

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

"EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS POLARES"

Autor : Sergio Persio Ravagnani

Orientador : Saul Gonçalves d'Ávila

063/83

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do grau de MESTRE em ENGENHARIA QUÍ-
MICA.

Campinas - SP - BRASIL

Novembro - 1983

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais e
ã Zita com carinho

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila pela orientação e apoio prestados

À minha esposa um agradecimento especial pela compreensão e dedicação

À Margarida Seixas Maia pelo trabalho de datilografia

À FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos pelo auxílio financeiro à realização deste trabalho, no âmbito do Projeto Alcoolquímica (FINEP B.20/81/239/00/00)

À Oxiteno S.A. por permitir o acesso à sua Biblioteca para coleta de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Ao Departamento de Engenharia Química

Aos Amigos

RESUMO

Uma nova correlação generalizada é proposta para o cálculo de propriedades termodinâmicas de compostos em condições de equilíbrio líquido-vapor, na faixa de baixa e alta pressão, incluindo a região crítica. A correlação é adequada para aplicação a sistemas mono ou multicomponentes de substâncias polares e apolares.

A relação P-V-T proposta tem a mesma estrutura da modificação feita por Soave na equação de Redlich-Kwong, isto é :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}$$

onde os parâmetros a e b são generalizados e dependentes da temperatura.

O uso da correlação, em cálculos por computador, é particularmente vantajoso, uma vez que necessita apenas como dados de entrada, a temperatura e pressão críticas, o fator acêntrico e o parâmetro polar de Stiel para sistemas de um componente. Para cálculos em misturas, adicionalmente são necessárias duas constantes de interação binária.

A correlação apresentou bons resultados na correlação e predição de propriedades termodinâmicas, tais como pressão de vapor, volumes saturados do líquido e do vapor, constantes de equilíbrio líquido-vapor e entalpias de componentes puros e de misturas. No cálculo do equilíbrio líquido-vapor de

misturas, o desempenho da correlação foi equivalente ao do método de UNQUAC.

A nova equação tem especial aplicação a compostos de interesse da indústria alcoolquímica.

ABSTRACT

A new generalized correlation is proposed to calculate thermodynamic properties of chemicals in vapor - liquid equilibrium. The correlation is suitable for applications to one and multicomponent systems, involving polar and non-polar compounds. The new method also predicts both the low and high pressure range of the equilibrium diagram, including the critical region.

The proposed correlation has the same structure as the Soave modification of Redlich-kwong equation, i.e.,

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}$$

where the parameters a and b are generalized and temperature dependent.

The new equation is particularly useful in computer calculations, since it only demands critical temperature and pressure, acentric factor and polar Stiel parameter as input data for one component systems. For mixture calculations, two binary interactions constants are additionally required

It has been shown that good results are obtained in correlating and predicting thermodynamic properties such as vapor pressure, liquid and vapor densities, K values, and enthalpies of pure components and mixtures. Concerning K value calculations, the correlation performance is equivalent to that of the well known UNIQUAC method.

The correlation has been specially applied to systems of interest in the brazilian alcoholchemical industries.

ÍNDICE

	página
Resumo	iii
Abstract	v
Nomenclatura	ix
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA	4
CAPÍTULO 3 - A NOVA CORRELAÇÃO P-V-T	12
3.1 - Equação P-V-T de Soave	12
3.2 - A correlação proposta	14
3.2.1 - Forma Geral	14
3.2.2 - Determinação dos coeficientes α_i e β_i para substâncias puras e sua generalização	15
3.2.2.1 - Cálculo dos coeficientes α_i e β_i no ponto crítico	15
3.2.2.2 - Cálculo dos coeficientes α_i e β_i na região de equilíbrio líquido-vapor	28
3.3 - Extensão para misturas	39
CAPÍTULO 4 - APLICAÇÕES DA CORRELAÇÃO PROPOSTA	47
4.1 - Cálculo de propriedades P-V-T de substâncias puras no equilíbrio líquido-vapor	47
4.2 - Cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes	54
4.2.1 - Relações termodinâmicas básicas	54
4.2.2 - Determinação dos coeficientes de interação binária K_{ij} e $K_{b_{ij}}$	58
4.2.3 - Cálculo do ponto de bolha de sistemas binários e ternários	61

	página
4.2.4 - Comparação com outras correlações	72
4.3 - Cálculo da entalpia de vaporização de substâncias puras e de sistemas binários	75
4.3.1 - Cálculo da entalpia de vaporização de substâncias puras	75
4.3.2 - Cálculo da entalpia de vaporização de sistemas binários	78
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	82
5.1 - Conclusões	82
5.2 - Sugestões	84
Referências Bibliográficas	86
Apêndice A - Constantes da correlação de K_{ij} e $K_{b_{ij}}$.	93
Apêndice B - Dedução da expressão para o cálculo da entalpia, utilizando-se a correlação proposta	100

NOMENCLATURA

- A - parâmetro adimensional da equação de Soave
a - parâmetro da equação de Soave
B - parâmetro adimensional da equação de Soave
b - parâmetro da equação de Soave
C - fator de correção da equação de Soave para substâncias polares
c,d,e - coeficientes da correlação proposta - Tabelas VII e VIII
Cp - capacidade calorífica a pressão constante
Cv - capacidade calorífica a volume constante
D - fator de correção da equação de Soave para substâncias polares
f - fugacidade
H - entalpia
K - constante de equilíbrio
Ka,Kb - constantes de interação binária
 m_1, m_2, m_3 - coeficientes da correlação de Ka
n - número de moles
 n_1, n_2, n_3 - coeficientes da correlação de Kb
P - pressão
R - constante universal dos gases
 R_a, R_b - parâmetros da equação (4.4)
T - temperatura
TL - temperatura limite da correlação dos K_{ij}
U - energia interna

V - volume
v - volume molar
x - fração molar da fase líquida
y - fração molar da fase vapor
Z - fator de compressibilidade

Letras Gregas

α - coeficiente da correlação proposta, definido pela equação (3.11)
 β - coeficiente da correlação proposta, definido pela equação (3.12)
 Φ - coeficiente de fugacidade
 Ω_a, Ω_b - parâmetro da equação de Redlich-Kwong
 ω - fator acêntrico
 χ - parâmetro polar de Stiel, equação (3.17)

Subscritos ou Superscritos

c - propriedade crítica
i, j, k - componente
id - ideal
L - líquido
m - mistura
o - padrão
r - propriedade reduzida
sat - saturação
V - vapor

CAPÍTULO 1

Introdução

As técnicas modernas de projeto, de simulação e de controle de processos exigem o estabelecimento de modelos matemáticos para uso em computador, que utilizam, entre outros, dados de entrada de propriedades termodinâmicas de substâncias puras e de misturas. Normalmente estas propriedades termodinâmicas são apresentadas na forma de equações matemáticas, de fácil utilização em computadores, fazendo parte do banco de dados anexo ao programa principal.

Nos últimos 25 anos, grande esforço tem sido dispendido no desenvolvimento de métodos de predição e de correlação de propriedades termodinâmicas para uso em computador, concentrando-se os trabalhos em substâncias apolares, tipicamente, hidrocarbonetos e suas misturas.

Para compostos polares, a literatura é bastante pobre em dados experimentais e em métodos de predição de propriedades termodinâmicas. Estes compostos, normalmente encontrados em processos petroquímicos e alcoolquímicos, são substâncias de estrutura complexa, que apresentam normalmente distribuição de carga elétrica não uniforme, cujos efeitos de interação, a nível molecular, não podem ser previstos pelos modelos simplificados que são geralmente utilizados para gases nobres, hidrocarbonetos e outros compostos "bem comportados".

Desta forma, no estudo termodinâmico de substâncias polares há de se recorrer a métodos empíricos ou semi-em

píricos de correlação e extrapolação de dados experimentais, estes também escassos, procurando interpretá-los em termos de expressões generalizadas, sempre que possível.

O tratamento de misturas, em equilíbrio líquido-vapor é normalmente considerado sob dois aspectos :

- a) uso de métodos convencionais, que consistem em considerar separadamente os desvios de idealidade das fases líquida e vapor, através de relações P-V-T para a fase vapor e de expressões empíricas de coeficientes de atividade para a fase líquida;
- b) utilização de uma única relação P-V-T que represente tanto a fase vapor como a fase líquida.

A preferência por cada método vai depender, principalmente, da disponibilidade de informações experimentais do equilíbrio líquido-vapor.

Todavia, nos últimos anos, uma ênfase maior tem sido dada a relações P-V-T, devido à sua simplicidade, maior possibilidade de generalização e a sua aplicação pode ser feita tanto para substâncias puras como para sistemas multicomponentes.

Deste modo, o ponto de partida para o desenvolvimento de correlações termodinâmicas são as relações P-V-T, a partir das quais, expressões para as demais propriedades podem ser obtidas.

O presente trabalho trata do desenvolvimento de uma relação P-V-T, apropriada para uso em computador e ade-

quada para predizer propriedades de componentes puros e de misturas em equilíbrio líquido-vapor. A relação proposta é baseada na modificação feita por Soave (70) na equação Redlich-Kwong, sendo os dois parâmetros considerados dependentes da temperatura.

A relação proposta permite o cálculo de compressibilidades e entalpias das fases líquida e vapor dos componentes puros e de misturas, além das constantes de equilíbrio líquido-vapor, K_i , de sistemas multicomponentes do tipo apolar-apolar, apolar-polar e polar-polar.

CAPÍTULO 2

Revisão da literatura

Numerosas são as relações P-V-T propostas na literatura para representar propriedades volumétricas de substâncias puras e de misturas. Uma boa coletânea destas relações é dada por Reid, Prausnitz e Sherwood (62), até 1977. Recentemente, nos anais do "Third International Conference on Fluid Properties & Phase Equilibria for Chemical Design" (2), através de vários artigos, consegue-se uma visão atualizada de relações P-V-T no cálculo de propriedades termodinâmicas.

Dentre as relações P-V-T até hoje propostas, destaca-se pela sua popularidade, as equações de Benedict - Webb - Rubin (B-W-R) (5,72) e a de Redlich-Kwong (R-K) (61), nas suas múltiplas modificações.

Devido a complexidade da aplicação da equação B-W-R, em virtude do elevado número de parâmetros, mais recentemente tem-se dado preferência ao uso de equações cúbicas do tipo Redlich-Kwong, mais simples e de fácil manipulação.

O uso de equações cúbicas possibilita o desenvolvimento de correlações de propriedades termodinâmicas (62), tais como pressão de vapor, volumes e entalpias das fases líquida e vapor, que exigem um número reduzido de parâmetros, facilmente calculados a partir das constantes usuais, ou seja, temperatura e pressão críticas e o fator acêntrico. Por outro lado, as tentativas de generalizar os parâmetros da equação B-W-R não tem apresentado resultados satisfatórios.

A equação de Redlich-Kwong (61) é dada por :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0,5} v(v+b)} \quad (2.1)$$

onde os parâmetros a e b podem ser obtidos pela aplicação das condições de estabilidade termodinâmica no ponto crítico, ou seja:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (2.2)$$

A partir das equações (2.1) e (2.2), chega-se facilmente a :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad (2.3)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.4)$$

com $\Omega_a = 0,42748$ e $\Omega_b = 0,08664$

A equação de R-K mostrou-se de início, conveniente para correlacionar dados P-V-T de gases a alta pressão (61).

Devido à sua forma cúbica simples, vários autores tem proposto modificações na equação R-K para ampliar a sua faixa de aplicação, correlacionando e predizendo tanto propriedades volumétricas como dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas mono ou multicomponentes. Surpreendentemente algumas modificações da equação R-K tem-se mostrado adequadas

para representar tanto a fase líquida como a fase vapor (70).

Uma boa revisão dos trabalhos publicados sobre as modificações da equação de Redlich-Kwong, até 1974, é dada por Horvath (33). Em 1979, foram publicados os artigos de Lu (44) e Tarakad (78) comparando o desempenho das diversas formas da equação R-K, quanto à predição de propriedades volumétricas e de pressão de vapor.

As modificações da equação R-K propostas na literatura podem ser classificadas em três categorias, baseadas na forma como os parâmetros Ω_a e Ω_b podem se expressos:

- I - Os parâmetros Ω_a e Ω_b são tratados como constantes característicos, que podem diferir de composto para composto.
- II - Um dos parâmetros, Ω_a ou Ω_b , é considerado como dependente da temperatura.
- III - Ambos os parâmetros Ω_a e Ω_b são considerados dependentes da temperatura.

Na categoria I, o trabalho mais representativo é o de Chueh e Prausnitz (56), onde os autores calculam, para substâncias puras, um par de parâmetros para o vapor e um outro para o líquido. A utilização desta técnica é muito desvantajosa, uma vez que requer quatro parâmetros para o cálculo do líquido-vapor de substâncias puras. Ao tratar as misturas, Chueh e Prausnitz utilizaram a equação R-K apenas na fase vapor, recorrendo a um modelo modificado de van Laar para representar a não idealidade da fase líquida.

Já na categoria II, onde estão os trabalhos que

consideram a dependência de um dos parâmetros Ω_a ou Ω_b com a temperatura, destaca-se a contribuição de Wilson (83,84) que foi o primeiro a propor a utilização da equação R-K para representar as fases líquida e vapor.

Soave (70), baseado no trabalho de Wilson, generalizou o parâmetro a com a temperatura reduzida e o fator acêntrico, demonstrando a viabilidade do uso de uma única relação P-V-T no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de misturas de hidrocarbonetos.

Mais recentemente, Medani e Hasan (45), Graboski e Daubert (25,26,27), Raimondi (58) e Mathals (44) também consideraram um dos parâmetros como dependentes da temperatura, aplicando a mesma equação para ambas as fases.

Nesta categoria, em geral, a dependência com a temperatura é expressa de uma forma generalizada, através da temperatura reduzida e do fator acêntrico. Normalmente tem-se alcançado bons resultados na predição da pressão de vapor, do fator de compressibilidade do vapor e no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de hidrocarbonetos, gases apolares e suas misturas. Entretanto, todas as correlações apresentam desvios significativos no cálculo do fator de compressibilidade do líquido.

A categoria III, por permitir a variação dos dois parâmetros com a temperatura, engloba um número maior de trabalhos, que apresentam correlações bastante complexas. Em geral, tenta-se a generalização dos parâmetros em termos de propriedades reduzidas e do fator acêntrico, o que restringe a sua aplicação somente a compostos apolares. Os trabalhos mais

importantes desta categoria são os de Chaudron, Asselineau e Renon (12,13), Silva Jr. (67), Simonet e Behar (68), Djodjević e outros (18), Chung e Lu (14), Haman e outros (30), Soave (71) e Stein (73).

Chaudron (12,13), Silva Jr. (67) e Stein (73) conseguiram estender a aplicabilidade de suas relações às misturas de substâncias apolares, com uma forma generalizada das constantes de interação binária, obtendo excelentes resultados no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes.

Além destas modificações realizadas na equação R-K, classificadas nestas três categorias acima, vários autores tem alterado de modo considerável o segundo termo da equação (2.1), identificado com o fenômeno da atração molecular, afim de melhorar a representação das propriedades volumétricas de substâncias puras e de misturas.

Assim, Peng e Robinson (54) propuseram uma equação, da forma :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.5)$$

Na equação de Peng-Robinson, considera-se também a dependência do parâmetro a com a temperatura e o fator acêntrico. Esta equação apresenta resultados melhores quando comparados com os preditos por Soave (70), no cálculo dos fatores de compressibilidade do vapor e na determinação do equilíbrio líquido-vapor de hidrocarbonetos puros e suas misturas.

Fuller (20), em 1976, propõe a equação abaixo, com a finalidade de melhor representar o volume da fase líquida:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+cb)} \quad (2.6)$$

Nesta equação, os três parâmetros são todos dependentes da temperatura, do fator acêntrico e do paracora. A aplicação da equação de Fuller, para a predição da pressão de vapor e do fator de compressibilidade do líquido, tem demonstrado, em geral, bons resultados para hidrocarbonetos, gases, água e amônia. Entretanto, o autor não propõe a extensão da aplicação da equação a sistemas multicomponentes.

Em publicação mais recente, Patel e Teja (51) propõem uma nova relação P-V-T com três parâmetros, que são generalizados :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+c(v-b)} \quad (2.7)$$

Esta equação requer para a sua utilização, valores de temperatura e pressão críticas, além de duas constantes adicionais para caracterizar as substâncias apolares e polares. Para as apolares, estas constantes são correlacionados com o fator acêntrico, enquanto para as polares, esta generalização não foi conseguida. Os resultados obtidos com a predição de volumes molares líquidos e com o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários apolares e polares podem ser considerados excelentes.

Até o presente, pouco se tem conseguido quanto a correlacionar dados P-V-T de compostos polares com equações cúbicas. Alguns dos autores já citados (14,18,44,51,71) também empreenderam esforços para correlacionar e prever propriedades termodinâmicas de uma forma generalizada para estes compostos, obtendo pobres resultados.

Mathals (44), mencionado na categoria II, desenvolveu sua equação para substâncias polares, partindo da equação proposta por Graboski e Daubert (25) para substâncias apolares. Com a inclusão de um parâmetro polar empírico, Mathals consegue obter bons resultados na predição do fator de compressibilidade do vapor e no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de misturas. No entanto, não foi possível generalizar este novo parâmetro em termos de propriedades polares características.

Também os trabalhos de Djordjević (18), Chung (14) e Soave (71), mencionados na categoria III, trataram de substâncias polares. Entretanto, também não conseguiram a generalização da dependência de Ω_a e Ω_b com a temperatura. Dentre estes três trabalhos, Soave (71), foi o único a realizar o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de misturas polares, através da utilização de novas regras de mistura, com duas constantes de interação binária, obtendo-se bons resultados apenas em condições de baixa pressão.

Já no trabalho de Patel e Teja (51), embora tenham-se obtido excelentes resultados na predição de propriedades de substâncias polares, não se conseguiu também generalizar as duas constantes adicionais como tinham feito para as substâncias apolares.

Fica pois evidente que o principal problema encontrado para desenvolver correlações aplicáveis a compostos polares reside na generalização dos parâmetros da equação em termos de constantes polares características.

Como constantes características, tem sido proposto o momento dipolar reduzido (80), a constante de Vetere (62) e o fator polar de Stiel (74). Este último parece ser promissor para aplicação em correlações de equilíbrio líquido-vapor, quando se consideram os bons resultados obtidos na representação de dados P-V-T (28,29,74), através de equações independentes para a predição da pressão de vapor e dos volumes das fases líquida e vapor .

CAPÍTULO 3

A nova correlação P-V-T

3.1 - Equação P-V-T de Soave

A modificação da equação P-V-T de Redlich-Kwong proposta por Soave (70) para cálculo de propriedades termodinâmicas de sistemas mono e multicomponentes em equilíbrio líquido-vapor é dada por :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (3.1)$$

onde o parâmetro $a(T)$ é considerado como sendo função da temperatura, enquanto que b é mantido constante.

Estes parâmetros, característicos de cada substância, podem ser relacionados à temperatura e pressão críticas, utilizando as condições de estabilidade termodinâmica no ponto crítico, dadas pelas equações :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T_c} = 0 \quad (3.2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (3.3)$$

Das equações (3.2) e (3.3) e pela equação (3.1) segue então que :

$$a_i(T_{ci}) = a_{ci} = 0,42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (3.4)$$

$$b_{ci} = 0,08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.5)$$

Fora do ponto crítico, Soave propõe que o parâmetro $a_i(T)$ seja definido por :

$$a_i(T) = a_{ci} \alpha_i(T_{ri}, \omega_i) \quad (3.6)$$

onde $\alpha_i(T_{ri}, \omega_i)$ é um coeficiente adimensional, função da temperatura reduzida e do fator acêntrico.

Soave estendeu a aplicabilidade de sua relação P-V-T a sistemas multicomponentes, utilizando regras bastante simples que relacionam os parâmetros $a_m(T, x_i)$ e $b_m(x_i)$ da mistura com os parâmetros dos componentes puros $a_i(T)$ e b_i , como mostram as equações (3.7) e (3.8):

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.7)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (3.8)$$

Na equação (3.7), para $i=j$, tem-se que $a_{ii}=a_i$. Quando $i \neq j$, o coeficiente cruzado a_{ij} é calculado pela expressão da média geométrica de a_i e a_j , multiplicada por um fator de correção " $(1-K_{ij})$ " ou seja :

$$a_{ij} = (a_i \cdot a_j)^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (3.9)$$

O fator K_{ij} é considerado como constante, podendo, em princípio, ser determinado a partir de um único dado experimental de equilíbrio líquido vapor da mistura binária i-j. Em geral, K_{ij} é obtido utilizando-se vários pontos experimentais, quando disponíveis, para garantir um melhor desempenho da correlação.

3.2 - A correlação proposta

3.2.1 - Forma geral

Na equação (3.1) proposta por Soave, o parâmetro b é tomado como constante para cada substância. No entanto, a literatura (14,18,67,73) indica que também este parâmetro deve ser considerado como função da temperatura, tanto para substâncias apolares como polares, afim de garantir a boa representação dos dados experimentais em amplas faixas de temperatura e pressão. Assim, propõe-se que :

$$p = \frac{RT}{v-b(T)} - \frac{a(T)}{v(v+b(T))} \quad (3.10)$$

Seguindo o mesmo procedimento proposto por Silva Jr. (67), a nova correlação adota a forma da equação de Soave, com os parâmetros $a_i(T)$ e $b_i(T)$ dependentes da temperatura e definidos por :

$$a_i(T) = a_{ci} \cdot \alpha_i(T) \quad (3.11)$$

$$b_i(T) = b_{ci} \cdot \beta_i(T) \quad (3.12)$$

sendo a_{ci} e b_{ci} dados pelas equações (3.4) e (3.5).

A equação proposta (3.10) pode ser reescrita em termos do fator de compressibilidade, Z , onde é evidenciado o caráter cúbico da equação :

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (3.13)$$

com

$$A = \frac{a_i P}{R^2 T^2} \quad (3.14)$$

$$B = \frac{b_i P}{RT} \quad (3.15)$$

Para esta forma de equação, existe um método de resolução algébrico direto, dado na referência (55), sendo que a maior das três raízes reais é tomada como o fator de compressibilidade do vapor, enquanto que a menor raiz se identifica com a compressibilidade do líquido.

3.2.2 - Determinação dos coeficientes α_i e β_i para substâncias puras e sua generalização

3.2.2.1 - Cálculo dos coeficientes α_i e β_i no ponto crítico

A equação proposta por Soave (70), quando aplicada

no ponto crítico, apresenta um valor constante do fator de compressibilidade para todas as substâncias. Deste modo, para permitir a predição da compressibilidade crítica, as condições de estabilidade termodinâmica necessariamente terão de serem relaxadas no cálculo de α_{ci} e β_{ci} , procedimento este já utilizado no desenvolvimento de outras correlações (20,51,67) com excelentes resultados.

Para a determinação dos valores de α_{ci} e β_{ci} são necessárias duas relações envolvendo estas variáveis. Uma destas relações é a própria equação proposta, na forma Z, aplicada no ponto crítico, enquanto que a outra é dada pela condição da existência neste ponto, de três raízes reais e iguais da relação P-V-T, condição esta que pode ser expressa algebricamente, pela seguinte equação (55) :

$$4(A-B-B^2)^3 - (A-B-B^2)^2 - 18AB(A-B-B^2) + 27A^2B^2 - 4AB = 0 \quad (3.16)$$

Resolvendo-se pelo método de Newton-Raphson (55) o sistema de equações dado por (3.13) e (3.16), foram calculados os valores de α_{ci} e β_{ci} de 33 substâncias puras apolares e polares, apresentados nas Tabelas I e II. Os dados experimentais de Z_c do A.P.I (3) são preferencialmente utilizados neste trabalho consistentemente com a escolha de Silva Jr. (67). Na falta de dados de Z_c na referência (3), utilizam-se os de Reid, Prausnitz e Sherwood (62).

