



Comparação de regras de mistura no sistema água-etanol-metano

Arthur Scalco Campagnolo

Monografia em Engenharia Química

Orientadores

Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.

Ingrid Azevedo de Oliveira, D.Sc.

Iuri Soter Viana Segtovich, D.Sc.

Agosto de 2022

COMPARAÇÃO DE REGRAS DE MISTURA NO SISTEMA ÁGUA-ETANOL-METANO

Arthur Scalco Campagnolo

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico

Aprovado por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Darley Carrijo de Melo, D.Sc.

Orientado por:

Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.

Ingrid Azevedo de Oliveira, D.Sc.

Iuri Soter Viana Segtovich, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2022

Ficha Catalográfica

Campagnolo, Arthur Scalco.

Comparação de regras de mistura no sistema água-etanol-metano/ Arthur Scalco Campagnolo. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

ix, 42 p.; il.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022.

Orientadores: Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, Dra. Ingrid Azevedo de Oliveira, e Dr. Iuri Soter Viana Segtovich.

1. Gás Natural. 2. Equilíbrio Líquido-Vapor. 3. Regra de mistura Huron-Vidal. 4. Monografia. (Graduação –UFRJ/EQ). 5. Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, Dra. Ingrid Azevedo de Oliveira, e Dr. Iuri Soter Viana Segtovich. I. Comparação de regras de mistura no sistema água-etanol-metano.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por todo o apoio e suporte nessa jornada e aos meus irmãos que me guiaram e serviram de espelho.

Agradeço aos meus amigos por todas as resenhas e conversas nesse tempo, tornando tudo mais leve.

Agradeço aos meus amigos da faculdade pelas mesas de truço no DAEQ e pelos bons momentos juntos.

Agradeço também ao professor Amaro por ter aceitado ser meu professor orientador.

Por fim, agradeço aos meus orientadores Ingrid e Iuri por toda a paciência, todo o apoio e suporte nesse trabalho.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

COMPARAÇÃO DE REGRAS DE MISTURA NO SISTEMA ÁGUA-ETANOL-METANO

Arthur Scalco Campagnolo

Agosto, 2022

Orientadores: Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc
Ingrid Azevedo de Oliveira, D.Sc.
Iuri Soter Viana Segtovich, D.Sc.

O gás natural é uma das mais importantes fontes de energia usadas atualmente. No Brasil, se descobriu altas quantidades de gás natural em águas profundas, apresentando grandes desafios como a distância até a costa, as altas pressões por conta das grandes profundidade, baixas temperaturas e grandes quantidades de gás carbônico e água presentes. A água contida no gás natural gera problemas durante o transporte e o processamento, dentre esses a formação de hidratos de gás, que tem risco de formar um bloqueio em dutos e equipamentos. A formação de hidratos é favorável nas condições de baixa temperatura e alta pressão. O etanol é usado na indústria como inibidor termodinâmico da formação de hidratos. As equações de estado são amplamente utilizadas para a simulação de equilíbrio de fases na indústria de petróleo e gás. Embora essa abordagem descreva adequadamente equilíbrios de sistemas de hidrocarbonetos, não descreve satisfatoriamente sistemas com compostos polares. A alternativa para contornar esse problema é a utilização de diferentes regras de mistura. Neste trabalho, utilizou-se a regra de mistura Huron Vidal de primeira ordem com o modelo de energia de Gibbs em excesso NRTL associado a equação de estado de Peng-Robinson. A partir de dados de equilíbrio líquido-vapor da literatura, foram estimados os parâmetros do modelo. Após isso, foram aplicados testes estatísticos para a verificação de adequação do modelo. Por fim, com os parâmetros estimados para os sistemas binários, foi realizado um cálculo de flash para prever o comportamento do sistema ternário contendo água, metano e etanol. Esse cálculo foi feito tanto para o modelo quadrático quanto para o modelo proposto. O modelo proposto demonstrou ser superior para a predição dos sistemas binários, conseguindo predizer o azeótropo formado entre água e etanol.

Abstract of a monograph presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer

COMPARISON OF MIXING RULES IN THE WATER-ETHANOL-METHANE SYSTEM

Arthur Scalco Campagnolo
August, 2022

Supervisors: Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.
Ingrid Azevedo de Oliveira, D.Sc.
Iuri Soter Viana Segtovich, D.Sc.

Natural gas is one of the most important sources of energy used today. In Brazil, large amounts of natural gas have been discovered in deep water, presenting great challenges such as the distance to shore, high pressures due to the great depths, low temperatures and large amounts of carbon dioxide and water present. The water contained in the natural gas creates problems during transportation and processing, among them the formation of gas hydrates, which risk forming a blockage in pipelines and equipment. Hydrate formation is favorable under conditions of low temperature and high pressure. Ethanol is used in the industry as a thermodynamic inhibitor of hydrate formation. Equations of state are widely used for phase equilibrium simulation in the oil and gas industry. While this approach adequately describes equilibria of hydrocarbon systems, it does not satisfactorily describe systems with polar compounds. The alternative to circumvent this problem is the use of different mixing rules. In this work, the first-order Huron Vidal mixing rule with the NRTL excess Gibbs energy model associated with the Peng-Robinson equation of state was used. Based on liquid-vapor equilibrium data from the literature, the model parameters were estimated. After that, statistical tests were applied to verify the model fit. Finally, with the estimated parameters for the binary systems, a flash calculation was performed to predict the behavior of the ternary system containing water, methane, and ethanol. This calculation was done for both the quadratic model and the proposed model. The proposed model proved to be superior for predicting the binary systems, managing to predict the azeotrope formed between water and ethanol.

Sumário

I. Introdução	10
I.1. Contextualização	10
I.2. Objetivos	3
II. Metodologia	4
II.1. Equilíbrio de Fases	4
II.2. Equação de Peng-Robinson.....	6
II.2.1. Cálculo do volume	7
II.3. Modificação do termo atrativo	8
II.4. Regras de mistura.....	8
II.4.1. Regra quadrática clássica.....	8
II.4.2. MHV1.....	9
II.5. Modelo de energia de Gibbs.....	10
II.6. Coeficiente de fugacidade	11
II.7. Estimção de parâmetros.....	12
II.8. Inferência da variância experimental	13
II.9. Critérios de seleção do modelo	14
II.10. Matriz de correlação dos parâmetros.....	15
II.11. Probabilidade dos parâmetros a posteriori	16
II.12. Flash.....	17
II.12.1. Análise de estabilidade	17
II.12.2. Cálculo flash	17
III. Resultados e Discussão	19
III.1. Água + Etanol	20
III.1.1. Regra quadrática	20
III.1.2. MHV1.....	21
III.2. Água + Metano.....	26
III.2.1. Regra quadrática	27
III.2.2. MHV1.....	27
III.3. Etanol + Metano.....	32
III.3.1. Regra quadrática	32
III.3.2. MHV1.....	33
III.4. Sistema ternário.....	37
IV. Conclusões e Sugestões	40
Referências Bibliográficas	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Equilíbrio de fases para o sistema binário água e etanol. Os dados experimentais estão representados na forma de pontos, enquanto o modelo PR-kij está nas curvas isotermas com o etanol sendo o componente 1. As temperaturas das isotermas são (—) 298 K, (—) 323 K, (—) 328 K, (—) 333 K.	21
Figura 2 - Equilíbrio de fases para o sistema binário água e etanol. Os dados experimentais estão representados na forma de pontos, enquanto o modelo PR-MHV1-NRTL está nas curvas isotermas com etanol sendo o componente 1. As temperaturas das isotermas são (—) 298 K, (—) 323 K, (—) 328 K, (—) 333 K.....	22
Figura 3 - Cadeia de amostragem dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema binário água e etanol.	24
Figura 4 - Distribuição posterior dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema binário água e etanol. Na diagonal estão as distribuições marginais dos parâmetros com o intervalo de 95% dos valores, as demais são distribuições de probabilidade conjuntas entre dois parâmetros.	25
Figura 5 - Equilíbrio de fases do sistema água e etanol e isotermas geradas indicando a propagação da incerteza da probabilidade a posteriori. O retângulo presente na figura representa o zoom feita na Figura 6.	26
Figura 6 - Zoom na isoterma de 298K no sistema água e etanol para a melhor visualização da propagação de incerteza.	26
Figura 7 - Equilíbrio de fases para o sistema binário água e metano. Os dados experimentais estão representados na forma de pontos, enquanto o modelo PR-kij está nas curvas isotermas com o metano como componente 1. As temperaturas das isotermas são (—) 298 K, (—) 310 K, (—) 344 K, (—) 377 K, (—) 410 K, (—) 444 K.....	27
Figura 8 - Equilíbrio de fases para o sistema binário água e metano. Os dados experimentais estão representados na forma de pontos, enquanto o modelo PR-MHV1-NRTL está nas curvas isotermas com o metano como componente 1. As temperaturas das isotermas são (—) 298 K, (—) 310 K, (—) 344 K, (—) 377 K, (—) 410 K, (—) 444 K... ..	28
Figura 9 - Cadeia de amostragem dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema binário água e metano.	30
Figure 10 - Distribuição posterior dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema binário água e metano. Na diagonal estão as distribuições marginais dos parâmetros com o intervalo de 95% dos valores, as demais são distribuições de probabilidade conjuntas entre dois parâmetros.	31

Figura 11 - Equilíbrio de fases do sistema água e metano e isothermas geradas indicando a propagação da incerteza da probabilidade a posteriori.	32
Figura 12 - Equilíbrio de fases para o sistema binário etanol e metano. Os dados experimentais estão representados na forma de pontos, enquanto o modelo PR-kij está nas curvas isothermas com o metano como componente 1. As temperaturas das isothermas são (—) 238 K, (—) 253 K, (—) 263 K, (—) 273 K, (—) 280 K, (—) 298 K, (—) 313 K, (—) 333 K.....	33
Figura 13 - Equilíbrio de fases para o sistema binário etanol e metano. Os dados experimentais estão representados na forma de pontos, enquanto o modelo PR-MHV1-NRTL está nas curvas isothermas. As temperaturas das isothermas são (—) 238 K, (—) 253 K, (—) 263 K, (—) 273 K, (—) 280 K, (—) 298 K, (—) 313 K, (—) 333 K.....	34
Figura 14 - Cadeia de amostragem dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema binário etanol e metano.	35
Figura 15 - Distribuição posterior dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema binário água e metano. Na diagonal estão as distribuições marginais dos parâmetros com o intervalo de 95% dos valores, as demais são distribuições de probabilidade conjuntas entre dois parâmetros.	36
Figure 16 - Equilíbrio de fases do sistema etanol e metano e isothermas geradas indicando a propagação da incerteza da probabilidade a posteriori.	37
Figura 17 - Equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol-metano a 298,15K e 1 bar...	38
Figura 18 - Fase líquida do equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário água-etanol-metano a 298,15K e 1 bar. A curva verde representa o resultado obtido utilizando a regra de mistura quadrática e a curva azul a regra MHV1	38

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Constantes referentes a EdE de Peng-Robinson.....	7
Tabela 2 - Propriedades críticas e parâmetros de AAT para as substâncias estudadas.....	19
Tabela 3 - Algoritmos utilizados em cada sistema.....	19
Tabela 4 - Parâmetros de interação binária com a regra quadrática clássica e o desvio relativo.....	19
Tabela 5 - Parâmetros de interação binária com a regra de mistura MHV1 e seu desvio relativo.....	20
Tabela 6 - Teste qui-quadrado para o sistema binário água e etanol.	22
Tabela 7 - Matriz de correlação dos parâmetros do NRTL para o sistema etanol (0) e água (1).	23
Tabela 8 - Teste qui-quadrado para o sistema binário água e metano.	28
Tabela 9 - Matriz de correlação dos parâmetros do NRTL para o sistema metano (0) e água (1).	29
Tabela 10 - Teste qui-quadrado para o sistema binário etanol e metano.	34
Tabela 11 - Matriz de correlação dos parâmetros do NRTL para o sistema metano (0) e etanol (1).	35

I. Introdução

I.1. Contextualização

Desde o século 19 o gás natural é usado como combustível e desde então a demanda se amplia exponencialmente. No ano de 2019 a produção de gás natural alcançou seu recorde de quase 4 trilhões de metros cúbicos mundialmente, porém em 2020 houve uma queda histórica por conta da pandemia (B.P. Statistical Review, 2021). Nessa última década o acréscimo foi notório, contando com um aumento de mais de 26% na produção de 2010 até os dias atuais. As projeções são otimistas e preveem uma produção de quase 5 trilhões de metros cúbicos de gás natural em 2040, com o maior crescimento dentre os combustíveis fósseis (Ye, 2020). No Brasil, o mercado de gás natural era muito limitado no começo dos anos 2000, contando com basicamente o gás associado a extração e refino de petróleo. No entanto, com a construção de grandes gasodutos pelo país e a extração de gás natural não-associado, por conta do aumento do grau de incerteza do gás provido da Bolívia, a produção no país aumentou (Prates *et al.*, 2006) Em 2019 a produção chegou a quase 26 bilhões de metros cúbicos, um aumento de mais de 70% da produção na última década (B.P. Statistical Review, 2021).

Um dos benefícios do gás natural é sua maior eficiência em relação a quantidade de carbono. Além de ser um potencial combustível para a redução de CO₂ emitidos na atmosfera, podendo reduzir até 30% de carbono emitidos pela mesma quantidade de energia liberada em relação a gasolina (Moniz *et al.*, 2011). Outro benefício do uso do gás natural é a grande redução de emissão de SO₂ e NO_x (Gouw, de *et al.*, 2014). Como dito acima, o gás natural é a melhor opção como combustível fóssil em relação a emissão de poluentes.

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves que permanecem no estado gasoso a temperatura e pressão ambientes. Na prática, o gás natural é predominantemente metano com baixas quantidades de etano, propano, butano e propano, além disso pode conter gás carbônico, nitrogênio, vapor de água e outros contaminantes. Sua composição depende da localização, área geológica, entre outras variáveis. A água contida no gás natural gera

problemas durante a transportação e o processamento. Um dos problemas é a diminuição do poder calorífico do próprio gás além de contribuir com a corrosão, porém o mais grave deles é a formação de hidratos. Os hidratos são sólidos, nos quais moléculas de gás são aprisionadas em estrutura formadas por moléculas de água, que formam uma gaiola tridimensional por ligação de hidrogênio (Medeiros *et al.*, 2016). A formação de hidratos é favorável nas condições de baixa temperatura e alta pressão e a sua formação nos gasodutos geram riscos de formar um bloqueio nos dutos e equipamentos. Para contornar essa situação, utiliza-se inibidores termodinâmicos.

Inibidores termodinâmicos como metanol, etanol ou monoetilenoglicol (MEG) são utilizados há mais de 70 anos com eficiência na indústria de gás natural. Esses compostos interagem com a água, alterando o equilíbrio termodinâmico da formação de hidratos. O desenvolvimento da produção em águas cada vez mais profundas está aumentando em até 60% a necessidade de quantidade de inibidores (Renato *et al.*, 2018).

