

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

FREDERICO RIBEIRO DO CARMO

DESENVOLVIMENTO DE AMBIENTE COMPUTACIONAL PARA CÁLCULOS  
TERMODINÂMICOS DE SUBSTÂNCIAS PURAS E MISTURAS E MODELAGEM DE  
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A PRESSÕES BAIXAS E MODERADAS UTILIZANDO  
EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

FORTALEZA

2009

FREDERICO RIBEIRO DO CARMO

DESENVOLVIMENTO DE AMBIENTE COMPUTACIONAL PARA CÁLCULOS  
TERMODINÂMICOS DE SUBSTÂNCIAS PURAS E MISTURAS E MODELAGEM DE  
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A PRESSÕES BAIXAS E MODERADAS UTILIZANDO  
EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Monografia apresentada ao Departamento de  
Engenharia Química da Universidade Federal do  
Ceará como parte dos pré-requisitos para a obtenção  
do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadores: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana  
Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo

FORTALEZA

2009

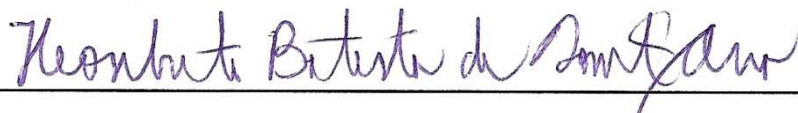
FREDERICO RIBEIRO DO CARMO

DESENVOLVIMENTO DE AMBIENTE COMPUTACIONAL PARA CÁLCULOS  
TERMODINÂMICOS DE SUBSTÂNCIAS PURAS E MISTURAS E MODELAGEM DE  
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A PRESSÕES BAIXAS E MODERADAS UTILIZANDO  
EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Monografia submetida ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do  
Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

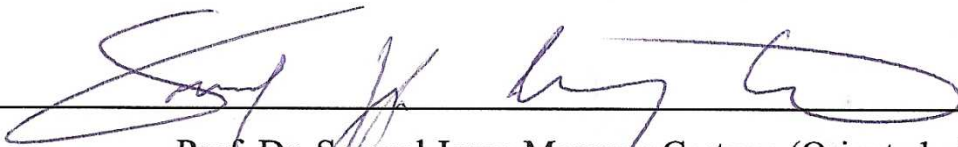
Aprovada em: 27/11/2009.

BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Orientador)



---

Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo (Orientador)



---

Prof. Dra. Diana Cristina de Azevedo (Avaliadora)

Ao meu pai Fábio Felipe, por todo o esforço feito para este ser concretizado, amor, incentivo e o exemplo de homem que é.

À minha mãe Miriani (in memoriam) por estar sempre ao meu lado, mesmo não estando mais entre nós.

À minha amada e companheira Dilceane por todo o apoio, incentivo e compreensão.

E a Deus, por ter me dado o dom da vida.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu pai por ter me incentivado desde criança, sendo o principal responsável pelo meu caráter, minha moral e minha educação.

À minha mãe (in memoriam) por ter me acompanhado durante toda a vida e em todas as madrugadas viradas para a realização deste trabalho.

À minha amada Dilceane por ter tido compreensão em todos os momentos, mesmo nos quais eu não podia estar presente. E por ter me mostrado todos os dias que eu estava no Curso certo.

Ao Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana por ter acreditado em mim desde o primeiro semestre da faculdade e ter me mostrado com maiores detalhes essa ciência maravilhosa e presente que é a Termodinâmica. E pelos diversos livros, artigos e materiais emprestados. Obrigado por ter sido esse grande professor e amigo.

Ao Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo por ter me apoiado, incentivado e inspirado nesse ramo da Engenharia Química que é a Programação Orientada ao Objeto. Sou eternamente grato por ter me ajudado a dar um grande salto no aprendizado desta ferramenta indispensável ao Engenheiro Químico.

Ao Meu grande amigo Adriano Erique por ter me ajudado bastante na realização deste trabalho, bem como ter me ajudado em diversas indecisões que apareceram durante a faculdade. Que nossa amizade seja eterna.

Ao Meu grande amigo Wagner Monteiro que apesar de termos nos distanciado um pouco devido aos horários das disciplinas sempre esteve por perto. Que nossa amizade seja eterna.

