

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÁVIO JOSÉ PONTES DA ROCHA BARROS

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PELA FORMULAÇÃO
PHI-PHI: PROCEDIMENTO PARA CORREÇÃO DO PARÂMETRO DE
INTERAÇÃO BINÁRIA k_{ij}**

JOÃO PESSOA – PB

2024

SÁVIO JOSÉ PONTES DA ROCHA BARROS

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PELA FORMULAÇÃO PHI-PHI:
PROCEDIMENTO PARA CORREÇÃO DO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO
BINÁRIA k_{ij}**

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós- Graduação em Engenharia Química do
Centro de Tecnologia da Universidade
Federal da Paraíba em cumprimento aos
requisitos para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.**

**Orientador(a): Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo
Alcazar Rojas**

**Coorientador(a): Prof. Dr. Arioston Araújo
de Moraes Júnior**

JOÃO PESSOA – PB

2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

B277e Barros, Sávio José Pontes da Rocha.

Estudo do equilíbrio líquido-vapor pela formulação
Phi-Phi : procedimento para correção do parâmetro de
interação binária k_{ij} / Sávio José Pontes da Rocha
Barros. - João Pessoa, 2024.
51 f. : il.

Orientação: Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas.
Coorientação: Arioston Araújo de Moraes Júnior.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Termodinâmica. 2. Equilíbrio líquido-vapor. 3.
Formulação Phi-Phi. 4. Parâmetro de interação binária.
I. Rojas, Leopoldo Oswaldo Alcazar. II. Moraes Júnior,
Arioston Araújo de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 544.3(043)

SÁVIO JOSÉ PONTES DA ROCHA BARROS

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PELA FORMULAÇÃO PHI-PHI:
PROCEDIMENTO PARA CORREÇÃO DO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO
BINÁRIA k_{ij}**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 25 de julho de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **LEOPOLDO OSWALDO ALCAZAR ROJAS**
Data: 02/08/2024 10:34:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas – PPGEQ/CT/UFPB
Orientador

Documento assinado digitalmente
 **ARIOSTON ARAUJO DE MORAIS JUNIOR**
Data: 08/08/2024 09:01:45-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior – PPGEQ/CT/UFPB
Coorientador

Documento assinado digitalmente
 **GIOVANILTON FERREIRA DA SILVA**
Data: 06/08/2024 17:08:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva – PPGEQ/CT/UFPB
Examinador Interno

Documento assinado digitalmente
 **ANTONIO TAVERNARD PEREIRA NETO**
Data: 06/08/2024 09:08:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Antonio Tavernard Pereira Neto – UAEQ/CCT/UFCG
Examinador Externo

AGRADECIMENTOS

A minha esposa, Kerzya, pelo amor, amizade, paciência, apoio e companheirismo.

A minha mãe, Gorette, pelo amor, apoio e sacrifícios feitos para meu benefício.

A minha avó, Concita, pelo zelo e participação em toda minha vida.

Ao meu orientador, professor Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas, pela confiança e ajuda no decorrer deste trabalho.

Ao meu coorientador, professor Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior, pelos ensinamentos e disponibilidade.

Aos professores e demais funcionários da UFPB, em especial aos do programa de pós-graduação em Engenharia Química.

Aos professores Dr. Giovanilton Ferreira da Silva e Dr. Antonio Tavernard Pereira Neto, pela disponibilidade na avaliação do trabalho.

RESUMO

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor desempenha um papel central na termodinâmica e nas simulações de processos, visto que sua utilização é necessária em cálculos de flash de estágio único, colunas de destilação, compressores, bombas, misturadores e válvulas. Porém, o equacionamento é de difícil resolução em sistemas não ideais. A formulação Phi-Phi apresenta maior simplicidade com respeito a sua modelagem, como também na obtenção dos parâmetros necessários para sua resolução, no entanto possui limitações ao representar os desvios da fase líquida. O presente trabalho desenvolve um procedimento para correção da formulação Phi-Phi, sendo realizada uma regressão do parâmetro de interação binária k_{ij} através de dados obtidos pela formulação Gamma-Phi, ampliando assim sua utilização para misturas com fase líquida não ideal. Para isso, implementou-se no MATLAB® as formulações Phi-Phi e Gamma-Phi, utilizando-se das equações de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR), e dos modelos de atividade de Non-Random Two Liquids (NRTL) e UNIFAC. Para garantir que o procedimento proposto funcione corretamente, dez sistemas foram analisados. Os resultados obtidos para as misturas trabalhadas foram satisfatórios com base na validação com dados experimentais.

Palavras-chave: Termodinâmica; Equilíbrio líquido-vapor; Formulação Phi-Phi; Parâmetro de interação binária.

ABSTRACT

The calculation of liquid-vapor equilibrium plays a central role in thermodynamics and process simulations, as its use is necessary in single-stage flash calculations, distillation columns, compressors, pumps, mixers, and valves. However, solving the equation is challenging in non-ideal systems. The Phi-Phi formulation offers greater simplicity with respect to its modeling, as well as in obtaining the parameters necessary for its resolution. However, it has limitations in representing deviations in the liquid phase. This study develops a procedure to correct the Phi-Phi formulation by performing regression of the binary interaction parameter k_{ij} using data obtained from the Gamma-Phi formulation, thereby expanding its applicability to mixtures with non-ideal liquid phases. To achieve this, Phi-Phi and Gamma-Phi formulations were implemented in MATLAB®, using the Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Peng-Robinson (PR) equations of state, as well as the activity models of Non-Random Two Liquids (NRTL) and UNIFAC. To ensure that the proposed procedure functions correctly, ten systems were analyzed. The results obtained for the studied mixtures were satisfactory based on validation with experimental data.

Keywords: Thermodynamics; Liquid-vapor equilibrium; Phi-Phi formulation; Binary interaction parameter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Diagrama P-xy para mistura monoetanolamina (MEA) e Água.	16
Figura 3.2 – Algoritmo para cálculo da formulação Phi-Phi.	17
Figura 3.3 – Algoritmo para cálculo de Bolha P.	22
Figura 4.1 – Algoritmo para correção da formulação Phi-Phi.	23
Figura 5.1 – Comparação dos diagramas P-xy pela formulação Gamma-Phi com dados experimentais para mistura Tolueno e Acetona.	26
Figura 5.2 – Comparação dos diagramas P-xy pela formulação Phi-Phi com dados experimentais para mistura Tolueno e Acetona.	27
Figura 5.3 – Gráfico de ajuste de curva com regressão linear para $k_{ij}(1)$.	28
Figura 5.4 – Gráfico de ajuste de curva com regressão linear para $k_{ij}(2)$.	28
Figura 5.5 – Comparação dos diagramas P-xy pela formulação Phi-Phi corrigida com dados experimentais para mistura Tolueno e Acetona.	29
Figura 5.6 – Erro percentual para composição da fase vapor entre a formulação Phi-Phi corrigida e dados experimentais.	31
Figura 5.7 – Erro percentual para pressão entre a formulação Phi-Phi corrigida e dados experimentais.	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Obtenção do parâmetro de interação binárias para diversas temperaturas.	25
Tabela 5.1 – Erros obtidos entre as formulações implementadas e os dados experimentais..	29

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 – Modelos de Equações de Estado.	12
Quadro 3.2 – Modelos de Atividade.	18
Quadro 4.1 – Sistemas analisados.	24

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 EQUAÇÕES DE ESTADO	12
3.1.1 Modelo Soave-Redlich-Kwong (SRK)	12
3.1.2 Modelo Peng-Robinson (PR)	14
3.2 EQUILÍBRIO DE FASES	14
3.2.1 Potencial Químico	14
3.2.2 Fugacidade	15
3.2.2 Diagramas Termodinâmicos	16
3.3 FORMULAÇÃO PHI-PHI	17
3.4 COEFICIENTE DE ATIVIDADE	17
3.4.1 Modelo Non-Randon Two Liquids (NRTL)	18
3.4.2 UNIFAC	19
3.5 FORMULAÇÃO GAMMA-PHI	20
3.6 CÁLCULO DE BOLHA P	21
4 METODOLOGIA	23
4.1 MATERIAIS	23
4.2 MÉTODOS	23
4.2.1 Implementação das formulações Phi-Phi e Gamma-Phi	24
4.2.2 Regressão do parâmetro de interação binária k_{ij}	24
4.2.3 Validação de Dados	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6 CONCLUSÃO	32
REFERÊNCIAS	33
APÊNDICES	34

1 INTRODUÇÃO

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor desempenha um papel central na termodinâmica e nas simulações de processos. Conforme Watson et al. (2017), a capacidade de resolver cálculos de equilíbrio líquido-vapor de forma consistente e eficiente é essencial para simuladores de processos. Segundo Founier e Boston (2007), esses cálculos são necessários para operações de unidades de flash de estágio único, para operações maiores como colunas de destilação, e pode-se também realizar balanços de energia em fluxos de fase mista em equipamentos como compressores, bombas, misturadores e válvulas. De acordo com Privat et al. (2012), a simulação e otimização desses processos requerem o cálculo da temperatura, da pressão e das composições das fases coexistentes. Portanto, algoritmos eficientes para calcular o equilíbrio de fases são necessários.

A regra de fases de Gibbs afirma que calcular o equilíbrio bifásico em um sistema requer que duas variáveis intensivas e independentes sejam especificadas, então o problema de equilíbrio de fases consiste em resolver um conjunto de duas equações e duas incógnitas (PRIVAT et al., 2012). No entanto, o equacionamento é de difícil resolução em sistemas não ideais. Pela formulação Phi-Phi, a equação governante do problema é baseada em uma Equação de Estado (EOS) e uma regra de mistura para explicar a interação entre os componentes. Os parâmetros de interação binária k_{ij} desempenham um papel importante na modelagem e expressa o efeito de cada componente sobre os outros, sendo geralmente estimados a partir de dados experimentais.

Atualmente novos modelos teóricos para previsão do k_{ij} estão sendo propostos. Porém, é complexo prever esses parâmetros de uma forma teoricamente justificável, com fácil utilização e com compatibilidade para ser aplicado em diferentes misturas (CELIS et al., 2023). Os manuscritos de Jaubert et al. (2005), Privat et al. (2012), Celis et al. (2023) descrevem modelos termodinâmicos baseados em contribuição de grupos estruturais para estimar o parâmetro de interação binária. As modelagens apresentadas possuem correlação satisfatória com os dados experimentais, porém se restringem aos grupos definidos em cada trabalho.