O estudo de hidratos é uma pesquisa importante na parte energética e ambiental, sendo um dos fatores-chaves para uma transição energética. Existem duas principais razões para essa importância do hidrato. Por um lado, cada metro cúbico de hidrato pode conter aproximadamente 180 metros cúbicos de gás natural (Li *et al.*, 2016) em condições normais de temperatura e pressão. Por outro lado, existem estudos que estimam que esta fonte de carbono é cerca de duas vezes mais abundante do que todos os outros combustíveis fósseis combinados (Kastner *et al.*, 2022), sendo grande parte desse hidrato conhecido encontrado no mar e em zonas congeladas.

No processamento de gás natural, o seu transporte pode ser feito em altas pressões e baixas temperaturas como por exemplo o caso do pré-sal, que são grandes reservas de óleo e gás a grandes profundidades na costa do Brasil. Em algumas situações, essas condições atingem a região de formação de hidratos (Beltrao *et al.*, 2009). Posto isso, os modelos termodinâmicos devem ser adequados para a segurança e para o estudo da viabilização da exploração do pré-sal. Na indústria de óleo e gás os modelos mais utilizados são as equações de estado cúbicas por serem de grande aplicabilidade, além de serem as equações mais simples capazes de prever o comportamento do equilíbrio líquido-vapor (Smith, Ness e Abbott, 2007). Existem diversas equações de estado cúbicas como a Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) e a equação de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976). Essas equações, no entanto, não conseguem descrever razoavelmente o equilíbrio líquido-vapor de misturas polares. Por conta disso, muito se foi estudado para expandir o uso das equações de estado

cúbicas através das diferentes abordagens de regras de mistura.

Uma abordagem muito promissora foi a adaptação do parâmetro de mistura da equação de estado para obter uma correspondência em modelos de energia de Gibbs em excesso a pressão infinita (Huron e Vidal, 1979). O modelo de energia de Gibbs em excesso tem a vantagem de descrever bem misturas líquidas polares, porém sozinhas não são capazes de descrever envelopes de fases completos, além de perder a acurácia em altas pressões. Um dos modelos mais utilizados é o NRTL (Henri e J.M., 1968). Com o tempo, houve um aprimoramento dessa abordagem e nesse estudo utilizaremos a regra de mistura Huron-Vidal modificado (Michelsen, 1990).

Este trabalho é uma comparação da regra de mistura de Huron-Vidal com o modelo NRTL de energia de Gibbs em excesso com a regra quadrática clássica na equação de Peng-Robinson para a simulação do equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol-metano. Esta abordagem tenta combinar as vantagens de um modelo de energia livre de Gibbs em excesso com o modelo de equação de estado, fazendo uma comparação com a regra de mistura do Peng-Robinson original amplamente utilizada na literatura.

I.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é a comparação entre a equação de estado cúbica de Peng-Robinson utilizando a regra de mistura quadrática clássica e o modelo termodinâmico NRTL associado a equação de Peng-Robinson através da regra de mistura de Huron-Vidal no sistema água-etano-metano.

O primeiro objetivo é a estimação de parâmetros para ambos os modelos para todos os sistemas binários. Após a estimação, foram aplicados testes estatísticos para verificar a adequação do modelo. A estatística básica teste de qui-quadrado, e a análise de probabilidade do modelo com o método de Monte Carlo para explicar os dados experimentais como a distribuição de probabilidade dos parâmetros e assim modelar as incertezas

O segundo objetivo é o cálculo do tipo flash com uma análise de estabilidade para o sistema ternário água-etanol-metano. Para isso, utilizou-se os parâmetros estimados para os sistemas binários. O cálculo foi feito com o modelo da regra de mistura quadrática clássica e o modelo da regra de mistura de Huron-Vidal.

II. Metodologia

II.1. Equilíbrio de Fases

O equilíbrio se refere a um estado de estabilidade sem forças motrizes e, por conta disso, nenhuma mudança macroscópica é percebida no sistema. No caso de equilíbrio de fases, refere-se à transferência de massa e energia entre as fases do sistema, onde há o valor mínimo de energia de Gibbs para o sistema naquele estado. Assim, um sistema fechado com f fases e c componentes apresenta no seu equilíbrio as igualdades mostradas na equação II.1, sendo T a temperatura, P a pressão e μ o potencial químico (Smith, Ness e Abbott, 2007).

$$\begin{aligned}T^1 &= T^2 = \dots = T^f \\P^1 &= P^2 = \dots = P^f \\ \mu_i^1 &= \mu_i^2 = \dots = \mu_i^f \quad (i = 1, 2, \dots, c)\end{aligned}\tag{II.1}$$

Pode-se definir o potencial químico como a energia de Gibbs (G) parcial molar pela equação II.2.

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j}\tag{II.2}$$

Entretanto, a energia de Gibbs e o potencial químico são grandezas que só são determinadas em relação a uma referência. Por conta disso, uma formulação baseada na fugacidade foi desenvolvida por Lewis e Randall. A fugacidade é definida como uma escala transformada do potencial químico e seu valor deve se aproximar do valor da pressão parcial quando o sistema tende ao comportamento ideal. Ela se torna muito útil por conta da sua relação com a energia de Gibbs residual. A diferença de energia de Gibbs do componente i em uma mistura de fluidos reais pode ser expressa na forma da equação II.3.

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{gi} = RT \ln \left(\frac{f_i}{P} \right) \quad (\text{II.3})$$

Em que $\bar{G}_i - \bar{G}_i^{gi}$ é a energia de Gibbs residual e f_i é a fugacidade do componente i .

A fugacidade tem contida as forças atrativas e repulsivas entre as moléculas do sistema e pode ser calculada diretamente a partir de dados de volume, pressão e temperatura. Por meio dela, podemos expressar diretamente o equilíbrio químico sem o uso da energia de Gibbs e do potencial químico. A equação que define o equilíbrio químico de um componente i entre duas fases é dado por:

$$f_i^1(T, P, x^1) = f_i^2(T, P, x^2) \quad (\text{II.4})$$

A condição de equilíbrio é geralmente descrita por 2 abordagens: phi-phi e gamma-phi. Nesse estudo, todos os cálculos foram feitos considerando a abordagem phi-phi. Nesse método, utiliza-se uma EdE para o cálculo do coeficiente de fugacidade das fases. O coeficiente de fugacidade demonstra o desvio da idealidade e é definido como:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (\text{II.5})$$

Então, se utilizando da forma de cálculo de energia residuais das EdEs, temos o cálculo do coeficiente de fugacidade de um componente i em um sistema.

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \left[\frac{\partial \left(\frac{n\bar{G}^R}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{II.6})$$

Sendo

$$\frac{\bar{G}^R}{RT} = \int_0^\rho (Z - 1) \frac{d\rho}{\rho} + Z - 1 + \ln(Z) \quad (\text{II.7})$$

Em que \bar{G}^R é a energia de Gibbs residual molar, ρ é a densidade molar e Z é o fator de

compressibilidade.

II.2. Equação de Peng-Robinson

As equações de estado (EdE) descrevem a relação entre propriedades termodinâmicas em um estado específico. A formulação se origina na tentativa de representar algebricamente o comportamento de gases em diversas faixas de temperatura e pressão, o que torna possível simulações do comportamento dos gases em uma grande variedade de condições, sendo uma alternativa mais viável do que a utilização de bancos de dados experimentais.

A primeira equação cúbica foi proposta por Van der Waals em 1873 e ao longo dos anos modificações foram feitas conseguindo representar melhor o comportamento de diferentes sistemas (Valderrama, 2003). Como os parâmetros são determinados empiricamente, algumas equações de estado são melhores para certos tipos de problemas do que outras. As equações de estado cúbicas são representadas pela equação II.8.

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{(\bar{V} + \varepsilon b)(\bar{V} + \sigma b)} \quad (\text{II.8})$$

Sendo \bar{V} o volume molar, R a constante universal dos gases, T a temperatura e b o parâmetro de co-volume. $a(T)$ é o coeficiente de atração dependente da temperatura, que representa as interações entre diferentes moléculas e ε e σ são constantes que seus valores dependem da equação de estado.

Os algoritmos utilizados nesse estudo utilizam a equação de estado de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976). Esta equação é muito utilizada na indústria de petróleo e gás pois é de fácil implementação e possui um bom desempenho na previsão do equilíbrio líquido-vapor. Os parâmetros característicos da equação de estado de Peng-Robinson estão representados nas equações de II.9 e II.10 e os valores de suas constantes estão listada na Tabela 1.

Parâmetro atrativo:

$$a(T) = a_c a(T_r) = \Psi \frac{a(T_r) R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{II.9})$$

Parâmetro repulsivo:

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.10})$$

Tabela 1 – Constantes referentes a EdE de Peng-Robinson

$a(T_r)$	σ	ε	Ω	Ψ
$a_{PR}(T_r, w) *$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0,07780	0,45724

Em que T_c e P_c são a temperatura e a pressão crítica, respectivamente. A correlação para o cálculo de $a(T_r)$ foi obtido experimentalmente representado na equação II.11, correlacionando o seu comportamento em função da temperatura reduzida (T_r). Foi observado a dependência de $a(T_r)$ com o fator acêntrico (w), que é uma característica da estrutura molecular da substância.

$$* a_{PR}(T_r, w) = [1 + (0,480 + 1,574w - 0,176w^2) \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}}\right)]^2 \quad (\text{II.11})$$

No caso de sistemas multicomponentes, faz-se necessário uma regra de mistura, que determina como vai ser calculado os valores de a e b .

II.2.1. Cálculo do volume

Para alcançar o objetivo de calcular o coeficiente de fugacidade em determinada temperatura e pressão, primeiramente precisamos determinar o volume molar para a temperatura e pressão especificada a partir de um método matemático ou numérico. No caso das equações de estado cúbicas, reescreve-se na forma polinomial pela equação II.12.

$$c_3V^3 + c_2V^2 + c_1V + c_0 = 0 \quad (\text{II.12})$$

Onde seus coeficientes são:

$$c_3 = P \quad (\text{II.13})$$

$$\begin{aligned}
c_2 &= P\varepsilon b + P\sigma b - Pb - RT \\
c_1 &= P\varepsilon\sigma b^2 - P\varepsilon b^2 - P\sigma b^2 - RT\varepsilon\sigma + a \\
c_0 &= -P\varepsilon\sigma b^3 - RT\varepsilon\sigma b^2 - ab
\end{aligned}$$

As raízes são obtidas através de um método matemático baseado no cálculo do determinante da matriz companheira de Frobenius (Horn e Johnson, 2013) e é feita uma filtragem dos valores obtidos para selecionar apenas as raízes reais e determinar se correspondem a uma solução possível ($V > b$). É obtido então, a raiz da parte líquida e da parte vapor, e é descartado a raiz intermediária pois é mecanicamente instável.

II.3. Modificação do termo atrativo

As EdEs podem, a princípio, representar muito bem a relação PTxy de misturas binárias e multicomponentes provendo uma regra de mistura adequada e a precisa representação das curvas de pressão de vapor de componentes puros. Esta última pode ser melhorada modificando o termo atrativo dependente da temperatura.

Desde o começo da EdE de Peng-Robinson, modificações foram criadas para melhorar as predições. No caso do termo atrativo dependente da temperatura pode-se utilizar o modelo proposto por Almeida *et al* (1991), que ganhou destaque nos seus resultados para substâncias polares. A função proposta pelo modelo está representada na equação II.14.

$$a(T_r) = \exp [m(1 - T_r)(|1 - T_r|)^{1-\Gamma} + n\left(\frac{1}{T_r} - 1\right)] \quad (\text{II.14})$$

Sendo m , n , Γ parâmetros específicos de cada substância.

II.4. Regras de mistura

II.4.1. Regra quadrática clássica

A equação de estado para misturas é escrita da mesma forma do que para espécies puras, porém os parâmetros a e b viram funções das composições dos sistemas. Como não tinha sido formada nenhuma teoria viável para a dependência dos parâmetros com a composição, por muito tempo tem sido utilizado regras de mistura empíricas para correlacionar os parâmetros de mistura com os parâmetros dos componentes puros. A regra de

mistura clássica de Van der Waals ainda é muito utilizada em vários segmentos e é dado por uma combinação aritmética para o b e uma geométrica para o a , inserindo um parâmetro de interação binária k_{ij} , que é estimado a partir de dados experimentais.

Parâmetro de co-volume

$$bm = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (\text{II.15})$$

Sendo $b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}$

Parâmetro atrativo

$$am = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (\text{II.16})$$

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

Essa regra de mistura não se mostrou eficiente para a predição de misturas complexas. E durante muito tempo tem se estudado diferentes regras de mistura para representar o equilíbrio líquido-vapor de mistura altamente polares ou muito complexas. Diferentes abordagens foram criadas, dentre elas, se destaca as que conectam energia de Gibbs em excesso com a EdE. A utilizada nesse estudo é a proposta por Huron and Vidal (1979) e suas modificações propostas por Michelsen (1990).

II.4.2. MHV1

Huron and Vidal (1979) deduziram uma regra de mistura da EdE a partir do modelo de energia de gibbs em excesso, essa dedução é altamente empírica, mas se mostrou eficaz para cálculos de equilíbrio de líquido-vapor. Para essa dedução, se considerou o valor limite de $G^{E,\infty}$ no limite de pressão infinita e o seu valor vai depender do modelo de G^E que vai ser utilizado para o seu cálculo.

Uma abordagem parecida desenvolvida (Mollerup, 1986), e depois melhorada por Michelsen (1990), para combina a equação de estado com o modelo de energia de Gibbs a pressão zero. Devido a sua similaridade, essa regra de mistura é chamada de Huron and Vidal

modificado e o parâmetro atrativo é representado na equação II.17.

$$am = bm \left(\frac{G^{E,0}}{A1} + \frac{RT}{A1} \sum_i x_i \ln \frac{bm}{b_i} + \sum_i \frac{a_i}{b_i} \right) \quad (\text{II.17})$$

Sendo a_i e b_i os parâmetros atrativo e repulsivo de cada componente puro, respectivamente e bm o parâmetro de mistura do efeito repulsivo utilizado. O $G^{E,0}$ depende do modelo de energia de Gibbs incorporado, cálculo na condição de referência, e o $A1$ é um parâmetro adimensional que correlaciona o modelo de energia de Gibbs e a equação de estado, seu valor utilizado foi -0,53, aplicado na equação de estado de Peng-Robinson utilizando a regra de mistura MHV1 (Kontogeorgis e Folas, 2010).

II.5. Modelo de energia de Gibbs

O MHV1 pode ser utilizada em combinação com uma variedade de modelos de energia de Gibbs em excesso. Nesse estudo utilizou-se o modelo NRTL proposto por Renon e Prausnitz (1968), que se apresentou promissor para misturas polares como água e etanol (Voutsas *et al.*, 2011). A equação II.18 expressa a energia de Gibbs em excesso pelo modelo NRTL.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_j x_j G_{ji}} \quad (\text{II.18})$$

Sendo $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$

Os parâmetros ajustáveis são as matrizes α e τ . A matriz α caracteriza a não-idealidade das soluções e seu valor pode ser fixado ou ajustado, já a matriz τ , representada pela equação II.19 demonstra a diferença entre as interações entre moléculas diferentes (g_{ji}) e entre moléculas iguais (g_{ii}).

