Franklin David Rincón Cuellar

**REPRESENTAÇÃO DO PETRÓLEO ATRAVÉS DE COMPONENTES REAIS
PARA A SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE REFINO**

São Paulo

2009

Franklin David Rincón Cuellar

**REPRESENTAÇÃO DO PETRÓLEO ATRAVÉS DE COMPONENTES REAIS
PARA A SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE REFINO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

São Paulo

2009

Franklin David Rincón Cuellar

**REPRESENTAÇÃO DO PETRÓLEO ATRAVÉS DE COMPONENTES REAIS
PARA A SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE REFINO**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Galo Antonio Carrillo Le Roux.

São Paulo
2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Rincón Cuellar, Franklin David
Representação do petróleo através de componentes
reais pa-
ra a simulação de processos de refino / F.D. Rincón
Cuellar. -- São Paulo, 2009.
107 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da
Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Destilação 2. Petróleo (Representação) 3.
Simulação I. Uni-
versidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II. t.

Dedicatória

Dedicado este trabajo a mi
querido abuelo, José
Nicolás Rincón Mendez.

Agradecimentos

- Ao professor Galo Antonio Carrillo Le Roux, pela orientação, paciência, atenção, confiança, amizade e pelo constante estímulo transmitido durante todo o trabalho.
- Aos meus pais pelo apoio incondicional não apenas nos últimos dois anos, mas em toda a minha vida
- Aos colegas do PQI pela convivência e experiência. Especiais agradecimentos ao Francisco, Patrícia, Elsa, Willian, Omar, Daniel, Renata, Ursula, Isis, Michele, Marcelo, Glauco, Paula, Fernando, Camila, Adriana, Bruno, Wilson Hirota, Reinaldo Teixeira, Murilo Uliana, Maria Verônica, Deusanilde, Dennis Chicoma e Cinthia Muranaka.
- Aos amigos: Oscar, Natalia, Sandro, Pablo e Paula.
- Agradeço a minha namorada Alejandra por todo o afeto, apoio, paciência e compreensão durante a trajetória deste trabalho
- À colônia de colombianos, pelos bons momentos compartilhados aqui no Brasil.
- À equipe de funcionarias do LSCP: Maria do Carmo Neves, Silvia Martins Baeder e Fabricia Rodrigues pela indispensável colaboração.
- Aos funcionários da secretaria e da biblioteca pela indispensável colaboração.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior CAPES pela bolsa concedida.

A todos aqueles que, em um momento ou outro, de uma forma mais ou menos intensa, tiveram seu papel como estimuladores e/ou colaboradores no Processo.

“So let us then try to climb the mountain, not by stepping on what is below us, but to pull us up at what is above us, for my part at the stars; amen”

(M.C. ESCHER)

Resumo

Na otimização do refino de petróleo é fundamental prever a distribuição dos produtos e sua qualidade. O petróleo é uma substância muito complexa e é praticamente impossível caracterizá-lo de maneira usual, analisando a quantidade de cada um dos seus constituintes. Portanto, convencionalmente, ele é caracterizado por métodos baseados na análise da destilação, tais como o ensaio de destilação chamado de *True Boiling Point* (TBP) e o ensaio ASTM D86. Para prever a distribuição dos produtos e sua relação com as condições de funcionamento, simulações em estado estacionário baseadas em primeiros princípios, em termos de balanços de massa, energia e relações de equilíbrio, são extremamente importantes. Como o número de componentes no petróleo é muito elevado a composição da mistura não pode ser utilizada diretamente. Convencionalmente, dezenas de pseudocomponentes são geradas, a fim de representar o petróleo. Mais recentemente, foi proposta a aproximação do petróleo por um conjunto reduzido de componentes reais. É esta abordagem que é estudada nesta dissertação.

O principal desafio deste método é a determinação dos componentes reais e das suas quantidades, que são escolhidos para representar a mistura original. Na metodologia para a seleção da mistura substituta é necessário simular as curvas de destilação disponíveis experimentalmente. Neste trabalho simulamos as curvas de destilação TBP e ASTM D86 dentro do ambiente BatchSep da AspenTech.

São apresentadas aplicações destas simulações em seis exemplos diferentes. Destes exemplos cinco se referem à simulação da TBP e um à ASTM D86. Alguns exemplos são baseados em misturas com composição conhecida, e em outros há comparações com dados experimentais de cortes de petróleo. A metodologia da mistura substituta e a dos pseudocomponentes foram comparadas na simulação de uma coluna de destilação. De maneira geral a metodologia proposta na literatura é adequada quando se quer representar a curva de temperatura apenas. Quando se dispõe de dados de densidade o método fica limitado pela disponibilidade de componentes na base de dados e pela hipótese de que os componentes saem puros, um a um, que é feita ao se adotar a metodologia convencional. Uma metodologia que leva em conta o fato de que os cortes são uma mistura de componentes deve ser implementada para que o método seja tecnicamente atraente.

Palavras-Chave: Destilação TBP, ASTM D86, Simulação

Abstract

In the process of optimizing petroleum refining, it is essential to predict the distribution of products and their quality. Petroleum is a very complex substance and it is practically impossible to characterize it in the usual manner, by analyzing the quantity of each single component. Therefore, conventionally, it is characterized by methods based on the analysis of distillation, such as the *True Boiling Point* (TBP) distillation test and the ASTM D86 test. In order to predict the distribution of products and their relationship with the operating conditions, stationary state simulations based on primary principals, in terms of fluctuations of mass, energy and relations of balance, are extremely important. As the number of components in petroleum is very high, the composition of the mixture cannot be used directly. Conventionally, dozens of pseudo-components are created, in order to simulate petroleum. More recently the approximation of petroleum through a reduced set of real components has been proposed. This is the approach studied in this dissertation.

The main challenge of this method is the determination of the real components chosen to simulate the original mixture, and their quantities. It is necessary to simulate the available distillation curves experimentally in the methodology for the selection of the substitute mixture. In this study, we simulated the *TBP* and ASTM D86 distillation curves in an AspenTech BatchSep environment.

Applications of these simulations are presented in six different examples. Of these examples, five are TBP simulations and one is an ASTM D86 simulation. Some examples are based on mixtures with known compositions, and in others there are comparisons with experimental data from petroleum samples. The methodology of the substitute mixture and that of the pseudo-components were compared in the simulation of a distillation column. In general, the methodology proposed in literature is suitable when the only simulation that is required is a temperature curve. When density data is available, the method becomes limited by the availability of components in the data base and by the hypothesis that the components emerge pure, one by one, which is what happens when conventional methodology is adopted. A methodology that takes into account the fact that the samples are a mixture of components must be implemented so that the method is technically appealing

Keywords: Distillation, TBP, ASTM D86, Simulation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Esquema abordado neste trabalho	24
Figura 2.1.	Curvas típicas de uma destilação TBP	27
Figura 2.2.	Estrutura básica do equipamento da norma ASTM D86.	29
Figura 2.3.	Estrutura básica do equipamento da norma ASTM D2892.	32
Figura 2.4.	Exemplo 2- Caracterização dos produtos líquidos usando o método de componentes reais e pseudocomponentes.	38
Figura 2.5.	Comparação dos dados experimentais com as predições a partir da curva ASTM D86 pelo método de Daubert e Riazi.	39
Figura 2.6.	Peso molecular e API em função da temperatura normal de ebulição dos hidrocarbonetos existentes na base de dados do HYSYS 2003. Fonte: Eckert e Vaněk (2005a)	40
Figura 2.7.	Comparação dos resultados experimentais e do modelo com 7 componentes reais (Huber <i>et al.</i> , 2008)	41
Figura 3.1.	Peso molecular em função da temperatura normal de ebulição dos hidrocarbonetos existentes na base de dados do HYSYS 2006 utilizados neste trabalho.	44
Figura 3.2.	Grau API em função da temperatura normal de ebulição dos hidrocarbonetos existentes na base de dados do HYSYS 2006 utilizados neste trabalho.	45
Figura 3.3.	Esquema de opções do pacote simulações BatchSep.	49
Figura 3.4.	Diagrama esquemático dos passos necessários para completar uma simulação em BatchSep.	50
Figura 3.5.	Diagrama detalhado dos passos necessários para completar uma simulação em BatchSep.	51
Figura 3.6.	Modelos pré-desenhados para trabalhar em BatchSep.	52

Figura 4.1.	Resultados dos simuladores (BatchSep, Hysys e Aspen Plus) para o exemplo 1.	57
Figura 4.2.	Resultados de previsão da curva TBP para a mistura do exemplo 2.	59
Figura 4.3.	Resultados dos simuladores (BatchSep, HYSYS e ASPEN PLUS). comparados com os dados experimentais para o exemplo 3.	62
Figura 4.4.	Resultado do simulador (BatchSep) comparado com os dados experimentais para o exemplo 4.	65
Figura 4.5.	Resultado do BathSep e os dados experimentais para o exemplo 5 para a predição da TBP (caso 1).	68
Figura 4.6.	Resultado do simulador (BathSep) comparado com os dados experimentais para o exemplo 5 para a predição da densidade (caso 1).	69
Figura 4.7.	Resultado para a predição da TBP pelo BatchSep e os dados experimentais para o exemplo 5 (caso 2)	74
Figura 4.8.	Resultado para a predição da densidade pelo simulador (BatchSep) comparado com os dados experimentais para o exemplo 5 (caso 2).	74
Figura 4.9.	Esquema da depentanizadora utilizada na aplicação dos resultados do exemplo 5.	76
Figura 4.10.	Curva TBP dos produtos de fundo da depentanizadora (caso 1).	77
Figura 4.11.	Distribuição da densidade nos produtos de fundos da depentanizadora(caso 2)	78
Figura 4.12.	Distribuição do peso molecular dos produtos de fundos da depentanizadora alimentada com os componentes reais selecionados no exemplo 5(caso 1).	79
Figura 4.13.	Curva TBP dos produtos de fundo da depentanizadora (caso 2).	80
Figura 4.14.	Distribuição da densidade nos produtos de fundos da depentanizadora (caso 2)	80
Figura 4.15.	Distribuição do peso molecular dos produtos de fundos da depentanizadora alimentada com os componentes reais	81

selecionados no exemplo 5(caso 2).

Figura 4.16. Resultados dos simuladores (BatchSep, Hysys e Aspen Plus) comparados com os dados experimentais para a norma ASTM D86 . 83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Métodos de destilação padronizados.	28
Tabela 2.2.	Dimensões e características do equipamento necessário para o teste ASTM D 2892.	31
Tabela 2.3	Métodos recomendados para a predição das propriedades dos hidrocarbonetos puros (Riazi e Aladwani, 2005).	35
Tabela 2.4.	Hidrocarbonetos e sua proporção na mistura de componentes reais selecionados por Huber <i>et al.</i> , 2008, para representar o combustível S-8.	42
Tabela 4.1.	Relação dos dados experimentais utilizados.	54
Tabela 4.2.	Hidrocarbonetos e proporção na mistura de componentes reais para a norma ASTM D2892 no exemplo 1.	55
Tabela 4.3.	Configuração adotada para a simulação da norma ASTM 2892 no BatchSep	56
Tabela 4.4.	Seqüência de eventos no processo de destilação.	56
Tabela 4.5.	Composição da mistura de componentes reais para o exemplo 2.	58
Tabela 4.6.	Dados experimentais.	60
Tabela 4.7.	Pseudocomponentes e sua proporção na mistura para o exemplo 3	61
Tabela 4.8.	Dados experimentais exemplo 4.	63
Tabela 4.9.	Hidrocarbonetos e proporção da mistura de componentes reais para a norma ASTM 2892 no exemplo 4.	64
Tabela 4.10.	Diferença entre T_{b_i} e temperatura normal de ebulição dos componentes reais.	64
Tabela 4.11.	Dados experimentais do exemplo 5	66
Tabela 4.12.	Hidrocarbonetos e proporção da mistura de componentes reais para o exemplo 5 caso 1 com peso $w_T = 1$ e $w_\rho = 1/100$..	67

Tabela 4.13.	Hidrocarbonetos e proporção da mistura de componentes reais para o exemplo 5 caso 2 com peso $w_T = 1/100$ e $w_\rho = 1$.	73
Tabela 4.14.	características físicas adotadas no HYSYS para a depentanizadora.	76
Tabela 4.15.	Parâmetros do equipamento utilizado em BatchSep para a simulação da norma ASTM D 86.	82
Tabela 4.16.	Resultados experimentais para a mistura Synfuel.	82

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Constante energética para a equação de Soave (eq. 2.1)
b	Constante de volume para a equação de Soave
P	Pressão
V	Volume
T	Temperatura
S	Gravidade específica

Símbolos Gregos

α	Parâmetro na equação de Soave
ω	Fator acêntrico

Sobrescritos

L	Líquido
V	Vapor
N	Referente a fase as quais podem ser líquido e vapor

Subscritos

b	Ponto de bolha
ci	Estado crítico para o componente i
i	Componente i

LISTA DE ABREVIATURAS

API	Instituto Americano de Petróleo (<i>American Petroleum Institute</i>).
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> .
CR	Componentes Reais
EFV	<i>Equilibrium Flash Vapor</i>
EBP	<i>End Boiling Point</i> ,
IBP	<i>Initial Boiling Point</i>
PC	Pseudocomponentes
PFE	Ponto Final de Ebulição.
PIE	Ponto Inicial de Ebulição.
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro.
SIMDIS	Destilação Simulada.
TBP	True Boiling Point.

SUMÁRIO

RESUMO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE SIMBOLOS

1. INTRODUÇÃO	22
1.1. MOTIVAÇÃO	22
1.2. OBJETIVO DO TRABALHO	24
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	26
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	27
2.1 CARACTERIZAÇÃO ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO	27
2.1.1. ASTM D86	28
2.1.2. ASTM D2892-TBP ATMOSFÉRICO	30
2.2. MÉTODO DE REPRESENTAÇÃO	33
2.2.1 Métodos de Representação Discretos	33
2.2.1.1. Pseudocomponentes	33
2.2.1.2. Componentes Reais	37
2.3. MÉTODOS CONTÍNUOS	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1. BASE DE DADOS DE HIDROCARBONETOS	44
3.2 MÉTODO DE SELEÇÃO DA MISTURA SUBSTITUTA POR COMPONENTES REAIS	45
3.3. COMPOSIÇÃO DA MISTURA SUBSTITUTA	48
3.4. SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO EM BATELADA	49
3.4.1. Aspen BatchSep	49

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1. ASTM D2892-TBP	55
4.1.1. Exemplo 1	55
4.1.2. Exemplo 2	58
4.1.3. Exemplo 3	60
4.1.4. Exemplo 4	62
4.1.5. Exemplo 5	66
4.1.6. Aplicação à Simulação	75
4.2. ASTM D86-Exemplo 6	81
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	84
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
ANEXO I	
ANEXO II	

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO

Na otimização do refino de petróleo é fundamental prever a distribuição dos produtos e sua qualidade. O petróleo é uma substância muito complexa e é praticamente impossível caracterizá-lo de maneira usual, analisando a quantidade de cada um dos seus constituintes. Portanto, convencionalmente, ele é caracterizado por métodos baseados na análise da destilação, tais como o ensaio de destilação chamado de *True Boiling Point* (TBP) e o ensaio ASTM D86. O ensaio ASTM D86 determina o intervalo de destilação do petróleo e dos seus produtos através da execução de uma destilação batelada simples. A destilação é realizada em uma unidade de destilação de laboratório a pressão ambiente, em condições que são projetadas para fornecer cerca de um estágio teórico de fracionamento. A análise TBP emprega uma coluna de fracionamento que tem uma eficiência equivalente entre 14 a 18 estágios teóricos, operado a um razão de refluxo superior a 5.

Para prever a distribuição dos produtos e sua relação com as condições de funcionamento, simulações em estado estacionário baseadas em primeiros princípios, em termos de balanços de massa, energia e relações de equilíbrio, são extremamente importantes. Como o número de componentes é muito elevado (por exemplo, no caso de uma parafina com 43 carbonos, podem ser formados 1.163.169.707.866.427 isômeros estruturais) a composição da mistura não pode ser utilizada diretamente. Convencionalmente, dezenas de pseudocomponentes são geradas, a fim de representar o petróleo. Pseudocomponentes têm propriedades individuais que não necessariamente correspondem a qualquer componente real e são obtidos por métodos semi-empíricos. A caracterização dos parâmetros adequados para a utilização em modelos termodinâmicos, tais como a temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, fator acêntrico e peso molecular é possível com o uso de equações e correlações empíricas.

Mais recentemente, foi proposta (Eckert, 2005a) a aproximação do petróleo por um conjunto reduzido de componentes reais . A vantagem desta abordagem é que a mistura substituta pode ser utilizada em processos em que ocorrem reações químicas. Como a capacidade dos computadores modernos para realizar cálculos, é enorme, usar um grande número de componentes reais é viável e não é mais necessário utilizar um número reduzido de pseudocomponentes. Para os componentes reais, estimativas precisas das propriedades crítica não é um problema, porque estas são definidas *a priori* pela própria natureza dos componentes. No entanto, o principal desafio do novo método é a determinação dos componentes e das suas quantidades, que são escolhidos para representar a mistura original. Um aspecto importante a considerar é a qualidade dos dados disponíveis, como o petróleo pesado para o qual se dispõe de muito pouca informação na literatura.

