be explained by the similarities between the molecular structures of tetralin and *trans*-decalin. The molecular structure of *trans*-decalin is relatively symmetric and rigid compared to *cis*-decalin, which is a twisted and less symmetrical molecule, but more flexible, as it can flip.³¹ Therefore, for {tetralin (1) + *cis*-decalin (2)} the ideal solution behavior is not expected to work, which explains the calculated positive nearly symmetrical excess molar volume. As expected, our calculate V^E results are between the values

calculated with data from Bird and Daly,³⁰ which would be due to the fact that the decalin used in the present study is a mixture of *cis*- and *trans*-isomers, as already mentioned in Table 1.

5. CONCLUSIONS

In this paper density at atmospheric pressure and speed of sound at atmospheric and high pressures were experimentally determined for the binary mixture (tetralin + decalin) at different compositions, for the ternary mixtures (tetralin + decalin + *n*-decane), (tetralin + decalin + *n*-hexadecane), (tetralin + *n*-decane + *n*-hexadecane), and (decalin + *n*-decane + *n*-hexadecane) at equimolar composition and for the quaternary mixture (tetralin + decalin + *n*-decane + *n*-hexadecane) also at equimolar composition. High pressure densities were calculated as pseudoexperimental data. Data are reported at $T = 313.15, 323.15, \text{ and } 333.15 \text{ K}$ and $P = 0.1, 5, 10, 15, 20, \text{ and } 25 \text{ MPa}$. The excess molar volumes over the temperature, pressure, and composition intervals of the binary mixture (tetralin + decalin) were calculated, exhibiting positive values which can be explained by the differences between the molecular structures of tetralin and pseudopure decalin (mixture of *cis*- and *trans*-decalin at a fixed composition).

The PC-SAFT model correlated density and speed of sound data for pure components and mixtures with deviations higher than the experimental uncertainty for these properties. The model failed to accurately reproduce the density dependency with temperature. For speed of sound the model failed to describe this property dependency with temperature and pressure. The PC-SAFT model calculated density and speed of sound data with deviations higher than the ones obtained by Nascimento et al.¹¹ with PHCT model. According to Laffite et al.,²⁸ to improve SAFT-like equations of state performance for modeling speed of sound, a better description of repulsion interactions in the model is needed, like the use of a variable repulsive term in the intermolecular potential.

APPENDIX A

Calculated Uncertainties

The calculated uncertainties are presented in Table A.1.

Table A.1. Calculated Uncertainties: Without Considering the Impurities (u'_c and U'_c for Standard and Combined Expanded Uncertainty, Respectively) and Taking into Account Its Effect (u_c and U_c for Standard and Combined Expanded Uncertainty, Respectively, and u_r for Relative Standard Uncertainty)^a

		u'_c	U'_c	u_r	u_c	U_c
$P = 0.1 \text{ MPa}$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	0.03			0.8	
	$c/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$		1			2.4
	P/hPa	1			1	
	T/K (for ρ)	0.01			0.01	
	T/K (for c)	0.1			0.1	
	x	2×10^{-4}			0.01	
	$V^E/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$			4×10^{-8}		
$P \neq 0.1 \text{ MPa}$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$		0.1			1.6
	$c/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$		1			2.4
	P/MPa	0.005			0.005	
	T/K	0.1			0.1	
	x	2×10^{-4}			0.01	
	$V^E/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$			4×10^{-8}		

^aAll uncertainties are reported considering a coverage factor of 2. Detailed information on the differences between each type of uncertainty can be found in Chirico et al.¹⁶

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: paredes@uerj.br. Tel.: +55 21 2334-0563. Fax: +55 21 2334-0159.

Funding

The authors thank FAPERJ and CAPES for providing the scholarship to Fábio Nascimento carry out this research project and the financial support from CNPq.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

REFERENCES

- (1) Riazi, M. R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*; ASTM: Philadelphia, 2005.
- (2) Daridon, J. L.; Lagourette, B.; Gaubert, J. F.; Xans, P.; Montel, F. Ultrasonic Velocity in a Hyperbaric Reservoir Fluid. *Ultrasonics* **1996**, *34*, 447–449.
- (3) Span, R. *Multiparameter Equations of State - An Accurate Source of Thermodynamic Property Data*; Springer: Berlin, 2000.
- (4) Gedanz, H.; Davila, M. J.; Lemmon, E. W. Speed of Sound Measurements and a Fundamental Equation of State for Cyclopentane. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 1331–1337.
- (5) Daridon, J. L.; Lagourette, B.; Labes, P. Compressibilities of Ternary Mixtures $\text{C}_1\text{-nC}_{16}\text{-CO}_2$ Under Pressure from Ultrasonic Measurements of Sound Speed. *Int. J. Thermophys.* **1996**, *17*, 851–871.
- (6) Labes, P.; Daridon, J. L.; Lagourette, B.; Saint-Guirons, H. Measurement and Prediction of Ultrasonic Speed Under High Pressure in Natural Gases. *Int. J. Thermophys.* **1994**, *15*, 803–819.
- (7) Paredes, M. L. L.; Reis, R. A.; Silva, A. A.; Santos, R. N. G.; Santos, G. J. Densities, Sound Velocities, and Refractive Indexes of Tetralin + *n*-Hexadecane at (293.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15, and 343.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 4076–4082.
- (8) Silva, A. A.; Reis, R. A.; Paredes, M. L. L. Density and Viscosity of Decalin, Cyclohexane, and Toluene Binary Mixtures at (283.15, 293.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2067–2072.
- (9) Paredes, M. L. L.; Reis, R. A.; Silva, A. A.; Santos, R. N. G.; Santos, G. J.; Ribeiro, M. H. A.; Ximango, P. B. Densities, Sound Velocities, and Refractive Indexes of (Tetralin + *n*-Decane) and Thermodynamic Modeling by Prigogine-Flory-Patterson Model. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *45*, 35–42.
- (10) Nascimento, F. P.; Mehl, A.; Ribas, D. C.; Paredes, M. L. L.; Costa, A. L. H.; Pessoa, F. L. P. Experimental High Pressure Speed of

Sound and Density of (Tetralin + *n*-Decane) and (Tetralin + *n*-Hexadecane) Systems and Thermodynamic Modeling. *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, *81*, 77–88.

(11) Nascimento, F. P.; Paredes, M. L. L.; Mehl, A.; Lucena, R. S.; Costa, A. L. H.; Pessoa, F. L. P. High Pressure Speed of Sound and Density of (Decalin + *n*-Decane), (Decalin + *n*-Hexadecane) and (*n*-Decane + *n*-Hexadecane) Systems and Thermodynamic Modeling with PHCT Equation of State. *J. Chem. Thermodyn.* **2016**, *95*, 124–135.

(12) Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; de Azevedo, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*; Prentice Hall: New York, 1986.

(13) Donohue, M. D.; Prausnitz, J. M. Perturbed Hard Chain Theory for Fluid Mixtures: Thermodynamic Properties for Mixtures in Natural Gas and Petroleum Technology. *AIChE J.* **1978**, *24*, 849–860.

(14) Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1244–1260.

(15) Lamb, J. *Physical Acoustics: Principles and Methods, Vol. 2, Part A, Properties of Gases, Liquids, and Solutions*; Academic Press: New York, 1965.

(16) Chirico, R. D.; Frenkel, M.; Magee, J. W.; Diky, V.; Muzny, C. D.; Kazakov, A. F.; Kroenlein, K.; Abdulagatov, I.; Hardin, G. R.; Acree, W. E.; et al. Improvement of Quality in Publication of Experimental Thermophysical Property Data: Challenges, Assessment Tools, Global Implementation, and Online Support. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, *58*, 2699–2716.

(17) Rowley, J. R.; Wilding, W. V.; Oscarson, J. L.; Rowley, R. L. *DIADeM Public Version 1.2, DIPPR® Information And Data Evaluation Manager*; BYU-TPL; Brigham Young University, Provo, UT, 2000.

(18) Barker, J. A.; Henderson, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4714–4721.

(19) Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E. Phase Equilibria of Associating Fluids. Chain Molecules with Multiple Bonding Sites. *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 1057–1079.

(20) Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 1709–1721.

(21) Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics. *J. Stat. Phys.* **1984**, *35*, 19–34.

(22) Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations. *J. Stat. Phys.* **1984**, *35*, 35–47.

(23) Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Forces. *J. Stat. Phys.* **1986**, *42*, 459–476.

(24) Wertheim, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. IV. Equilibrium Polymerization. *J. Stat. Phys.* **1986**, *42*, 477–492.

(25) Lagarias, J. C.; Reeds, J. A.; Wright, M. H.; Wright, P. E. Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions. *SIAM J. Optimiz.* **1998**, *9*, 112–147.

(26) Amorim, J. A.; Chiavone-Filho, O.; Paredes, M. L. L.; Rajagopal, K. High-Pressure Density Measurements for the Binary System Cyclohexane + *n*-Hexadecane in the Temperature Range of (318.15 to 413.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 613–618.

(27) Miyake, Y.; Baylaucq, A.; Zéberg-Mikkelsen, C. K.; Galliéro, G.; Ushiki, H.; Boned, C. Stereoisomeric Effects on Volumetric Properties Under Pressure for The System *cis*- + *trans*-Decalin. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *252*, 79–87.

(28) Lafitte, T.; Bessieres, D.; Piñeiro, M. M.; Daridon, J. L. Simultaneous Estimation of Phase Behavior and Second-Derivative Properties Using The Statistical Associating Fluid Theory with Variable Range Approach. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 024509.

(29) Lafitte, T.; Apostolou, A.; Avendaño, C.; Galindo, A.; Adjiman, C. S.; Müller, E. A.; Jackson, G. Accurate Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules Formed from Mie Segments. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 154504.

(30) Bird, L. H.; Daly, E. F. Viscosity in Some Binary Liquid Mixtures. *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 588–592.

(31) Zéberg-Mikkelsen, C. K.; Baylaucq, A.; Barrouhou, M.; Boned, C. The Effect of Stereoisomerism on Dynamic Viscosity: A study of *cis*-Decalin and *trans*-Decalin versus Pressure and Temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1547–1551.

APÊNDICE 4

Trabalho completo: “*Modelagem termodinâmica da velocidade do som e da massa específica dos hidrocarbonetos n-decano, tetralina e n-hexadecano*”.

Evento: “*VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBTermo), Aracaju – SE, Novembro de 2015*”.

Autores: NASCIMENTO F.P.;
 PAREDES M.L.L.;
 PESSOA F.L.P.



VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE
TERMODINÂMICA APLICADA
16 A 20 DE NOVEMBRO DE 2015
ARACAJU - SE

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DA VELOCIDADE DO SOM E DA
MASSA ESPECÍFICA DOS HIDROCARBONETOS N-DECANO,
TETRALINA E N-HEXADECANO**

Fábio P. Nascimento¹, Márcio L. L. Paredes¹, Fernando L. P. Pessoa²

¹Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier 524, 20550-900, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

²Escola de Química, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos 149, 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

A indústria de óleo e gás utiliza diferentes modelos termodinâmicos, baseados em equações de estado e regras de mistura, para prever o comportamento de correntes de hidrocarbonetos. Em pesquisas no setor de óleo e gás, tetralina, n-decano e n-hexadecano podem ser utilizados para representar frações de nafta, querosene e diesel. No presente estudo foi avaliada a capacidade de cinco equações de estado diferentes (PFP, PHCT, SAFT, PC-SAFT e SAFT-VR Mie) em correlacionar dados de massa específica e velocidade do som dos hidrocarbonetos tetralina, n-decano e n-hexadecano. Dentro da faixa de pressão e temperatura avaliada, as equações de estado SAFT e PC-SAFT não conseguiram correlacionar os dados experimentais de velocidade do som e massa específica com desvios compatíveis com a incerteza experimental dos dados. Os modelos PFP e PHCT representaram os dados experimentais de massa específica com desvios compatíveis com a incerteza experimental; já para a velocidade do som, os desvios obtidos foram próximos aos encontrados com as equações SAFT e PC-SAFT. A equação de estado SAFT-VR Mie apresentou os melhores resultados, correlacionando os dados de massa específica e velocidade do som, com desvios compatíveis com a incerteza experimental destas propriedades. A partir dos parâmetros característicos encontrados, foi avaliada a capacidade dos modelos em prever a pressão de saturação dos hidrocarbonetos. Novamente, a equação SAFT-VR Mie apresentou os melhores resultados, representando satisfatoriamente essa propriedade.

Palavras-chave: velocidade do som, massa específica, alta pressão, equação de estado.

Introdução

Com o intuito de prever o comportamento de correntes de hidrocarbonetos, a indústria de óleo e gás utiliza diferentes modelos termodinâmicos, baseados em equações de estado e regras de mistura. O desenvolvimento e a modificação destes modelos dependem da qualidade e diversidade de dados experimentais. Geralmente os modelos são selecionados a partir de um comparativo entre dados experimentais e calculados de equilíbrio de fases e massa específica ao longo de uma ampla faixa de temperatura (T), pressão (P) e composição. Entretanto, a parametrização usual destes modelos pode levar à predição equivocada de outras propriedades. A velocidade do som, que também pode ser considerada uma propriedade termodinâmica, devido à sua ligação direta com massa específica e compressibilidade

isentrópica, pode ser utilizada como informação suplementar em testes comparativos entre diferentes modelos (Labes et al., 1994; Daridon et al., 1996a, 1996b).

Em pesquisas no setor de óleo e gás, tetralina (molécula aromática), n-decano e n-hexadecano (alcanos lineares) podem ser utilizados para representar frações de nafta, querosene e diesel, respectivamente. Estas moléculas apresentam diferenças em forma, natureza química e comprimento de cadeia, o que afeta as propriedades físicas destes hidrocarbonetos (Nascimento et al., 2015).

Em Nascimento et al. (2015), os autores mediram experimentalmente a velocidade do som (c) e massa específica (ρ) nas temperaturas de (313, 323 e 333) K e pressões de (0,1; 5; 10; 15; 20 e 25) MPa dos hidrocarbonetos tetralina, n-decano e n-hexadecano puros. No presente estudo os resultados reportados por Nascimento et al. (2015) foram correlacionados com cinco equações de estado diferentes: PFP (Prausnitz et al., 1999), PHCT (Donohue e Prausnitz, 1978), SAFT (Chapman et al., 1990), PC-SAFT (Gross e Sadowski, 2001) e SAFT-VR Mie (Lafitte et al., 2013) visando:

- avaliar a capacidade correlativa dos modelos citados para descrever massa específica e velocidade do som de hidrocarbonetos puros em altas pressões e diferentes temperaturas;
- avaliar a capacidade preditiva dos modelos ao calcular pressão de saturação utilizando os parâmetros obtidos a partir da correlação anterior.

Metodologia

Fundamentos Teóricos

As equações de estado PFP e PHCT podem ser deduzidas a partir da função de partição generalizada de van der Waals, Q (equação (1)):

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{V^t}{\Lambda^3} \right)^N (q_{rep})^N (q_{atr})^N (q_{r,v})^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V^t}{\Lambda^3} \right)^N (q_{rep})^N (q_{atr})^N (q_{int})^N \left(\frac{V_f^t}{\Lambda^3 \text{ ou } V^t} \right)^{N(c-1)} \quad (1)$$

sendo N o número total de moléculas, V^t o volume total, Λ o comprimento de onda de Broglie, q indica uma contribuição para Q ; f , rep , atr , int e r,v indicam respectivamente livre, repulsivo, atrativo, intracadeia e rotacional/vibracional, c é um parâmetro proporcional ao número de graus de liberdade externos da cadeia (igual a 1 para esferas e maior que 1 para cadeias) e no último termo da equação (1) PFP usa Λ^3 e PHCT usa V^t . O modelo PFP (Prausnitz et al., 1999) é amplamente utilizado em pesquisas teóricas para prever propriedades termodinâmicas de líquidos; porém, devido à escolha por Λ^3 , este modelo não consegue recuperar a equação de estado do gás ideal, falhando, assim, em prever o comportamento de fases gasosas. A equação PHCT (Donohue e Prausnitz, 1978) surge então como uma solução para este problema, uma vez que o termo V^t faz com que este modelo recupere a equação de estado do gás ideal. Segundo Donohue e Prausnitz (1978), para fases condensadas o modelo PHCT é essencialmente idêntico à equação PFP. As equações PFP e PHCT necessitam de três parâmetros característicos para representar o comportamento de fluidos puros, relativos ao tamanho, volume e energia de interação da molécula.

A equação de estado SAFT (Chapman et al., 1990) e suas modificações foram desenvolvidas a partir da teoria da polimerização termodinâmica de Wertheim (1984), e incorpora a influência do tamanho (e da forma) da molécula através de um termo de cadeias de esferas tangentes, em conjunto com os termos de dispersão e associação intermolecular. Para moléculas não associativas, como os compostos avaliados no presente estudo, a equação de estado SAFT, e suas modificações, podem ser definidas em termos da energia de Helmholtz

residual, A^R (equação (2)), como sendo uma soma das contribuições do monômero (A^{MON}) e da conexão (A^{CON}).

$$A^R = A^{MON} + A^{CON} \quad (2)$$

A contribuição do monômero na energia de Helmholtz é calculada como sendo a soma das contribuições da esfera, A^{ESF} , e da atração, A^{ATR} (equação (3)):

$$A^{MON} = A^{ESF} + A^{ATR} \quad (3)$$

Para a equação de estado SAFT, Chapman et al. (1990) optaram por representar o termo A^{ESF} por esferas rígidas. Os autores então conectaram esferas rígidas utilizando a teoria de Wertheim (1984), representada pelo termo A^{CON} na equação (2), para obter cadeias rígidas. As cadeias atrativas foram obtidas por meio da adição de efeitos atrativos “*a posteriori*” utilizando a teoria da perturbação de Barker e Henderson (1967) para esferas atrativas, representada pelo termo A^{ATR} na equação (3). Estas premissas fazem com que o modelo necessite de três parâmetros característicos para representar o comportamento de fluidos puros não associativos.

Gross e Sadowski (2001) seguiram uma abordagem semelhante à de Chapman et al. (1990) no desenvolvimento da equação PC-SAFT. Os autores representaram o termo A^{ESF} por esferas rígidas, que foram então conectadas utilizando a teoria de Wertheim (1984), obtendo-se então cadeias rígidas. As cadeias atrativas foram obtidas por meio da adição de efeitos atrativos “*a posteriori*” utilizando a teoria da perturbação de Barker e Henderson (1967), porém considerando cadeias atrativas. Da mesma forma que o modelo SAFT, a equação de estado PC-SAFT também necessita de três parâmetros característicos para representar o comportamento de fluidos puros não associativos.

Lafitte et al. (2013) seguiram caminho diferente no desenvolvimento da equação SAFT-VR Mie. Os efeitos atrativos foram então adicionados “*a priori*” utilizando a teoria da perturbação de Barker e Henderson (1967) obtendo-se então esferas atrativas. As cadeias atrativas foram obtidas conectando-se as esferas atrativas utilizando a teoria de Wertheim (1984). As premissas adotadas pelos autores fazem com que o modelo necessite de quatro parâmetros para descrever o comportamento de fluidos puros não associativos, ao se utilizar o parâmetro do potencial atrativo igual ao valor usual (seis).

Modelagem da Velocidade do Som

A conexão entre a velocidade do som e as equações de estado é apresentada na equação (4):

$$c^{calc} = \left[\frac{M}{V^{calc}} \left(k_T^{calc} - \frac{V^{calc} \alpha^{calc^2} T}{C_P^{calc}} \right) \right]^{-0.5} \quad (4)$$

sendo M a massa molar, V o volume molar, k_T o coeficiente de compressibilidade isotérmica, α o coeficiente de expansão térmica e C_P a capacidade calorífica. O sobrescrito *calc* indica uma propriedade calculada. Outras propriedades de interesse são apresentadas nas equações (5,6,7):

$$k_T^{calc} = \frac{V^{calc}}{RT} \left[Z^{calc} - V^{calc} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T \right]^{-1} \quad (5)$$

$$\alpha^{calc} = \frac{k_T^{calc} R}{V^{calc}} \left[Z^{calc} + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V \right] \quad (6)$$

$$C_P^{calc} = C_P^{gi} - T \left(\frac{\partial^2 A^R}{\partial T^2} \right)_V + \frac{V^{calc} T \alpha^{calc^2}}{k_T^{calc}} - R \quad (7)$$

onde R é a constante universal dos gases, Z o fator de compressibilidade e o sobrescrito gi indica gás ideal. A capacidade calorífica de gás ideal dos hidrocarbonetos puros foi obtida da literatura (Diadem Public v1.2, 2000).

Para a equação de estado PFP foram utilizados, na equação (4), os valores experimentais de capacidade calorífica obtidos por Nascimento et al. (2015), uma vez que o modelo PFP não recupera a equação de estado do gás ideal.

O método Nelder-Mead Simplex (Lagarias et al., 1998) foi utilizado para ajustar os valores característicos dos componentes puros por meio da minimização da seguinte função objetivo (equação (8)):

$$F_{obj} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_p} \left\{ \left[(\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}) / \delta \rho \right]^2 + \left[(c_i^{calc} - c_i^{exp}) / \delta c \right]^2 \right\}}{2n_p}} \quad (8)$$

onde i indica um ponto experimental ou calculado, n_p o número de pontos experimentais, δ a incerteza padrão experimental e o sobrescrito exp indica experimental.

Resultados e Discussão

A figura 1 apresenta os resultados calculados de massa específica para o n-decano. O Desvio Absoluto Médio (DAM; %) foi calculado utilizando a equação (9), onde Y é a propriedade de interesse.

$$DAM(\%) = \frac{100}{n_p} \sum_{i=1}^{n_p} \left| \frac{Y_i^{calc} - Y_i^{exp}}{Y_i^{exp}} \right| \quad (9)$$

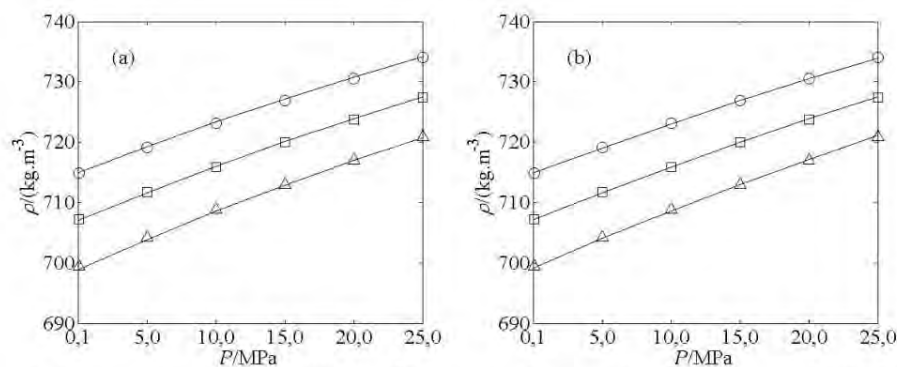


Figura 1. Massa específica, $\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$, reportada por Nascimento et al. (2015) para: n-decano { \circ , 313 K; \square , 323 K; \triangle , 333 K}. Linhas foram calculadas com os modelos {(a), PFP; (b), PHCT}.