O presente trabalho desenvolve um procedimento para correção da formulação Phi-Phi, ampliando sua utilização para misturas com fase líquida não ideal. Para isso, corrigiu-se o k_{ij} através de dados obtidos pela formulação Gamma-Phi, validando os resultados a partir de dados experimentais. Os parâmetros de interação binária foram obtidos em função da temperatura do processo e armazenados em uma base de dados que será elaborada para fins didáticos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um procedimento de correção da formulação Phi-Phi, ampliando sua utilização para misturas com fase líquida não ideal.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar nas equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, como também os modelos de atividade de Non-Random Two Liquids (NRTL) e UNIFAC;
- Desenvolver as formulações Phi-Phi e Gamma-Phi no *MATLAB*[®];
- Apresentar no *MATLAB*[®] um procedimento para correção da formulação Phi-Phi através do ajuste do parâmetro de interação binária k_{ij} ;
- Elaborar uma base de dados para fins didáticos contendo os parâmetros de interação binária em função da temperatura do processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EQUAÇÕES DE ESTADO

Formulações analíticas que representam a relação entre pressão, volume e temperatura são denominadas equações de estado. Equações polinomiais, cúbicas no volume molar, abrangem uma larga faixa de temperatura e pressão e são capazes de representar o comportamento de líquidos e vapores (VAN NESS et al., 2007). No Quadro 3.1 está disposta a evolução história das equações de estado e suas respectivas descrições e utilizações.

Quadro 3.1 – Modelos de Equações de Estado.

Modelo de Atividade	Descrição	Utilização
Gases Ideais (1834)	Não considera as forças intermoleculares e assume que as moléculas de gás são pontos sem volume.	Sistemas ideais, para baixas pressões e temperaturas.
Virial (1857-1870)	Utiliza uma expansão em série em termos do inverso do volume.	Gases reais em baixas pressões.
Van der Waals (1873)	Considera os volumes das moléculas e as forças intermoleculares de atração.	Gases reais em temperaturas e pressões moderadas.
Redlich-Kwong (1940)	Adiciona fatores de correção para diferença nas atrações e tamanhos moleculares.	Gases reais em temperaturas e pressões moderadas, especialmente em sistemas onde as interações entre moléculas são significativas.
Soave-Redlich-Kwong (1972)	Utiliza o fator de acentricidade para considerar as interações moleculares mais complexas.	Amplamente utilizado na indústria de petróleo e gás, principalmente para hidrocarbonetos.
Peng-Robinson (1976)	Incorpora uma formulação mais aprimorada para correção do volume dos gases reais.	Utilizada em ampla faixa de condições termodinâmicas, incluindo temperaturas baixas e pressões altas. Precisão maior próximo ao ponto crítico.

3.1.1 Modelo Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Soave (1972) propôs uma modificação na EOS proposta por Redlich-Kwong, onde levava em conta a influência da acentricidade da molécula no cálculo do fator de atratividade α . O equacionamento em termos do fator de compressibilidade para SRK, é dado pela Equação (3.1):

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (3.1)$$

onde A e B são definidos pelas Equações (3.2) e (3.3):

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (3.2)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.3)$$

Os parâmetros a e b são calculados pelas equações (3.4) e (3.5), T e P são a temperatura e pressão do sistema, respectivamente:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_j x_i \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \alpha \quad (3.4)$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (3.5)$$

onde n é o número de espécies, x é a composição da fase líquida, a_i e b_i estão dispostos nas Equações (3.6) e (3.7), sendo funções da temperatura crítica T_c , pressão crítica P_c , constante universal dos gases R e α dado pela Equação (3.8).

$$a_i = 0.42728 \frac{T_c^2 R^2}{P_c \alpha} \quad (3.6)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.7)$$

$$\alpha = [1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (3.8)$$

sendo ω o fator acêntrico do composto e T_r a temperatura reduzida que é calculada através da razão entre a temperatura do sistema e a temperatura crítica.

3.1.2 Modelo Peng-Robinson (PR)

Foi desenvolvida com o objetivo de ser utilizada para modelar sistemas de gás natural. O desempenho da equação de estado de PR é muito similar a SRK, embora apresente um comportamento melhor próximo ao ponto crítico (PENG e ROBINSON, 1976). Em termos do fator de compressibilidade para PR, tem-se a Equação (3.9):

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.9)$$

onde α , a_i e b_i são dados pelas Equações (3.10), (3.11) e (3.12), respectivamente:

$$\alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (3.10)$$

$$a_i = 0.45724 \frac{T_c^2 R^2}{P_c \alpha} \quad (3.11)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.12)$$

As equações para a , b , A , B são análogas as que foram apresentadas para SRK.

3.2 EQUILÍBRIO DE FASES

3.2.1 Potencial Químico

Para que duas fases ou mais estejam em equilíbrio, algumas condições devem ser satisfeitas: as pressões das fases devem ser iguais (equilíbrio mecânico), assim como as temperaturas (equilíbrio térmico) e os potenciais químicos (equilíbrio composicional). O potencial químico de uma espécie i em uma mistura é definido pela Equação (3.13) (VAN NESS et al., 2007):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3.13)$$

onde G é energia de Gibbs e n é o número de moles. O subscrito fora dos parênteses especifica as propriedades mantidas constantes, nesse caso, a temperatura, a pressão, e o número de moles de todas as espécies exceto a espécie i .

Para o equilíbrio de fases, o critério de equilíbrio é expresso pela igualdade dos potenciais químicos das fases apresentado pela Equação (3.14):

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (3.14)$$

onde α e β são as fases do sistema.

3.2.2 Fugacidade

O potencial químico é função da energia de Gibbs, onde a mesma é definida em relação à energia interna e à entropia, duas grandezas que seus valores experimentais são desconhecidos. Além disso, o potencial químico é de difícil manipulação matemática. Então, Lewis definiu uma função denominada de fugacidade, com o objetivo de expressar o potencial químico de forma generalizada, uma “pressão corrigida”, definida pela Equação (3.15) (POLING et al., 1999):

$$\mu_i - \mu_i^0 \equiv RT \cdot \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0} \right) \quad (3.15)$$

onde $\hat{f}_i$ é a fugacidade do composto i na mistura, $\hat{f}_i^0$ é a fugacidade de referência. Ambas têm unidade de pressão (parcial).

A razão adimensional da fugacidade da espécie pura i pela pressão foi denominada como coeficiente de fugacidade, como segue na Equação (3.16):

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P_i} \quad (3.16)$$

Para misturas, os coeficientes de fugacidade podem ser calculados através de equações de estado. Para SRK e PR são dados conforme as Equações (3.17) e (3.18), respectivamente:

$$\ln \varphi_i = (Z - 1) \frac{b}{bi} - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{Z}{B} \right) (AA)_i \quad (3.17)$$

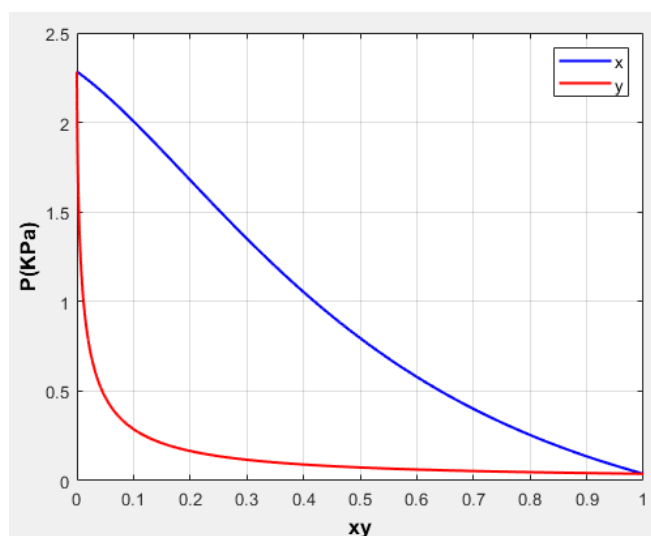
$$\ln \varphi_i = (Z - 1) \frac{b}{bi} - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \frac{Z + (\sqrt{2} + 1)B}{Z - (\sqrt{2} + 1)B} (AA)_i \quad (3.18)$$

onde $(AA)_i$ é a regra de mistura.

3.2.2 Diagramas Termodinâmicos

De acordo com Poling et al. (1999), o teorema de Duhem define que em um sistema fechado, o estado em equilíbrio é determinado com a especificação de quaisquer duas variáveis independentes. O equilíbrio líquido-vapor é representado por meio de diagramas e podem ser do tipo T -xy, P -xy e xy. No T -xy representa-se o comportamento de equilíbrio em uma determinada pressão constante, encontrando os valores de composição e temperatura a partir de uma composição inicial da mistura. De forma similar, o P -xy mantém uma temperatura constante, e a análise de equilíbrio é feita para obter temperatura e composição. O diagrama xy contém a fração molar na fase vapor versus a fração molar na fase líquida, sendo temperatura e pressão variáveis conhecidas. A Figura 3.1 apresenta o diagrama P -xy para mistura monoetanolamina (MEA) e água na temperatura de 293,15 K, onde a curva de ponto de bolha é representada em azul e a curva de ponto de orvalho em vermelho. A zona bifásica se encontra internamente ao envoltório formado pelas curvas de bolha e orvalho, por conseguinte a zona monofásica se encontra externamente ao envoltório.

Figura 3.1 - Diagrama P -xy para mistura monoetanolamina (MEA) e Água.



Fonte: Elaborada pelo autor.