Afim de garantir uma melhor aplicabilidade da correlação, é desejável o emprego do maior número possível de substâncias de interesse industrial, na determinação de seus

TABELA I

COEFICIENTES α_c E β_c PARA SUBSTÂNCIAS AFOLARES

SUBSTÂNCIA	ZC	W	α_c	β_c
1 . ARGÔNIO	0,2921	-0,0040	0,9953	0,9927
2 . HIDROGÊNIO	0,3036	0,0000	0,9976	0,9963
3 . METANO	0,2882	0,0115	0,9943	0,9912
4 . NITROGÊNIO	0,2913	0,0450	0,9951	0,9924
5 . ETANO	0,2842	0,0908	0,9932	0,9896
6 . MONÓXIDO DE CARBONO	0,2942	0,0930	0,9958	0,9935
7 . GÁS SULFÍDRICO	0,2830	0,1000	0,9929	0,9890
8 . PROPANO	0,2803	0,1454	0,9921	0,9878
9 . ISOBUTANO	0,2823	0,1756	0,9927	0,9887
10 . ACETILENO	0,2713	0,1841	0,9892	0,9830
11 . 1-BUTENO	0,2764	0,1874	0,9909	0,9858
12 . N-BUTANO	0,2735	0,1928	0,9900	0,9843
13 . BENZENO	0,2713	0,2100	0,9892	0,9830
14 . CICLOHEXANO	0,2726	0,2144	0,9897	0,9838
15 . DIÓXIDO DE CARBONO	0,2756	0,2310	0,9907	0,9853
16 . DIÓXIDO DE ENXOFRE	0,2697	0,2468	0,9886	0,9821
17 . N-HEXANO	0,2642	0,2957	0,9866	0,9787
18 . O-XILENO	0,2629	0,3136	0,9860	0,9778
19 . N-HEPTANO	0,2632	0,3506	0,9861	0,9780
20 . N-OCTANO	0,2586	0,3978	0,9842	0,9749
21 . N-NONANO	0,2535	0,4437	0,9820	0,9711
22 . N-DECANO	0,2461	0,4902	0,9784	0,9650
23 . N-UNDECANO	0,2440	0,5349	0,9772	0,9632
24 . N-DODECANO	0,2366	0,5622	0,9732	0,9563

TABELA II

COEFICIENTES α_c E β_c PARA SUBSTÂNCIAS POLARES

SUBSTÂNCIA	ZC	W	X	α_c	β_c
1 . SULFETO DE CARBONILA	0,2723	0,0990	-0,00230	0,9897	0,9836
2 . ÁCIDO CLORÍDRICO	0,2633	0,1200	0,00003	0,9862	0,9781
3 . AMÔNIA	0,2424	0,2500	0,01640	0,9764	0,9618
4 . ACETONA	0,2405	0,3090	0,01300	0,9754	0,9600
5 . ÁGUA	0,2338	0,3480	0,03140	0,9716	0,9535
6 . TRIÓXIDO DE ENXOFRE	0,2555	0,4100	-0,21710	0,9829	0,9726
7 . METANOL	0,2228	0,5590	0,02800	0,9647	0,9416
8 . N-PROPANOL	0,2547	0,6240	-0,04180	0,9825	0,9720
9 . ETANOL	0,2405	0,6350	0,00124	0,9796	0,9671

parâmetros. No entanto o reduzido número de substâncias polares empregado, reflete a falta de dados experimentais confiáveis.

Nas Figuras 1 e 2 são apresentados os valores de α_{ci} e β_{ci} em função do fator acêntrico de compostos apolares.

Pode-se verificar através destas figuras, que existe uma relação entre os coeficientes α_{ci} , β_{ci} e o fator acêntrico. No entanto, para substâncias polares, tal relação inexiste, sendo necessária a introdução de um novo parâmetro adicional que ajude a caracterizar estas substâncias.

Stiel (74), sugere que este novo parâmetro polar se ja definido por :

$$\chi = \log \left[\frac{p_{sat}}{P_c} \right]_{T_r=0,6} + 1,70\omega + 1,552 \quad (3.17)$$

que pode ser facilmente calculado a partir de valores de fator acêntrico e de dados de pressão de vapor tabelados ou através de equações de predição.

Na determinação do parâmetro χ , a pressão de vapor é calculada através da equação de Antoine, com seus coeficientes obtidos da referência (62). Os valores das constantes críticas, bem como do fator acêntrico mais uma vez são aqueles adotados pelo A.P.I. (3). Somente quando estes dados não estiverem disponíveis nesta referência, adotam-se como anteriormente, os da referência (62).

As equações generalizadas para o cálculo dos coeficientes α_{ci} e β_{ci} , obtidas pelo método dos mínimos quadrados são :

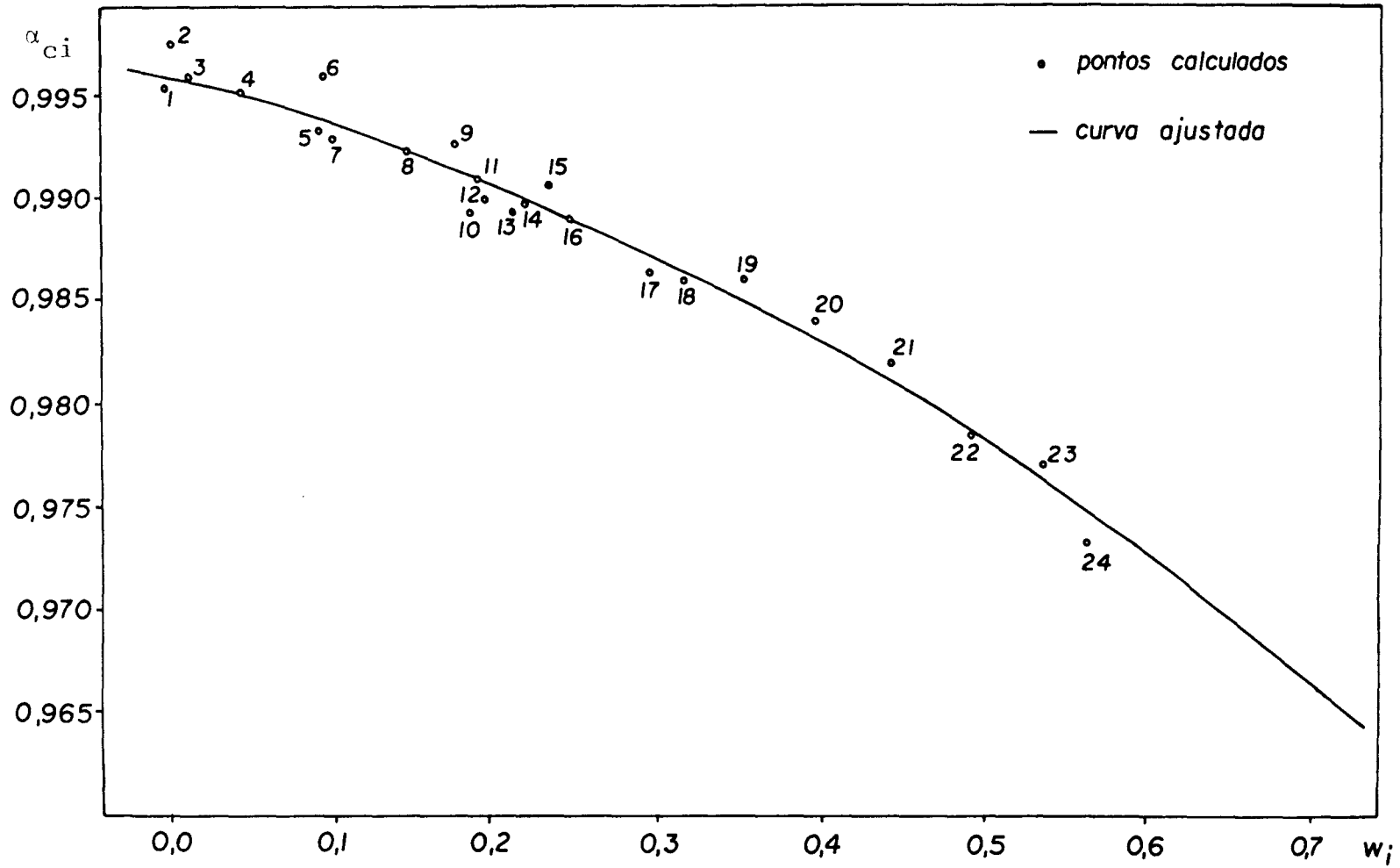


Figura 1

Relação entre α_{ci} com w_i - apolar

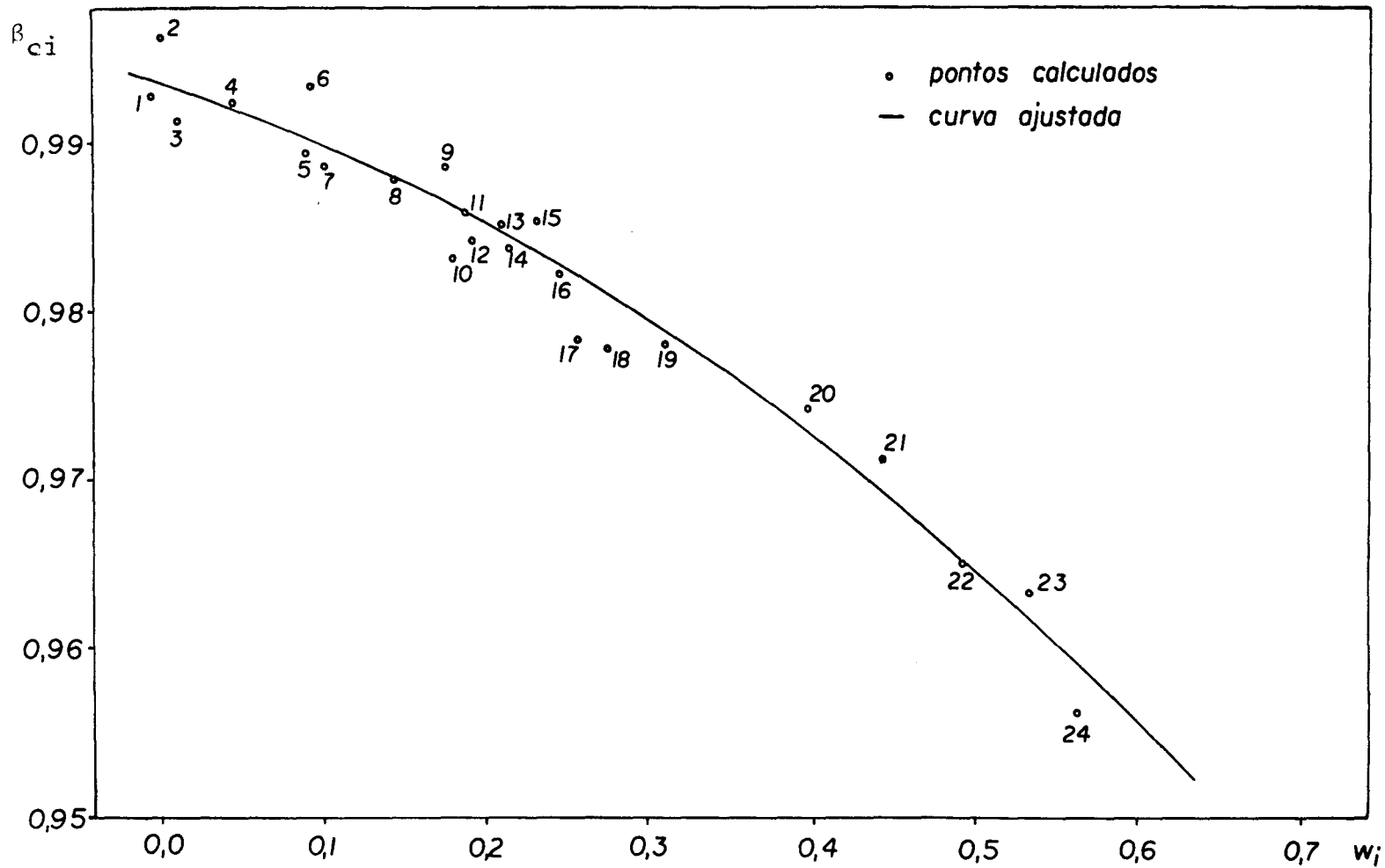


Figura 2

Relação entre β_{ci} com w_i - apolar

- para substâncias apolares :

$$\alpha_{ci}(\omega_i) = 0,99580 - 0,019866\omega_i - 0,030812\omega_i^2 \quad (3.18)$$

$$\beta_{ci}(\omega_i) = 0,99349 - 0,030072\omega_i - 0,055012\omega_i^2 \quad (3.19)$$

- para substâncias polares :

$$\alpha_{ci}(\omega_i, \chi_i) = \alpha'_c(\omega_i) + \alpha''_c(\chi_i) \quad (3.20)$$

$$\alpha'_c(\omega_i) = 0,99340 - 0,045324\omega_i - 0,10222\omega_i^2 + 0,21789\omega_i^3 \quad (3.21)$$

$$\alpha''_c(\chi_i) = 3,5233 \cdot 10^{-4} - 0,15144\chi_i - 1,5482\chi_i^2 - 4,8819\chi_i^3 \quad (3.22)$$

$$\beta_{ci}(\omega_i, \chi_i) = \beta'_c(\omega_i) + \beta''_c(\chi_i) \quad (3.23)$$

$$\beta'_c(\omega_i) = 0,98907 - 0,06227\omega_i - 0,21625\omega_i^2 + 0,40656\omega_i^3 \quad (3.24)$$

$$\beta''_c(\chi_i) = 6,0230 \cdot 10^{-4} - 0,25754\chi_i - 2,6449\chi_i^2 - 8,3590\chi_i^3 \quad (3.25)$$

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os valores calculados de α_{ci} e β_{ci} e os preditos ($\alpha'_c + \alpha''_c$ e $\beta'_c + \beta''_c$) para substâncias puras. Pelas Figuras, pode-se verificar a validade da utilização do parâmetro polar χ_i na generalização de α_{ci} e β_{ci} , em razão dos bons resultados obtidos.

As Tabelas III e IV mostram o desempenho da predição do fator de compressibilidade crítico através destas correlações. Foram testadas 45 substâncias apolares e 11 polares, obtendo-se respectivamente, erros relativos médios de

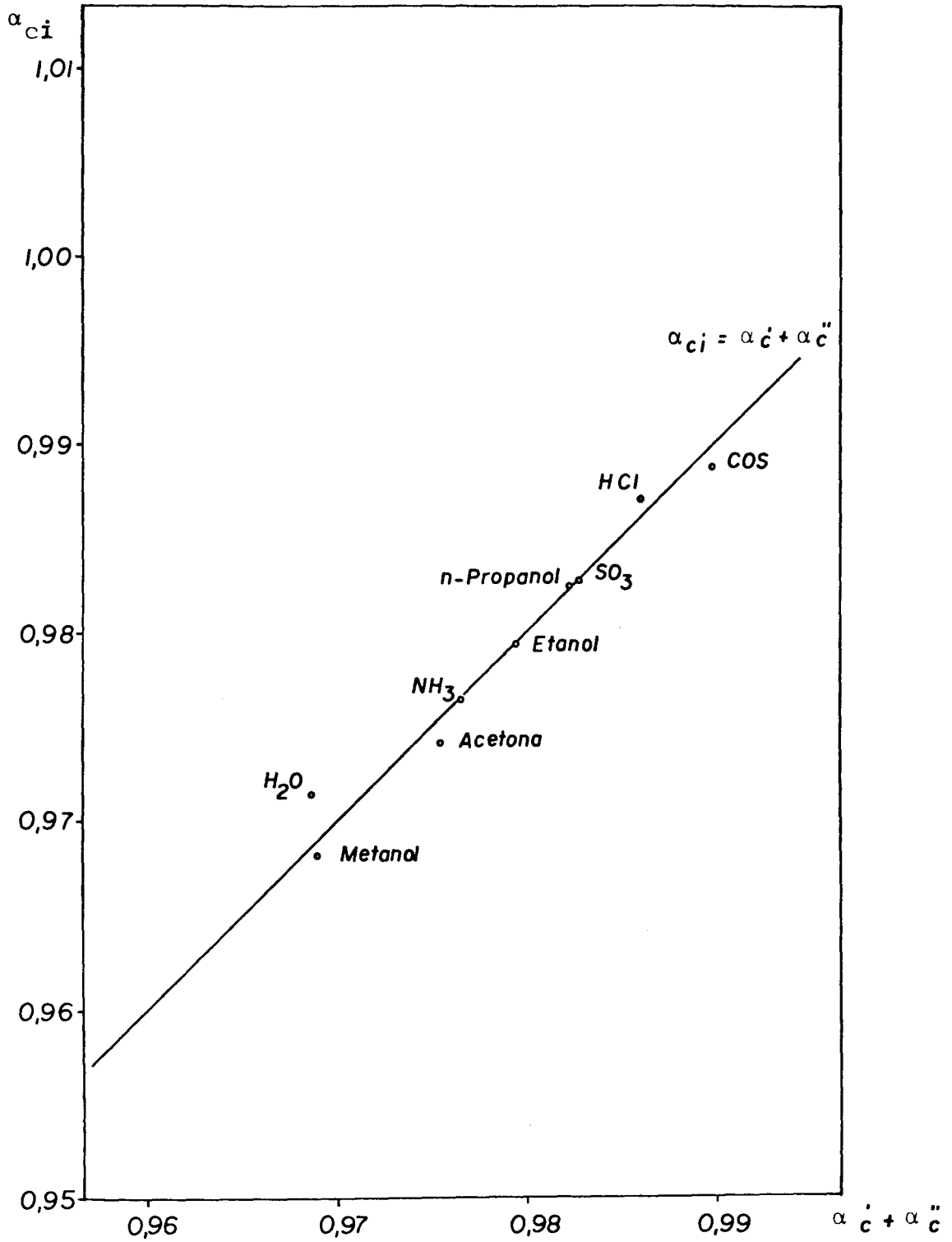


Figura 3

Validade da generalização de α_{ci}

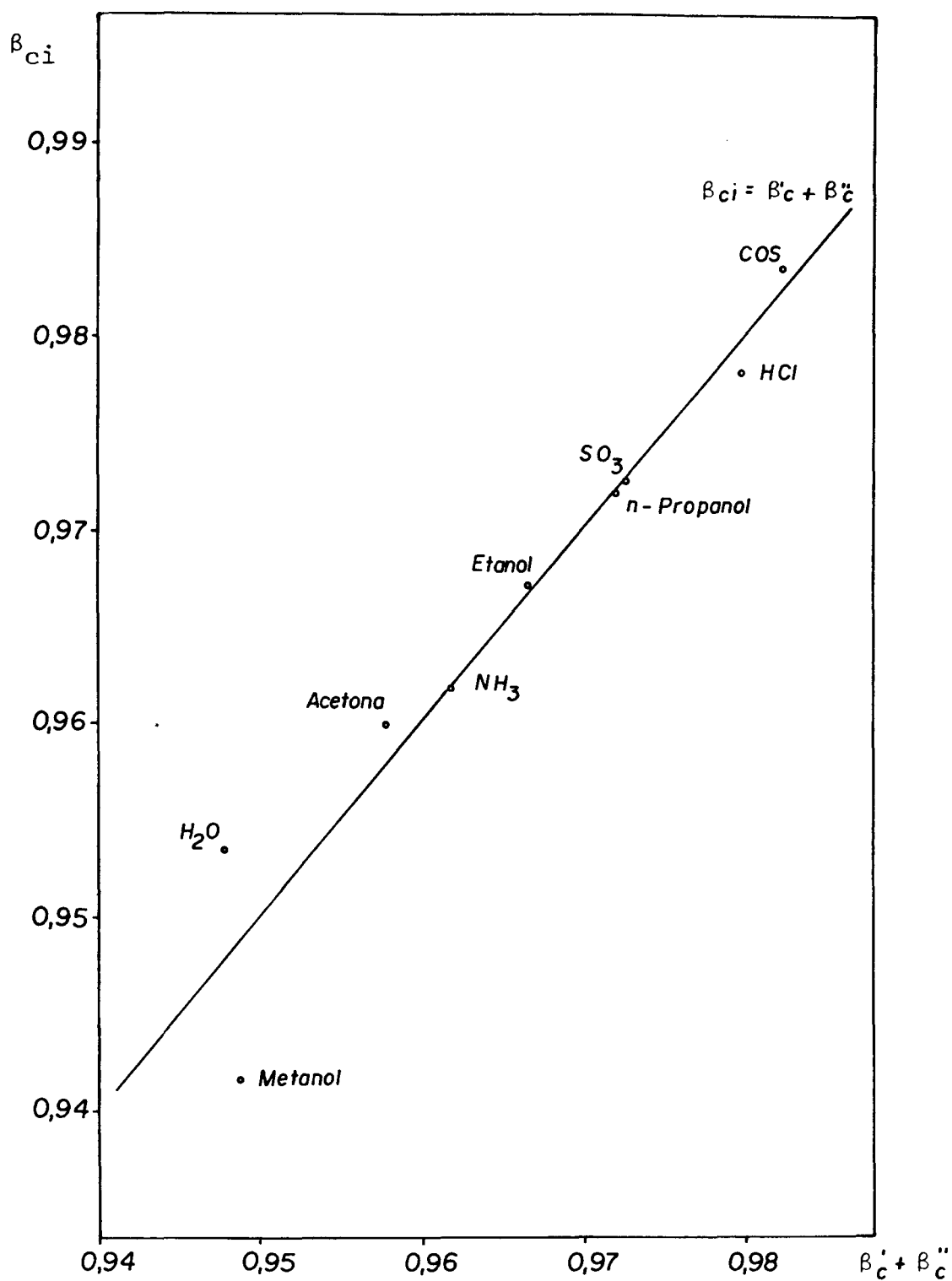


Figura 4

Validade da generalizaçãõ de β_{ci}

TABELA III

COMPARAÇÃO DOS FATORES DE COMPRESSIBILIDADE CRÍTICOS
SUBSTÂNCIAS APOLARES

SUBSTÂNCIA	W	ZC(EXP.)	ZC(CAL.)	ERRO(%)
1 . ARGÔNIO	-0,0040	0,2921	0,2937	0,55
2 . HIDROGÊNIO	0,0000	0,3036	0,2934	-3,36
3 . METANO	0,0115	0,2882	0,2926	1,53
4 . NITROGÊNIO	0,0450	0,2913	0,2900	-0,45
5 . ETILENO	0,0850	0,2766	0,2865	3,58
6 . ETANO	0,0908	0,2842	0,2861	0,67
7 . MONÓXIDO DE CARBONO	0,0930	0,2942	0,2897	-1,53
8 . GÁS SULFÍDRICO	0,1000	0,2830	0,2852	0,78
9 . CICLOPROPANO	0,1279	0,2837	0,2826	-0,39
10 . PROPANO	0,1454	0,2803	0,2809	0,21
11 . PROPILENO	0,1477	0,2753	0,2807	1,96
12 . METILMERCAPTANO	0,1550	0,2680	0,2800	4,48
13 . CLORETO DE METILA	0,1560	0,2758	0,2799	1,49
14 . ÓXIDO DE NITROGÊNIO	0,1600	0,2741	0,2795	1,97
15 . ISOBUTANO	0,1756	0,2823	0,2779	-1,84
16 . ACETILENO	0,1841	0,2713	0,2771	2,14
17 . 1-BUTENO	0,1874	0,2764	0,2768	0,14
18 . SULFETO DE METILA	0,1900	0,2656	0,2765	4,10
19 . ETILMERCAPTANO	0,1900	0,2742	0,2765	0,84
20 . ÉTER METÍLICO	0,1920	0,2874	0,2763	-3,86
21 . N-BUTANO	0,1928	0,2735	0,2762	0,99
22 . FOSFOGÊNIO	0,2040	0,2850	0,2751	-3,47
23 . BENZENO	0,2100	0,2713	0,2745	1,18

(CONT.)

TABELA III (CONT.)