Os modelos PFP e PHCT apresentaram resultados semelhantes de DAM para o cálculo da massa específica dos hidrocarbonetos n-decano, tetralina e n-hexadecano. Para o modelo PFP foram obtidos DAM de 0,02% para o n-decano, 0,01% para a tetralina e 0,02% para o n-hexadecano. Já para o modelo PHCT os DAM obtidos foram de 0,01% para os três hidrocarbonetos. Estes valores de DAM são compatíveis com a incerteza combinada expandida dos dados experimentais de massa específica ($\delta\rho = 0,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), reportada por Nascimento et al. (2015), indicando a eficácia do método de estimação de parâmetros e a capacidade dos modelos em correlacionar os dados de massa específica.

A figura 2 apresenta os resultados calculados de velocidade do som para o n-decano. Os modelos PFP e PHCT apresentaram resultados semelhantes de DAM para o cálculo da velocidade do som dos hidrocarbonetos n-decano, tetralina e n-hexadecano. Para o modelo PFP foram obtidos DAM de 0,71% para o n-decano, 0,80% para a tetralina e 0,76% para o n-hexadecano, utilizando os valores experimentais de C_p . Já para o modelo PHCT os DAM obtidos foram de 0,65% para o n-decano, 0,80% para a tetralina e 0,75% para o n-hexadecano, utilizando tanto os valores experimentais, como os calculados de C_p com a equação (7). Estes valores de DAM são incompatíveis com a incerteza combinada expandida dos dados experimentais de velocidade do som ($\delta c = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), reportada por Nascimento et al. (2015).

Apesar do baixo valor de DAM encontrado, para alguns pontos o desvio absoluto obtido para a velocidade do som foi superior a $25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Os resultados obtidos de velocidade do som com os modelos PFP e PHCT diferenciaram-se apenas no valor da derivada do modelo para esta propriedade. O modelo PFP subestima a velocidade do som em pressões mais baixas e superestima em pressões elevadas. Para o modelo PHCT foi observado o contrário. Cabe ressaltar que a utilização dos dados experimentais de C_p não influenciou significativamente no valor final calculado da velocidade do som com o modelo PHCT.

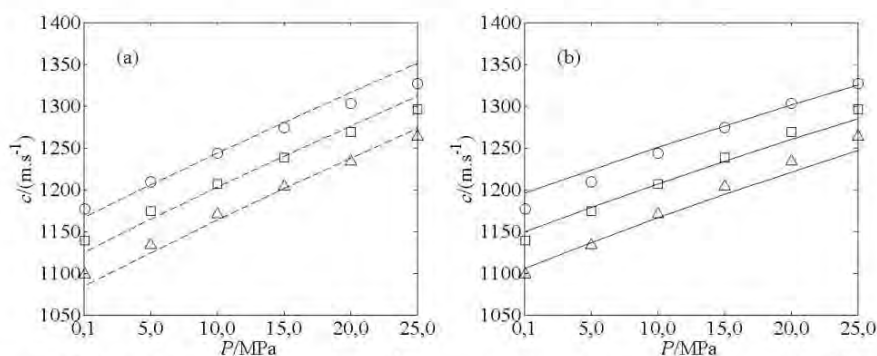


Figura 2. Velocidade do som, $c/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$, reportada por Nascimento et al. (2015) para: n-decano { \circ , 313 K; \square , 323 K; \triangle , 333 K}. Linhas foram calculadas com os modelos {(a), PFP; (b), PHCT} utilizando: ----, C_p experimental; —, C_p calculado.

Apesar de o modelo PFP ser mais utilizado que o modelo PHCT na literatura para correlacionar dados de massa específica e velocidade do som de fases condensadas, a partir dos resultados obtidos é possível observar algumas vantagens do modelo PHCT frente ao modelo PFP. O modelo PHCT não necessita de dados experimentais de C_p de líquido para calcular a velocidade do som e pode ser utilizado para representar dados de equilíbrio de fases. Deste modo, na sequência do presente estudo o modelo PFP será deixado de lado e apenas o modelo PHCT será utilizado nas comparações.

A figura 3 apresenta uma comparação entre os resultados calculados de massa específica obtidos para os hidrocarbonetos n-decano e n-hexadecano com as equações PHCT, SAFT, PC-SAFT e SAFT-VR Mie. Para o n-decano os DAM obtidos foram respectivamente de

0,01%; 0,18%; 0,05% e 0,004%. Já para o n-hexadecano os DAM obtidos foram respectivamente de 0,01%; 0,29%; 0,05% e 0,004%. Apenas os modelos PHCT e SAFT-VR Mie conseguiram representar os dados de massa específica do n-decano e do n-hexadecano com desvios compatíveis com a incerteza experimental para esta propriedade.

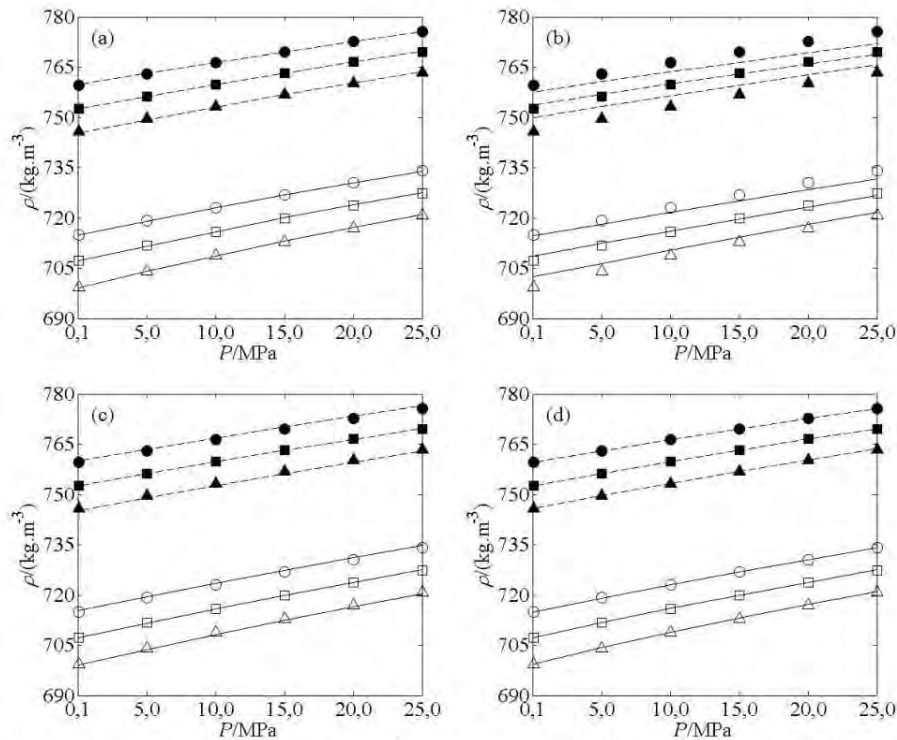


Figura 3. Massa específica, $\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$, reportada por Nascimento et al. (2015) para: n-decano { \circ , 313 K; \square , 323 K; \triangle , 333 K}; n-hexadecano { \bullet , 313 K; \blacksquare , 323 K; \blacktriangle , 333 K}. Linhas foram calculadas com os modelos {(a), PHCT; (b), SAFT; (c), PC-SAFT; (d), SAFT-VR Mie} para: —, n-decano; ----, n-hexadecano.

A figura 4 apresenta uma comparação entre os resultados calculados de velocidade do som obtidos para os hidrocarbonetos n-decano e n-hexadecano com as equações PHCT, SAFT, PC-SAFT e SAFT-VR Mie. Para o n-decano os DAM obtidos foram respectivamente de 0,65%; 1,90%; 1,13% e 0,10%. Já para o n-hexadecano os DAM obtidos foram respectivamente de 0,70%; 1,32%; 0,97% e 0,08%. Apenas o modelo SAFT-VR Mie conseguiu representar os dados de velocidade do som do n-decano e do n-hexadecano com desvios compatíveis com a incerteza experimental para esta propriedade.

A figura 5 apresenta uma comparação entre os resultados calculados de massa específica para a tetralina com as equações PHCT, SAFT, PC-SAFT e SAFT-VR Mie. Os DAM obtidos foram respectivamente de 0,01%; 0,13%; 0,05% e 0,003%. Apenas os modelos PHCT e SAFT-VR Mie conseguiram representar os dados de massa específica com desvios compatíveis com a incerteza experimental para esta propriedade.

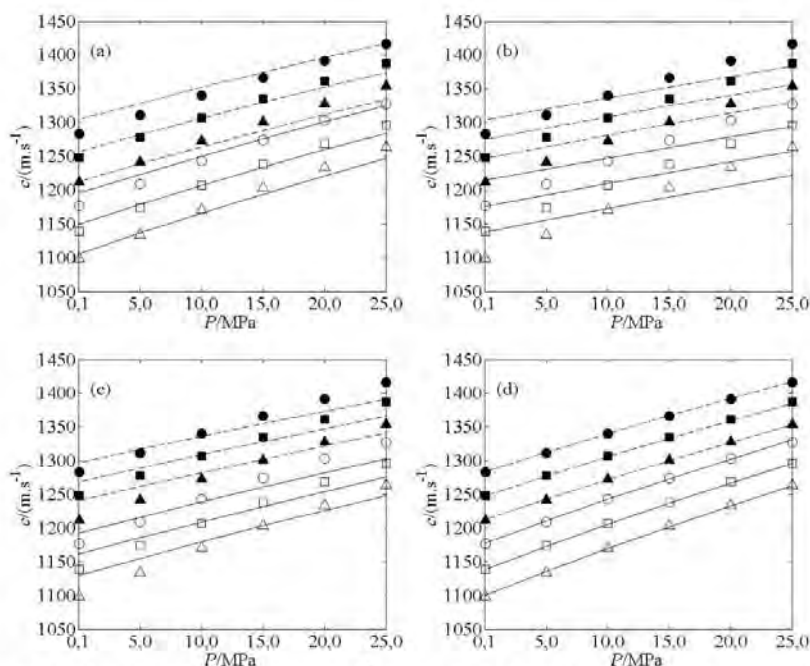


Figura 4. Velocidade do som, $c/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$, reportada por Nascimento et al. (2015) para: n-decano { \circ , 313 K; \square , 323 K; \triangle , 333 K}; n-hexadecano { \bullet , 313 K; \blacksquare , 323 K; \blacktriangle , 333 K}. Linhas foram calculadas com os modelos {(a), PHCT; (b), SAFT; (c), PC-SAFT; (d), SAFT-VR Mie} para: —, n-decano; - - -, n-hexadecano.

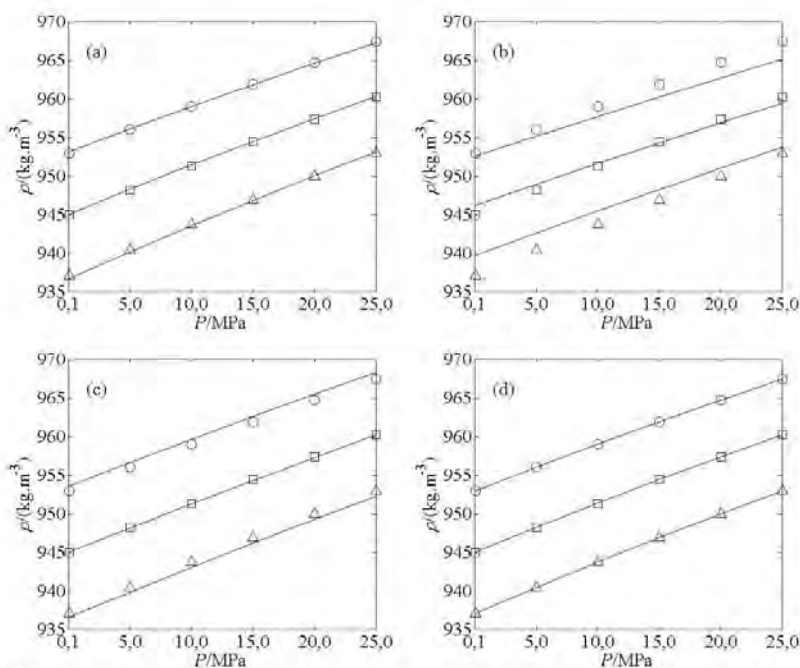


Figura 5. Massa específica, $\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$, reportada por Nascimento et al. (2015) para: tetralina { \circ , 313 K; \square , 323 K; \triangle , 333 K}. Linhas foram calculadas com os modelos {(a), PHCT; (b), SAFT; (c), PC-SAFT; (d), SAFT-VR Mie}.

A figura 6 apresenta uma comparação entre os resultados calculados de velocidade do som para a tetralina com as equações PHCT, SAFT, PC-SAFT e SAFT-VR Mie. Os DAM obtidos foram respectivamente de 0,80%; 1,05%; 0,76% e 0,05%. Apenas o modelo SAFT-VR Mie conseguiu representar os dados de velocidade do som com desvios compatíveis com a incerteza experimental para esta propriedade.

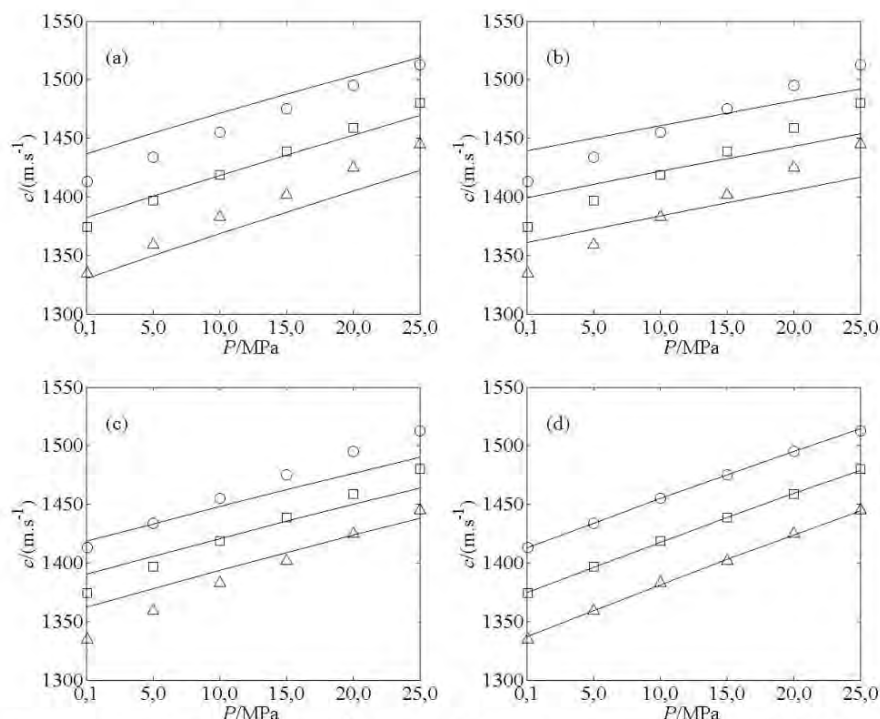


Figura 6. Velocidade do som, $c/(m \cdot s^{-1})$, reportada por Nascimento et al. (2015) para: tetralina { \circ , 313 K; \square , 323 K; \triangle , 333 K}. Linhas foram calculadas com os modelos {(a), PHCT; (b), SAFT; (c), PC-SAFT; (d), SAFT-VR Mie}.

Para os três hidrocarbonetos avaliados o modelo PHCT conseguiu representar a massa específica com desvios inferiores aos obtidos pelas equações SAFT e PC-SAFT. Apenas para a velocidade do som da tetralina o modelo PC-SAFT apresentou desempenho ligeiramente superior ao obtido com o modelo PHCT. Ainda assim os desvios encontrados são incompatíveis com a incerteza experimental para velocidade do som.

Apesar de o modelo PHCT não ter sido concebido para um modelo estrutural de molécula específico, é possível imaginá-lo como um modelo de cadeia de esferas rígidas fundidas, enquanto os modelos SAFT e PC-SAFT são modelos de cadeia de esferas rígidas tangenciais. Modelos de cadeias de esferas rígidas tangenciais apresentam elevado volume de exclusão quando o número de esferas é igual ao número de carbonos, ao passo que a consideração de cadeia de esferas fundidas diminui fortemente o impacto do potencial repulsivo na molécula, fazendo com que propriedades volumétricas sejam melhor representadas.

A equação SAFT-VR Mie, apesar de ser um modelo de cadeia de esferas rígidas tangenciais, utiliza um termo repulsivo variável no potencial intermolecular. Esta modificação faz com que o modelo consiga representar as propriedades das moléculas utilizando um número menor de esferas, diminuindo não só o volume de exclusão, como aumentando o grau de liberdade do modelo para representar os dados de velocidade do som. Porém esta modificação faz com que o modelo necessite de quatro parâmetros para descrever o comportamento de fluidos

puros não associativos, ao se utilizar o parâmetro do potencial atrativo igual ao valor usual (seis).

Utilizando os parâmetros característicos dos modelos PHCT, SAFT, PC-SAFT e SAFT-VR Mie obtidos no presente estudo a partir de dados experimentais de massa específica e de velocidade do som de sistemas condensados monofásicos, foi avaliada a capacidade destes modelos em prever dados de pressão de saturação dos hidrocarbonetos n-decano, tetralina e n-hexadecano. Os resultados são apresentados na figura 7.

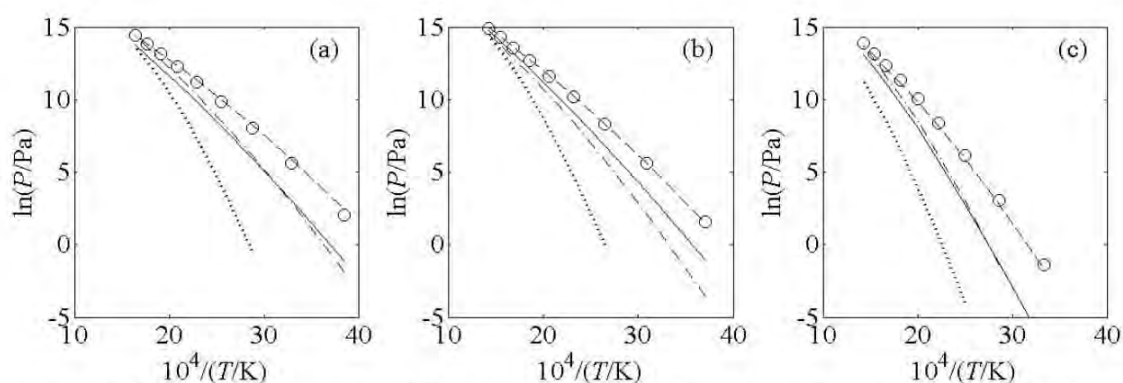


Figura 7. Pressão de saturação {(a), n-decano; (b), tetralina; (c), n-hexadecano}: \circ , Diadem Public v1.2 (2000); ---, SAFT-VR Mie; —, PHCT; - · - ·, PC-SAFT; ·····, SAFT.

A equação SAFT-VR Mie, que correlacionou de forma satisfatória os dados experimentais de massa específica e velocidade do som, apresentou os melhores resultados para a predição da pressão de saturação dos três hidrocarbonetos, com desvios médios de 0,01 MPa para o n-decano, 0,04 MPa para a tetralina e 0,03 MPa para o n-hexadecano, prevendo essa propriedade de forma satisfatória para as três substâncias. As equações PHCT e PC-SAFT, que representaram bem apenas os dados de massa específica, apresentaram desempenhos próximos na predição da pressão de saturação, mas inferiores aos obtidos com a equação SAFT-VR Mie. A equação SAFT, que falhou em representar a massa específica e a velocidade do som, apresentou os piores resultados de pressão de saturação.

Conclusão

Os dados de massa específica e velocidade do som reportados por Nascimento et al. (2015) foram correlacionados com cinco equações de estado diferentes: PFP (Prausnitz et al., 1999), PHCT (Donohue e Prausnitz, 1978), SAFT (Chapman et al., 1990), PC-SAFT (Gross e Sadowski, 2001) e SAFT-VR Mie (Lafitte et al., 2013). As equações de estado SAFT e PC-SAFT não conseguiram correlacionar os dados experimentais de velocidade do som e massa específica com desvios compatíveis com a incerteza experimental dos dados. Os modelos PFP e PHCT representaram os dados experimentais de massa específica com desvios compatíveis com a incerteza experimental; já para a velocidade do som, os desvios obtidos foram próximos aos encontrados com as equações SAFT e PC-SAFT. A equação de estado SAFT-VR Mie apresentou os melhores resultados, correlacionando os dados de massa específica e velocidade do som com desvios compatíveis com a incerteza experimental destas propriedades. O sucesso para modelar a velocidade do som está no fato de o modelo utilizar um termo repulsivo variável no potencial intermolecular. Esta modificação faz com que o modelo necessite de quatro parâmetros para descrever o comportamento de fluidos puros não associativos, ao se utilizar o parâmetro do potencial atrativo igual ao valor usual (seis). Utilizando os parâmetros estimados a partir dos dados de massa específica e velocidade do

som, foi avaliada a capacidade dos modelos em prever a pressão de saturação dos três hidrocarbonetos. A equação SAFT-VR Mie apresentou os melhores resultados de pressão de saturação, prevendo essa propriedade de forma satisfatória para as três substâncias.

Referências Bibliográficas

Barker, J.A.; Henderson, D. Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids. *J. Chem. Phys.* 47 (1967), 4714-4721.

Chapman, W.G.; Gubbins, K.E.; Jackson, G.; Radosz, M. New equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990), 1709-1721.

Daridon, J.L.; Lagourette, B.; Gaubert, J.F.; Xans, P.; Montel, F. Ultrasonic velocity in a hyperbaric reservoir fluid. *Ultrasonics* 34 (1996a), 447-449.

Daridon, J.L.; Lagourette, B.; Labes, P. Compressibilities of ternary mixtures C₁-nC₁₆-CO₂ under pressure from ultrasonic measurements of sound speed. *Int. J. Thermophys.* 17 (1996b), 851-871.

Diadem Public v1.2, DIPPR Information and Data Evaluation Manager, 2000.