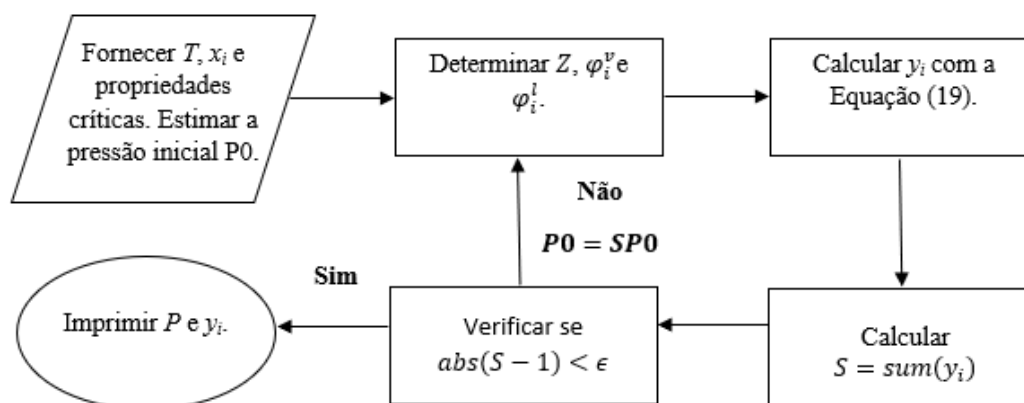
3.3 FORMULAÇÃO PHI-PHI

Segundo Poling *et al.* (1999), a partir da consideração que o sistema está em equilíbrio, o critério de igualdade de fugacidades é válido, obtendo-se assim uma relação denominada como formulação Phi-Phi pela Equação (3.19):

$$\varphi_i^l P_i^{sat} x_i = \varphi_i^v P y_i \quad (3.19)$$

Na Figura 3.2 está presente o algoritmo utilizado para realização do cálculo da formulação Phi-Phi:

Figura 3.2 – Algoritmo para cálculo da formulação Phi-Phi.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4 COEFICIENTE DE ATIVIDADE

Atualmente a formulação Phi-Phi não fornece resultados satisfatórios para misturas que não sejam de espécies quimicamente semelhantes, ou seja, fase líquida ideal. Então, o coeficiente de atividade atua para correção dos desvios da fase líquida, tendo um papel fundamental no cálculo do equilíbrio líquido-vapor. No Quadro 3.2, está disposta a evolução história das equações de estado e suas respectivas descrições e utilizações.

Quadro 3.2 – Modelos de Atividade.

Modelo de Atividade	Descrição	Utilização
Van Laar (1912)	Equacionamento empírico que descreve o coeficiente de atividade dos componentes da mistura em relação a composição.	Compostos com tamanhos moleculares diferentes e com naturezas químicas que não apresentam grande diferenças.
Margules (1920)	O modelo de Margules estende a ideia de que a interação entre moléculas em uma mistura não é uniforme. Descreve o coeficiente de atividade em relação a composição.	Misturas líquidas com tamanho, forma e natureza química similares.
Wilson (1964)	É uma extensão dos modelos anteriores, adicionando mais parâmetros empíricos e baseando-se no conceito de composição local para descrever as interações entre diferentes misturas.	Sistemas orgânicos complexos e com formação de azeótropo.
NRTL (1967)	Baseado na teoria de composição local de Wilson (1964) e na teoria da solução de dois líquidos de Scott (1956). Emprega três parâmetros ajustáveis.	Amplamente utilizado em sistemas não ideais. Fornece uma boa representatividade de dados experimentais.
UNIQUAC (1975)	É uma extensão do modelo de Wilson, utilizando argumentos da mecânica-estática.	Particularmente útil em sistemas com componentes polares.
UNIFAC (1975)	Relaciona os coeficientes de atividade das misturas às interações entre os grupos estruturais, onde uma molécula pode ser representada pelo somatório de todos os grupos que compõe a mesma.	Sistemas onde as características moleculares e as interações específicas são fundamentais para a descrição do comportamento da mistura.

3.4.1 Modelo Non-Randon Two Liquids (NRTL)

O modelo NRTL, desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968), é baseado na teoria de composição local de Wilson (1964) e na teoria da solução de dois líquidos de Scott (1956). É amplamente utilizado em cálculos de equilíbrio de fases e emprega três parâmetros ajustáveis, sendo dois parâmetros de interação, G_{ij} , e o fator de não aleatoriedade, α_{ij} (ILIA, 2016). Fornecendo assim uma boa representatividade de dados experimentais.

O cálculo do coeficiente de atividade através do modelo NRTL está expresso na Equação (3.20). Os parâmetros G_{ij} , α_{ij} e τ_{ij} estão dispostos nas Equações (3.21), (3.22) e (3.23):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (3.20)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3.21)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}T \quad (3.22)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij}T \quad (3.23)$$

onde, a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} e f_{ij} são constantes experimentais.

3.4.2 UNIFAC

O modelo UNIFAC relaciona os coeficientes de atividade das misturas às interações entre os grupos estruturais, onde uma molécula pode ser representada pelo somatório de todos os grupos que compõe a mesma. Esse método utiliza dados de equilíbrio de fase existentes para prever equilíbrios de fases de sistemas que não tenham dados experimentais disponíveis (POLING et al., 1999).

O equacionamento desse modelo é constituído pelos termos combinatorial e residual conforme a Equação (3.24). O termo combinatorial se refere a diferença de tamanho e forma das moléculas na mistura, o residual é essencialmente devido as interações de energia.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (3.24)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + L_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j L_j \quad (3.25)$$

$$L_i = 5(r_i - q_i) + 1 - r_1 \quad (3.26)$$

onde γ_i^c representa o componente combinatorial do coeficiente de atividade e γ_i^r o componente residual. O volume molecular, ϕ_i , e a fração de superfície, θ_i , são dados pelas Equações (3.27) e (3.28), respectivamente:

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j^{nc} x_j r_j} \quad (3.27)$$

$$\theta_i = \frac{x_i \frac{z}{2} q_i}{\sum_j^{nc} x_j \frac{z}{2} q_j} \quad (3.28)$$

Cada subgrupo tem um valor característico para os parâmetros de volume R_k e área Q_k , dos quais se calculam os valores correspondentes para a molécula i de acordo com as Equações (3.29) e (3.30):

$$r_i = \sum_k^{ng} v_{ki} R_k \quad (3.29)$$

$$q_i = \sum_k^{ng} v_{ki} Q_k \quad (3.30)$$

sendo v_{ki} o número de subgrupos do tipo k na molécula i , e ng o número de grupos na mistura. O termo residual é dado através da Equação (3.31):

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k^{ng} v_{ki} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i] \quad (3.31)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_m^{ng} \theta_m \tau_{mk} - \sum_m^{ng} \left(\frac{\theta_m \tau_{km}}{\sum_n^{ng} \theta_n \tau_{nm}} \right) \right) \quad (3.32)$$

$$\tau_{mn} = e^{\left[\frac{-b_{mn}}{T} \right]} \quad (3.33)$$

onde τ_{mn} é o parâmetro de intenção energética entre grupos.

3.5 FORMULAÇÃO GAMMA-PHI

Conforme Poling *et al.* (1999), o coeficiente de atividade de uma espécie i em solução é a razão entre a fugacidade real e o valor ideal obtido através da equação de Lewis-Randall nas mesmas condições temperatura, pressão e composição, de acordo com a Equação (3.34):

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{ideal}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (3.34)$$

A fugacidade no estado padrão f_i^0 é dada pela lei de Lewis-Randall, e a fugacidade real, de forma que seja capaz de descrever a não-idealidade de uma mistura líquida, é representada pela Equação (3.35). Logo, a formulação Gamma-Phi é descrita na Equação (3.36):

$$\hat{f}_i = \varphi_i^v P y_i \quad (3.35)$$

$$\gamma_i x_i P_i^{sat} = \varphi_i^v P y_i \quad (3.36)$$

3.6 CÁLCULO DE BOLHA P

Conforme Walas (2013), o Cálculo de BOL P consiste em calcular os valores de pressão e composição da fase vapor através de informações de temperatura e composição da fase líquida. A partir da equação (3.36), isolando composição da fase vapor e pressão, encontram-se as Equações (3.37) e (3.38), respectivamente:

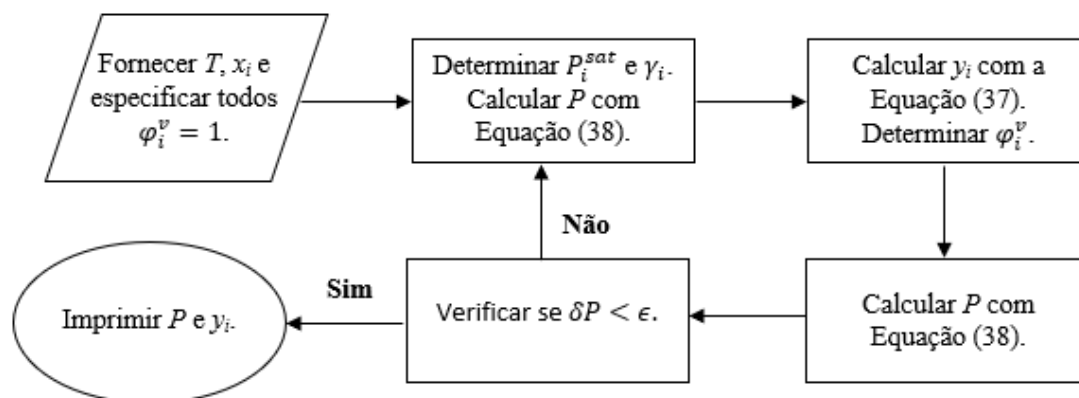
$$y_i = \frac{\gamma_i x_i P_i^{sat}}{\varphi_i^v P} \quad (3.37)$$

$$P = \sum \frac{\gamma_i x_i P_i^{sat}}{\varphi_i^v} \quad (3.38)$$

Na Figura 3.3 está explicitado o algoritmo utilizado para realização do cálculo de Bolha P:

“

Figura 3.3 – Algoritmo para cálculo de Bolha P.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4 METODOLOGIA