COMPARAÇÃO DOS FATORES DE COMPRESSIBILIDADE CRÍTICOS
SUBSTÂNCIAS APOLARES

SUBSTÂNCIA	W	ZC(EXP.)	ZC(CAL.)	ERRO(%)
24. CICLOHEXANO	0,2144	0,2726	0,2741	0,55
25. DIÓXIDO DE CARBONO	0,2310	0,2756	0,2724	-1,16
26. METIL ETIL ÉTER	0,2360	0,2670	0,2719	1,84
27. DIÓXIDO DE ENXOFRE	0,2460	0,2697	0,2709	0,44
28. N-PENTANO	0,2510	0,2623	0,2704	3,09
29. FORMIATO DE METILA	0,2520	0,2550	0,2703	6,00
30. ÉTER ETILICO	0,2810	0,2625	0,2674	1,87
31. FORMIATO DE ETILA	0,2830	0,2566	0,2872	4,13
32. N-HEXANO	0,2957	0,2642	0,2659	0,64
33. DIETILAMINA	0,2990	0,2703	0,2656	-1,74
34. SULFETO DE ETILA	0,3000	0,2718	0,2655	-2,32
35. O-XILENO	0,3136	0,2629	0,2641	0,46
36. FORMIATO DE PROPILA	0,3150	0,2586	0,2640	2,09
37. N-HEPTANO	0,3506	0,2632	0,2604	-1,06
38. PROPIONATO DE METILA	0,3520	0,2550	0,2602	1,72
39. ACETATO DE ETILA	0,3630	0,2520	0,2592	2,86
40. BUTIRATO DE METILA	0,3820	0,2564	0,2573	0,35
41. N-OCTANO	0,3978	0,2586	0,2557	-1,12
42. N-NONANO	0,4437	0,2535	0,2512	-0,91
43. N-DECANO	0,4902	0,2461	0,2466	0,20
44. N-UNDECANO	0,5349	0,2440	0,2423	-0,70
45. N-DODECANO	0,5622	0,2366	0,2396	1,27

ERRO MÉDIO: 1,73

TABELA IV
 COMPARAÇÃO DOS FATORES DE COMPRESSIBILIDADE CRÍTICOS
 SUBSTÂNCIAS POLARES

SUBSTÂNCIA	W	X	ZC(EXP.)	ZC(CAL.)	ERRO(%)
1 . SULFETO DE CARBONILA	0,0090	-0,00230	0,2723	0,2701	-0,81
2 . ÁCIDO CLORÍDRICO	0,1200	0,00003	0,2633	0,2660	1,03
3 . AMÔNIA	0,2500	0,01640	0,2424	0,2427	0,12
4 . ACETONA	0,3090	0,01300	0,2405	0,2383	-0,91
5 . ÁGUA	0,3480	0,03140	0,2338	0,2286	-2,22
6 . TRIÓXIDO DE ENXOFRE	0,4100	-0,21710	0,2555	0,2555	0,00
7 . METANOL	0,5590	0,02800	0,2228	0,2290	2,78
8 . N-BUTANOL	0,5900	-0,07000	0,2583	0,2505	-3,02
9 . N-PROPANOL	0,6240	-0,04180	0,2547	0,2549	0,08
10 . ETANOL	0,6350	0,00124	0,2485	0,2480	-0,20
11 . ISOPROPANOL	0,6630	-0,04300	0,2478	0,2659	7,30

ERRO MÉDIO : 1,68

1,73 e 1,68%. Convém ressaltar, que nem todas estas substâncias foram utilizadas no desenvolvimento das correlações.

3.2.2.2 - Cálculo dos coeficientes α_i e β_i na região de equilíbrio líquido-vapor.

Na determinação dos coeficientes α_i e β_i em função da temperatura, diversas propriedades termodinâmicas, tais como pressão de vapor, volumes do líquido e do vapor saturados e o critério de igualdade de fugacidades podem ser utilizadas. Devido a esta flexibilidade de escolha, coeficientes distintos de α_i e β_i são encontrados, resultando em diferentes valores calculados para uma determinada propriedade termodinâmica. Vários trabalhos, com as mais diversas combinações, tem sido publicados (20,67,70,73).

Seguindo ainda o mesmo procedimento proposto por Silva Jr. (67), neste trabalho foram utilizados dados de pressão de vapor e de volume molar do líquido saturado, além do critério de igualdade de fugacidades, de 23 substâncias apolares e 9 polares as quais estão listadas nas Tabelas V e VI respectivamente.

Para uma substância pura, ao longo da curva de saturação, a igualdade de fugacidades em ambas as fases deve ser observada. Assim :

$$f_i^V = f_i^L \quad (3.26)$$

O coeficiente de fugacidade de uma substância pura

TABELA V

SUBSTÂNCIAS APOLARES UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DA
DEPENDÊNCIA DE α E β COM A TEMPERATURA

SUBSTÂNCIA	TC(K)	PC(ATM)	W
1 . ARGÔNIO	150,71	48,01	-0,0040
2 . METANO	190,58	45,44	0,0115
3 . NITROGÊNIO	126,26	33,55	0,0450
4 . ETILENO	282,36	49,66	0,0856
5 . ETANO	305,42	48,16	0,0908
6 . MONÓXIDO DE CARBONO	132,93	34,53	0,0930
7 . GÁS SULFÍDRICO	373,54	88,87	0,1000
8 . CICLOPROPANO	397,81	54,23	0,1279
9 . PROPANO	369,82	41,94	0,1454
10 . PROPILENO	364,76	45,52	0,1477
11 . ISOBUTANO	408,14	36,00	0,1756
12 . ACETILENO	308,32	60,59	0,1841
13 . BENZENO	562,16	48,34	0,2100
14 . CICLOHEXANO	553,54	40,22	0,2144
15 . PROPINO	402,39	55,54	0,2180
16 . DIÓXIDO DE CARBONO	304,21	72,85	0,2310
17 . DIÓXIDO DE ENXOFRE	430,65	77,91	0,2460
18 . N-PENTANO	469,65	33,25	0,2510
19 . N-HEXANO	507,43	29,73	0,2957
20 . ISOOCTANO	543,96	25,34	0,3033
21 . N-HEPTANO	540,26	27,00	0,3506
22 . N-NONANO	594,64	22,59	0,4437
23 . N-DECANO	617,65	20,69	0,4902

TABELA VI

SUBSTÂNCIAS POLARES UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DA
DEPENDÊNCIA DE α E β COM A TEMPERATURA

SUBSTÂNCIA	TC(K)	PC(ATM)	W	X
1 . SULFETO DE CARBONILA	374,98	58,00	0,0990	-0,00230
2 . ÁCIDO CLORÍDRICO	324,54	81,52	0,1200	0,00003
3 . AMÔNIA	405,54	111,32	0,2500	0,01640
4 . ACETONA	509,65	46,41	0,3090	0,01300
5 . ÁGUA	647,37	218,29	0,3480	0,03140
6 . TRIÓXIDO DE ENXOFRE	490,98	81,00	0,4100	-0,21710
7 . METANOL	512,58	79,89	0,5590	0,02800
8 . N-PROPANOL	536,71	51,02	0,6240	-0,04180
9 . ETANOL	516,26	62,96	0,6350	0,00124

pode ser determinado através da seguinte relação (56):

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right) = \ln \phi = \int_v^{\infty} (Z-1) \frac{dv}{v} + (Z-1) - \ln Z \quad (3.27)$$

Aplicando a equação (3.13) em (3.27), obtem-se :

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right) = Z-1 - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) \quad (3.28)$$

sendo que os valores de A e B são os mesmos para ambas as fases.

Da equação (3.26), vem que :

$$\ln f_i^V - \ln f_i^L = 0 \quad (3.29)$$

Substituindo (3.28) para cada uma das fases, na equação acima, tem-se :

$$Z^V - Z^L - \ln \left(\frac{Z^V - B}{Z^L - B} \right) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z^L (Z^V + B)}{Z^V (Z^L + B)} \right) = 0 \quad (3.30)$$

onde Z^V e Z^L são respectivamente, os fatores de compressibilidade do vapor e do líquido, raízes da equação (3.13), para uma determinada temperatura e pressão.

A partir dos dados de temperatura, pressão e volume molar do líquido saturado, pode-se calcular o fator de compressibilidade Z_{exp}^L , o qual aplicado na equação proposta na forma Z, resulta em :

$$Z_{exp}^L{}^3 - Z_{exp}^L{}^2 + Z_{exp}^L (A-B-B^2) - AB = 0 \quad (3.31)$$

Afim de se determinar os valores de A e B e a partir destes, os coeficientes α_i e β_i para cada temperatura, utiliza-se o algoritmo apresentado na Figura 5, na forma de um diagrama de blocos. A metodologia para a resolução do sistema de equações dado por (3.30) e (3.31), utiliza o método desenvolvido por Powell (40), sendo os resultados mostrados nas Figuras 6 e 7 para substâncias apolares, e 8 e 9 para as polares, onde $\alpha_i^{1/2}$ e $\beta_i^{1/2}$ são apresentados nos gráficos em função de $T_{ri}^{1/2}$.

Verifica-se através destas figuras que existe uma tendência bem característica da variação de $\alpha_i^{1/2}$ e $\beta_i^{1/2}$ com $T_{ri}^{1/2}$ tanto para substâncias apolares como polares. Pode-se notar também que há duas regiões distintas em todas as curvas obtidas, que exigem um equacionamento matemático independente, para a representação da relação dos coeficientes α_i e β_i com a temperatura. Assim, as equações propostas são as seguintes:

- para $T_{ri} \leq 0,99$

$$\alpha_i^{1/2} = c_1 + c_2 T_{ri}^{1/2} \quad (3.32)$$

$$\beta_i^{1/2} = d_1 + d_2 T_{ri}^{1/2} + d_3 T_{ri} \quad (3.33)$$

- para $T_{ri} > 0,99$

$$\alpha_i = \alpha_{ci} \exp \left[e_1 (T_{ri}^{1/2} - 1) \right] \quad (3.34)$$