Donohue, M.D.; Prausnitz, J.M. Perturbed hard chain theory for fluid mixtures: Thermodynamic properties for mixtures in natural gas and petroleum technology. *AIChE J.* 24 (1978), 849-860.

Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), 1244-1260.

Labes, P.; Daridon, J.L.; Lagourette, B.; Saint-Guirons, H. Measurement and prediction of ultrasonic speed under high pressure in natural gases. *Int. J. Thermophys.* 15 (1994), 803-819.

Lafitte, T.; Apostolakou, A.; Avendaño, C.; Galindo, A.; Adjiman, C.S.; Müller, E.A.; Jackson, G. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments. *J. Chem. Phys.* 139 (2013), 154504.

Lagarias, J.C.; Reeds, J.A.; Wright, M.H.; Wright, P.E. Convergence properties of the Nelder-Mead Simplex Method in low dimensions. *SIAM J. Optimiz.* 9 (1998), 112-147.

Nascimento, F.P.; Mehl, A.; Ribas, D.C.; Paredes, M.L.L.; Costa, A.L.H.; Pessoa, F.L.P. Experimental high pressure speed of sound and density of (tetralin + n-decane) and (tetralin + n-hexadecane) systems and thermodynamic modeling. *J. Chem. Thermodyn.* 81 (2015), 77-88.

Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Azevedo, E.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice-Hall, New Jersey, 1999.

Wertheim, M.S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.* 35 (1984), 19-34.

APÊNDICE 5

Proposta de artigo científico “*Vapor-liquid equilibria of CO₂/toluene, CO₂/n-decane and CO₂/toluene/n-decane: Experimental measurements and thermodynamic modeling with SAFT-VR Mie equation of state*” submetido ao periódico “*The Journal of Supercritical Fluids*” e atualmente em fase de revisão.

Autores: NASCIMENTO F.P.;
 PAREDES M.L.L.;
 BERNARDES A.P.D.;
 PESSOA F.L.P.

Vapor-liquid equilibria of CO₂/toluene, CO₂/*n*-decane and CO₂/toluene/*n*-decane: Experimental measurements and thermodynamic modeling with SAFT-VR Mie equation of state

Fábio P. Nascimento^a, Márcio L.L. Paredes^{a,*}, Ana Paula D. Bernardes^b, and Fernando L.P. Pessoa^c

^a Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Campus Maracanã, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, CEP 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^b Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Campus Federação, Rua Prof. Aristides Novis, 2, Federação, CEP 40210-630, Salvador, BA, Brazil

^c Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Ilha do Fundão, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Ilha do Fundão, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

* Corresponding author. Tel.: +55 21 2334 0563; fax: +55 21 2334 0159.

E-mail address: paredes@uerj.br (M.L.L. Paredes).

ABSTRACT

Experimental vapor-liquid equilibrium data are reported for binary systems CO₂/toluene and CO₂/*n*-decane and for ternary system CO₂/toluene/*n*-decane. The measurements were carried out in a high-pressure variable volume cell by visual synthetic method at temperatures of (313.2 and 353.2) K with carbon dioxide composition ranging from 0.2 to 0.8 mole fraction. The equilibrium data for the binary systems were used to estimate the cross interactions parameters of the SAFT-VR Mie equation of state. These parameters were used to calculate the bubble pressure of the ternary mixture. The SAFT-VR Mie model correlated well the effect of temperature and composition on the bubble pressure, with deviations lower than the ones obtained with the PC-SAFT model. SAFT-VR Mie model results were very similar to the ones obtained with the Peng-Robinson model, besides being capable of correlating with lower deviations a higher number of thermodynamic properties, such as condensed density and speed of sound.

Keywords: Carbon dioxide; Toluene; *n*-Decane; Vapor-liquid equilibrium; SAFT-VR Mie.

1. Introduction

The recovery of oil and gas from Brazil's "pre-salt" layer has been associated to large quantities of carbon dioxide (CO₂), often found in supercritical state, which combined with brine at high pressure and temperature tends to be corrosive to the surroundings within the well and of the drilling or production equipments. Moreover, in petroleum recovery carbon dioxide can be used to improve oil production where CO₂ is used to displace oil from the reservoir. Therefore knowledge of phase equilibrium data for CO₂/hydrocarbon systems is essential for studying the thermodynamic behavior in these oil fields [1,2].

In petroleum research, *n*-decane is a reference paraffinic compound used to represent kerosene fractions [3] while toluene is a typical naphtha molecule [4]. In this context, studies of vapor-liquid equilibrium (VLE) data of mixtures containing toluene and *n*-decane can be used to simulate the properties of kerosene and naphtha fractions.

There are several works in literature with VLE data for CO₂/toluene [5,6,7,8,9,10,11,12] and CO₂/*n*-decane [2,13,14,15] systems, but few of them are in the same temperature and composition range of the data reported in the present work. For binary system toluene/*n*-decane Willman and Teja [16] reported VLE data at 373.5 K. No vapor-liquid equilibria data for CO₂/toluene/*n*-decane system are available in open literature. This ternary system is asymmetrical in shape and chemical nature and was measured in conditions in which pure CO₂ is at supercritical state so the ideal behavior is not expected to be observed. In thermodynamic modeling experimental pure component and binary data are usually used to predict multicomponent mixtures properties therefore these ternary data can be used in comparative tests of different equations of state capabilities in predicting ternary VLE.

Fink and Hershey [6] have successfully correlated the VLE data of CO₂/toluene system using the Peng-Robinson [17] equation of state combined with the quadratic mixing rule [17,18] with two binary interaction parameters. For the evaluated temperature range of (308.2 to 353.2) K the fitted parameters show a clear dependency with temperature. Lay [5] also correlated this system with the Peng-Robinson model combined with the quadratic mixing rule but using only one binary interaction parameter. The calculated deviations were very close to the ones obtained by Fink and Hershey [6]. Again, for the evaluated temperature range (293.2 to 313.2) K the fitted parameters showed a clear dependency with temperature.

Jiménez-Gallegos et al. [2] correlated the VLE data of CO₂/*n*-decane system using the Peng-Robinson equation of state combined with the Wong-Sandler [19] mixing rule. The calculated deviations were lower than the ones obtained using the Peng-Robinson model combined with the quadratic mixing rule (PR) with one binary interaction parameter. However, the Wong-Sandler

mixing rule needs three temperature dependent binary interaction parameters. The fitted parameters for the PR model changed with temperature but no clear relation could be observed.

More recently, Costa et al. [20] evaluated the performance of the Peng-Robinson equation of state combined with different mixing rules in predicting the vapor-liquid equilibria of binary and ternary mixtures of CO₂/hydrocarbons. The PR model with two binary interaction parameters presented the lowest deviations for the binary mixtures. The fitted binary interaction parameters were applied to predict ternary systems phase behavior. The deviations increased indicating that the model has limitation in predicting ternary data.

Although the good capability of the Peng-Robinson equation of state in correlating VLE of binary mixtures, its limitation in reproducing density and speed of sound data is already discussed in the literature [21,22]. In a previous work [23] we have evaluated the capability of the PC-SAFT [24] equation of state to correlate high pressure condensed density and speed of sound of liquid hydrocarbons. The PC-SAFT model was capable of reproducing experimental density data for ternary and quaternary mixtures with deviations similar to the ones obtained for the pure hydrocarbons. For speed of sound the calculated deviations were elevated, mostly due to the fact that the model failed to reproduce the speed of sound dependency with pressure. The PC-SAFT model capability to reproduce VLE data of binary mixture CO₂/*n*-decane was evaluated by Gross and Sadowsky [24]. The obtained deviations were of the same magnitude of the ones obtained with the PR model with one binary interaction parameter.

According to Laffite et al. [22] the SAFT-VR Mie [22,25] equation of state successfully correlated condensed density, condensed speed of sound, saturated density and saturated pressure of pure CO₂ and hydrocarbons. The speed of sound is a second derivative thermodynamic property with close link to density and molar heat capacity [23]. Therefore a model capable of reproducing speed of sound data increases its capability of predicting second derivative properties. Laffite et al. [22] also evaluated the capability of the SAFT-VR Mie model in correlating VLE of binary mixture CO₂/*n*-decane at temperatures of (444.2 and 511.2) K using one binary interaction parameter. The obtained deviations were of the same magnitude of the ones reported by Jiménez-Gallegos et al. [2], in a different temperature range, with the PR model with one binary interaction parameter.

Aiming to find a thermodynamic model capable of simultaneously predicting density, speed of sound and phase equilibria properties of ternary mixtures, with the lower number of specific pure component and mixture parameters, in the present work we have evaluated the capability of the SAFT-VR Mie equation of state in predicting ternary VLE data based on pure components and binary VLE data. Therefore we have experimentally determined vapor-liquid equilibrium data for binary systems CO₂/toluene and CO₂/*n*-decane as well as for the ternary system CO₂/toluene/*n*-decane at temperatures of (313.2 and 353.2) K with carbon dioxide composition ranging from 0.2 to

0.8 mole fraction. Although the binary mixtures have already been studied in the literature, the knowledge of the VLE for these systems at the same temperatures of the ternary data could be useful to better understand the model capabilities. The experimental binary VLE data were used to estimate the binary interactions parameters of the SAFT-VR Mie equation of state, allowing the correlation of binary and ternary mixture data.

2. Experimental section

2.1. Materials

The mass fraction purities and suppliers of the chemicals used in the study are presented in table 1. All chemicals were used without further purification.

TABLE 1

Suppliers and purity of chemicals used in the study.

Chemical	Supplier	Purity (mass fraction)	Purification Method
CO ₂	Linde Gases	>0.999	No further
Toluene	Tedia Company	>0.995	purification
<i>n</i> -Decane	Vetec Química Fina	>0.99	

2.2. Density and refractive index determination

Density at atmospheric pressure was measured using an automatic digital densimeter (Anton Paar DMA 4500) calibrated with air and bi-distilled water and presenting an estimated standard uncertainty of $3 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. The refractive index (n_D) was determined using an automatic digital refractometer (Rudolph J357). The refractometer was calibrated by measuring the refractive index of ethanol and distilled water. The standard uncertainty in refractive index measurements is $2 \cdot 10^{-4}$.

2.3. High-pressure vapor-liquid equilibrium apparatus

The vapor-liquid equilibrium measurements were carried out in a high-pressure variable volume cell used to perform phase transition measurements by visual static synthetic method. The high-pressure equilibrium apparatus was previously described in Rocha et al. [26].

The mixtures were prepared by weighing a desired mass of each pure hydrocarbon using an analytical balance (Mettler Toledo AR2140) with a precision of $1 \cdot 10^{-7}$ kg. The hydrocarbon mixture is transferred to the equilibrium cell with a funnel. The equilibrium cell is then sealed, wrapped with a heating tape and primary vacuum (from a regular laboratory vacuum pump) is rapidly produced in the system to minimize the presence of air. Carbon dioxide is added to the equilibrium cell with a syringe pump (Teledyne ISCO 260D). The syringe pump was thermostatically controlled by bath to maintain the temperature at (288.2 ± 0.1) K and operated in constant pressure mode at (10.00 ± 0.01) MPa. At these conditions the density of CO₂ is $890.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [27]. Therefore, the mass of CO₂ transferred from the syringe pump to the high-pressure equilibrium cell can be quantified. The estimated standard uncertainty in the mole fractions was $3 \cdot 10^{-4}$.

The equilibrium cell is then pressurized until the gas and hydrocarbons form a single phase. This procedure is achieved by displacing the cell's steel piston with the syringe pump loaded with carbon dioxide as hydraulic fluid. Typically, the equilibrium cell was charged with enough CO₂/hydrocarbon mixture so that the volume occupied in the cell to ensure single-phase condition was of (12 to 15) mL. The system is heated to the desired temperature then the equilibrium cell is depressurized and pressurized a few times in order to displace unmixed fluid from the CO₂ injection line and pressure transducer tubing to the core of the equilibrium cell. This procedure is done to ensure that the fluid inside the equilibrium cell is completely mixed [28].

After that the equilibrium cell was rested for 15 minutes in single-phase state at the desired temperature. Due to the fact that no re-circulating is necessary in the static method, also the fluid inside the cell has a small volume and is continually stirred with a stirring bar, this time is more than enough to guarantee equilibrium establishment. Then the pressure was carefully reduced until incipient formation of a new phase was visually detected along with rigorous examination to ensure that the incipient phase did not come from the CO₂ injection line or pressure transducer tubing [26,28].

Saturation pressure (P^{sat}) of pure CO₂ was measured in the high-pressure variable volume cell presenting an estimated standard uncertainty of 0.02 MPa. For CO₂/hydrocarbon mixtures the standard uncertainty of the bubble pressure measurements is of 0.1 MPa and was determined from 38 data points which included repeatability measurements (consecutive pressurization and depressurization) and reproducibility measurements (complete cell disassemble and cleaning followed by new hydrocarbon weighing and CO₂ injection) at different temperatures and compositions for the CO₂/toluene system.

3. Thermodynamic modeling

In thermodynamics an equation of state is a relationship between state variables [29], commonly presented in the form of the Helmholtz energy as a function of density, temperature and composition [30]. As stated by Laffite et al. [22] the original SAFT-VR Mie model is an equation of state formed from spherical segments interacting through Mie potentials, which is a generalized form of the Lennard-Jones [31] potential, with variable repulsive and attractive exponents. For a non-associating molecule the SAFT-VR Mie model in terms of residual Helmholtz energy (a^{RES}) is presented in equation (1).

$$a^{RES} = A^{RES}/RT = a^{MONO} + a^{CHAIN} \quad (1)$$

where R is the universal gas constant and T is temperature.

The monomer contribution to the Helmholtz free energy of Mie fluids (a^{MONO}) makes use of Barker and Henderson [32] temperature perturbation expansion of the third order. The Helmholtz energy contribution for the formation of chains of Mie segments (a^{CHAIN}) is calculated from Wertheim's [33-36] first-order perturbation theory using a second order expansion of the radial distribution function. Detailed expressions for the calculation of a^{RES} were presented by Laffite et al. [22].

The model uses five molecular parameters to describe a pure non-associating fluid (m_s characterizes the number of Mie segments making up the chain; σ the diameter of the segment; ε/k_B the strength of the interaction; λ_a and λ_r the attractive and repulsive exponents, respectively). The equation of state is applicable to mixtures and has only one binary interaction parameter (k_{ij}). In general k_{ij} must be obtained from some experimental information related to the binary interaction [18].

Laffite et al. [22] fixed the attractive potential to its usual value ($\lambda_a = 6$) when working with hydrocarbons. Dufal et al. [37] extended this consideration to CO₂. The pure components characteristic parameters (m_s , σ , ε/k_B , λ_r , λ_a) for the SAFT-VR Mie equation of state considered in this work were taken from literature and are presented in table 2.

TABLE 2

SAFT-VR Mie pure component characteristic parameters (m_s , σ , ε/k_B , λ_r , λ_a) from literature considered in this work.

Component	m_s	$\sigma/\text{\AA}$	$(\varepsilon/k_B)/\text{K}$	λ_r	λ_a	Reference
CO ₂	1.6936	3.0465	235.73	18.067	6	[37]
Toluene	1.9977	4.2277	409.73	16.334	6	[22]
<i>n</i> -Decane	2.9976	4.5890	400.79	18.885	6	[22]

The compressibility factor (Z) was calculated from its definition (equation (2)).

$$Z = 1 + \frac{\rho}{RT} \left(\frac{\partial A^{RES}}{\partial \rho} \right)_{T, \bar{x}} = \frac{P}{\rho RT} \quad (2)$$

where ρ is the molar density, x is the mole fraction, and P is pressure.

The ϕ - ϕ approach was used to regress the experimental vapor-liquid equilibrium data and is presented in equation (3):

$$x_i \hat{\phi}_i^L = y_i \hat{\phi}_i^V \quad (3)$$

where x_i is the liquid phase mole fraction of component i , y_i is the vapor phase mole fraction of component i , $\hat{\phi}_i^L$ is the fugacity coefficient of component i in the liquid phase and $\hat{\phi}_i^V$ is the fugacity coefficient of component i in the vapor phase. The fugacity coefficient of component i in the mixture was calculated from its definition (equation (4)).

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\mu_i^{RES}}{RT} - \ln Z; \mu_i^{RES} = \left(\frac{\partial n A^{RES}}{\partial n_i} \right)_{\rho, T, n_j \neq n_i} \quad (4)$$

where n_i is the mole number of component i in the mixture and n is the total mole number.

Bubble pressure calculations were performed following the procedure reported in Walas [38]. The experimental results of bubble pressure for binary mixtures obtained in this work were used to fit the values of the binary interaction parameters, using the Nelder-Mead Simplex method [39], through the minimization of an objective function (equation (5)). These fitted parameters were then used to predict the vapor-liquid equilibrium of the ternary mixture.

$$\text{OF} = \sum_{i=1}^{n_c} (P_i^{\text{calc}} - P_i^{\text{exp}})^2 \quad (5)$$

where i indicates an experimental point, n_c is the total number of experimental points, and superscripts *calc* and *exp* stand for calculated and experimental, respectively.

4. Results and discussion

A comparison between pure components properties of toluene, *n*-decane and CO₂ obtained in this work and from the literature are presented in tables 3 and 4. There is a very good agreement between our data and those from literature.

TABLE 3

Comparison between pure components density (ρ) and refractive index (n_D) for toluene and *n*-decane obtained in this work and from literature.^a

T / K	P / MPa	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$		n_D	
		This work	Literature	This work	Literature
Toluene					
293.2	0.1	866.62	866.83 [40]	1.49762	1.4970 [43]
			866.733 [41]		
<i>n</i> -Decane					
293.2	0.1	730.06	730.04 [42]	1.41201	1.41206 [44]

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.01 \text{ K}$, $u(P) = 1 \text{ hPa}$, $u(\rho) = 0.03 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $u(n_D) = 2 \cdot 10^{-4}$.

TABLE 4

Comparison between saturation pressure (P^{sat}) for CO₂ obtained in this work and from literature.^a

T / K	$P^{\text{sat}} / \text{MPa}$	
	This work	Literature
301.5	6.93	6.95 [27]

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.1 \text{ K}$, $u(P^{\text{sat}}) = 0.02 \text{ MPa}$.

Table 5 presents detailed results of VLE data obtained in this work for binary systems CO₂/*n*-decane and CO₂/toluene at temperatures of (313.2 and 353.2) K. All observed phase transitions showed a bubble pressure behavior. For CO₂ compositions ranging from 0.2 to 0.6 mole fraction the phase transition was visually detected by the appearance of small vapor bubbles in the middle of the equilibrium cell. For CO₂ composition of 0.8 mole fraction the phase transition was registered when the piston was covered by a fog with subsequent accumulation of a vapor phase in the top of the equilibrium cell.

The experimental procedure and apparatus were evaluated by comparing the measured CO₂/toluene VLE data from table 5 with those reported by Lay [5] at 313.2 K and from [6,7,8,9] at 353.2 K. For CO₂/*n*-decane the comparison was done to the measured data from table 5 at 313.2 K with those reported by Adams et al. [13]. The calculated bubble pressure deviations between our results and interpolated from literature [5,6,7,8,9,13] for CO₂/toluene and CO₂/*n*-decane are presented in figure 1. The reported uncertainties from [7,8,13] for measured bubble pressures were the resolution of the pressure transducer. Within experimental uncertainties our bubble pressure data are in good agreement with the average data published before.

TABLE 5

Experimental bubble pressures for binary systems {CO₂(1)/toluene(2)} and {CO₂(1)/*n*-decane(2)} at $T = (313.2 \text{ and } 353.2) \text{ K}$.^a

x_1	CO ₂ (1)/toluene(2)		CO ₂ (1)/ <i>n</i> -decane(2)		
	P/MPa		x_1	P/MPa	
	$T = 313.2 \text{ K}$	$T = 353.2 \text{ K}$		$T = 313.2 \text{ K}$	$T = 353.2 \text{ K}$
0.1999	2.42	3.51	0.2114	2.15	2.92
0.3997	4.29	6.95	0.4005	3.96	6.03
0.5993	5.75	10.01	0.5986	5.81	9.21
0.8002	7.03	12.21	0.7998	7.29	12.55

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.1 \text{ K}$, $u(x) = 3 \cdot 10^{-4}$, $u(P) = 0.1 \text{ MPa}$.

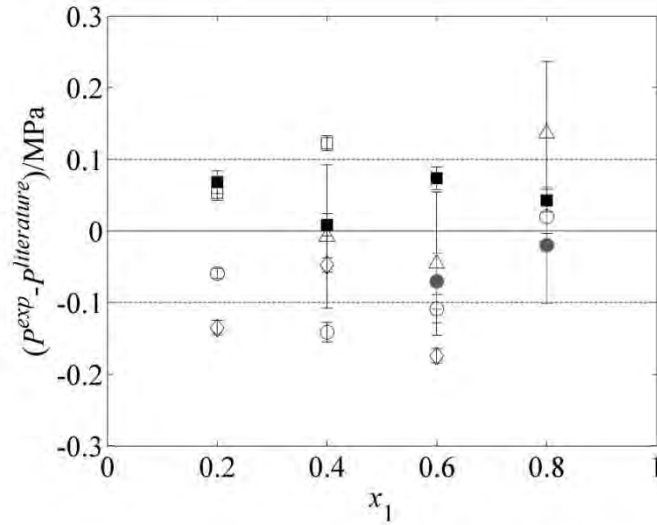


FIGURE 1. Calculated deviations between our measured bubble pressure data (P^{exp}) and interpolated from literature ($P^{literature}$) for $\{\text{CO}_2(1)/n\text{-decane}(2)\}$ at $T = 313.2$ K: ■, Adams et al. [13]; $\{\text{CO}_2(1)/\text{toluene}(2)\}$ at $T = 313.2$ K: ●, Lay [5]; and $\{\text{CO}_2(1)/\text{toluene}(2)\}$ at $T = 353.2$ K: ○, Fink and Hershey [6]; □, Kim et al. [7]; ◇, Morris and Donohue [8]; △, Wu et al. [9]. Error bars were plotted considering standard uncertainties reported from respective authors. Lines: -----, present work experimental standard uncertainty $u(P)$.