1.2. OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho é a geração das curvas de caracterização da ASTM D2892 e D86 por simulação, para uma mistura de componentes reais com quantidades conhecidas. A Figura 1.1 apresenta o esquema geral para seleção de uma mistura substituta, para o qual este trabalho é uma contribuição.

Na metodologia para a seleção da mistura substituta é necessário chegar a um número adequado de componentes e à sua quantidade. Assim, na figura 1.1 é esquematizado um processo iterativo para a seleção de uma mistura substituta. Partindo-se de uma mistura inicial (componentes e quantidades) prevêem-se através de simulação as curvas de destilação disponíveis experimentalmente. As curvas simuladas e experimentais são comparadas. Se o processo não convergiu, são selecionados outros componentes e suas quantidades, senão, procede-se até que o processo atinja a convergência.

Figura 1.1. Esquema abordado neste trabalho

As normas ASTM foram implementadas em um simulador de destilação em batelada. Nos exemplos que são tratados aqui a metodologia de simulação é validada com dados experimentais e simulados extraídos da literatura. A simulação das curvas de destilação permitirá comparar os resultados obtidos pela simulação com a análise dos

Capítulo 1

dados obtidos experimentalmente. Neste trabalho, os componentes reais foram selecionados pela metodologia proposta por Eckert (2005a) que não é iterativa, e que depende de algumas hipóteses bastante fortes, como veremos ao longo desta dissertação, tais como que a separação entre os componentes é perfeita.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Em quanto à apresentação, o trabalho está dividido em 6 capítulos, contando com esta introdução.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os temas abordados neste trabalho

No capítulo 3 é apresentada uma descrição sobre os métodos e matérias utilizados para a implementação do método de Eckert (2005a).

No capítulo 4 são apresentados os resultados para os diferentes casos estudados neste trabalho.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões em quanto à implementação do método de representação.

No capítulo 6 são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento da dissertação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo deste capítulo é apresentar as normas de caracterização ASTM e os métodos de representação de frações de petróleo.

2.1. CARACTERIZAÇÃO ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO

As curvas de destilação ASTM (*American Society for Testing of Materials*) são ensaios cuja finalidade é determinar características de volatilidade de frações de petróleo e outras misturas complexas. Nesta seção, são apresentadas algumas características mais importantes destes ensaios cujos resultados são muitas vezes chamados de curvas ASTM.

No levantamento das curvas de destilação ASTM, registra-se progressivamente o volume de destilado, sob a forma de condensado acumulado, bem como a temperatura correspondente. No final da destilação, poderá ocorrer a formação de um resíduo líquido no vidro, pela condensação de vapores que permaneceram dentro do equipamento, no caso de frações leves, ou pela impossibilidade de destilar líquidos remanescentes no frasco sob o perigo de degradá-los em temperaturas elevadas, no caso de frações pesadas.

Figura 2.1. Curvas típicas de uma destilação TBP. Fonte: Ecker e Vanek, 2005

As curvas de destilação ASTM são procedimentos simples, que requerem pequenas quantidades de amostras e muito menos tempo de execução do que o da curva EFV (*Equilibrium flash Vapor*). As curvas de destilação ASTM possuem na abscissa a porcentagem evaporada em volume, que é a soma do recuperado e dos incondensáveis, e na ordenada a temperatura em que ocorreu esta vaporização, como mostrado na Figura 2.1.

A utilização mais importante das curvas ASTM está no controle da qualidade de produtos de petróleo. Estas utilizam-se na caracterização do petróleo em suas frações, como a Nafta, Querosene, Lubrificantes, Gases e Resíduos.

A Tabela 2.1 apresenta os métodos de destilação ASTM padronizados e suas aplicações.

Tabela 2.1. Métodos de destilação padronizados.

Norma ASTM	APLICAÇÃO
D86	Gasolinas, Naftas, Querosenes e produtos similares
D1160	Produtos Pesados, mas a pressão reduzida.
D2892	Frações de ponto final de ebulição menor 400°C a pressão atmosférica.
D5236	Mesma condições de D2892, mas a pressão reduzida.

2.1.1. ASTM D86

Este método corresponde à destilação atmosférica dos produtos do petróleo utilizando-se uma unidade de destilação batelada de laboratório, para quantificar o grau de volatilidades dos produtos tais como gasolinas naturais, destilados leves e medianos, querosenes de aviação, diesel com baixa quantidade de enxofre, *naphthas*, querosene, entre outros.

Baseado em sua composição, pressão de vapor, esperado PIE (Ponto Inicial de Ebulição) ou PFE (Ponto Final de Ebulição), ou combinação de ambas, a amostra é classificada em uma dos cinco grupos possíveis, como é apresentado na tabela do ANEXO 2. Onde dependendo do grupo ao qual pertence, se escolhe a temperatura do condensador, e outras variáveis de operação.

Os componentes básicos da unidade de destilação para levar a cabo a aplicação da norma ASTM D86, são apresentados na Figura 2.2. A seguir apresentam-se os passos ou eventos a seguir no transcurso de toda o operação de separação.

Figura 2.2. Estrutura básica do equipamento da norma ASTM D86. Fonte: *ASTM-METHOD D86*

Resumo do procedimento do teste ASTM D86

1. Baseado em sua composição, pressão de vapor, PIE ou PFE esperado, a amostra é classificada em um dos cinco grupos disponíveis (Tabela Anexo 2). As dimensões dos equipamentos são especificadas de acordo ao grupo que é classificado de acordo com o Anexo 2.
2. Uma amostra de 100 ml é destilada de acordo com as especificações de seu grupo. A destilação é levada a cabo em uma unidade de destilação a batelada a pressão

ambiente sob condições que sejam equivalentes a aproximadamente um prato teórico de fracionamento, outras condições requeridas no procedimento estão especificadas no Anexo 2.

3. É feita a medição sistemática da temperatura e do volume condensado. O volume do resíduo e as perdas são especificadas.
4. Ao final da destilação, a temperatura de vapor observada pode ser corrigida de acordo com a pressão barométrica e os dados são checados de acordo a alguns procedimentos. O teste é repetido para o caso em que alguma das condições especificadas não sejam cumpridas.

Os resultados são apresentados normalmente como a porcentagem de volume evaporado em função da temperatura correspondente

2.1.2. ASTM D2892 - TBP ATMOSFÉRICO

Este método de ensaio é o procedimento para a destilação estabilizada de petróleo bruto para uma temperatura final de corte de 400 °C. Este método utiliza uma coluna de fracionamento, com uma eficiência de 14 a 18 pratos teóricos operado a uma razão de refluxo de 5:1.

Os componentes básicos e descrição da unidade de destilação para levar a cabo a aplicação da norma ASTM D2892, são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Dimensões e características do equipamento necessário para o teste ASTM D2892.

Equipamento	Descrição
Frasco	No mínimo, 50% maior que o volume da carga. O tamanho da carga, está entre 1,0 e 30 L. O balão de destilação deve ter pelo menos um poço para a medição da temperatura.
Potência	A potência mínima necessária é de 0,125 W / mL de carga..
Coluna de Fracionamento	O recheio da coluna de fracionamento deve conter recheios ou pratos semelhantes aos apresentados no Anexo 2.
Diâmetro interno	O diâmetro interno deve ter entre 25 e 70 mm.
Eficiência	A eficiência deve ser entre 14 e 18 pratos teóricos em refluxo total.

Os componentes básicos da unidade de destilação para levar a cabo a aplicação da norma ASTM D2892 são apresentados na Figura 2.3.

Resumo do procedimento do teste ASTM D2892

1. Operar a coluna com refluxo total, até que a temperatura atinja o equilíbrio, por um tempo inferior a 15 min, ou até que tenha caído a primeira gota no divisor do condensador.
2. Conservar este último dado como a temperatura inicial de vapor.
3. Se a temperatura for menor a 15 °C , continuar a destilação por outros 15 min. Se a temperatura se mantiver em 15 °C ou for maior, prosseguir com a destilação a pressão atmosférica.

Destilação a pressão atmosférica

1. Destilar com razão de refluxo de cinco e a pressão atmosférica.
2. Armazenar uma amostra, a cada 5 ou 10 °C.

3. Ao final de cada fração anotar os seguintes dados:
 - Tempo em horas e minutos.
 - Volume em mililitros.
 - Temperatura de vapor em °C.
 - Pressão atmosférica em kPa (mm Hg).
 - Queda de pressão na coluna.
4. Prosseguir tomando amostras até que o vapor atinja a temperatura máxima de vapor ou a carga mostre sinais de craqueamento.

A indústria do petróleo tem à disposição outros dispositivos para obter a distribuição dos pontos de ebulição em diferentes condições, tais como por exemplo, para componentes que entram em ebulição a temperaturas superiores a 400 °C. Para frações de petróleo pesado ou produtos que tendem a se decompor durante o teste ASTM D86 trabalha-se com a norma ASTM D 5236 (sob pressão reduzida); e a norma ASTM D1160 (sob pressão reduzida) ao invés do teste ASTM D2892.

Figura 2.3. Estrutura básica do equipamento da norma ASTM D2892. Fonte: *ASTM-METHOD D2892*

2.2. MÉTODOS DE REPRESENTAÇÃO

Os métodos de caracterização de propriedades podem ser divididos em métodos contínuos e discretos.

2.2.1 MÉTODOS DE REPRESENTAÇÃO DISCRETOS

2.2.1.1 Pseudocomponentes

Com o objetivo de reduzir as dimensões do modelo das misturas complexas que correspondem ao petróleo devido ao elevado número de hidrocarbonetos presentes, os componentes são agrupados por meio de pseudocomponentes (Castells e Miquel, 1993), os quais representam a mistura por meio de componentes fictícios.

Historicamente, o conceito de pseudocomponente, foi desenvolvido sob o nome de *Integral Method* (Katz e Brown, 1933). Normalmente dois passos são necessários para definir uma mistura por meio de pseudocomponentes. Em primeiro lugar, é necessário obter experimentalmente uma curva padrão de caracterização (ASTM), como por exemplo, a TBP, ASTM D86, EFV ou a SIMDIS (*Simulated Distillation*). A caracterização mais utilizada para a geração de pseudocomponentes é a curva TBP. Existem correlações empíricas que se propõem a converter resultados experimentais, como por exemplo, a curva ASTM D86 em curvas TBP (Daubert, 1994).

Hariu e Sage (1969) foram os primeiros a fazer uma aplicação computacional com o método dos pseudocomponentes para a simulação de um tambor flash. Para a implementação desta metodologia existem diferentes esquemas na literatura para a seleção dos pseudocomponentes (Sim e Daubert, 1980; Miquel e Castells, 1993).

Para o cálculo das propriedades de uma mistura de hidrocarbonetos ou de pseudocomponentes utilizam-se geralmente modelos de equações de estados. As

equações cúbicas de estado como a de Peng-Robinson e a de Soave-Redlich-Kwong são usadas freqüentemente. A equação de estado de Soave (1972) é apresentada pela equação 2.1.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\overline{\alpha a}}{V(V + b)} \quad (2.1)$$

Onde:

$$a_i = 0.42747 R^2 T_{ci}^2 / P_{ci}$$

$$b_i = 0.08664 R T_{ci} / P_{ci}$$

$$b = \sum_i^n x_i^N b_i$$

$$\overline{\alpha a} = \sum_i^n \sum_j^n x_i^N x_j^N \alpha_{ij} a_{ij}$$

$$\alpha_{ij} a_{ij} = (1 - C_{ij}) (\alpha_i a_i \alpha_j a_j)^{1/2}$$

$$\alpha_i = \left[1 + SL_i (1 - T_{ri}^{1/2}) \right]^2$$

$$SL_i = 0.48508 + 1.5517 \omega_i - 0.15613 \omega_i^2$$

x_i^N = Fração molar do componente i na fase N

Para usar estas equações, ou similares, é preciso estimar as propriedades críticas e o fator acêntrico para os pseudocomponentes. As equações (2.2) correspondem a correlações propostas por Winn (1957) para estimar P_c (Pa) e T_c (K) a partir de S (gravidade específica) e de T_b (Temperatura média de ebulição, K) para componentes em que estas propriedades não sejam conhecidas.

$$\begin{aligned} P_c &= 6.1483(10^{12} T_b^{-2.3177} S^{2.4853}) \\ T_c &= \frac{\exp(4.2009 T_b^{0.08615} S^{0.04614})}{1.8} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Com o uso destas equações precisa-se de no mínimo a temperatura normal de ebulição de cada pseudocomponente.

Na segunda etapa do método de cálculo dos pseudocomponentes, o intervalo total de temperatura de ebulição obtido experimentalmente é dividido em intervalos menores. Um pseudocomponente é definido para representar cada intervalo de temperatura. Assume-se que a temperatura normal de ebulição do pseudocomponente corresponde à temperatura média do intervalo ou à temperatura média ponderada pela integral do intervalo de temperatura (Castells e Miquel, 1993). Para obter as outras propriedades físicas, utilizam-se correlações empíricas (Riazi e Aladwani, 2005) que são listadas na tabela 2.3.

Tabela 2.3 Métodos recomendados para a predição das propriedades dos hidrocarbonetos puros (Riazi e Aladwani, 2005).

Propriedade	Intervalo de M	Método recomendado
M	70–700	API (1997)—Procedure 2B2.2
	70–300	Riazi–Daubert (1980)
	200–800	API (1997) Procedure 2B2.3
	70–700	Twu (1984)
T_c	70–300	API (1997)
	70–700	Kesler–Lee (1976)
	70–800	Riazi <i>et al.</i> (1995)
	70–300	API (1997)
P_c	70–700	Kesler–Lee (1976)
	70–300	Riazi <i>et al.</i> (1995)
	300–800	Pan–Firoozabadi–Fotland (1997)
	70–350	Riazi–Daubert (1980)
V_c	30–700	Riazi <i>et al.</i> (1995)
	70–300	Lee–Kesler (1975)
	70–700	Riazi <i>et al.</i> (1995)
ω	300–700	Pan–Firoozabadi–Fotland (1997)

Sim e Daubert (1980) testaram os métodos para a predição do equilíbrio líquido-vapor de uma torre de separação para misturas de composição desconhecida,

denominadas fração leve, cru e resíduo pesado. Eles concluíram que na predição dos resultados experimentais o método de Soave (1972) teve um erro médio de 12,8%, comparado com 15,9% para Chao-Seader (1961) e 24,6% para o método gráfico de Maxwell (1950).

Miquel *et al.*(1992) propõem o seguintes balanços para obter a fração molar de cada pseudo componente a partir da curva TBP:

Balanço volumétrico:

$$\sum_{i=1}^{N_p} x_{vi} = 1 \quad (2.3)$$

Onde:

x_{vi} = Fração volumétrica do pseudocomponente i.

N_p = Número de pseudocomponentes.

Balanço de massa:

$$\rho = \sum_{i=1}^{n_p} x_{vi} \rho_i \quad (2.4)$$

ρ_i = Densidade do pseudocomponente i

Balanço Molar:

$$\frac{\rho}{M} = \sum_{i=1}^{n_p} x_{vi} \frac{\rho_i}{M_i} \quad (2.5)$$

M_i = Peso molecular do pseudocomponente i (Estimado com equações empíricas ver Tabela 2.2)

Balanço Molar:

$$\sum_{i=1}^{n_p} x_i = 1 \text{ onde } x_i = x_{vi} \frac{\rho_i}{\rho} \frac{M}{M_i} \quad (2.6)$$

A densidade dos pseudocomponentes pode ser estimada a partir do fator K_w (Fator de Watson) através, por exemplo, da seguinte relação empírica:

$$K_w = 1.2167(T_b^{1/3} / \gamma) \quad (2.7)$$

Onde γ = gravidade específica = ρ (a 228.8 K) / 999.024

$$\rho_i = 1,215.253(T_{bi}^{1/3} / K_w) \quad (2.8)$$

Miquel e Castells (1993) propuseram um método de representação das frações de petróleo (leves ou pesadas), para pontos de ebulição ate 300 K. O método é baseado na constante de Watson (K_w). Eles tiveram um erro absoluto inferior a 1% para o balanço de massa das frações, sendo que fora do intervalo de temperatura recomendado encontraram um aumento significativo do erro.

2.2.1.2 Componentes Reais

A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica referente ao tema central deste trabalho. A proposta de utilização de componentes reais tem seu início em 1999, em um comunicado pelo Professor Egon Eckert (Eckert, 1999) da Republica Checa. Neste comunicado utiliza-se pela primeira vez o conceito de mistura substituta de componentes reais (CR), a qual simplesmente, como seu nome indica, é composta por componentes

reais, ou seja, os componentes não são gerados por equações empíricas, e, sendo assim têm caráter químico. Isto representa uma diferença conceitual muito importante em relação aos pseudocomponentes (PC).