$$\beta_i = \beta_{ci} \exp \left[e_2 (T_{ri}^{1/2} - 1) \right] \quad (3.35)$$

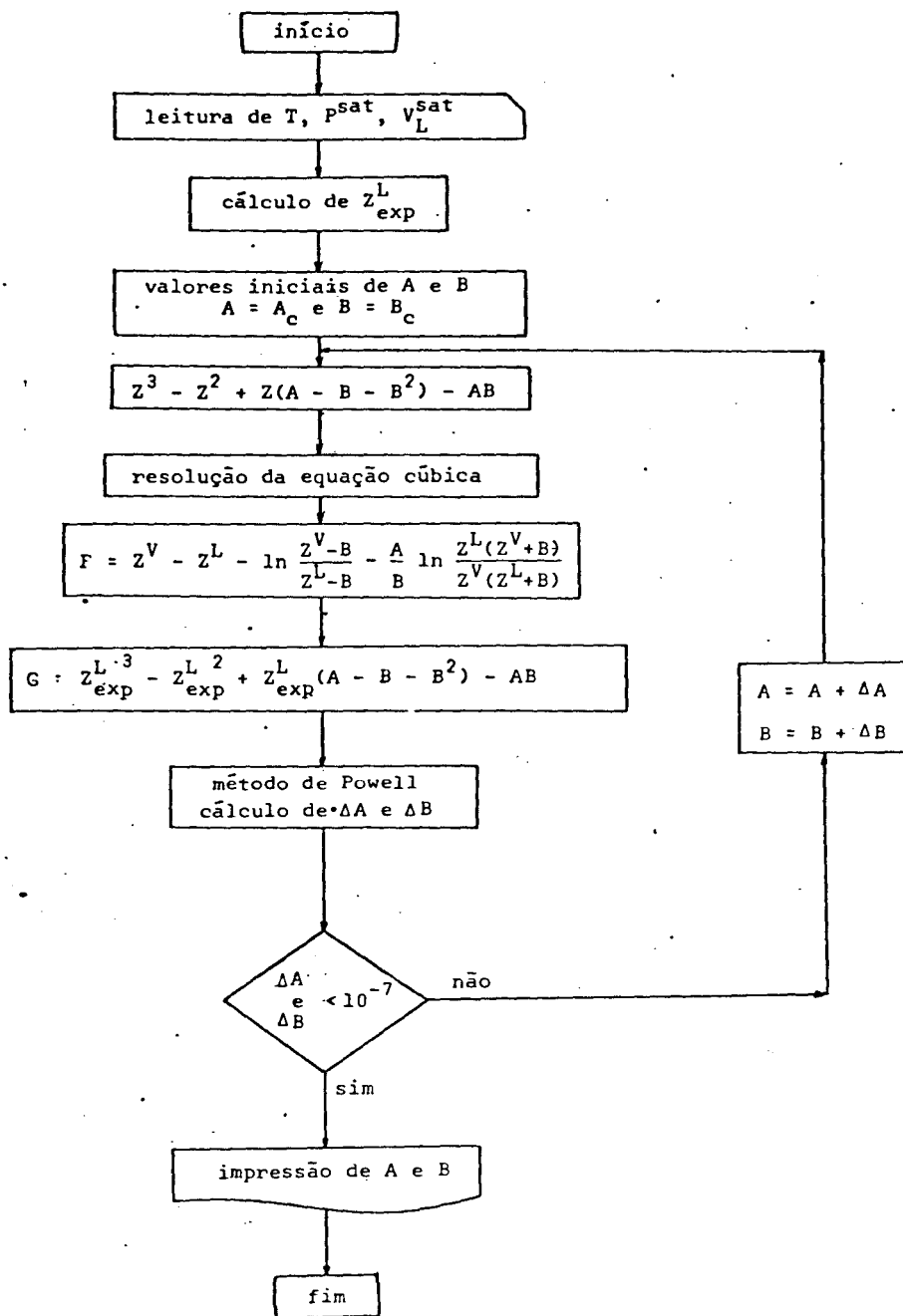


Figura 5

Diagrama de blocos para o cálculo dos parâmetros A e B

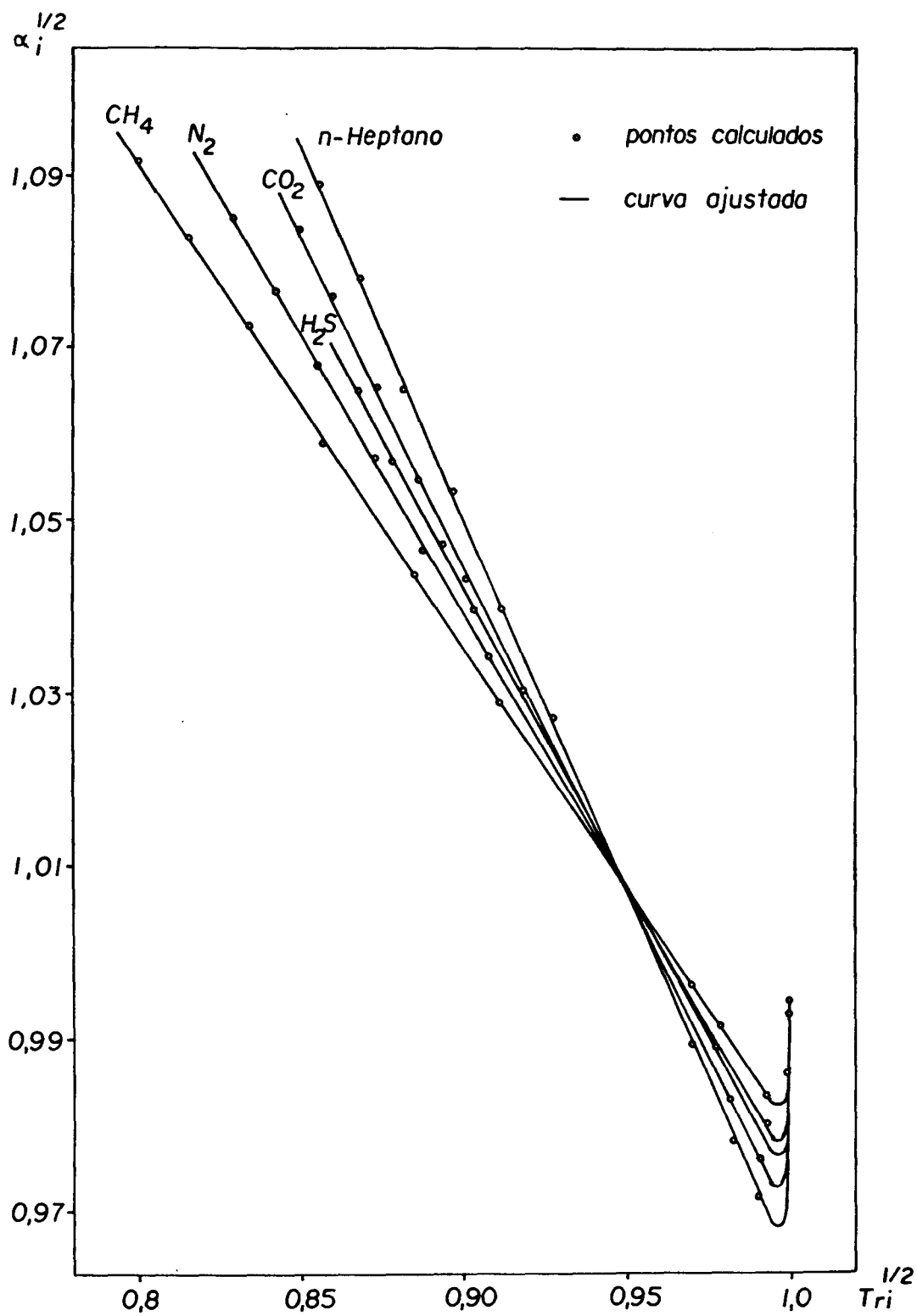


Figura 6

Dependência de $\alpha_i^{1/2}$ com $T_{ri}^{1/2}$ de substâncias apolares

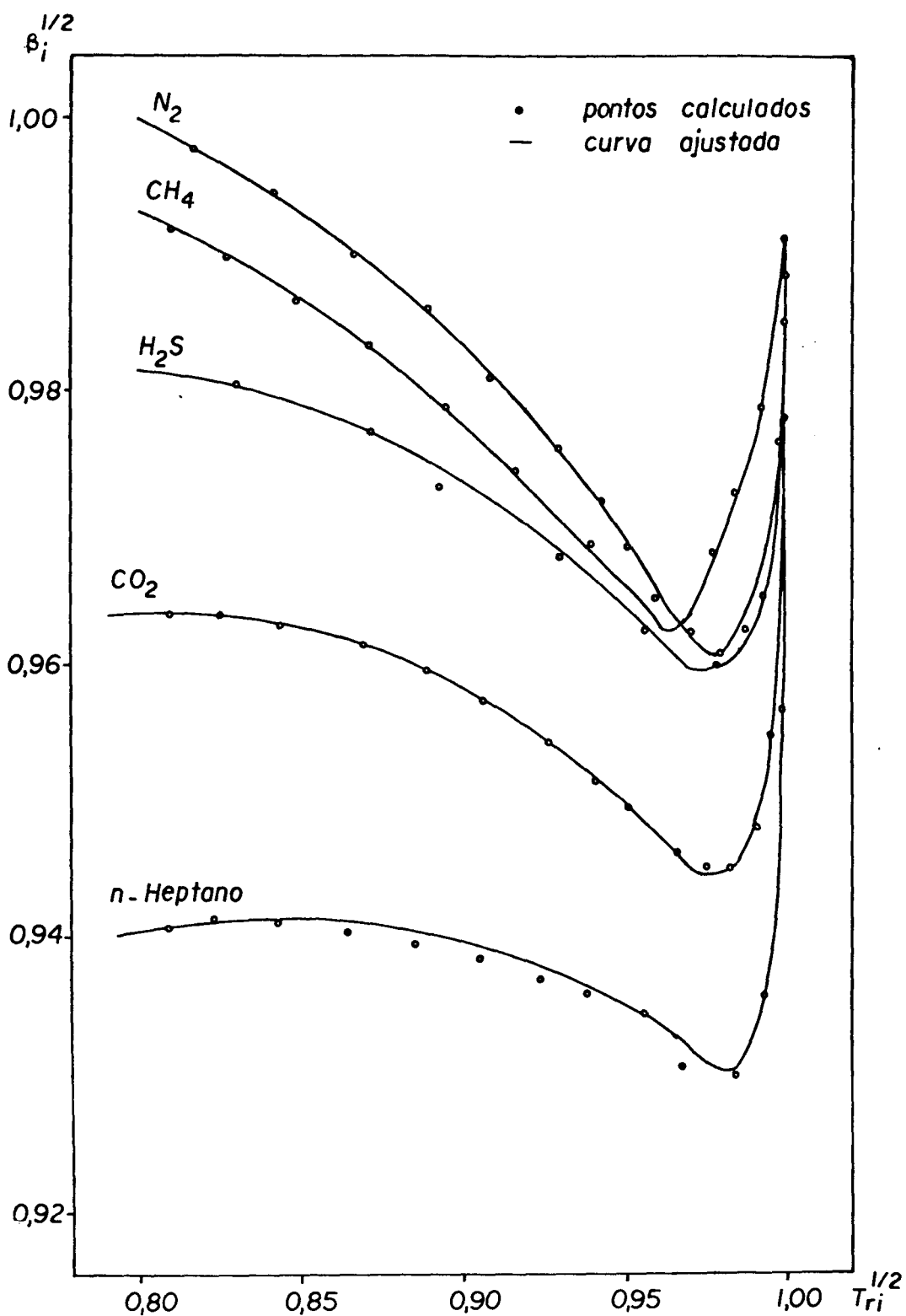


Figura 7

Dependência de $\beta_i^{1/2}$ com $T_{ri}^{1/2}$ de substâncias apolares

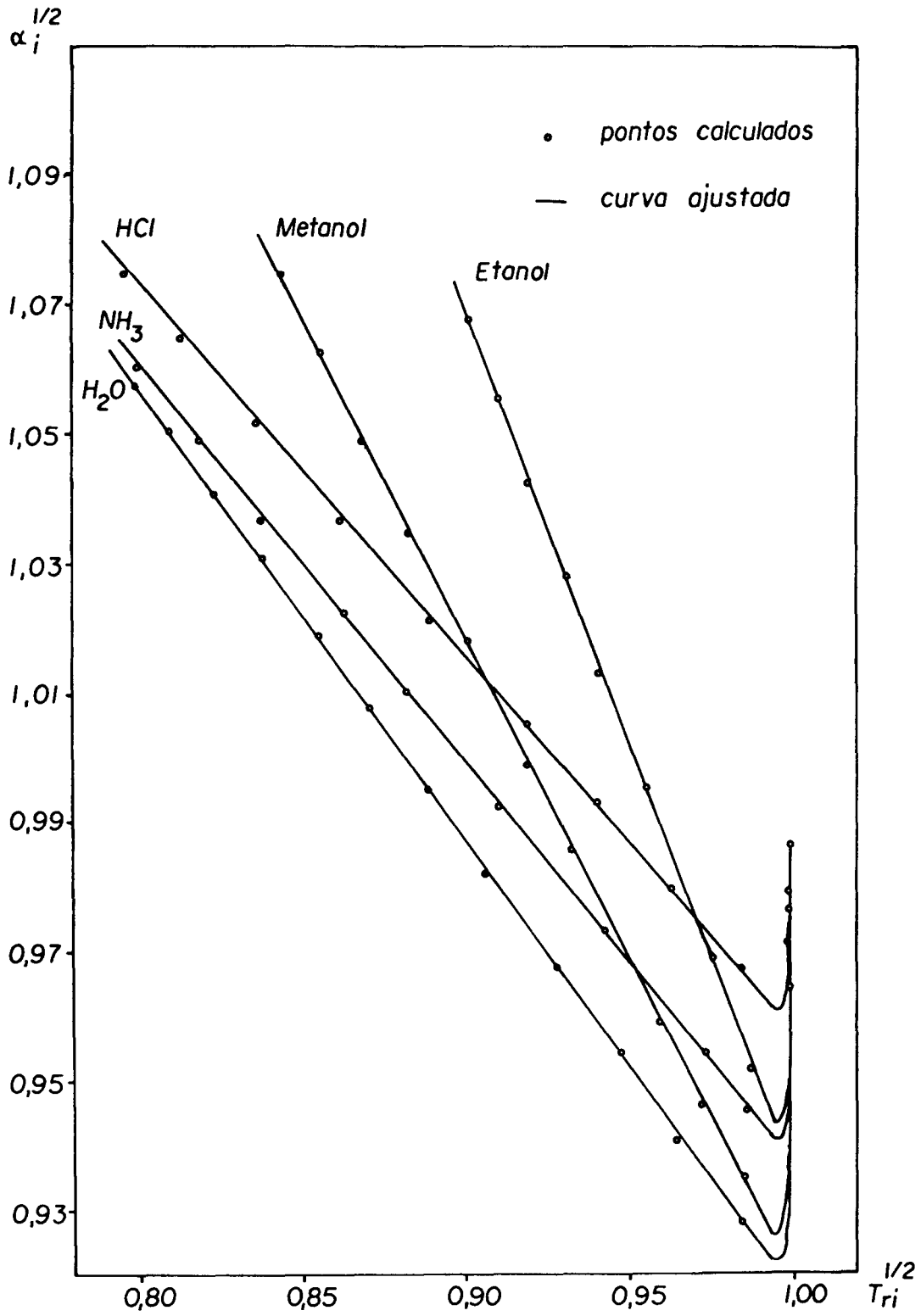


Figura 8

Dependência de $\alpha_j^{1/2}$ com $T_{ri}^{1/2}$ de substâncias polares

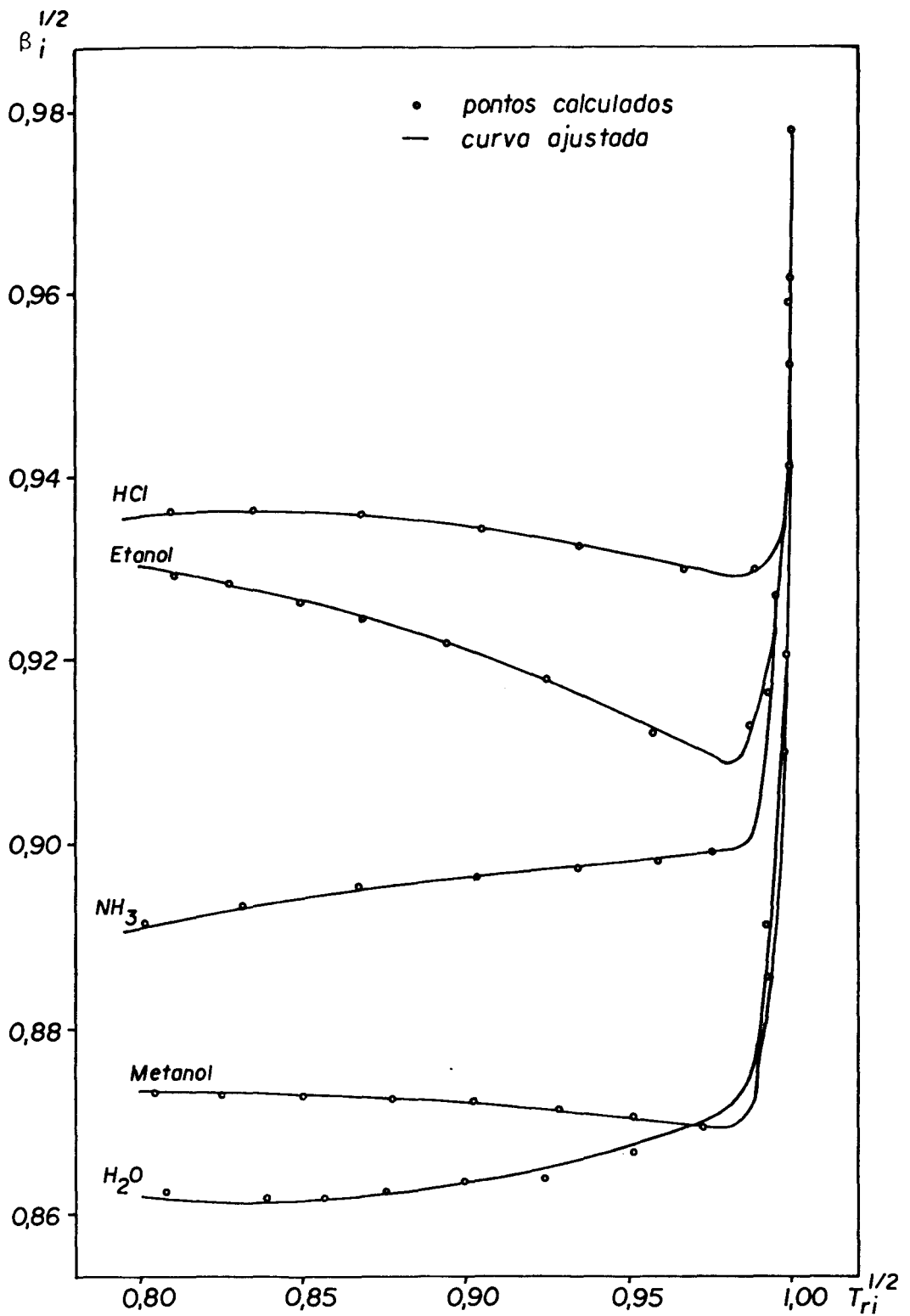


Figura 9

Dependência de $\beta_i^{1/2}$ com $T_{ri}^{1/2}$ de substâncias polares

Para a determinação dos coeficientes das equações (3.32) a (3.35) utiliza-se o método dos mínimos quadrados, onde os erros relativos médios para este ajuste foram da ordem de 0,5%.

Pelas Figuras 6 e 8, pode-se notar que a dependência de $\alpha_i^{1/2}$ com $T_{ri}^{1/2}$ é similar para as duas classes de substâncias. No entanto, verifica-se para substâncias apolares, a existência de uma relação entre o coeficiente linear das retas obtidas com o fator acêntrico. Este comportamento característico não é observado para as polares, além de existir um maior espalhamento das curvas obtidas para esta classe de substâncias.

Analisando a dependência de $\beta_i^{1/2}$ com $T_{ri}^{1/2}$, observa-se pela Figura 7, a existência de um comportamento uniforme para as substâncias apolares, uma vez que, todas as curvas obtidas tem concavidade negativa e são decrescentes até proximidade 0,96 de $T_r^{1/2}$. De acordo com a Figura 9, para as substâncias polares, esta uniformidade de comportamento não é observada, pois além de haver mudanças de concavidade nas curvas obtidas, algumas destas curvas são crescentes.

Assim, fica claro a necessidade de separação dos métodos de generalização para as duas classes de substâncias, do mesmo modo como foi feito para os coeficientes α_{ci} e β_{ci} . Para a generalização dos coeficientes das equações (3.32) a (3.35) com o fator acêntrico e com o parâmetro polar χ , foi novamente empregado o método dos mínimos quadrados.

As equações generalizadas dos coeficientes α_i e

β_i em função da temperatura reduzida, fator acêntrico e do parâmetro χ são apresentadas nas Tabelas VII e VIII.

3.3 - Extensão para misturas

A extensão da correlação P-V-T proposta para sistemas multicomponentes é obtida através de equações empíricas que relacionam os parâmetros $a_m(T, x_i)$ e $b_m(T, x_i)$ da mistura com os parâmetros $a_i(T)$ e $b_i(T)$ dos componentes puros.

Vários autores (31,57,67,71,82) tem sugerido numerosas regras para a determinação dos parâmetros a_m e b_m da mistura, mas sempre enfatizando a necessidade da utilização de fatores de correção no cálculo dos coeficientes cruzados, para garantir um melhor desempenho das correlações propostas.

Soave, em seu trabalho mais recente (71), utilizou as seguintes regras de mistura :

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.36)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3.37)$$

com excelentes resultados, tanto para substâncias apolares como polares.

Nas equações acima, para $i=j$, tem-se que $a_{ii} = a_i$ e $b_{ii} = b_i$. Para $i \neq j$, os coeficientes cruzados a_{ij} e b_{ij} são dados por :

$$a_{ij} = (1 - C_{ij}) \frac{a_i + a_j}{2} \quad (3.38)$$

TABELA VIIA CORRELAÇÃO PROPOSTAEQUAÇÕES GENERALIZADAS PARA SUBSTÂNCIAS APOLARES

$$\alpha_i^{0,5}(T_r, \omega) = c_1(\omega) \left[1 + c_2(\omega) T_r^{0,5} \right] \quad T_r \leq 0,99$$

$$\alpha_i(T_r, \omega) = \alpha_{ci}(\omega) \exp \left[e_1(\omega) (T_r^{0,5} - 1) \right] \quad T_r > 0,99$$

$$\beta_i^{0,5}(T_r, \omega) = d_1(\omega) + d_2(\omega) T_r^{0,5} + d_3(\omega) T_r \quad T_r \leq 0,94$$

$$\beta_i^{0,5}(T_r, \omega) = \beta_i^{0,5}(0,94, \omega) \quad 0,94 < T_r \leq 0,99$$

$$\beta_i(T_r, \omega) = \beta_{ci}(\omega) \exp \left[e_2(\omega) (T_r^{0,5} - 1) \right] \quad T_r > 0,99$$

$$c_1(\omega) = 1,5545 + 1,1785 \omega - 0,78789 \omega^2$$

$$c_2(\omega) = 0,37178 - 0,48040 \omega + 0,41016 \omega^2$$

$$\alpha_{ci}(\omega) = 0,99580 - 0,019866 \omega - 0,030812 \omega^2$$

$$e_1(\omega) = 7,4800 + 10,230 \omega$$

$$d_1(\omega) = 0,60859 - 0,88368 \omega$$

$$d_2(\omega) = 1,0463 + 1,3310 \omega$$

(cont.)

TABELA VII (cont.)A CORRELAÇÃO PROPOSTAEQUAÇÕES GENERALIZADAS PARA SUBSTÂNCIAS APOLRES

$$d_3(\omega) = -0,69732 - 0,55806 \omega$$

$$\beta_{ci}(\omega) = 0,99349 - 0,030072 \omega - 0,055012 \omega^2$$

$$e_2(\omega) = 13,850 + 22,940 \omega$$

TABELA VIIIA CORRELAÇÃO PROPOSTAEQUAÇÕES GENERALIZADAS PARA SUBSTÂNCIAS POLARES

$$\alpha_i^{0,5}(T_r, \omega, \chi) = c_1(\omega, \chi) + c_2(\omega, \chi) T_r^{0,5} \quad T_r \leq 0,99$$

$$\alpha_i(T_r, \omega, \chi) = \alpha_{ci}(\omega, \chi) \exp \left[e_1(\omega, \chi) T_r^{0,5} - 1 \right] \quad T_r \geq 0,99$$

$$\beta_i^{0,5}(T_r, \omega, \chi) = d_1(\omega, \chi) + d_2(\omega, \chi) T_r^{0,5} + d_3(\omega, \chi) T_r \quad T_r \leq 0,97$$

$$\beta_i^{0,5}(T_r, \omega, \chi) = \beta_i^{0,5}(0,97, \omega, \chi) \quad 0,97 < T_r \leq 0,99$$

$$\beta_i(T_r, \omega, \chi) = \beta_{ci}(\omega, \chi) \exp \left[e_2(\omega, \chi) (T_r^{0,5} - 1) \right] \quad T_r > 0,99$$

$$c_1(\omega, \chi) = c_{11}(\omega) + c_{12}(\chi)$$

$$c_{11}(\omega) = 1,3500 + 2,3748 \omega - 7,4170 \omega^2 - 9,3682 \omega^3$$

$$c_{12}(\chi) = 0,10427 - 2,3036 \chi - 15,236 \chi^2 - 40,316 \chi^3$$

$$c_2(\omega, \chi) = c_{21}(\omega) + c_{22}(\chi)$$

$$c_{21}(\omega) = -0,36327 - 2,6625 \omega + 7,7546 \omega^2 - 9,3928 \omega^3$$

$$c_{22}(\chi) = -7,6989 \cdot 10^{-3} + 2,0949 \chi + 9,2689 \chi^2 + 14,953 \chi^3$$

(cont.)

TABELA VIII (cont.)A CORRELAÇÃO PROPOSTAEQUAÇÕES GENERALIZADAS PARA SUBSTÂNCIAS POLARES

$$\alpha_{ci}(\omega, \chi) = \alpha'_c(\omega) + \alpha''_c(\chi)$$

$$\alpha'_c(\omega) = 0,99340 - 0,045324 \omega - 0,10222 \omega^2 - 0,21789 \omega^3$$

$$\alpha''_c(\chi) = 3,5233 \cdot 10^{-4} - 0,15144 \chi - 1,5482 \chi^2 - 4,8819 \chi^3$$

$$e_1(\omega, \chi) = e_{11}(\omega) + e_{12}(\chi) + e_{13}(\omega \chi)$$

$$e_{11}(\omega) = 77,723 - 572,78 \omega + 1734,9 \omega^2 - 1542,4 \omega^3$$

$$e_{12}(\chi) = 1,1400 + 76,834 \chi - 2374,2 \chi^2 - 43834,0 \chi^3$$

$$e_{13}(\omega \chi) = -0,068668 - 3,6986 \omega \chi - 267,86 (\omega \chi)^2$$

$$d_1(\omega, \chi) = d_{11}(\omega) + d_{12}(\chi)$$

$$d_{11}(\omega) = -0,21786 + 14,427 \omega - 51,048 \omega^2 + 48,991 \omega^3$$

$$d_{12}(\chi) = -0,092408 + 8,2114 \chi + 250,98 \chi^2 + 1097,5 \chi^3$$

$$d_2(\omega, \chi) = d_{21}(\omega) + d_{22}(\chi)$$

$$d_{21}(\omega) = -2,6757 - 32,595 \omega + 110,89 \omega^2 - 103,62 \omega^3$$

TABELA VIII (cont.)A CORRELAÇÃO PROPOSTAEQUAÇÕES GENERALIZADAS PARA SUBSTÂNCIAS POLARES

$$d_{22}(\chi) = 0,22034 - 19,783 \chi - 585,21 \chi^2 - 2546,5 \chi^3$$

$$d_3(\omega, \chi) = d_{31}(\omega) + d_{32}(\chi)$$

$$d_{31}(\omega) = -1,5148 + 18,152 \omega - 60,672 \omega^2 + 55,830 \omega^3$$

$$d_{32}(\chi) = 0,1247 + 11,185 \chi + 328,65 \chi^2 + 1428,1 \chi^3$$

$$\beta_{ci}(\omega, \chi) = \beta'(\omega) + \beta''(\chi)$$

$$\beta'(\omega) = 0,98907 - 0,062277 \omega - 0,21625 \omega^2 - 0,40656 \omega^3$$

$$\beta''(\chi) = 6,0230 \cdot 10^{-4} - 0,25754 \chi - 2,6449 \chi^2 - 8,3590 \chi^3$$

$$e_2(\omega, \chi) = e_{21}(\omega) + e_{22}(\chi)$$

$$e_{21}(\omega) = 124,68 - 943,80 \omega + 2882,3 \omega^2 - 2559,9 \omega^3$$

$$e_{22}(\chi) = 1,1763 + 79,061 \chi - 2447,6 \chi^2 - 45066,0 \chi^3$$

$$b_{ij} = (1 - D_{ij}) \frac{b_i + b_j}{2} \quad (3.39)$$

onde C_{ij} e D_{ij} são fatores de correção que tentam caracterizar as interações binárias dos componentes i - j da mistura, devendo serem determinados a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor.

Na determinação dos parâmetros a_m e b_m da mistura, serão adotadas as mesmas equações utilizadas por Soave, dadas por (3.36) e (3.37), uma vez que apresentaram excelentes resultados para substâncias apolares como polares. Entretanto, para o cálculo dos coeficientes cruzados, após testes feitos com várias relações empíricas para o sistema etanol-água, verificou-se que estes coeficientes cruzados são melhor representados por:

$$a_{ij} = (a_i \cdot a_j)^{1/2} (1 - K_{a_{ij}}) \quad (3.40)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{8} (b_i^{1/3} + b_j^{1/3}) (1 - K_{b_{ij}}) \quad (3.41)$$

sendo $K_{a_{ij}}$ e $K_{b_{ij}}$ determinados através de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. Estes coeficientes serão considerados como função apenas da temperatura do sistema, podendo serem representados por :

$$K_{a_{ij}} = m_1 + m_2 T + m_3 T^2 \quad (3.42)$$

$$K_{b_{ij}} = n_1 + n_2 T + n_3 T^2 \quad (3.43)$$

O método para a determinação dos coeficientes Ka_{ij} e Kb_{ij} será descrito no Capítulo 4..

CAPÍTULO 4

Aplicações da correlação proposta

4.1 - Cálculo de propriedades P-V-T de substâncias puras no equilíbrio líquido-vapor

Para uma substância pura em equilíbrio líquido-vapor, a uma dada temperatura, existe um único valor de pressão que satisfaz a condição de igualdade de fugacidades em ambas as fases (56):

$$f_i^V = f_i^L \quad (3.26)$$

Pela Regra das Fases, uma vez fixada a temperatura, os valores do volume líquido e vapor também estarão determinados, como as demais propriedades termodinâmicas. Assim, resolvendo simultaneamente o sistema formado pelas equações (3.30) e (3.13), para uma dada temperatura, obtem-se os valores de pressão de saturação, volumes do vapor e do líquido, correspondendo, na equação (3.13), à maior raiz, o fator de compressibilidade do vapor e à menor, o fator de compressibilidade do líquido. A Figura 10 apresenta o diagrama de blocos para o cálculo destas propriedades.

A primeira estimativa da pressão de vapor no diagrama de blocos é feita através da equação de Frost-Kalkwarf-Thodos (62), sendo que, para tanto, necessários somente dados de pressão e temperatura críticas, bem como a temperatura normal de ebulição.

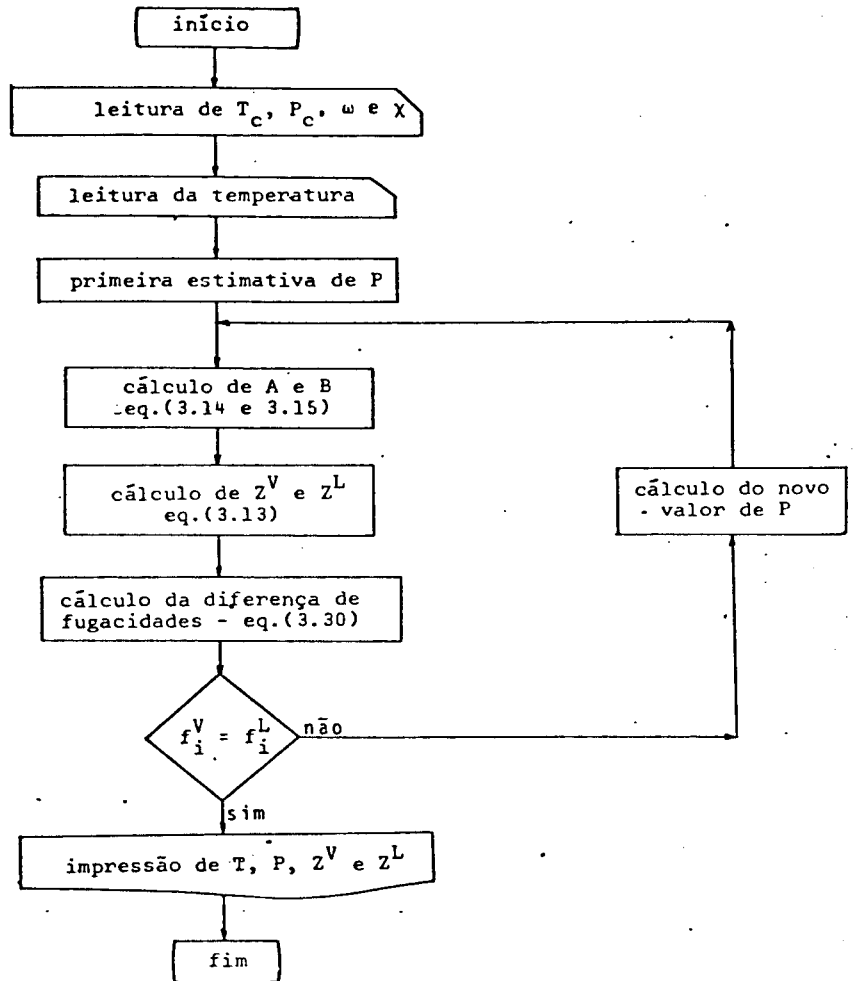


Figura 10

Cálculo de propriedades P-V-T de substâncias puras

A partir deste valor estimado da pressão de vapor, são calculados Z^L e Z^V e as fugacidades em ambas as fases. Utilizando a técnica de Newton-Raphson (55), um novo valor de pressão é calculado, até que se verifique o critério de convergência requerido, isto é, a igualdade de fugacidades.

Os resultados calculados da pressão de vapor, volumes do líquido e vapor de substâncias apolares e polares são apresentados nas Tabelas IX e X respectivamente, onde são feitas comparações com outros métodos de predição. Nestes cálculos, são testadas 48 substâncias, num total de 1317 pontos experimentais, obtendo-se erros relativos médios de 2,09, 3,62 e 11,62% de pressão de vapor, compressibilidade do líquido e compressibilidade do vapor respectivamente. Os maiores desvios entre os valores calculados e experimentais são observados na região crítica, para temperaturas reduzidas superiores a 0,90.

Pode-se observar pelas Tabelas IX e X que a correlação proposta apresenta, de uma maneira geral, melhor desempenho que a equação de Soave (70) para cálculo de propriedades de substâncias puras. A correlação é nitidamente superior no cálculo do volume líquido saturado, sobretudo para substâncias polares, onde o erro médio é de 3,91% enquanto que para a equação de Soave é de 31,45%. Já para o cálculo do volume do vapor saturado, a de Soave é a melhor, embora por margem muito menor, apresentando um erro médio de 8,81%, ao invés de 16,53% da correlação proposta. Este mesmo comportamento é observado para as substâncias apolares. Isto se deve ao fato de que os parâmetros da equação proposta foram determinados so-

TABELA IX

PROPRIEDADES DE SUBSTÂNCIAS APOLARES

SUBSTÂNCIA (Ref.)	FAIXA DE T _r	Nº DE PONTOS	ERRO MÉDIO EM PRESSÃO DE VAPOR CALCULADA (%)				ERRO MÉDIO EM VOLUME LÍQUIDO SATURADO (%)			ERRO MÉDIO EM VO- LUME GASOSO SATU- RADO (%)	
			THEK- STIEL	F-K-T	SOAVE	PROPOSTA	GUNN - YAMADA	SOAVE	PROPOSTA	SOAVE	PROPOSTA
1. Etileno (10)	0,60 - 1,00	22	0,67	0,82	1,38	1,39	1,40	11,14	1,87	3,72	6,98
2. Etano (17)	0,56 - 1,00	16	0,37	0,26	1,53	1,75	2,88	12,88	3,24	2,50	5,92
3. Ciclopropano (41)	0,74 - 1,00	22	0,85	0,60	0,62	1,52	4,54	18,31	2,82	2,58	8,04
4. Propileno (66)	0,76 - 1,00	16	0,28	0,51	1,22	1,12	1,21	16,95	2,32	4,41	12,04
5. Propano (17)	0,59 - 1,00	18	0,63	0,35	1,28	1,63	0,92	13,87	2,28	2,67	7,23
6. Acetileno (17)	0,62 - 1,00	15	1,73	2,00	1,55	1,18	2,57	18,29	3,22	3,91	9,21
7. Benzeno (10)	0,55 - 1,00	48	0,35	0,31	1,03	2,17	1,30	15,38	2,98	2,84	6,42
8. n-Pentano (66)	0,56 - 1,00	23	0,63	0,43	1,28	1,69	0,45	15,83	1,80	2,00	6,44
9. n-Hexano (10)	0,56 - 1,00	42	0,27	0,43	1,50	2,49	0,58	19,37	3,63	2,86	7,10
10. 2-2-4 Trimetil Pentano (38)	0,88 - 1,00	16	0,36	0,17	1,10	1,47	3,12	25,03	4,61	4,76	17,39
11. n-Heptano (81)	0,56 - 1,00	25	0,28	0,23	1,50	2,84	1,73	18,67	3,59	3,33	8,17
12. Dióxido de Enxofre (36)	0,75 - 1,00	23	0,57	0,48	1,43	1,58	1,36	19,82	3,13	5,61	12,50
13. Hidrogênio (81)	0,57 - 1,00	23	0,82	0,66	4,96	5,78	8,38	6,99	6,60	1,11	12,50
14. Argônio (55,81)	0,56 - 1,00	84	0,43	0,23	1,05	2,27	0,27	6,45	2,90	1,02	2,55
15. Nitrogênio (55,81)	0,55 - 1,00	68	0,73	0,36	1,68	2,15	1,44	7,02	3,74	1,04	3,79

(cont.)