The experimental results of bubble pressure for $\text{CO}_2/\text{toluene}$ and $\text{CO}_2/n\text{-decane}$ reported in table 5 were used to estimate the binary interaction parameters (k_{ij}) to be used along with the SAFT-VR Mie equation of state for each binary system following the procedure describe in section 3. For the binary system toluene/ n -decane the bubble pressure data reported by Willman and Teja [16] at $T = 373.5$ K were used. To a good approximation, for each binary system k_{ij} is considered independent of temperature, pressure and composition [18,45]. The fitted values for k_{ij} are lower to the ones reported by Gross and Sadowski [24] for the PC-SAFT equation of state and by Jiménez-Gallegos et al. [2] for the PR model. For toluene/ n -decane system the k_{ij} value is almost zero indicating a low deviation from the geometric mean. The need of a fitted binary interaction parameter will be discussed later in the present work. For model comparison the experimental results were also correlated with the PC-SAFT and PR equations of state. Pure components characteristic parameters for the PC-SAFT and PR models were taken from [24] and [46], respectively. The binary interaction parameters needed for the PC-SAFT and PR models were also fitted following the procedure described in section 3. The values of the binary interaction parameters for the SAFT-VR Mie, PC-SAFT and PR equations of state are summarized in table 6.

TABLE 6Binary interaction parameters (k_{ij}) for the SAFT-VR Mie, PC-SAFT and PR equations of state.

Binary system	k_{ij}		
	SAFT-VR Mie	PC-SAFT	PR
CO ₂ /toluene	0.0481	0.1023	0.0848
CO ₂ / <i>n</i> -decane	0.0544	0.1219	0.0970
toluene/ <i>n</i> -decane	-0.0006	0.0024	-0.0147

Figure 2(a) presents the experimental bubble pressures from this work for CO₂/*n*-decane at $T = (313.2 \text{ and } 353.2) \text{ K}$ compared to vapor-liquid equilibrium data from literature [13,15] as well as the calculated phase envelope with the SAFT-VR Mie equation of state. For comparison calculated results with PC-SAFT and PR models are also presented. Detailed results of deviation between calculated and experimental data are presented in figure 2(b). The correlation of experimental data with the SAFT-VR Mie model led to an average deviation of 0.22 MPa which are two times higher than the experimental uncertainty. The range of the deviations is (-0.38 to 0.40) MPa. These calculated deviations as well as other deviation results of interest are summarized at the end of this section. The average deviation for the PR model was of 0.28 MPa with a deviation range of (-0.48 to 0.45) MPa. These results are slightly worse than to the ones obtained with the SAFT-VR Mie equation of state. For PC-SAFT model the average deviation was of 0.63 MPa which are six times higher than the experimental uncertainty. The range of deviations is (-1.01 to 1.14) MPa. Although the evaluated models failed to reproduce the experimental data within the experimental uncertainty, both SAFT-VR Mie and PR models presented better results than the PC-SAFT model, calculating lower deviations and predicting better values for the critical point of this mixture.

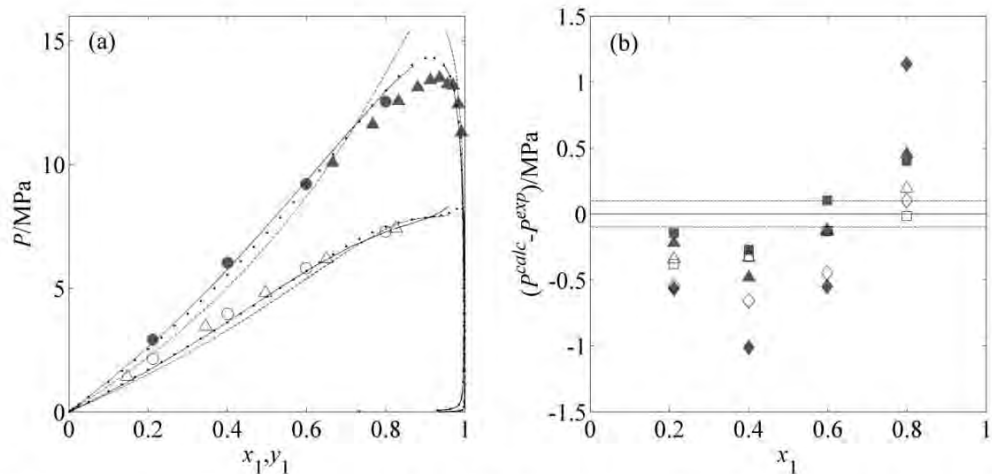


FIGURE 2. (a) Vapor-liquid equilibria for $\{\text{CO}_2(1)/n\text{-decane}(2)\}$. Symbols: \circ , this work at $T = 313.2\text{ K}$; \triangle , Adams et al. [13] at $T = 313.2\text{ K}$; \bullet , this work at $T = 353.2\text{ K}$; \blacktriangle , Zamudio et al. [15] at $T = 348.2\text{ K}$. Lines were calculated with: —, SAFT-VR Mie ($k_{ij} = 0.0544$); - - - - -, PC-SAFT ($k_{ij} = 0.1219$);, PR ($k_{ij} = 0.0970$); and (b) Deviations between calculated bubble pressures (P^{calc}) and experimental data (P^{exp}) for $\{\text{CO}_2(1)/n\text{-decane}(2)\}$: \square , SAFT-VR Mie ($T = 313.2\text{ K}$); \blacksquare , SAFT-VR Mie ($T = 353.2\text{ K}$); \diamond , PC-SAFT ($T = 313.2\text{ K}$); \blacklozenge , PC-SAFT ($T = 353.2\text{ K}$); \triangle , PR ($T = 313.2\text{ K}$); \blacktriangle , PR ($T = 353.2\text{ K}$). Lines: - - - - -, experimental standard uncertainty $u(P)$.

Figure 3(a) presents the experimental bubble pressures from this work for $\text{CO}_2/\text{toluene}$ at $T = (313.2\text{ and }353.2)\text{ K}$ compared to vapor-liquid equilibrium data from literature [5,6] as well as the calculated phase envelope with the SAFT-VR Mie equation of state. For comparison calculated results with PC-SAFT and PR models are also presented. Detailed results of deviation between calculated and experimental data are presented in figure 3(b). The correlation of experimental data with the SAFT-VR Mie model led to an average deviation of 0.35 MPa which are three times higher than the experimental uncertainty. The range of the deviations is $(-0.57\text{ to }0.97)\text{ MPa}$. The average deviation for the PR model was of 0.31 MPa with a deviation range of $(-0.45\text{ to }0.78)\text{ MPa}$. These results are slightly better than the ones obtained with the SAFT-VR Mie equation of state. For PC-SAFT model the average deviation was of 0.39 MPa which are almost four times higher than the experimental uncertainty. The range of deviations is $(-0.60\text{ to }1.10)\text{ MPa}$. All evaluated models calculated similar results of deviation and predicted close values for the critical point of this mixture.

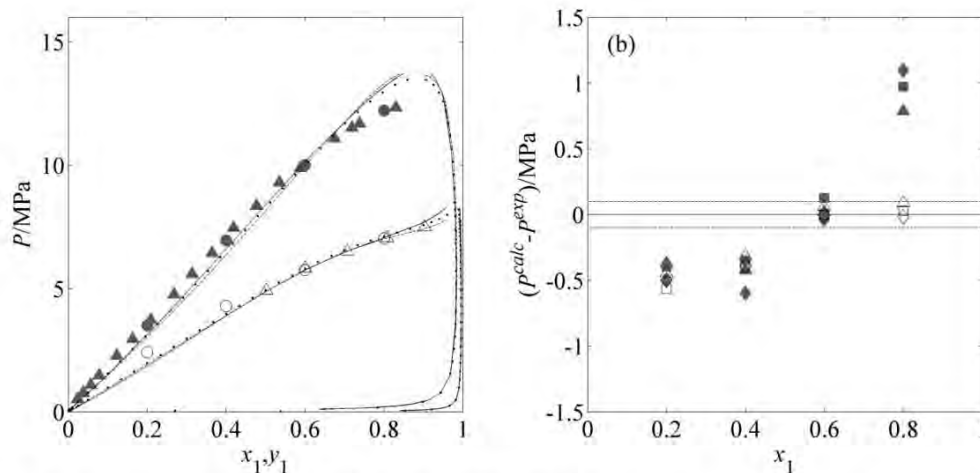


FIGURE 3. (a) Vapor-liquid equilibria for $\{\text{CO}_2(1)/\text{toluene}(2)\}$. Symbols: \circ , this work at $T = 313.2$ K; \triangle , Lay [5] at $T = 313.2$ K; \bullet , this work at $T = 353.2$ K; \blacktriangle , Fink and Hershey [6] at $T = 353.2$ K. Lines were calculated with: —, SAFT-VR Mie ($k_{ij} = 0.0481$); - - - - -, PC-SAFT ($k_{ij} = 0.1023$);, PR ($k_{ij} = 0.0848$); and (b) Deviations between calculated bubble pressures (P^{calc}) and experimental data (P^{exp}) for $\{\text{CO}_2(1)/\text{toluene}(2)\}$: \square , SAFT-VR Mie ($T = 313.2$ K); \blacksquare , SAFT-VR Mie ($T = 353.2$ K); \diamond , PC-SAFT ($T = 313.2$ K); \blacklozenge , PC-SAFT ($T = 353.2$ K); \triangle , PR ($T = 313.2$ K); \blacktriangle , PR ($T = 353.2$ K). Lines: - - - - -, experimental standard uncertainty $u(P)$.

The calculated phase envelope with the SAFT-VR Mie equation of state for toluene/*n*-decane system is presented in figure 4(a). Again, for comparison calculated results with PC-SAFT and PR models are also presented. Detailed results of deviation between calculated and experimental data are presented in figure 4(b). All calculated sets of data are in good agreement with the experimental data from Willman and Teja [16]. The calculated deviations with the SAFT-VR Mie model were slightly lower than the ones obtained with the PC-SAFT and PR models. Discarding the possible outlier at toluene mol fraction of 0.8 most of the calculated deviations are ranging from (-1 to 1) kPa.

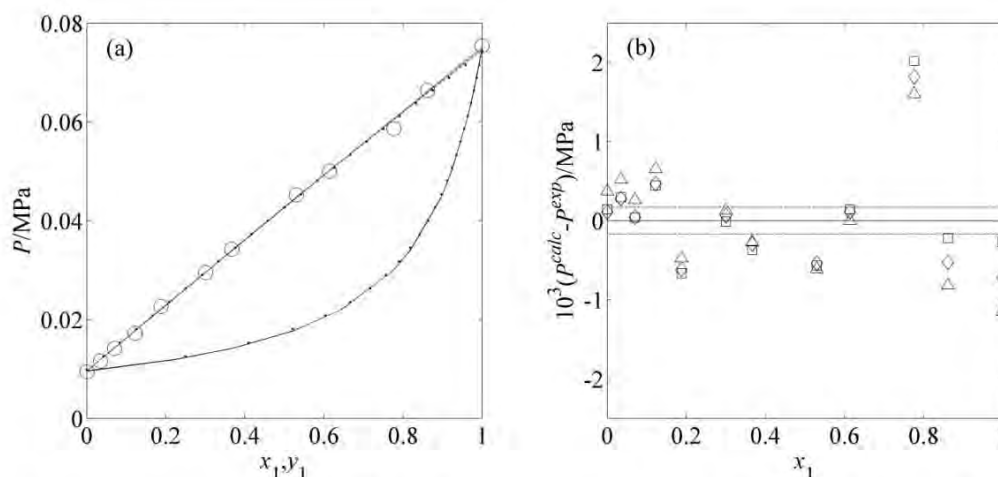


FIGURE 4. (a) Vapor-liquid equilibria for {toluene(1)/n-decane(2)}. Symbols: \circ , Willman and Teja [16] at $T = 373.5$ K. Lines were calculated with: —, SAFT-VR Mie ($k_{ij} = -0.0006$); ----, PC-SAFT ($k_{ij} = 0.0024$); ····, PR ($k_{ij} = -0.0147$); and (b) Deviations between calculated bubble pressures (P^{calc}) and experimental data (P^{exp}) for {toluene(1)/n-decane(2)} at $T = 373.5$ K: \square , SAFT-VR Mie; \diamond , PC-SAFT; \triangle , PR. Lines: ----, experimental uncertainty reported by Willman and Teja [16].

Following the methodology proposed by Jennings and Schucker [28] the vapor-liquid equilibria data for CO_2 /toluene/ n -decane system were measured in the variable volume equilibrium cell at temperatures of (313.2 and 353.2) K for three fixed toluene/ n -decane mole ratios (34/66, 50/50 and 66/34). The results are given in table 7. Again, all observed phase transitions showed a bubble pressure behavior. For lower mole fractions of CO_2 the phase transition was visually detected by the appearance of small vapor bubbles and for higher compositions of CO_2 the phase transition was registered when the piston was covered by a fog with subsequent accumulation of a vapor phase in the top of the equilibrium cell. Bubble point measurements for this system are consistent with data from binary mixtures CO_2 /toluene and CO_2 / n -decane. Within experimental uncertainties the bubble pressures for the ternary system lie between the binary data.

TABLE 7

Experimental bubble pressures for ternary system $\{\text{CO}_2(1)/\text{toluene}(2)/n\text{-decane}(3)\}$, at $T = (313.2$ and $353.2)$ K.^a

x_1	x_2	P/MPa	
		$T = 313.2$ K	$T = 353.2$ K
0.1890	0.2602	2.19	2.94
0.4016	0.1920	4.09	6.18
0.5933	0.1305	5.77	9.34
0.8002	0.0679	7.20	12.51
0.1997	0.4026	2.23	3.02
0.3999	0.3019	4.13	6.28
0.6007	0.2009	5.78	9.55
0.7993	0.1015	7.05	12.31
0.2993	0.4634	3.12	4.72
0.4598	0.3573	4.54	7.12
0.6504	0.2312	6.15	10.21
0.8003	0.1334	7.10	12.55

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.1$ K, $u(x) = 3 \cdot 10^{-4}$, $u(P) = 0.1$ MPa.

The bubble pressures for the ternary system $\text{CO}_2/\text{toluene}/n\text{-decane}$ were calculated using the binary interactions parameters from table 6. Detailed results of deviation between calculated and experimental data for SAFT-VR Mie are presented in figure 5(a). For comparison calculated values with PC-SAFT and PR models are presented in figure 5(b). The correlation of experimental data with the SAFT-VR Mie model led to an average deviation of 0.26 MPa which are almost three times higher than the experimental uncertainty. The range of the deviations is (-0.58 to 0.68) MPa. The average deviation for the PR model was of 0.28 MPa with a deviation range of (-0.53 to 0.59) MPa. These results are slightly worse than to the ones obtained with the SAFT-VR Mie equation of state. For PC-SAFT model the average deviation was of 0.50 MPa which are five times higher than the experimental uncertainty. The range of deviations is (-0.81 to 1.25) MPa. The SAFT-VR Mie and PR models presented better results than the PC-SAFT model calculating lower deviations. As can be seen, for temperatures of (313.2 and 353.2) K the calculated values using the SAFT-VR Mie model provided negative deviations when carbon dioxide composition was lower than 0.5 mole fraction and positive deviations for higher compositions of CO_2 . This could be to the fact that only one binary interaction parameter, independent of temperature, pressure and composition could not

represent all system non-ideality. Analogously to the conclusions of Nascimento et al. [23], ternary vapor-liquid equilibria calculated based on pure component and binary mixture data lead to no deterioration of the model capabilities.

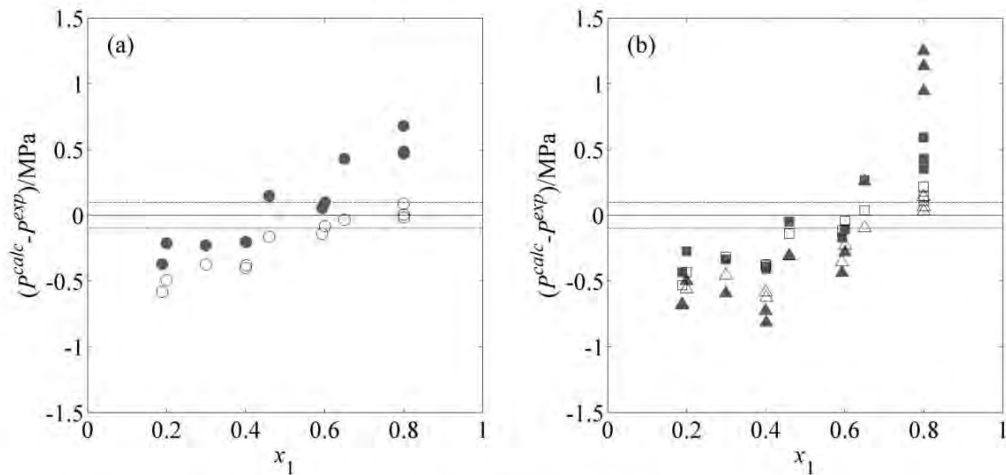


FIGURE 5. Deviations between calculated bubble pressures (P^{calc}) and experimental data (P^{exp}) for $\{\text{CO}_2(1)/\text{toluene}(2)/n\text{-decane}(3)\}$ considering the fitted k_{ij} values for (a): \circ , SAFT-VR Mie ($T = 313.2$ K); \bullet , SAFT-VR Mie ($T = 353.2$ K); and (b): \triangle , PC-SAFT ($T = 313.2$ K); \blacktriangle , PC-SAFT ($T = 353.2$ K); \square , PR ($T = 313.2$ K); \blacksquare , PR ($T = 353.2$ K). Lines: - - - - , experimental standard uncertainty $u(P)$.

Since the binary interaction parameters for the SAFT-VR Mie equation of state presented in table 6 are lower than the ones needed for the PC-SAFT and PR models, to evaluate the need of and adjustable binary interaction parameters to describe the vapor-liquid equilibrium data of the binary and ternary mixtures, these data were also calculated considering $k_{ij} = 0$. The detailed results are presented in figure 6 and table 8 and show an increase on the deviation between predicted and experimental data when compared with the deviations obtained using the fitted k_{ij} values. As expected for the binary mixture toluene/*n*-decane the obtained results with $k_{ij} = 0$ were close to the ones obtained with its fitted value which could be explained by the fact that both substances are hydrocarbons and their mixture does not deviate too much from Raoult's law. For mixtures containing asymmetric components such as CO_2 /hydrocarbons the SAFT-VR Mie model systematically predicts lower values for the bubble pressure. However, the deviation ranges with the SAFT-VR Mie equation of state are close to the ones obtained with the PR model but way lower than the calculated values with the PC-SAFT equation of state. Therefore it is possible to conclude

that the SAFT-VR Mie model needs experimental information about the binary mixture to correctly predict the qualitative effect of composition and temperature over the phase equilibrium of complex mixtures. Similar conclusions were obtained by Nascimento et al. [23].

Carbon dioxide and toluene are molecules with an elevated quadrupole moment while toluene also presents a dipole moment. Polar forces affect significantly the thermodynamic properties and phase equilibria of pure fluids and mixtures [47]. Hence, the evaluated mixtures in this work are directly affected by these forces. The SAFT-VR Mie equation of state does not present an explicit term to account for the effect of the dipole, quadrupole, dipole-quadrupole and induced-dipole interaction of pure molecules and mixtures over the calculated properties. The addition of an explicit term in the SAFT-VR Mie model to account for multipole effects and its implications in the correlation of thermodynamic properties will be evaluated in a future work.

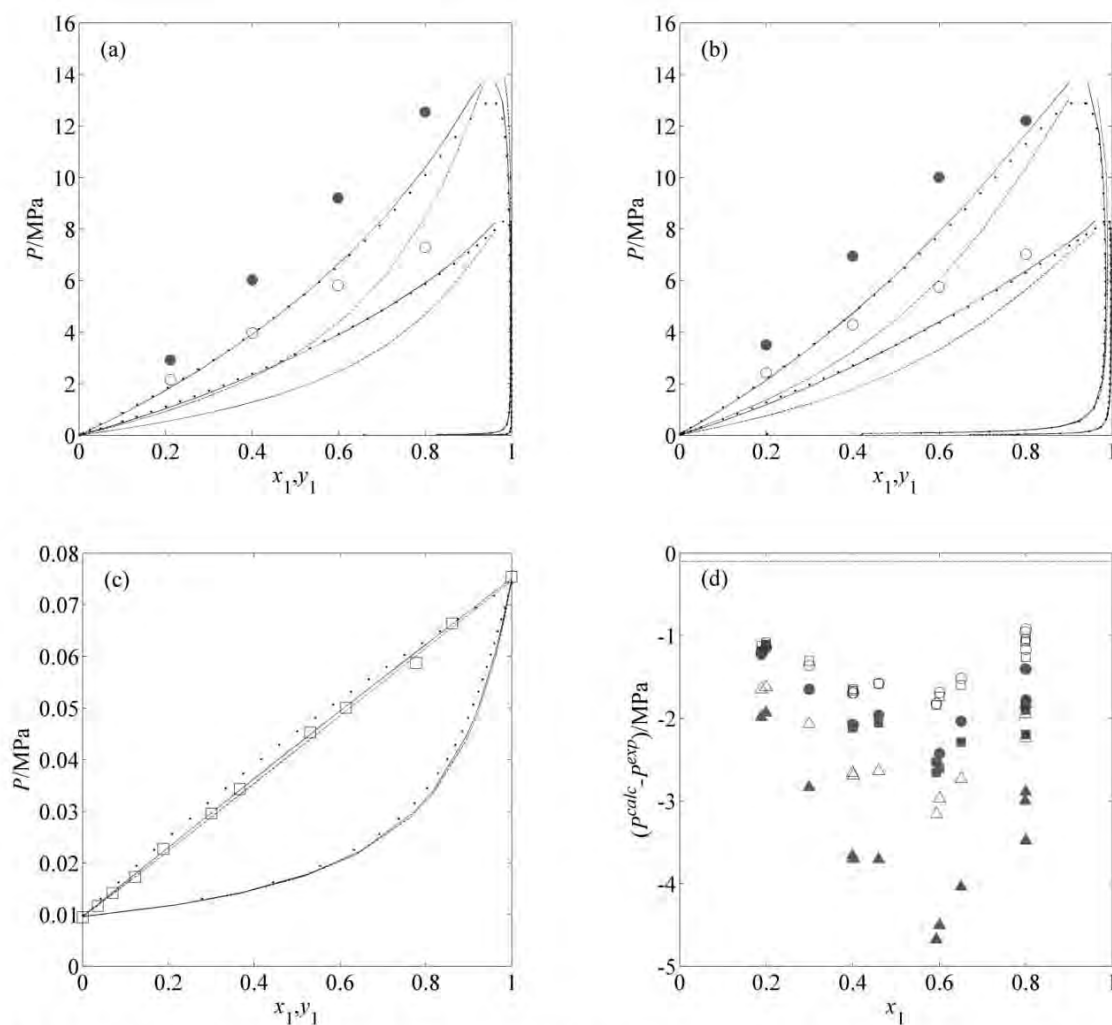


FIGURE 6. Vapor-liquid equilibria for : (a) $\{CO_2(1)/n\text{-decane}(2)\}$, (b) $\{CO_2(1)/\text{toluene}(2)\}$ and (c) $\{\text{toluene}(1)/n\text{-decane}(2)\}$. Symbols: \circ , this work at $T = 313.2$ K; \bullet , this work at $T = 353.2$ K; \square ,

Willman and Teja [16] at $T = 373.5$ K. Lines were calculated considering $k_{ij} = 0$: —, SAFT-VR Mie; - - - - -, PC-SAFT;, PR; and (d) Deviations between calculated bubble pressures (P^{calc}) and experimental data (P^{exp}) for $\{\text{CO}_2(1)/\text{toluene}(2)/n\text{-decane}(3)\}$ considering $k_{ij} = 0$: \circ , SAFT-VR Mie ($T = 313.2$ K); \bullet , SAFT-VR Mie ($T = 353.2$ K); \triangle , PC-SAFT ($T = 313.2$ K); \blacktriangle , PC-SAFT ($T = 353.2$ K); \square , PR ($T = 313.2$ K); \blacksquare , PR ($T = 353.2$ K). Lines: - - - - -, experimental standard uncertainty $u(P)$.