O trabalho de Eckert (2001) (disponível somente em checo, à exceção do título e do resumo) ressalta a discrepância que as equações empíricas podem ocasionar ao se estimar o peso molecular, pressão crítica e o fator acêntrico, para 98 compostos puros, utilizando equações de Riazi, Daubert e Kesle.

Eckert e Vaněk (2003) compararam com sucesso as abordagem por CR e por PC, para dois casos: A caracterização a partir da TBP de uma gasolina, na alimentação de uma torre de 8 pratos e a caracterização de uma absorvedora a partir de uma TBP. Ambos exemplos foram obtidos de tutoriais do HYSYS 2.1, onde se aplica o método dos pseudocomponentes. Na Figura 2.4 são apresentados os resultados obtidos no segundo caso, para a caracterização dos produtos líquidos com o método de componentes reais e dos pseudocomponentes.

Figura 2.4. Exemplo 2-Characterização dos produtos líquidos usando o método de

componentes reais (°) e pseudocomponentes (•)

Ba *et al.* (2003) propuseram uma metodologia para fazer a seleção da mistura substituta quando a informação disponível consiste da curva TBP, peso molecular, densidade e viscosidade à temperatura de referência ou combinação delas. Contudo, não foram apresentados exemplos para o caso de estarem disponíveis outros dados além da curva de temperatura de ebulição da mistura, como a densidade ou viscosidade. Também é apresentada a discrepância obtida pelas correlações empíricas que se propõem a converter os resultados experimentais em TBP. Na figura 2.5 é apresentada a predição da curva TBP a partir da curva ASTM D86, para a mesma mistura com os métodos de Riazi e de Daubert.

Figura 2.5. Comparação dos dados experimentais(•) com as predições a partir da curva ASTM D86 pelo método de Daubert(—) e Riazi.(-----).

Eckert e Vaněk (2005a) apresentaram a distribuição do peso molecular e do grau API dos hidrocarbonetos definidos na base de dados do HYSYS 2.1 em função das suas temperaturas normais de ebulição, como é apresentado na Figura 2.6 para o HYSYS versão 2006. O método de mistura substituta de componentes reais, foi aplicado para a caracterização do petróleo bruto da alimentação de uma coluna atmosférica, de onde obtêm-se nafta, querosene, diesel, gás atmosférico e resíduos atmosféricos (os dados foram obtidos no tutorial do HYSYS 3.2) partindo-se dos seguintes dados: TBP, API e

composição dos leves. Após a análise dos resultados, os autores precisaram implementar um método híbrido de CR e PC, devido à pouca informação disponível para hidrocarbonetos com número de carbonos maior que trinta.

Eckert e Vaněk (2005b) apresentam a caracterização da alimentação de uma coluna pré-flash, composta por uma mistura de frações de petróleos (*Blend*) com suas respectivas TBPs. Também foi realizada a caracterização em termos de componentes perigosos, com enxofre para uma torre FCC. Ambos os exemplos foram retirados do HYSYS 3.2 e comparados com sucesso ao método dos pseudocomponentes.

Figura 2.6. Peso molecular e API em função da temperatura normal de ebulição dos

hidrocarbonetos existentes na base de dados do HYSYS 2003. Fonte: Eckert e Vaněk (2005a)

Zdeněk et al. (2005 e 2007) utilizaram redes neurais artificiais com uma mistura substituta de componentes reais, estabelecendo a primeira aplicação de CR, para um processo diferente ao de separação, ou seja, para um processo com reação química (pirólise), no qual não se pode utilizar pseudocomponentes (Eckert e Vaněk 2005).

Eckert e Vaněk (2008) modelaram os dois métodos de caracterização de frações de petróleo mais importantes D86 e EFV, a partir da patente de Greenfield (1998) de onde se obtém um modelo de equações algébrico-diferenciais (DAE) de index 2, que foi convertido num sistema DAE de index 1. Os modelos foram comparados com dados experimentais, para três tipos de combustíveis, apresentando um comportamento adequado.

Figura 2.7. Comparação dos resultados experimentais e do modelo com 7 componentes reais (Huber *et al.*, 2008)

Huber et al. (2008) apresentaram a primeira aplicação prática com componentes reais, no desenvolvimento de um método para prever as propriedades termofísicas, para um combustível sintético de avião, chamado S-8, com uma mistura substituta de 7 componentes reais que são apresentadas na tabela 2.4. A Figura 2.7 apresenta os resultados das curvas de destilação para a modelo (Huber et al., 2008) com a mistura substituta e os dados experimentais.

Na Figura 2.7 é apresentada uma comparação com o modelo e os dados experimentais do trabalho referente a Bruno (2006). que apresenta a representação de um combustível de aviação (S-8) através de uma mistura substituta de 10 componentes reais.

Tabela 2.4. Hidrocarbonetos e sua proporção na mistura de componentes reais selecionados por Huber *et al.*, 2008, para representar o combustível S-8.

Componente	% mol
n-nonane	0,03
2,6-dimethyloctane	0,28
3-methyldecane	0,34
n-tridecane	0,13
n-tetradecane	0,20
n-pentadecane	0,015
n-hexadeca	0,005

2.3. MÉTODOS CONTÍNUOS

A representação através de técnicas contínuas baseia-se na suposição de que o número de espécies químicas presentes no petróleo (ou outras misturas multicomponentes) é tão grande que pode se considerá-lo como um sistema contínuo em vez de uma distribuição discreta (Briesen e Marquardt, 2004a). A representação continua não é razoável, no caso de ter uma mistura de poucos componentes, no entanto tem

sentido à medida em que aumenta o número de componentes (Briesen e Marquardt, 2004b).

Briesen e Marquardt (2004b) propõem a utilização de ondeletas, cuja representação da mistura pode ser ajustada de maneira adaptativa através do controle do erro de aproximação. Isto permite utilizar um grau diferente de complexidade na representação em operações que requerem diferentes erros de aproximação. Este é um problema fundamental do método tradicional de caracterização por pseudocomponentes ou por componentes reais, já que toda a simulação é realizada com um mesmo número de componentes em todos os equipamentos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste capítulo é apresentar os métodos utilizados neste trabalho.

3.1 BASE DE DADOS DE HIDROCARBONETOS

Para o desenvolvimento da presente pesquisa foi necessário criar uma base de dados de hidrocarbonetos, para a seleção da mistura substituta de componentes reais, que foi construída a partir da base de dados do ASPEN, com 440 hidrocarbonetos (ver anexo 1) e as seguintes propriedades : Nome (nome do hidrocarboneto), MW (Peso molecular), TB (Temperatura normal de ebulição), TC (Temperatura crítica), PC (Pressão crítica), VC (Volume crítico), OMEGA (fator acêntrico) e API (densidade relativa dos líquidos). Na **Figura 3.1** e **3.2** são apresentados o peso molecular e o API em função da temperatura normal de ebulição dos hidrocarbonetos incluídos na base de dados do HYSYS versão 2006.

Figura 3.1. Peso molecular em função da temperatura normal de ebulição dos hidrocarbonetos existentes na base de dados do HYSYS 2006 utilizados neste trabalho.

Figura 3.2. Grau API em função da temperatura normal de ebulição dos hidrocarbonetos existentes na base de dados do HYSYS 2006 utilizados neste trabalho.

3.2. MÉTODO PARA A SELEÇÃO DA MISTURA SUBSTITUTA POR COMPONENTES REAIS

Esta metodologia de seleção de uma mistura substituta de componentes reais para a representação de frações de petróleo foi proposta inicialmente por Eckert e Vanek (2005b). Ela foi adotada e implementada neste trabalho.

O método de mistura substituta de componentes reais permite evitar o uso de equações empíricas para a determinação das propriedades críticas tais como a pressão e temperatura crítica, entre outras. Como primeiro passo é fundamental a obtenção de informação experimental da mistura original (Petróleo). A partir da ASTM D2892 pode-

se obter informação e ser utilizada para seleccionar-se os componentes representantes da mistura substituta, como os seguintes:

- a. Distribuição do Ponto de Bolha.
- b. Distribuição da Densidade.
- c. Distribuição da Viscosidade.
- d. Distribuição do Peso Molecular.

Estas curvas de caracterização são obtidas em função da fração de massa ou de volume destilado. As curvas (densidade, viscosidade e peso molecular) devem ser relacionadas com a temperatura de bolha, para sua futura utilização no processo de seleção dos componentes reais.

A metodologia de seleção de componentes reais que apresentamos aqui foi proposta por Eckert e Vanek (2005b). No procedimento de seleção da mistura substituta, define-se inicialmente o intervalo de temperatura de ponto de bolha (IBP-EBP), denotado como S_T . Este intervalo deverá subdividir-se na sua totalidade em intervalos contínuos sem superposição, denotaremos estes subintervalos com o símbolo s_i , onde i pode variar de 1 até n , cumprindo-se $S_T = \sum_{i=1}^n s_i$. As técnicas de subdivisão dos intervalos são diversas, por exemplo, podem ser considerados intervalos eqüidistantes ($s_1 = s_2 = \dots = s_n$) como ponto de partida. Outro critério de corte do intervalo S_T tem sido de acordo com a forma da curva.

Por ultimo precisa-se de uma base de dados com hidrocarbonetos suficientes para cobrir em sua totalidade a extensão do intervalo de ponto de bolha (PIE-PFE). Os quais permitirão seleccionar os componentes para a mistura substituta. No processo de seleção seguem-se os seguintes passos:

- Partimos da suposição de ter disponível pelo menos a curva (a)
- Apenas um componente é seleccionado para cada subintervalo s_i da curva (a).

- No caso de ter disponível algumas das curvas ou todo (b, c, e d), é preciso dar um peso(w_j) a cada uma das propriedades disponíveis e otimizar a seleção dos componentes representantes, por médio da seguinte equação:

$$\sum_{j=a}^{b,c,d} w_j \left(\frac{\zeta_{r,j,z} - \zeta_{m,j,z}}{\zeta_{m,j,z}} \right) \rightarrow \min_z \quad (4.1)$$

Onde j corresponde às propriedades disponíveis (a, b c e d) medidas da mistura original e $\zeta_{m,j,z}$ e $\zeta_{r,j,z}$ são os valores medidos e os valores tomados da base de dados respectivamente. A expressão é calculada para o componente candidato, $z=1,...,Z_k$, e o componente com menor valor da expressão anterior é selecionado para representar o intervalo s_i .

Foi desenvolvido um programa em Matlab, na versão 7, para realizar a seleção dos componentes reais. O programa realiza as seguintes tarefas:

- Carrega-se a base de dados com as propriedades correspondentes às propriedades disponíveis medidas da mistura(a, b c e d).
- Carregam-se as temperaturas experimentais divididas em intervalos contínuos, sem superposição. Obtém-se a media aritmética de cada um destes intervalos, os quais chamaremos como Tb_i .
- Procuram-se os componentes que pertencem a cada intervalo. O seja que sua temperatura de bolha esta dentro do intervalo de temperatura. Estes componentes serão chamados de candidatos.
- Calcula-se através da equação 4.1 o valor de cada candidato no intervalo.
- Escolhe-se o candidato com menor valor em cada intervalo.
- Indentifica-se o componente escolhido através do nome do hidrocarboneto.

3.3. COMPOSIÇÃO DA MISTURA SUBSTITUTA

Quando a seleção da mistura substituta está completa, o conteúdo individual de cada componente na mistura deve ser especificado. Cada componente escolhido corresponde a um intervalo $\Phi_i^R - \Phi_i^L$ de fração destilada caracterizada pela sua temperatura normal de ebulição. A conversão do intervalo resultante de fração em volume para massa requer uma normalização. Usa-se uma analogia com os pseudocomponentes para estabelecer a fração de massa ou de volume destilado (Eckert *et al.*, 2003). A fração de volume ou massa para os componentes reais selecionados é dada pela equação 4.2.

$$x_j = (\Phi_j^R - \Phi_j^L) / (1 - \Phi_{LE}^R) / \sum_{i=LE+1}^I (\Phi_i^R - \Phi_i^L)$$

$$j = LE + 1, \dots, I$$
(4.2)

$LE = \text{Light Ends (Compostos leves)}$

$I = \text{numero total de componentes}$

onde I é o número total de componentes, LE, o número de leves considerado, R, o limite do intervalo à direita, L, o limite do intervalo à esquerda, ϕ , a fração de volume (ou massa) de destilado.

Com a equação 4.2, é possível combinar a informação obtida dos hidrocarbonetos leves (obtidos por métodos cromatográficos) com outros métodos, como por exemplo, o método de representação por pseudocomponentes e com o métodos de mistura substituta de componentes reais.

3.4 SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO EM BATELADA

3.4.1 Aspen BatchSep

O Aspen BatchSep é uma ferramenta para a simulação de processos de destilação em batelada, que permite otimizar e avaliar rapidamente os equipamentos projetados e os parâmetros operacionais, com uma interface amigável para o usuário (AspenTech 2006). Na Figura 3.3 são apresentadas as possíveis opções de equipamentos para se trabalhar com o BatchSep. Desta forma, pode-se escolher entre um processo contínuo ou em batelada, considerar perdas ao ambiente, coletores múltiplos, ...entre outros.

Aspen BatchSep – Inputs & Outputs

Figura 3.3. Esquema de opções do pacote simulações BatchSep.

A estrutura do software BatchSep 2006, está esquematizada na figura 3.4. Para desenvolver uma simulação neste pacote é necessário seguir uns passos de definição do equipamento e das condições de operação, que dependem das necessidades do usuário. No módulo inicial definem-se o equipamento e os dados de operação. A especificação dos componentes presentes no processo e do modelo termodinâmico a serem utilizados,

pode ser feito diretamente no ambiente BatchSep, ou através de outros pacotes da Aspen tais como o programa *Aspen Properties*. Este ultimo permite maior versatilidade ao usuário, pois permite trabalhar com outros pacotes da AspenTech e com o utilitário Excel.

Figura 3.4. Diagrama esquemático dos passos necessários para completar uma simulação em BatchSep.

O primeiro passo (definição do equipamento/Dados operacionais) é apresentado de maneira mais detalhada na figura 3.5. Deve ser escolhida a estrutura física do equipamento, BatchSep tem 4 modelos definidos, como é apresentado na Figura 3.6.

Figura 3.5. Diagrama detalhado dos passos necessários para completar uma simulação em BatchSep.

que são escolhidos de acordo as necessidades do usuário, e são denominados B1 a B4 respectivamente. B1 não possui tanque de acúmulo de condensado e tem condensador total. B2 tem condensador parcial. B3 e B4 possuem tanque de acúmulo de condensado.

Figura 3.6. Modelos pré-desenhados para trabalhar em BatchSep.

Logo de definir a estrutura física da coluna, é necessário definir as suas dimensões, devendo-se especificar:

- O número de estágios;
- O tipo de coluna: pratos ou recheio;
- As fases a considerar (L-V, V-L-L ou V-L-Lcondensador);
- A geometria e dimensões do refeedor;
- O tipo de transferência de calor no refeedor: Externa, Interna,..entre outros;
- O tipo de condensador: Parcial, total,... entre outros;
- A pressão: fixa ou variável;
- Perdas de calor ao ambiente;
- Especificar reações;
- O número de recebedores do condensado;
- Controladores.

- Condições iniciais.

Outro passo importante é definir os eventos que definem a operação da batelada. Desta forma é possível definir uma ou várias mudanças nas condições para a simulação, definindo-se uma condição final para cada etapa de operação, que pode ser definido como um instante inicial e final para aplicação de determinadas condições (como por exemplo uma potência de aquecimento ou uma taxa de refluxo) ou através de um objetivo a ser atingido por algumas das variáveis disponíveis das diferentes partes do equipamento (a temperatura de um determinado estágio atingir um valor, o volume coletado atingir a um valor pré-determinado, etc ...).

Por último procede-se à simulação, com as condições definidas, os resultados podem ser tabelados e apresentados com as mais diversas ferramentas disponíveis no pacote para avaliar os resultados (gráficos por exemplo).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta os resultados referentes à simulação das normas ASTM D86 e ASTM D2892 no ambiente BatchSep 6, em que se aplicou o método de mistura substituta por componentes reais, como método de aproximação à caracterização.

Uma relação dos dados experimentais utilizados e das metodologia que foram usadas para tratá-los é apresentada na Tabela 4.1. O exemplo 1 utiliza dados de Greenfield e Lavole (1998), a partir dos quais é gerada a curva TBP, não utiliza o método de componentes reais para selecionar os componentes(utiliza uma mistura definida) e as predições não são comparadas com dados experimentais (pois os mesmos não estão disponíveis).

Tabela 4.1. Relação dos dados experimentais utilizados.