TABELA IX - (cont.)
 PROPRIEDADES DE SUBSTÂNCIAS APOLARES

SUBSTÂNCIA (Ref.)	FAIXA DE T _r	Nº DE PONTOS	ERRO MÉDIO EM PRESSÃO DE VAPOR CALCULADA (%)				ERRO MÉDIO EM VOLUME * LÍQUIDO SATURADO (%)			ERRO MÉDIO EM VO- LUME GASOSO SATU- RADO (%)	
			THEK - STIEL	F-K-T	SOAVE	PROPOSTA	GUNN - YAMADA	SOAVE	PROPOSTA	SOAVE	PROPOSTA
16. Metano (81)	0,55 - 1,00	27	0,37	0,50	1,27	1,58	2,47	9,34	3,46	2,34	3,89
17. Dióxido de Carbono (55,81)	0,71 - 1,00	61	11,56	11,11	0,57	1,64	2,26	17,02	4,03	2,73	10,75
18. Monóxido de Carbono (55,81)	0,56 - 1,00	35	1,54	1,36	1,24	1,83	2,18	5,71	3,18	3,70	5,90
19. Gás Sulfídrico (66)	0,76 - 1,00	13	0,25	0,19	0,68	1,42	2,92	13,25	3,41	5,93	13,84
20. Fosfogênio (35)	0,62 - 1,00	20	1,07	0,93	0,59	1,67	3,63	9,74	4,70	8,31	8,88
21. Formiato de Etila (35)	0,64 - 1,00	21	0,50	0,85	0,24	1,56	4,01	22,98	4,37	4,20	10,30
22. Éter Etilico (35)	0,66 - 1,00	19	0,31	0,29	1,29	1,66	0,44	20,47	2,51	5,11	11,45
23. Butirato de Metila (35)	0,68 - 1,00	21	0,23	0,31	1,37	1,82	0,37	25,07	3,75	6,27	14,25
24. Metil mercaptano (35)	0,59 - 1,00	21	0,64	0,66	1,16	2,20	2,55	13,06	1,89	26,71	27,66
25. Formiato de Propila (35)	0,66 - 1,00	20	1,28	0,31	0,77	1,54	2,17	21,83	3,27	3,96	9,90
26. Propionato de Metila (35)	0,67 - 1,00	22	0,20	0,45	0,81	1,79	1,56	24,32	3,72	5,00	12,28
27. Acetato de Etila (35)	0,67 - 1,00	20	0,32	0,39	0,74	2,03	2,54	25,52	4,32	5,34	12,26
28. Sulfeto de Etila (35)	0,65 - 1,00	21	4,51	3,97	3,95	4,10	2,83	11,27	5,93	20,56	20,54
29. Dietilamina (35)	0,66 - 1,00	19	2,14	1,16	0,67	2,07	0,84	19,86	2,96	8,41	11,08
30. Cloreto de Metila (34)	0,74 - 1,00	23	0,54	0,83	1,34	1,48	4,86	21,27	4,21	4,55	10,42

(cont.)

TABELA IX - (cont.)
 PROPRIEDADES DE SUBSTÂNCIAS APOLARES

SUBSTÂNCIA (Ref.)	FAIXA DE T _r	Nº DE PONTOS	ERRO MÉDIO EM PRESSÃO DE VAPOR CALCULADA (%)				ERRO MÉDIO EM VOLUME LÍQUIDO SATURADO (%)			ERRO MÉDIO EM VO- LUME GASOSO SATU- RADO (%)	
			THEK- STIEL	F-K-T	SOAVE	PROPOSTA	GUNN - YAMADA	SOAVE	PROPOSTA	SOAVE	PROPOSTA
31. Formiato de Metila (35)	0,63 - 1,00	20	0,52	0,90	0,68	1,67	6,28	23,92	6,54	4,59	9,82
32. Éter Metílico (35)	0,62 - 1,00	19	2,06	2,33	3,96	3,05	0,36	18,67	3,63	3,94	9,54
33. Sulfeto de Metila (35)	0,61 - 1,00	21	1,58	1,76	2,40	2,00	3,89	16,69	3,67	16,42	18,17
34. Etil mercaptano (35)	0,62 - 1,00	21	1,08	0,91	0,82	2,08	2,65	14,80	2,51	13,19	12,27
35. Acetato de Metila (35)	0,65 - 1,00	20	0,68	0,41	0,66	1,78	2,97	23,36	4,20	3,59	9,22
36. Metil Etil Éter (35)	0,64 - 1,00	18	2,35	2,71	1,53	2,12	1,46	15,58	2,05	14,88	17,22
37. Óxido de Nitrogênio (16)	0,79 - 1,00	17	0,29	0,49	0,72	1,24	0,63	18,53	3,29	4,47	12,73
	TOTAL	960	1,50	1,39	1,42	2,10	2,07	15,35	3,51	5,00	9,31

TABELA X
 PROPRIEDADES DE SUBSTÂNCIAS POLARES

SUBSTÂNCIA (Ref.)	FAIXA DE T _r	Nº DE PONTOS	ERRO MÉDIO EM PRESSÃO DE VAPOR CALCULADA (%)				ERRO MÉDIO EM VOLUME LÍQUIDO SATURADO (%)			ERRO MÉDIO EM VO- LUME CASOSO SATU- RADO (%)	
			THEK- STIEL	F-K-T	SOAVE	PROPOSTA	GUNN- YAMADA	SOAVE	PROPOSTA	SOAVE	PROPOSTA
1 .Trióxido de Enxofre (35)	0,65 - 1,00	16	20,59	8,34	3,97	1,48	3,03	21,82	2,00	5,46	9,66
2 .Água (55,81)	0,55 - 1,00	90	0,66	1,64	3,85	2,09	17,41	39,73	3,56	7,22	17,82
3 .Metanol (69,86)	0,55 - 1,00	73	0,79	2,94	4,59	2,52	5,36	41,35	3,71	9,81	19,53
4 .Amônia (17)	0,57 - 1,00	19	0,49	0,63	1,06	1,28	14,47	31,47	2,20	7,74	15,49
5 .CO ₂ (50,63)	0,55 - 1,00	27	4,35	4,18	4,41	4,00	7,42	21,81	5,78	13,91	20,05
6 .Ácido Clorídrico (35)	0,58 - 1,00	16	0,49	1,17	1,77	1,63	9,99	22,76	2,52	6,37	11,95
7 .Acetona (35)	0,65 - 1,00	20	2,80	1,97	2,89	3,59	12,26	28,61	5,77	12,14	16,76
8 .Etanol (35)	0,68 - 1,00	19	1,96	1,73	0,20	0,58	10,71	24,15	1,19	4,99	11,48
9 .n-Propanol (43)	0,56 - 1,00	45	1,07	4,84	3,19	1,62	11,62	21,36	2,13	4,54	8,40
10 .Isopropanol (1)	0,80 - 1,00	17	1,35	3,86	1,41	2,62	11,66	27,80	10,83	15,96	22,94
11 .n-Butanol (1)	0,72 - 1,00	15	0,38	5,44	2,77	2,72	10,84	17,83	7,63	17,05	24,56
	TOTAL	357	2,10	3,01	3,31	2,23	11,18	31,45	3,91	8,81	16,53

mente a partir de dados de volume do líquido e pelo critério de igualdade de fugacidades.

As Figuras 11 e 12 ilustram a predição do comportamento P-V-T para algumas substâncias apolares e polares, no caso, benzeno, cloreto de metila, etanol e água.

Nas Tabelas IX e X apresentamos também os resultados obtidos na predição da pressão de vapor através do método de Thek-Stiel (62) e Frost-Kalkwarf-Thodos (62) e do volume líquido saturado, pelo método de Gunn-Yamada (62). O desempenho da correlação proposta é equivalente, em termos globais, ao destas equações de predição. Entretanto, deve-se salientar que a correlação proposta permite o cálculo simultâneo das propriedades P-V-T de substâncias puras.

Ressalta-se ainda, que das 37 substâncias apolares apresentadas na Tabela IX, 23 delas foram utilizadas no desenvolvimento da correlação proposta, o que demonstra a validade da generalização dos coeficientes α_i e β_i com a temperatura. Na Tabela X, para as substâncias polares, somente mais dois compostos foram incorporados, isto devido à existência de poucos dados experimentais para esta classe de substância.

4.2 - Cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes

4.2.1 - Relações termodinâmicas básicas

A relação básica para a definição do equilíbrio líquido-vapor é que, para a mesma temperatura T e pressão P, a

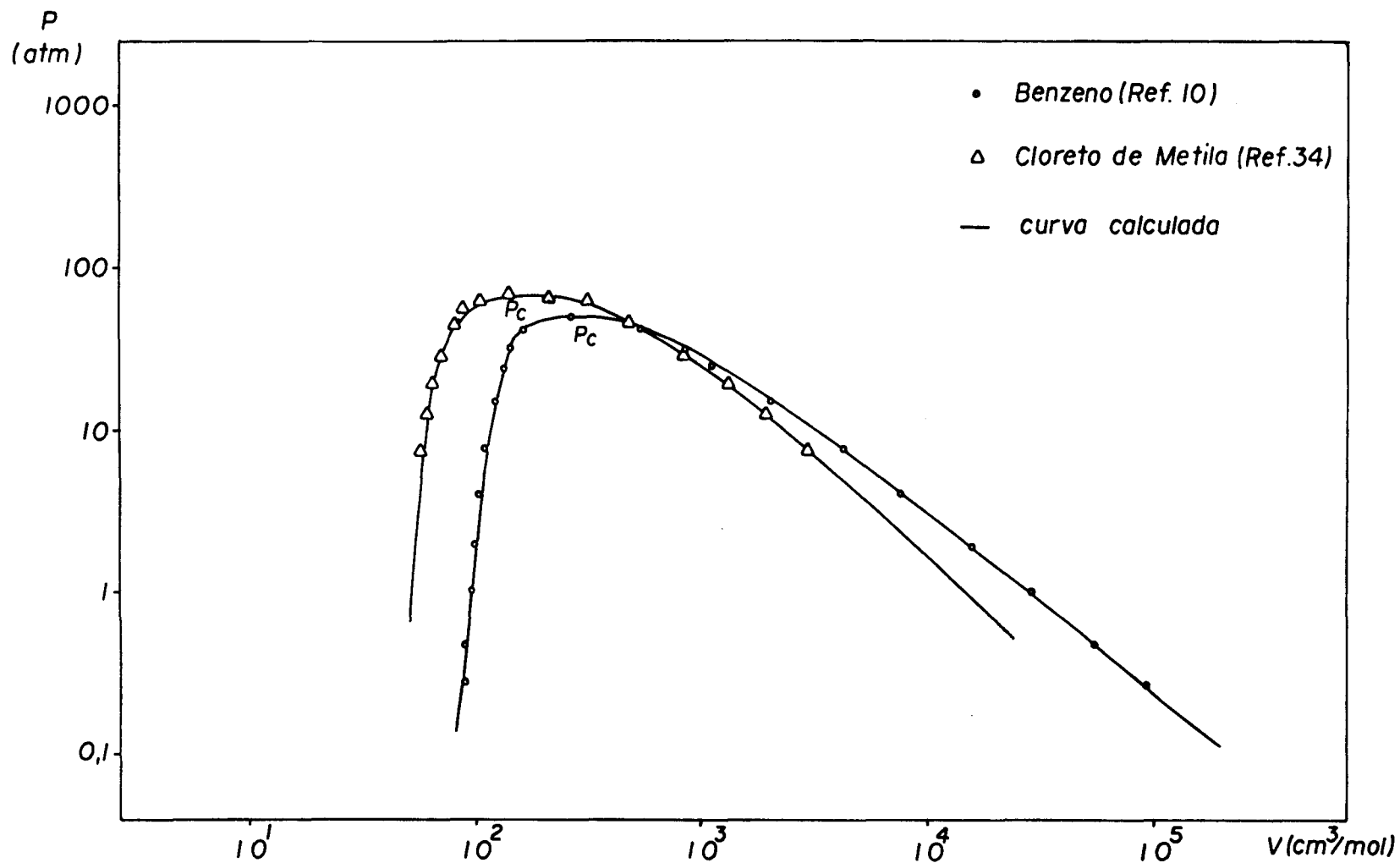


Figura 11
 Diagrama $P \times V$ de substâncias apolares puras

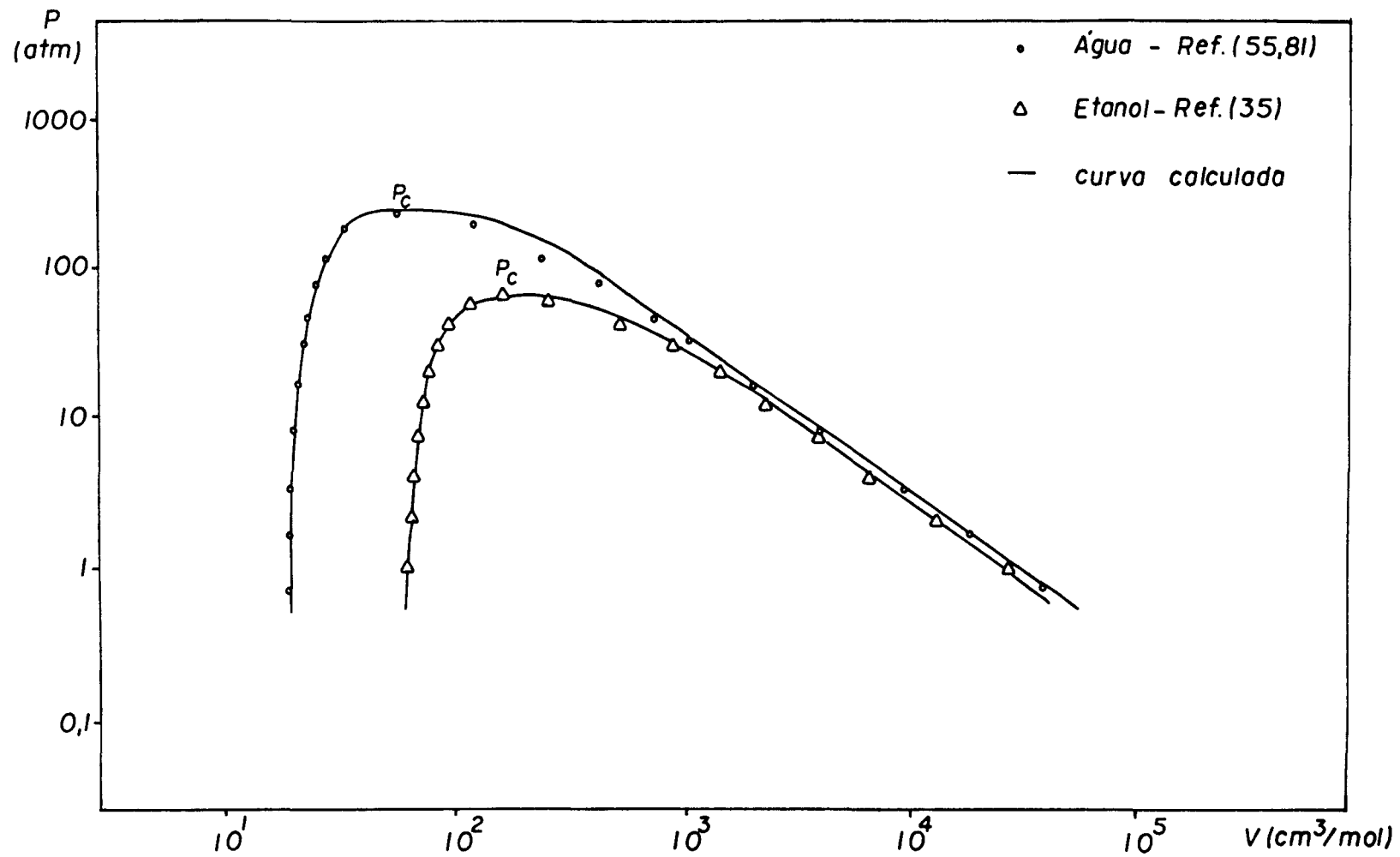


Figura 12

Diagrama $P \times V$ de substâncias polares puras

fugacidade de qualquer componente i na mistura da fase vapor é igual à da fase líquida (56):

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (i = 1, n) \quad (4.1)$$

A equação (4.1) pode ser reescrita em termos dos coeficientes de fugacidades do vapor e do líquido:

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = \hat{\phi}_i^L x_i P \quad (i = 1, n) \quad (4.2)$$

O coeficiente de fugacidade do componente i em uma mistura pode ser determinado através da seguinte relação (56):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (4.3)$$

Substituindo a equação proposta, dada por (3.10) e as regras de mistura definidas nas equações (3.36) e (3.37) na equação (4.3) obtém-se (71):

$$\ln \hat{\phi}_i = R_b (Z-1) - \ln(Z-B) - \left(R_a - \frac{A \cdot R_b}{B} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (4.4)$$

$$\text{com } R_a = \frac{2 \sum_{k=1}^n x_k a_{ik}}{RT b_m} \quad (4.5)$$

$$\text{e } R_b = \frac{2 \sum_{k=1}^n x_k b_{ik} - b_m}{b_m} \quad (4.6)$$

Os parâmetros A e B da mistura são calculados de maneira análoga àqueles calculados para substâncias puras:

$$A = A_m = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad (4.7)$$

e

$$B = B_m = \frac{b_m P}{RT} \quad (4.8)$$

sendo que os parâmetros a_m e b_m são obtidos através das equações (3.36) e (3.37).

Desta forma, aplicando-se a equação (4.4) para ambas as fases, os coeficientes de fugacidade do líquido e vapor podem ser calculados para cada componente i na mistura. Os valores dos coeficientes de compressibilidade do líquido e do vapor são obtidos através das equações (3.13), (4.7) e (4.8). Deve-se salientar que, ao contrário das substâncias puras, os parâmetros A_m e B_m assumem valores distintos para cada fase.

4.2.2 - Determinação dos coeficientes de interação binária

$$\underline{K_{a_{ij}}} \text{ e } \underline{K_{b_{ij}}}$$

Os valores de $K_{a_{ij}}$ e $K_{b_{ij}}$ foram obtidos através da redução de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de cada um dos 66 sistemas binários estudados. O método de Rosenbrock, dado pelo algoritmo de Hill (40), foi utilizado para o cálculo dos melhores valores destes coeficientes, para cada sistema, a várias temperaturas.

A Figura 13 apresenta o diagrama de blocos para o cálculo dos coeficientes de interação binária.

A partir dos valores iniciais de Ka_{ij} e Kb_{ij} , para um conjunto de dados isotérmicos experimentais de pressão e frações molares do líquido e do vapor, pode-se calcular as fugacidades de cada componente em ambas as fases, com o auxílio das equações (4.4), (3.40) e (3.41). Com a utilização do método de Rosenbrock, novos valores de Ka_{ij} e Kb_{ij} são assumidos com o objetivo de minimizar a diferença quadrática de fugacidades entre as fases para cada componente.

Uma vez encontrados os melhores valores dos coeficientes de interação binária, para cada temperatura, estes coeficientes são correlacionados pelas equações:

$$Ka_{ij} = m_1 + m_2T + m_3T^2 \quad (3.42)$$

$$Kb_{ij} = n_1 + n_2T + n_3T^2 \quad (3.43)$$

através do método dos mínimos quadrados, sendo que conforme a necessidade, este ajuste foi feito em dois intervalos de temperatura. Os valores das constantes das equações (3.42) e (3.43) são apresentados no Apêndice A.

Com a finalidade de se contornar o problema de que o método matemático de minimização possa obter valores dos coeficientes de interação binária, que correspondam a um mínimo local, os valores iniciais destes coeficientes foram variados no intervalo de -1 a 1. Este procedimento foi realizado com sucesso em todos os cálculos para obtenção de Ka_{ij} e

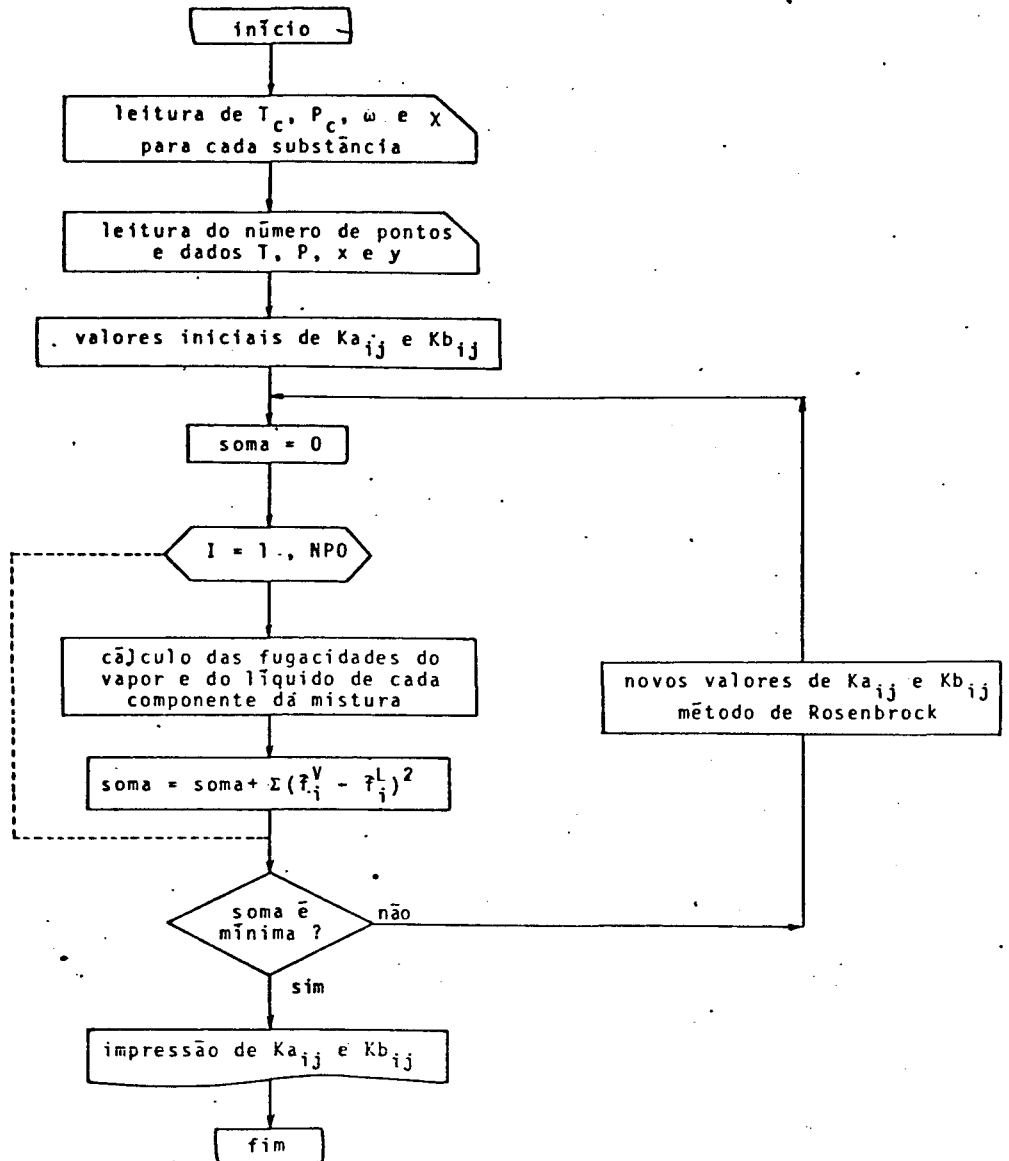


Figura 13

Diagrama de blocos para o cálculo dos coeficientes $k_{a,ij}$ e $k_{b,ij}$

K_{ij}^b .

4.2.3 - Cálculo do ponto de bolha de sistemas binários e ternários

O cálculo das composições e entalpias de sistemas multicomponentes é de fundamental importância no projeto, simulação e desenvolvimento de equipamentos em que ocorra o equilíbrio líquido-vapor, tais como, colunas de destilação e de absorção. Um dos cálculos de equilíbrio de fases mais comumente encontrado é o cálculo do ponto de bolha, isto é, deseja-se determinar a temperatura (ou pressão) e as frações molares da fase vapor conhecendo-se a pressão (ou temperatura) e as frações molares da fase líquida.