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (\text{II.19})$$

Na prática, o parâmetro τ_{ji} é calculado como uma função empírica da temperatura

pela equação II.20, a depender do sistema.

$$\tau_{ji} = \frac{A_{ji}}{T[K]} + B_{ji} + C_{ji}T[K] + D_{ji}\ln(T[K]) + \dots \quad (\text{II.20})$$

Neste trabalho, utilizou-se os parâmetros B_{ji} e C_{ji} para o cálculo do parâmetro τ_{ji} para todos os sistemas binários, sendo τ_{ji} uma função de 1º grau em relação a temperatura representada na equação II.21.

$$\tau_{ji} = B_{ji} + C_{ji}T[K] \quad (\text{II.21})$$

No estudo o modelo NRTL foi utilizado em forma de notação matricial.

II.6. Coeficiente de fugacidade

Esse trabalho propõe a abordagem da regra de misutra Huron-Vidal com o modelo de energia de Gibbs em excesso NRTL associado a equação de estado Peng-Robinson. O cálculo do coeficiente de fugacidade é uma proposta desse estudo. A partir da expressão II.6 e aplicando a equação de estado cúbica que está na expressão II.8, podemos deduzir a expressão II.22 para determinar ϕ_i a V constante.

$$\ln\phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - \beta) - q_i I \quad (\text{II.22})$$

Sendo:

$$I = \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln \left(\frac{V + \sigma b}{V + \varepsilon b} \right) \quad (\text{II.23})$$

$$b_i = \left(\frac{\partial(nb)}{\partial N_i} \right)_{T, N_{i \neq j}} \quad (\text{II.24})$$

$$q_i = \left(\frac{\partial(nq)}{\partial N_i} \right)_{T, N_{i \neq j}} \quad (\text{II.25})$$

As derivadas de b e q dependem da regra de mistura utilizada. No nosso estudo, utilizamos a regra quadrática para b em todos os casos, e foi utilizado a regra quadrática e a regra MHV1 para a . No caso da regra quadrática clássica b e q são expressos pela equação II.25.

$$\begin{aligned} b_i &= b_i \\ q_i &= q\left(1 + \frac{a_i}{a} - \frac{b_i}{b}\right) \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

Para o caso da regra de mistura MHV1 o q é expresso pela equação II.26.

$$q_i = \frac{1}{A1} \left(\ln \gamma_i^0 + \ln \frac{b}{b_i} + \frac{b_i}{b} - 1 \right) + q_i \quad (\text{II.27})$$

Sendo γ_i^0 o coeficiente de atividade do modelo de G^E incorporado.

II.7. Estimação de parâmetros

A estimação de parâmetros é a ferramenta que torna possível a interpretação dos dados experimentais e com isso a construção de modelos preditivos, simulações, etc. O seu desafio é a determinação dos parâmetros para a melhor representação dos dados experimentais pelo modelo proposto. Esse procedimento constitui na otimização global de uma função objetivo que represente o problema.

Para isso, nesse trabalho foi utilizado dois métodos de otimização, o método de enxame de partículas (PSO) e o simplex (Nelder e Mead, 1965). O PSO é um algoritmo de otimização heurístico que gera um número definido de partículas em cada iteração. Essas partículas se movimentam de acordo com o melhor resultado da iteração anterior (menor valor da função objetivo) e utiliza-se um comportamento aleatório para cada indivíduo que é randomizado ao longo do processo iterativo (Eberhart e Kennedy, 1995).

Por conta da limitação computacional do número de partículas utilizadas no PSO a precisão dos resultados obtidos somente com este método se reduz. Para melhorar essa precisão usa-se aliado a ele, um método determinístico, neste trabalho o método simplex de Nelder e Mead (1965), método que exige a definição de uma região de confiança para melhor convergência, mas apresenta melhor precisão. O algoritmo consiste em criar um polígono

com n dimensões e $n+1$ vértices, sendo n a quantidade de variáveis da função, determinado seu valor da função em cada ponto. A cada iteração, é formado outro polígono com a substituição do pior ponto e assim sucessivamente.

A determinação da função objetivo depende do algoritmo utilizado. O problema de equilíbrio líquido-vapor tem como variáveis a temperatura, a pressão e composição da fase líquida e vapor. Um dos algoritmos utilizados é o de ponto de bolha, que faz o cálculo da pressão e da composição da fase vapor dados a temperatura e a composição da fase líquida, e para esse algoritmo a função objetiva utilizada é a da equação II.28.

$$F = \sum_{i=1}^{Nexp} \left[\left(\frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{y_{1,i}^{calc} - y_{1,i}^{exp}}{y_{1,i}^{exp}} \right)^2 \right] \quad (II.28)$$

Em que $Nexp$ é o número de pontos experimentais, P é a pressão do sistema e y_1 é a composição da fase vapor do componente 1. No caso de os dados experimentais não conterem informações sobre a fase vapor, a segunda parte da equação foi ignorada.

Outro algoritmo utilizado foi o de solubilidade, que consiste em calcular a composição da fase líquida e a composição da fase vapor dados a temperatura e a pressão, ele pode ser usado para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor e pra equilíbrio líquido-líquido. Para esse algoritmo, a função objetiva utilizada foi:

$$F = \sum_{i=1}^{Nexp} \left[\left(\frac{x_{1,i}^{calc} - x_{1,i}^{exp}}{x_{1,i}^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{y_{1,i}^{calc} - y_{1,i}^{exp}}{y_{1,i}^{exp}} \right)^2 \right] \quad (II.29)$$

Em que x_1 é a composição da fase líquida do componente 1. No caso de os dados experimentais não conterem informações sobre a fase vapor, a segunda parte da equação foi ignorada.

A minimização foi feita pelos algoritmos com base na otimização com o enxame de partículas, seguido por um refinamento usando o método Nelder-Mead.

II.8. Inferência da variância experimental

Após a estimação dos parâmetros para os modelos, uma análise estatística é necessária, porém dados com variância experimental de equilíbrio líquido-vapor na literatura

é escasso. Por conta disso, usou-se uma estimativa da variância experimental para fazer a análise estatística.

Para essa estimativa, devemos considerar a hipótese do modelo perfeito e que as medidas experimentais flutuam em torno dos valores previsto pelo modelo. A estimativa foi baseada na variância amostral em torno de uma média, que se dá pela equação II.30.

$$s^2 = \frac{\sum_i (y_i^{exp} - y_i^{medio})^2}{N - 1} \quad (II.30)$$

Em que N é o número de experimentos, y_i^{exp} o valor do dado experimental e y_i^{medio} a média dos dados. Para o caso atual, todos os dados calculados foram utilizados como média, e como todos vem de um número NP de parâmetros, dividiu-se a função objetivo de mínimos quadrados por N-NP, que representa o grau de liberdade. Logo, uma estimativa da variância experimental é calculada pela equação II.31 e a equação II.32 demonstra o significado de cada parte da equação.

$$s^2 = \frac{\sum_i (y_i^{exp} - y_i^{calc})^2}{N - NP} \quad (II.31)$$

$$\text{Variância experimental} = \frac{f_{obj} \text{ mínimos quadrados}}{\text{Graus de liberdade}} \quad (II.32)$$

Em que f_{obj} é a função objetivo. Nesse contexto, considera-se constante a variância experimental para todos os dados.

II.9. Critérios de seleção do modelo

Após a estimação dos parâmetros e a inferência da variância experimental, podemos fazer a avaliação estatística. Para isso, faz presente o uso da distribuição χ^2 , que deve considerar um nível de confiança específico. Nesse estudo o nível de confiança foi escolhido 95%. Com essa análise, a distribuição qui-quadrado é capaz de impor limites para a região de confiança da variância. Quanto maior o valor do grau de liberdade, que representa o tamanho do conjunto amostral, mais larga é a distribuição ao entorno do valor médio (Schwaab e Pinto, 2007).

$$\chi_{min}^2 < F_{obj} < \chi_{máx}^2 \quad (\text{II.33})$$

Logo, se a variância do modelo está fora desse intervalo, ele não representa satisfatoriamente os dados experimentais. Nesse estudo, como se fez uma inferência da variância experimental, um modelo foi arbitrariamente escolhido como o modelo base e usado para o cálculo da variância de ambos os modelos, realizando a comparação.

II.10. Matriz de correlação dos parâmetros

Um importante estudo acerca dos parâmetros é a sua matriz de correlação. Ela é uma matriz composta por valores correlacionando os parâmetros entre si, sendo útil para visualizar as correlações entre dois parâmetros e informações a respeito da geografia da região de confiança dos parâmetros.

Uma forma comum para o seu cálculo é a aproximação de Gauss. Quando a função objetivo é definida da seguinte forma:

$$F_{obj} = (y^{exp} - y^{calc})^T V_y^{-1} (y^{exp} - y^{calc}) \quad (\text{II.34})$$

Admitindo-se que a diferença entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo são pequenos e flutuam aleatoriamente ao redor do valor zero, conforme as hipóteses do modelo perfeito e do experimento bem-feito. A matriz de covariâncias dos parâmetros fica na forma (SCHWAAB; PINTO, 2007):

$$V_a = [B^T V_y^{-1} B]^{-1} \quad (\text{II.35})$$

Sendo B a matriz de sensibilidade, definida como:

$$B = \left[\frac{\partial y^{calc}}{\partial a} \right] = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_1^{calc}}{\partial a_1} & \frac{\partial y_1^{calc}}{\partial a_2} & \dots & \frac{\partial y_1^{calc}}{\partial a_{NP}} \\ \frac{\partial y_2^{calc}}{\partial a_1} & \frac{\partial y_2^{calc}}{\partial a_2} & \dots & \frac{\partial y_2^{calc}}{\partial a_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_N^{calc}}{\partial a_1} & \frac{\partial y_N^{calc}}{\partial a_2} & \dots & \frac{\partial y_N^{calc}}{\partial a_{NP}} \end{bmatrix} \quad (\text{II.36})$$

No presente estudo, a derivada dos valores em relação aos parâmetros para a matriz de sensibilidade foi feita a partir de pequenas perturbações nos parâmetros (derivada numérica).

II.11. Probabilidade dos parâmetros a posteriori

A inferência bayesiana usa as informações providas por dados observados sobre um conjunto de parâmetros para determinar a distribuição posterior dos parâmetros e como essa distribuição afeta o modelo (Ravenswaaij, van, Cassey e Brown, 2018). A regra de Bayes é definida por:

$$P(\theta|D) \propto P(D|\theta) \cdot P(\theta) \quad (\text{II.37})$$

Onde θ é o conjunto de parâmetros de interesse e D indica os dados, $P(\theta|D)$ indica a distribuição posterior ou a probabilidade de θ levando em conta os dados, $P(D|\theta)$ indica a probabilidade do conjunto de dados levando em conta θ e $P(\theta)$ indica a probabilidade anterior do conjunto de parâmetros θ . Para esse cálculo, utilizaremos o método Markov chain Monte-Carlo (MCMC), que é muito útil no cálculo da distribuição posterior quando é muito difícil o seu cálculo analiticamente.

O método de Markov chain Monte-Carlo (MCMC) se resume em um amostrador que percorre o espaço multidimensional dos parâmetros e converge para a região de alta probabilidade. O método MCMC é importante para caracterizar uma distribuição sem saber suas propriedades matemáticas por amostragem aleatórias dos valores de distribuição. Essa exploração multidimensional é feita pelas partículas, definido por um vetor de parâmetros e que são geradas a partir de um processo sequencial aleatório, e com um chute inicial. A partir disso, cada partícula é utilizada como base para gerar a amostra aleatória seguinte, se for aceita pelo algoritmo. Uma propriedade da cadeia é que, enquanto cada nova amostra depende da que a precede, novas amostras não dependem de quaisquer amostras antes da anterior (esta

é a propriedade de “Markov”). O MCMC é sensível ao seu ponto de partida e precisa de passos para chegar na região de maior probabilidade, esses passos chamamos de *burn-in* e são descontados na hora de fazer a análise. Um melhor ponto de partida significa um menor burn-in e menos problemas de convergência.

No estudo, todos os cálculos da inferência bayesiana foram realizados pelo pacote *emcee* para linguagem *Python* (Foreman-Mackey *et al.*, 2013). Foram utilizadas 32 partículas em um total de 5000 passos de cadeia de Markov. O ponto de partida usado foi o resultado da estimação de parâmetros feitos anteriormente.

II.12. Flash

O cálculo do tipo flash é muito importante para a simulação de diversos processos químicos. Um problema associado ao cálculo flash usando uma equação de estado é o desconhecimento do número de fases em equilíbrio em determinada temperatura e pressão. Para isso, é necessário fazer uma análise de estabilidade para determinar quantas fases existem em um sistema.

II.12.1. Análise de estabilidade

O teste de análise de estabilidade é baseado no critério do plano tangente de Gibbs (Michelsen, 1982). O teste consiste em minimizar a distância entre a superfície da energia de Gibbs e o hiperplano tangente. Para tal objetivo, assume uma mistura com duas fases sendo uma delas infinitesimal e faz a comparação com o sistema com uma fase. A função que determina essa distância é apresentada como:

$$TPD(\bar{y}) = \sum_{i=1}^{NC} y_i (u_i(\bar{y}) - u_i^0) \quad (\text{II.38})$$

Sendo NC o número de componentes na mistura, y a composição da fase infinitesimal e u_i^0 o potencial químico do componente i na mistura com uma fase. Se o mínimo da função for positivo, o sistema com uma fase é estável, e se for negativo, instável. Com isso, sabe o número de fases de um sistema e uma boa estimativa inicial de suas composições.

II.12.2. Cálculo flash

Com a análise de estabilidade e uma estimativa inicial, utilizaremos o cálculo do tipo

flash (Rachford e Rice, 1952). Ele se baseia assumindo valores de K constantes para calcular as composições das fases em equilíbrio. O método iterativo utiliza uma estimativa inicial de K para o cálculo das fases em equilíbrio utilizando o balanço de massa global, as equações se apresentam como:

$$0 = \sum_{i=1}^{NF} \frac{z_i(K_i - 1)}{\beta(K_i - 1) + 1} \quad (\text{II.39})$$

$$x_i = \frac{z_i}{\beta(K_i - 1) + 1} \quad (\text{II.40})$$

$$y_i = K_i x_i \quad (\text{II.41})$$

Sendo NF o número de fases do sistema, z_i a composição global do componente i e β a parte vapor em relação ao total. Com as composições, as equações de estado citadas no texto e os parâmetros obtidos nesse estudo, calcularemos o coeficiente de fugacidade de cada fase e, conseqüentemente, vamos obter um novo K pela equação:

$$K_i = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} \quad (\text{II.42})$$

Que será comparado com o K estimado, se a diferença for significativa, haverá novamente o cálculo até convergir.

III. Resultados e Discussão

As temperaturas críticas (T_c), as pressões críticas (P_c) e os três parâmetros do AAT (m , n , Γ) dos componentes puros estão apresentados na tabela 2. Os parâmetros da água e do metano são do banco de dados (AZNAR e SILVA TELLES, 1997) e os parâmetros do etanol foram calculados a partir de dados de pressão de saturação em diversas condições de temperatura de etanol puro (Ambrose e Sprake, 1970; Ambrose, Sprake e Townsend, 1975; Kretschmer *et al.*, 1949).