•	Fonte	Curva	Comp. Conhecidos	Dados Exp.
Exemplo 1	Greenfield e Lavole, (1998)	TBP	Sim	Não
Exemplo 2		TBP	Sim	Não
Exemplo 3	Miquel e Castells, (1994)	TBP	Sim	Sim
Exemplo 4	Ji, (2001)	TBP	Não	Sim
Exemplo 5 e Simulações	Lojkásek e Ruzicka, (1992)	TBP e ρ	Não	Sim
Exemplo 6	Greenfield e Lavole, (1998)	D 86	Sim	Sim

4.1 ASTM D2892 – TBP

4.1.1 Exemplo 1

Neste primeiro caso é testada a resposta do modelo para uma mistura multicomponente definida de hidrocarbonetos, ou seja a curva TBP é obtida através do BatchSep sendo dada a composição da mistura. É possível predizer esta curva através de ferramentas disponíveis nos pacotes de simulação HYSYS e ASPEN PLUS da ASPENTECH, para mistura de componentes; desta forma pode-se comparar os resultados preditos destas três maneiras para esta mistura.

A mistura de hidrocarbonetos foi tomada da patente proposta por Greenfield e Lavole publicada em 1998 e é apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Hidrocarbonetos e proporção na mistura de componentes reais para a norma ASTM D2892 no exemplo 1.

Componente	Fórmula	T _b [K]	CAS No	% massa
2,2,4-TRIMETHYLPENTANE	C ₈ H ₁₈	372,388	540-84-1	19,11
2-METHYL-BUTANE	C ₅ H ₁₂	300,994	78-78-4	17,03
CYCLOHEXANE	C ₆ H ₁₂	353,87	110-82-7	24,23
ETHYLBENZENE	C ₈ H ₁₀	409,35	100-41-4	12,71
NAPHTHALENE	C ₁₀ H ₈	491,143	91-20-3	1,08
N-DECANE	C ₁₀ H ₂₂	447,305	124-18-5	8,49
TOLUENE	C ₇ H ₈	383,78	108-88-3	17,35

Na Tabela 4.3 é apresentada a configuração física da coluna de destilação introduzida no pacote BatchSep.

Tabela 4.3. Configuração adotada para a simulação da norma ASTM 2892 no BatchSep

Número de estágios (N)	15
Razão de refluxo (R)	5
Coluna de fracionamento	Ideal
Modelo Termodinâmico	Peng Robinson
Condensador	Total

Outro ponto importante é a definição dos eventos, por motivos práticos a simulação foi dividida em quatro etapas, a fim de configurar o processo de destilação o mais próximo possível da norma ASTM D2892, estas etapas tem como ponto de limite ou de parada a temperatura indicada na Tabela 4.4, esta temperatura é a correspondente ao vapor de entrada do condensador.

Tabela 4.4. Seqüência de eventos no processo de destilação.

Evento	Potência	Até
Aquecer_1 (Recebador 1)	290 W	65 °C
Aquecer_2 (Recebador 2)	290 W	103 °C
Aquecer_3 (Recebador 3)	290 W	141 °C
Aquecer_4 (Recebador 4)	290 W	0,5 gramas no Pot

O resultado obtido por simulação no pacote BatchSep é apresentado na Figura. 4.1, este resultado é comparado com a resposta obtida pelas ferramentas do ASPEN PLUS e do HYSYS, que permitem estimar a TBP de correntes, através de metodologiaprópria. Estas ferramentas necessitam da definição dos hidrocarbonetos presentes na mistura multicomponente e da sua respectiva proporção.

Figura 4.1. Resultados dos simuladores (BatchSep, Hysys e Aspen Plus) para o exemplo 1.

Da comparação destes três resultados, obtidos com o BatchSep, com o ASPEN PLUS e o HYSYS, pode-se notar algumas diferenças nas previsões feitas pelos diferentes pacotes, a primeira e mais evidente se refere ao ponto inicial de ebulição, que é diferente para os três casos.

Na Figura 4.1 mostra-se o PIE (Ponto Inicial de Ebulição) para o HYSYS e ASPEN PLUS, é muito inferior a 290 K, o que fisicamente incoerente. Como se pode verificar se na Tabela 5.2, o ponto de ebulição normal do componente mais volátil é 300,99 K. É fisicamente impossível que o PIE seja inferior a esta temperatura, a menos de alguma hipótese adicional não especificada.

4.1.2 Exemplo 2

Neste caso procede-se a examinar uma mistura multicomponente de 4 hidrocarbonetos, que são apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5. Composição da mistura de componentes reais para o exemplo 2.

Nome	T _b [K]	CAS	fração molar
N-DECANE	447,305	124-18-5	0,25
N-DODECANE	489,473	112-40-3	0,25
N-HEXANE	341,88	142-82-5	0,25
N-HEPTANE	371,58	110-54-3	0,25

A análise deste caso permite observar diferenças importantes nas previsões da curva TBP no BatchSep e em HYSYS, as quais são apresentadas na Figura 4.2.

Para gerar a curva TBP no Aspen Plus é necessário cumprir os seguintes requisitos:

- 4 ou mais componentes.
- A quantidade de hidrogênio deve ser menor a 1% na mistura.
- Poucos leves.

Portanto não foi possível gerar a curva TBP para esta mistura no ASPEN PLUS, devido à presença de leves na mistura em maioria.

Figura 4.2. Resultados de previsão da curva TBP para a mistura do exemplo 2.

Nos primeiros e últimos 10 % da curva de destilação observa-se um comportamento muito diferente. O procedimento seguido pelo HYSYS para gerar a curva TBP, não é explicado em detalhes nos manuais do pacote. Seria importante ter acesso a estes detalhes de descrição deste procedimento para entender as diferenças nos resultados gerados.

O resultado gerado pelo BatchSep representa melhor a realidade física, por que não é possível obter um PIE menor que 341,88 K, que é a temperatura normal de ebulição do componente mais volátil, nem uma PFE maior que 489,473 K, que é a temperatura normal de ebulição do componente mais pesado, além disto a continuidade da curva TBP predita pelo ASPEN PLUS não apresenta os degraus característicos para a destilação batelada de uma mistura de poucos componentes.

Devido à pouca quantidade de hidrocarbonetos pesados presentes na base de dados, é necessário considerar a opção de misturar as metodologias de representação com

componentes reais e pseudocomponentes. A seguir apresenta-se a simulação de curva TBP com pseudocomponentes.

4.1.3. Exemplo 3

Os dados utilizados são apresentados na Tabela 4.6. O primeiro passo, foi gerar os pseudocomponentes em HYSYS, que são usados no BatchSep para a predição da curva TBP. Os pseudocomponentes estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.6. Dados experimentais.

Volume Destilado	TBP (K)
5	290,15
10	335,15
20	397,15
30	446,15
40	498,15
50	550,15
60	601,15
70	654,15
80	710,15
85	754,15

Os nomes dos pseudocomponentes têm a forma PC278K, o que significa que este Pseudocomponente tem um ponto normal de ebulição de 278 K.

Tabela 4.7. Pseudocomponentes e sua proporção na mistura para o exemplo 3.

Pseudo	% molar	Pseudo	% molar
PC278K	0,215998	PC582K	0,020246
PC332K	0,033081	PC596K	0,019099
PC346K	0,033578	PC610K	0,018058
PC360K	0,036121	PC623K	0,017151
PC374K	0,037848	PC637K	0,01624
PC387K	0,036981	PC651K	0,015459
PC401K	0,036146	PC665K	0,01607
PC415K	0,037746	PC679K	0,015035
PC429K	0,037001	PC693K	0,012296
PC443K	0,033478	PC713K	0,018279
PC457K	0,030474	PC741K	0,013756
PC471K	0,028564	PC769K	0,010405
PC485K	0,027122	PC797K	0,008462
PC498K	0,026009	PC824K	0,006924
PC512K	0,024777	PC852K	0,005881
PC526K	0,023662	PC880K	0,005469
PC540K	0,022707	PC908K	0,005329
PC554K	0,02194	PC950K	0,009962
PC568K	0,021204	PC982K	0,001442

Os resultados obtidos pelos diferentes métodos são apresentados na Figura 4.3.

Figura 4.3. Resultados dos simuladores (BatchSep, HYSYS e ASPEN PLUS). comparados com os dados experimentais

Aqui fica demonstrada a capacidade do ambiente BatchSep de interagir com outros pacotes de simulação pois não sendo possível gerar os pseudocomponentes diretamente com as ferramentas dele, usamos os pseudocomponentes gerados no HYSYS. Este resultado ilustra que é possível trabalhar com hidrocarbonetos pesados que não constam da base de dados utilizando pseudocomponentes.

4.1.4 Exemplo 4

Neste exemplo é empregada a metodologia completa apresentada neste trabalho:, seleção da mistura substituta de componentes reais e a simulação da curva TBP. Como primeiro passo a TBP experimental é apresentada na Tabela 4.8, extraída de Miquel e Castells (1994).

Tabela 4.8. Dados experimentais exemplo 4.

Volume Destilado	TBP (K)
0	406,7
10	429,2
20	441,5
30	454,2
40	467,4
50	479,2
60	490,8
70	501,2
80	512,7
90	525,3
100	539,7

A seleção da mistura substituta foi realizada de acordo à metodologia de seleção de misturas substituta de componentes reais proposta por Eckert e Vanek (2005), onde foram selecionados 9 hidrocarbonetos para representar a fração de petróleo, o resultado é apresentado na Tabela 4.9.

Na Tabela 4.10 é apresenta a diferença (erro) entre a temperatura média de cada intervalo e a temperatura normal de ebulição do componente real selecionado para representar cada intervalo, devido às limitações físicas e à quantidade de hidrocarbonetos presentes na base de dados, não é possível selecionar uma mistura substituta com erro zero.

Tabela 4.9. Hidrocarbonetos e proporção da mistura de componentes reais para a norma ASTM 2892 no exemplo 4.

Nome	T _b [K]	CAS No	% molar
2,3,3,4-TETRAMETHYLPENTANE	414,7	16747-38-9	0,091711
2,4-DIMETHYLOCTANE	429,05	4032-94-4	0,114961
ISOBUTYLCYCLOHEXANE	444,5	1678-98-4	0,12756
2-ETHYL-P-XYLENE	459,98	1578-88-9	0,134563
METHYLCYCLOPENTADIENE-DIMER	473	26472-00-4	0,110087
1,3,5-TRIETHYLBENZENE	489,05	102-25-0	0,121606
PENTAMETHYLBENZENE	504,55	700-12-9	0,121845
N-HEPTYLBENZENE	519,25	1078-71-3	0,101989
1-ETHYLNAPHTHALENE	531,48	1127-76-0	0,075676

Tabela 4.10. Diferença entre T_b_i e temperatura normal de ebulição dos componentes reais.

T media (K)	T Com Sel (K)	Erro
414,2	414,7	0,5
429,2	429,05	0,15
444,2	444,5	0,3
459,2	459,98	0,78
474,2	473	1,2
489,2	489,05	0,15

504,2	504,55	0,35
519,2	519,25	0,05
533,2	531,48	1,72

Os resultados são apresentados na Figura 4.4, onde são comparados os resultados experimentais, com as previsões obtidas com o BatchSep. Aqui observa-se uma boa representação dos dados experimentais com a representação através da mistura substituta de componentes reais.

Figura 4.4. Resultado do simulador (BatchSep) comparado com os dados experimentais para o exemplo 4.

É importante destacar que esta mistura de componentes reais gera uma representação adequada da curva TBP, com poucos componentes. No método de pseudocomponentes seria gerado um grande número destes com correlações empíricas.

4.1.5 Exemplo 5

Caso 1 (exemplo 5 com peso $w_T = 1$ e $w_\rho = 1/100$).

A seguir é apresentado um exemplo em que a curva de densidade foi considerada também. Para tal é necessário designar pesos para ponderar as propriedades (temperatura de ebulição e densidade no caso). Utiliza-se a notação apresentada na equação 4.1: o peso para a variável T, é representado como w_T e o peso da densidade é chamado de w_ρ .

Os dados experimentais deste exemplo foram tomados de Lojkásek e Ruzicka (1992). A Tabela 4.11 apresenta uma relação dos dados para a TBP e a densidade para uma amostra de gasolina que foi subdividida em 19 frações de aproximadamente igual volume..

Tabela 4.11. Dados experimentais do exemplo 5. Fonte : Lojkásek e Ruzicka (1992)

	Volume Destilado	TBP (°C)	Densidade a 15.6°C (g cm ⁻³)
IBP	-	21.2	-
1	5.6	26.2	0.662
2	11.1	32.9	0.626
3	16.7	33.3	0.630
4	22.2	38.5	0.635
5	27.8	51.4	0.643
6	33.3	59.8	0.657
7	38.9	70.6	0.682
8	44.4	80.5	0.707
9	50.0	91.9	0.728
10	55.6	103.0	0.748
11	61.1	108.1	0.768
12	66.7	121.2	0.792
13	72.2	133.5	0.814
14	77.8	143.4	0.832
15	83.3	155.0	0.846
16	88.9	163.0	0.856
17	94.4	174.7	0.865
18	97.2	185.1	0.875
19	99.4	201.2	0.875

Tabela 4.12. Hidrocarbonetos e proporção da mistura de componentes reais para o exemplo 5 caso 1 com peso $w_T = 1$ e $w_\rho = 1/100$.

	Componente	T_{bi} Media [K]	T_{bi} Selecionada	Densidade Medida [g cm ⁻³]	Densidade Selecionada	Candidatos	frac. Molar
1	'1,4-PENTADIENE'	296.8500	299.1100	0.6220	0.6656	1	0,060859
2	'1-PENTENE'	302.9000	303.2200	0.6289	0.6456	6	0,083888
3	'N-PENTANE'	309.0500	309.2200	0.6350	0.6311	4	0,059195
4	'1,2-PENTADIENE'	318.1000	318.0100	0.6430	0.6970	13	0,134465
5	2,3-DIMETHYL-1-BUTENE	328.7500	328.7600	0.6570	0.6825	10	0,068524
6	'1,4-HEXADIENE'	338.3500	338.1500	0.6820	0.7043	17	0,083311
7	1-METHYLCYCLOPENTENE	348.7000	348.6400	0.7070	0.7838	12	0,065161
8	'3,3-DIMETHYLPENTANE'	359.3500	359.2100	0.7280	0.6954	21	0,065793
9	'TRANS-2-HEPTENE'	370.6000	371.1000	0.7480	0.7049	14	0,06112
10	2,4,4-TRIMETHYL-2-PENTENE	378.7000	378.0600	0.7680	0.7254	4	0,022992
11	2,3,3-TRIMETHYLPENTANE	387.8000	387.9200	0.7920	0.7294	28	0,05541
12	'VINYLCYCLOHEXENE'	400.5000	401	0.8140	0.8342	23	0,045503
13	'P-XYLENE'	411.6000	411.5100	0.8320	0.8645	18	0,034465
14	'1,5-CYCLOOCTADIENE'	422.3500	423.2700	0.8460	0.8868	14	0,037163
15	'N-PROPYLBENZENE']	432.1500	432.3910	0.8560	0.8667	14	0,022857
16	'TERT-BUTYLBENZENE'	442	442.3000	0.8650	0.8704	29	0,028975
17	SEC-BUTYLCYCLOHEXANE	453.0500	452.4900	0.8750	0.8181	26	0,02552
18	1-ETHYL-2-ISOPROPYLBENZENE	466.3000	466.1500	0.8750	0.8884	21	0,044799

Em um primeiro instante aproveitando-se a divisão natural em 19 frações nos dados experimentais para selecionar igual número de componentes reais. Nesse contexto, procedeu-se a formar igual número de intervalos de temperatura, começando a partir do PIE até a temperatura seguinte (Tabela 4.11) para formar o primeiro intervalo, ou seja [21.2-26.2]. O segundo intervalo seria [21.2-32.9], e assim por diante seriam formados 19 intervalos. Mas devido ao fato de que o intervalo [32.9-33.3] não tem nenhum candidato disponível na base de dados, o intervalo [21.2-26.2] e o [32.9-33.3] foram juntados em um único: [21.2-33.3].

Figura 4.5. Resultado do BathSep e os dados experimentais para o exemplo 5 para a predição da TBP (caso 1).

O resultado de seleção dos componentes reais segundo a metodologia proposta por Eckert e Vanek (2005b) é apresentado na Tabela 4.12 para um peso na temperatura de um ($w_T = 1$) e na densidade de 1/100 ($w_\rho = 1/100$). A composição de cada um destes intervalos foi calculada com a equação 4.2 (inicialmente fração volumétrica).

Figura 4.6. Resultado do simulador (BatchSep) comparado com os dados experimentais para o exemplo 5 para a predição da densidade (caso 1).

A Tabela 4.12 apresenta os seguintes resultados: nomes dos componentes selecionados, temperatura média de cada intervalo, temperatura normal de bolha do componente selecionado, densidade medida de cada intervalo, densidade do componente puro selecionado, número de candidatos disponíveis para cada intervalo, por último encontra-se a fração molar de cada componente selecionado.