Ao meu grande amigo Jarbas Lopes por ter sido fundamental para uma das escolhas mais importantes de minha vida. Que nossa amizade seja eterna.

“A verdade de uma teoria está na mente, não nos olhos.”

(Albert Einstein)

## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1. OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1. ALGUNS PRINCÍPIOS.....</b>	<b>17</b>
2.1.1. O modelo do gás ideal .....	17
2.1.2. A pressão de vapor.....	18
2.1.2.1. Equação de Antoine .....	18
2.1.2.2. Equação de Lee-Kesler .....	19
2.1.2.3. Equação de Wagner .....	19
2.1.2.4. Comentários sobre as equações para a Pressão de Vapor.....	20
2.1.3. Definição de alguns termos usuais.....	20
2.1.4. Diagramas de fases .....	21
<b>2.2. EQUAÇÕES DE ESTADO.....</b>	<b>22</b>
<b>2.3. EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS (EDEC’S) .....</b>	<b>22</b>
2.3.1. Equação de estado cúbica de Van der Waals (EDEC VDW) .....	23
2.3.2. Equação de estado cúbica de Redlich-Kwong (EDEC RK) .....	24
2.3.3. Equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (EDEC SRK).....	25
2.3.4. A Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson (EDEC PR) .....	26
<b>2.4. EQUAÇÕES PARA MODIFICAÇÕES NO PARÂMETRO ALFA .....</b>	<b>28</b>
<b>2.5. EQUAÇÕES COM TÉCNICAS DE TRANSLAÇÃO DE VOLUMES.....</b>	<b>28</b>
2.5.1. Translação de Penéloux para EDEC SRK (TP-EDEC SRK) .....	29

2.5.2. Translação de Jhaveri-Youngren para EDEC PR (TJY-EDEC PR).....	30
2.5.3. Translação de Ungerer-Batut para EDEC PR (TUG-EDEC PR) .....	31
2.5.5. Translação de Magoulas-Tassios para EDEC PR (TMT-EDEC PR) .....	32
2.5.6. Translação de Tsai-Chen para EDEC PR (TTC-EDEC PR) .....	33
2.5.7. Translação de Ahlers-Gmehling para EDEC PR (TAG-EDEC PR) .....	34
<b>2.6. RESOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO .....</b>	<b>35</b>
<b>2.7. EQUAÇÕES DAS PROPRIEDADES PARA SUBSTÂNCIAS PURAS E</b>	
<b>MISTURAS .....</b>	<b>35</b>
2.7.1. Cálculo da entalpia do gás ideal .....	36
2.7.2. Cálculo da entropia do gás ideal .....	37
2.7.3. Cálculo das outras propriedades energéticas do gás Ideal .....	37
2.7.4. Cálculo das propriedades residuais .....	38
<b>2.8. MODELAGEM DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR .....</b>	<b>39</b>
2.8.1. Fugacidade e Coeficiente de Fugacidade.....	39
2.8.2. Pontos de bolha e orvalho .....	42
2.8.3. Cálculo flash .....	42
<b>3. METODOLOGIA .....</b>	<b>43</b>
<b>3.1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>43</b>
<b>3.2. CÁLCULOS DAS RAÍZES DAS EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS .....</b>	<b>43</b>
<b>3.3. CÁLCULOS DE PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E TERMODINÂMICAS</b>	
<b>DE SUBSTÂNCIAS PURAS E MISTURAS DE N COMPONENTES.....</b>	<b>48</b>
<b>3.4. CÁLCULOS DA PRESSÃO DE VAPOR ATRAVÉS DE EDEC .....</b>	<b>48</b>
<b>3.5. CONSTRUÇÕES DOS DIAGRAMAS DE FASES PARA SUBSTÂNCIAS PURAS</b>	
<b>.....</b>	<b>50</b>
<b>3.6. CÁLCULOS DOS PONTOS DE BOLHA E ORVALHO PARA MISTURAS DE N</b>	
<b>COMPONENTES.....</b>	<b>50</b>
3.6.1. Cálculo da Pressão de Bolha.....	51
3.6.2. Cálculo da pressão de orvalho .....	52