Tabela 2 - Propriedades críticas e parâmetros de AAT para as substâncias estudadas

Componente	T_c (K)	P_c (10^5 Pa)	m	n	Γ
Água	647	220.6	0.81473	0.02707	0.96611
Etanol	514	63	1.35777288	-0.04715227	1.01174998
Metano	190.6	46.1	0.33181	0.04863	0.96106

A Tabela 3 mostra os algoritmos usados em cada sistema.

Tabela 3 - Algoritmos utilizados em cada sistema

Sistemas	Algoritmos
Água/Etanol	Ponto de Bolha
Água/Metano	Solubilidade
Etanol/Metano	Solubilidade

A Tabela 4 mostra os valores dos parâmetros estimados dos sistemas binários para o modelo com a regra de mistura quadrática e o valor de sua função objetivo.

Tabela 4 - Parâmetros de interação binária com a regra quadrática clássica e o desvio relativo.

Sistemas	K_{ij}	F_{obj}
Água/Etanol	-0.09862508	0.41222
Água/Metano	-0.03880897	89.6446

Etanol/Metano

-0.37850506

5.94154

A Tabela 5 mostra os valores dos parâmetros estimados dos sistemas binários para o modelo com a regra de mistura MHV1 e o valor de sua função objetivo.

Tabela 5 - Parâmetros de interação binária com a regra de mistura MHV1 e seu desvio relativo

<i>Sistemas</i>	<i>B01</i>	<i>B10</i>	<i>C01</i>	<i>C10</i>	<i>Fobj</i>
<i>Água/Etanol</i>	1.33437331	-1.46531946	0.0310366	0.00100737	0.005058
<i>Água/Metano</i>	-9.56409073	3.56537096	0.03598207	0.00287190	1.577727
<i>Etanol/Metano</i>	-2.90745517	1.80528007	0.01034956	-0.01301096	1.306042

III.1. Água + Etanol

III.1.1. Regra quadrática

A figura a seguir descreve o comportamento do equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária de etanol e água utilizando Peng-Robinson com a regra quadrática e a modificação de AAT. Foram analisados 137 pontos experimentais com 4 envelopes de fases para temperaturas de 298K até 333K e pressões de até 0,47 Mpa.

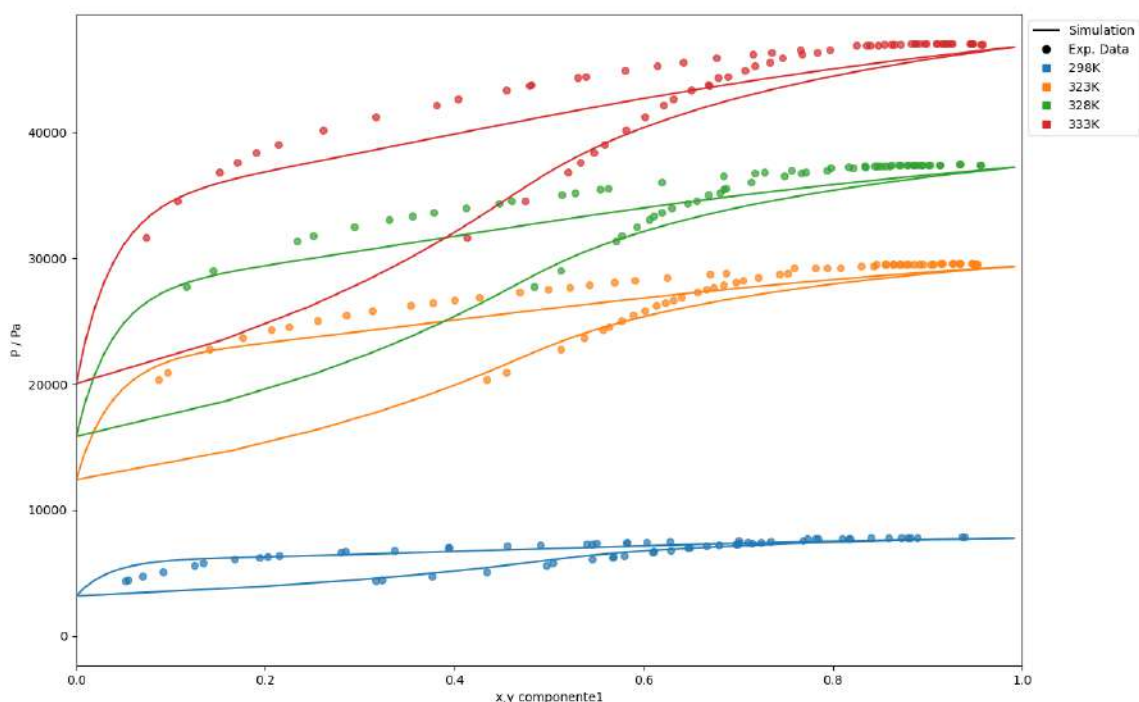


Figura 1 - Equilíbrio de fases para o sistema binário água e etanol. Os dados experimentais estão representados na forma de pontos, enquanto o modelo PR-kij está nas curvas isotermas com o etanol sendo o componente 1. As temperaturas das isotermas são (—) 298 K, (—) 323 K, (—) 328 K, (—) 333 K.

Pode-se observar que esse modelo não conseguiu prever o azeótropo formado entre água e etanol a 95%, piorando o modelo em todas as outras composições. Mudando o parâmetro se consegue uma modelagem melhor em sistemas com menor concentração de etanol, porém, na concentração do azeótropo, o modelo extrapola os dados experimentais.

III.1.2. MHV1

A figura a seguir descreve o comportamento do equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária de etanol e água utilizando Peng-Robinson com MHV1 modificado e a modificação de AAT. Foram analisados 137 pontos experimentais com 4 envelopes de fases para temperaturas de 298K até 333K e pressões de até 0,47 Mpa.

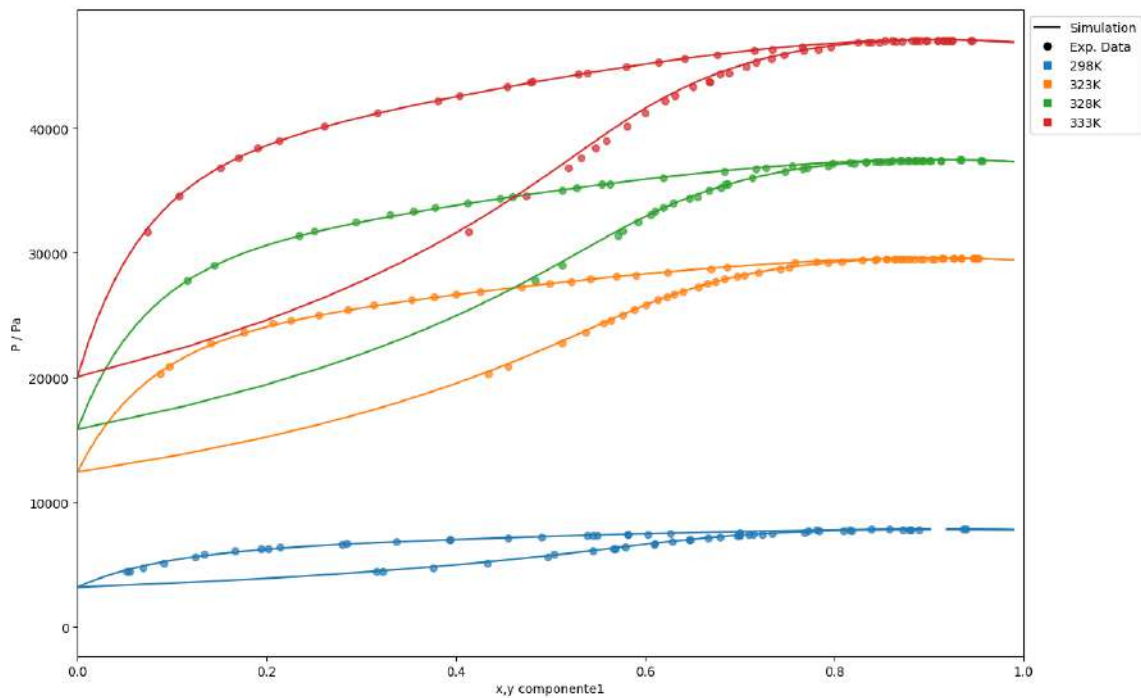


Figura 2 - Equilíbrio de fases para o sistema binário água e etanol. Os dados experimentais estão representados na forma de pontos, enquanto o modelo PR-MHV1-NRTL está nas curvas isotermas com etanol sendo o componente 1. As temperaturas das isotermas são (—) 298 K, (—) 323 K, (—) 328 K, (—) 333 K.

Pela Figura 2, pode-se observar uma grande melhora na predição do equilíbrio líquido-vapor no modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema água e etanol em relação ao modelo PR-kij, conseguindo até predizer o azeótropo. Esse modelo foi escolhido como base para a inferência da variância experimental.

Na tabela III.5 está o teste qui-quadrado comparando os modelos PR-kij e PR-MHV1-NRTL, considerando o modelo PR-MHV1-NRTL base para a inferência da variância experimental.

Tabela 6 - Teste qui-quadrado para o sistema binário água e etanol.

	X_{min}	F_{obj}	X_{max}
PR-MHV1-NRTL	104.7	135.0	169.0
PR-kij	107.4	47972.7	172.4

Logo, pode-se inferir que o modelo PR-kij não pode representar os dados experimentais de forma satisfatória pois o resultado da função objetivo calculada está fora do

intervalo da estatística qui-quadrado.

A tabela 7 mostra a matriz de correlação dos parâmetros obtidos para o modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema água e etanol. Normalmente, quando a correlação entre dois parâmetros tem valor absoluto maior que 0,9, há indícios que os parâmetros estão muito correlacionados (Schwaab e Pinto, 2007). Logo, nesse modelo vemos uma alta correlação entre os parâmetros B01 e C01, e também entre os parâmetros B10 e C10 para o sistema água e etanol.

Tabela 7 - Matriz de correlação dos parâmetros do NRTL para o sistema etanol (0) e água (1).

	<i>B01</i>	<i>B10</i>	<i>C01</i>	<i>C10</i>
<i>B01</i>	1	0.74317608	-0.99957076	-0.7451848
<i>B10</i>	0.74317608	1	-0.74204642	-0.99967386
<i>C01</i>	-0.99957076	-0.74204642	1	0.74472768
<i>C10</i>	-0.7451848	-0.99967386	0.74472768	1

A figura a seguir apresenta a amostragem dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL no MCMC, realizado com 32 *walkers* e 5000 passos. Como mostra a figura, a convergência foi rápida, o que é explicado pela estimativa inicial adotada já ter passado por um processo de otimização.

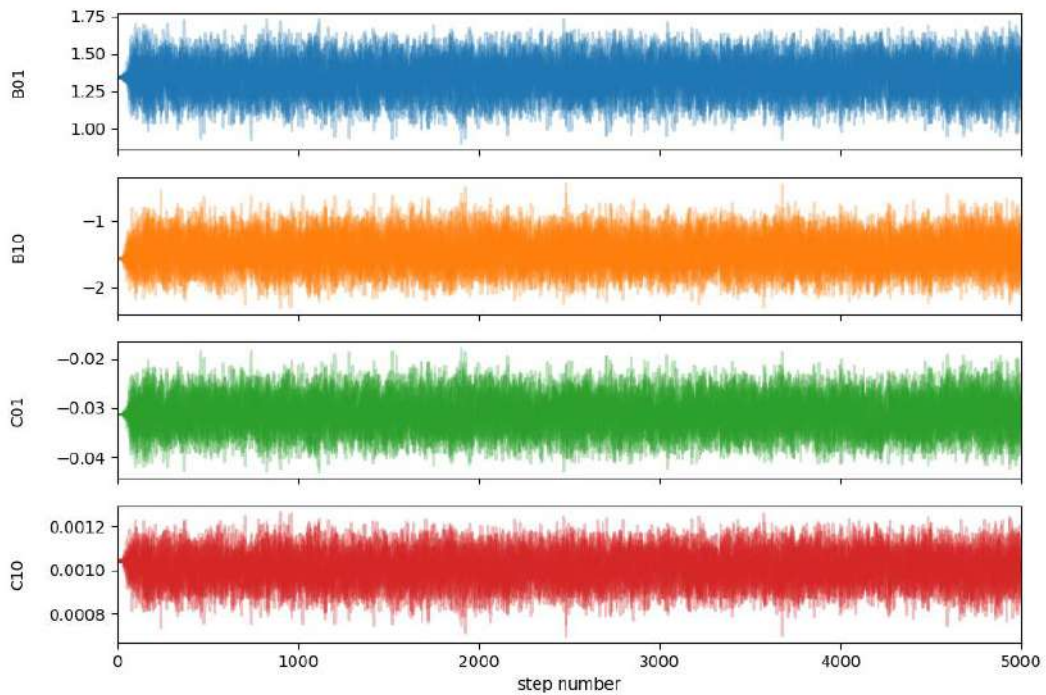


Figura 3 - Cadeia de amostragem dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema binário água e etanol.

A Figura 4 apresenta as distribuições marginais do modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema água e etanol com um *burn-in* de 100 passos para a convergência, respaldado pela Figura 3. Observou-se que os parâmetros ficaram centralizados nos valores estimados anteriormente. A figura apresenta os valores dos parâmetros ótimos e o intervalo que ficou concentrado 95% da amostragem dos parâmetros, essa abordagem consegue mostrar a informação da região de confiança dos parâmetros, além de permitir a propagação da incerteza (Pinto, 2021). O gráfico da Figura 4 está representado com curvas de níveis, onde os pontos centrais mais escuros são as regiões de maior probabilidade do parâmetro.