Este cálculo é conseguido resolvendo-se o sistema formado pelas equações de equilíbrio, dadas por (4.2):

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = \hat{\phi}_i^L x_i P \quad (i = 1, n)$$

sendo que, a solução obtida deve satisfazer a relação estequiométrica:

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (4.9)$$

A Figura 14 apresenta o diagrama de blocos para o cálculo da temperatura do ponto de bolha. Para o cálculo da pressão do ponto de bolha, o mesmo procedimento deve ser utilizado, alterando-se somente os passos relativos à primeira

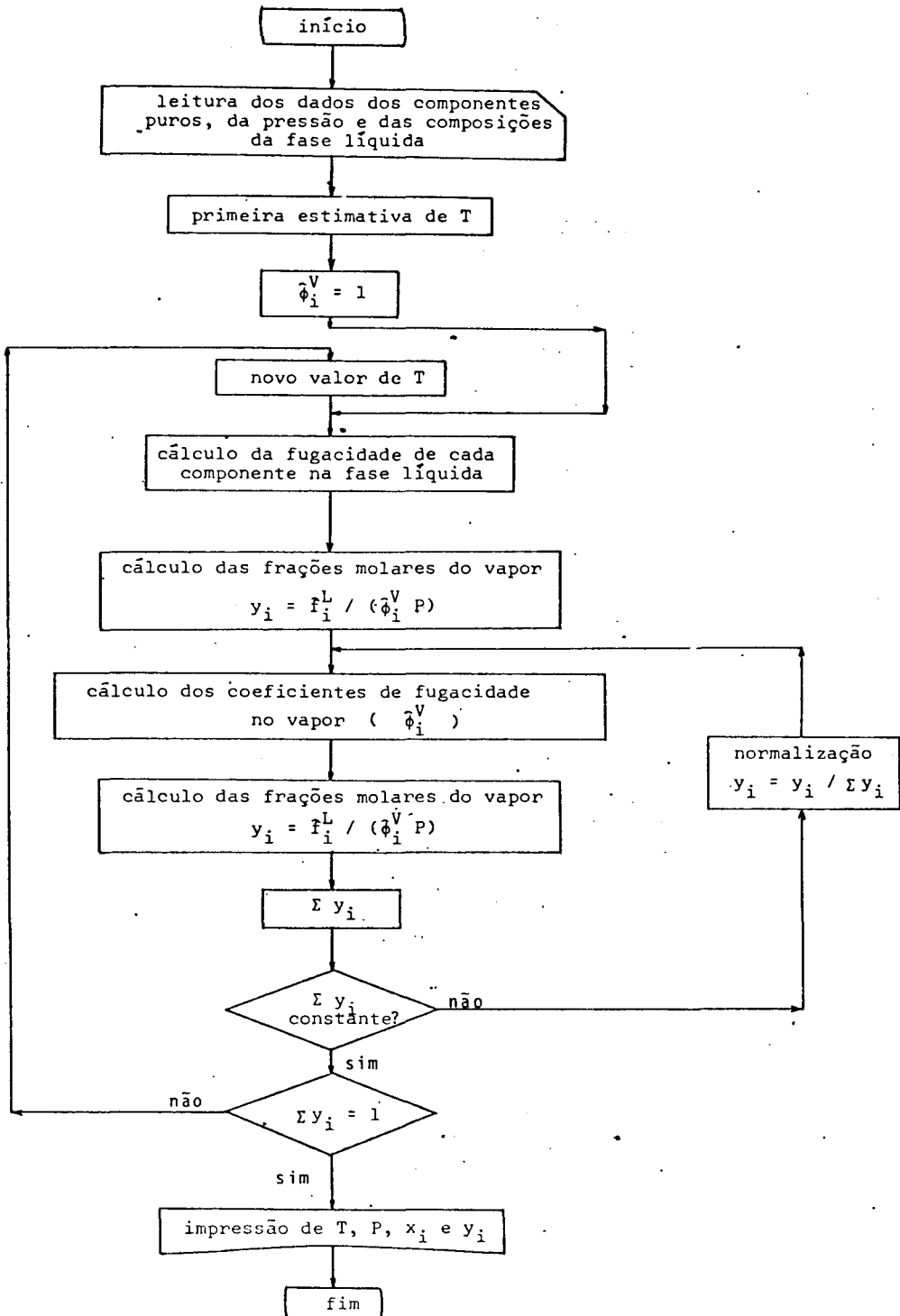


Figura 14

Cálculo da temperatura do ponto de bolha

estimativa da temperatura e ao novo valor da temperatura.

A correlação proposta foi testada em cálculos de temperatura e pressão do ponto de bolha de 66 misturas apolares e polares, num total de 2682 pontos experimentais, numa larga faixa de pressão e temperatura. As Tabelas XI, XII e XIII apresentam os resultados destes cálculos, onde o desvio médio na temperatura é de $1,36^{\circ}\text{C}$, enquanto o da pressão é de $0,29$ atm. A concordância dos valores obtidos com os experimentais pode ser considerada muito boa, mesmo nas condições mais severas, como se pode verificar pelas tabelas apresentadas.

Para a resolução numérica do sistema não linear formado pelas n equações dadas por (4.2), foram utilizados os métodos de interpolação de Newton (56) e de Wegstein (53). Os resultados obtidos com a utilização dos dois métodos foram idênticos, entretanto, o de Wegstein convergiu muito mais rapidamente.

Na Tabela XI, onde estão apresentados os resultados do cálculo de ponto de bolha para sistemas binários do tipo apolar-apolar, os maiores desvios ocorrem nas condições mais severas, onde um dos componentes da mistura já está perto em se tornar super-crítico. Para estes sistemas binários, o desvio médio na temperatura e pressão calculada é de $2,34^{\circ}\text{C}$ e $0,93$ atm respectivamente.

A Figura 15 ilustra o desempenho da correlação na predição da pressão do ponto de bolha do sistema etano - propano, a $-17,8$ e $37,8^{\circ}\text{C}$.

Já na Tabela XII, os desvios médios obtidos na tem-

TABELA XI

CÁLCULO DA TEMPERATURA E PRESSÃO NO PONTO DE BOLHA - SISTEMAS BINÁRIOS : APOLAR-APOLAR

SISTEMAS (Ref.)	FAIXA DE T (°C)	FAIXA DE P (atm)	BOLHA T			BOLHA P		
			NPO	DESVIO MÉDIO EM T (°C)	DESVIO MÉDIO EM Y	NPO	DESVIO MÉDIO EM P (atm)	DESVIO MÉDIO EM Y
1. Etano-Propano (79)	- 17,78 a 93,33	2,57 a 44,1	72	1,80	0,0134	72	1,44	0,0157
2. n-Pentano - Propano (65)	71,11 a 171,11	4,08 a 40,8	27	4,92	0,0280	27	2,63	0,0311
3. Propileno - isoButano (22)	42,22 a 123,33	13,5 a 40,5	11	2,11	0,0093	11	1,11	0,0127
4. Etano - n-Octano (64)	40,00 a 100,00	4,00 a 40,0	17	7,28	0,0133	17	0,82	0,0191
5. H ₂ S - n-Pentano (66)	4,44 a 104,44	1,36 a 74,9	16	3,19	0,0171	16	0,57	0,0115
6. H ₂ S - Propano (22)	51,11 a 93,89	27,2 a 40,9	11	2,74	0,0155	11	1,64	0,0162
7. iso Octano - Tolueno (59)	100,0	0,795 a 1,01	9	0,30	0,0058	9	0,009	0,0057
8. Etil benzeno-Estireno(11,85)	58,03 a 97,00	0,066 a 0,263	10	0,88	0,0139	10	0,003	0,0141
9. Benzeno - Ciclohexano (46)	77,40 a 79,50	1,00	12	0,31	0,0059	12	0,01	0,0060
10. Propino - Acetileno (9)	0,00 a 35,00	3,19 a 11,6	12	0,68	0,0106	12	0,12	0,0116
11. Propileno - Propano (66)	- 12,22 a 87,78	3,03 a 41,2	16	0,19	0,0034	16	0,07	0,0035
12. Etano - Propileno (66)	- 12,22 a 71,11	6,81 a 47,6	14	0,47	0,0068	14	0,39	0,0067
13. n-Butano - n-Heptano (32)	66,11 a 252,77	6,81 a 28,2	18	1,50	0,0181	18	0,34	0,0158
14. Propano - Benzeno (66)	37,78 a 171,11	1,36 a 27,2	14	5,11	0,0292	14	1,28	0,0313
15. CO ₂ - Propano (66)	- 40,00 a 71,11	3,40 a 61,2	22	1,12	0,0156	22	0,53	0,0088
16. CO ₂ - n-Butano (8)	37,77 a 137,77	6,81 a 74,9	15	5,18	0,0616	11	1,45	0,0385
17. CO ₂ - n-Pentano (8)	4,50 a 104,44	5,86 a 88,6	17	3,17	0,0304	15	0,44	0,0328
18. CO ₂ - n-Hexano (48)	25,00 a 40,00	4,38 a 75,6	20	1,74	0,0078	20	0,55	0,0091
19. CO ₂ - Benzeno (48)	25,00 a 40,00	8,82 a 76,5	17	1,29	0,0038	17	1,05	0,0049
20. Propileno - 1-Buteno (66)	4,41 a 137,8	2,04 a 40,8	13	1,15	0,0099	13	0,52	0,0109
		TOTAL	363	2,34	0,0163	357	0,93	0,0156

TABELA III

CÁLCULO DA TEMPERATURA E PRESSÃO NO PONTO DE BOLHA - SISTEMAS BILÍNGUIS: POLAR-POLAR

SISTEMAS (Ref.)	FAIXA DE T (°C)	FAIXA DE P (atm)	BOLHA T			BOLHA P			
			NPO	DESVIO MÉDIO EM T (°C)	DESVIO MÉDIO EM Y	NPO	DESVIO MÉDIO EM P (atm)	DESVIO MÉDIO EM Y	
1. Metanol - Etanol (23)	64,70 a 78,40	1,00	37	0,26	0,0180	37	0,010	0,0082	
2. Acetona - Clorofórmio (77)	25,00	0,212 a 0,303	14	0,81	0,0092	14	0,009	0,0093	
3. 2-Butanona - Acetonitrila (19)	60,52	0,496 a 0,531	21	0,50	0,0082	21	0,009	0,0081	
4. Acetaldeído - Etanol (23)	5,80 a 62,80	0,524	6	1,38	0,0235	6	0,009	0,0159	
5. Metanol - n-Butanol (37)	149,60 a 285,40	13,6 a 68,1	43	2,64	0,0199	39	0,008	0,0118	
6. isoButanol - n-Butanol (37)	245,80 a 285,40	27,2 a 40,8	15	2,48	0,0062	15	0,049	0,0034	
7. Metanol - Acetona (23)	0,00 a 100,00	0,126 a 3,97	142	0,65	0,0147	142	0,023	0,0149	
8. 2-Propanol - Água (4, 23)	45,05 a 275,00	0,193 a 90,2	189	1,11	0,0244	189	0,054	0,0234	
9. Etanol - 2-Butanona (49)	25,00	0,091 a 0,128	12	0,23	0,0125	12	0,001	0,0127	
10. Metanol - Água (23)	47,40 a 148,00	0,157 a 5,00	162	0,74	0,0151	162	0,005	0,0160	
11. Metanol - Clorofórmio (23)	35,00 a 54,70	0,303 a 1,00	112	1,00	0,0233	112	0,027	0,0224	
12. Amônia - Água (52)	100,00 a 150,00	4,15 a 24,1	14	2,77	0,0153	14	0,001	0,0149	
13. Metanol - Acetonitrila (23)	30,00	0,132 a 0,242	10	0,91	0,0255	10	0,007	0,0292	
14. Etanol - Água (4, 23)	21,70 a 250,00	0,066 a 70,7	656	1,10	0,0179	656	0,011	0,0177	
15. Acetona - Acetonitrila (23)	45,00	0,296 a 0,633	10	0,61	0,0147	10	0,009	0,0146	
16. Clorofórmio- 2-Butanona (23)	62,90 a 79,70	1,00	18	0,19	0,0047	18	0,006	0,0047	
17. Água - Acetaldeído (23)	15,00 a 100,00	0,152 a 4,00	40	1,73	0,0174	41	0,006	0,0175	
18. Acetona - 2-Propanol (23)	56,78 a 79,78	1,00	11	0,32	0,0079	11	0,011	0,0082	
19. Acetona - Etanol (23)	56,21 a 78,30	1,00	10	0,53	0,0068	10	0,019	0,0066	
20. Acetonitrila - Água (23)	76,00 a 86,50	1,00	11	2,09	0,0673	11	0,063	0,0654	
21. Acetona - Água (23)	45,00 a 122,50	0,093 a 3,40	47	1,83	0,0011	47	0,002	0,0055	
22. 2-Propanol - Água (23)	89,06 a 100,00	1,00	19	2,19	0,0373	19	0,073	0,0387	
			TOTAL	1599	1,11	0,0187	1596	0,176	0,0181

TABELA XIII

CÁLCULO DA TEMPERATURA E PRESSÃO NO PONTO DE BOLHA-SISTEMAS BINÁRIOS :APOLAR-POLAR

SISTEMAS (Ref.)	FAIXA DE T (°C)	FAIXA DE P (atm)	BOLHA T			BOLHA P			
			NPO	DESVIO MÉDIO EM T (°C)	DESVIO MÉDIO EM Y	NPO	DESVIO MÉDIO EM P (atm)	DESVIO MÉDIO EM Y	
1. Diclorometano - Metanol (23)	37,20 a 62,70	0,967	18	1,29	0,0189	18	0,048	0,0178	
2. Dicloroetileno - Metanol (23)	51,50 a 64,60	1,00	23	2,59	0,0403	23	0,090	0,0395	
3. CO ₂ - Metanol (48)	25,00 a 40,00	7,79 a 79,5	17	2,28	0,0069	17	1,16	0,0056	
4. Acetato de Metila-Metanol(23)	20,00 a 112,76	0,154 a 5,78	77	2,00	0,0163	77	0,036	0,0174	
5. Acetato de Metila-Etanol (23)	50,00 a 80,00	0,317 a 2,04	49	0,74	0,0073	49	0,040	0,0073	
6. n-Nonano - Etanol (7)	70,06	0,062 a 0,717	27	2,80	0,0163	27	0,042	0,0156	
7. n-Heptano - Etanol (7)	70,02	0,400 a 0,952	35	1,94	0,0523	35	0,060	0,0520	
8. 1,2Dicloroetano - C ₂ H ₃ N (19)	60,00	0,460 a 0,509	21	0,89	0,0244	21	0,015	0,0252	
9. 1,2Dicloroetano-Butanona (19)	60,00	0,438 a 0,505	21	0,43	0,0146	21	0,007	0,0147	
10. Benzeno- 2-Butanona (49)	25,00 a 148,80	0,120 a 5,57	49	0,48	0,0116	49	0,02	0,0118	
11. Benzeno - Etanol (49)	25,00	0,104 a 0,267	11	1,74	0,0461	11	0,013	0,0459	
12. iso-Octano - 1-Propanol (6)	52,22 a 75,37	0,158 a 0,718	45	1,22	0,0319	45	0,021	0,0306	
13. Etano - Metanol (39)	50,00 a 100,00	20,0 a 60,0	15	1,13	0,0608	11	4,11	0,0457	
14. Clorobenzeno - 1-Pentanol(60)	128,90 a 138,00	1,00	16	0,44	0,0069	16	0,013	0,0068	
15. n-Hexano - 2-Propanol (6)	55,60	0,299 a 0,774	26	0,74	0,0216	26	0,018	0,0242	
16. Éter Etilico - n-Butanol (37)	135,80 a 285,40	13,6 a 40,8	47	3,06	0,0199	46	0,92	0,0147	
17. Tolueno - Etanol (23)	77,00 a 110,00	0,483 a 1,38	62	1,39	0,0316	62	0,05	0,0317	
18. CCl ₄ - Metanol (23)	55,65 a 76,10	1,00	37	2,13	0,0509	37	0,068	0,0508	
19. CO ₂ - Água (15,21)	25,00 a 100,00	17,1 a 75,0	20	0,65	0,0059	20	1,34	0,0060	
20. Tetracloroetileno-Metanol(23)	63,50 a 117,20	1,00	14	2,78	0,0411	14	0,073	0,0354	
21. CS ₂ - Metanol (23)	37,70 a 58,80	1,00	14	3,51	0,0339	14	0,115	0,0317	
22. Ciclohexano-2-Butanona (23)	71,50 a 77,00	1,00	10	0,57	0,0145	10	0,019	0,0144	
23. Benzeno-Clorofórmio (23)	62,60 a 79,20	1,00	19	0,26	0,0055	19	0,008	0,0055	
24. Acetato de Metila-Água (23)	35,00 a 83,60	0,056 a 2,16	47	2,28	0,0118	47	0,071	0,0198	
			TOTAL	720	1,43	0,0241	715	0,0224	0,0232

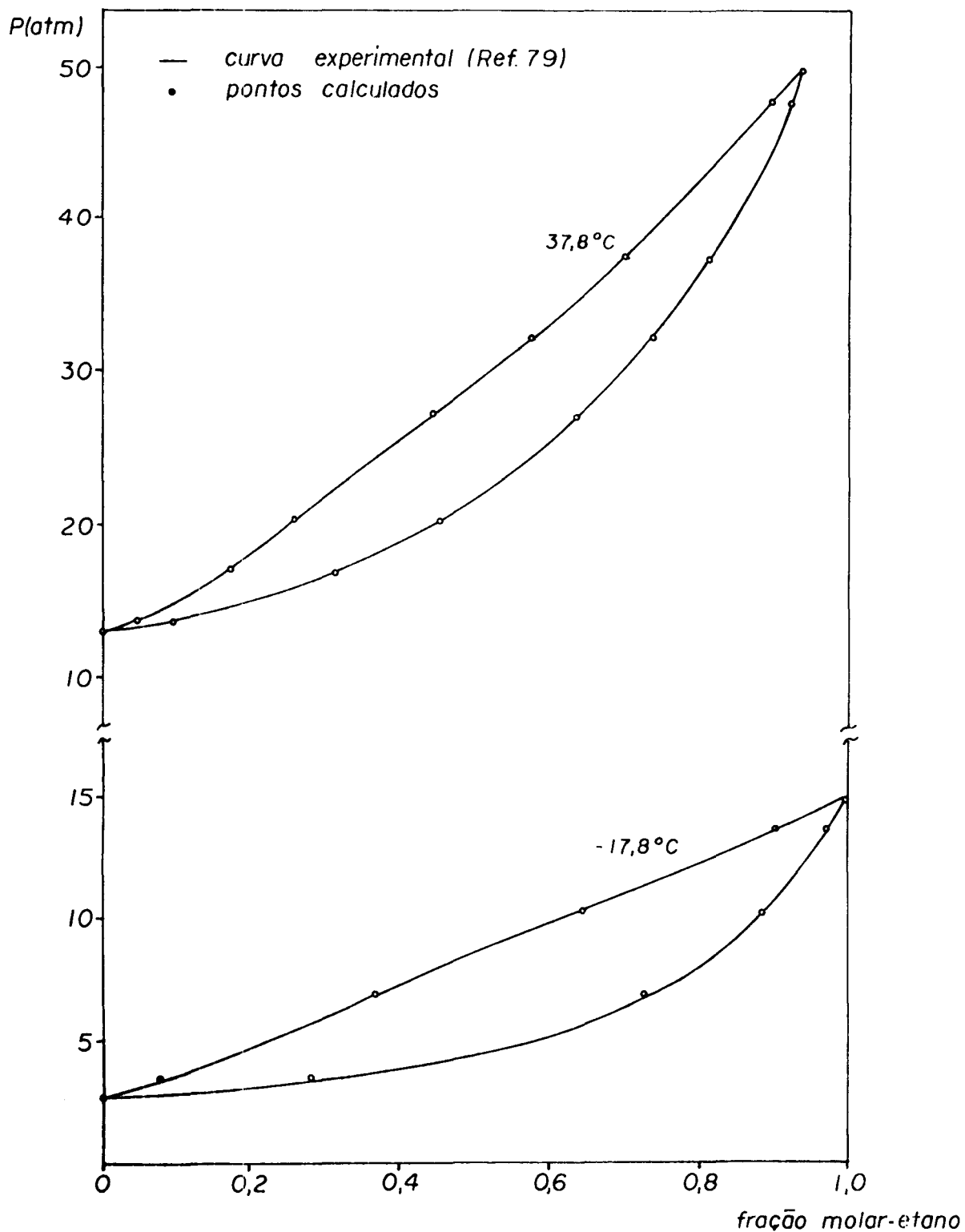


Figura 15

Diagrama Pressão x Composição
do sistema Etano-Propano

peratura e pressão do ponto de bolha, para os sistemas binários do tipo polar-polar, são de $1,11^{\circ}\text{C}$ e $0,176$ atm respectivamente. Os maiores desvios também foram obtidos em condições mais severas, como para a mistura metanol - n-butanol, na faixa de pressão de $13,6$ a $68,1$ atm, com desvios médios na temperatura de $2,65^{\circ}\text{C}$ e na pressão de $1,08$ atm.

A Figura 16 ilustra o desempenho da correlação no cálculo da pressão do ponto de bolha para o sistema etanol - água, na faixa de temperatura de 150 a 250°C , incluindo a região onde o etanol é super-crítico.

A correlação proposta surpreende ao apresentar bons resultados no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas que contenham, por exemplo, acetaldeído, acetonitrila e 2-butanona, substâncias estas que não foram utilizadas na generalização dos parâmetros α_i e β_i da relação P-V-T.

Para os sistemas binários do tipo apolar-polar, apresentados na Tabela XIII, o desvio médio na temperatura calculada é de $1,43^{\circ}\text{C}$, enquanto o da pressão é de $0,0224$ atm. Na Figura 17 ilustra-se o comportamento da correlação no cálculo da temperatura do ponto de bolha para o sistema éter etílico - n-butanol, a pressões de $13,6$ e $27,2$ atm.

Os resultados obtidos para este tipo de misturas, apolar-polar, demonstra a viabilidade da utilização de uma única relação P-V-T generalizada, com apropriadas regras de mistura, para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários apolares-polares.

A Tabela XIV demonstra os excelentes resultados da predição do equilíbrio líquido-vapor de sete sistemas ternários