TABLE 8

Deviations between calculated bubble pressure (P^{calc}) with SAFT-VR Mie, PC-SAFT and PR models (considering $k_{ij} = 0$ and the fitted k_{ij} values) and experimental bubble pressure (P^{exp}).

System	SAFT-VR Mie				PC-SAFT				PR			
	$(P^{calc} - P^{exp})/\text{MPa}$				$(P^{calc} - P^{exp})/\text{MPa}$				$(P^{calc} - P^{exp})/\text{MPa}$			
	Fitted k_{ij}		$k_{ij} = 0$		Fitted k_{ij}		$k_{ij} = 0$		Fitted k_{ij}		$k_{ij} = 0$	
	average deviation	deviation range	average deviation	deviation range	average deviation	deviation range	average deviation	deviation range	average deviation	deviation range	average deviation	deviation range
CO ₂ / toluene	0.35	(-0.57 to 0.97)	1.40	(-2.23 to -0.52)	0.39	(-0.60 to 1.10)	2.46	(-4.00 to -1.39)	0.31	(-0.45 to 0.78)	1.44	(-2.26 to -0.74)
CO ₂ / <i>n</i> -decane	0.22	(-0.38 to 0.40)	1.75	(-2.59 to -1.06)	0.63	(-1.01 to 1.14)	3.12	(-4.87 to -1.59)	0.28	(-0.48 to 0.45)	1.75	(-2.63 to -0.97)
toluene/ <i>n</i> -decane	$4.33 \cdot 10^{-4}$	(-6.65 to $0.20 \cdot 10^{-4}$)	$4.36 \cdot 10^{-4}$	(-5.22 to $0.22 \cdot 10^{-4}$)	$4.66 \cdot 10^{-4}$	(-7.18 to $0.18 \cdot 10^{-4}$)	$6.76 \cdot 10^{-4}$	(-0.13 to $0.14 \cdot 10^{-4}$)	$5.72 \cdot 10^{-4}$	(-11.47 to $16.01 \cdot 10^{-4}$)	$16.54 \cdot 10^{-4}$	(-11.47 to $31.02 \cdot 10^{-4}$)
CO ₂ /toluene/ <i>n</i> -decane	0.26	(-0.58 to 0.68)	1.60	(-2.53 to -0.92)	0.50	(-0.81 to 1.25)	2.86	(-4.68 to -1.62)	0.28	(-0.53 to 0.59)	1.70	(-2.66 to -1.04)

5. Conclusions

In this work we have experimentally determined bubble pressure data for the binary systems CO₂/toluene and CO₂/*n*-decane and for the ternary system CO₂/toluene/*n*-decane. Data are reported at $T = (313.2 \text{ and } 353.2) \text{ K}$ with carbon dioxide composition ranging from 0.2 to 0.8 mole fraction. The experimental results were compared to those available in open literature showing a good agreement. The experimental data of binary systems were used to estimate the cross interaction parameters for the SAFT-VR Mie model allowing the correlation of binary and ternary mixture data. The proposed model with only one cross interaction parameter independent of temperature, pressure and composition for each binary mixture correlated the experimental bubble pressures with deviations close to the experimental uncertainty and lower than the ones obtained with the PC-SAFT model. The results calculated with the SAFT-VR Mie model were very similar to the ones obtained with the PR equation of state. However, as previously discussed in the literature [21,22] the PR model has limitations in correlating condensed density and speed of sound data. Although the SAFT-VR Mie model has a relative elevated complexity, its use may be justified due to its capability of simultaneously correlate with low deviations a higher number of thermodynamic properties, such as condensed density, speed of sound and phase equilibrium and needs binary interaction parameters closer to zero than those needed by the other equations.

Acknowledgments

The authors thank FAPERJ for providing the scholarship to Fábio Nascimento carry out this research project.

References

- [1] G.F. Chou, R.R. Forbert, J.M. Prausnitz, High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide/*n*-decane, carbon dioxide/tetralin, and carbon dioxide/*n*-decane/tetralin at 71.1 and 104.4°C, *J. Chem. Eng. Data*, 35 (1990) 26-29, <http://dx.doi.org/10.1021/je00059a008>.
- [2] R. Jiménez-Gallegos, L.A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, Experimental vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + octane and carbon dioxide + decane systems, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1624-1628, <http://dx.doi.org/10.1021/je060111z>.

- [3] Q.D. Wang, Y.M. Fang, F. Wang, X.Y. Li, Systematic analysis and reduction of combustion mechanisms for ignition of multi-component kerosene surrogate, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013) 187-195, <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2012.06.011>.
- [4] A.A. Silva, R.A. Reis, M.L.L. Paredes, Density and viscosity of decalin, cyclohexane, and toluene binary mixtures at (283.15, 293.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 2067-2072, <http://dx.doi.org/10.1021/je800940j>.
- [5] E.N. Lay, Measurement and correlation of bubble point pressure in ($\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$), ($\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$), ($\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}$), and ($\text{CO}_2 + \text{C}_7\text{H}_{16}$) at temperatures from (293.15 to 313.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 223-227, <http://dx.doi.org/10.1021/je900312z>.
- [6] S.D. Fink, H.C. Hershey, Modeling the vapor-liquid equilibria of 1,1,1-trichloroethane + carbon dioxide and toluene + carbon dioxide at 308, 323, and 353 K, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 295-306, <http://dx.doi.org/10.1021/ie00098a022>.
- [7] C.-H. Kim, P. Vimalchand, M.D. Donohue, Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide with benzene, toluene and p-xylene, *Fluid Phase Equilib.* 31 (1986) 299-311, [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)87014-5](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(86)87014-5).
- [8] W.O. Morris, M.D. Donohue, Vapor-liquid equilibria in mixtures containing carbon dioxide, toluene, and 1-methylnaphthalene, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 259-263, <http://dx.doi.org/10.1021/je00041a007>.
- [9] W. Wu, J. Ke, M. Poliakoff, Phase boundaries of $\text{CO}_2 + \text{Toluene}$, $\text{CO}_2 + \text{Acetone}$, and $\text{CO}_2 + \text{Ethanol}$ at high temperatures and high pressures, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1398-1403, <http://dx.doi.org/10.1021/je060099a>.
- [10] H.J. Ng, D.B. Robinson, Equilibrium-phase properties of the toluene-carbon dioxide system, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 325-327, <http://dx.doi.org/10.1021/je60079a020>.
- [11] D. Walther, B. Platzer, G. Maurer, High-pressure (vapour + liquid) equilibria of (carbon dioxide + methylbenzene or 1,2-dimethylbenzene or 1,3-dimethylbenzene or 1,4-dimethylbenzene) at temperatures between 313 K and 393 K and pressures up to 17.3 MPa, *J. Chem. Thermodynamics* 24 (1992) 387-399, [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9614\(05\)80157-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80157-0).

- [12] P. Naidoo, D. Ramjugernath, J.D. Raal, A new high-pressure vapour-liquid equilibrium apparatus, *Fluid Phase Equilib.* 269 (2008) 104-112, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2008.05.002>.
- [13] W.R. Adams, J.A. Zollweg, W.B. Streett, S.S.H. Rizvi, New apparatus for measurement of supercritical fluid-liquid phase equilibria, *AIChE J.* 34 (1988) 1387-1391, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690340820>.
- [14] H.H. Reamer, B.H. Sage, Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the n-Decane-CO₂ System, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 508-513, <http://dx.doi.org/10.1021/je60019a010>.
- [15] M. Zamudio, C.E. Schwarz, J.H. Knoetze, Phase equilibria of branched isomers of C₁₀-alcohols and C₁₀-alkanes in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids* 59 (2011) 14-26, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2011.07.019>.
- [16] B. Willman, A.S. Teja, Vapor-liquid equilibria in toluene + m-xylene, toluene + n-decane, and n-decane + m-xylene mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 116-119, <http://dx.doi.org/10.1021/je00039a034>.
- [17] D.Y. Peng, D.B. Robinson, A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59-64, <http://dx.doi.org/10.1021/i160057a011>.
- [18] P.L. Chueh, J.M. Prausnitz, Vapor-liquid equilibria at high pressures. Vapor-phase fugacity coefficients in nonpolar and quantum-gas mixtures, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 6 (1967) 492-498, <http://dx.doi.org/10.1021/i160024a003>.
- [19] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, A theoretically correct mixing rule for cubic equation of state, *AIChE J.* 38 (1992) 671-680, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690380505>.
- [20] G.M.N. Costa, S.G. Cardoso, R.O. Soares, G.L. Santana, S.A.B. Vieira de Melo, Modeling high pressure vapor-liquid equilibrium of ternary systems containing supercritical CO₂ and mixed organic solvents using Peng-Robinson equation of state, *J. of Supercritical Fluids* 93 (2014) 82-90, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.016>.

- [21] J.A. Amorim, O. Chiavone-Filho, M.L.L. Paredes, K. Rajagopal, Modeling high-pressure densities at wide temperature range with volume scaling: Cyclohexane + n-hexadecane mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 89-98, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2007.05.007>.
- [22] T. Lafitte, A. Apostolakou, C. Avendaño, A. Galindo, C.S. Adjiman, E.A. Müller, G. Jackson, Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 154504, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4819786>.
- [23] F.P. Nascimento, M.L.L. Paredes, F.L.P. Pessoa, Speeds of sound and densities of ternary and quaternary mixtures of tetralin, decalin, n-decane, and n-hexadecane: Experiments and thermodynamic modeling with PC-SAFT equation of state, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 2555-2564, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.6b00246>.
- [24] J. Gross, G. Sadowski, Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244-1260, <http://dx.doi.org/10.1021/ie0003887>.
- [25] T. Lafitte, D. Bessieres, M.M. Piñeiro, J.L. Daridon, Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 024509, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2140276>.
- [26] I.C.C. Rocha, R.L. Fialho, J.J. Marques, C. Dariva, F.L.P. Pessoa, Effect of water content on the equilibrium pressure of (carbon dioxide + decane and + decalin) from $T = (313.15 \text{ to } 333.15) \text{ K}$, *J. Chem. Thermodynamics*, 65 (2013) 11-17, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.015>.
- [27] P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved 12 April 2016).
- [28] D.W. Jennings, R.C. Schucker, Comparison of high-pressure vapor-liquid equilibria of mixtures of CO₂ or propane with nonane and C₉ alkylbenzenes, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 831-838, <http://dx.doi.org/10.1021/je960033n>.
- [29] P. Perrot, *A to Z of Thermodynamics*, Oxford University Press, New York, 1998.

- [30] R. Span, *Multiparameter Equations of State - An Accurate Source of Thermodynamic Property Data*, Springer, Berlin, 2000.
- [31] J.E. Lennard-Jones, Cohesion, *Proc. Phys. Soc.* 43 (1931) 461-482, <http://dx.doi.org/10.1088/0959-5309/43/5/301>.
- [32] J.A. Barker, D. Henderson, What is "liquid"? Understanding the states of matter, *Rev. Mod. Phys.* 48 (1976) 587-671, <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.48.587>.
- [33] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.* 35 (1984) 19-34, <http://dx.doi.org/10.1007/BF01017362>.
- [34] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *J. Stat. Phys.* 35 (1984) 35-47, <http://dx.doi.org/10.1007/BF01017363>.
- [35] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction forces. *J. Stat. Phys.* 42 (1986) 459-476, <http://dx.doi.org/10.1007/BF01127721>.
- [36] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. *J. Stat. Phys.* 42 (1986) 477-492, <http://dx.doi.org/10.1007/BF01127722>.
- [37] S. Dufal, T. Lafitte, A.J. Haslam, A. Galindo, G.N.I. Clark, C. Vega, G. Jackson, The A in SAFT: developing the contribution of association to the Helmholtz free energy within a Wertheim TPT1 treatment of generic Mie fluids, *Mol. Phys.* 113 (2015) 948-984, <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2015.1029027>.
- [38] S.M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Stoneham, 1985.
- [39] J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright, P.E. Wright, Convergence properties of the Nelder-Mead Simplex method in low dimensions, *SIAM J. Optimiz.* 9 (1998) 112-147, <http://dx.doi.org/10.1137/S1052623496303470>.

- [40] J.L. Hales, R. Townsend, Liquid densities from 293 to 490 K of nine aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Thermodynamics* 4 (1972) 763-772, [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9614\(72\)90050-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9614(72)90050-X).
- [41] D. Sommer, R. Kleinrahm, R. Span, W. Wagner, Measurement and correlation of the (p , ρ , T) relation of liquid cyclohexane, toluene, and ethanol in the temperature range from 233.15 K to 473.15 K at pressures up to 30 MPa for use as density reference liquids, *J. Chem. Thermodynamics* 43 (2011) 117-132, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2010.08.010>.
- [42] C.H. Yu, F.N. Tsai, Excess volumes of binary mixtures of Tetralin with n-Alkanes from 293.15 to 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 601-604, <http://dx.doi.org/10.1021/je00019a013>.
- [43] A.K. Nain, Refractive indices of binary mixtures of tetrahydrofuran with aromatic hydrocarbon at temperatures from (288.15 to 318.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 850-853, <http://dx.doi.org/10.1021/je700564c>.
- [44] A.I. Vogel, Physical Properties and Chemical Constitution. Part IX. Aliphatic Hydrocarbons, *J. Chem. Soc.* (1946) 133-139, <http://dx.doi.org/10.1039/JR9460000133>.
- [45] D. Zudkevitch, J. Joffe, Correlation and prediction of vapor-liquid equilibria with the redlich-kwong equation of state, *AIChE J.* 16 (1970) 112-119, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690160122>.
- [46] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Education, New York, 2000.
- [47] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, New Jersey, 1999.

APÊNDICE 6

Proposta de artigo científico “*Evaluation of the polar contribution in the SAFT-VR Mie equation of state for simultaneous correlation of condensed density, condensed speed of sound, saturated density and saturated pressure of pure polar fluids*” que será submetido ao periódico “*Fluid Phase Equilibria*”.

Autores: NASCIMENTO F.P.;
 PAREDES M.L.L.;
 PESSOA F.L.P.

Evaluation of the polar contribution in the SAFT-VR Mie equation of state for simultaneous correlation of condensed density, condensed speed of sound, saturated density and saturated pressure of pure polar fluids

Fábio P. Nascimento^a, Márcio L.L. Paredes^{a,*}, and Fernando L.P. Pessoa^b

^a *Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Campus Maracanã, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, CEP 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

^b *Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Ilha do Fundão, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Ilha do Fundão, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

* Corresponding author. Tel.: +55 21 2334 0563; fax: +55 21 2334 0159.

E-mail address: paredes@uerj.br (M.L.L. Paredes).

A B S T R A C T

Polar forces affect significantly the thermodynamic properties and phase equilibria of pure fluids. In this work, the original SAFT-VR Mie equation of state was modified by the introduction of an explicit term to account for multipolar effects. Two approaches were evaluated: the Polar SAFT-VR Mie (PSAFT-VR Mie) and the Truncated Polar SAFT-VR Mie (tPSAFT-VR Mie). For non-associating molecules the agreement between experimental data and model predictions are very good. The tPSAFT-VR Mie equation of state presented better results than the SAFT-VR Mie and PSAFT-VR Mie models correlating condensed density, condensed speed of sound, saturated density and saturated pressure with lower deviations. For associating molecules the results obtained with the tPSAFT-VR Mie model were equivalent to the ones obtained with the SAFT-VR Mie equation of state. In order to the tPSAFT-VR Mie model better predict second-derivative thermodynamic properties, such as the speed of sound and the isobaric heat capacity, some information about this type of property must be used in the pure components parameters regression. All evaluated models predicted similar values for the second virial coefficient.

Keywords: SAFT-VR Mie; Polar; Density; Speed of sound; Phase equilibria.

1. Introduction

To predict the behavior of hydrocarbons streams, the petroleum industry uses different thermodynamic models, based on equations of state and mixing rules [1]. Modern equations of state are derived in terms of the Helmholtz energy as a function of density, temperature and composition [2], and single-phase thermodynamic properties can be calculated as derivatives of this energy [3]. Generally, models are parametrized by correlation of experimental phase equilibria and density data over wide ranges of temperature, pressure and composition [4], what may lead to poor prediction of other properties. Speed of sound, which can also be considered as a thermodynamic quantity, due to its close linkage to certain volumetric and isentropic properties of fluids, can be used as supplementary information in comparative tests of different equations of state [5].

In our previous works [6,7,8] we have evaluated the capability of three different equations of state in simultaneously correlating density and speed of sound data of pure tetralin, decalin, *n*-decane and *n*-hexadecane, as well as for mixtures involving these hydrocarbons. The evaluated models were: Prigogine-Flory-Patterson (PFP) [9,10], Perturbed Hard Chain Theory (PHCT) [11,12] and Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) [13]. For density the PFP and PHCT models presented similar results correlating the experimental data within the reported uncertainties, while the PC-SAFT model correlated the same data with deviations slightly higher. All three models failed to correlate the speed of sound dependency with temperature and pressure.

According to Laffite et al. [14] the key factor to improve SAFT [15,16] model performance for modeling derivative properties, such as the speed of sound, is to improve the model description of repulsion interactions, which was achieved in the SAFT-VR Mie [14,17] model by the use of a variable repulsive term in the intermolecular potential. The SAFT-VR Mie model successfully correlated condensed density, condensed speed of sound and phase equilibria data dependency with pressure and temperature of pure hydrocarbons, carbon dioxide, alcohols and *n*-perfluoroalkanes. However, the proposed model does not present an explicit term to account the effect of the dipole and quadrupole moment of molecules over the calculated properties. In order to take into account the multipolar effects, the authors relaxed the criterion on the value of the attractive exponent in the intermolecular potential, which was considered as an extra adjustable parameter.

In the present work we evaluated the need of the extra adjustable parameter used by Laffite et al. [14] to represent the multipolar effects. Polar forces affect significantly the thermodynamic properties and phase equilibria of pure fluids and mixtures [9]. Therefore, to take into account the polar and induced polar interactions of fluids we propose the use of two different approaches

presented by Karakatsani and Economou [18]. The modified versions of the SAFT-VR Mie equation of state (EoS), namely Polar SAFT-VR Mie (PSAFT-VR Mie) and Truncated Polar SAFT-VR Mie (tPSAFT-VR Mie), were used to simultaneously correlate condensed density, condensed speed of sound and phase equilibria data of some pure polar fluids.

2. The original SAFT-VR Mie equation of state

As stated by Laffite et al. [14] the original SAFT-VR Mie model is an equation of state formed from spherical segments interacting through Mie potentials, which is a generalized form of the Lennard-Jones [19] potential, with variable repulsive and attractive exponents. The SAFT-VR Mie model in terms of residual Helmholtz energy (a^{RES}) is presented in equation (1).

$$a^{RES} = A^{RES}/RT = a^{MONO} + a^{CHAIN} + a^{ASSOC} \quad (1)$$

where R is the universal gas constant and T is temperature.

The monomer contribution to the Helmholtz free energy of Mie fluids (a^{MONO}) makes use of Barker and Henderson [20] perturbation expansion up to the third order. The Helmholtz energy contribution for the formation of chains of Mie segments (a^{CHAIN}) is calculated from Wertheim's [21-24] first-order perturbation theory using a second order expansion of the radial distribution function. The contribution to the Helmholtz free energy due to association between chains of Mie segments (a^{ASSOC}) is obtained from the usual Wertheim's first-order perturbation expression. Detailed expressions for the calculation of a^{RES} were presented by Laffite et al. [14].

The model uses five molecular parameters to describe a pure non-associating fluid (m_s characterizes the number of Mie segments making up the chain; σ the diameter of the segment; ε the strength of the interaction; λ_a and λ_r the attractive and repulsive exponents, respectively). For molecules with association sites two additional molecular parameters are needed when the position of the site is fixed (r_{ab}^c characterizes the range of the site-site interaction; ε_{ab}^{HB} the strength of the bonding; considering $r_{ab}^d = 0.4\sigma$ as the position of the site).

Laffite et al. [14] fixed the attractive potential to its usual value ($\lambda_a = 6$) when working with hydrocarbons and alcohols. For molecules with elevated polar forces, such as carbon dioxide and n -perfluoroalkanes, the attractive potential was treated as an extra adjustable parameter.

3. The Polar contribution

In its original formulation, Wertheim's first-order perturbation theory did not account explicitly for polar forces in order to avoid increase of model complexity [18]. Polar interactions can be accounted for by including a polar term in the state function [25].

Gross and co-workers extended the PC-SAFT model to quadrupolar fluids [26] based on comprehensive molecular simulation data for vapor-liquid equilibria of two-center Lennard-Jones plus pointquadrupole fluid from the literature. Later, in a similar way, Gross and co-workers [27,28,29] extended the PC-SAFT model to account for dipole, induced dipole and dipole-quadrupole interactions. The proposed formulations from Gross and co-workers to account for the multi-polar effects makes use of the number of dipolar moments (n_μ) and quadrupolar moments (n_Q) of molecules. For low molecular weight substances the authors considered the values of n_μ and n_Q equal to unity. In a series of works de Villiers and co-workers [25,30,31] evaluated the use of Gross and Vrabec [27] term for some dipolar molecules and stated that considering n_μ as an adjustable parameter allows the model to better represent the dipolar contribution, resulting in more accurate predictions. No quadrupolar molecule was evaluated in their work.