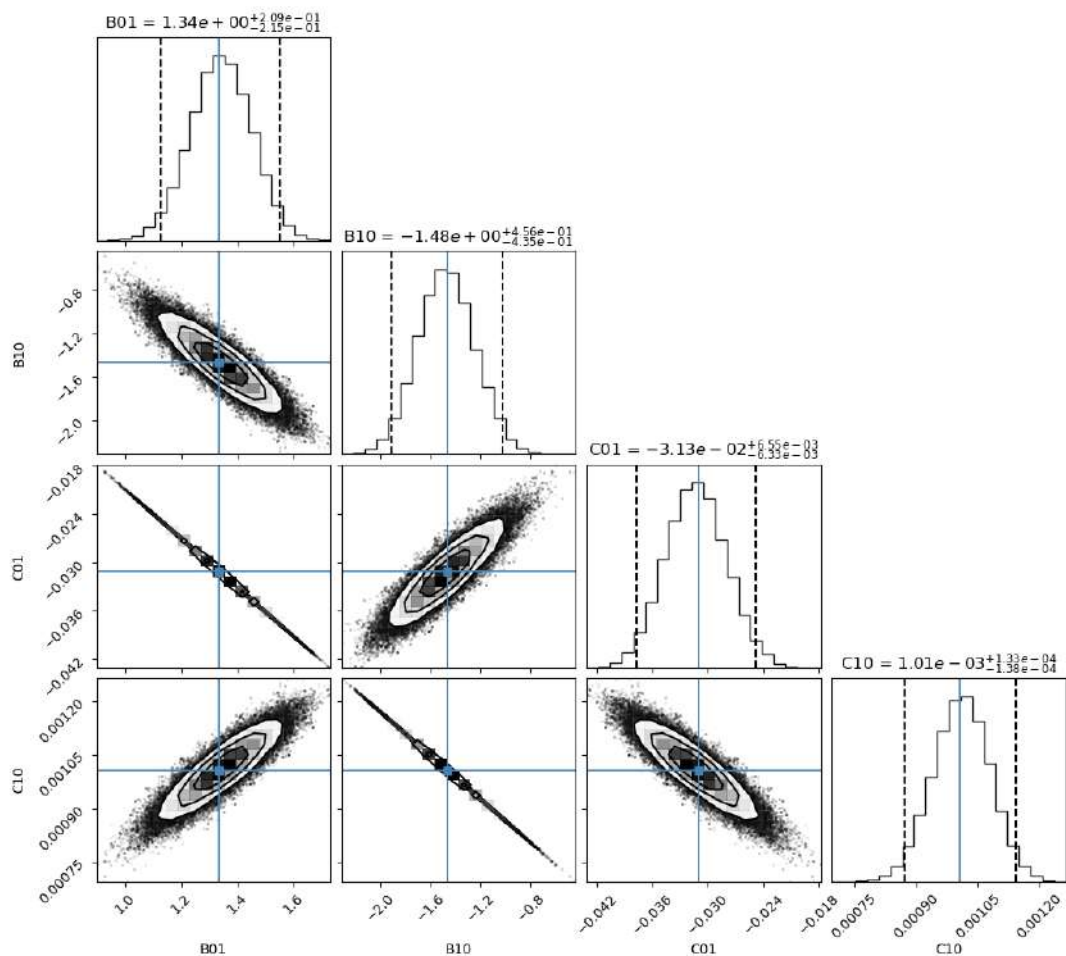


Figura 4 - Distribuição posterior dos parâmetros do modelo PR-MHVI-NRTL para o sistema binário água e etanol. Na diagonal estão as distribuições marginais dos parâmetros com o intervalo de 95% dos valores, as demais são distribuições de probabilidade conjuntas entre dois parâmetros.

A Figura 5 apresenta as isotermas geradas considerando 200 grupos aleatórios de parâmetros extraídos da distribuição marginal do MCMC. Foi preciso aumentar o *zoom* para a demonstração da propagação de incerteza dos parâmetros, e foi dado no retângulo da isotermas de 298K representado Figura 5. As linhas das isotermas são mais escuras quanto maior a probabilidade dos pontos de equilíbrio do modelo. Pode-se observar que esse sistema teve uma baixa propagação de erro dos parâmetros.

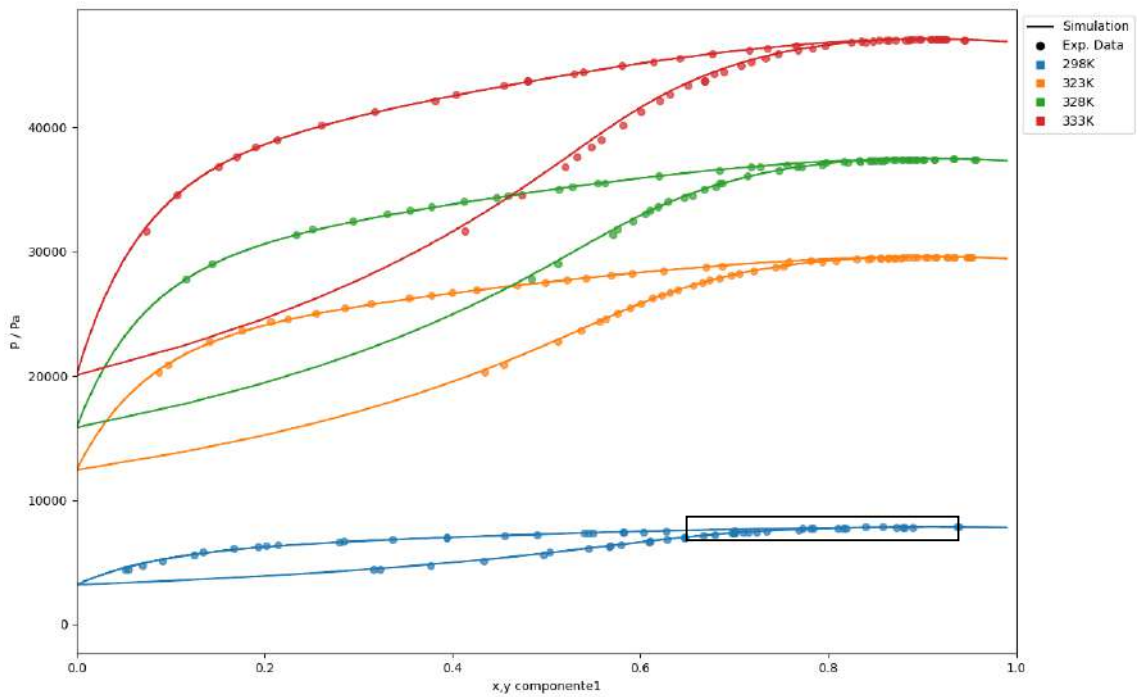


Figura 5 - Equilíbrio de fases do sistema água e etanol e isothermas geradas indicando a propagação da incerteza da probabilidade a posteriori. O retângulo presente na figura representa o zoom feita na Figura 6.

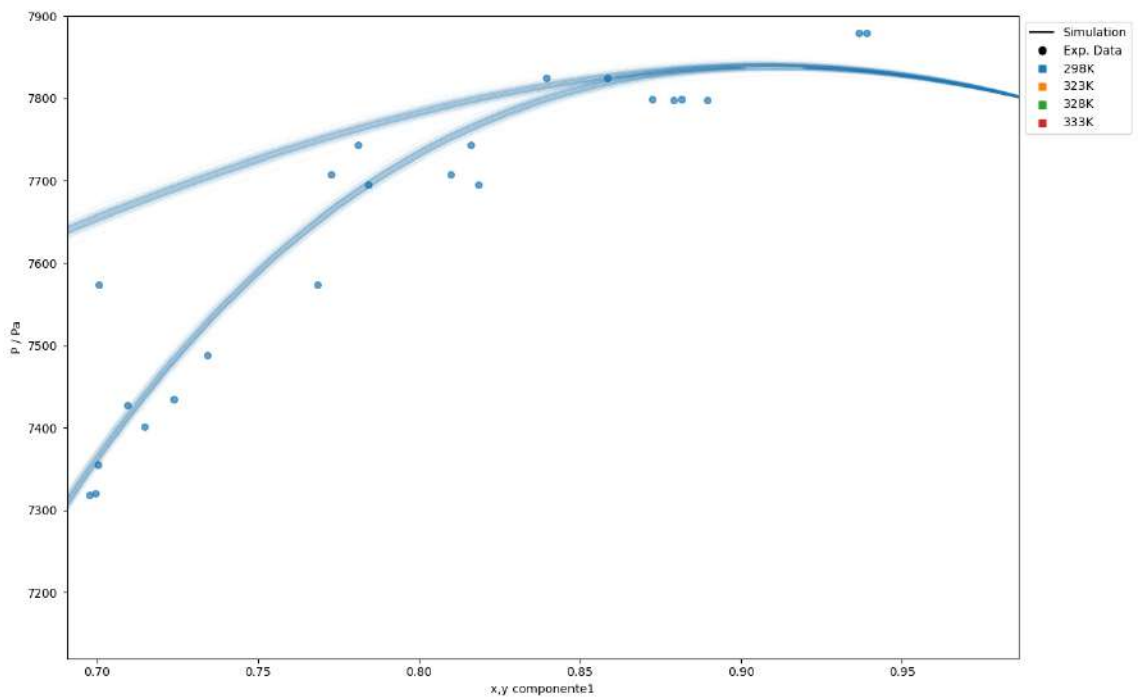


Figura 6 - Zoom na isoterma de 298K no sistema água e etanol para a melhor visualização da propagação de incerteza.

III.2. Água + Metano

III.2.1. Regra quadrática

A Figura 7 descreve o comportamento do equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária de água e metano utilizando Peng-Robinson com a regra quadrática e a modificação de AAT. Foram analisados 194 pontos de solubilidade experimentais com 6 diferentes temperaturas de 298K até 444K e pressões de até 69 Mpa.

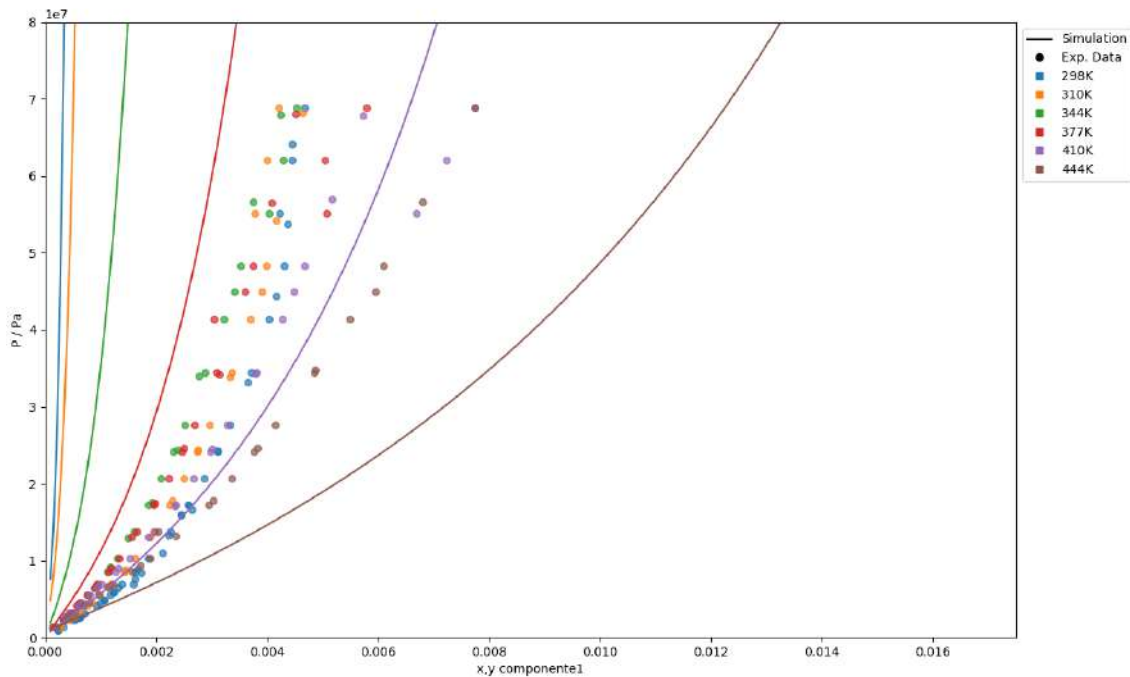


Figura 7 - Equilíbrio de fases para o sistema binário água e metano. Os dados experimentais estão representados na forma de pontos, enquanto o modelo PR-kij está nas curvas isotermas com o metano como componente 1. As temperaturas das isotermas são (—) 298 K, (—) 310 K, (—) 344 K, (—) 377 K, (—) 410 K, (—) 444 K.

Observa-se que esse modelo não consegue prever grandes faixas de temperaturas para o sistema água e metano. Importante ressaltar que o parâmetro foi estimado para todo o conjunto de dados, embora não esteja no trabalho, esse modelo teve uma estimativa satisfatória quando feita a estimativa somente com dados de equilíbrio de uma determinada temperatura.

III.2.2. MHV1

A Figura 8 descreve o comportamento do equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária de água e metano utilizando Peng-Robinson com MHV1 modificado e a modificação de AAT. Foram analisados 194 pontos de solubilidade experimentais com 6 diferentes temperaturas de 298K até 444K e pressões de até 69 Mpa.

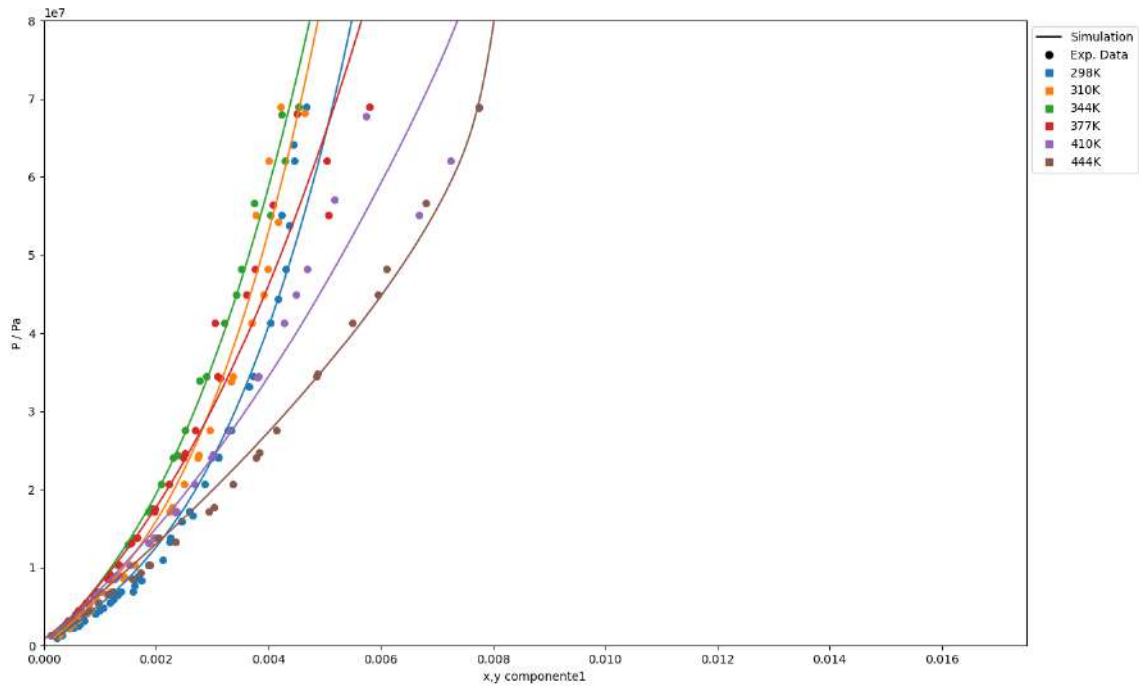


Figura 8 - Equilíbrio de fases para o sistema binário água e metano. Os dados experimentais estão representados na forma de pontos, enquanto o modelo PR-MHV1-NRTL está nas curvas isotermas com o metano como componente 1. As temperaturas das isotermas são (—) 298 K, (—) 310 K, (—) 344 K, (—) 377 K, (—) 410 K, (—) 444 K.

Observa-se uma melhora na predição do sistema água e metano do modelo PR-MHV1-NRTL em relação ao PR-kij, porém como o metano tem uma solubilidade muito baixa na água, os dados experimentais não são uniformes em todas as temperaturas, com pequenas variações fazendo grandes diferenças. Mesmo assim esse modelo teve uma melhor performance em prever o equilíbrio líquido-vapor do sistema binário e foi escolhido como base para a inferência da variância experimental.

A Tabela 8 mostra o teste qui-quadrado comparando os modelos PR-kij e PR-MHV1-NRTL, considerando o modelo PR-MHV1-NRTL base para a inferência da variância experimental.