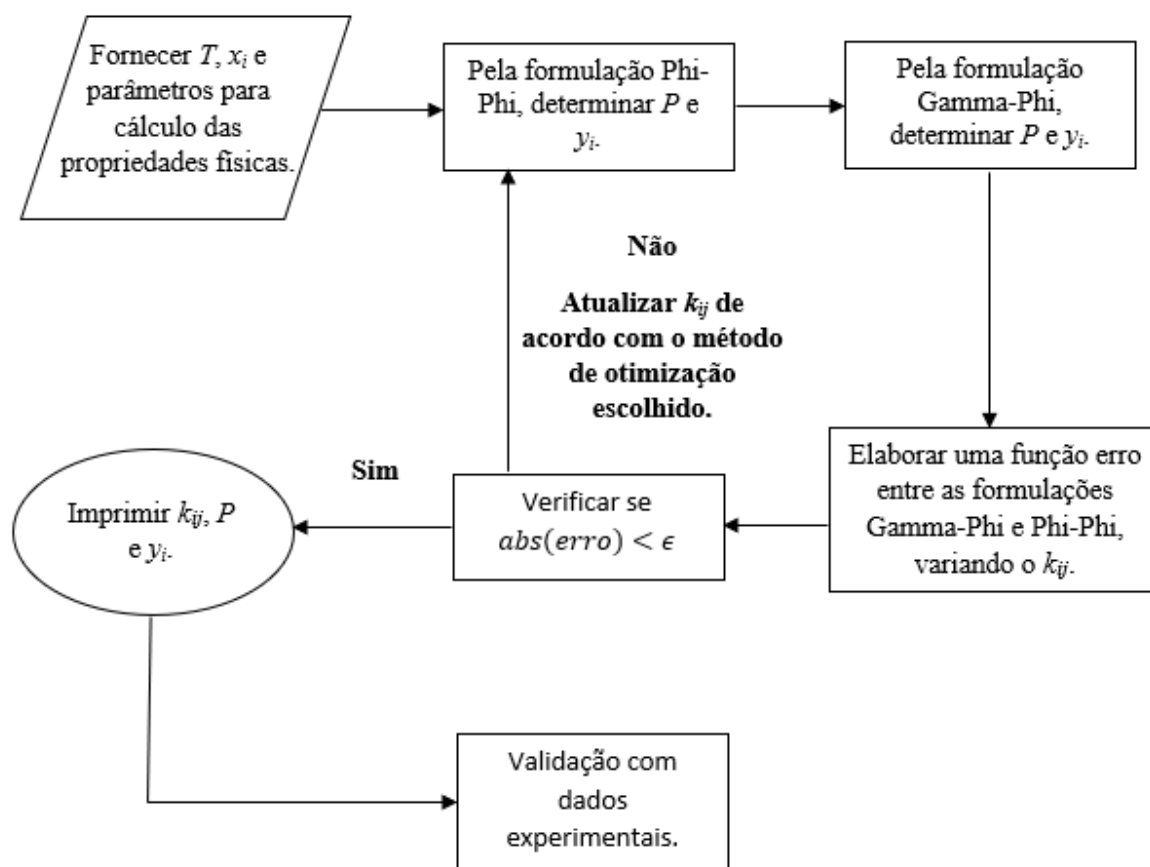
4.1 MATERIAIS

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Modelagem Computacional e Controle de Processos (LABMC), do Departamento de Engenharia Química (DEQ), do Centro de Tecnologia (CT), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Campos I, João Pessoa, Paraíba, Brasil. Utilizou-se um computador com a licença acadêmica do *software* MATLAB® para implementação dos modelos e verificação da validade dos resultados obtidos.

4.2 MÉTODOS

O algoritmo proposto para correção da formulação Phi-Phi está disposto na Figura 4.1, sendo detalhado nos tópicos a seguir.

Figura 4.1 – Algoritmo para correção da formulação Phi-Phi.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.1 Implementação das formulações Phi-Phi e Gamma-Phi

Uma base de dados foi elaborada a partir de Poling *et al.* (1999), contendo os parâmetros necessários para calcular as propriedades físicas. Devido à forte interação na fase líquida, dez sistemas foram analisados para garantir que o procedimento proposto funcione corretamente, conforme o Quadro 4.1. A escolha das dez misturas foi devido a possuírem fase líquida não ideal e baixas pressões, situações em que a formulação Phi-Phi não seria indicada. Evidenciando assim a contribuição com a modificação na formulação Phi-Phi proposta nesse trabalho. No MATLAB®, implementou-se as equações de estado de SRK e PR, os modelos de atividade de NTRL e UNIFAC, e por conseguinte as formulações Phi-Phi e Gamma-Phi.

Quadro 4.1 – Sistemas analisados.

Índice	Mistura
1	Acetona e Benzeno
2	Acetona e Etanol
3	Ciclohexano e 1-Butanol
4	Éter Dietílico e Acetona
5	Metanol e 1-Butanol
6	Etanol e 1-Butanol
7	Éter Dietílico e Acetonitrila
8	Éter Dietílico e Clorofórmio
9	Tolueno e Acetona
10	Tolueno e Ciclohexano

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.2 Regressão do parâmetro de interação binária k_{ij}

Nesta seção realizou-se a estimação do parâmetro de interação binária presente na Equação (3.4), o mesmo é necessário para o cálculo do fator de compressibilidade e consequentemente da formulação Phi-Phi. Para isso, se elaborou uma função erro apresentada na Equação (4.1), que deve ser minimizada variando o k_{ij} , através da função *fmincon* do MATLAB®. Portanto, encontrando-se o k_{ij} que atenda aos critérios de tolerância estabelecidos, a formulação Phi-Phi terá resultados tão satisfatórios quanto a formulação Gamma-Phi.

$$erro = \sum \left[\left(y_i^{gamma-phi} - y_i^{phi-phi} \right)^2 + abs \left(0,1 \frac{P_i^{gamma-phi} - P_i^{phi-phi}}{P_i^{gamma-phi}} \right) \right] \quad (4.1)$$

Devido a diferença de ordem de grandeza entre pressão e composição, a Equação (4.1) contém um fator de ajuste de 10% para pressão. Diferentes fatores foram testados devido a sensibilidade dessa função erro, tendo a melhor convergência para o fator apresentado. O procedimento acima explicitado foi ampliado para outras temperaturas, conforme a Tabela 4.1:

Tabela 4.1 – Obtenção do parâmetro de interação binárias para diversas temperaturas.

Temperatura	$k_{ij}(1)$	$k_{ij}(2)$
T1	$k_{ij}(1) \text{ T1}$	$k_{ij}(2) \text{ T1}$
T2	$k_{ij}(1) \text{ T2}$	$k_{ij}(2) \text{ T2}$
T3	$k_{ij}(1) \text{ T3}$	$k_{ij}(2) \text{ T3}$
T4	$k_{ij}(1) \text{ T4}$	$k_{ij}(2) \text{ T4}$
T5	$k_{ij}(1) \text{ T5}$	$k_{ij}(2) \text{ T5}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com isso, obtiveram-se dados que possibilitaram calcular o k_{ij} através Equação (4.2), onde $k_{ij}(1)$ e $k_{ij}(2)$ são obtidos a partir de regressão e são funções da temperatura em Kelvin.

$$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & k_{ij}(1) \\ k_{ij}(2) & 0 \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

4.2.3 Validação de Dados

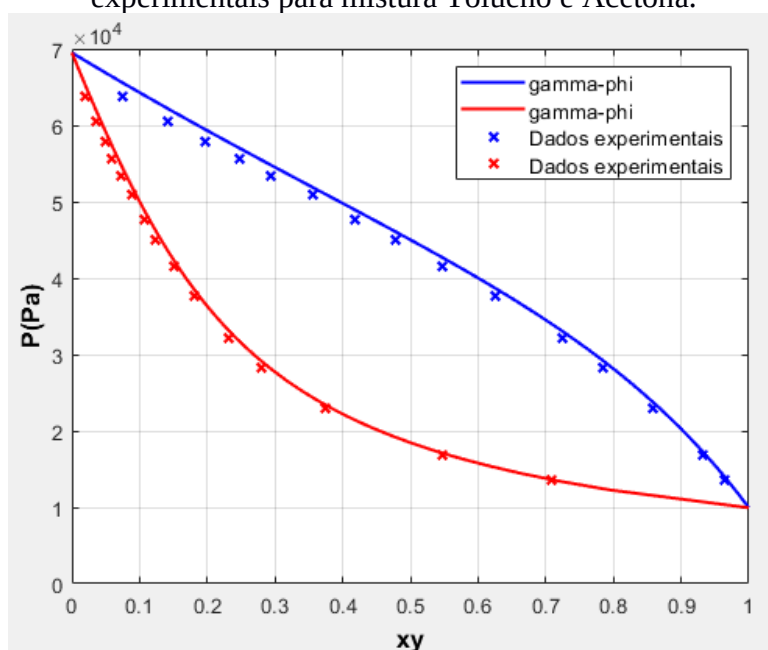
Os resultados da modelagem realizada no MATLAB® foram validados a partir da comparação dos mesmos com dados experimentais obtidos no DECHEMA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os diagramas P-xy foram plotados para mistura de Tolueno e Acetona na temperatura de 318,1 K. A partir das Figuras 5.6 e 5.7 que serão apresentados posteriormente, observa-se que a combinação dos modelos NRTL e SRK apresentou o menor erro percentual em comparação com dados experimentais, então será detalhada para explicitar o procedimento implementado.

A Figura 5.1 apresenta os dados experimentais de Kraus e Linek (1971), as curvas de ponto de bolha (em azul) e as curvas de ponto de orvalho (em vermelho) obtidas para formulação Gamma-Phi. Se observa uma excelente correlação entre o modelo implementado e os dados experimentais.