Jog and Chapman [32] proposed expressions based on molecular simulation results for dipole-dipole interactions where dipole moments are well-localized within segments of the chain. This approach introduces a new adjustable parameter, the fraction of dipolar segments in the chain (x_μ) [18,33]. Analogously, for quadrupole-quadrupole interactions the fraction of quadrupolar segments in the chain (x_Q) is needed [34]. The multipolar term proposed by NguyenHuynh et al. [33] was obtained using an extension of Gubbins and Twu's [35] theory to chain molecules and follows the segment approach proposed by Jog and Chapman [32] extending it to dipole-quadrupole interactions.

Karakatsani and Economou [18] extended the PC-SAFT model to account for dipole-dipole, quadrupole-quadrupole, dipole-quadrupole and dipole-induced dipole interactions based on the model of Larsen et al. [36]. The proposed model was also based on the segment approach [32] but in this case the multipoles were considered to be uniformly distributed over all segments. Two different approaches were presented. In the first case the exact second and third-order perturbation terms of Larsen et al. [36] were used. In the second case a simplified version of these two terms were used at the cost of introducing one new adjustable parameter, the effective polar interactions segment diameter (σ_p), which is used to characterize effective polar interactions. The polar term

from Karakatsani and Economou [18] was successfully applied in the correlation of vapor-liquid equilibria of pure dipolar and quadrupolar molecules as well as for binary and ternary mixtures involving these molecules [38,39,40,41,42,43,44].

Al-Saifi et al. [37] presented a comparison between the approaches from Karakatsani and Economou [18], Gross and Vrabec [27] and Jog and Chapman [32] to account for dipolar contributions in the PC-SAFT equation of state. The authors evaluated the performance of the different dipolar terms in correlating vapor-liquid equilibrium data of water, alcohols and hydrocarbons as well as binary mixtures involving these compounds. The Jog and Chapman [32] dipolar term presented better results than the dipolar terms from [18,27]. However for some of the evaluated mixtures the dipolar terms from Jog and Chapman [32] and Gross and Vrabec [27] predicted erroneous liquid-liquid equilibrium. No quadrupolar molecule was evaluated in their work.

In a previous work we have evaluated the capability of the SAFT-VR Mie EoS in correlating vapor-liquid equilibria of CO₂/toluene/n-decane mixtures [45] and came to our attention that the model demanded elevated computational time to perform the calculations. The introduction of a polar term in the original SAFT-VR Mie model is expected to increase even more the computing time.

For multipolar molecules both terms from Karakatsani and Economou [18] and from Gross and co-workers [27,28,26] have no adjustable parameters while the approach proposed by Jog and Chapman [32] makes use of two adjustable parameters (x_μ and x_Q). This is the same number of adjustable parameters needed in the Gross and co-workers [27,28,26] term if one chooses to consider n_μ and n_Q as adjustable to improve model correlations. Analogously, the simplified version of Karakatsani and Economou [18] term needs only one adjustable parameter (σ_p).

Based on this information, and since the multipolar term from Karakatsani and Economou [18] presents a reduced computing time, in the present work we have applied the two different approaches for the multipolar term proposed by Karakatsani and Economou [18] to the SAFT-VR Mie equation of state. The modified equation of state, in terms of Helmholtz energy, is presented in equation (2):

$$a^{RES} = a^{MONO} + a^{CHAIN} + a^{ASSOC} + a^{POLAR} + a^{IND} \quad (2)$$

where a^{POLAR} and a^{IND} accounts for the polar and induced polar contributions to the Helmholtz energy, respectively.

3.1. The Polar SAFT-VR Mie (PSAFT-VR Mie) equation of state

According to Karakatsani and Economou [18], dipole-dipole, quadrupole-quadrupole, and dipole-quadrupole interactions can be calculated using a Padé approximant (equation (3)):

$$a^{POLAR} = m_s \frac{a_2^{POLAR}}{1 - a_3^{POLAR} / a_2^{POLAR}} \quad (3)$$

where a_2^{POLAR} and a_3^{POLAR} are the second and third order perturbation terms. The third order perturbation term accounts for two and three body contributions (equation (4)):

$$a_3^{POLAR} = a_{3,2}^{POLAR} + a_{3,3}^{POLAR} \quad (4)$$

The induced polar term is also based on a Padé approximant (equation (5)):

$$a^{IND} = m_s \frac{a_2^{IND}}{1 - a_3^{IND} / a_2^{IND}} \quad (5)$$

where a_2^{IND} and a_3^{IND} are the second and third order perturbation terms. The expressions proposed by Larsen et al. [36] for spherical fluids were applied by Karakatsani and Economou [18] to nonspherical associating fluids (equations (6)-(19)):

$$a_2^{polar} = -\frac{\rho^*}{\tilde{T}^2} \left[\frac{\tilde{\mu}^4}{6} I_6^{ref}(\rho^*) + \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^2}{2} I_8^{ref}(\rho^*) + \frac{7\tilde{Q}^4}{10} I_{10}^{ref}(\rho^*) \right] \quad (6)$$

$$a_{3,2}^{polar} = \frac{\rho^*}{\tilde{T}^3} \left[\frac{2}{5} \tilde{\mu}^4 \tilde{Q}^2 I_{11}^{ref}(\rho^*) + \frac{12}{35} \tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^4 I_{13}^{ref}(\rho^*) + \frac{36}{245} \tilde{Q}^6 I_{15}^{ref}(\rho^*) \right] \quad (7)$$

$$a_{3,3}^{polar} = \frac{(\rho^*)^2}{\tilde{T}^3} \left[\frac{\tilde{\mu}^6}{54} I_{TD}^{ref}(\rho^*) + \frac{\tilde{\mu}^4 \tilde{Q}^2}{480} I_{DDQ}^{ref}(\rho^*) + \frac{\tilde{\mu}^2 \tilde{Q}^4}{640} I_{DQQ}^{ref}(\rho^*) + \frac{\tilde{Q}^6}{6400} I_{TQ}^{ref}(\rho^*) \right] \quad (8)$$

$$a_2^{ind} = -\frac{\rho^*}{\tilde{T}} \tilde{\mu}^2 \tilde{\alpha} I_6^{ref}(\rho^*) \quad (9)$$

$$a_3^{ind} = a_{3,12}^{ind} + a_{3,21}^{ind} \cong a_{3,12}^{ind} = \frac{1}{6} \left(\frac{\rho^*}{\tilde{T}} \right)^2 \tilde{\mu}^4 \tilde{\alpha} I_{TD}^{ref}(\rho^*) \quad (10)$$

where

$$\tilde{T} = T / (\varepsilon / k) \quad (11)$$

$$\tilde{\mu} = 85.12 \frac{\mu / m_s}{\sqrt{(\varepsilon / k) \sigma^3}} \quad (12)$$

$$\tilde{Q} = 85.12 \frac{Q / m_s}{\sqrt{(\varepsilon / k) \sigma^5}} \quad (13)$$

$$\tilde{\alpha} = \frac{\alpha}{m_s \sigma^3} \quad (14)$$

$$\rho^* = \rho \sigma^3 \quad (15)$$

$$I_n^{ref} = \sum_{i=0}^5 J_{i,n}^{double} (\rho^*)^i; \quad n = 6, 8, 10, 11, 13, 15 \quad (16)$$

$$I_t^{ref} = \sum_{i=0}^5 J_{i,t}^{triple} (\rho^*)^i; \quad t = TD, DDQ, DQQ, TQ \quad (17)$$

with

$$J^{double} = \begin{bmatrix} 4.1888 & 2.5133 & 1.7952 & 1.5708 & 1.2566 & 1.0472 \\ 2.8287 & 2.1795 & 1.7551 & 1.5957 & 1.3470 & 1.1631 \\ 0.8331 & 1.0423 & 1.0376 & 1.0079 & 0.9326 & 0.8552 \\ 0.0317 & 0.2596 & 0.3890 & 0.4237 & 0.4562 & 0.4506 \\ 0.0858 & 0.1097 & 0.1561 & 0.1740 & 0.1906 & 0.1913 \\ -0.0846 & -0.0573 & -0.0082 & 0.0215 & 0.0865 & 0.1465 \end{bmatrix} \quad (18)$$

$$J^{triple} = \begin{bmatrix} 16.4493 & 139.4906 & 139.4906 & 532.9586 \\ 19.8096 & 241.9354 & 298.9225 & 1287.3491 \\ 7.4085 & 178.2237 & 302.3091 & 1533.9543 \\ -1.0792 & 55.8448 & 171.8428 & 1110.5044 \\ -0.9901 & 12.4629 & 90.2115 & 720.1578 \\ -1.0249 & -34.4187 & -70.2773 & -248.8879 \end{bmatrix} \quad (19)$$

In equations (6)-(19) μ is the dipole moment of the fluid (in D), Q is the quadrupole moment (in DÅ), α is the polarizability (in Å³), ρ is the molar density and k is the Boltzmann constant.

3.2. The Truncated Polar SAFT-VR Mie (tPSAFT-VR Mie) equation of state

To reduce computing time Karakatsani and Economou [18] proposed approximating equations (16) and (17) to the 0th order coefficients, $J_{0,n}^{double}$ and $J_{0,l}^{triple}$, respectively. Therefore the polar and induced polar interactions simplify to the following expressions [18] (equations (20)-(27)):

$$a_2^{polar} = -\left(\frac{1}{\tilde{T}}\right)^2 \zeta_P \left[\frac{4}{3} \tilde{\mu}_P^4 + \frac{12}{5} \tilde{\mu}_P^2 \tilde{Q}_P^2 + \frac{12}{5} \tilde{Q}_P^4 \right] \quad (20)$$

$$a_{3,2}^{polar} = \left(\frac{1}{\tilde{T}}\right)^3 \zeta_P \left[\frac{6}{5} \tilde{\mu}_P^4 \tilde{Q}_P^2 + \frac{144}{175} \tilde{\mu}_P^2 \tilde{Q}_P^4 + \frac{72}{245} \tilde{Q}_P^6 \right] \quad (21)$$

$$a_{3,3}^{polar} = \left(\frac{1}{\tilde{T}}\right)^3 \zeta_P^2 \left[\frac{10}{9} \tilde{\mu}_P^6 + \frac{159}{125} \tilde{\mu}_P^4 \tilde{Q}_P^2 + \frac{689}{1000} \tilde{\mu}_P^2 \tilde{Q}_P^4 + \frac{243}{800} \tilde{Q}_P^6 \right] \quad (22)$$

$$a_2^{ind} = -\frac{8}{\tilde{T}} \zeta_P \tilde{\mu}_P^2 \tilde{\alpha}_P \quad (23)$$

$$a_3^{ind} = 10 \left(\frac{1}{\tilde{T}}\right)^2 \zeta_P^2 \tilde{\mu}_P^4 \tilde{\alpha}_P \quad (24)$$

with

$$\tilde{\mu}_P = 85.12 \frac{\mu/m_s}{\sqrt{(\varepsilon/k)\sigma_P^3}} \quad (25)$$

$$\tilde{Q}_P = 85.12 \frac{Q/m_s}{\sqrt{(\varepsilon/k)\sigma_P^5}} \quad (26)$$

$$\tilde{\alpha}_P = \frac{\alpha}{m_s \sigma_P^3} \quad (27)$$

where the effective polar number density, ζ_P , was calculated replacing σ for σ_P in the equations presented by Laffite et al. [14] for the number density, ζ_3 .

4. Results and discussion

In this work, the SAFT-VR Mie, PSAFT-VR Mie and tPSAFT-VR Mie equations of state were used to simultaneously correlate condensed density (ρ), condensed speed of sound (c), saturated density (ρ_{sat}) and saturated pressure (P_{sat}) of fluids with dipole, quadrupole and induced dipole moment. Accurate data provided from literature [46,47,48] were used to fit the pure component characteristic parameters, using the Nelder-Mead Simplex method [49], in order to minimize the following objective function (equations (28)-(32)):

$$OF = OF_1 + OF_2 + OF_3 + OF_4 \quad (28)$$

$$OF_1 = \frac{1}{N_\rho} \sum_{i=1}^{N_\rho} \left[\frac{\rho_i^{exp} - \rho_i^{calc}}{\rho_i^{exp}} \right]^2 \quad (29)$$

$$OF_2 = \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} \left[\frac{c_i^{exp} - c_i^{calc}}{c_i^{exp}} \right]^2 \quad (30)$$

$$OF_3 = \frac{1}{N_{\rho_{sat}}} \sum_{i=1}^{N_{\rho_{sat}}} \left[\frac{\rho_{sat,i}^{exp} - \rho_{sat,i}^{calc}}{\rho_{sat,i}^{exp}} \right]^2 \quad (31)$$

$$OF_4 = \frac{1}{N_{P_{sat}}} \sum_{i=1}^{N_{P_{sat}}} \left[\frac{P_{sat,i}^{exp} - P_{sat,i}^{calc}}{P_{sat,i}^{exp}} \right]^2 \quad (32)$$

where N_Y is the number of data points of a given Y property and superscripts *exp* and *calc* stand for experimental and calculated, respectively. Following typical uncertainties reported by [46,47,48] for the experimental properties, differences between OF of the order of 0.0002 are expected to be compatible to experimental uncertainties, and then the OF are considered as equivalent.

Saturated pressure was calculated following the procedure reported in Walas [50]. The fugacity coefficient, needed for the saturated pressure calculation, was determined from equation (33). Compressibility factor (Z), density and speed of sound were calculated following the procedure reported in Nascimento et al. [8].

$$\ln \phi = a^{RES} + Z - 1 - \ln(Z) \quad (33)$$

Table 1 presents the temperature and pressure range of the thermodynamic data considered in the pure components parameters estimation, as well as the source of the experimental data. For

saturated properties the temperature range considered was based on the critical temperature, T_c ($0.55T_c \leq T \leq 0.97T_c$). For ethanol only saturated liquid density was used in equation (31) while for all other substances both saturated vapor and liquid density were used.

TABLE 1. Experimental data used in the pure component parameters estimation.

Substance	Saturated properties	Compressed properties		Reference
	T range/K	T range/K	P range/MPa	
CO	73-129	73-393	0.1-100	[46]
CO ₂	218-296	230-400	5-50	[46]
N ₂ O	182-300	225-505	10-50	[46]
SO ₂	238-418	240-520	0.1-35	[46]
H ₂ S	205-362	210-600	0.1-100	[46]
CHF ₃	164-290	164-464	0.1-100	[46]
C ₂ F ₆	175-285	180-380	0.1-45	[46]
Methanol	281-498	310-430	0.1-100	[46]
Ethanol	283-499	273-333	0.1-280	[47,48]
Water	354-682	284-544	0.1-100	[46]

In their original work, when dealing with polar molecules Laffite et al. [17] relaxed the criterion on the value of the attractive exponent in the intermolecular potential (λ_a), and considered it as an extra adjustable parameter. To investigate the influence of this extra adjustable parameter, in the present work we have reevaluated two of the polar molecules originally studied by Laffite et al. [17]: CO₂ and C₂F₆. For these two molecules, and also for CHF₃, the pure component parameters of the SAFT-VR Mie equation of state were estimated considering two approaches: (i) λ_a value was fitted alongside the other pure components parameters, and (ii) λ_a value was fixed as 6. For all other substances evaluated in this work, only the second approach was considered.

Table 2 presents the estimated parameters for SAFT-VR Mie equation of state, as well as the final values for the objective function (OF). The fitted λ_a values are a bit higher than 6, what is expected for an effective potential between London and quadrupole interactions. Carbon dioxide was the only substance in which the SAFT-VR Mie model correlated the experimental results with lower deviations when λ_a was treated as an extra adjustable parameter. For C₂F₆ and CHF₃ the obtained results of OF considering $\lambda_a = 6$ and λ_a as an adjustable parameter were equivalent.

Table 3 presents the pure component parameters and the final objective function values for the PSAFT-VR Mie equation of state. The pure component parameters were estimated considering $\lambda_a = 6$. Hydrogen sulfide was the only substance in which the introduction of the explicit predictive term, to account for multipolar effects, improved the correlation of the experimental data. This was caused mostly due to the fact that the PSAFT-VR Mie model correlated better the experimental speed of sound data. For CO₂, N₂O, SO₂, C₂F₆ and ethanol the obtained results of OF with the PSAFT-VR Mie model were equivalent to the ones obtained with the SAFT-VR Mie ($\lambda_a = 6$) model. For CHF₃, methanol and water the obtained results with the PSAFT-VR Mie model were slightly worse than the ones obtained with the SAFT-VR Mie ($\lambda_a = 6$) model. The only case in which the original model presented results significantly better than the PSAFT-VR Mie model was for carbon monoxide. This could be explained due to the fact that the parameter estimation of the PSAFT-VR Mie model for this substance was leading to values of m_s lower than 1, which is not physically possible. To avoid this problem, the value of m_s for carbon monoxide was fixed as 1. Doing so allowed the minimization method to estimate parameters with physical meaning, but the overall value of the objective function was one order of magnitude higher than the value obtained with the original SAFT-VR Mie model.

Although the introduction of a polar term may increase pure components calculated deviations, it is possible that when applied to mixtures this modification might increase the model prediction capabilities. This was observed by Dias et al. [51] for the soft-SAFT [52] model. When a polar term was added to the soft-SAFT EoS the calculated deviations for CO₂ were two times higher than the obtained values with the original model. However the polar version of the soft-SAFT EoS, with the binary interaction parameter set as zero, predicted better results of vapor-liquid equilibrium for CO₂/perfluoroalkane mixtures when compare to the original model.

Table 4 presents the pure component parameters and the final objective function values for the tPSAFT-VR Mie equation of state. The pure component parameters were estimated considering $\lambda_a = 6$. For non-associating substances the tPSAFT-VR Mie model, in which an extra adjustable parameter (σ_p) is added to the original EoS, performed better than the PSAFT-VR Mie and SAFT-VR Mie models. For associating substances the results obtained with the tPSAFT-VR Mie EoS were equivalent to the ones obtained with the SAFT-VR Mie model. Despite the elevated values of μ , Q and α of the evaluated molecules, the associating forces are the dominant effect in the Helmholtz free energy.

The average absolute deviations (AAD, equation (34)) between calculated data and model correlation is presented in table 5. For most of the evaluated molecules the introduction of the

truncated multipolar contribution in the free Helmholtz energy allowed the tPSAFT-VR Mie model to better correlate the speed of sound data.

$$\Delta_{AAD} = \frac{1}{N_Y} \sum_{i=1}^{N_Y} \left| \frac{Y_i^{exp} - Y_i^{calc}}{Y_i^{exp}} \right| \quad (34)$$

TABLE 2. Estimated pure component parameters and final objective function (OF) values of the SAFT-VR Mie equation of state. For molecules with association sites the position of the site was fixed at $r_{ab}^d = 0.4\sigma$. The alcohols were modeled considering a 2B association scheme and water a 4C association scheme, according to the classification of Huang and Radosz [53].

Substance	Pure component parameters							OF·100
	m_s	$\sigma/\text{\AA}$	$(\varepsilon/k)/\text{K}$	λ_r	λ_a	r_{ab}^c/σ	$(\varepsilon_{ab}^{IB}/k)/\text{K}$	
CO	1.4224	3.1967	82.590	11.064	6	-	-	0.07
CO ₂	2.4126	2.6330	158.632	9.453	6.8297	-	-	0.67
	2.5382	2.5683	149.213	11.207	6	-	-	0.79
N ₂ O	2.1209	2.7951	160.777	10.930	6	-	-	0.48
SO ₂	3.1706	2.5593	173.985	9.860	6	-	-	1.78
H ₂ S	1.6535	3.0942	215.113	10.885	6	-	-	0.66
CHF ₃	2.5149	2.8974	159.295	11.756	6.1312	-	-	1.04
	2.6369	2.8389	149.866	11.602	6	-	-	1.06
C ₂ F ₆	2.0788	3.7560	197.034	13.982	6.3601	-	-	0.04
	2.0479	3.7769	195.643	15.772	6	-	-	0.05
Methanol	1.6324	3.1686	205.071	13.294	6	0.5015	2791.7	0.47
Ethanol	1.7000	3.6097	254.140	15.025	6	0.4255	2852.2	0.02
Water	1.5310	2.5236	159.865	15.406	6	0.5933	1993.3	0.91

TABLE 3. Estimated pure component parameters and final objective function (OF) values of the PSAFT-VR Mie equation of state considering $\lambda_a = 6$. For molecules with association sites the position of the site was fixed at $r_{ab}^d = 0.4\sigma$. The alcohols were modeled considering a 2B association scheme and water a 4C association scheme, according to the classification of Huang and Radosz [53].

Substance	Pure component parameters									OF·100
	m_s	$\sigma/\text{\AA}$	$(\varepsilon/k)/\text{K}$	λ_r	r_{ab}^c/σ	$(\varepsilon_{ab}^{HB}/k)/\text{K}$	μ/D	$Q/D\text{\AA}$	$\alpha/\text{\AA}^3$	
CO	1.0000	3.8382	52.559	6.862	-	-	0.11212 ^a	2.84 ^c	1.953 ^c	1.02
CO ₂	2.2668	2.7000	128.187	9.791	-	-	-	4.3 ^d	-	0.81
N ₂ O	1.8470	2.9639	157.525	10.467	-	-	0.16698 ^a	3.65 ^c	2.998 ^c	0.48
SO ₂	2.9036	2.6562	185.906	10.477	-	-	1.631 ^a	1.02 ^c	3.882 ^c	1.78
H ₂ S	1.9604	2.8855	176.109	9.602	-	-	0.96833 ^a	-	3.631 ^c	0.51
CHF ₃	2.3949	2.9569	141.029	11.069	-	-	1.649 ^a	3.6 ^c	1.942 ^c	1.16
C ₂ F ₆	2.0479	3.7769	195.643	15.772	-	-	-	0.372 ^c	-	0.05
Methanol	1.1808	3.6468	163.953	14.946	0.4879	2704.5	1.7 ^b	4.13 ^b	3.23 ^b	0.57
Ethanol	1.4654	3.8363	238.216	16.028	0.4296	2803.3	1.69 ^b	5.6 ^b	5.11 ^b	0.03
Water	1.1662	3.2401	14.519	13.908	0.4735	1861.9	1.85 ^b	2.69 ^b	1.49 ^b	0.99

^aReference [48]. ^bReference [54]. ^cReference [55]. ^dReference [18].

TABLE 4. Estimated pure component parameters and final objective function (OF) values of the tPSAFT-VR Mie equation of state considering $\lambda_a = 6$. For molecules with association sites the position of the site was fixed at $r_{ab}^d = 0.4\sigma$. The alcohols were modeled considering a 2B association scheme and water a 4C association scheme, according to the classification of Huang and Radosz [53].