Tabela 8 - Teste qui-quadrado para o sistema binário água e metano.

	X_{min}	F_{obj}	X_{max}
PR-MHV1-NRTL	154.6	191.0	231.2
PR-kij	157.3	11828.6	234.5

Logo, pode-se inferir que o modelo PR-kij não pode representar os dados

experimentais de forma satisfatória pois o resultado da função objetivo calculada está fora do intervalo da estatística qui-quadrado.

A Tabela 9 mostra a matriz de correlação dos parâmetros obtidos para o modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema água e metano, observa-se uma alta correlação entre os parâmetros B01 e C01, e também entre os parâmetros B10 e C10.

Tabela 9 - Matriz de correlação dos parâmetros do NRTL para o sistema metano (0) e água (1).

	<i>B01</i>	<i>B10</i>	<i>C01</i>	<i>C10</i>
<i>B01</i>	1	0.42887027	-0.99451862	-0.55152653
<i>B10</i>	0.42887027	1	-0.50772136	-0.98791778
<i>C01</i>	-0.99451862	-0.50772136	1	0.62404932
<i>C10</i>	-0.55152653	-0.98791778	0.62404932	1

A Figura 9 apresenta a amostragem dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL no MCMC, realizado com 32 walkers e 5000 passos. Como mostra a figura, a convergência foi rápida, o que é explicado pela estimativa inicial adotada já ter passado por um processo de otimização.

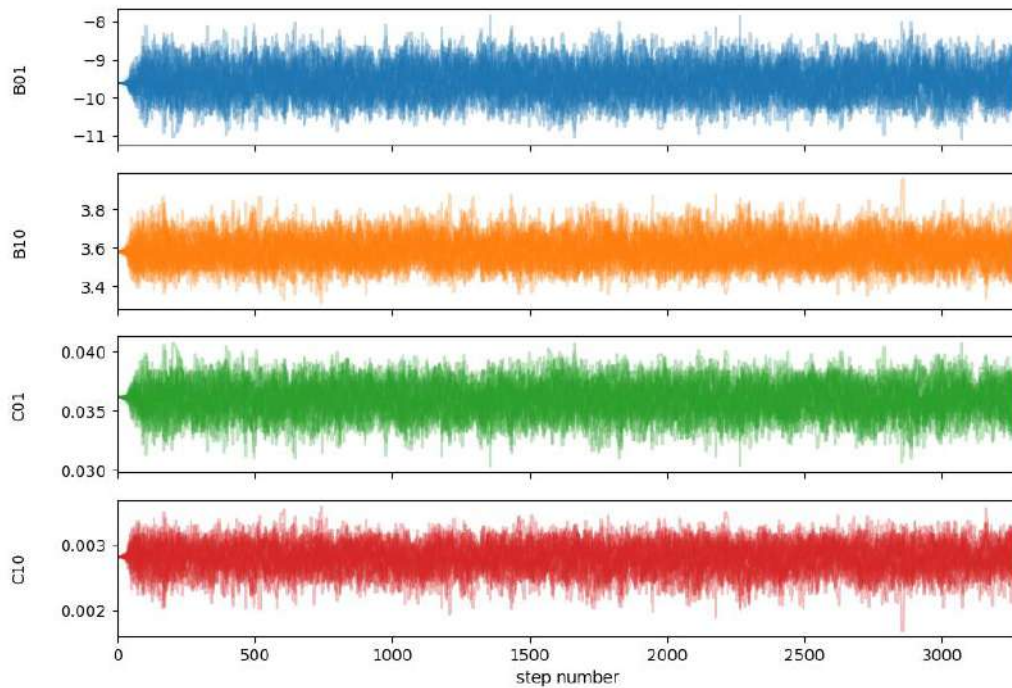


Figura 9 - Cadeia de amostragem dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema binário água e metano.

A Figura 10 apresenta as distribuições marginais do modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema água e metano com um *burn-in* de 100 passos para a convergência, respaldado pela Figura 9. Observou-se que os parâmetros ficaram centralizados nos valores estimados anteriormente. A figura apresenta os valores dos parâmetros ótimos e o intervalo que ficou concentrado 95% da amostragem dos parâmetros. As curvas de nível também podem ser utilizadas como indicativo da correlação dos parâmetros e pode-se observar a alta correlação entre os parâmetros C01 e B01 e entre B10 e C10 indicada na matriz mostrada anteriormente. No entanto, os outros parâmetros mostram uma boa não correlação entre eles demonstrando uma boa escolha de parâmetros.

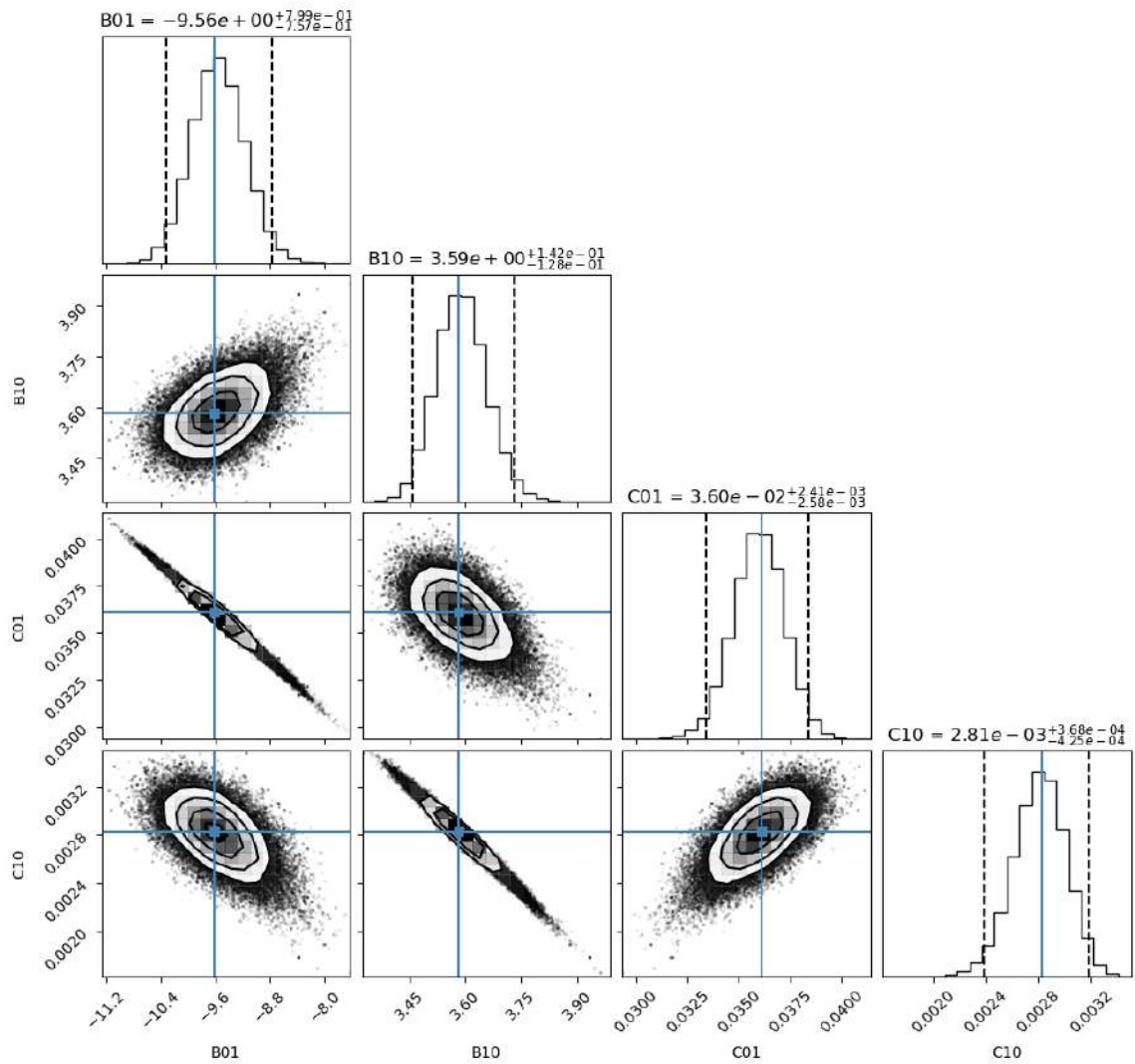


Figure 10 - Distribuição posterior dos parâmetros do modelo PR-MHVI-NRTL para o sistema binário água e metano. Na diagonal estão as distribuições marginais dos parâmetros com o intervalo de 95% dos valores, as demais são distribuições de probabilidade conjuntas entre dois parâmetros.

A Figura 11 apresenta as isotermas geradas considerando 200 grupos aleatórios de parâmetros extraídos da distribuição marginal do MCMC. As linhas das isotermas são mais escuras quanto maior a probabilidade dos pontos de equilíbrio do modelo. Observa-se que quanto maior a temperatura da isoterma, maior é a propagação da incerteza, com enfoque na de 444K.

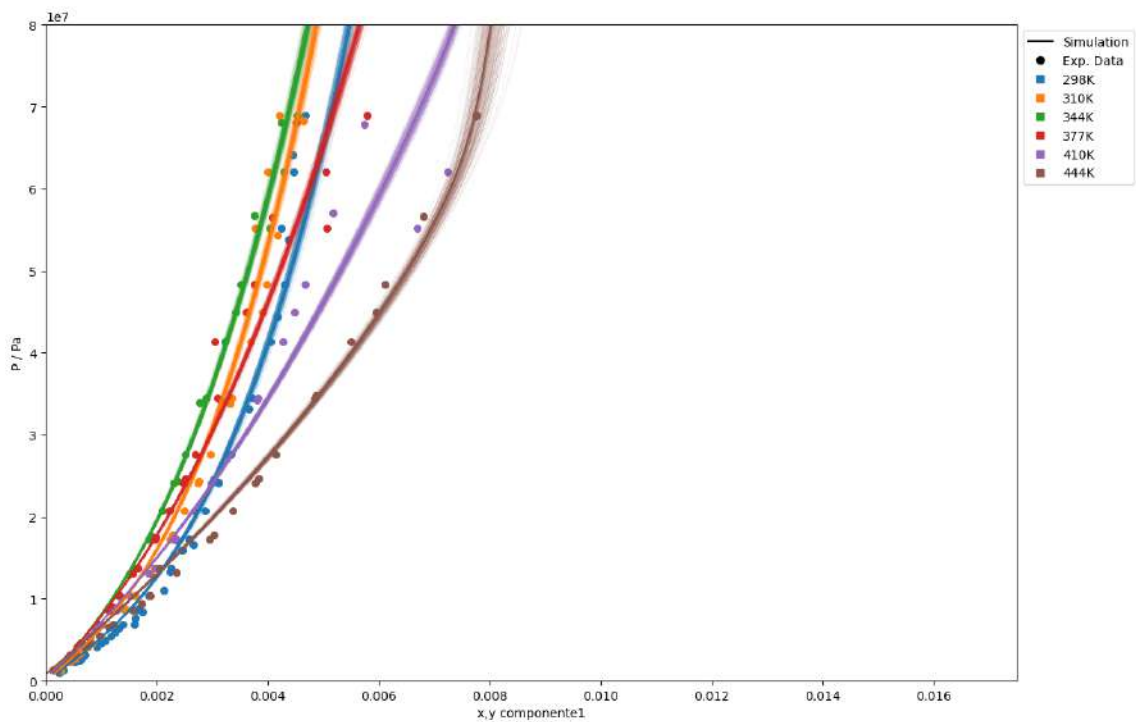


Figura 11 - Equilíbrio de fases do sistema água e metano e isotermas geradas indicando a propagação da incerteza da probabilidade a posteriori.

III.3. Etanol + Metano

III.3.1. Regra quadrática

A Figura 12 descreve o comportamento do equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária de água e metano utilizando Peng-Robinson com a regra quadrática e a modificação de AAT. Foram analisados 88 pontos de solubilidade experimentais com 8 diferentes temperaturas de 238K até 333K e pressões de até 4,17 Mpa. Observa-se pela Figura 12 que esse modelo piora para prever o equilíbrio líquido-vapor quanto mais metano tiver no sistema.

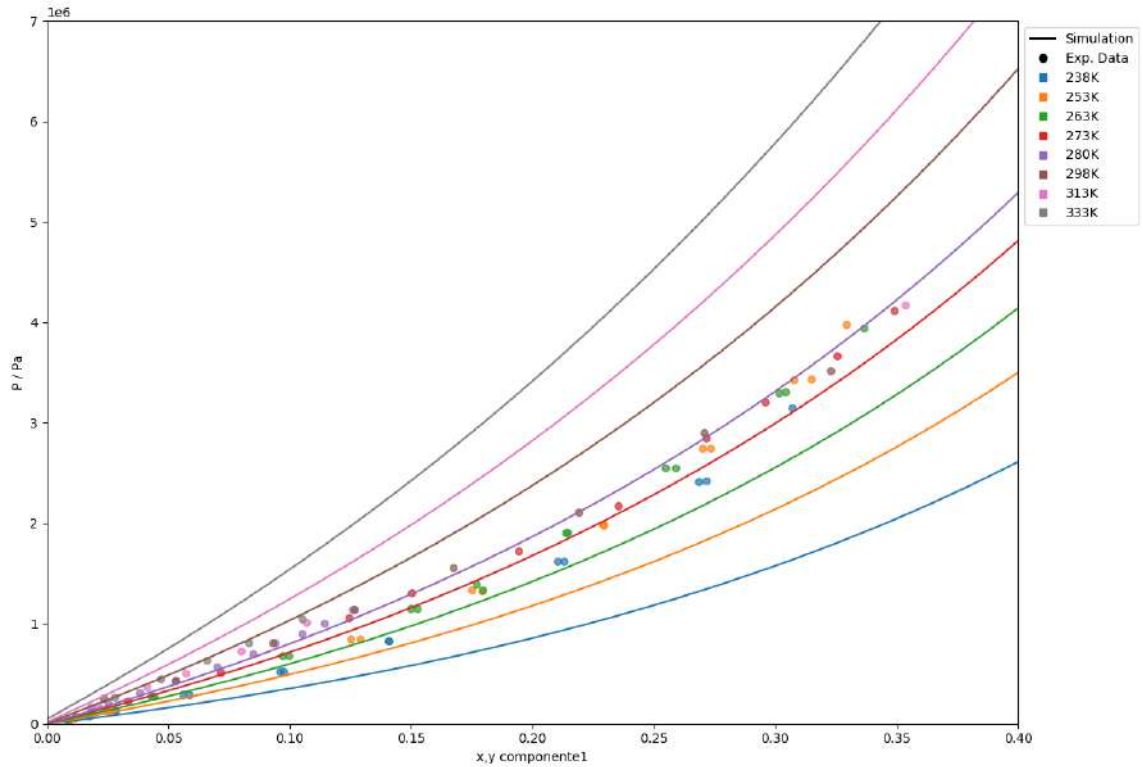


Figura 12 - Equilíbrio de fases para o sistema binário etanol e metano. Os dados experimentais estão representados na forma de pontos, enquanto o modelo PR-kij está nas curvas isotermas com o metano como componente 1. As temperaturas das isotermas são (—) 238 K, (—) 253 K, (—) 263 K, (—) 273 K, (—) 280 K, (—) 298 K, (—) 313 K, (—) 333 K.