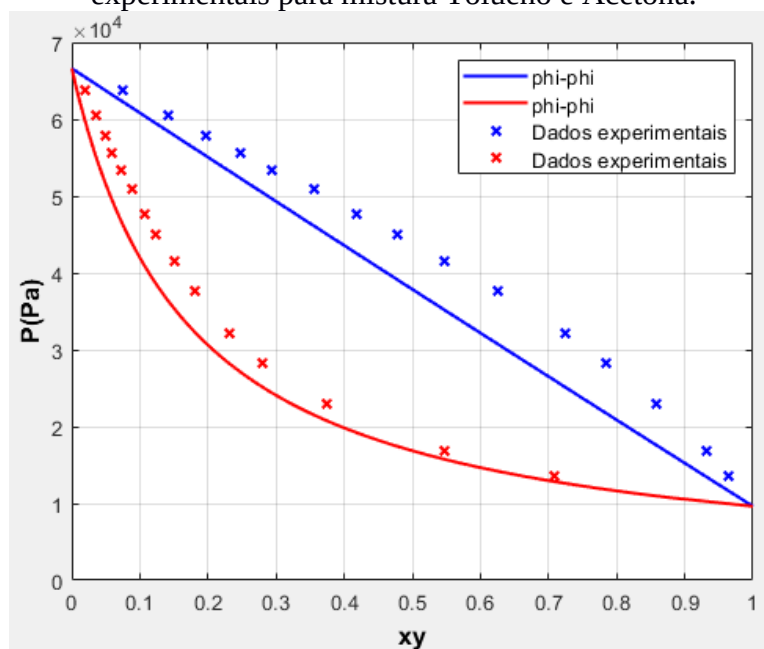
Figura 5.1 – Comparação dos diagramas P-xy pela formulação Gamma-Phi com dados experimentais para mistura Tolueno e Acetona.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a formulação Phi-Phi considerou-se o k_{ij} com valor nulo. A Figura 5.2 exibe as curvas obtidas pela formulação Phi-Phi, onde a curva de orvalho e a de bolha apresentam ajuste incompatível com os dados experimentais. Esse fato ocorreu devido ao modelo utilizado considerar a fase líquida ideal.

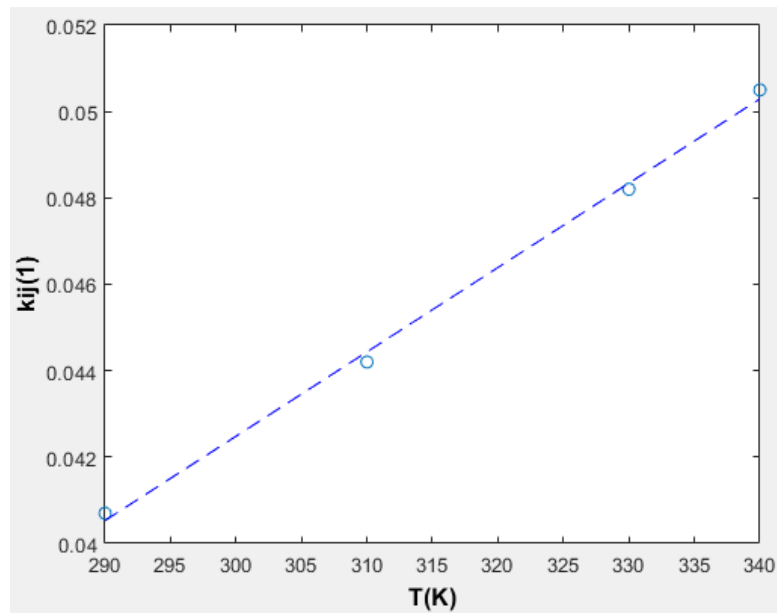
Figura 6.2 – Comparação dos diagramas P-xy pela formulação Phi-Phi com dados experimentais para mistura Tolueno e Acetona.



Fonte: Elaborada pelo autor.

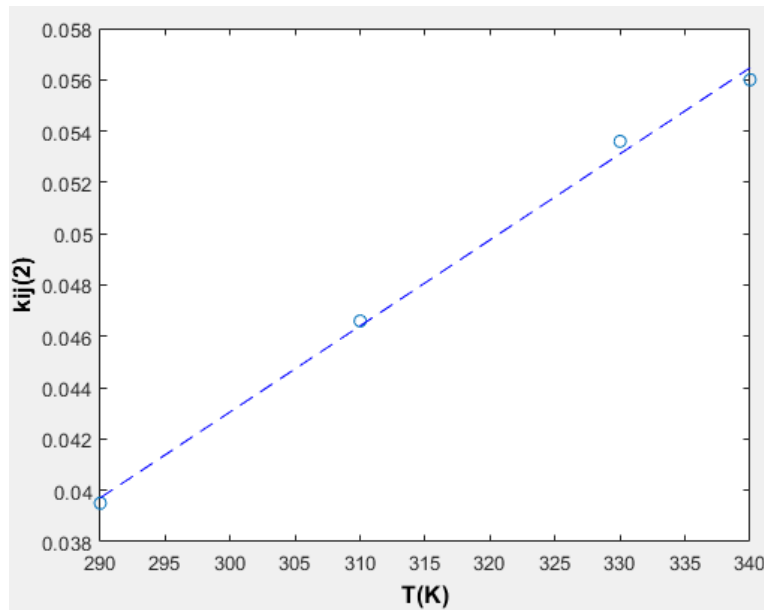
Para a formulação Phi-Phi corrigida realizou-se o procedimento disposto no tópico 4.2.2, encontrou-se o valor do k_{ij} conforme a Equação (5.1), com coeficiente de regressão médio de $R^2 = 99,71\%$ para temperaturas entre 290 K e 340 K. As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam os gráficos de ajuste de curva com regressão linear para $k_{ij}(1)$ e $k_{ij}(2)$, respectivamente. Logo, para a temperatura de 318,1 K os valores do k_{ij} são apresentados na Equação (5.2):

Figura 7.3 – Gráfico de ajuste de curva com regressão linear para $k_{ij}(1)$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 8.4 – Gráfico de ajuste de curva com regressão linear para $k_{ij}(2)$.



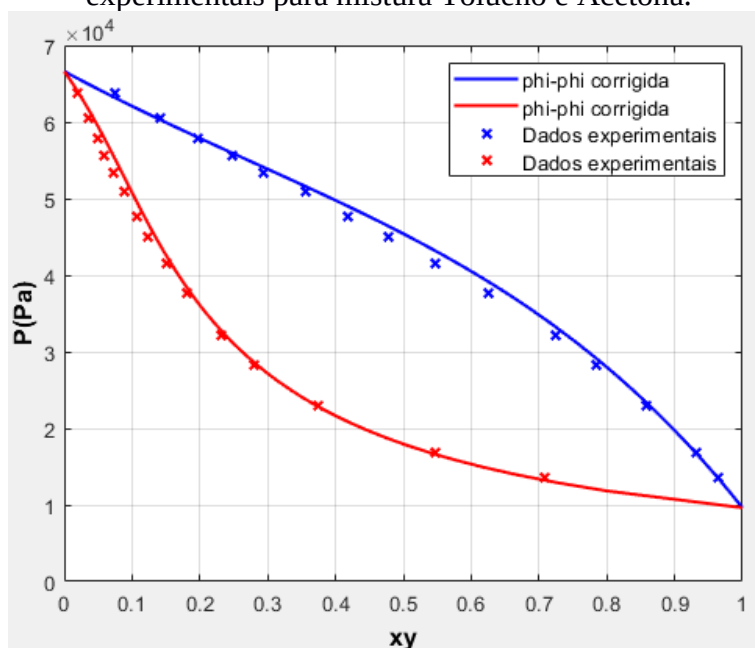
Fonte: Elaborada pelo autor.

$$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0,00019525T - 0,0161 \\ 0,00033508T - 0,0575 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

$$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0,0460 \\ 0,0491 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.2)$$

Na Figura 5.5, ao introduzir a correção do parâmetro de interação binária k_{ij} na equação de estado e assim expressar com êxito a interação de cada componente sobre os outros, a correlação entre os dados experimentais e a formulação Phi-Phi corrigida é tão satisfatória quanto à formulação Gamma-Phi, contornando assim a premissa de que a formulação Phi-Phi não deve ser usada para modelar a não-idealidade da fase líquida. Os erros percentuais obtidos nas comparações realizadas entre as formulações implementadas no MATLAB® e os dados experimentais estão presentes na Tabela 5.1.

Figura 9.5 – Comparação dos diagramas P-xy pela formulação Phi-Phi corrigida com dados experimentais para mistura Tolueno e Acetona.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5.2 – Erros obtidos entre as formulações implementadas e os dados experimentais.

Variáveis	Erro Percentual
P (Pa) Gamma-Phi	2,8439%
P (Pa) Phi-Phi	12,8123%
P (Pa) Phi-Phi corrigida	2,0475%
y Gamma-Phi	0,3600%
y Phi-Phi	3,5140%
y Phi-Phi corrigida	0,7767%

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para garantir que o procedimento proposto funciona corretamente, no total foram analisados dez sistemas, no Quadro 5.1 estão dispostas as misturas analisadas, as equações obtidas

para k_{ij} , o coeficiente de regressão (R^2) e a faixa de temperatura (T) correspondente. Os resultados a seguir são para os modelos NRTL e SRK, porque no geral apresentaram menores erros percentuais em relação aos dados experimentais:

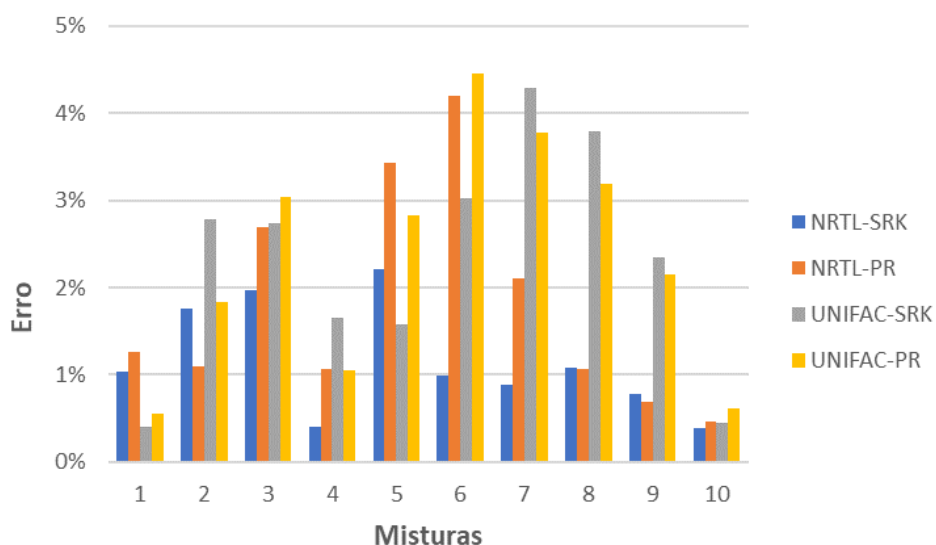
Quadro 5.1 – Equações para o coeficiente de interação binária das misturas analisadas.