Substance	Pure component parameters										OF·100
	m_s	$\sigma/\text{\AA}$	$(\varepsilon/k)/\text{K}$	λ_r	r_{ab}^c/σ	$(\varepsilon_{ab}^{HB}/k)/\text{K}$	$\sigma_p/\text{\AA}$	μ/D	$Q/D\text{\AA}$	$\alpha/\text{\AA}^3$	
CO	1.4178	3.2007	82.904	11.102	-	-	10.2862	0.11212 ^a	2.84 ^c	1.953 ^c	0.07
CO ₂	2.0009	2.8238	158.539	11.921	-	-	3.0018	-	4.3 ^d	-	0.59
N ₂ O	1.7745	2.9964	163.879	10.850	-	-	2.9932	0.16698 ^a	3.65 ^c	2.998 ^c	0.37
SO ₂	3.0853	2.5882	178.072	10.057	-	-	5.1001	1.631 ^a	1.02 ^c	3.882 ^c	1.75
H ₂ S	1.8858	2.9271	188.392	10.083	-	-	3.9771	0.96833 ^a	-	3.631 ^c	0.49
CHF ₃	2.1547	3.0722	163.812	12.792	-	-	3.5389	1.649 ^a	3.6 ^c	1.942 ^c	0.96
C ₂ F ₆	2.0286	3.7909	196.584	15.861	-	-	1.1062	-	0.372 ^c	-	0.05
Methanol	1.5883	3.2007	209.750	13.966	0.5032	2781.9	6.8335	1.7 ^b	4.13 ^b	3.23 ^b	0.48
Ethanol	1.5260	3.7639	257.433	16.472	0.4245	2800.8	4.0772	1.69 ^b	5.6 ^b	5.11 ^b	0.02
Water	1.5217	2.5314	148.048	15.928	0.5984	1933.7	4.2914	1.85 ^b	2.69 ^b	1.49 ^b	0.92

^aReference [48], ^bReference [54], ^cReference [55], ^dReference [18].

TABLE 5. Calculated average absolute deviations (AAD, %) between experimental data and model correlation.

Substance	SAFT-VR Mie				PSAFT-VR Mie				tPSAFT-VR Mie			
	ρ	c	ρ_{sat}	P_{sat}	ρ	c	ρ_{sat}	P_{sat}	ρ	c	ρ_{sat}	P_{sat}
CO	1.11	1.11	1.14	1.12	1.64	6.23	6.63	4.03	1.11	1.09	1.15	1.12
CO ₂ (fitted λ_a)	2.07	5.55	2.74	3.41	-	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂ ($\lambda_a = 6$)	2.55	5.59	4.21	3.58	2.59	3.09	5.15	3.45	2.56	2.84	2.93	3.81
N ₂ O	2.43	4.33	2.92	2.39	2.26	3.29	2.79	2.94	2.07	2.24	2.59	2.69
SO ₂	3.44	9.19	6.00	3.81	3.06	9.83	4.94	4.05	3.31	9.30	5.66	3.81
H ₂ S	2.09	5.25	3.67	1.42	2.12	3.78	3.24	2.37	2.05	4.24	2.58	2.32
CHF ₃ (fitted λ_a)	2.73	5.71	4.46	4.32	-	-	-	-	-	-	-	-
CHF ₃ ($\lambda_a = 6$)	2.85	5.17	4.92	4.41	2.73	3.36	5.69	5.33	2.53	3.77	4.96	4.87
C ₂ F ₆ (fitted λ_a)	0.80	0.68	0.95	0.72	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂ F ₆ ($\lambda_a = 6$)	0.92	0.81	1.22	0.80	0.92	0.81	1.22	0.80	0.95	0.81	1.00	0.84
Methanol	0.68	1.67	5.99	1.61	0.52	1.66	6.49	1.82	0.69	1.69	6.01	1.67
Ethanol	0.28	0.72	0.69	0.60	0.28	0.72	0.69	0.60	0.32	0.73	0.77	0.31
Water	1.10	6.03	5.39	1.92	1.04	6.21	5.87	2.38	1.21	5.99	5.42	2.01

Figure 1 presents a comparison between experimental data and model correlation with the SAFT-VR Mie (fitted λ_a) equation of state for CO₂. The model correlated well the experimental condensed density, saturated density and saturated pressure, but failed to correlate the condensed speed of sound dependency with temperature, especially at lower temperatures, calculating speed of sound values higher than the experimental data.

The comparison between experimental CO₂ data and model correlation with the tPSAFT-VR Mie equation of state is presented in figure 2. For condensed density, saturated density and saturated pressure the tPSAFT-VR Mie equation of state correlated the experimental data with deviations similar to the ones obtained with the SAFT-VR Mie (fitted λ_a) model. However, as previously stated, for condensed speed of sound the introduction of the truncated multipolar contribution allowed the tPSAFT-VR Mie model to better correlate the experimental data dependency with temperature.

These results and the ones previously reported in table 5 lead us to conclude that the use of an adjustable λ_a in the SAFT-VR Mie equation of state does improve the model performance, but when λ_a is fixed as 6 and the adjustable parameter is introduced by the use of the tPSAFT-VR Mie equation of state the model performance improves significantly. Therefore it is safe to conclude that, for non-associating molecules with elevated multipolar moment, the use of a fitted value for λ_a is not enough to represent the multipolar effect.

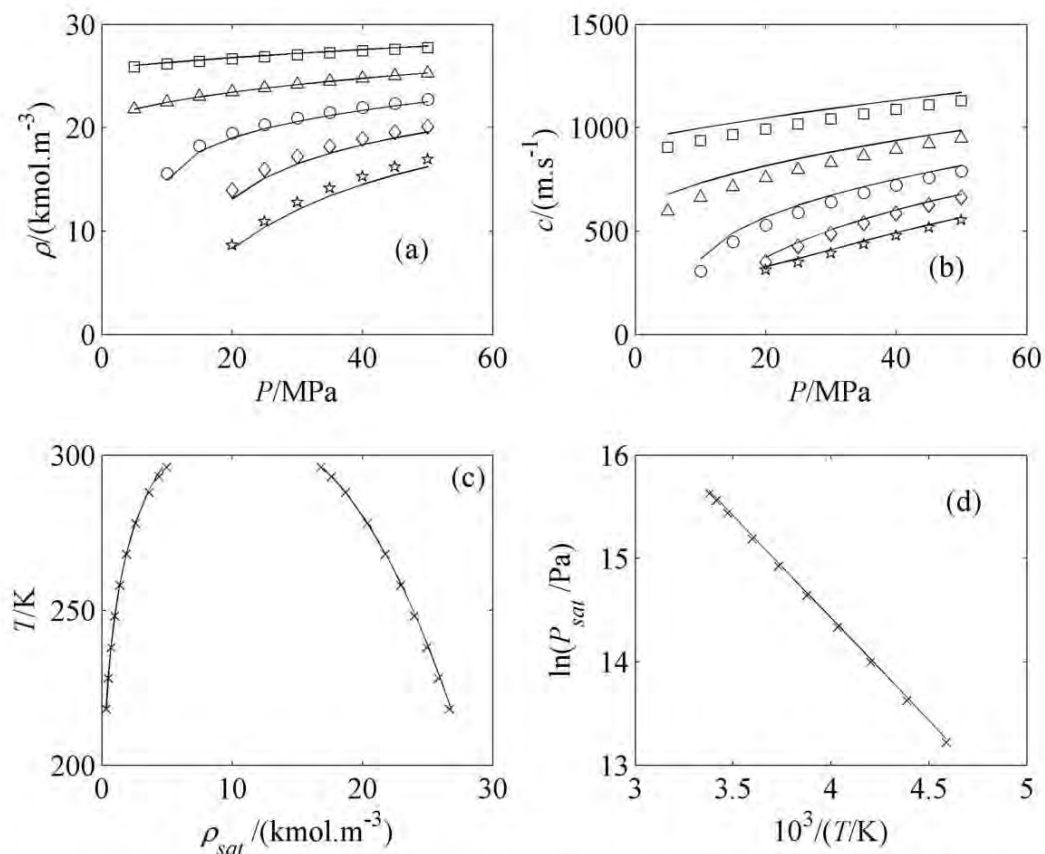


Figure 1. Comparison between experimental CO₂ data and model correlation: (a), condensed density, ρ ; (b), condensed speed of sound, c ; (c) saturated density, ρ_{sat} ; (d) saturated pressure, P_{sat} . Symbols are experimental data from [46] at: \square , 230 K; \triangle , 270 K; \circ , 310 K; \diamond , 350 K; \star , 400 K; \times , saturated temperature. Solid lines: —, SAFT-VR Mie model (fitted λ_a) with pure component parameters taken from table 2.

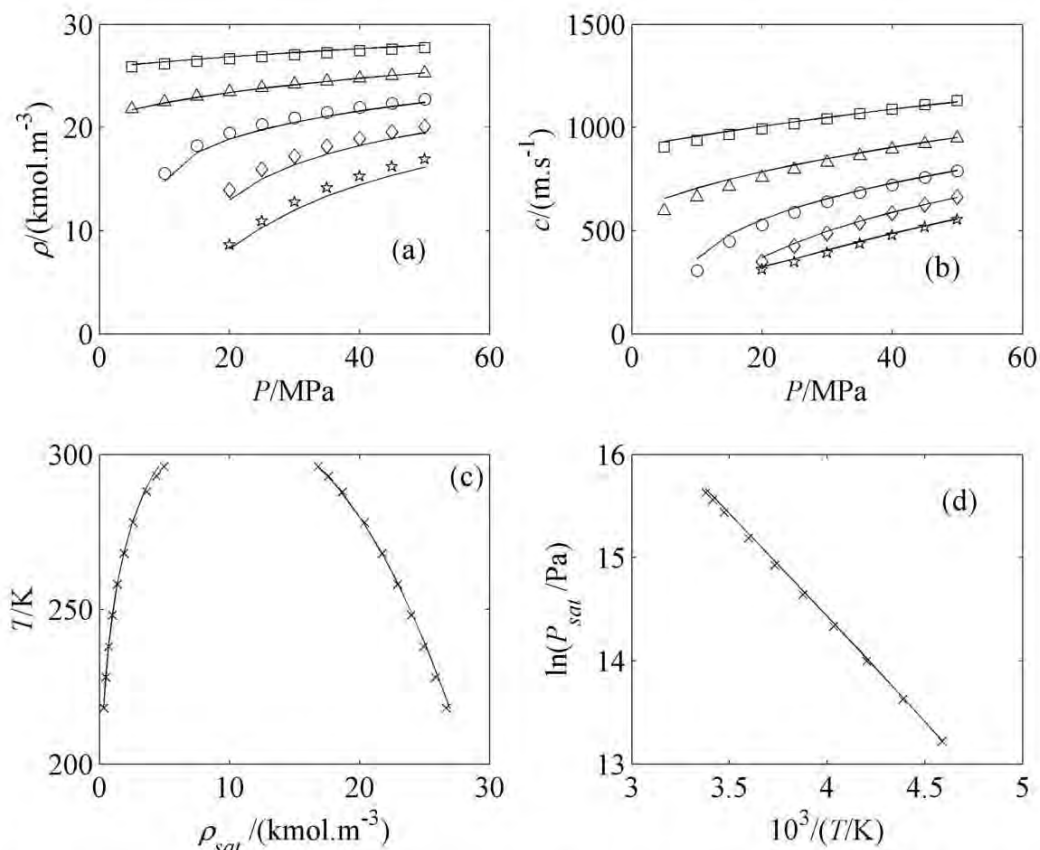


Figure 2. Comparison between experimental CO₂ data and model correlation: (a), condensed density, ρ ; (b), condensed speed of sound, c ; (c) saturated density, ρ_{sat} ; (d) saturated pressure, P_{sat} . Symbols are experimental data from [46] at: \square , 230 K; \triangle , 270 K; \circ , 310 K; \diamond , 350 K; \star , 400 K; \times , saturated temperature. Solid lines: —, tPSAFT-VR Mie model with pure component parameters taken from table 4.

Dufal et al. [56] evaluated the capability of the SAFT-VR Mie ($\lambda_u = 6$) equation of state to simultaneously correlate saturated density and saturated pressure of water. In the present work the reported pure component parameters from Dufal et al. [56] were used to predict condensed density and condensed speed of sound data of water. Results are shown in figure 3. As can be seen, for condensed density the model failed to predict this property dependency with temperature and pressure, but the predicted values are somehow in accordance with the experimental data. The same cannot be said about the predicted values for condensed speed of sound. The calculated values for this property are almost three times higher than the experimental data. Moreover, the calculated values of saturated density indicate that the model has a tendency to super estimate the critical point of water.

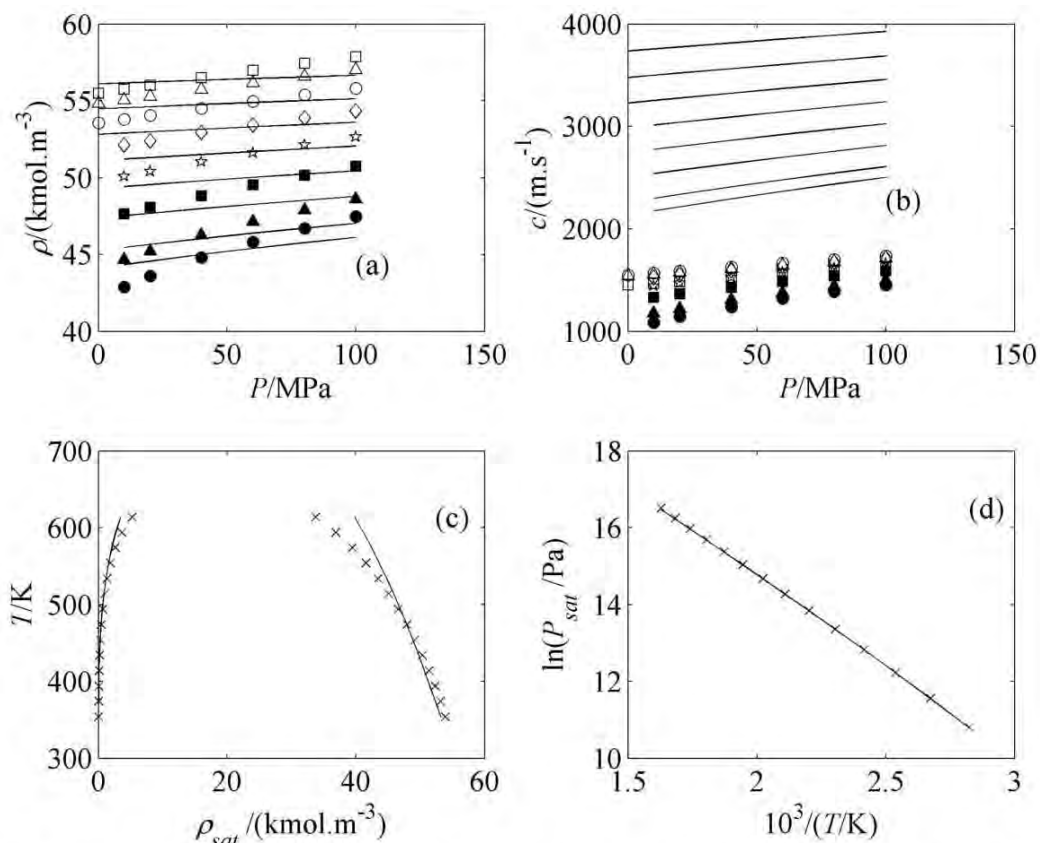


Figure 3. Comparison between experimental H₂O data and model correlation: (a), condensed density, ρ ; (b), condensed speed of sound, c ; (c) saturated density, ρ_{sat} ; (d) saturated pressure, P_{sat} . Symbols are experimental data from [46] at: \square , 284 K; \triangle , 324 K; \circ , 364 K; \diamond , 404 K; \star , 444 K; \blacksquare , 484 K; \blacktriangle , 524 K; \bullet , 544 K; \times , saturated temperature. Solid lines: —, SAFT-VR Mie model with pure component parameters from Dufal et al. [56].

The comparison between experimental H₂O data and model correlation with the tPSAFT-VR Mie equation of state is shown in figure 4. As expected when experimental condensed density and condensed speed of sound data is added to the parameters regression, alongside the saturated properties, the model is capable of correlating both condensed properties with deviations lower than the ones obtained with the SAFT-VR Mie model using parameters from Dufal et al. [56]. This is more evidently for speed of sound. Therefore, for the model to calculate second-derivative thermodynamic properties, such as the speed of sound, with lower deviations, some second-derivative property data must be used in the parameters regression. Although the dependency of the condensed properties with pressure is improved, the dependency with temperature is somehow still

mistaken, especially at lower temperatures. However, the capability of the model to correlate saturated density improved significantly.

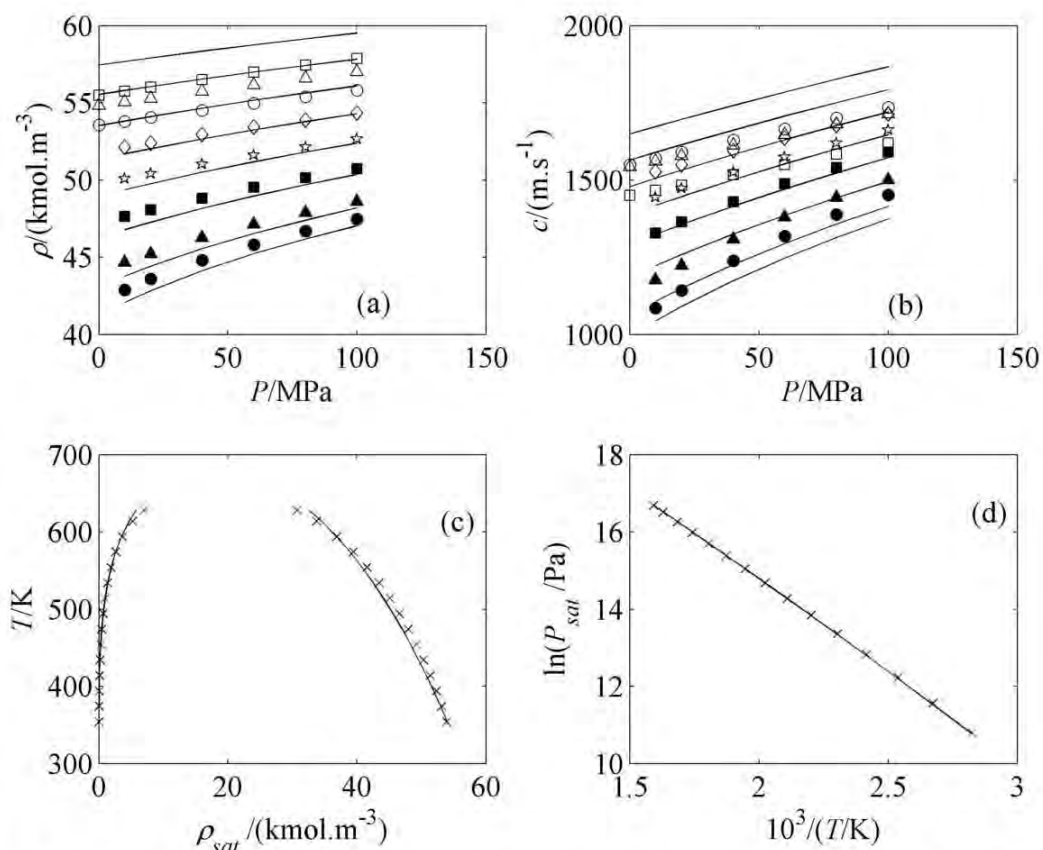


Figure 4. Comparison between experimental H₂O data and model correlation: (a), condensed density, ρ ; (b), condensed speed of sound, c ; (c) saturated density, ρ_{sat} ; (d) saturated pressure, P_{sat} . Symbols are experimental data from [46] at: \square , 284 K; \triangle , 324 K; \circ , 364 K; \diamond , 404 K; \star , 444 K; \blacksquare , 484 K; \blacktriangle , 524 K; \bullet , 544 K; \times , saturated temperature. Solid lines: —, tPSAFT-VR Mie model with pure component parameters taken from table 4.

Detailed results for condensed density and condensed speed of sound dependency with temperature for water are presented in figure 5. As can be seen the experimental condensed speed of sound presents an atypical behavior. In the evaluated temperature range from (284 to 344) K the condensed speed of sound increases as the system temperature is raised, while the condensed density decreases. In an attempt to correctly reproduce this behavior, specific pure components parameters for these properties in this restricted temperature range were estimated, but none of the evaluated equations of state in the present work were able to correlate this behavior.

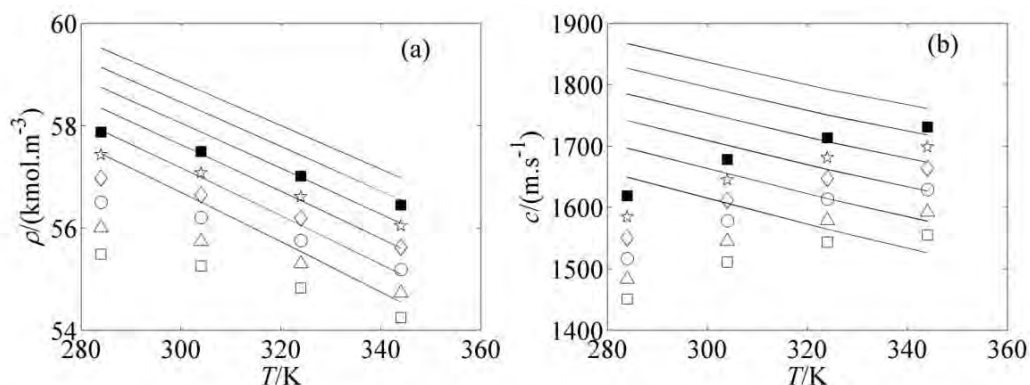


Figure 5. Comparison between experimental H₂O data and model correlation: (a), condensed density, ρ ; (b), condensed speed of sound, c . Symbols are experimental data from [46] at: \square , 0.1 MPa; \triangle , 20 MPa; \circ , 40 MPa; \diamond , 60 MPa; \star , 80 MPa; \blacksquare , 100 MPa. Solid lines: —, tPSAFT-VR Mie model with pure component parameters taken from table 4.

Figure 6(a) presents a comparison between calculated and experimental results of saturated liquid density for C₂F₆, CHF₃, N₂O, H₂S and methanol, while figure 6(b) presents detailed results of saturated pressure for C₂F₆, N₂O, H₂S, ethanol and SO₂. The good correlation between calculated and experimental results indicates the success of the parameter estimation for these properties.