Os resultados da seleção de componentes reflete-se no fato de que as propriedades dos componentes listados seguem as propriedades de acordo com os pesos fornecidos para as variáveis ajustadas. Por exemplo, como a variável temperatura tem um peso maior que a densidade, isto leva a selecionar componentes com menor erro na temperatura de bolha com respeito à temperatura média de cada intervalo. No pior dos casos, o componente (1,4-PENTADIEN), que gera o maior erro, de 2K, no intervalo correspondente há apenas um candidato disponível ([21.2-26.2]). Nos outros intervalos, os componentes selecionados têm uma diferença menor, da ordem de 1K.

Para a variável densidade gerou-se uma diferença maior, entre a densidade medida e a do componente puro, lembrando que o peso desta variável é de 1/100. O peso menor nesta variável pode ser justificado pelo fato que esta variável encontra-se na faixa de 0.622 a 0.875 e a temperatura na faixa de [296.85-466.3]. Ou seja, a escolha de qualquer componente que se encontra no intervalo da densidade [0.622-0.875] vai ser uma boa aproximação ao contrário do que acontece com a temperatura, por que a temperatura de bolha do componente selecionado deve estar dentro do intervalo que ele vai representar.

Outro ponto a levar em conta é o fato de que a densidade e a temperatura de bolha do componente puro selecionado estão ligadas entre si, ou seja, no momento em os candidatos para cada intervalo são escolhidos, com a condição de que a temperatura de bolha destes componentes esteja dentro deste intervalo, isto também limita os componentes que serão candidatos para a densidade.

Os resultados preditos pelo BatchSep da curva TBP e de densidade, HYSYS e os resultados experimentais são apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6 respectivamente.

Na Figura 4.5, a curva TBP predita e os dados experimentais apresentam um comportamento similar. O método proposto por Eckert e Vaneck (2005a) ajusta com facilidade a distribuição do ponto de bolha da mistura original, como nos outros exemplos deste trabalho. O HYSYS apresenta a incoerência no PIE que foi comentada

desde o exemplo 1, mas logo consegue aproxima-se aos dados experimentais. A mistura substituta selecionada para representar a mistura original apresenta uma diferença importante entre os dados experimentais e os preditos para a distribuição da densidade, conforme apresentado na Figura 4.6.

Na melhor das hipóteses cada componente selecionado da mistura substituta vai estar composta por componentes que cumprem a seguinte condição $\zeta_{r,j,z} = \zeta_{m,j,z}$ da equação (4.1), ou seja, o valor da propriedade do componente puro vai ser igual à propriedade medida. Para duas variáveis medidas, como por exemplo, a temperatura(T) e a densidade(ρ), isto significa que $\zeta_{r,T,z} = \zeta_{m,T,z}$ e $\zeta_{r,\rho,z} = \zeta_{m,\rho,z}$, para o componente selecionado em cada intervalo.

Esta mistura substituta “ótima” seria capaz de representar de maneira perfeita a mistura original. Mas, na realidade, isto dificilmente aconteceria porque seria necessário que cada componente fosse coletado individualmente, em sua totalidade, em um número de recipientes igual ao número original de componentes. As densidades dos componentes puros são iguais à densidade medida para cada intervalo, como a separação não é perfeita, obtem-se uma mistura em cada coletor. Provavelmente uma torre de destilação com um número enorme de estágios teóricos pudesse separar individualmente cada um dos componentes. A norma ASTM D2892 sugere o número de estágios teóricos entre 14 e 18 o que não permitiria levar a uma separação tão precisa quanto supõe o procedimento de seleção.

O uso da equação 4.1 para selecionar os componentes é sujeito a certas hipóteses bastante restritivas.. Outras metodologias de seleção deverão ser implementadas no futuro, e certamente trarão melhoras a esta metodologia.

Caso 2 (pesos $w_T = 1/100$ e $w_\rho = 1$).

Procedeu-se a modificar os pesos de w_T e w_ρ para analisar a sua influência na representação da mistura original.

O resultado de seleção dos componentes reais segundo a metodologia proposta por Eckert e Vanek (2005b) são apresentados na Tabela 4.13 para um peso na temperatura de 0.01 ($w_T = 1/100$) e na densidade de um ($w_\rho = 1$). A composição de cada um destes intervalos foi calculada de acordo com a equação 4.2.

O melhor ajuste dos componentes respeito à densidade deve-se ao peso maior desta variável na equação (4.1) Os resultados preditos em HYSYS e BatchSep da curva TBP e de densidade, e os resultados experimentais, para esta nova mistura substituta de componentes reais são apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8 respectivamente

Na Figura 4.7. a curva TBP predita (BatchSep) e os dados experimentais apresentam um comportamento similar, mas pior do que no caso anterior pois o peso da temperatura neste caso é menor que no primeiro. O HYSYS apresenta a incoerência no PIE como é usual, mas logo segue os dados experimentais..

Tabela 4.13. Hidrocarbonetos e proporção da mistura de componentes reais para o exemplo 5 caso 2 com peso $w_T = 1/100$ e $w_p = 1$.

	Componente	T _{bi} Media [K]	T _{bi} Seleccionada	Densidade Medida [g cm ⁻³]	Densidade Seleccionada	Candidatos	% Molar
1	1,4-PENTADIENE	296.8500	299.1100	0.6220	0.6656	1	0,062417
2	2-METHYL-BUTANE	302.9000	300.9940	0.6289	0.6259	6	0,086263
3	N-PENTANE'	309.0500	309.2200	0.6350	0.6311	4	0,060708
4	2,2-DIMETHYL-BUTANE	318.1000	322.8800	0.6430	0.6532	13	0,116312
5	2,3-DIMETHYL-BUTANE	328.7500	331.1300	0.6570	0.6655	10	0,070384
6	TRANS-2-HEXENE	338.3500	341.0200	0.6820	0.6821	17	0,086178
7	2,3,3-TRIMETHYL-1-BUTENE	348.7000	351.0410	0.7070	0.7090	12	0,061802
8	CIS,TRANS-2,4-HEXADIENE	359.3500	356.6500	0.7280	0.7272	21	0,078708
9	1-HEPTYNE	370.6000	372.9300	0.7480	0.7371	14	0,061202
10	'ETHYLCYCLOPENTANE	378.7000	376.6200	0.7680	0.7704	4	0,025371
11	1,1-DIMETHYLCYCLOHEXANE	387.8000	392.7000	0.7920	0.7845	28	0,053783
12	CIS-1,2-DIMETHYLCYCLOHEXANE	400.5000	402.9400	0.8140	0.7998	23	0,046923
13	CYCLOOCTENE	411.6000	416.1500	0.8320	0.8523	18	0,034544
14	CYCLOOCTANE	422.3500	424.2900	0.8460	0.8391	14	0,038839
15	PROPENYL-CYCLOHEXENE	432.1500	431.6500	0.8560	0.8474	14	0,023576
16	SEC-BUTYLBENZENE	442	446.4800	0.8650	0.8648	29	0,02991
17	1-METHYL-2-N-PROPYLBENZENE	453.0500	457.9500	0.8750	0.8772	26	0,025511
18	TRANS-DECALIN	466.3000	460.4600	0.8750	0.8733	21	0,037569

Figura 4.7. Resultado para a predição da TBP pelo BatchSep e os dados experimentais para o exemplo 5 (caso 2) .

Figura 4.8. Resultado para a predição da densidade pelo simulador (BatchSep) comparado com os dados experimentais para o exemplo 5 (caso 2).

A Figura 4.8 mostra que a mistura selecionada para representar a mistura original apresenta uma diferença menor entre os dados experimentais e os preditos para a distribuição da densidade, conforme apresentado na Figura 4.8. Contudo, a predição obtida com o HYSYS é muito melhor e o método de mistura substituta (CR) não consegue representar da mesma maneira a mistura original. A mudança nos pesos houve uma melhoria para as predições. A escolha destes valores é empírica também, e tem como objetivo atingir uma representação da mistura original ao alcance da base de dados e outros critérios de convergência.

4.1.6. Aplicação à Simulação

caso 1 (aplicação)..

Na indústria do petróleo utilizam-se unidades depentanizadoras para reduzir o conteúdo de olefinas (Isopentano) das Naftas de craqueamento catalítico fluidizado (FCC). Neste contexto, é importante lembrar que o conteúdo máximo de olefinas é uma das especificações na Nafta produto da refinaria .

Nesta aplicação implementou-se o método de mistura substituta de componentes reais para a simulação de uma depentanizadora de Nafta usando o pacote de simulação comercial HYSYS. Os resultados foram comparados com as predições do método tradicional por pseudocomponentes. A caracterização e a representação da alimentação à pentanizadora foram apresentadas anteriormente.

O processo que foi implementado no HYSYS para a aplicação da depentanizadora é apresentado na Figura 4.9. Inicialmente partiu-se das características apresentadas no exemplo intitulado R-3 do tutorial de HYSYS 2006. A adição da corrente com nome RC

(componente reais) junto à corrente previamente estabelecida de nome PC (pseudocomponentes), isto permite ligar ou desligar a metodologia de análise conforme as necessidades do usuário em um só programa.

Figura 4.9. Esquema da depentanizadora utilizada na aplicação dos resultados do exemplo 5.

As características físicas da depentanizadora são apresentadas na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. características físicas adotadas no HYSYS para a depentanizadora.

Número de estágios (N)	20
Razão de refluxo (R)	1
Pressão Condensador	13.61 atm
Pressão Refervedor	13.95 atm
Vazão de Alimentação	668.5 bpd
Temperatura de Alimentação	32.2 °C

A informação referente às correntes de alimentação para a depentanizadora para a corrente de componentes reais foi introduzida sendo alimentadas as informações da

mistura obtidas no exemplo 5 (Tabela 4.13). Para os pseudocomponentes selecionou-se igual número de componentes fictícios, ou seja 18 e foram introduzidas as curvas de temperatura e densidade. As características de operação de depentanizadora foram introduzidas, até completar os graus de liberdade do processo com a informação proveniente da Tabela 4.14.

O objetivo desta aplicação é comparar os resultados obtidos para as duas metodologias de um lado encontra-se o método tradicional por pseudocomponentes(PC) e do outro lado a metodologia implementada neste trabalho de mistura substituta componentes reais(CR).

Na Figura 4.10 apresenta-se a distribuição de ponto de bolha dos produtos de fundo da depentanizadora. Estas duas metodologias exibem um comportamento parecido, ou seja, a diferença predita pelas duas metodologias é desprezível em algumas regiões. Isto se aplica na primeira parte da figura, até trinta por cento de destilado e nos últimos vinte por cento.

Figura 4.10. Curva TBP dos produtos de fundo da depentanizadora (caso 1).

Para a representação da distribuição de ponto de bolha da mistura original o método dos componentes reais, implementado neste trabalho, apresenta resultados interessantes. No entanto, na Figura 4.11 é apresentada a distribuição da densidade dos produtos de fundo da depentanizadora. O método de componentes reais, com os pesos $w_T = 1$ e $w_p = 1/100$ não pôde apresentar uma representação adequada da densidade da mistura original. Por que com o processo de seleção utilizado, a densidade foi atribuída a um componente só.

Figura 4.11. Distribuição da densidade nos produtos de fundos da depentanizadora(caso 2)

Por último precedeu-se a comparar a distribuição do peso molecular dos produtos de fundo da depentanizadora que é apresentado na Figura 4.12. Lembre-se que esta propriedade não foi incluída como critério de seleção dos componentes reais, portanto a resposta desta variável está indiretamente determinada pelos componentes reais selecionados no exemplo 5. Lembre-se que. Por exemplo, ao fixar ou selecionar um

componente com uma propriedade (exemplo 1-4), também fixam-se as outras propriedades.

Figura 4.12. Distribuição do peso molecular dos produtos de fundos da depentanizadora alimentada com os componentes reais selecionados no exemplo 5(caso 1).

caso 2 (aplicação).

O processo que foi implementado no HYSYS para o caso 1, foi calculado sob as mesmas condições para a nova mistura selecionada no caso 2 (Tabela 4.13).

Na Figura 4.13 apresenta-se a distribuição de ponto de bolha dos produtos de fundo da depentanizadora. Estas duas metodologias exibem um comportamento parecido, ou seja, a diferença predita pelas duas metodologias é desprezível em algumas regiões. Isto se aplica na primeira parte da figura, até trinta por cento de destilado.

Figura 4.13. Curva TBP dos produtos de fundo da depentanizadora (caso 2).

Figura 4.14. Distribuição da densidade nos produtos de fundos da depentanizadora (caso 2)

Na Figura 4.14 é apresentada a distribuição da densidade dos produtos de fundo da depentanizadora. O método de componentes reais, com os pesos $w_T = 1/100$ e $w_p = 1$ apresentou uma representação adequada da densidade da mistura original com respeito às predições com os pseudocomponentes.

Figura 4.15. Distribuição do peso molecular dos produtos de fundos da depentanizadora alimentada com os componentes reais selecionados no exemplo 5(caso 2).

Por último precedeu-se a comparar a distribuição do peso molecular dos produtos de fundo da depentanizadora, que é apresentado na Figura 4.15. Esta propriedade não foi incluída como critério de seleção dos componentes reais, no entanto a resposta desta variável está indiretamente determinada pelos componentes reais selecionados no exemplo 5 (Tabela 4.13). As distribuições do peso molecular dos produtos de fundo da depentanizadora para estas duas metodologias são parecidos, ou seja, a diferença das predições pelas duas metodologias é desprezível em algumas regiões.

4.2 ASTM D 86-Exemplo 6

A seguir são apresentados os resultados obtidos através da metodologia dos componentes reais simulados no ambiente BatchSep, aplicada à predição da curva D86. Neste caso foram definidos os seguintes parâmetros de entrada no pacote de simulação BatchSep conforme apresentado na tabela 4.15.

Tabela 4.15. Parâmetros do equipamento utilizado em BatchSep para a simulação da norma ASTM D 86.

Numero de estágios (N)	1
Razão de refluxo (R)	0
Coluna de fracionamento	Ideal
Modelo Termodinâmico	Peng Robinson
Condensador	Total

5.2.1 Exemplo

Greenfield e Lavole (1998) apresentaram os resultados experimentais da curva D 86 na Tabela 4.16, para a mistura (Synfuel) de 7 hidrocarbonetos apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.16. Resultados experimentais para a mistura Synfuel.

% Volume Destilado	ASTM D86 [K]
0	306
0,05	324
0,1	333
0,2	343
0,3	354
0,4	363
0,5	370
0,6	375
0,7	381
0,8	391
0,9	412
0,95	428
1	458

Devido a que ainda não foi desenvolvida uma metodologia para a seleção da mistura substituta a partir da curva D 86, como no caso da curva TBP, o trabalho de Grenfield (1998) ajuda a testar o modelo desenvolvido em BatchSep.

Os resultados apresentam um desempenho muito parecido (Figura 4.16), mas é importante destacar que as respostas geradas pelos pacotes comerciais (HYSYS e ASPEN PLUS) são diferentes para uma mesma mistura.

Figura 4.16. Resultados dos simuladores (BatchSep, Hysys e Aspen Plus) comparados com os dados experimentais para a norma ASTM D86 .

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No exemplo 1 foi examinada a predição da curva ASTM D2892, para uma mistura definida de 7 hidrocarbonetos. Os resultados permitiram concluir que o PIE predito pelos pacotes comerciais (HYSYS e ASPEN PLUS) não correspondem à realidade física da mistura alimentada.

No exemplo 2 foi estudada a predição da curva ASTM D2892 para uma mistura definida de 4 hidrocarbonetos de igual proporção. Neste caso o PIE e PFE predito pelo ASPEN PLUS não corresponde para à mistura a realidade dos componentes alimentados e a curva simulada apresentou patamares correspondentes ao produto com composição constante.

No exemplo 3 foi testada a capacidade de interação entre os diferentes pacotes da ASPENTECH. Os pseudocomponentes utilizados neste exemplo foram gerados em HYSYS. Estes pseudocomponentes foram utilizados para estimar a curva ASTM D2892 pelo BatchSep. Este resultado é promissor porque a quantidade de hidrocarbonetos conhecidos na atualidade é reduzida. Neste contexto, a implementação de um método híbrido pode ser considerada para melhorar a representação das misturas multicomponentes.

No exemplo 4 foi implementada pela primeira vez o método da mistura substituta tal qual proposta por Eckert e Vanek (2005). Na seleção da mistura substituta o critério de seleção levou em conta a temperatura de bolha apenas. Uma mistura substituta composta por nove componentes foi obtida. A comparação entre as predições e o experimental permite concluir que o método é factível para representar a distribuição de ponto de ebulição da mistura original.