III.3.2. MHV1

A Figura 13 descreve o comportamento do equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária de água e metano utilizando Peng-Robinson com MHV1 modificado e a modificação de AAT. Foram analisados 88 pontos de solubilidade experimentais com 8 diferentes temperaturas de 238K até 333K e pressões de até 4,17 Mpa.

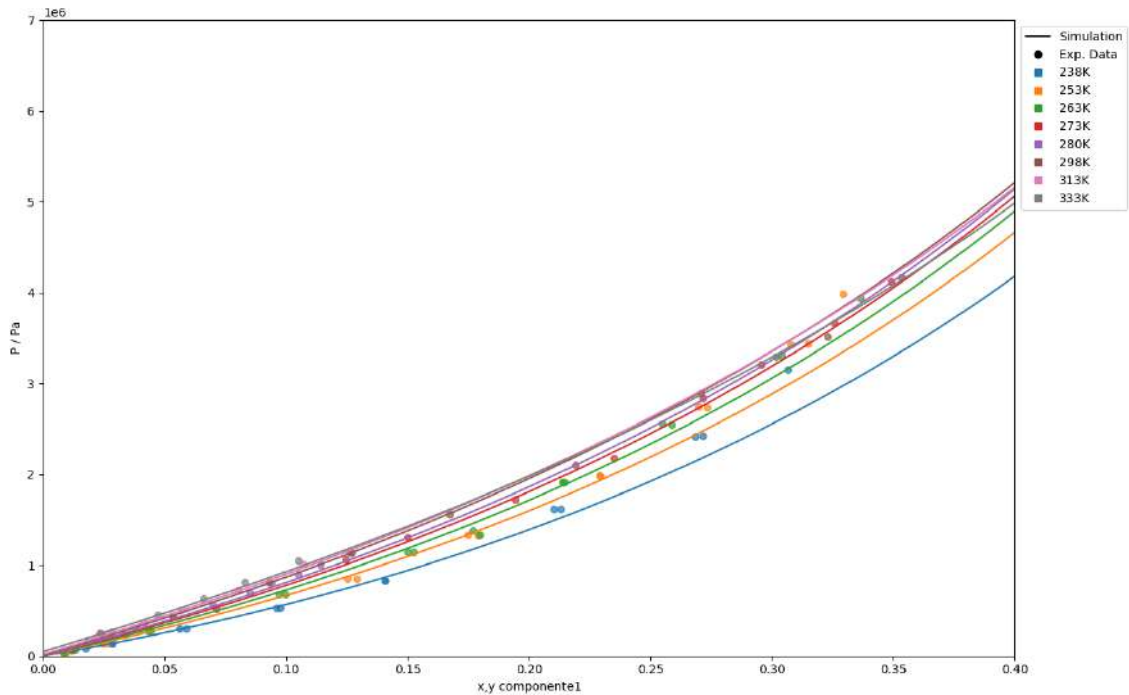


Figura 13 - Equilíbrio de fases para o sistema binário etanol e metano. Os dados experimentais estão representados na forma de pontos, enquanto o modelo PR-MHV1-NRTL está nas curvas isotermas. As temperaturas das isotermas são (—) 238 K, (—) 253 K, (—) 263 K, (—) 273 K, (—) 280 K, (—) 298 K, (—) 313 K, (—) 333 K.

Observa-se pela Figura 13 uma melhora na predição do sistema etanol e metano do modelo PR-MHV1-NRTL em relação ao PR-kij, principalmente em sistemas com mais concentração de metano. Esse modelo foi o escolhido como base para a inferência experimental.

Teste qui-quadrado comparando os modelos PR-kij e PR-MHV1-NRTL, considerando o modelo PR-MHV1-NRTL base para a inferência da variância experimental.

Tabela 10 - Teste qui-quadrado para o sistema binário etanol e metano.

	X_{min}	F_{obj}	X_{max}
PR-MHV1-NRTL	44.6	65.0	89.2
PR-kij	47.1	2160.4	92.7

Logo, pode-se inferir que o modelo PR-kij não pode representar os dados experimentais de forma satisfatória pois o resultado da função objetivo calculada está fora do intervalo da estatística qui-quadrado.

A Tabela 11 mostra a matriz de correlação dos parâmetros obtidos para o modelo PR-

MHV1-NRTL para o sistema metano e etanol, pode-se observar uma alta correlação entre vários parâmetros desse modelo além dos parâmetro B01 e C01 e dos B10 e C10 como nos outros sistemas binários, sinalizando uma possível superparametrização do sistema.

Tabela 11 - Matriz de correlação dos parâmetros do NRTL para o sistema metano (0) e etanol (1).

	<i>B01</i>	<i>B10</i>	<i>C01</i>	<i>C10</i>
<i>B01</i>	1	-0.91881733	-0.98751722	0.96199865
<i>B10</i>	-0.91881733	1	0.85342906	-0.98660313
<i>C01</i>	-0.98751722	0.85342906	1	-0.9208024
<i>C10</i>	0.96199865	-0.98660313	-0.9208024	1

A Figura 14 apresenta a amostragem dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL no MCMC, realizado com 32 *walkers* e 5000 passos. Como mostra a figura, a convergência foi rápida, o que é explicado pela estimativa inicial adotada já ter passado por um processo de otimização.

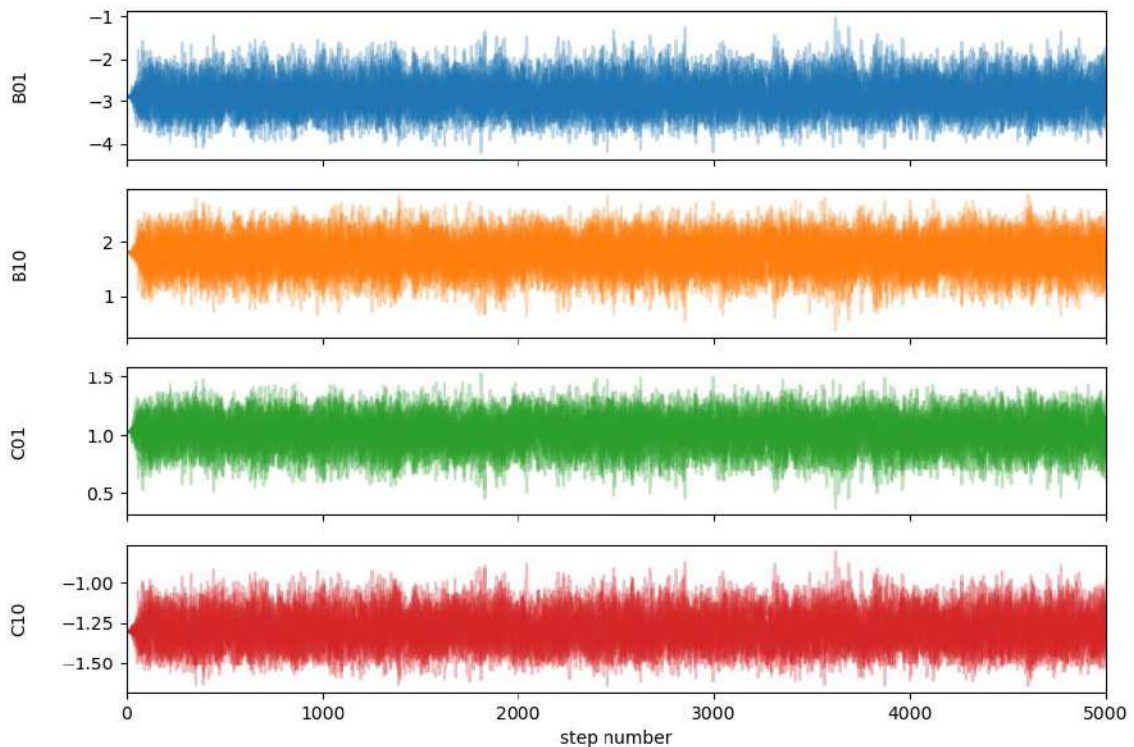


Figura 14 - Cadeia de amostragem dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema binário etanol e metano.

A Figura 15 apresenta as distribuições marginais do modelo PR-MHV1-NRTL para o

sistema metano e etanol com um *burn-in* de 100 passos para a convergência, respaldado pela figura anterior. Observou-se que os parâmetros ficaram centralizados nos valores estimados anteriormente. A figura apresenta os valores dos parâmetros ótimos e o intervalo que ficou concentrado 95% da amostragem dos parâmetros. Percebe-se a correlação entre os parâmetros dita anteriormente.

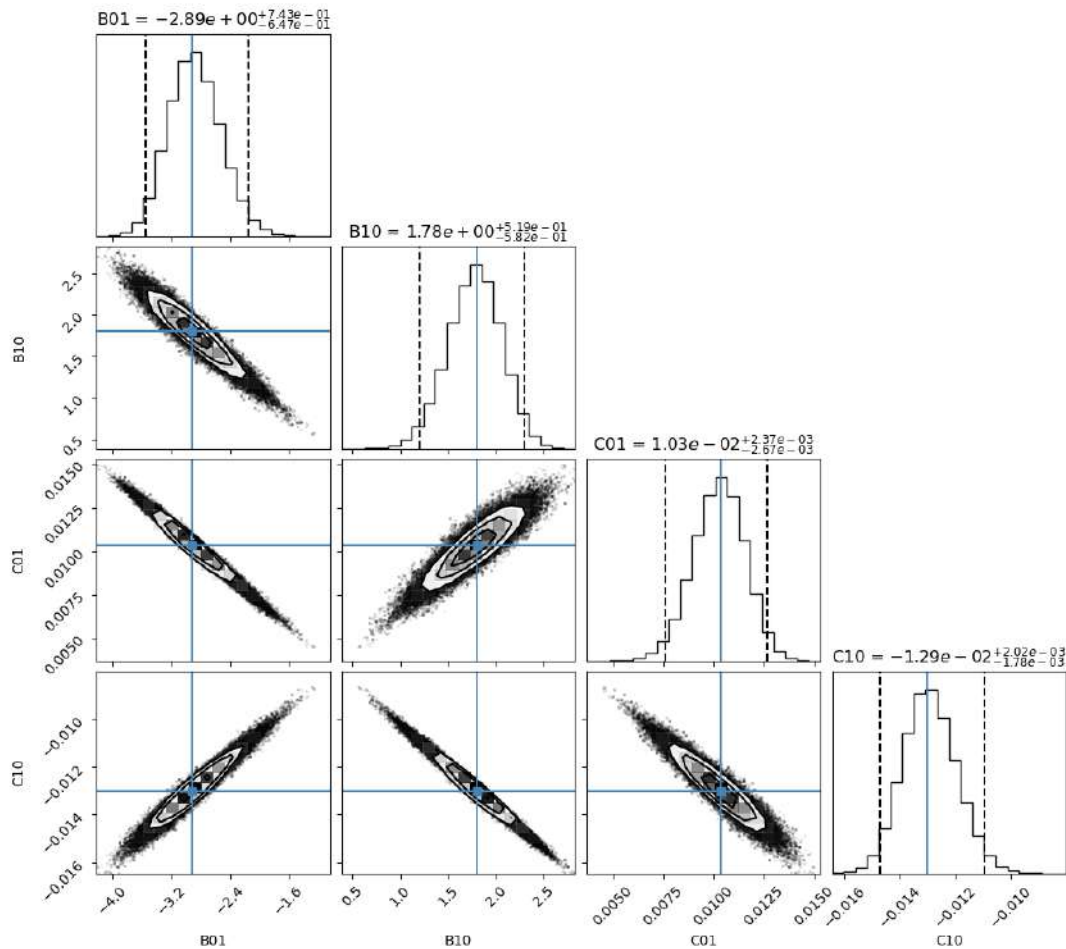


Figura 15 - Distribuição posterior dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL para o sistema binário água e metano. Na diagonal estão as distribuições marginais dos parâmetros com o intervalo de 95% dos valores, as demais são distribuições de probabilidade conjuntas entre dois parâmetros.

A Figura 16 apresenta as isotermas geradas considerando 200 grupos aleatórios de parâmetros extraídos da distribuição marginal do MCMC. As linhas das isotermas são mais escuras quanto maior a probabilidade dos pontos de equilíbrio do modelo. Dá pra notar uma superposição de isotermas nas temperaturas mais altas.

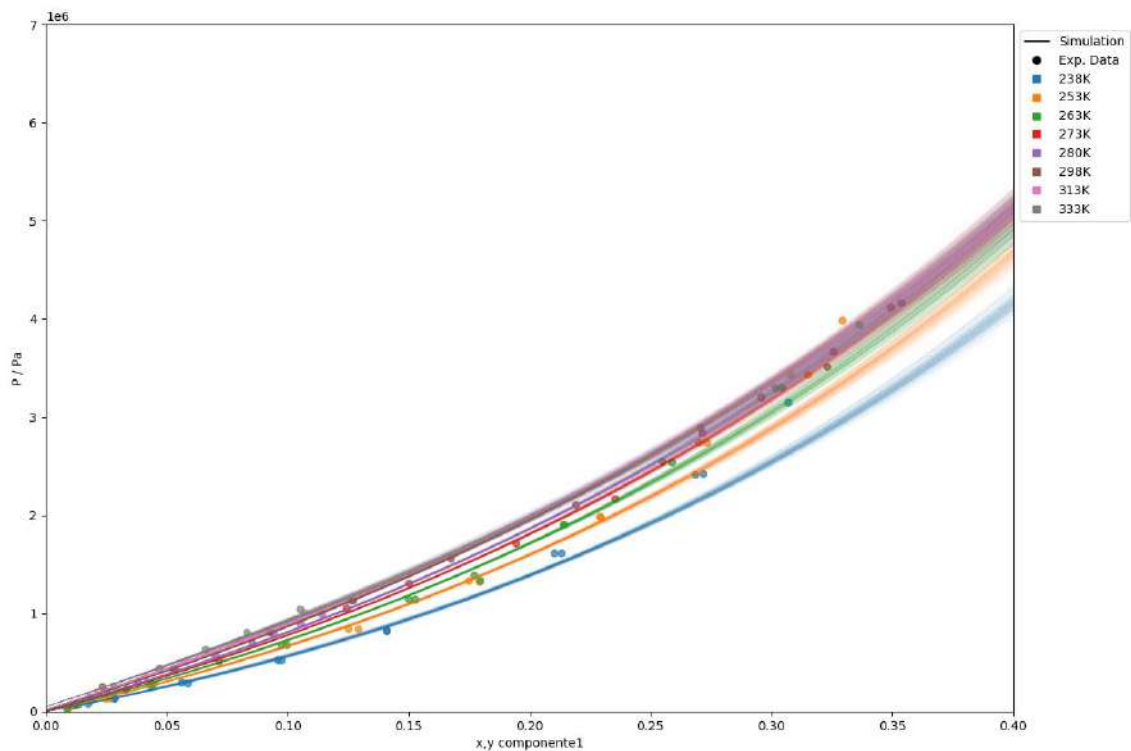


Figure 16 - Equilíbrio de fases do sistema etanol e metano e isotermas geradas indicando a propagação da incerteza da probabilidade a posteriori.