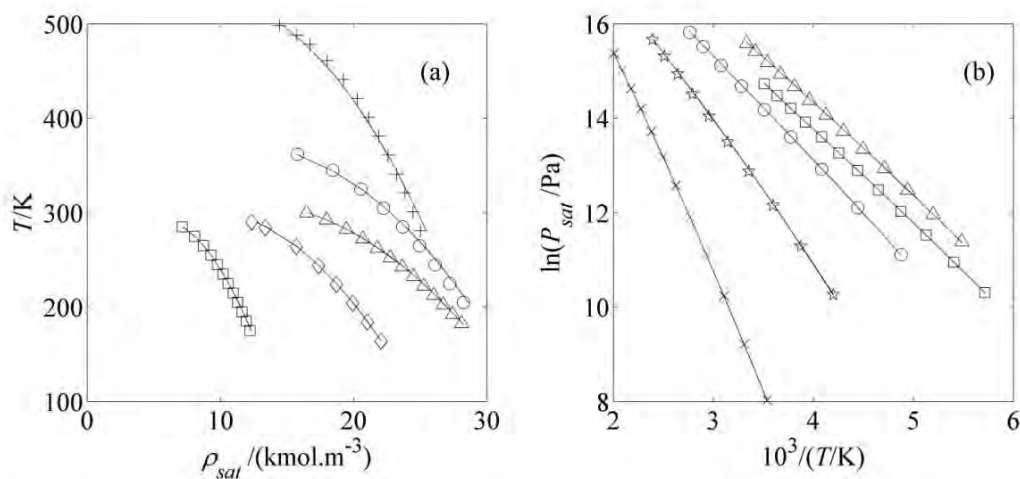


Figure 6. Comparison between experimental data and model correlation: (a), Saturated liquid density, ρ_{sat} ; (b) saturated pressure, P_{sat} . Symbols are experimental data from [46,48]: \square , C₂F₆; \diamond , CHF₃; \triangle , N₂O; \circ , H₂S; $+$, Methanol; \times , Ethanol; \star , SO₂. Solid lines: —, tPSAFT-VR Mie model with pure component parameters taken from table 4.

Figure 7 presents a pressure versus density diagram for CO and CHF₃ which includes saturated and condensed density. Both molecules present an elevated quadrupole moment. Trifluoromethane also presents an elevated dipole moment, therefore multipolar interactions are expected to affect both molecules thermodynamic properties. The tPSAFT-VR Mie model was capable of correlating the effect of temperature and pressure over saturated and condensed density for both molecules.

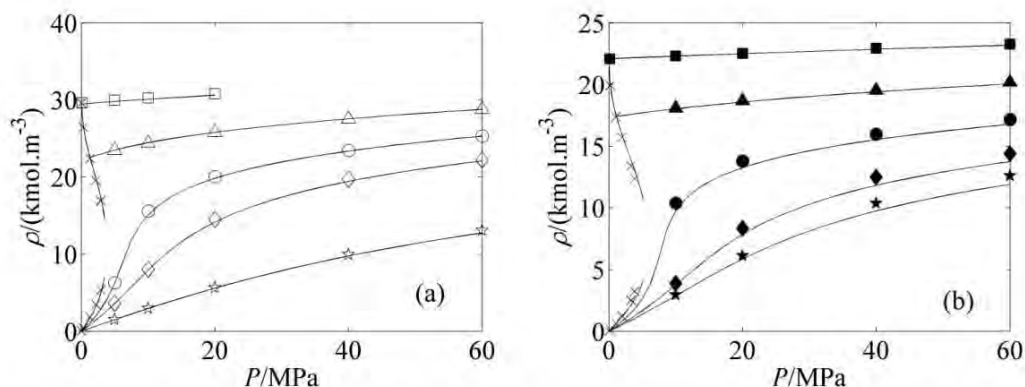


Figure 7. Density, ρ , for (a) CO and (b) CHF₃. Symbols are experimental data from [46] at: \square , 73 K; \triangle , 113 K; \circ , 153 K; \diamond , 193 K; \star , 393 K; \blacksquare , 164 K; \blacktriangle , 244 K; \bullet , 324 K; \blacklozenge , 404 K; \star , 464 K; \times , saturated temperature. Solid lines: —, tPSAFT-VR Mie model with pure component parameters taken from table 4.

Detailed results of condensed speed of sound for C₂F₆ and N₂O are presented in figure 8. Nitrous oxide presents a low dipole moment and an elevated quadrupole moment while C₂F₆ has a low quadrupole moment and no dipole moment. The tPSAFT-VR Mie model was capable of correlating the effect of temperature and pressure over the speed of sound for both molecules, therefore without deterioration of the model capabilities when the molecule has a low multipolar moment. According to Laffite et al. [14] the success in correlating the speed of sound is due to the use of a variable repulsive term in the model intermolecular potential.

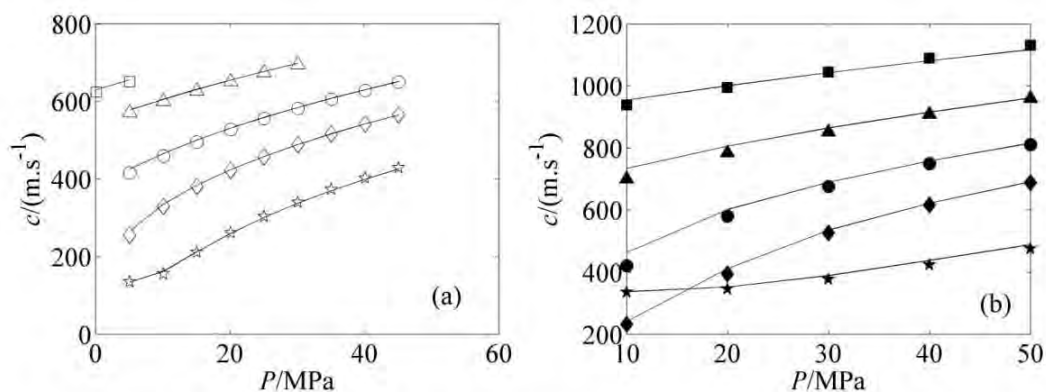


Figure 8. Condensed speed of sound, c , for (a) C_2F_6 and (b) N_2O . Symbols are experimental data from [46] at: \square , 180 K; \triangle , 200 K; \circ , 240 K; \diamond , 280 K; \star , 380 K; \blacksquare , 225 K; \blacktriangle , 265 K; \bullet , 305 K; \blacklozenge , 345 K; \star , 505 K. Solid lines: —, tPSAFT-VR Mie model with pure component parameters taken from table 4.

As previously discussed for water, in order for the SAFT-VR Mie model to correctly calculate speed of sound, information about second-derivative properties must be used in the pure component parameters regression. In order to evaluate the capability of the tPSAFT-VR Mie model in predicting second-derivative properties, such as the isobaric heat capacity (C_p), when speed of sound data is used in the parameters regression, calculated results of C_p for SO_2 and H_2S are presented in figure 9. The tPSAFT-VR Mie model predicted well the qualitative behavior of the isobaric heat capacity, predicting correctly signs, magnitudes, and the qualitative effect of pressure and temperature.

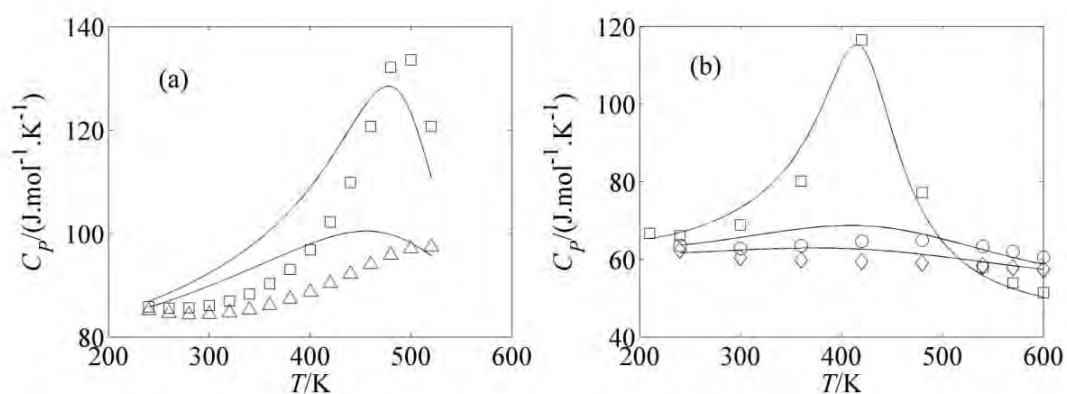


Figure 9. Isobaric heat capacity, C_p , for (a) SO_2 and (b) H_2S . Symbols are experimental data from [46] at: \square , 20 MPa; \triangle , 35 MPa; \circ , 60 MPa; \diamond , 100 MPa. Solid lines: —, tPSAFT-VR Mie model with pure component parameters taken from table 4.

Figure 10 shows the comparison between experimental second virial coefficient, B , and predicted values using equation (35) for CO_2 and CHF_3 . At higher temperatures the calculated values with the tPSAFT-VR Mie model are very close to the experimental data, but the deviation increases at lower temperatures. All models evaluated in the present work predicted similar results for the second virial coefficient.

$$B = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_T \quad (35)$$

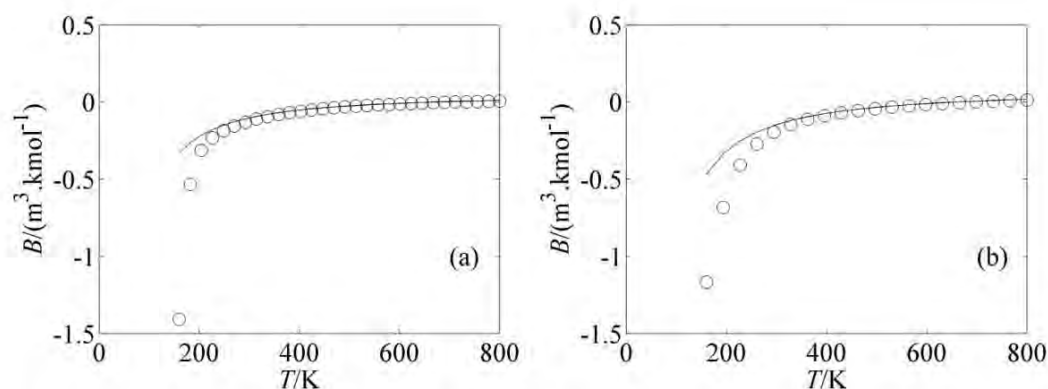


Figure 10. Second virial coefficient, B , for (a) CO_2 and (b) CHF_3 . Symbols: \circ , experimental data from [48]. Solid lines: —, tPSAFT-VR Mie model with pure component parameters taken from table 4.

Conclusions

In the present work we have modified the SAFT-VR Mie equation of state by the introduction of an explicit term in the Helmholtz free energy to account for multipolar interactions. The multipolar interactions were added as proposed by Karakatsani and Economou [18] following two approaches: (i) the PSAFT-VR Mie where the multipolar term is completely predictive and (ii) the tPSAFT-VR Mie where the multipolar term has an adjustable parameter. The results were compared to the ones originally reported by Laffite et al. [14] which used a variable attractive term (λ_a) in the intermolecular potential to account for multipolar interactions in the SAFT-VR Mie equation of state. For the evaluated non-associating molecules the tPSAFT-VR Mie performed better than the SAFT-VR Mie with an adjustable λ_a . Both models have the same number of pure components parameters which lead us to conclude that adding an adjustable λ_a in the SAFT-VR Mie equation is not enough to represent the multipolar effects. However, for associating molecules

the results obtained with the tPSAFT-VR Mie model were equivalent the ones obtained with the SAFT-VR Mie indicating that the associating forces are the dominant effect in the Helmholtz free energy.

The tPSAFT-VR Mie model successfully correlated condensed speed of sound data for most of the evaluated molecules, but failed to reproduce the unusual behavior of this property for water which, for a specific range of temperature, improves as the temperature is raised. Furthermore, to better predict second-derivative properties such as the speed of sound and the isobaric heat capacity, some information of this type of thermodynamic property must be used in the pure component parameters regression. Predicted values of the second virial coefficient were very similar for all evaluated models.

Acknowledgment

The authors thank FAPERJ for providing the scholarship to Fábio Nascimento carry out this research project.

References

- [1] J.L. Daridon, B. Lagourette, J.F. Gaubert, P. Xans, F. Montel, Ultrasonic velocity in a hyperbaric reservoir fluid, *Ultrasonics* 34 (1996) 447-449.
- [2] R. Span, *Multiparameter Equations of State - An Accurate Source of Thermodynamic Property Data*, Springer, Berlin, 2000.
- [3] H. Gedanitz, M.J. Davila, E.W. Lemmon, Speed of sound measurements and a fundamental equation of state for cyclopentane, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015) 1331-1337.
- [4] J.L. Daridon, B. Lagourette, P. Labes, Compressibilities of ternary mixtures C_1 - nC_{16} - CO_2 under pressure from ultrasonic measurements of sound speed, *Int. J. Thermophys.* 17 (1996) 851-871.
- [5] P. Labes, J.L. Daridon, B. Lagourette, H. Saint-Guirons, Measurement and prediction of ultrasonic speed under high pressure in natural gases, *Int. J. Thermophys.* 15 (1994) 803-819.

- [6] F.P. Nascimento, A. Mehl, D.C. Ribas, M.L.L. Paredes, A.L.H. Costa, F.L.P. Pessoa, Experimental high pressure speed of sound and density of (tetralin + *n*-decane) and (tetralin + *n*-hexadecane) systems and thermodynamic modeling, *J. Chem. Thermodyn.* 81 (2015) 77-88.
- [7] F.P. Nascimento, M.L.L. Paredes, A. Mehl, R.S. Lucena, A.L.H. Costa, F.L.P. Pessoa, High pressure speed of sound and density of (decalin + *n*-decane), (decalin + *n*-hexadecane) and (*n*-decane + *n*-hexadecane) systems and thermodynamic modeling with PHCT equation of state, *J. Chem. Thermodyn.* 95 (2016) 124-135.
- [8] F.P. Nascimento, M.L.L. Paredes, F.L.P. Pessoa, Speeds of sound and densities of ternary and quaternary mixtures of tetralin, decalin, *n*-decane, and *n*-hexadecane: Experiments and thermodynamic modeling with PC-SAFT equation of state, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 2555-2564.
- [9] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, New Jersey, 1999.
- [10] M. Gepert, E. Zorebski, A. Leszczynska, Is Flory's model the best tool for studying the thermodynamic properties of any kind of binary mixtures?: A critical study of selected binary systems of hydrocarbons, *Fluid Phase Equilib.* 233 (2005) 157-169.
- [11] S. Beret, J.M. Prausnitz, Perturbed hard-chain theory: An equation of state for fluids containing small or large molecules, *AIChE J.* 21 (1975) 1123-1132.
- [12] M.D. Donohue, J.M. Prausnitz, Perturbed hard chain theory for fluid mixtures: Thermodynamic properties for mixtures in natural gas and petroleum technology, *AIChE J.* 24 (1978) 849-860.
- [13] J. Gross, G. Sadowski, Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244-1260.
- [14] T. Lafitte, A. Apostolakou, C. Avendaño, A. Galindo, C.S. Adjiman, E.A. Müller, G. Jackson, Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 154504.

- [15] W.G. Chapman, G. Jackson, K.E. Gubbins, Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites, *Mol. Phys.* 65 (1988) 1057-1079.
- [16] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, New reference equation of state for associating liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1709-1721.
- [17] T. Lafitte, D. Bessieres, M.M. Piñeiro, J.L. Daridon, Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 024509.
- [18] E.K. Karakatsani, I.G. Economou, Perturbed chain-statistical associating fluid theory extended to dipolar and quadrupolar molecular fluids, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9252-9261.
- [19] J.E. Lennard-Jones, Cohesion, *Proc. Phys. Soc.* 43 (1931) 461-482.
- [20] J.A. Barker, D. Henderson, What is "liquid"? Understanding the states of matter, *Rev. Mod. Phys.* 48 (1976) 587-671.
- [21] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.* 35 (1984) 19-34.
- [22] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *J. Stat. Phys.* 35 (1984) 35-47.
- [23] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction forces. *J. Stat. Phys.* 42 (1986) 459-476.
- [24] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. *J. Stat. Phys.* 42 (1986) 477-492.
- [25] A.J. de Villiers, C.E. Schwarz, K.G. Chobanov, A.J. Burger, Application of sPC-SAFT-JC and sPC-SAFT-GV to phase equilibria predictions of alkane/alcohol, alcohol/alcohol, and water/alcohol binary systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 6065-6075.

- [26] J. Gross, An equation-of-state contribution for polar components: Quadrupolar molecules, *AIChE J.* 51 (2005) 2556-2568.
- [27] J. Gross, J. Vrabec, An equation-of-state contribution for polar components: Dipolar molecules, *AIChE J.* 52 (2006) 1194-1204.
- [28] M. Kleiner, J. Gross, An equation of state contribution for polar components: Polarizable dipoles, *AIChE J.* 52 (2006) 1951-1961.
- [29] J. Vrabec, J. Gross, Vapor-liquid equilibria simulation and an equation of state contribution for dipole-quadrupole interactions, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 51-60.
- [30] A.J. de Villiers, C.E. Schwarz, A.J. Burger, Improving vapour-liquid-equilibria predictions for mixtures with non-associating polar components using sPC-SAFT extended with two dipolar terms, *Fluid Phase Equilibria* 305 (2011) 174-184.
- [31] A.J. de Villiers, C.E. Schwarz, A.J. Burger, Extension of the CPA equation of state with dipolar theories to improve vapour-liquid-equilibria predictions, *Fluid Phase Equilibria* 312 (2011) 66-78.
- [32] P.K. Jog, W.G. Chapman, Application of Wertheim's thermodynamic perturbation theory to dipolar hard sphere chains, *Mol. Phys.* 97 (1999) 307-319.
- [33] D. NguyenHuynh, J.P. Passarello, P. Tobaly, J.C. de Hemptinne, Application of GC-SAFT EOS to polar systems using a segment approach, *Fluid Phase Equilib.* 264 (2008) 62-75.
- [34] F. Tumakaka, J. Gross, G. Sadowski, Thermodynamic modeling of complex systems using PC-SAFT, *Fluid Phase Equilibria* 228-229 (2005) 89-98.
- [35] K.E. Gubbins, C.H. Twu, Thermodynamics of polyatomic fluid mixtures - I theory, *Chem. Eng. Sci.* 33 (1978) 863-878.

- [36] B. Larsen, J.C. Rasaiah, G. Stell, Thermodynamic perturbation theory for multipolar and ionic liquids, *Mol. Phys.* 33 (1977) 987-1027.
- [37] N.M. Al-Saifi, E.Z. Hamad, P. Englezos, Prediction of vapor-liquid equilibrium in water-alcohol-hydrocarbon systems with the dipolar perturbed-chain SAFT equation of state, *Fluid Phase Equilibria* 271 (2008) 82-93.
- [38] E.K. Karakatsani, I.G. Economou, M.C. Kroon, C.J. Peters, G.-J. Witkamp, tPC-PSAFT modeling of gas solubility in imidazolium-based ionic liquids, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15487-15492.
- [39] N.I. Diamantonis, I.G. Economou, Modeling the phase equilibria of a H₂O-CO₂ mixture with PC-SAFT and tPC-PSAFT equations of state, *Molecular Physics* 110 (2012) 10-20.
- [40] E.K. Karakatsani, I.G. Economou, Phase equilibrium calculations for multi-component polar fluid mixtures with tPC-PSAFT, *Fluid Phase Equilibria* 261 (2007) 265-271.
- [41] E.K. Karakatsani, I.G. Economou, M.C. Kroon, M.D. Bermejo, C.J. Peters, G.-J. Witkamp, Equation of state modeling of the phase equilibria of ionic liquid mixtures at low and high pressure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6160-6168.
- [42] M.C. Kroon, E.K. Karakatsani, I.G. Economou, G.-J. Witkamp, C.J. Peters, Modeling of the carbon dioxide solubility in imidazolium-based ionic liquids with the tPC-PSAFT equation of state, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9262-9269.
- [43] Y. Song, W. Jian, Y. Zhang, M.n Yang, J. Zhao, W. Liu, Y. Liu, Yong Shen, Density measurement and PC-SAFT/tPC-PSAFT modeling of the CO₂ + H₂O system over a wide temperature range, *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014) 1400-1410.
- [44] Y. Zhang, W. Jian, Y. Song, W. Liu, M.n Yang, J. Zhao, Y. Liu, Y. Zhao, (p, ρ, T) Behavior of CO₂ + Tetradecane systems: Experiments and thermodynamic modeling, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015) 1476-1486.

- [45] F.P. Nascimento, M.L.L. Paredes, A.P.D. Bernardes, F.L.P. Pessoa, Vapor-liquid equilibria of CO₂/toluene, CO₂/n-decane and CO₂/toluene/n-decane: Experimental measurements and thermodynamic modeling with SAFT-VR Mie equation of state, *J. Supercrit. Fluids* (submitted for publishing).
- [46] P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved 16 May 2016).
- [47] T.F. Sun, C.A. Ten Seldam, P.J. Kortbeek, N.J. Trappeniers, S.N. Biswas, Acoustic and thermodynamic properties of ethanol from 273.15 to 333.15 K and up to 280 MPa, *Phys. Chem. Liq.* 18 (1988) 107-116.
- [48] DIADEM Public v1.2, DIPPR Information and Data Evaluation Manager, 2000.
- [49] J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright, P.E. Wright, Convergence properties of the Nelder-Mead Simplex method in low dimensions, *SIAM J. Optimiz.* 9 (1998) 112-147.
- [50] S.M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Stoneham, 1985.
- [51] A.M.A. Dias, H. Carrier, J.-L. Daridon, J.C. Pàmies, L.F. Vega, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide-perfluoroalkane mixtures: Experimental data and SAFT modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2341-2350.
- [52] F.J. Blas, L.F. Vega, Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard-Jones chains with association sites from simulation and theory, *Molecular Physics* 92 (1997) 135-150.
- [53] S.H. Huang, M. Radosz, Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 2284-2294.

[54] E.K. Karakatsani, G.M. Kontogeorgis, I.G. Economou, Evaluation of the truncated perturbed chain-polar statistical associating fluid theory for complex mixture fluid phase equilibria, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 6063-6074.

[55] R.D. Johnson III, Ed., NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 17b, September 2015, <http://cccbdb.nist.gov>, (retrieved 16 May 2016).

[56] S. Dufal, T. Lafitte, A.J. Haslam, A. Galindo, G.N.I. Clark, C. Vega, G. Jackson, The A in SAFT: developing the contribution of association to the Helmholtz free energy within a Wertheim TPT1 treatment of generic Mie fluids, *Mol. Phys.* 113 (2015) 948-984.