No exemplo 5 foi estudada a predição da distribuição de densidade conjuntamente à da temperatura. Neste exemplo consideraram-se dois casos, com diferentes pesos para as propriedades no processo de seleção da da mistura substituta. O erro na curva de

temperatura foi bastante reduzido para as duas situações, apesar da grande diferença de peso. Isto indica que a variedade de candidatos com temperaturas próxima à média é maior. Para a densidade, apenas quando foi atribuído um peso maior a esta variável, obteve-se uma representação adequada. Em conclusão, quando se dispõe de dados de densidade o método fica limitado pela disponibilidade de componentes na base de dados e pela hipótese de que os componentes saem puros, um a um, que é feita ao se adotar a metodologia convencional.

Este mesmo exemplo foi tratado na simulação de uma coluna de pentanizadora e ilustrou que as previsões através de misturas substitutas é comparável às obtidas com o método dos pseudocomponentes.

No exemplo 6 foi examinada a previsão da curva ASTM D86, para a mesma mistura definida no exemplo 1. Os resultados mostraram uma boa concordância com as curvas preditas através do HYSYS e do ASPEN PLUS e com os dados experimentais. Para esta norma não foi implementada a seleção dos componentes reais porque ela ainda não foi proposta na literatura.

A implementação de outro método de seleção de seleção da mistura substituta para ensaios de TBP e que seja aplicável para a representação de curvas ASTM D86, que leve em conta a distribuição de variáveis tais como a densidade, peso molecular, e viscosidade é um dos objetivos a ser seguidos na continuação deste trabalho. Este método seria iterativo e pode levar a problemas bastante complexos pela dimensão combinatória a que corresponde o processo de seleção de componentes.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM-METHOD D86**: test method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure. Philadelphia, PA.: 2007. v. 05. 01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM-METHOD D1160**: test method for distillation of petroleum products at reduced pressure. Philadelphia, PA.:2006. v. 05. 01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM-METHOD D2892**: test method for distillation of crude petroleum. Philadelphia, PA.: 2005. v. 05. 01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM-METHOD D5236**: method for distillation of heavy hydrocarbon mixtures (vacuum potstill method). Philadelphia, PA.:2007. v. 05. 01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM-METHOD D5307**: test method for determination of boiling range distribution of crude petroleum by gas chromatography. Philadelphia, PA.: 2007. v. 05. 01

BA, A.; ECKERT, E; VANEK, T. Procedures for the selection of the real components to characterize petroleum mixtures. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 57, n. 1, p. 53-62, 2003.

BRUNO, T. J. The properties of S-8; National Standards and technology; Boulder, CO, 2006

DAUBERT, T. E. Petroleum fraction distillation interconversions. **Hydrocarbon Processing**, Houston, v. 73, n. 9, p. 75-78, 1994.

ECKERT, E. Non-traditional characterization of petroleum mixtures in terms of selected components. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, Praha, v. 64, n. 3, p. 571-584, 1999.

ECKERT, E. Do we need pseudocomponents?. **Chemicke Listy**, Prague, v. 95, n. 6, p. 368-373, 2001.

ECKERT, E; VANEK, T. Simulation of separation columns using substitute mixtures. In: INTERNATIONAL CONFERENCE SLOVAK SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING, 30., 2003, Tatranské Matliare. **SSCHE 2003**: proceedings. Tatranské Matliare: Academic Press, 2003.

ECKERT, E; VANEK, T. Substitute mixtures in the simulation of petrochemical processes. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF CHEMICAL AND PROCESS ENGINEERING, 16., Prague, 2004. **CHISA 2004**: proceedings. Prague: CSCHI, 2004. p. 3-8, trab. 1173-P3.

ECKERT, E; VANEK, T. Extended utilization of the characterization of petroleum mixtures based on real components. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 59, n. 6a, p. 428-433, 2005a.

ECKERT, E; VANEK, T. New approach to the characterization of the petroleum mixtures used in the modeling of separation processes. **Computers and Chemical Engineering**, New York, v. 30, n. 2, p. 343-356, 2005b.

ECKERT, E; VANEK, T. Mathematical modelling of selected characterisation procedures for oil fractions. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 62, n. 1, p. 26-33, 2008.

GREENFIELD, M. L; LAVOIE, G. A; SMITH, C. S; CURTIS, E. W. Macroscopic model of the D86 fuel volatility procedure. **SAE paper 982724**. Warrendale, USA: SAE International, 1998.

ALADWANI; H. A.; RIAZI. M. R. Some guidelines for choosing a characterization method for petroleum fractions in process simulators. **Chemical Engineering Research and Design**, London, v. 83, n. A2, p. 160-166, 2005.

HARIU, O. H.; SAGE, R. C. Crude split figured by computer. **Hydrocarbon Processing**, Houston, v. 48, n. 4, p. 143, 1969.

HUBER, M. L.; SMITH, B. L.; OTT, L.S.; BRUNO, T.J. Surrogate mixture model for the thermophysical properties of synthetic aviation fuel S-8: explicit application of the advanced distillation curve. **Energy & Fuels**, Washington, v. 22, n. 2, p. 1104-1114, 2008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef700562c>. Acesso em: 25 out. 2008.

Jl, S. **Optimal design of crude oil distillation plants**. 2001. Ph. D Thesis (Doutorado) – School of Chemical Engineering and Materials Science, University of Oklahoma, Oklahoma, 2001.

KATZ, D. L.; BROWN, G. G. Vapor pressure and vaporization of the petroleum fractions. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 25, n. 12, p. 1373-1384, 1933.

AYE, M. M. S.; ZHANG, N. A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information. **Chemical Engineering Science**, London, v. 60, n. 23, p. 6702 – 6717, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00092509>. Acesso em : 12 dez. 2008.

MIQUEL, J.; HERNANDEZ, J; CASTELL, F. A new method for petroleum fractions and crude oil characterization. **SPE Reservoir Engineering**. V. 60. N. 10. p. 265-269, 1992.

MIQUEL, J.; CASTELL, F. Easy characterization of petroleum fractions (part. 1). **Hidrocarbon Processing**, Houston, v. 72, n. 12, p. 101-105, 1993.

MIQUEL, J.; CASTELL, F. Easy characterization of petroleum fractions (part. 2). **Hidrocarbon Processing**, Houston, v. 73, n. 1, p. 99-102, 1994.

READ, R. C. The enumeration of acyclic chemical compounds. In: BALABAN, A.T. (Ed.). **Chemical applications of graph theory**. New York: Academic Press, 1976. p.

SAINE, M; ZHANG, N. A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information. **Chemical Engineering Science**, London, v. 60, n. 18-20, p. 6702-6717, 2005.

SIM, W. J; DAUBERT, T. E. Prediction of vapor-liquid equilibria of undefined mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry. Process Design and Development**, Washington, v. 19, n. 3, p. 386-393, 1980.

ZDENĚK, B; ZAMOSTNY, P; HERINK, T; ECKERT, E; VANEK, T. A novel approach for the prediction of hydrocarbon thermal cracking product yields from the substitute feedstock composition. **Chemical Engineering & Technology**, Weinheim, v. 28, n. 10, p. 1166-1176, 2005. Disponível em: <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/112098098/PDFSTART>. Acesso em: 10 aug. 2008.

ZDENĚK, B; ECKERT, E; et al. ANN modelling of pyrolysis utilising the characterisation of atmospheric gas oil based on incomplete data. **Chemical Engineering Science**, London, v. 62, n. 18-20, p. 5021-5025, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00092509>. Acesso em: 12 set. 2008.

ANEXO 1.

	Nome do componente	Fórmula	Temperatura de Bolha [K]	Peso molecular [Kg/kmol]	Densidade Mássica [Kg/cm3]
1	METHANE	CH ₄	111,66	16,04276	161,7453
2	ETHANE	C ₂ H ₆	184,55	30,06964	354,8856
3	PROPANE	C ₃ H ₈	231,11	44,09652	505,7131
4	ISOBUTANE	C ₄ H ₁₀₋₂	261,43	58,1234	563,2051
5	N-BUTANE	C ₄ H ₁₀₋₁	272,65	58,1234	584,2758
6	N-PENTANE	C ₅ H ₁₂₋₁	309,22	72,15028	631,0738
7	2-METHYL-BUTANE	C ₅ H ₁₂₋₂	300,994	72,15028	625,9191
8	2,2-DIMETHYL-PROPANE	C ₅ H ₁₂₋₃	282,65	72,15028	595,9807
9	N-HEXANE	C ₆ H ₁₄₋₁	341,88	86,17716	664,404
10	2-METHYL-PENTANE	C ₆ H ₁₄₋₂	333,41	86,17716	657,0184
11	3-METHYL-PENTANE	C ₆ H ₁₄₋₃	336,42	86,17716	668,897
12	2,2-DIMETHYL-BUTANE	C ₆ H ₁₄₋₄	322,88	86,17716	653,18
13	2,3-DIMETHYL-BUTANE	C ₆ H ₁₄₋₅	331,13	86,17716	665,4915
14	N-HEPTANE	C ₇ H ₁₆₋₁	371,58	100,204	689,4427
15	2-METHYLHEXANE	C ₇ H ₁₆₋₂	363,199	100,204	681,7782
16	3-METHYLHEXANE	C ₇ H ₁₆₋₃	365	100,204	691,6661
17	3-ETHYLPENTANE	C ₇ H ₁₆₋₈	366,62	100,204	703,5421
18	2,2-DIMETHYLPENTANE	C ₇ H ₁₆₋₄	352,34	100,204	681,0503
19	2,3-DIMETHYLPENTANE	C ₇ H ₁₆₋₅	362,931	100,204	698,6177
20	2,4-DIMETHYLPENTANE	C ₇ H ₁₆₋₆	353,644	100,204	675,6152
21	3,3-DIMETHYLPENTANE	C ₇ H ₁₆₋₇	359,21	100,204	695,4223
22	2,2,3-TRIMETHYLBUTANE	C ₇ H ₁₆₋₉	354,03	100,204	694,7567
23	N-OCTANE	C ₈ H ₁₈₋₁	398,83	114,2309	710,311
24	2-METHYLHEPTANE	C ₈ H ₁₈₋₂	390,8	114,2309	702,1681

ANEXO 1

25	3-METHYLHEPTANE	C8H18-3	392,08	114,2309	708,3347
26	4-METHYLHEPTANE	C8H18-4	390,86	114,2309	708,8653
27	3-ETHYLHEXANE	C8H18-11	391,69	114,2309	716,555
28	2,2-DIMETHYLHEXANE	C8H18-5	379,99	114,2309	699,425
29	2,3-DIMETHYLHEXANE	C8H18-6	388,76	114,2309	715,5072
30	2,4-DIMETHYLHEXANE	C8H18-7	382,58	114,2309	700,9641
31	2,5-DIMETHYLHEXANE	C8H18-8	382,26	114,2309	697,6193
32	3,3-DIMETHYLHEXANE	C8H18-9	385,12	114,2309	713,3887
33	3,4-DIMETHYLHEXANE	C8H18-10	390,88	114,2309	723,5156
34	2-METHYL-3-ETHYLPENTANE	C8H18-16	388,8	114,2309	723,3293
35	3-METHYL-3-ETHYLPENTANE	C8H18-17	391,42	114,2309	730,928
36	2,2,3-TRIMETHYLPENTANE	C8H18-12	382,995	114,2309	719,2941
37	2,2,4-TRIMETHYLPENTANE	C8H18-13	372,388	114,2309	698,0064
38	2,3,3-TRIMETHYLPENTANE	C8H18-14	387,92	114,2309	729,3678
39	2,3,4-TRIMETHYLPENTANE	C8H18-15	386,62	114,2309	723,2983
40	2,2,3,3-TETRAMETHYLBUTANE	C8H18	379,44	114,2309	723,7906
41	N-NONANE	C9H20-1	423,97	128,2578	724,2079
42	2,2,5-TRIMETHYLHEXANE	C9H20-4	397,24	128,2578	711,1968
43	3,3,5-TRIMETHYLHEPTANE	C10H22-2	428,83	142,2847	746,0596
44	2,4,4-TRIMETHYLHEXANE	C9H20-D4	403,81	128,2578	727,3432
45	3,3-DIETHYLPENTANE	C9H20-5	419,34	128,2578	756,6974
46	2,2,3,3-TETRAMETHYLPENTANE	C9H20-6	413,44	128,2578	759,9474
47	2,2,3,4-TETRAMETHYLPENTANE	C9H20-7	406,18	128,2578	742,2455
48	2,2,4,4-TETRAMETHYLPENTANE	C9H20-8	395,44	128,2578	722,8638
49	2,3,3,4-TETRAMETHYLPENTANE	C9H20-9	414,7	128,2578	758,0698
50	SQUALANE	C30H62-D1	720	422,8223	809,4976
51	N-DECANE	C10H22-1	447,305	142,2847	734,8542
52	2,2,3,3-TETRAMETHYLHEXANE	C10H22-3	433,46	142,2847	767,4278
53	2,2,5,5-TETRAMETHYLHEXANE	C10H22-4	410,61	142,2847	723,2871
54	N-UNDECANE	C11H24	469,078	156,3116	744,3233
55	N-DODECANE	C12H26	489,473	170,3384	752,8277
56	N-TRIDECANE	C13H28	508,616	184,3653	756,9431
57	N-TETRADECANE	C14H30	526,727	198,3922	765,1421

ANEXO 1

58	N-PENTADECANE	C15H32	543,835	212,4191	770,0239
59	N-HEXADECANE	C16H34	560,014	226,446	774,9493
60	N-HEPTADECANE	C17H36	575,3	240,4728	778,0362
61	N-OCTADECANE	C18H38	589,86	254,4997	781,8952
62	N-NONADECANE	C19H40	603,05	268,5266	785,7067
63	2,2-DIMETHYL-OCTANE	C10H22-E1	430,05	142,2847	727,7099
64	N-EICOSANE	C20H42	616,93	282,5535	783,6538
65	N-HENEICOSANE	C21H44	629,65	296,5804	791,7344
66	N-DOCOSANE	C22H46	641,75	310,6072	794,8941
67	N-TRICOSANE	C23H48	653,35	324,6341	796,6268
68	N-TETRACOSANE	C24H50	664,45	338,661	797,9684
69	N-PENTACOSANE	C25H52	675,05	352,6879	801,047
70	N-HEXACOSANE	C26H54	685,35	366,7148	801,5518
71	N-HEPTACOSANE	C27H56	695,25	380,7416	803,8243
72	N-OCTACOSANE	C28H58	704,75	394,7685	803,3882
73	N-NONACOSANE	C29H60	713,95	408,7954	806,2589
74	3-METHYLNONANE	C10H22-E3	440,95	142,2847	736,1806
75	2-METHYLNONANE	C10H22-E2	440,15	142,2847	729,9906
76	4-METHYLNONANE	C10H22-E4	438,85	142,2847	735,3413
77	5-METHYLNONANE	C10H22-E5	438,3	142,2847	735,584
78	2,2,4,4,6,8,8-HEPTAMETHYLNONANE	C16H34-D1	519,5	226,446	787,4101
79	2-METHYLOCTANE	C9H20-D1	416,45	128,2578	716,8916
80	3-METHYLOCTANE	C9H20-D2	417,38	128,2578	723,9922
81	4-METHYLOCTANE	C9H20-D3	415,59	128,2578	723,5708
82	3-ETHYLHEPTANE	C9H20-E5	416,35	128,2578	729,5483
83	2,2-DIMETHYLHEPTANE	C9H20-E1	405,84	128,2578	713,9087
84	3-METHYLUDECANE	C12H26-D1	483,95	170,3384	754,6383
85	CYCLOPROPANE	C3H6-1	240,37	42,08064	615,8672
86	CYCLOBUTANE	C4H8-4	285,66	56,10752	698,389
87	CYCLOPENTANE	C5H10-1	322,4	70,1344	749,495
88	METHYLCYCLOPENTANE	C6H12-2	344,96	84,16128	753,1517
89	ETHYLCYCLOPENTANE	C7H14-5	376,62	98,18816	770,4155
90	1,1-DIMETHYLCYCLOPENTANE	C7H14-2	361	98,18816	758,5341