III.4. Sistema ternário

O conjunto de parâmetros estimados dos sistemas binários foram utilizados para a previsão do equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário de água, etanol e metano nas condições escolhidas de 298,15 K e 1 bar. Foram feitas previsões com os 2 modelos presentes no estudo, o da regra de mistura quadrática e o da regra de mistura MHV1. As linhas pontilhadas representam a linha de amarração, indicando a composição da fase líquida e da fase vapor de uma determinada composição global. A Figura 17 mostra o diagrama completo do sistema, enquanto a Figura 18 e Figura 19 focam na parte líquida e vapor, respectivamente. Observa-se pela Figura 18 uma grande diferença na composição da parte líquida entre os modelos utilizados ao longo do diagrama. Como o modelo da regra de mistura MHV1 apresentou uma melhor descrição do comportamento dos sistemas binário, espera-se que a descrição do sistema ternário com este modelo seja a mais adequada. No entanto, são necessários dados experimentais para validar estas análises, principalmente para o cálculo da fase líquida. Uma vez que a quantidade de etanol na fase líquida é o principal fator para evitar a formação de hidratos.

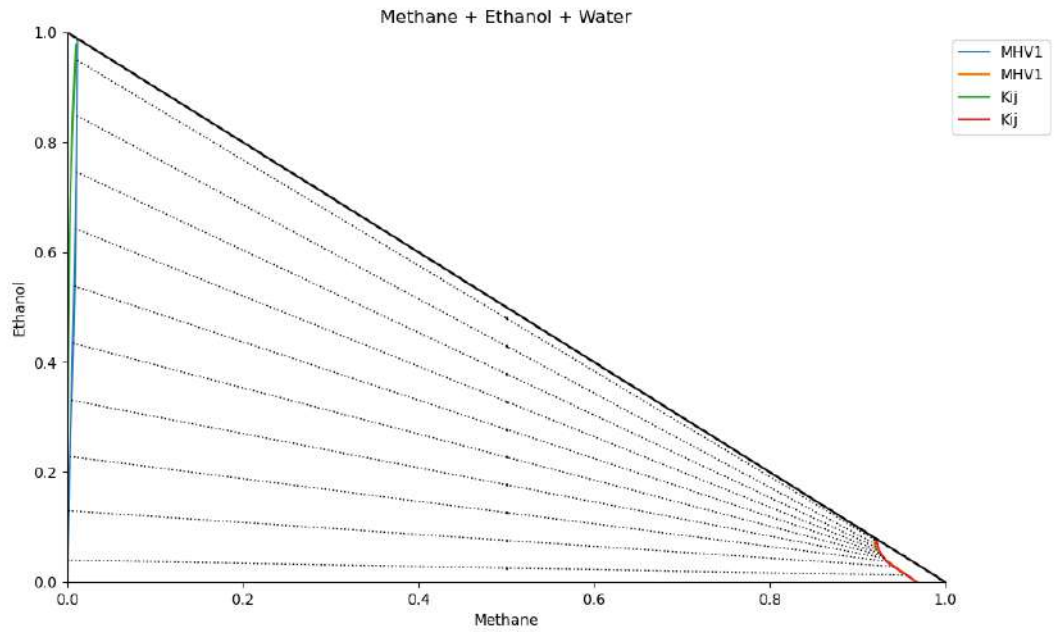


Figura 17 - Equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol-metano a 298,15K e 1 bar.

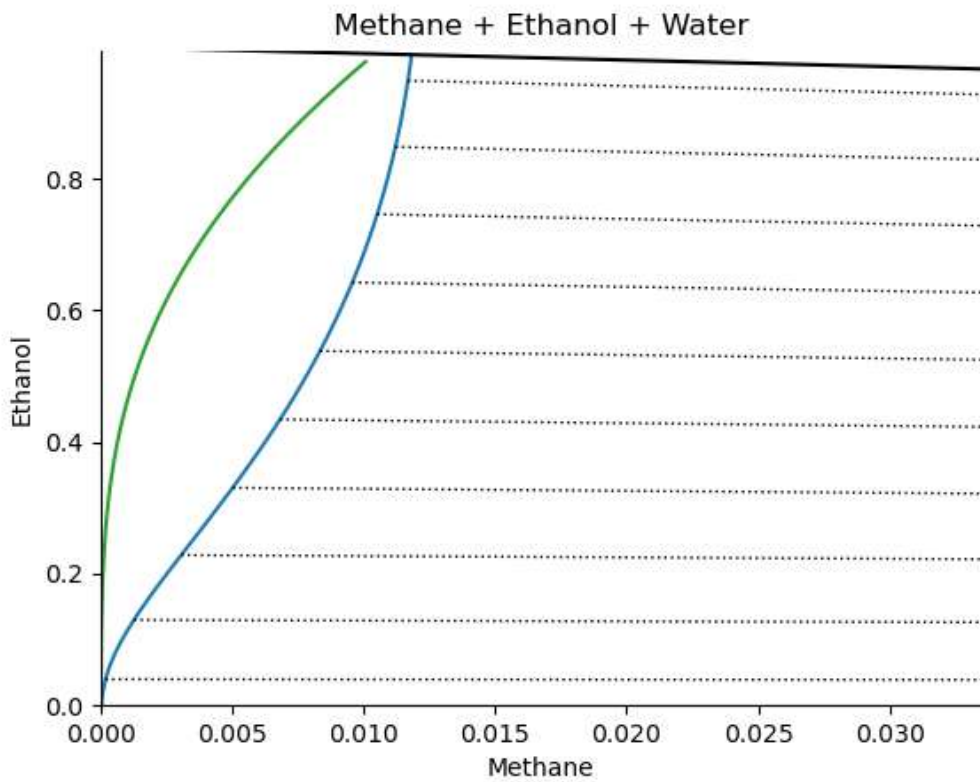


Figura 18 - Fase líquida do equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário água-etanol-metano a 298,15K e 1 bar. A curva verde representa o resultado obtido utilizando a regra de mistura quadrática e a curva azul a regra MHV1

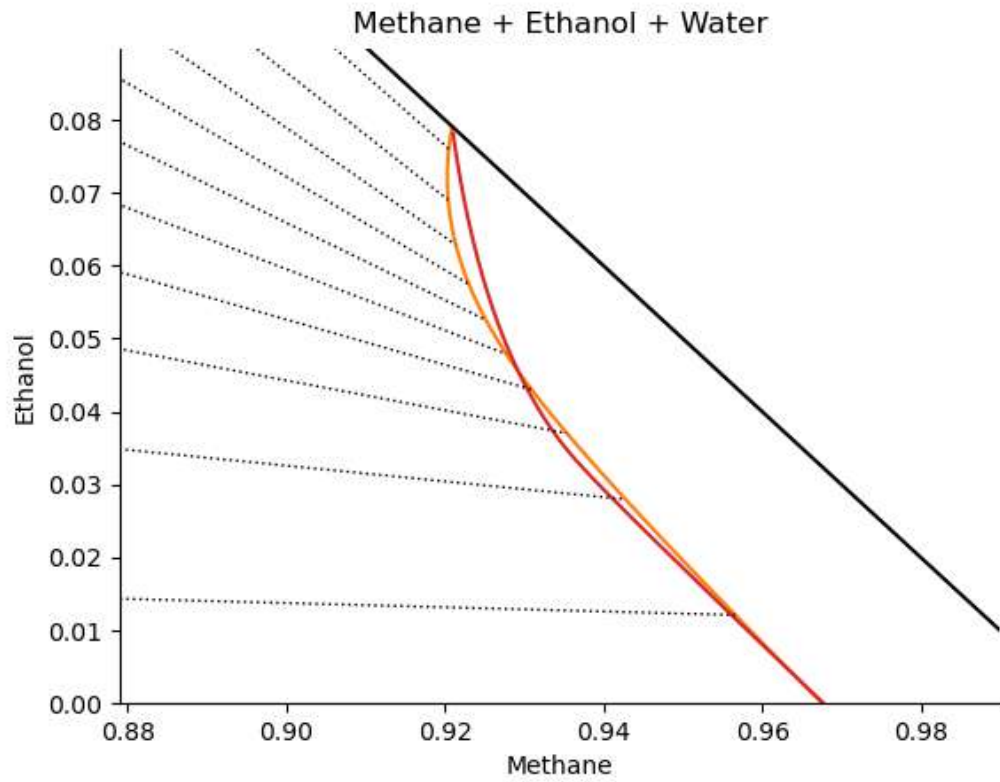


Figura 19 - Fase vapor do equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário água-etanol-metano a 298,15K e 1 bar. A curva vermelha representa o resultado obtido utilizando a regra de mistura quadrática e a curva amarela a regra MHV1.

IV. Conclusões e Sugestões

O presente trabalho analisou dois diferentes modelos para o equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol-metano. Os modelos utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson, com a regra de mistura quadrática de Van Der Waals e a associação do modelo de energia de Gibbs em excesso, NRTL, com a regra de mistura de Huron-Vidal modificada. Foi estimado os parâmetros de interação binários para ambos os modelos e foi concluído que o modelo PR-MHV1-NRTL é melhor para prever o equilíbrio desses sistemas binários.

Além disso, foi inferido a variância experimental utilizando como base em todos os sistemas o modelo PR-MHV1-NRTL e foi feita a estatística qui-quadrado, mostrando que o modelo da regra de mistura quadrática não pode representar os dados experimentais de forma satisfatória, o que já era esperado pois todos os sistemas contêm substâncias polares. Foi feito também a matriz de correlação dos parâmetros do modelo PR-MHV1-NRTL mostrando uma alta correlação dos parâmetros B01 e C01 e dos parâmetros B10 e C10 em todos os sistemas. O sistema de etanol e metano teve uma alta correlação de outros parâmetros também, o que pode ser indício de super parametrização. Nesse trabalho também foi usada a técnica de Monte Carlo *Markov chain* para a realização da distribuição a posteriori dos parâmetros, com a sua densidade de probabilidade e permitindo a propagação de incertezas dos parâmetros.

Por último, foi feito o cálculo tipo flash com a análise de estabilidade para prever o equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário água-etanol-metano. Observou-se uma grande diferença da composição da fase líquida prevista entre os modelos. No entanto, são necessários dados experimentais para o sistema ternário para validação dos modelos.

Uma sugestão evidenciada pelo trabalho é a falta de dados de equilíbrio na literatura com variância experimental, forçando a utilização de inferência para a realização de análises estatísticas.

Outra sugestão para trabalhos futuros é a obtenção dos dados do sistema ternário água-etanol-metano para a comparação das predições feitas aqui no trabalho.

Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, G. S., AZNAR, M., TELLES, A. S., Uma Nova Forma de Dependência com a Temperatura do Termo Atrativo de Equações de Estado Cúbicas. **RBE - Cad. Eng. Quim**, v. 8, p. 95, 1991
- AMBROSE, D.; SPRAKE, C. H. S. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 2, n. 5, p. 631–645, 1970.
- AMBROSE, D.; SPRAKE, C. H. S.; TOWNSEND, R. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXXVII. Vapour pressures of methanol, ethanol, pentan-1-ol, and octan-1-ol from the normal boiling temperature to the critical temperature. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 7, n. 2, p. 185–190, 1975.
- AZNAR, M.; SILVA TELLES, A. A DATA BANK OF PARAMETERS FOR THE ATTRACTIVE COEFFICIENT OF THE PENG-ROBINSON EQUATION OF STATE. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, p. 19–39, mar. 1997.
- B.P. STATISTICAL REVIEW. Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy. **BP Energy Outlook 2021**, v. 70, p. 8–20, 2021.
- BELTRAO, R. L. *et al.* Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil. 2009.
- EBERHART, R.; KENNEDY, J. **A new optimizer using particle swarm theory**MHS'95. Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science. **Anais...IEEE**, 1995Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/494215/>>
- FOREMAN-MACKEY, D. *et al.* emcee : The MCMC Hammer . **Publications of the Astronomical Society of the Pacific**, v. 125, n. 925, p. 306–312, 2013.
- GOUW, J. A. DE *et al.* Reduced Emissions of CO₂, NO_x and SO₂ from U.S. Power Plants Due to the Switch from Coal to Natural Gas with Combined Cycle Technology. **Earth's Future**, p. n/a-n/a, 2014.
- HENRI, R.; J.M., P. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.
- HORN, R. A.; JOHNSON, C. R. **Matrix Analysis**. New York: Cambridge University Press, 2013.
- HURON, M.-J.; VIDAL, J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for. **Fluid Phase Equilibria**, v. 3, n. August 1978, p. 255–271, 1979.
- KASTNER, M. *et al.* Energy Transition and Climate Mitigation Require Increased Effort on Methane Hydrate Research. **Energy and Fuels**, v. 36, n. 6, p. 2923–2926, 2022.
- KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories**. [s.l.: s.n.].
- KRETSCHMER, B. C. B. *et al.* Liquid-Vapor Equilibrium Liquid-Vapor Equilibrium of Ethanol-Toluene Solutions. n. 1930, 1949.
- LI, X. SEN *et al.* Investigation into gas production from natural gas hydrate: A review. **Applied Energy**, v. 172, p. 286–322, 2016.

- MEDEIROS, F. DE A. *et al.* Alternative EoS-based model for predicting water content, metastable phases and hydrate formation in natural gas systems. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 36, p. 550–562, 2016.
- MICHELSSEN, M. L. The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 9, n. 1, p. 21–40, 1982.
- _____. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 60, n. 1–2, p. 213–219, 1990.
- MOLLERUP, J. A note on the derivation of mixing rules from excess Gibbs energy models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 25, n. 3, p. 323–327, 1986.
- MONIZ, E. *et al.* **The Future of Natural Gas - MIT Study**. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 2011.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1 jan. 1965.
- PENG, D.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1 fev. 1976.
- PINTO, F. R. Inferência estatística de parâmetros de isotermas de adsorção. p. 96, 2021.
- PRATES, C. P. T. *et al.* BNDES Setorial. **Biblioteca Digital**, v. 24, p. 35–68, 2006.
- RACHFORD, H. H.; RICE, J. D. Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium. **Journal of Petroleum Technology**, v. 4, n. 10, p. 19–3, 1952.
- RAVENZWAALJ, D. VAN; CASSEY, P.; BROWN, S. D. A simple introduction to Markov Chain Monte-Carlo sampling. **Psychonomic Bulletin and Review**, v. 25, n. 1, p. 143–154, 2018.
- RENATO, B. DOS S. *et al.* Effects of ethanol on the performance of kinetic hydrate inhibitors. **Fluid Phase Equilibria**, v. 476, p. 112–117, 2018.
- SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais 1**. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. VAN; ABBOTT, M. M. **Introduction to thermodynamics of chemical engineering**, 2007. Disponível em:
<<http://books.google.com/books?id=TzeQPgAACAAJ&pgis=1>>
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.
- VALDERRAMA, J. O. The state of the cubic equations of state. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, 2003.
- VOUTSAS, E. C. *et al.* Measurements and thermodynamic modeling of the ethanol-water system with emphasis to the azeotropic region. **Fluid Phase Equilibria**, v. 308, n. 1–2, p. 135–141, 2011.
- YE, Z. Study on the Natural Gas Consumption and its Change Prediction. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1549, n. 4, 2020.