Índice	Misturas	k_{ij}	R^2 (%)	T (K)
1	Acetona Benzeno	$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0,00058068T - 0,1546 \\ 0,00031767T - 0,649 & 0 \end{bmatrix}$	98,15	290 até 360
2	Acetona Etanol	$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0,00024429T - 0,0525 \\ 0,000024286T + 0,0242 & 0 \end{bmatrix}$	93,91	290 até 350
3	Ciclohexa no 1-Butanol	$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & -0,000616T + 0,1384 \\ 0,000382T - 0,0607 & 0 \end{bmatrix}$	96,91	290 até 330
4	Éter Dietílico Acetona	$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0,00040345T - 0,0662 \\ 0,00049819T - 0,1022 & 0 \end{bmatrix}$	95,46	290 até 350
5	Metanol 1-Butanol	$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0,0013T - 0,4846 \\ -0,000035T - 0,0025 & 0 \end{bmatrix}$	96,63	290 até 330
6	Etanol 1-Butanol	$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0,00073115T - 0,2847 \\ 0,000021T - 0,0115 & 0 \end{bmatrix}$	98,56	290 até 330
7	Éter Dietílico Acetonitril a	$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & -0,00074123T + 0,3189 \\ 0,00028632T - 0,0265 & 0 \end{bmatrix}$	94,33	290 até 360
8	Éter Dietílico Clorofórm io	$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0,00018351T - 0,1313 \\ 0,00055954T - 0,2625 & 0 \end{bmatrix}$	93,68	290 até 360
9	Tolueno Acetona	$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0,00019525T - 0,0161 \\ 0,00033508T - 0,0575 & 0 \end{bmatrix}$	99,71	290 até 340
10	Tolueno Ciclohexa no	$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0,00011579T - 0,0118 \\ -0,000030263T + 0,0406 & 0 \end{bmatrix}$	99,71	290 até 340

Fonte: Elaborada pelo autor.

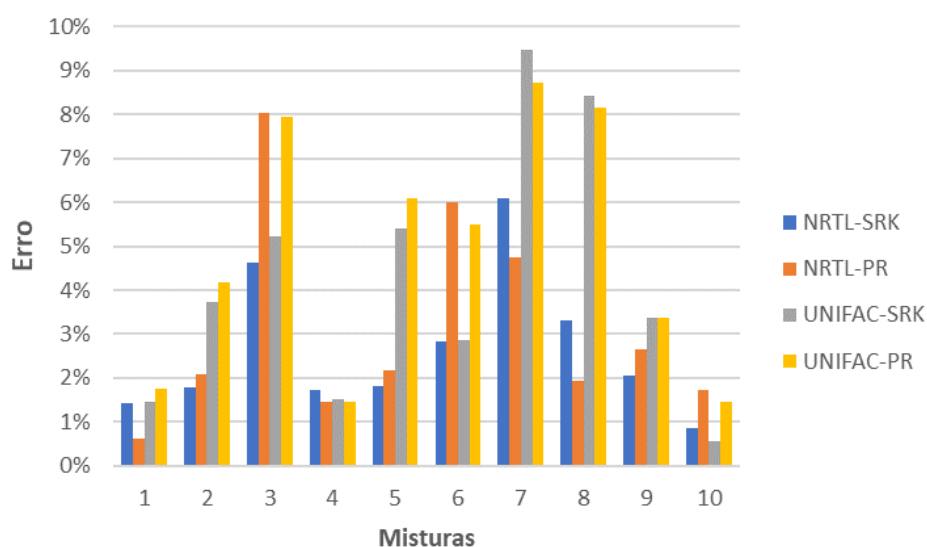
O erro percentual da fase vapor é apresentada na Figura 5.6, comparou-se a formulação Phi-Phi corrigida em relação aos dados experimentais. A análise foi realizada para as dez misturas listadas no Quadro 5.1, como também para todas as combinações possíveis entre os modelos implementados. De forma análoga, a Figura 5.7 apresenta o erro percentual para pressão.

Figura 10.6 – Erro percentual para composição da fase vapor entre a formulação Phi-Phi corrigida e dados experimentais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 11.7 – Erro percentual para pressão entre a formulação Phi-Phi corrigida e dados experimentais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base nos erros percentuais apresentados na Figura 9 e na Figura 10, pode-se verificar que os resultados obtidos para formulação Phi-Phi corrigida são compatíveis com os dados experimentais. Portanto, comprova-se a eficiência dos modelos implementados como também do procedimento de regressão do k_{ij} . Em anexo está disposto o passo a passo dos cálculos da modelagem do equilíbrio líquido-vapor no sistema binário Tolueno e Acetona na temperatura de 318,1 K, como também os códigos em *MATLAB*®.

6 CONCLUSÃO

A implementação do procedimento para correção da formulação Phi-Phi apresentou resultados satisfatórios, tendo maior compatibilidade com os dados experimentais na combinação dos modelos NRTL e SRK. O erro percentual máximo para composição da fase vapor foi de 2,21%. Para pressão, o erro máximo alcançado foi de 6,1%, ainda assim consideramos aceitável em comparação com um erro de 22,12% para formulação Phi-Phi na mesma mistura.

As equações de estado de PR e SRK apresentaram resultados muito semelhantes. Nos modelos de atividade, NRTL se mostrou superior para todos os sistemas analisados, isso se deve aos parâmetros ajustáveis desse modelo e por consequência uma forte representatividade de dados experimentais.

Portanto, se mostrou que através da correção do parâmetro de interação binária, possibilita-se ampliar a utilização da formulação Phi-Phi para misturas com fase líquida não ideal, uma vez que as dez misturas trabalhadas foram compatíveis nas validações realizadas. Sendo assim, a utilização do banco de dados contendo os k_{ij} corrigidos irá proporcionar uma alternativa para problemas em que não seja possível obter-se dados para os modelos de atividade.

REFERÊNCIAS

- Celis, G. E. O., Arefidamghani, R., Anbarlooei, H. R., & Cruz, D. O. A. (2023). An optimization approach to study the phase changing behavior of multi-component mixtures. *arXiv (Cornell University)*. <https://doi.org/10.48550/arxiv.2306.16327>
- Fournier, R. L., & Boston, J. F. (1981). A QUASI-NEWTON ALGORITHM FOR SOLVING MULTIPHASE EQUILIBRIUM FLASH PROBLEMS. *Chemical Engineering Communications*, 8(4–6), 305–326. <https://doi.org/10.1080/00986448108912588>
- Jaubert, J., Vitu, S., Mutelet, F., & Corriou, J. (2005). Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent kij calculated through a group contribution method) to systems containing aromatic compounds. *Fluid Phase Equilibria*, 237(1–2), 193–211. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.09.003>
- Kraus, J., & Linek, J. (1971). Liquid-vapour equilibrium. XLVIII. The systems acetone-benzene, acetone-toluene, benzene-methyl ethyl ketone, methyl ethyl ketone-toluene and methyl ethyl ketone-ethylbenzene. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 36(7), 2547–2567. <https://doi.org/10.1135/cccc19712547>
- Peng, D., & Robinson, D. B. (1976). A new Two-Constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O’Connell, J. P. (2001). *The properties of Gases and Liquids 5E*. McGraw Hill Professional.
- Privat, R., Jaubert, J., & Privat, Y. (2013). A simple and unified algorithm to solve fluid phase equilibria using either the gamma–phi or the phi–phi approach for binary and ternary mixtures. *Computers & Chemical Engineering*, 50, 139–151. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.11.006>
- Renon, H., & Prausnitz, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *Aiche Journal*, 14(1), 135–144. <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2007). *Introdução a Termodinamica da Engenharia Química*.
- Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6), 1197–1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)
- Walas, S. M. (2013). *Phase Equilibria in Chemical engineering*. Butterworth-Heinemann.
- Watson, H. A., Vikse, M., Gundersen, T., & Barton, P. I. (2017). Reliable Flash Calculations: Part 1. Nonsmooth Inside-Out Algorithms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(4), 960–973. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03956>

APÊNDICES

APÊNDICE A – Passo a passo para modelagem do equilíbrio líquido-vapor no sistema binário Tolueno e Acetona.

De acordo com a metodologia apresentada no tópico 4.2.1, calculou-se os coeficientes de fugacidade pela equação de estado SRK e os coeficientes de atividade pelo modelo NRTL. Tendo os dados iniciais de temperatura e composição da fase líquida, foi possível calcular a pressão e a composição da fase vapor pelas formulações Gamma-Phi e Phi-Phi, como apresentado na Tabela A.1 e Tabela A.2, respectivamente.

Tabela A.1– Resultados obtidos pela formulação Gamma-Phi para mistura Tolueno e Acetona.

Temperatura (K)	Pressão (Pa)	x	y
318,1	65566	0,0748	0,0183
318,1	62126	0,1427	0,0349
318,1	59429	0,1974	0,0484
318,1	57007	0,2475	0,0609
318,1	54769	0,2944	0,0729
318,1	51905	0,3550	0,0889
318,1	48938	0,4179	0,1065
318,1	46104	0,4774	0,1244
318,1	42645	0,5482	0,1483
318,1	38705	0,6248	0,1790
318,1	33062	0,7243	0,2325
318,1	29130	0,7855	0,2799
318,1	23803	0,8579	0,3664
318,1	17358	0,9312	0,5373
318,1	14092	0,9633	0,6818

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela A.2 – Resultados obtidos pela formulação Phi-Phi para mistura Tolueno e Acetona.

Temperatura (K)	Pressão (Pa)	x	y
318,1	62277	0,0748	0,0119
318,1	58354	0,1427	0,0242
318,1	55199	0,1974	0,0353
318,1	52316	0,2475	0,0467
318,1	49622	0,2944	0,0584
318,1	46147	0,3550	0,0756
318,1	42549	0,4179	0,0964
318,1	39153	0,4774	0,1194
318,1	35122	0,5482	0,1525
318,1	30772	0,6248	0,1979
318,1	25140	0,7243	0,2800
318,1	21686	0,7855	0,3513
318,1	17608	0,8579	0,4715
318,1	13490	0,9312	0,6664
318,1	11690	0,9633	0,7948

Fonte: Elaborada pelo autor.