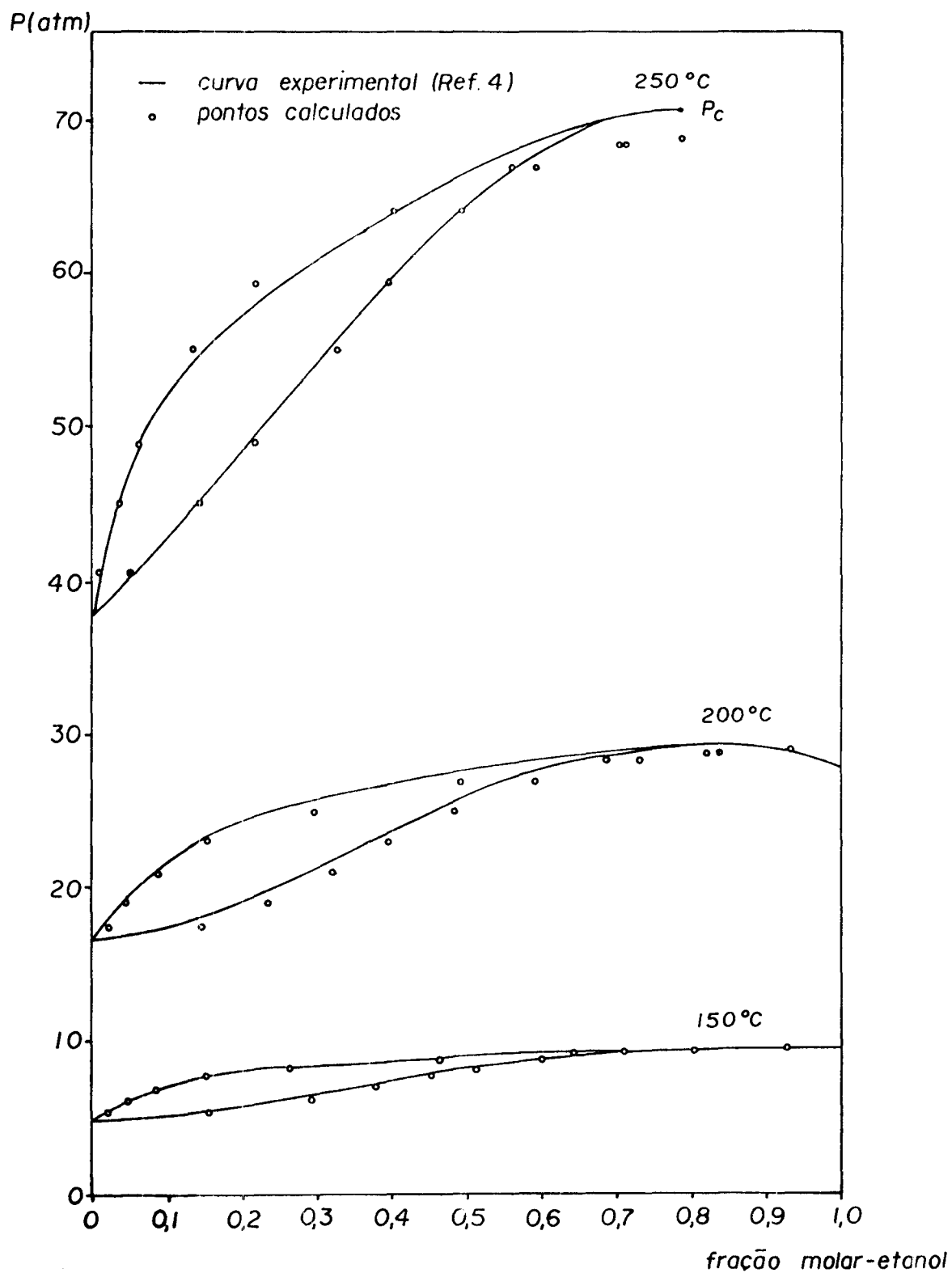


Figura 16

Diagrama Pressão x Composição do sistema Etanol - Água

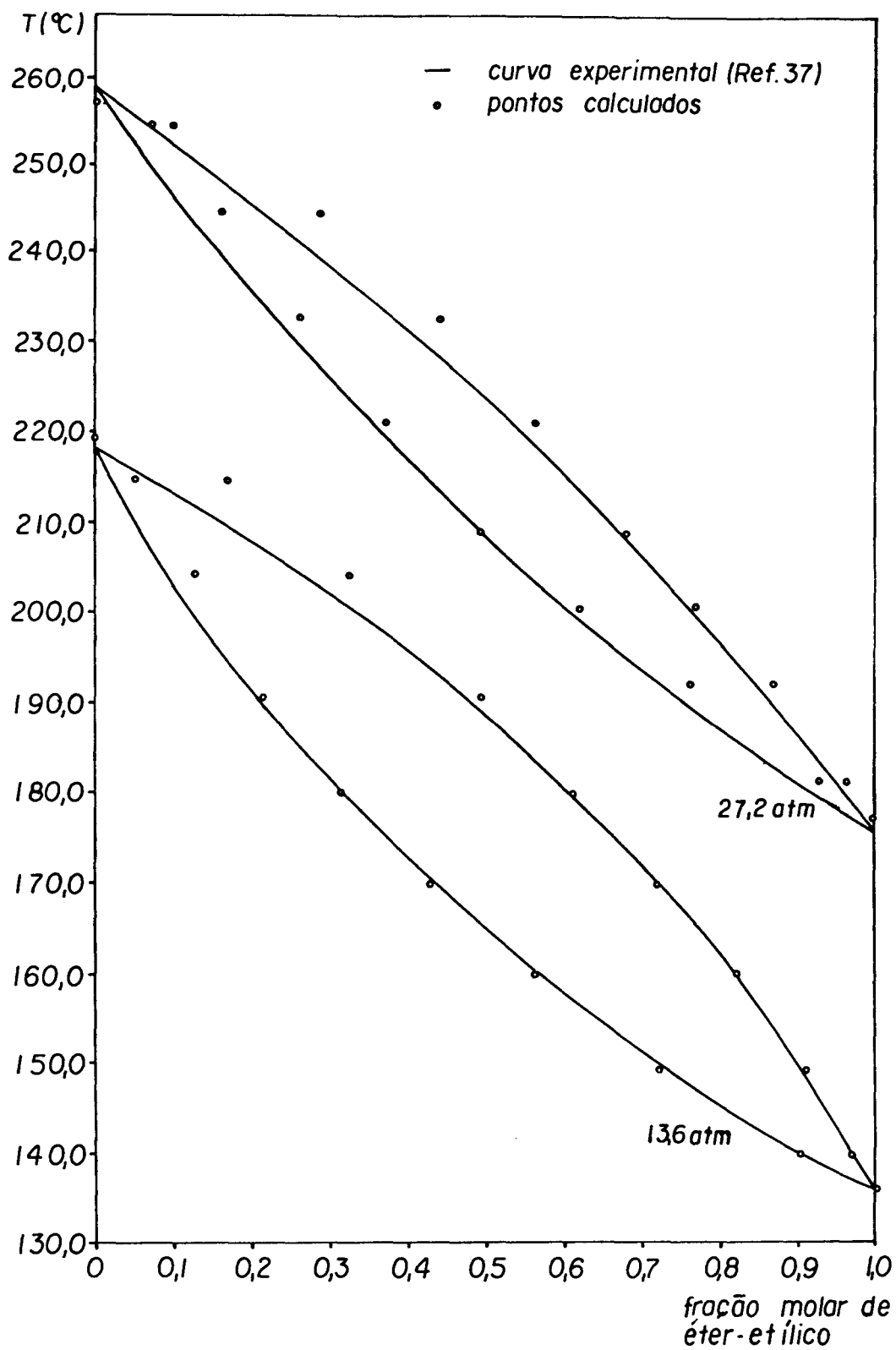


Figura 17

Diagrama Temperatura-Composição do sistema Éter Etílico- nButanol

TABELA XIV

CÁLCULO DA TEMPERATURA E PRESSÃO NO PONTO DE BOLHA-SISTEMAS TERNÁRIOS

SISTEMAS	FAIXA DE T (°C)	FAIXA DE P (atm)	BOLHA T		BOLHA P		
			NPO	DESVIO MÉDIO EM T (°C)	DESVIO MÉDIO EM Y	DESVIO MÉDIO EM P (atm)	DESVIO MÉDIO EM Y
1 . Metanol - Etanol - Água (23)	66,80 a 87,50	1,00	34	0,49	0,0194	0,019	0,0194
2 . Acetona - Metanol - Água (23)	56,50 a 72,80	1,00	54	0,61	0,0155	0,022	0,0150
3 . Acetona - Acetonitrila-Água(23)	63,20 a 92,20	1,00	30	1,90	0,0317	0,060	0,0317
4 . Etanol-Água-Acetato de Metila(23)	80,00	0,762 a 2,02	27	1,95	0,0098	0,086	0,0091
5 . Acetona - 2 Propanol-Água (23)	58,00 a 90,00	1,00	87	1,15	0,0310	0,042	0,0298
6 . Benzeno-Ciclohexano-2Butanona(23)	71,94 a 78,83	1,00	86	0,39	0,0140	0,013	0,0140
7 . Clorofórmio-2Butanona-Benzeno(23)	66,00 a 78,90	1,00	36	0,54	0,0135	0,018	0,0137
8 . Acetona-Metanol-Etanol (23)	56,00 a 76,50	1,00	83	0,48	0,0098	0,018	0,0092
		TOTAL	437	0,81	0,0181	0,030	0,0177

rios, obtidos com os parâmetros binários $K_{a_{ij}}$ e $K_{b_{ij}}$ calculados a partir de dados experimentais binários. O desvio médio na temperatura foi de $0,81^{\circ}\text{C}$ enquanto o da pressão foi de $0,030\text{ atm}$.

4.2.4 - Comparação com outras correlações

Devido à inexistência de outras relações P-V-T generalizadas de predição de propriedades termodinâmicas de sistemas que contenham substâncias polares, para a comparação do desempenho da nova correlação foi escolhido o método UNIQUAC (23) de cálculo de equilíbrio líquido-vapor, que utiliza, como dados de entrada, dois parâmetros de componentes puros e dois de interação binária. O método de UNIQUAC apesar de limitado, é internacionalmente evidenciado como o melhor algoritmo de cálculo de ponto de bolha e de orvalho para emprego em projeto de equipamentos de separação. Os detalhes deste algoritmo podem ser encontrados na referência (23).

A Tabela XV apresenta os resultados do cálculo do ponto de bolha para o sistema etanol - água, na faixa de temperatura de 21 a 142°C . Como se pode notar pela tabela, o desempenho da correlação, de um modo geral, é equivalente ao do método de UNIQUAC, uma vez que, os desvios apresentados estão dentro dos limites de erro aceitáveis em cálculos de engenharia.

Já na Tabela XVI, onde estão apresentados os cálculos da temperatura do ponto de bolha de 14 sistemas binários, pode-se notar a mesma equivalência de resultados entre

TABELA XV

CÁLCULO DE PONTO DE BOLHA DO SISTEMA ETANOL - ÁGUA
 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DA CORRELAÇÃO COM O MÉTODO DE UNIQUAC

TEMPERATURA(C)	FAIXA DE P(ATM)	ΔP -CORR.(ATM)	ΔP -UNIQUAC(ATM)	ΔY -CORR.	ΔY -UNIQUAC
40,0	0,087-0,176	0,005	0,002	0,0224	0,0213
50,0	0,152-0,294	0,005	0,004	0,0088	0,0171
55,0	0,228-0,369	0,007	0,002	0,0227	0,0075
60,0	0,258-0,467	0,007	0,007	0,0113	0,0261
70,0	0,477-0,716	0,015	0,004	0,0106	0,0079
74,8	0,378-0,859	0,032	0,009	0,0225	0,0075

FAIXA DE T(C)	PRESSÃO(ATM)	ΔT -CORR.(C)	ΔT -UNIQUAC(C)	ΔY -CORR.	ΔY -UNIQUAC
21,70-38,15	0,066	1,19	0,99	0,0680	0,0223
47,60-38,15	0,250	2,22	1,26	0,0166	0,0092
62,60-62,00	0,500	1,89	0,95	0,0131	0,0083
78,30-99,30	1,00	1,09	0,14	0,0085	0,0073
112,60-135,50	3,40	1,66	0,40	0,0297	0,0040
124,60-141,80	4,08	3,58	3,97	0,0291	0,0182

TABELA XVI

CÁLCULO DE PONTO DE BOLHA DE SISTEMAS BINÁRIOS - DADOS ISOBÁRICOS
 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DA CORRELAÇÃO COM O MÉTODO DE UNIQUAC

SISTEMAS BINÁRIOS	TEMP. (C)	PRESSÃO(ATM)	ΔT -CORR.(C)	ΔT -UNIQUAC(C)	ΔY -CORR.	ΔY -UNIQUAC
1 . METANOL - ETANOL	64,7-78,4	1,00	0,30	0,66	0,0090	0,0103
2 . ACETALDEÍDO - ETANOL	5,0-62,8	0,524	1,35	0,85	0,0235	0,0198
3 . 2-PROPANOL - ÁGUA	120,4-144,6	4,06	0,74	1,15	0,0141	0,0136
4 . ACETONA - METANOL	56,0-64,1	1,00	0,51	0,06	0,0079	0,0037
5 . METANOL - ÁGUA	112,8-148,0	5,00	0,85	1,05	0,0124	0,0139
6 . CLOROFORMIO - METANOL	53,5-63,0	1,00	0,76	0,20	0,0211	0,0037
7 . ACETONA - ÁGUA	98,2-122,5	3,40	2,17	1,04	0,0260	0,0158
8 . DICLOROMETANO - METANOL	37,2-62,7	0,987	1,29	0,53	0,0189	0,0186
9 . ACETATO DE METILA - METANOL	109,7-112,8	5,78	0,07	0,71	0,0061	0,0081
10 . ACETATO DE METILA - ETANOL	57,3-76,5	1,00	1,14	1,30	0,0052	0,0058
11 . BENZENO - 2-BUTANONA	145,1-148,8	5,57	0,40	0,91	0,0044	0,0066
12 . DISULFETO DE CARBONO - METANOL	37,7-58,8	1,00	3,51	2,58	0,0339	0,0536
13 . CICLOHEXANO - 2-BUTANONA	71,5-77,0	1,00	0,57	0,23	0,0145	0,0047
14 . ACETATO DE METILA - ÁGUA	56,9-83,6	1,00	2,67	2,05	0,0197	0,0124

a correlação e o método de UNIQUAC.

Entretanto, convém ressaltar que a correlação proposta, além de calcular a temperatura (ou pressão) do ponto de bolha ou de orvalho, também permite obter informações das propriedades termodinâmicas da mistura e de seus constituintes, quando puros.

Assim, fica evidenciada a vantagem da adoção desta correlação em programas de computador de simulação de processos, uma vez que uma única sistemática de cálculo, demandando apenas constantes críticas e parâmetros característicos, é capaz de fornecer predições de várias propriedades termodinâmicas de boa qualidade.

4.3 - Cálculo da entalpias de vaporização de substâncias puras e de sistemas binários

4.3.1 - Cálculo da entalpia de vaporização de substâncias puras

As entalpias das fases líquida e vapor podem ser facilmente calculadas, através da equação:

$$H - H^0 = \int_v^\infty \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv + Pv - RT \quad (4.10)$$

deduzida no Apêndice B.

Substituindo-se a equação proposta (3.10) em (4.10), tem-se:

$$H - H^0 = Pv - RT + \frac{1}{b} \ln\left(\frac{v}{v+b}\right) \left(a - T \frac{da}{dT}\right) + \\ + \left\{ \frac{a}{b} \left[\frac{1}{b} \ln\left(\frac{v}{v+b}\right) + \frac{1}{v+b} \right] - \frac{RT^2}{v-b} \right\} \frac{db}{dT} \quad (4.11)$$

expressão esta também deduzida no Apêndice B.

As derivadas dos parâmetros a e b com respeito à temperatura, são dadas por:

$$\frac{da}{dT} = a_c \frac{d\alpha}{dT} \quad \text{e} \quad \frac{db}{dT} = b_c \frac{d\beta}{dT} \quad (4.12)$$

sendo que estas derivadas são facilmente realizadas, uma vez que, os coeficientes α e β são funções polinomiais da temperatura.

A partir dos cálculos para a determinação do equilíbrio líquido-vapor de substâncias puras, pode-se aplicar a equação (4.11) em ambas as fases, determinando assim, por diferença, a entalpia de vaporização:

$$\Delta H = H^V - H^{OL} - (H^L - H^{OL}) \quad (4.13)$$

Sendo $H^{OL} = H^{OV}$, uma vez que a temperatura é a mesma em ambas as fases, temos:

$$\Delta H = H^V - H^L \quad (4.14)$$

A qualidade da predição das entalpias de vaporização pode ser verificada na Tabela XVII, onde são apresentados

TABELA XVII

ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS PURAS

SUBSTÂNCIA (REF.)	NPO	ERRO MÉDIO (%)
1 . CLORO (81)	18	3,42
2 . ÁGUA (55)	25	3,34
3 . NITROGÊNIO (10)	13	2,10
4 . MONÓXIDO DE CARBONO (19)	20	2,76
5 . METANOL (76)	6	7,35
6 . ETILENO (10)	16	2,85
7 . ETANOL (3)	3	6,39
8 . N-PROPANOL (76)	6	1,07
9 . N-BUTANOL (76)	4	2,95
10 . BENZENO (10)	37	3,61
11 . AMÔNIA (10)	22	7,25
12 . 2-PROPANOL (81)	7	2,00
13 . ÉTER ETÍLICO (81)	12	4,31
14 . DIÓXIDO DE CARBONO (10)	12	2,18
TOTAL :	208	3,63

os erros médios entre os valores calculados e experimentais de 14 substâncias apolares e polares, com um erro médio de 3,63%, para temperaturas reduzidas inferiores a 0,9. Os maiores erros são sempre observados em condições severas, nos extremos superiores das faixas de temperatura reduzida.

4.3.2 - Cálculo da entalpia de vaporização de sistemas binários

As entalpias das misturas líquida e vapor, necessárias para a determinação da entalpia de vaporização, podem ser diretamente calculadas, sem aproximações, utilizando-se a equação (4.11), agora aplicada à mistura. Neste caso,

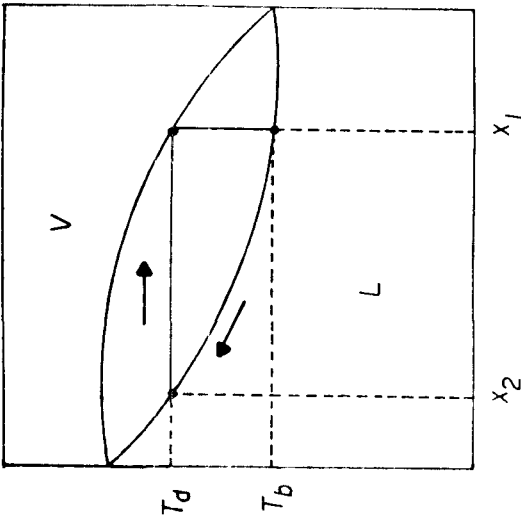
$$\frac{da_m}{dT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{da_{ij}}{dT} \quad (4.15)$$

$$\frac{db_m}{dT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{db_{ij}}{dT} \quad (4.16)$$

O cálculo da entalpia de vaporização é mostrado esquematicamente na Figura 18.

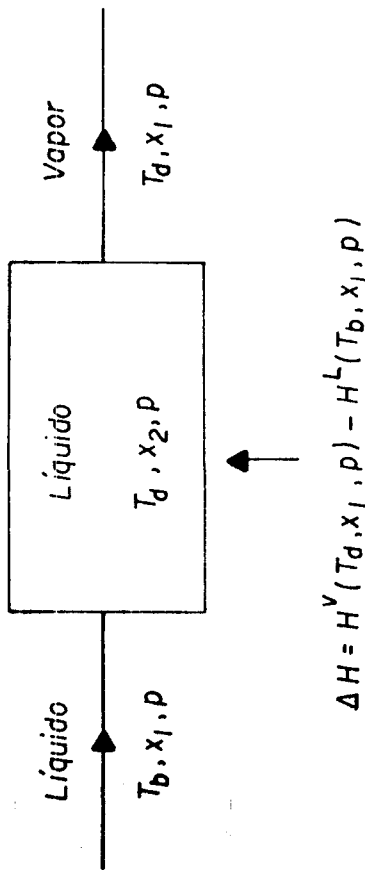
Como se pode notar pela Figura 18(b), para a determinação da entalpia de vaporização de sistemas binários, são necessários os cálculos do ponto de bolha e do ponto de orvalho, afim de garantir que as frações molares da fase líquida sejam iguais às frações molares da fase vapor.

Desta forma, pela equação (4.11):



fração molar do componente mais volátil

(b)



(a)

Figura 18 - Esquema do cálculo da entalpia de vaporização

$$\Delta H = H^V(T_d, x_i, P) - H^L(T_b, x_i, P) + \left[H^{OV}(T_d, x_i) - H^{OL}(T_b, x_i) \right] \quad (4.17)$$

sendo que:

$$H^{OV}(T_d, x_i) - H^{OL}(T_b, x_i) = \int_{T_b}^{T_d} \sum x_i C_{p_i}^{id} dT \quad (4.20)$$

e

$$C_{p_i}^{id} = C_{p_a} + C_{p_b}T + C_{p_c}T^2 + C_{p_d}T^3 \quad (4.21)$$

Os valores dos coeficientes da equação (4.21) são obtidos da referência (62).

A partir dos valores dos coeficientes de interação binária ($K_{a_{ij}}$ e $K_{b_{ij}}$), foram realizados os cálculos dos pontos de bolha e orvalho. A correlação foi testada para a determinação da entalpia de vaporização em três sistemas altamente polares, obtendo-se um erro médio de 10,92%, para um total de 41 pontos experimentais, o que evidencia a qualidade da predição. A Tabela XVIII apresenta estes resultados.

TABELA XVIII

ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DE SISTEMAS BINÁRIOS

SISTEMAS (REF.)	NPD	ERRO(%)
1 . ETANOL - ÁGUA (47)	12	4,58
2 . METANOL - ÁGUA (47)	10	11,04
3 . 2-PROPENOL - ÁGUA (24)	19	14,87
TOTAL :	41	10,92

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

5.1 - Conclusões

A correlação proposta possibilita a predição, através do computador, de propriedades termodinâmicas de substâncias apolares e polares, e de suas misturas, em ampla faixa de pressão e temperatura, nas condições de saturação, incluindo a região crítica. As propriedades termodinâmicas consideradas, no caso de componentes puros são a compressibilidade de líquido e vapor, pressão de vapor e entalpia de vaporização. No caso de misturas, adicionalmente, pode-se obter as composições das fases líquida e vapor em equilíbrio, através dos cálculos usuais de ponto de orvalho e bolha.

O uso da correlação em cálculos rotineiros de engenharia por computador é bastante vantajoso, uma vez que a estrutura da equação proposta é muito simples, necessitando apenas como dados de entrada a temperatura e pressão críticas, fator acêntrico e o parâmetro polar de Stiel, estes são usados para substâncias polares. Já para cálculos em misturas, além destes dados, é necessário fornecer as constantes $K_{a_{ij}}$ e $K_{b_{ij}}$ características para cada um dos binários presentes.

Foram testadas 48 substâncias puras apolares e polares, obtendo-se erros relativos médios de 2,09, 3,62 e 11,26% referentes à pressão de vapor, compressibilidade do líquido e

compressibilidade do vapor respectivamente. Também realizaram-se cálculos de entalpia de vaporização de 14 substâncias puras, com erro médio de 3,63%.

A correlação proposta foi testada em cálculos de temperatura e pressão de ponto de bolha de 66 misturas binárias apolares e polares, na faixa de pressão de 0,077 a 70 atm, sendo o desvio médio na temperatura de 1,36 °C, enquanto o da pressão é de 0,29 atm. Para três sistemas binários altamente polares, foram realizados cálculos de entalpia de vaporização, com um erro médio de 10,92%.

Em geral, para substâncias puras ou misturas binárias, a concordância dos valores obtidos com os experimentais, pode ser considerada muito boa, mesmo nas condições mais severas.

Obteve-se também, com excelentes resultados, a predição do equilíbrio líquido-vapor de sete sistemas ternários, a partir de parâmetros binários $K_{a_{ij}}$ e $K_{b_{ij}}$, calculados através dos dados experimentais binários.

A representação dos dados experimentais de substâncias puras através da correlação proposta é melhor do que aquela dada pela correlação de Soave (70), tanto na predição da pressão de vapor como no cálculo do volume da fase líquida e equivalente às das correlações específicas para o cálculo da pressão de vapor e do volume da fase líquida (62).

Deve-se ressaltar que, presentemente, a correlação proposta é a única que permite o cálculo simultâneo de propriedades termodinâmicas para substâncias polares puras, a partir de temperatura e pressão críticas, fator acêntrico e do parâme

tro polar de Stiel.

Baseado na experiência obtida nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários, sugere-se que a nova correlação seja utilizada para temperaturas reduzidas inferiores a 1,2 do componente mais volátil.

A correlação é particularmente adequada para emprego em cálculos de processos de separação líquido-vapor de misturas multicomponentes.

5.2 - Sugestões

A correlação proposta permite ainda vários aperfeiçoamentos, sobretudo para predição de volume da fase vapor de componentes puros, principalmente na faixa de temperaturas reduzidas de 0,8 a 1,0. Testes feitos durante a realização deste trabalho mostraram a necessidade de modificar a equação proposta, com a inclusão de um terceiro parâmetro, como proposto por Fuller (20) ou por Patel e Teja (51). Entretanto, tal modificação poderá trazer várias dificuldades na generalização dos parâmetros.

Um outro problema a ser abordado é a extensão da aplicação da correlação em misturas a altas temperaturas reduzidas, maiores que 1,2 do componente mais volátil. Um estudo de uma melhor representação de dados volumétricos para temperaturas superiores à temperatura crítica, bem como o aperfeiçoamento de novas regras de misturas, devem ser realizados.

Deve ser ainda estudada uma forma de se generalizar

as constantes de interação binária, de modo a tornar a aplicação da correlação proposta mais abrangente, dispensando o uso de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários.

Por fim, recomenda-se que a correlação proposta seja testada na predição de outras propriedades termodinâmicas, tais como energia livre de Gibbs, calores específicos, etc.,.. como também no cálculo do equilíbrio líquido-líquido.