91	CIS-1,2-DIMETHYLCYCLOPENTANE	C7H14-3	372,68	98,18816	776,2768
92	TRANS-1,2-DIMETHYLCYCLOPENTANE	C7H14-4	365,02	98,18816	755,3592
93	CIS-1,3-DIMETHYLCYCLOPENTANE	C7H14-E2	363,92	98,18816	748,7909
94	TRANS-1,3-DIMETHYLCYCLOPENTANE	C7H14-E3	364,88	98,18816	752,646
95	N-PROPYLCYCLOPENTANE	C8H16-14	404,11	112,215	780,266
96	ISOPROPYLCYCLOPENTANE	C8H16-15	399,58	112,215	779,7705
97	1-METHYL-1-ETHYLCYCLOPENTANE	C8H16-13	394,672	112,215	784,4484
98	N-BUTYLCYCLOPENTANE	C9H18-D1	429,75	126,2419	788,4756
99	CYCLOHEXANE	C6H12-1	353,87	84,16128	781,5153
100	METHYLCYCLOHEXANE	C7H14-6	374,084	98,18816	773,9662
101	ETHYLCYCLOHEXANE	C8H16-8	404,945	112,215	791,7965
102	1,1-DIMETHYLCYCLOHEXANE	C8H16-1	392,7	112,215	784,5495
103	CIS-1,2-DIMETHYLCYCLOHEXANE	C8H16-2	402,94	112,215	799,8147
104	TRANS-1,2-DIMETHYLCYCLOHEXANE	C8H16-3	396,58	112,215	779,4579
105	CIS-1,3-DIMETHYLCYCLOHEXANE	C8H16-4	393,24	112,215	769,6115
106	TRANS-1,3-DIMETHYLCYCLOHEXANE	C8H16-5	397,61	112,215	788,3881
107	CIS-1,4-DIMETHYLCYCLOHEXANE	C8H16-6	397,472	112,215	786,4987
108	TRANS-1,4-DIMETHYLCYCLOHEXANE	C8H16-7	392,51	112,215	766,2598
109	1-TRANS-3,5-TRIMETHYLCYCLOHEXANE	C9H18	413,7	126,2419	782,506
110	N-PROPYLCYCLOHEXANE	C9H18-1	429,897	126,2419	797,3232
111	ISOPROPYLCYCLOHEXANE	C9H18-2	427,91	126,2419	805,544
112	1,2,3,4-TETRAMETHYLCYCLOHEXANE	C10H20-D4	449,2	140,2688	825,2709
113	N-BUTYLCYCLOHEXANE	C10H20-1	454,131	140,2688	802,5162
114	CIS-DECALIN	C10H18-1	468,965	138,2529	900,6091
115	TRANS-DECALIN	C10H18-2	460,46	138,2529	873,3351
116	BICYCLOHEXYL	C12H22	512,19	166,3067	889,1029
117	1,1-DIETHYLCYCLOHEXANE	C10H20-D3	449,82	140,2688	826,8357
118	N-DECYLCYCLOHEXANE	C16H32-1	570,75	224,4301	821,4303
119	CYCLOHEPTANE	C7H14-1	391,94	98,18816	814,5553
120	CYCLOOCTANE	C8H16-D6	424,29	112,215	839,0591
121	TRANS-1,4-DIETHYLCYCLOHEXANE	C10H20-D7	449,4	140,2688	802,6562
122	2,6-DIMETHYLHEPTANE	C9H20-E2	408,36	128,2578	712,9921
123	2,2-DIMETHYL-3-ETHYLPENTANE	C9H20-E3	406,99	128,2578	738,2707

ANEXO 1

124	2,4-DIMETHYL-3-ETHYLPENTANE	C9H20-E4	409,87	128,2578	741,4863
125	ETHYLENE	C2H4	169,41	28,05376	223,207
126	PROPYLENE	C3H6-2	225,45	42,08064	521,536
127	1-TRIACONTENE	C30H60	721,15	420,8064	822,0471
128	1-BUTENE	C4H8-1	266,91	56,10752	599,2805
129	CIS-2-BUTENE	C4H8-2	276,87	56,10752	628,3659
130	TRANS-2-BUTENE	C4H8-3	274,03	56,10752	610,5845
131	ISOBUTYLENE	C4H8-5	266,25	56,10752	600,0398
132	1-PENTENE	C5H10-2	303,22	70,1344	645,624
133	CIS-2-PENTENE	C5H10-3	310,08	70,1344	660,2926
134	TRANS-2-PENTENE	C5H10-4	309,49	70,1344	652,4704
135	2-METHYL-1-BUTENE	C5H10-5	304,305	70,1344	655,0822
136	3-METHYL-1-BUTENE	C5H10-7	293,205	70,1344	631,9686
137	2-METHYL-2-BUTENE	C5H10-6	311,705	70,1344	663,4613
138	1-HEXENE	C6H12-3	336,63	84,16128	678,0297
139	CIS-2-HEXENE	C6H12-4	342,03	84,16128	690,7701
140	TRANS-2-HEXENE	C6H12-5	341,02	84,16128	682,0795
141	CIS-3-HEXENE	C6H12-6	339,6	84,16128	684,0689
142	TRANS-3-HEXENE	C6H12-7	340,24	84,16128	681,5607
143	2-METHYL-1-PENTENE	C6H12-D2	335,25	84,16128	683,9759
144	3-METHYL-1-PENTENE	C6H12-E3	327,33	84,16128	671,6424
145	4-METHYL-1-PENTENE	C6H12-D3	327,01	84,16128	667,9867
146	2-METHYL-2-PENTENE	C6H12-8	340,45	84,16128	690,144
147	3-METHYL-CIS-2-PENTENE	C6H12-9	340,85	84,16128	697,2284
148	4-METHYL-1-HEXENE	C7H14-E6	359,88	98,18816	702,256
149	4-METHYL-CIS-2-PENTENE	C6H12-11	329,53	84,16128	673,4167
150	4-METHYL-TRANS-2-PENTENE	C6H12-12	331,75	84,16128	672,8669
151	2-ETHYL-1-BUTENE	C6H12-D1	337,82	84,16128	693,8932
152	2,3-DIMETHYL-1-BUTENE	C6H12-13	328,76	84,16128	682,4858
153	3,3-DIMETHYL-1-BUTENE	C6H12-15	314,397	84,16128	657,6937
154	2,3-DIMETHYL-2-BUTENE	C6H12-14	346,35	84,16128	712,1663
155	2-ETHYL-1-PENTENE	C7H14-E7	367,15	98,18816	712,741
156	1-HEPTENE	C7H14-7	366,79	98,18816	702,4318

157	CIS-2-HEPTENE	C7H14-D1	371,56	98,18816	711,2551
158	TRANS-2-HEPTENE	C7H14-E4	371,1	98,18816	704,8896
159	TRANS-3-HEPTENE	C7H14-E5	368,82	98,18816	701,8574
160	2-METHYL-1-HEXENE	C7H14-E9	364,99	98,18816	706,7367
161	3-ETHYL-1-PENTENE	C7H14-E8	357,26	98,18816	699,8196
162	3-METHYL-1-HEXENE	C7H14-E10	357,05	98,18816	695,145
163	3-ETHYL-1-HEXENE	C8H16-D11	383,65	112,215	719,4794
164	4-METHYL-1-HEPTENE	C8H16-D12	385,95	112,215	720,9579
165	2,3,3-TRIMETHYL-1-BUTENE	C7H14-8	351,041	98,18816	709,0027
166	CIS-3-HEPTENE	C7H14-D2	368,9	98,18816	706,5838
167	1-OCTENE	C8H16-16	394,41	112,215	720,7208
168	TRANS-2-OCTENE	C8H16-17	398,15	112,215	722,944
169	2,4,4-TRIMETHYL-1-PENTENE	C8H16-D4	374,59	112,215	718,737
170	2,4,4-TRIMETHYL-2-PENTENE	C8H16-D5	378,06	112,215	725,4369
171	2-ETHYL-1-HEXENE	C8H16-D1	393,15	112,215	730,5301
172	1-NONENE	C9H18-3	420,018	126,2419	733,5519
173	1-DECENE	C10H20-5	443,75	140,2688	745,3175
174	1-UNDECENE	C11H22-2	465,82	154,2957	753,8811
175	1-DODECENE	C12H24-2	486,15	168,3226	762,1185
176	1-TRIDECENE	C13H26-2	505,99	182,3494	768,4683
177	1-TETRADECENE	C14H28-2	524,25	196,3763	774,7474
178	1-PENTADECENE	C15H30-2	541,61	210,4032	779,0241
179	1-HEXADECENE	C16H32-2	558,02	224,4301	784,6922
180	1-OCTADECENE	C18H36-1	587,97	252,4838	788,57
181	6-METHYL-1-HEPTENE	C8H16-D10	386,35	112,215	715,4942
182	CYCLOPENTENE	C5H8-1	317,38	68,11852	776,4752
183	CYCLOHEXENE	C6H10-2	356,12	82,1454	815,0364
184	TRANS-2-EICOSENE	C20H40-D2	592	280,5376	812,4585
185	TRANS-2-PENTADECENE	C15H30-D1	537	210,4032	790,416
186	CYCLOHEPTENE	C7H12	387,5	96,17228	830,7669
187	CYCLOOCTENE	C8H14	416,15	110,1992	852,3331
188	CIS-2-OCTENE	C8H16-D7	398,79	112,215	727,9303
189	TRANS-3-OCTENE	C8H16-D2	396,45	112,215	718,644

190	CIS-4-OCTENE	C8H16-D8	395,69	112,215	724,4899
191	TRANS-4-OCTENE	C8H16-D3	395,41	112,215	717,4564
192	CIS-3-OCTENE	C8H16-D9	396,05	112,215	724,5017
193	1-HEPTADECENE	C17H34-D1	573,48	238,457	786,3071
194	1-NONADECENE	C19H38-D1	602,17	266,5107	792,678
195	1-EICOSENE	C20H40-D1	615,54	280,5376	795,9069
196	VINYLCYCLOHEXENE	C8H12	401	108,1833	834,2328
197	1-METHYLCYCLOPENTENE	C6H10-D1	348,64	82,1454	783,8288
198	3-METHYLCYCLOPENTENE	C6H10-D2	338,05	82,1454	767,2998
199	4-METHYLCYCLOPENTENE	C6H10-D3	338,82	82,1454	772,818
200	2,3-DIMETHYL-1-HEXENE	C8H16-E1	383,65	112,215	724,7858
201	D-LIMONENE	C10H16-D1	450,6	136,237	846,6782
202	TERPINOLENE	C10H16-D4	460	136,237	864,0831
203	PROPENYL-CYCLOHEXENE	C9H14	431,65	122,2102	847,4337
204	PROPADIENE	C3H4-1	238,65	40,06476	593,6211
205	1,2-BUTADIENE	C4H6-3	284	54,09164	656,8797
206	1,3-BUTADIENE	C4H6-4	268,74	54,09164	627,4026
207	1,2-PENTADIENE	C5H8-2	318,01	68,11852	696,954
208	CIS-1,3-PENTADIENE	C5H8	317,22	68,11852	695,708
209	1-TRANS-3-PENTADIENE	C5H8-3	315,17	68,11852	680,4315
210	1,4-PENTADIENE	C5H8-4	299,11	68,11852	665,5544
211	2,3-PENTADIENE	C5H8-E4	321,4	68,11852	699,5097
212	2-METHYL-1,3-BUTADIENE	C5H8-6	307,205	68,11852	685,7175
213	1,5-HEXADIENE	C6H10-1	332,61	82,1454	696,7713
214	3-METHYL-1,2-BUTADIENE	C5H8-7	314	68,11852	690,8728
215	METHYLCYCLOPENTADIENE	C6H8-E2	345,93	80,12952	814,0503
216	1,4-HEXADIENE	C6H10-E8	338,15	82,1454	704,3357
217	TRANS,TRANS-2,4-HEXADIENE	C6H10-E5	355,05	82,1454	718,5706
218	CYCLOPENTADIENE	C5H6	314,65	66,10264	807,3442
219	DICYCLOPENTADIENE	C10H12-D0	443	132,2053	1002,116
220	ALPHA-PHELLANDRENE	C10H16-E2	448,15	136,237	848,6691
221	BETA-PHELLANDRENE	C10H16-E3	447,15	136,237	844,3566
222	2,3-DIMETHYL-1,3-BUTADIENE	C6H10-E3	341,93	82,1454	731,5313

223	CIS,TRANS-2,4-HEXADIENE	C6H10-E4	356,65	82,1454	727,2406
224	3-METHYL-1,4-PENTADIENE	C6H10-D5	326	82,1454	699,5459
225	1,5,9-CYCLODODECATRIENE	C12H18-D5	514,65	162,2749	894,726
226	2,5-DIMETHYL-1,5-HEXADIENE	C8H14-D2	387,45	110,1992	745,6752
227	2,5-DIMETHYL-2,4-HEXADIENE	C8H14-D3	408,41	110,1992	766,3738
228	1,3-CYCLOHEXADIENE	C6H8-E1	353,49	80,12952	847,314
229	1,4-CYCLOHEXADIENE	C6H8-E3	360,15	80,12952	859,6497
230	1,5-CYCLOOCTADIENE	C8H12-D1	423,27	108,1833	886,7634
231	TRANS-1,3-HEXADIENE	C6H10-D6	345,65	82,1454	709,9124
232	TRANS-2-METHYL-1,3-PENTADIENE	C6H10-D7	349,15	82,1454	723,0674
233	1,9-DECADIENE	C10H18-D2	438,15	138,2529	765,2033
234	ACETYLENE	C2H2	189,2	26,03788	417,3002
235	METHYL-ACETYLENE	C3H4-2	249,94	40,06476	620,2926
236	1-BUTYNE	C4H6-1	281,22	54,09164	659,2183
237	2-BUTYNE	C4H6-2	300,13	54,09164	695,8013
238	1-PENTYNE	C5H8-5	313,33	68,11852	700,8412
239	3-HEXYNE	C6H10-E7	354,35	82,1454	726,5745
240	2-HEXYNE	C6H10-E6	357,67	82,1454	735,9992
241	2-PENTYNE	C5H8-E5	329,27	68,11852	715,2099
242	1-HEXYNE	C6H10-E2	344,48	82,1454	720,2519
243	2-METHYL-1-BUTENE-3-YNE	C5H6-E1	305,4	66,10264	708,9851
244	1-OCTYNE	C8H14-D1	399,35	110,1992	750,3876
245	VINYLACETYLENE	C4H4	278,25	52,07576	688,1874
246	3-METHYL-1-BUTYNE	C5H8-E2	302,15	68,11852	671,2304
247	1-PENTENE-3-YNE	C5H6-E2	332,4	66,10264	745,6319
248	1-PENTENE-4-YNE	C5H6-E3	315,65	66,10264	734,0094
249	DIPHENYLACETYLENE	C14H10	573	178,2334	975,2093
250	1-NONYNE	C9H16-D1	423,85	124,226	761,4754
251	1-DECYNE	C10H18-D1	447,15	138,2529	770,5211
252	BENZENE	C6H6	353,24	78,11364	882,3558
253	TOLUENE	C7H8	383,78	92,14052	872,4746
254	ETHYLBENZENE	C8H10-4	409,35	106,1674	871,5912
255	O-XYLENE	C8H10-1	417,58	106,1674	883,4936

256	M-XYLENE	C8H10-2	412,27	106,1674	867,9444
257	P-XYLENE	C8H10-3	411,51	106,1674	864,5388
258	N-PROPYLBENZENE	C9H12-1	432,391	120,1943	866,7277
259	ISOPROPYLBENZENE	C9H12-2	425,56	120,1943	866,9198
260	1-METHYL-2-ETHYLBENZENE	C9H12-3	438,33	120,1943	885,2867
261	1-METHYL-3-ETHYLBENZENE	C9H12-4	434,48	120,1943	868,2768
262	1-METHYL-4-ETHYLBENZENE	C9H12-5	435,16	120,1943	865,0623
263	1,2,3-TRIMETHYLBENZENE	C9H12-6	449,27	120,1943	897,4054
264	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	C9H12-7	442,53	120,1943	879,5316
265	1,3,5-TRIMETHYLBENZENE	C9H12-8	437,89	120,1943	868,9287
266	N-BUTYLBENZENE	C10H14-1	456,455	134,2212	864,5472
267	ISOBUTYLBENZENE	C10H14-2	445,94	134,2212	856,7722
268	SEC-BUTYLBENZENE	C10H14-3	446,48	134,2212	864,7674
269	TERT-BUTYLBENZENE	C10H14-4	442,3	134,2212	870,4304
270	1-METHYL-2-ISOPROPYLBENZENE	C10H14-5	451,33	134,2212	879,986
271	1-METHYL-3-ISOPROPYLBENZENE	C10H14-6	448,23	134,2212	864,4387
272	1-METHYL-4-ISOPROPYLBENZENE	C10H14-7	450,28	134,2212	859,8138
273	O-DIETHYLBENZENE	C10H14-D2	456,608	134,2212	882,9978
274	M-DIETHYLBENZENE	C10H14-D1	454,286	134,2212	867,4604
275	1,4-DIETHYLBENZENE	C10H14-8	456,937	134,2212	865,4372
276	1,2,3,4-TETRAMETHYL-BENZENE	C10H14-E7	478,19	134,2212	907,4346
277	1,2,3,5-TETRAMETHYL-BENZENE	C10H14-E6	471,15	134,2212	893,8468
278	1,2,4,5-TETRAMETHYLBENZENE	C10H14-9	469,99	134,2212	886,3405
279	P-TERT-BUTYL-ETHYLBENZENE	C12H18-D4	485,25	162,2749	867,3696
280	1,4-DI-TERT-BUTYLBENZENE	C14H22-D2	510,43	190,3287	866,0236
281	PENTAMETHYLBENZENE	C11H16-D2	504,55	148,248	920,6438
282	M-DIISOPROPYLBENZENE	C12H18-D1	476,33	162,2749	862,0264
283	P-DIISOPROPYLBENZENE	C12H18-D2	483,65	162,2749	859,7483
284	1,2,4-TRIETHYLBENZENE	C12H18-D6	491,15	162,2749	880,0237
285	HEXAMETHYLBENZENE	C12H18-D7	536,6	162,2749	926,813
286	1,2,3-TRIETHYLBENZENE	C12H18-D8	490,7	162,2749	896,2945
287	N-HEPTYLBENZENE	C13H20	519,25	176,3018	860,8149
288	1,2,3,5-TETRAETHYLBENZENE	C14H22-D1	522	190,3287	887,2218