Segundo o tópico 4.2.2, a Equação (3.4) deve ser minimizada variando o k_{ij} , que apresenta a forma da Equação (4.1). Após essa correção na formulação Phi-Phi, a mesma apresentará resultados tão satisfatórios quanto a formulação Gamma-Phi.

Tabela A.3 – Obtenção do parâmetro de interação binárias para mistura Tolueno e Acetona.

Temperatura (K)	$k_{ij}(1)$	$k_{ij}(2)$
290	0,0407	0,0395
310	0,0442	0,0466
330	0,0482	0,0536
340	0,0505	0,0560

Fonte: Elaborada pelo autor.

Logo, para a temperatura de 318,138555 K os valores do k_{ij} são apresentados na Equação (4.2), com coeficiente de regressão $R^2 = 99,71\%$ para temperaturas entre 290 K e 340 K.

$$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 1,9525e - 04T - 0,0161 \\ 3,3508e - 04T - 0,0575 & 0 \end{bmatrix} \quad (A.1)$$

$$[k_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0,0460 \\ 0,0491 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.2})$$

Então, na Tabela A.4 apresenta-se os resultados das variáveis de pressão e composição da fase vapor pela formulação Phi-Phi corrigida.

Tabela A.4 – Resultados obtidos pela formulação Phi-Phi corrigida para mistura Tolueno e Acetona.

Temperatura (K)	Pressão (Pa)	x	y
318,1	63223	0,0748	0,0241
318,1	60335	0,1427	0,0427
318,1	58099	0,1974	0,0561
318,1	56093	0,2475	0,0678
318,1	54225	0,2944	0,0785
318,1	51790	0,3550	0,0923
318,1	49184	0,4179	0,1073
318,1	46595	0,4774	0,1227
318,1	43281	0,5482	0,1438
318,1	39312	0,6248	0,1720
318,1	33358	0,7243	0,2238
318,1	29130	0,7855	0,2717
318,1	23447	0,8579	0,3611
318,1	16810	0,9312	0,5385
318,1	13585	0,9633	0,6861

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados obtidos pela formulação Phi-Phi corrigida foram validados a partir da comparação dos mesmos com dados experimentais obtidos no DECHEMA, apresentados na Tabela A.5.

Tabela A.5 – Dados experimentais para mistura Tolueno e Acetona.

Temperatura (K)	Pressão (Pa)	x	y
318,1	63865	0,0748	0,0187
318,1	60527	0,1427	0,0351
318,1	57915	0,1974	0,0484
318,1	55587	0,2475	0,0597
318,1	53421	0,2944	0,0715
318,1	50938	0,3550	0,0885
318,1	47635	0,4179	0,1073
318,1	45096	0,4774	0,1240
318,1	41543	0,5482	0,1502
318,1	37569	0,6248	0,1803
318,1	32096	0,7243	0,2316
318,1	28224	0,7855	0,2799
318,1	23055	0,8579	0,3739
318,1	16819	0,9312	0,5482
318,1	13492	0,9633	0,7085

Fonte: Kraus e Linek (1971).

Os erros percentuais obtidos nas comparações realizadas entre as formulações implementadas no MATLAB® e os dados experimentais estão presentes na Tabela A.6.

Tabela A.6 – Erros obtidos entre as formulações implementadas e os dados experimentais.

Variáveis	Erro Percentual
P (Pa) Gamma-Phi	2,8439%
P (Pa) Phi-Phi	12,8123%
P (Pa) Phi-Phi corrigida	2,0475%
y Gamma-Phi	0,3600%
y Phi-Phi	3,5140%
y Phi-Phi corrigida	0,7767%

Fonte: Elaborada pelo autor.

APÊNDICE B - Códigos em *MATLAB*® utilizados na modelagem do equilíbrio líquido-vapor no sistema binário Tolueno e Acetona.

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%CÓDIGO PRINCIPAL PARA CÁLCULO DO BOLP

clear; clc;

dataexp = struct('nexp',[],'x',[],'y',[],'T',[],'P',[],'gamma',[]);
dataComp =
struct('Name',[],'Tc',[],'Pc',[],'Vc',[],'w',[],'PM',[],'ps',[],'nc',[]);

datacomp = dataComp;
datacomp.nc = 2;
datacomp.Name = {'TOLUENO'; 'ACETONA'};
datacomp.ps = [13.9320 3056.96 217.625; 14.3135 2756.22 228.060]; %
Constantes de Antoine
datacomp.Vc = [0.316; 0.209];% volume crítico em cum/kmol
datacomp.Tc = [591.75; 508.2]; % temperatura crítica em K
datacomp.Pc = [4.108e6; 4.701e+06]; % pressão crítica em Pa
datacomp.w = [0.264012; 0.306527]; % fator acentrico

Tf = 318.138555;
m = length(Tf);
np = 100;
dataexp.nexp = np * m;

% Amn = [0 167 -11.12 25.77; -146.8 0 -69.7 -52.1; 61.13 76.5 0 476.4;
140.1 365.8 26.76 0];
% v = [5 1 0 0; 0 0 1 1];
% Q = [0.4 0.968 0.848 1.488];
% R = [0.5313 1.2663 0.9011 1.6724];

% xinf = 1e-8;
% x1(1) = xinf;
% x1(np,1) = 1 - xinf;
%
% for i = 1:np - 2
%
%     x1(i+1,1) = i/100;
%
% end

x1 = [0.0748    0.1427    0.1974    0.2475    0.2944    0.355    0.4179    0.4774
0.5482    0.6248    0.7243    0.7855    0.8579    0.9312    0.9633]';

x2 = 1 - x1;
x1x2 = [x1, x2];

k = 0;

for j=1:m

    T = Tf;

```

```

for i = 1:np

    %gamma = UNIFAC_Comp(x1x2(i,1:2),v,R,Q,Amn,T);

    %gamma = model_UNIQUAC(x1x2(i,1:2),T);

    gamma = model_NRTL(x1x2(i,1:2),T);

    k = k + 1;
    dataexp.x(k,:) = x1x2(i,:);
    dataexp.T(k,1) = T;
    dataexp.gamma(k,:) = gamma;

end

end

%BOLP
for k = 1 : np*m

    [P, y, phiv] = BolP(dataexp.x(k,:), dataexp.T(k), dataexp.gamma(k,:),
datacomp);

    dataexp.y(k,:) = y;
    dataexp.P(k,1) = P;
    dataexp.phiv(k,:) = phiv;
end

save expGammaPhi.mat dataexp datacomp x1x2

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% CÓDIGO COM O MODELO PARA CÁLCULO DO BOLP

function [P, y, phiv] = BolP(x, T, gamma, datacomp)

iterMax = 1000;
tol = 1e-6;
iter = 1;

x = x(:);
gamma = gamma(:);

phi_v0 = [1; 1]; % Estimativa de phi

% Cálculo de Psat
Psat = psat(T, datacomp.ps);

P0 = Pressao(x, Psat, gamma, phi_v0);

while iter <= iterMax

    y = comp_y(x, gamma, P0, Psat, phi_v0);
    phi_v = Phi(P0, T, x, datacomp);
    P = Pressao(x, Psat, gamma, phi_v);

```

```

    ErroP = abs(P - P0)/P;

    if ErroP <= tol, break; end

    phi_v0 = phi_v;
    P0 = P;

end

phiv = phi_v;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% CÓDIGO COM MODELO UNIFAC

function gamma = UNIFAC_Comp(x,v,R,Q,Amn,T)

n = length(R);
c = length(x);

%Parte combinatorial do Unifac
for i = 1:c

    r1 = 0;
    q1 = 0;

    for k = 1:n

        r1 = r1 + v(i,k)*R(k);
        q1 = q1 + v(i,k)*Q(k);

    end

    r(i) = r1;
    q(i) = q1;

end

for i=1:c

    fisoma = 0;
    tsoma = 0;

    for j = 1:c

        fisoma = fisoma + x(j)*r(j);
        tsoma = tsoma + x(j)*q(j)*5;

    end

    fi(i) = x(i)*r(i)/fisoma;
    ts(i) = x(i)*q(i)*5/tsoma;
    l(i) = 5*(r(i)-q(i)) - (r(i)-1);

```

```

end

lsoma = 0;

for j = 1:c

    lsoma = lsoma + x(j)*l(j);

end

for i = 1:c

    % LnC(i) = log(fi(i)/x(i)) + 1 - (fi(i)/x(i)) - 5*( log(fi(i)/ts(i)) +
    1 - (fi(i)/ts(i)) );
    LnC(i) = log(fi(i)/x(i)) + 5*q(i)*log(ts(i)/fi(i)) + l(i) -
    fi(i)/x(i)*lsoma;

end

% Parte Residual do UNIFAC
%Calculo do tal.

for m = 1:n

    for j = 1:n

        t(m,j) = exp(-Amn(m,j)/T);

    end

end

%Calculo do X, dos componentes puros

for i = 1:c

    for k = 1:n

        Xpm1 = 0;

        for m = 1:n

            Xpm1 = Xpm1 + v(i,m);

        end

        Xp(i,k) = v(i,k)/Xpm1;

    end

end

%Calculo do teta dos componentes puros.

for i = 1:c

```

```

for k = 1:n

    Tp1 = 0;

    for m = 1:n

        Tp1 = Tp1 + Xp(i,m)*5*Q(m);

    end

    Tp(i,k) = ( Xp(i,k)*5*Q(k) )/ Tp1;

end

end

%Montagem do residual dos componentes puros

for i = 1:c

    for k = 1:n

        aux1 = 0;

        for m = 1:n

            aux1 = aux1 + Tp(i,m)*t(m,k);

        end

        aux3 = 0;

        for m = 1:n

            aux5 = 0;

            for j = 1:n

                aux5 = aux5 + Tp(i,j)*t(j,m);

            end

            aux3 = aux3 + Tp(i,m)*t(k,m)/aux5;

        end

        LnRp(i,k) = Q(k) * ( 1 - log(aux1)- aux3);

    end

end

%Calculo do X da mistura

for k = 1:n

```

```

Xms1 = 0;

for j = 1:c
    Xms1 = Xms1 + v(j,k)*x(j);
end

Xms2 = 0;

for i = 1:c
    for m = 1:n
        Xms2 = Xms2 + v(i,m)*x(i);
    end
end

X(k) = Xms1/Xms2;

end

%Calculo do teta da mistura.