Referências Bibliográficas

1. Ambrose, D. e Townsend, R. ;
J. Chem. Soc., 3614, (1963)
2. Anais do " Third International Conference on Fluid Properties & Phase Equilibria for Chemical Process Design ", Georgia, USA, (1983)
3. A.P.I. Technical Data Book,
American Petroleum Institute, (1977)
4. Barr.David, F. e Dodge, B.F. ;
J. Chem. Eng. Data, 4, 107, (1959)
5. Benedict, M. ; Webb, G.B. e Rubin, L.C. ;
J. Chem. Phys., 8, 334, (1940)
6. Berro, C. e Neau, E. :
Fluid Phase Equil., 7, 41, (1981)
7. Berro, C.; Rogalsk, M. e Peneloux, A. ;
Fluid Phase Equil., 8, 55, (1982)
8. Besserer, G.J. e Robinson, D.B. ;
J. Chem. Eng. Data, 18, 416, (1973)
9. Burch, R.J. e Leeds, M.W. ;
I.E.C.-Chem. Eng. Data Series, 2, 3, (1957)
10. Canjar, L.M. e Maning, I.S. ;
" Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases ", Gulf Publishing Co., (1967)
11. Chaiyavech, P. e Van Winkle, M. ;
J. Chem. Eng. Data, 4, 53, (1957)
12. Chaudron, J.; Asselineau, L. e Renon, H. ;
Chem. Eng. Sci, 28, 839, (1973)

13. Ibid, 28, 1991, (1973)
14. Chung, W.K. e Lu, B.C.Y. ;
Can. J. Chem. Eng., 55, 707, (1977)
15. Coan, C.R. e King Jr., A.D. ;
J. Am. Chem. Soc., 93, 1857, (1971)
16. Couch, E.J. e Hobe, K.A. ;
J. Chem. Eng. Data, 6, 229, (1961)
17. Din, F. ;
" Thermodynamic Functions of Gases ",
Butterworths, (1961)
18. Djordjević, B.D. e outros ;
Chem. Eng. Sci., 32, 1103, (1977)
19. Dohnal, V.; Bláhová, D. e Holub, R. ;
Fluid Phase Equil., 9, 187, (1982)
20. Fuller, G.G. ;
I.E.C.- Fundls., 15, 254, (1976)
21. Gibbs, R.E. e Van Ness, H.C. ;
I.E.C.- Fundls., 10, 312, (1971)
22. Gilliland, E.R. e Schoelline, H.W. ;
I.E.C., 32, 48, (1940)
23. Gmehling, J. e Onken, V. ;
" Vapour Liquid Equilibrium Data Collection ",
Dechema, Berlin, (1977)
24. Grabner, R.W. e Clump, C.W. ;
J. Chem. Eng. Data, 10, 13, (1965)
25. Graboski, M.S. e Daubert, T.E. ;
I.E.C.- Proc. Des. Dev., 17, 443, (1978)
26. Ibid, 17, 449, (1978)

27. Ibid, 18, 300, (1979)
28. Halm, R.L. e Stiel, L.I. ;
A.I.Ch.E. J., 13, 351, (1967)
29. Ibid, 16, 3, (1970)
30. Hamam, S.E.M. e outros ;
I.E.C.-Proc. Des. Dev., 16, 51, (1977)
31. Hlavaty, K. ;
Coll. Czec. Chem. Commun., 38, 2029, (1973)
32. Hobson, M. e Webber, J.H. ;
I.E.C.- Chem. Eng. Data Series, 2, 7, (1957)
33. Horvath, A.L. ;
Chem. Eng. Sci., 29, 1334, (1974)
34. Hsu, C.C. e McKetta, J.J. ;
J. Chem. Eng. Data, 9, 45, (1964)
35. International Critical Tables
McGraw Hill, (1928)
36. Kang, T.L. e outros ;
J. Chem. Eng. Data, 6, 220, (1961)
37. Kay, W.B. e Donham, W.E. ;
Chem. Eng. Sci., 4, 1, (1955)
38. Kay, W.B. e Warzel, F.M. ;
I.E.C., 43, 1150, (1951)
39. Kohn, J.P. e Ma, Y.H. ;
J. Chem. Eng. Data, 9, 3, (1964)
40. Kuester, J.L. e Chilton, C.H. ;
" Optimization Techniques with Fortran "
McGraw Hill, (1973)

41. Lin, D.C.K.; Silberg, I.M. e McKetta, J.J. ;
J. Chem. Eng. Data, 15, 403, (1970)
42. Lu, B.C.Y. e outros ;
I. Chem. Eng. Symposium Series, nº 56, 1.2/57, (1979)
43. Martin, J.J.; Campbell, J.A. e Seidel, E.M. ;
J. Chem. Eng. Data, 8, 560, (1963)
44. Mathals, P.M. ;
I.E.C.- Proc. Des. Dev., 22, 385, (1983)
45. Medani, M.S. e Hasan, M.A. ;
Can. J. Chem., 56, 251, (1978)
46. Nagata, I. ;
J. Chem. Eng. Data, 7, 461, (1962)
47. Newsham, D.M.T. e Mendez-Lecanda, E.J. ;
J. Chem. Thermodyn., 14, 291, (1982)
48. Ohgaki, K. e Katayama, T.I. ;
J. Chem. Eng. Data, 21, 53, (1976)
49. Ohta, T.; Koyabu, J. e Nagata, I. ;
Fluid Phase Equil., 9, 187, (1982)
50. Partington, J.R. e Neville, H.H. ;
J. Phys. Colloid Chem., 55, 1550, (1951)
51. Patel, N.C. e Teja, A.S. ;
Chem. Eng. Sci., 37, 463, (1982)
52. Pawlikowski, E.; Newman, J. e Prausnitz, J.M. ;
I.E.C.- Proc. Des. Dev., 21, 764, (1982)
53. PDP-10, " Scientific Subroutine Package ",
Digital Equipment Corporation, (1974)
54. Peng, D.Y. e Robinson, D.B. ;
I.E.C.-Fundls, 15, 59, (1976)

55. Perry, R. e Chilton, C.H. ;
" Chemical Engineer's Handbook ", 5^a ed.,
McGraw Hill (1973)
56. Prausnitz, J.M. e Chueh, P.L. ;
" Computer Calculations for High-Pressure Vapor-Liquid
Equilibria " , Prentice-Hall, (1968)
57. Radosz, M.; Lin, H. e Chao, K. ;
I.E.C.- Proc. Des. Dev., 21, 653, (1982)
58. Raimondi, L. ;
Chem. Eng. Sci., 35, 1269, (1980)
59. Ramalho, R.S. e Delmas, J. ;
J. Chem. Eng. Data, 13, 161, (1968)
60. Rao, K.Y.; Raviprasad, A. e Chiranjivi, C. ;
Fluid Phase Equil., 7, 29, (1981)
61. Redlich, O. e Kwong, J.N.S. ;
Chem. Rev., 44, 233, (1949)
62. Reid, R.C.; Prausnitz, J.M. e Sherwood, T.K. ;
" The Properties of Gases and Liquids ",
3^a ed., McGraw Hill, (1977)
63. Robinson, D.B. e Senturk, N.H. ;
J. Chem. Thermodyn., 11, 461, (1979)
64. Rodrigues, A.B.J.; McCaffrey, P.S. e Kohn, J.P. ;
J. Chem. Eng. Data, 13, 164, (1968)
65. Sage, B.H. e Lacey, W.H. ;
I.E.C., 32, 992, (1940)
66. Sage, B.H. e Lacey, W.H. ;
" Some Properties of the Lighter Hydrocarbons, Hydrogen
Sulfide and Carbon Dioxide ", A.P.I., (1955)

67. Silva Jr., E.C. ;
Tese de Mestrado, COPPE/URFJ, (1976)
68. Simonet, R. e Behar, E. ;
Chem. Eng. Sci., 31, 37, (1976)
69. Smith, J.M. ;
Chem. Eng. Prog., 44, 523, (1948)
70. Soave, G. ;
Chem. Eng. Sci., 27, 1197, (1972)
71. Soave, G. ;
I. Chem. E. Symposium Series, n^o56, 1.2/1, (1979)
72. Starling, K.E. ;
" Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems ", Gulf Publishing Co., (1973)
73. Stein, R. ;
I.E.C.- Proc. Des. Dev., 21, 564, (1982)
74. Stiel, L.I.; Stipp, G.K. e Bai, S.D. ;
A.I.Ch.E. J., 19, 1227, (1973)
75. Storvick, T.S. e Smith, J.M. ;
J. Chem. Eng. Data, 5, 133, (1960)
76. Svoboda, V. e outros ;
Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 3539, (1973)
77. Tamir, A.; Apeltart, A. e Wagner, M. ;
Fluid Phase Equil., 6, 113, (1981)
78. Tarakad, R.R.; Spencer, C.F. e Alder, S.B. ;
I.E.C.- Proc. Des. Dev., 18, 726, (1979)
79. Thodos, G. e Matscok, D.E. ;
J. Chem. Eng. Data, 7, 232, (1962)

80. Tsonopoulos, C. ;
A.I.Ch.E. J., 20, 263, (1974)
81. Vargaftik, N.B. ;
" Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and
Gases ", John Willey, (1975)
82. Vidal, J. ;
Chem. Eng. Sci., 33, 787, (1978)
83. Wilson, G.M. ;
Adv. Cryo. Engng., 9, 168, (1964)
84. Ibid, 11, 392, (1966)
85. White, W.S. e Van Winkle, M. ;
I.E.C., 46, 1284, (1954)
86. Zubarev, V.N.; Prusakov, P.G. e Sergeyeva, L.V. ;
" Thermophysical Properties of Methanol ",
Standards Press, (1973)

APÊNDICE A

Constantes da correlação de $K_{a_{ij}}$ e $K_{b_{ij}}$

Os coeficientes de interação binária são correlacionados para temperaturas superiores ou iguais a TL, pelas equações:

$$K_{a_{ij}} = m_1 + m_2 T + m_3 T^2 \quad (3.42)$$

$$K_{b_{ij}} = n_1 + n_2 T + n_3 T^2 \quad (3.43)$$

e para temperaturas inferiores a TL, pelas equações:

$$K_{a_{ij}} = m_1' + m_2' T + m_3' T^2 \quad (A.1)$$

$$K_{b_{ij}} = n_1' + n_2' T + n_3' T^2 \quad (A.2)$$

onde a temperatura \bar{e} expressa em Kelvin.

As Tabelas A.1, A.2 e A.3 apresentam os valores das constantes das equações e de TL para sistemas binários do tipo apolar-apolar, polar-polar e apolar-polar respectivamente, sendo que os valores de TL apresentados nas Tabelas são expressos em graus Celsius.

TAPELA A.I

CONSTANTES DA CORRELAÇÃO DOS KIJ - APOLAR - APOLAR

SISTEMAS BINÁRIOS	M1	M2	M3	TL	M1'	M2'	M3'
	N1	N2	N3		N1'	N2'	N3'
1 . ETANO - PROPANO	16,0348 -13,2453	-9,73892E-2 7,44464E-2	1,48874E-4 -1,82581E-4	50,0	-3,42640 -8,827896	2,48600E-2 5,37647E-3	-4,44256E-5 -8,84416E-6
2 . N-PENTANO - PROPANO	5,98974 -8,44418	-3,13220E-2 2,98453E-2	4,12206E-5 -3,16684E-5	-50,0	0 0	0 0	0 0
3 . PROPILENO - ISOBUTANO	6,43388E-3 3,67257E-2	0 0	0 0	---	---	---	---
4 . ETANO - N-OCTANO	-1,73380 1,39724	5,17012E-3 -3,86883E-3	0 0	62,5	2,22721 5,48893	-7,33863E-3 -1,59844E-2	0 0
5 . GÁS SULFÍDRICO - N-PENTANO	8,402289 -2,84668E-3	-1,33586E-3 1,43588E-5	1,52398E-6 -2,135782E-8	---	---	---	---
6 . GÁS SULFÍDRICO - PROPANO	0,106346 1,34277E-2	0 0	0 0	---	---	---	---
7 . ISODOCTANO - TOLUENO	9,41756E-3 9,98913E-5	0 0	0 0	---	---	---	---
8 . ETILBENZENO - ESTIRENO	0,175835 -0,831281	-2,87358E-4 1,98233E-7	0 0	92,0	3,796516 0,812757	-3,33426E-4 -1,99699E-4	0 0
9 . BENZENO - CICLOHEXANO	3,78566E-2 6,17838E-3	0 0	0 0	---	---	---	---
10 . PROPINO - ACETILENO	0,678982 0,744275	0 0	0 0	26,0	-2,92607E-3 3,82468E-2	1,62870E-5 -7,42256E-5	0 0
11 . PROPILENO - PROPANO	0,178760 -1,54853E-3	-4,34847E-4 4,57284E-4	0 0	54,5	14,5100 17,2372	-0,188663 -0,119918	1,76334E-4 2,12781E-4
12 . ETANO - PROPILENO	-0,964766 -2,49081	3,11954E-3 8,07864E-3	0 0	21,0	0,183920 -1,59893E-3	4,16769E-4 6,12886E-6	0 0

(CONT.)

TABELA A.I (CONT.)
 CONSTANTES DA CORRELAÇÃO DOS K_{12} - APOLAR - APOLAR

SISTEMAS BINÁRIOS	M1	M2	M3	TL	M1'	M2'	M3'
	N1	N2	N3		N1'	N2'	N3'
13. N-BUTANO - N-HEPTANO	4,87181 -0,540283	-2,09521E-2 -4,07046E-4	2,25472E-5 4,38991E-5	134,0	0,312123 5,10730E-3	-4,30033E-3 -2,53067E-5	5,96070E-6 3,17187E-6
14. PROPANO - BENZENO	0,733127 -1,32910	-2,03765E-3 3,81065E-3	0 0	120,0	-0,79396 -2,93022	3,98261E-2 1,44713E-2	-5,60005E-5 -1,76971E-5
15. DIÓXIDO DE CARBONO - PROPANO	0,496573 6,60431	-5,00656E-3 -4,98222E-2	1,24596E-5 9,19339E-5	2,0	-12,2042 -10,8669	9,59022E-2 0,123232	-1,86020E-4 -2,39970E-4
16. DIÓXIDO DE CARBONO - N-BUTANO	-1,01000 0,475379	3,10791E-3 5,90972E-4	0 0	88,0	1,90173 0,110025	-0,71672E-3 -3,65039E-3	0 0
17. DIÓXIDO DE CARBONO - N-PENTANO	0,27374 5,65325	-2,34934E-2 -1,54167E-2	0 0	54,5	3,59006E-2 -1,09210	4,45301E-4 3,30125E-3	0 0
18. DIÓXIDO DE CARBONO - N-HEXANO	0,955630 -1,96351	-2,93263E-3 5,90425E-3	0 0	---	---	---	---
19. DIÓXIDO DE CARBONO - BENZENO	1,90472 -0,871073	-0,14099E-3 2,58196E-3	0 0	---	---	---	---
20. PROPILENO - 1-BUTENO	0,778066 -0,612364	-1,39299E-3 1,86793E-3	0 0	88,0	-0,111030 9,04158E-2	0,00762E-4 -5,50076E-4	-7,50753E-7 0,34942E-7

TABELA A.II
CONSTANTES DA CORRELAÇÃO DOS KIJ - POLAR - POLAR

SISTEMAS BINÁRIOS	M1	M2	M3	TL	M1'	M2'	M3'
	N1	N2	N3		N1'	N2'	N3'
1 . METANOL - ETANOL	0,292819 0,336443	0 0	0 0	---	----	----	----
2 . ACETONA - CLOROFÓRMIO	-0,621600 0,042837	0 0	0 0	---	----	----	----
3 . 2-BUTANONA - ACETONITRILA	0,113330 0,127970	0 0	0 0	---	----	----	----
4 . ACETALDEÍDO - ETANOL	-0,251290 -0,219166	0 0	0 0	---	----	----	----
5 . METANOL - N-BUTANOL	-166,385 -370,456	0,623224 1,39384	-5,02621E-4 -1,38799E-3	231,0	-110,262 -167,447	0,458638 0,697449	-4,77820E-4 -7,26688E-4
6 . ISOBUTANOL - N-BUTANOL	-0,486104 -1,21441	1,34479E-3 2,90606E-3	0 0	---	----	----	----
7 . METANOL - ACETONA	0,213811 0,137611	-2,94514E-5 2,26142E-4	0 0	53,7	0,877398 0,226147	-3,93839E-3 -9,12835E-4	6,58838E-6 1,31915E-6
8 . 2-PROPANOL - ÁGUA	-0,326869 -0,161927	2,11858E-3 1,65212E-3	-2,96885E-6 -2,41545E-6	60,0	-6,19777 -13,8355	3,84337E-2 0,61893E-2	-5,94193E-5 -1,33823E-4
9 . ETANOL - 2-BUTANONA	0,370390 8,2000E-5	0 0	0 0	---	----	----	----
10 . METANOL - ÁGUA	7,46138E-2 3,21132	-3,65998E-4 -1,59973E-2	4,56236E-7 2,01882E-5	95,0	-1,86982 -1,37237	1,09709E-2 0,81759E-3	-1,58848E-5 -1,31197E-5
11 . CLOROFÓRMIO - METANOL	0,800364 1,05352	-3,21894E-4 -9,90105E-4	0 0	53,7	2,88274 11,2957	-1,37569E-2 -6,69837E-2	2,16815E-5 1,06863E-4
12 . AMÔNIA - ÁGUA	1,34720 8,59772E-2	-4,74137E-3 -5,34560E-4	0 0	---	----	----	----

(CONT.)

TABELA A.II (CONT.)

CONSTANTES DA CORRELAÇÃO DOS K12 - POLAR - POLAR

SISTEMAS BINÁRIOS	M1	M2	M3	TL	M1'	M2'	M3'
	N1	N2	N3		N1'	N2'	N3'
13. METANOL - ACETONITRILA	3,86500E-2 -4,94900E-3	0 0	0 0	---	----	----	----
14. ETANOL - ÁGUA	-5,01110E-3 3,25836	2,19546E-5 -1,43930E-2	-2,32055E-8 1,52380E-5	125,0	4,77806E-2 8,45840E-3	9,89173E-5 -1,95853E-3	-1,21384E-7 2,73039E-6
15. ACETONA - ACETONITRILA	0,211043 0,243141	0 0	0 0	---	----	----	----
16. CLOROFÓRMIO - 2-BUTANONA	0,148607 0,233369	0 0	0 0	---	----	----	----
17. ÁGUA - ACETALDEÍDO	-40,8653 -37,3804	0,249869 0,229243	-3,80093E-4 -3,49374E-4	26,0	-40,8645 -41,5778	0,282867 0,281297	-4,78292E-4 -4,74288E-4
18. ACETONA - 2-PROPANOL	0,167762 0,138293	0 0	0 0	---	----	----	----
19. ACETONA - ETANOL	5,91470E-2 3,14900E-2	0 0	0 0	---	----	----	----
20. ACETONITRILA - ÁGUA	-5,25500E-3 3,26100E-2	0 0	0 0	---	----	----	----
21. ACETONA - ÁGUA	-16,1053 -15,6932	9,14504E-2 8,92724E-2	-1,27783E-4 -1,24811E-4	---	----	----	----
22. 2-PROPENOL - ÁGUA	14,3112 16,3965	-3,82883E-2 -4,39551E-2	0 0	---	----	----	----

TABELA A.III

CONSTANTES DA CORRELAÇÃO DOS K_{12} - APOLAR - POLAR

SISTEMAS BINÁRIOS	M1	M2	M3	TL	M1'	M2'	M3'
	N1	N2	N3		N1'	N2'	N3'
1 . DICLOROMETANO - METANOL	0,435585 0,441850	0 0	0 0	---	----	----	----
2 . DICLOROETILENO - METANOL	0,792395 0,822437	0 0	0 0	---	----	----	----
3 . DIÓXIDO DE CARBONO - METANOL	3,37389 0,492591	-1,11238E-2 -1,49435E-3	0 0	---	----	----	----
4 . ACETATO DE METILA - METANOL	-4,29282 -4,83685	1,21881E-2 1,35884E-2	0 0	75,0	-1,86241 0,434320	7,31349E-3 -2,89177E-3	-1,14788E-5 2,92747E-5
5 . ACETATO DE METILA - ETANOL	0,131378 0,271644	-3,29489E-5 -4,76329E-4	0 0	65,0	7,38849E-2 6,45411E-2	-8,88183E-7 2,39385E-6	0 0
6 . N-NONANO - ETANOL	-0,588185 -0,881123	0 0	0 0	---	----	----	----
7 . N-HEPTANO - ETANOL	0,968285 0,999658	0 0	0 0	---	----	----	----
8 . 1,2-DICLOROETANO - ACETONITRILA	-0,577178 -0,721275	0 0	0 0	---	----	----	----
9 . 1,2-DICLOROETANO - 2-BUTANONA	-1,43439 -1,72866	0 0	0 0	---	----	----	----
10 . BENZENO - 2-BUTANONA	-26,4444 -34,8467	0,129832 0,155721	-1,53579E-4 -2,23699E-4	180,0	-6,90256 -8,38637	1,87475E-2 2,22869E-2	0 0
11 . BENZENO - ETANOL	0,798561 0,811845	0 0	0 0	---	----	----	----
12 . ISOCTANO - 1-PROPANOL	1,21862 1,33287	-2,82773E-3 -2,41197E-3	0 0	---	----	----	----

(CONT.)

TABELA A.III (CONT.)

CONSTANTES DA CORRELAÇÃO DOS KIJ - APOLAR - POLAR

SISTEMAS BINÁRIOS	M1	M2	M3	TL	M1'	M2'	M3'
	N1	N2	N3		N1'	N2'	N3'
13. ETANO - METANOL	14,4644 7,40383	-7,78945E-2 -4,55355E-2	1,80212E-4 6,99779E-5	---	----	----	----
14. CLOROBENZENO - N-PENTANOL	-0,205307 -0,323378	0 0	0 0	---	----	----	----
15. N-HEXANO - 2-PROPANOL	0,403893 0,370995	0 0	0 0	---	----	----	----
16. ÉTER ETÍLICO - N-BUTANOL	33,0813 16,9737	-0,133489 -7,30357E-2	1,34379E-4 8,06643E-5	205,0	51,7130 87,7682	-0,220306 -0,390698	2,51395E-4 4,33085E-4
17. TOLUENO - ETANOL	-2,03176 -2,21971	5,36307E-3 5,35569E-3	0 0	---	----	----	----
18. CCL4 - METANOL	-1,02847 -1,00033	0 0	0 0	---	----	----	----
19. DIÓXIDO DE CARBONO - ÁGUA	-4,91754 -3,16064	1,35501E-2 1,02573E-2	0 0	65,0	2,31258 -1,20493	-7,00994E-3 4,33955E-3	0 0
20. TETRACLOROETILENO - METANOL	-1,02586 -1,48132	0 0	0 0	---	----	----	----
21. DISULFETO DE CARBONO - METANOL	0,219788 0,904400	0 0	0 0	---	----	----	----
22. CICLOHEXANO - 2-BUTANONA	0,793560 0,843850	0 0	0 0	---	----	----	----
23. CLOROFÓRMIO - BENZENO	-0,266251 -0,305604	0 0	0 0	---	----	----	----
24. ACETATO DE METILA - ÁGUA	3,73110E-2 -0,817746	-3,28259E-4 5,56544E-3	5,01480E-7 -0,64934E-6	---	----	----	----

APÊNDICE B

Dedução da expressão para o cálculo da entalpia,
utilizando-se a correlação proposta

Da Termodinâmica Clássica (55) tem-se:

$$dU = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (\text{B.1})$$

Mantendo-se a temperatura constante:

$$dU = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (\text{B.2})$$

e integrando a equação (B.2):

$$U - U^0 = \int_{v^0}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (\text{B.3})$$

Da definição de entalpia, $H=U+Pv$, vem que $U=H-Pv$.

Daí, substituindo-se em (B.3), tem-se:

$$H - Pv - H^0 + Pv^0 = \int_{v^0}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

ou:

$$H - H^0 = \int_v^{v^0} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv + Pv - Pv^0 \quad (\text{B.4})$$

Considerando o estado padrão como gás ideal, temos:

$$Pv^0 = RT \quad \text{e} \quad v^0 \rightarrow \infty$$

Assim:

$$H - H^0 = \int_v^{\infty} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv + Pv - RT \quad (\text{B.6})$$

Derivando parcialmente a equação proposta (3.10)

com respeito a temperatura:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (\text{3.10})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v &= \frac{R}{v-b} + \frac{RT}{(v-b)^2} \cdot \frac{db}{dT} - \frac{1}{v(v-b)} \cdot \frac{da}{dT} + \\ &+ \frac{a}{(v(v+b))^2} \cdot v \cdot \frac{db}{dT} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

e multiplicando por T chega-se a:

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{RT}{v-b} - \frac{T}{v(v+b)} \frac{da}{dT} + \left[\frac{T a v}{(v(v+b))^2} + \frac{RT^2}{(v-b)^2} \right] \frac{db}{dT} \quad (\text{B.8})$$

Realizando-se a integral de (B.6), tem-se:

$$\begin{aligned} \int_v^{\infty} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv &= \int_v^{\infty} \left\{ \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} - \frac{RT}{v-b} + \right. \\ &+ \left. \frac{T}{v(v+b)} \cdot \frac{da}{dT} - \left[\frac{T a}{v(v+b)^2} + \frac{RT^2}{(v-b)^2} \right] \frac{db}{dT} \right\} dv = \left[-\frac{a}{b} \ln\left(\frac{v}{v+b}\right) + \right. \\ &+ \left. \frac{T}{b} \cdot \frac{da}{dT} \ln\left(\frac{v}{v+b}\right) - \left[\frac{T a}{b} \left(\frac{1}{b} \ln\left(\frac{v}{v+b}\right) + \frac{1}{v+b} \right) - \frac{RT^2}{v-b} \right] \frac{db}{dT} \right]_v \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Substituindo (B.9) em (B.6), temos a variação de entalpia dada por:

$$\begin{aligned}
 H - H^0 &= Pv - RT + \frac{1}{b} \ln\left(\frac{v}{v+b}\right) \left(a - T \frac{da}{dT} \right) + \\
 &+ \left[\frac{T a}{b} \left(\frac{1}{b} \ln\left(\frac{v}{v+b}\right) + \frac{1}{v+b} \right) - \frac{RT^2}{v-b} \right] \frac{db}{dT}
 \end{aligned} \tag{E.10}$$