289	N-DECYLBENZENE	C16H26	571,04	218,3824	858,0918
290	PENTAETHYLBENZENE	C16H26-D1	550,15	218,3824	898,579
291	HEXAETHYLBENZENE	C18H30-D1	571,15	246,4362	914,2442
292	CYCLOHEXYLBENZENE	C12H16	513,27	160,259	946,5494
293	DIPHENYL	C12H10	528,15	154,2114	1028,293
294	P-TERPHENYL	C18H14-3	655,15	230,3092	1089,846
295	M-TERPHENYL	C18H14-2	648,15	230,3092	1086,207
296	O-TERPHENYL	C18H14-1	609,15	230,3092	1076,436
297	1,1-DIPHENYLETHANE	C14H14-D1	545,78	182,2652	1003,031
298	DIPHENYLMETHANE	C13H12	537,422	168,2383	1009,031
299	1,2-DIPHENYLETHANE	C14H14-D2	553,65	182,2652	990,4425
300	TRIPHENYLMETHANE	C19H16	632,15	244,336	1067,335
301	2,4-DIPHENYL-4-METHYLPENTENE-1	C18H20	614	236,3568	991,1224
302	N-PENTYLBENZENE	C11H16	478,61	148,248	861,4834
303	N-HEXYLBENZENE	C12H18-D3	499,26	162,2749	861,3002
304	N-OCTYLBENZENE	C14H22	537,55	190,3287	859,3477
305	N-NONYLBENZENE	C15H24	555,2	204,3556	858,6976
306	N-UNDECYLBENZENE	C17H28	586,4	232,4093	857,8118
307	N-TRIDECYLBENZENE	C19H32	614,43	260,4631	857,4897
308	N-TETRADECYLBENZENE	C20H34	627,15	274,49	858,2647
309	N-DODECYLBENZENE	C18H30	600,76	246,4362	858,6486
310	5-ETHYL-M-XYLENE	C10H14-E5	456,93	134,2212	868,3151
311	2-ETHYL-M-XYLENE	C10H14-E1	463,19	134,2212	893,8978
312	2-ETHYL-P-XYLENE	C10H14-E2	459,98	134,2212	880,6868
313	4-ETHYL-M-XYLENE	C10H14-E3	461,59	134,2212	879,8399
314	4-ETHYL-O-XYLENE	C10H14-E4	462,93	134,2212	877,8837
315	1,2-DIMETHYL-3-ETHYLBENZENE	C10H14-D3	467,11	134,2212	895,6432
316	2,3-DIMETHYL-2,3-DIPHENYLBUTANE	C18H22	589	238,3727	1106,291
317	2-PHENYLBUTENE-1	C10H12-E1	455,15	132,2053	894,5005
318	CIS-2-PHENYLBUTENE-2	C10H12-E2	467,85	132,2053	926,6392
319	TRANS-2-PHENYLBUTENE-2	C10H12-E3	447,15	132,2053	899,4485
320	1-METHYL-2-N-PROPYLBENZENE	C10H14-E8	457,95	134,2212	877,1503
321	1-METHYL-3-N-PROPYLBENZENE	C10H14-E9	454,95	134,2212	865,0153

322	1-METHYL-4-N-PROPYLBENZENE	C10H14-E10	456,45	134,2212	862,8229
323	1,1,2-TRIPHENYLETHANE	C20H18	622	258,3629	1150,324
324	TETRAPHENYLMETHANE	C25H20	743	320,4338	1348,376
325	1,1,2,2-TETRAPHENYLETHANE	C26H22	633,15	334,4607	1124,316
326	1-4-ETHYLPHENYL-2-PHENYLETHANE	C16H18	565,15	210,3189	1049,732
327	1,2-DIMETHYL-3-PROPYLBENZENE	C11H16-D3	483,65	148,248	890,2782
328	1,2,3-TRIMETHYL-4-ETHYLBENZENE	C11H16-D4	493,55	148,248	905,1267
329	1,2,4-TRIMETHYL-3-ETHYLBENZENE	C11H16-D5	489,75	148,248	898,2577
330	1,2,4-TRIMETHYL-5-ETHYLBENZENE	C11H16-D6	485,15	148,248	889,4116
331	1-4-ETHYLPHENYL-2-4-ETHYLPHENYL	C18H22-D1	579,1	238,3727	1057,208
332	STYRENE	C8H8	418,31	104,1515	908,7918
333	O-METHYL-STYRENE	C9H10-E3	442,96	118,1784	915,5557
334	M-METHYL-STYRENE	C9H10-E2	444,75	118,1784	915,4191
335	O-ETHYLSTYRENE	C10H12-D1	460,44	132,2053	910,1645
336	M-ETHYLSTYRENE	C10H12-D2	463,15	132,2053	898,2708
337	P-ETHYLSTYRENE	C10H12-D3	465,45	132,2053	902,7959
338	P-METHYL-STYRENE	C9H10-E4	445,93	118,1784	925,4129
339	ALPHA-METHYL-STYRENE	C9H10	438,65	118,1784	912,8474
340	M-DIVINYLBENZENE	C10H10-D1	472,65	130,1894	932,9677
341	ETHYNYLBENZENE	C8H6	416	102,1356	932,683
342	4-ISOBUTYLSTYRENE	C12H16-D2	524	160,259	884,4784
343	CIS-1-PROPENYLBENZENE	C9H10-E5	452,03	118,1784	912,8439
344	TRANS-1-PROPENYLBENZENE	C9H10-E6	451,41	118,1784	911,961
345	P-ISOPROPENYLBENZENE	C11H12	515	144,2163	939,2061
346	P-TERT-BUTYLSTYRENE	C12H16-D1	500	160,259	890,646
347	NAPHTHALENE	C10H8	491,143	128,1735	1027,099
348	1-METHYLNAPHTHALENE	C11H10-1	517,833	142,2004	1023,194
349	2-METHYLNAPHTHALENE	C11H10-2	514,26	142,2004	1007,377
350	1-ETHYLNAPHTHALENE	C12H12-E3	531,48	156,2273	1010,432
351	1,2,3,4-TETRAHYDRONAPHTHALENE	C10H12	480,77	132,2053	973,6936
352	2,6-DIMETHYLNAPHTHALENE	C12H12-E1	535,15	156,2273	1006,526
353	1-PHENYLNAPHTHALENE	C16H12	607,15	204,2713	1096,784
354	1-N-NONYLNAPHTHALENE	C19H26	639	254,4154	939,8826

355	1-N-DECYLNAPHTHALENE	C20H28	652	268,4423	934,4309
356	1-N-BUTYLNAPHTHALENE	C14H16	562,54	184,281	979,4856
357	1-N-HEXYLNAPHTHALENE	C16H20	595,15	212,3348	953,4686
358	2,7-DIMETHYLNAPHTHALENE	C12H12-E2	536,15	156,2273	1006,189
359	1-N-HEXYL-1,2,3,4-TETRAHYDRONAPH	C16H24	578,15	216,3666	924,1689
360	FLUORANTHENE	C16H10-D1	655,95	202,2554	1166,956
361	1-N-PROPYLNAPHTHALENE	C13H14	545,93	170,2542	993,2675
362	2-ETHYLNAPHTHALENE	C12H12-E4	531,05	156,2273	995,1116
363	1-METHYLINDENE	C10H10-D2	471,65	130,1894	974,367
364	2-METHYLINDENE	C10H10-D3	479,45	130,1894	978,4394
365	1,2,3-TRIMETHYLINDENE	C12H14	509	158,2432	1018,112
366	METHYLCYCLOPENTADIENE-DIMER	C12H16-D3	473	160,259	954,7319
367	1-PHENYLINDENE	C15H12	610	192,2603	1090,779
368	TRIPHENYLETHYLENE	C20H16	669	256,347	1076,314
369	TETRAPHENYLETHYLENE	C26H20	760	332,4448	1345,926
370	CIS-STILBENE	C14H12-D1	554	180,2493	1017,405
371	TRANS-STILBENE	C14H12-D2	579,65	180,2493	1033,679
372	TRANS-3,5-DIMETHOXYSTILBENE	C16H16O2	668	240,3018	1121,469
373	FLUORENE	C13H10	570,44	166,2224	1167,62
374	INDENE	C9H8	455,77	116,1625	1002,59
375	ANTHRACENE	C14H10-1	615,18	178,2334	1117,382
376	PHENANTHRENE	C14H10-2	610,03	178,2334	1118,377
377	CHRYSENE	C18H12	714,15	228,2933	1199,351
378	PYRENE	C16H10-D2	667,95	202,2554	1194,187
379	ACENAPHTHENE	C12H10-D0	550,54	154,2114	1084,974
380	ACENAPHTHALENE	C12H8	543,15	152,1955	902,6074
381	ADAMANTANE	C10H16-D5	461	136,237	952,4533
382	VINYLNORBORNENE	C9H12-D1	413,65	120,1943	893,8229
383	DIAMANTANE	C14H20	529	188,3128	1039,856
384	1,3-DIMETHYLADAMANTANE	C12H20	476,435	164,2908	904,4113
385	METHYLNORBORNENE	C8H12-D2	390,15	108,1833	876,0831
386	ETHYLNORBORNENE	C9H14-D1	416,75	122,2102	872,9954
387	INDANE	C9H10-E1	451,12	118,1784	967,6633

388	ALPHA-TERPINENE	C10H16-E4	448,15	136,237	844,7818
389	GAMMA-TERPINENE	C10H16-E5	456,15	136,237	852,31
390	2-NORBORNENE	C7H10	368,65	94,1564	813,503
391	5-ETHYLIDENE-2-NORBORNENE	C9H12	420,67	120,1943	901,1322
392	BENZANTHRACENE	C18H12-D1	710,75	228,2933	1397,915
393	NAPHTHACENE	C18H12-D2	716,15	228,2933	1414,971
394	SEC-BUTYLCYCLOHEXANE	C10H20-3	452,49	140,2688	818,0973
395	CAMPHENE	C10H16-E1	433,65	136,237	872,2178
396	BETA-PINENE	C10H16-D3	439,19	136,237	874,0794
397	N-HEXATRIACONTANE	C36H74	770,15	506,9836	811,7102
398	2,3-DIMETHYLOCTANE	C10H22-D1	437,46	142,2847	741,2297
399	2,4-DIMETHYLOCTANE	C10H22-D2	429,05	142,2847	730,0605
400	2,5-DIMETHYLOCTANE	C10H22-D3	431,65	142,2847	733,5056
401	2,6-DIMETHYLOCTANE	C10H22-D4	433,53	142,2847	731,1175
402	2,7-DIMETHYLOCTANE	C10H22-D5	433,02	142,2847	727,1189
403	3-METHYL-TRANS-2-PENTENE	C6H12-10	343,588	84,16128	701,5961
404	5-METHYL-1-HEXENE	C7H14-D3	358,46	98,18816	695,8591
405	2-METHYL-1-OCTENE	C9H18-D2	417,8	126,2419	737,3413
406	2-METHYL-1-HEPTENE	C8H16-E2	392,37	112,215	724,2057
407	1-HEPTYNE	C7H12-D1	372,93	96,17228	737,0977
408	1-ETHYL-2-ISOPROPYLBENZENE	C11H16-D1	466,15	148,248	888,403
409	N-PENTADECYLBENZENE	C21H36	639,15	288,5168	857,0226
410	N-HEXADECYLBENZENE	C22H38	651,15	302,5437	857,0412
411	N-HEPTADECYLBENZENE	C23H40	662,15	316,5706	857,4754
412	N-OCTADECYLBENZENE	C24H42	673,15	330,5975	859,2019
413	7-METHYL-1-OCTENE	C9H18-D3	408,15	126,2419	773,4532
414	2-METHYL-1-NONENE	C10H20-D5	441,55	140,2688	748,5051
415	8-METHYL-1-NONENE	C10H20-D6	443,65	140,2688	819,6349
416	CIS-2-DECENE	C10H20-D1	447	140,2688	743,9975
417	TRANS-2-DECENE	C10H20-D2	446	140,2688	750,2637
418	CIS-2-DODECENE	C12H24-D1	491	168,3226	757,8996
419	TRANS-2-DODECENE	C12H24-D2	491	168,3226	769,6992
420	1,3,5-TRIETHYLBENZENE	C12H18	489,05	162,2749	865,7786

421	1-N-PENTYLNAPHTHALENE	C15H18	579,15	198,3079	969,0441
422	ISOBUTYLCYCLOHEXANE	C10H20-2	444,5	140,2688	797,7327
423	TERT-BUTYLCYCLOHEXANE	C10H20-4	444,7	140,2688	816,015
424	N-HEXYLCYCLOPENTANE	C11H22-1	476,3	154,2957	714,0401
425	N-HEPTYLCYCLOPENTANE	C12H24-1	497,3	168,3226	693,8999
426	N-OCTYLCYCLOPENTANE	C13H26-1	516,9	182,3494	681,5471
427	N-NONYLCYCLOPENTANE	C14H28-1	535,3	196,3763	663,7967
428	N-DECYLCYCLOPENTANE	C15H30-1	552,5	210,4032	645,1206
429	N-DODECYLCYCLOPENTANE	C17H34	584,1	238,457	606,7034
430	N-TRIDECYLCYCLOPENTANE	C18H36-2	598,6	252,4838	590,3624
431	N-TETRADECYLCYCLOPENTANE	C19H38	599	266,5107	574,6485
432	N-PENTADECYLCYCLOPENTANE	C20H40	625	280,5376	545,8664
433	N-HEXADECYLCYCLOPENTANE	C21H42	637	294,5645	538,6804

*

Temperatura de referência	15.6	C
Pressão de referência	1	atm
Fase	líquida	

ANEXO 2.

Critérios de classificação da amostra para análise.

	Grupo 0	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
Características da Amostra	Gasolina Naturais				
Pressão de Vapor a:					
37,8 °C, Kpa		≥ 65.5	< 65.5	< 65.5	< 65.5
100 °F, psi		≥ 9.5	< 9.5	< 9.5	< 9.5
PIE °C				≤ 100	> 100
°F				≤ 212	> 212
PFE °C		≤ 250	≤ 250	> 250	> 250
°F		≤ 482	≤ 482	> 482	> 482

ANEXO 2

Dimensões e características do equipamento necessário para o teste ASTM D86.

	Grupo 0	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
<u>Balão de destilação, mL</u>	100	125	125	125	125
<u>Termômetro de destilação ASTM</u>	7C (7F)	7C (7F)	7C (7F)	7C (7F)	8C (8F)
<u>Suporte do Balão de destilação</u>	A	B	B	C	C
<u>Diâmetro do buraco, mm</u>	32	38	38	50	50
<u>Temperatura de início do teste no balão de destilação</u>					
°C	0-5	13-18	13-18	13-18	Menor da temperatura ambiental
°F	32-40	55-65	55-65	55-65	
<u>Cilindro coletor com 100 ml de capacidade</u>					
°C	0-5	13-18	13-18	13-18	13-Ambiente
°F	32-40	55-65	55-65	55-65	55-Ambiente

ANEXO 2

Condições de funcionamento para o teste.

	Grupo 0	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
<u>Temperatura do banho</u>					
°C	0-1	0-1	0-5	0-5	0-60
°F	32-34	32-34	32-40	32-40	32-140
<u>Tempo desde a primeira aplicação de calor até o IBP, min</u>					
	2-5	5-10	5-10	5-10	5-15
<u>Tempo desde o início IBP</u>					
5% recolhido, s		60-100	60-100		
10% recolhido	3-4 min				
<u>Vazão média do condensado a partir de 5% recolhido</u>					
ml/min	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
<u>Tempo restante para obter EP desde 5 ml até o resíduo</u>					
	5 max	5 max	5 max	5 max	5 max

ANEXO 2

Dimensiones e fonte de fabricação dos diferentes recheios e pratos disponíveis para a norma ASTM D2892

Nome	Tamanho	Fabricante
<i>Propak</i>	6 por 6 mm	<i>Scientific Development Co.</i>
<i>Helipak</i>	2.5 por 4 mm	<i>Helipak 2.5 by 4 mm Reliance Glass Works Inc.</i>
<i>Perforated Plates</i>	25 e 50 mm	<i>Reliance Glass Works Inc.</i>
<i>Knitted wire mesh- Goodloe multiknit</i>		<i>Pegasus Industrial Specialties Ltd.</i>