for k = 1:n
    Tm1 = 0;

    for m = 1:n
        Tm1 = Tm1+ X(m)*5*Q(m);
    end

    Te(k) = ( X(k)*5*Q(k) )/ Tm1;

end

%Montagem do residual da mistura

for k = 1:n

    Mist1 =0;

    for m = 1:n

        Mist1 = Mist1 + Te(m)*t(m,k);

    end

    Mist2 = 0;

    for m = 1:n

        Mist3 = 0;

```

```

        for j = 1:n
            Mist3 = Mist3 + Te(j)*t(j,m);
        end

        Mist2 = Mist2 + Te(m)*t(k,m)/Mist3;

    end

    LnRm(k) = Q(k) * ( 1 - log(Mist1)- Mist2);
end

%Calculo final de gamma do residual

for i = 1:c

    Res=0;

    for k = 1:n

        Res = Res + v(i,k)* ( LnRm(k) - LnRp(i,k));

    end

    LnRs(i) = Res;

end

for i = 1:c

    gamma(i) = exp( LnC(i) + LnRs(i));

end

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% CÓDIGO COM MODELO NRTL

function gamma = model_NRTL(x,T)

% Parâmetros obtidos pelo Aspen Plus

a = [0 -1.2846; 1.2032 0];

b = [0 630.097; -400.547 0];

c = 0.3;

d = 0;

e = 0;

```

```

f = 0;

n = length(a);

% Equações auxiliares

for i = 1 : n

    for j = 1 : n

        alfa = c + d*(T - 273.15);

        t(i,j) = a(i,j) + b(i,j)/T + e*log(T) + f*T;

        G(i,j) = exp(-alfa*t(i,j));

        if i == j

            t(i,j) = 0;

            G(i,j)= 1;

        end

    end

end

% Método NRTL

for i = 1 : n

    aux1 = 0;

    for j = 1 : n

        aux1 = aux1 + x(j)*t(j,i)*G(j,i);

    end

    aux2 = 0;

    for k = 1 : n

        aux2 = aux2 + x(k)*G(k,i);

    end

    aux3 = 0;

    for j = 1:n

        aux4 = 0;

        for k = 1 : n

```

```

        aux4 = aux4 + x(k)*G(k,j);

    end

    aux5 = 0;

    for m = 1:n

        aux5 = aux5+ x(m)*t(m,j)*G(m,j);

    end

    aux3 = aux3 + (x(j)*G(i,j)/aux4) * (t(i,j) - aux5/aux4);

end

gamma(i) = exp(aux1/aux2 + aux3);

end

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% CÓDIGO COM MODELO PARA PSAT

function p = psat(T,data)

p = exp( data(:,1) - data(:,2) ./ ( (T-273.15) + data(:,3) ) ) * 1000; % Pa

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% CÓDIGO COM MODELO PARA CÁLCULO DA PRESSÃO

function P = Pressao(x, Psat, gamma, phi_v)

P = x' * (Psat .* gamma ./ phi_v) ;

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% CÓDIGO PARA CÁLCULO DE Y

function y = comp_y(x, gamma, P, Psat, phi_v)

y = x .* gamma .* Psat ./ (phi_v * P) ;
y = y ./ sum(y);

end

```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% CÓDIGO COM ALGORITMO PHI-PHI
```

```
function [Pphi, ylphi] = phi_phi(x0, z, T, P0)
```

```
load expGammaPhi.mat datacomp
```

```
iterMax = 50;
```

```
tol = 1e-6;
```

```
iter = 0;
```

```
for j = 1:12
```

```
    while iter <= iterMax
```

```
        iter = iter + 1;
```

```
        [phi_v, phi_l] = PhiSRK(P0, T, z, datacomp, x0);
```

```
        ycalc = z .* phi_l ./ phi_v; % formulação phi-phi
```

```
        S = sum(ycalc);
```

```
        aux = abs(S-1);
```

```
        if aux<tol
```

```
            Pphi = P0;
```

```
            ylphi = ycalc(1);
```

```
        else
```

```
            P0 = P0*S;
```

```
        end
```

```
    end
```

```
end
```

```
end
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% CÓDIGO COM MODELO SRK
```

```
function varargout = PhiSRK(P, T, z, data, x0)
```

```
R = 8.314; % constante dos gases m3Pa/molK = J/molK
```

```
z = z(:);
```

```
kij = [0, x0(1) ; x0(2), 0];
```

```

k1 = 0;

k2 = 1;

mi = [0.480 1.574 0.176];

m = [ones(length(data.w),1) data.w -data.w.^2] * mi';

alfa = (1 + m .* (1 - (T ./ data.Tc).^0.5)).^2;

ai = 0.42748 * (R^2)*(data.Tc.^2) ./ data.Pc .* alfa;

bi = 0.08664 * R * data.Tc ./ data.Pc;

Aij = ((ai*ai').^0.5).*(1 - kij);

a = z'*Aij*z;

b = z'*bi;

B = (b*P)/(R*T);

A = (a*P)/(R*T)^2;

c = [1 ; -1 ; (A - B - B^2) ; -A*B];

Z = roots(c);

Zl = min(abs(Z));
Zv = max(abs(Z));

% cálculo dos coeficientes de fugacidade

dAdNi = (2*z'*Aij - a)';

phi_v = exp((Zv - 1)*bi/b - log(Zv - B) + (A/(B*(k1 - k2)))*log((Zv +
k2*B)/(Zv + k1*B)))*...
(1 + dAdNi/a - bi/b));

phi_l = exp((Zl - 1)*bi/b - log(Zl - B) + (A/(B*(k1 - k2)))*log((Zl +
k2*B)/(Zl + k1*B)))*...
(1 + dAdNi/a - bi/b));

varargout{1} = phi_v;
varargout{2} = phi_l;

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% CÓDIGO COM FUNÇÃO ERRO

function E = erroSRK(x0, dataexp, datacomp, ntemp)

```

```

soma = 0;

for k = 1 : 100

    z = dataexp.x(k,:)';
    T = dataexp.T(k);
    P0 = dataexp.P(k);

    [Pphi, ylphi] = phi_phi(x0, z, T, P0);

    data.ylphi(k,:) = ylphi;
    data.Pphi(k,:) = Pphi;

    soma = soma + sum( dataexp.y(k,1) - ylphi ).^2 + 0.1*sum(
abs(dataexp.P(k,1) - Pphi) )./Pphi ;

end

E = soma/ (2*dataexp.nexp);

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% CÓDIGO PRINCIPAL PARA REGRESSÃO DO KIJ

clc; clear;

load expGammaPhi.mat dataexp datacomp

ntemp = 2;
x0 = [0.1 0.1];
lb = [-0.1 -0.1];
ub = [0.1 0.1];

[x,fval,exitflag,output] = fmincon(@erroSRK, x0, [], [], [], [], lb, ub,
[],[],dataexp, datacomp, ntemp)

KIJ = [x(1) x(2)];

save kijregredido KIJ

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% CÓDIGO PARA PLOTAGEM DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO

clc; clear all; close all;

load expGammaPhi.mat dataexp datacomp x1x2
load kijregredido.mat KIJ

%KIJ = [0 0];

% T = 318.138555;
% K1 = 1.9525e-04*T - 0.0161;
% K2 = 3.3508e-04*T - 0.0575;

```

```

% KIJ = [K1 K2]

ntemp = 1;
np = 100;

for j = (ntemp-1)*np + 1 : ntemp*np

    z = dataexp.x(j,:)';
    T = dataexp.T(j);
    P0 = dataexp.P(j);

    [Pphi, ylphi] = phi_phi(KIJ, z, T, P0);

    data.ylphi(j,:) = ylphi;
    data.Pphi(j,:) = Pphi;

end

for i=(ntemp-1)*np + 1 : ntemp*np

    x(i) = x1x2(i,1);

    yl_reg(i)=data.ylphi(i,1);

    ylcalc(i)=dataexp.y(i,1);

    P(i)=dataexp.P(i);

    Pphi(i) = data.Pphi(i);

end

% Dados Experimentais

x1exp = [0.0748 0.1427 0.1974 0.2475 0.2944 0.355 0.4179 0.4774
0.5482 0.6248 0.7243 0.7855 0.8579 0.9312 0.9633];

Pexp = [63865.41 60527.02 57915.24 55587.43 53420.94
50938.48 47634.75 45096.29 41543.25 37568.91...
32096.03 28224.35 23055.44 16818.62 13492.22];

yl1exp = [0.018699999999999999 0.035099999999999999 0.0484 0.0597 0.0715
0.088499999999999999 0.1073 0.124 0.1502 0.1803...
0.2316 0.2799 0.3739 0.5482 0.7085];

% plot(x,P,'b',ylcalc ,P,'r','linewidth',1.5);
%
% hold on
%
% plot(x1exp,Pexp,'bx',yl1exp ,Pexp,'rx','linewidth',1.5);
%
% grid on

plot(x,Pphi,'b',yl_reg, Pphi,'r','linewidth',1.5);

hold on

```

```

plot(xlexp, Pexp, 'bx', ylexp, Pexp, 'rx', 'linewidth', 1.5);

grid on

% plot(x,P, 'b', yl_reg, P, 'r', 'linewidth', 1.5);
%
% hold on
%
% plot(x,P, 'g', ylcalc, P, 'y', 'linewidth', 1.5);
%
% grid on

xlabel('xy', 'FontSize', 12, 'FontWeight', 'bold', 'Color', 'k');
ylabel('P(KPa)', 'FontSize', 12, 'FontWeight', 'bold', 'Color', 'k');

legend ({'phi-phi corrigida', 'phi-phi corrigida', 'Dados
experimentais', 'Dados experimentais'}, 'FontSize', 10, 'TextColor', 'k')

```