3.6.3. Cálculo da temperatura de bolha.....	54
3.6.4. Cálculo da temperatura de orvalho .....	55
<b>3.7. CÁLCULOS DE FLASH PARA MISTURA DE N COMPONENTES .....</b>	<b>55</b>
<b>3.8. CONSTRUÇÕES DOS DIAGRAMAS DE FASES PARA MISTURAS BINÁRIAS</b> <b>.....</b>	<b>57</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>59</b>
<b>4.1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>59</b>
<b>4.2. CÁLCULOS DE PROPRIEDADES DE SUBSTÂNCIAS PURAS.....</b>	<b>59</b>
<b>4.3. MODELAGENS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....</b>	<b>65</b>
4.3.1. Estudo de caso 1: n-pentano (1) e n-hexano (2) a 298,70 K.....	66
4.3.2. Estudo de caso 2: Metanol e Água a 373,00 K.....	69
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>72</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>73</b>
<b>APÊNDICE A – UNIDADES E FATORES DE CONVERSÃO DE DIVERSAS</b> <b>GRANDEZAS.....</b>	<b>76</b>
<b>APÊNDICE B – PRINCÍPIO DA CORRESPONDÊNCIA DE ESTADOS (TERRON,</b> <b>2009).....</b>	<b>77</b>
<b>APÊNDICE C – DIVERSAS EQUAÇÕES PARA O PARÂMETRO ALFA DAS</b> <b>EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS.....</b>	<b>79</b>
<b>APÊNDICE D – MÉTODOS NUMÉRICOS.....</b>	<b>83</b>
<b>D.1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>83</b>
<b>D.2. CRITÉRIOS DE CONVERGÊNCIA.....</b>	<b>83</b>
<b>D.3. SUBSTITUIÇÃO SUCESSIVA E SUBSTITUIÇÃO SUCESSIVA MODIFICADA</b> <b>.....</b>	<b>85</b>
<b>D.4. ALGORITMO DE WEGSTEIN .....</b>	<b>86</b>
<b>D.5. O MÉTODO DE NEWTON – RAPHSON .....</b>	<b>87</b>
<b>D.7. MÉTODO DE BHÁSKARA.....</b>	<b>88</b>

## RESUMO

Propriedades Termodinâmicas e Volumétricas de substâncias puras e misturas e dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) são de fundamental importância para a indústria química, pois são parâmetros básicos para o projeto de equipamentos, como a torre de destilação, por exemplo, otimização de processos, desenho de plantas químicas, dentre outras etapas de desenvolvimento. No entanto, dados experimentais dessas propriedades são obtidos através de procedimentos caros e demorados, além de estarem sujeitos à falha humana. A partir dessa problemática, diversos modelos foram elaborados para o cálculo dessas propriedades e modelagem do ELV, com isso os dados experimentais podem ser reduzidos ou até mesmo, dependendo do sistema, desnecessários, devido ao fato de já terem sido avaliados para os modelos criados. Para estes cálculos, as equações mais utilizadas em pesquisa e desenvolvimento são as equações de estado cúbicas, devido sua eficiência e simplicidade, quando comparada a outros modelos. Com isso, desenvolveu-se um ambiente computacional orientado ao objeto para o cálculo de diversas propriedades termodinâmicas (fugacidade, entalpia, entropia, volume, etc.) tanto para substâncias puras e misturas, além da modelagem do ELV utilizando o método simétrico, também conhecido como método phi. O programa apresenta mais de 20 equações de estado cúbicas, banco de dados com centenas de compostos e suas constantes, emite relatório de resultados e possibilita a confecção de relatórios de resultados (gráficos e tabulares). O mesmo foi desenvolvido em plataforma Delphi 7 com Banco de Dados Firebird.

Palavras Chaves: Termodinâmica, Equilíbrio Líquido-Vapor, Equações de Estado Cúbicas, Modelagem.

## **ABSTRACT**

Thermodynamic and Volumetric Properties of pure substances and mixtures and Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) data are very important for chemical industry, because they are basic parameters for equipment design, for a distillation column, for example, process optimization, plant design, as others step development. However, experimental data for these properties are obtained with very expensive and lengthy procedures not to mention that they are subject to human errors. Within this context, many models have been proposed to calculate these properties and VLE modeling, so that experimental data can be reduced or may not be necessary, depending on the system, because they are already available in certain models. For these calculations, the most used equations in research and development are the cubic equation of state, because of their efficiency and simplicity, when compared to others models. With this, in this work, a computational ambient orientated to object was development for the calculation of many thermodynamics (fugacity, enthalpy, entropy, volume, etc.) for pure substances and mixtures, as well as VLE modeling using the symmetric method or phi-method. The code includes more than 20 cubic equation of state, data bank of hundreds of compounds and theirs constants, generates reports and graphics of results. It was developed in Delphi 7 platform with Firebird Data Bank.

**Keywords:** Thermodynamics, Vapor-Liquid Equilibrium, Cubic Equation of State, Modeling.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma do algoritmo para obtenção das raízes de uma EDEC. ....	46
Figura 2 – Fluxograma algoritmo para o estado do fluido. ....	47
Figura 3 – Fluxograma do algoritmo para o cálculo das propriedades ideais, residuais e reais de uma substância pura ou mistura. ....	48
Figura 4 – Fluxograma do algoritmo para o cálculo da pressão de vapor utilizando uma EDEC. ....	49
Figura 5 – Fluxograma do algoritmo para o cálculo da pressão de bolha utilizando o método phi. ....	53
Figura 6 - Janela do banco de dados do FR-VLEC. ....	60
Figura 7 – Janela para adicionar composto. ....	60
Figura 8 - Janela para editar composto. ....	61
Figura 9 - Janela de resultados dos cálculos para substâncias puras. ....	61
Figura 10 - Diagrama $\ln P$ vs. $\ln V$ do metano calculado com o FR-VLEC através da equação de Peng-Robinson (1976). ....	62
Figura 11 - Diagrama T vs. S do metano calculado com o FR-VLEC através da equação de Peng-Robinson (1976). ....	63
Figura 12 - Diagrama H vs. S do metano calculado com o FR-VLEC através da equação de Peng-Robinson (1976). ....	64
Figura 13 - Janela para seleção da mistura a ser calculada. ....	66
Figura 14 - Diagrama binário Pxy para o sistema n-pentano (1) + n-hexano (2) a 298,70 K calculado pela equação de Ahlers-Gmehling (2001) e seus dados experimentais. ....	67
Figura 15 - Diagrama binário Txy para o sistema n-pentano (1) + n-hexano (2) a 1,00 bar calculado pela equação de .....	67
Figura 16 - Diagrama binário Pxy com sua linha de flash a 0,40 bar e composição equimolar na alimentação para o sistema .....	68
Figura 17 - Diagrama binário Pxy água (1) + metanol (2) a 373,00 K calculado pela equação de Tsai-Chen (1998) .....	69
Figura 18 - Diagrama binário Txy água (1)+metanol (2) a 1,00 bar calculado pela equação de Tsai-Chen (1998) com $k_{ij}=0,0000$ . ....	70

Figura 19 - Diagrama binário Txy água (1) + metanol (2) a 373,00 K calculado pela equação de Tsai-Chen (1998).....	70
Figura 20 - Diagrama binário Txy água (1) + metanol (2) a 1,00 bar calculado pela equação de Tsai-Chen (1998).....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores do parâmetro adimensional para a equação de Jhaveri-Youngreen (1984). .....	30
Tabela 2 - Parâmetros sugeridos para a correlação adimensional da equação de Jhaveri-Youngreen (1984). .....	30
Tabela 3 - Parâmetros para a correlação adimensional da equação de Soreide (1989) para compostos leves. .....	31
Tabela 4 - Parâmetros para a correlação adimensional da equação de Soreide (1989) para compostos intermediários. .....	32
Tabela 5 - Parâmetros sugeridos para as equações propostas por Magoulas e Tassios (1990). .....	33
Tabela 6 - Funções residuais para as EDEC's "originais" (Reid et al, 1987). .....	38
Tabela 7 - Equações para o coeficiente de fugacidade para substâncias puras (Terron, 2009). .....	41
Tabela 8 - Equações para o coeficiente de fugacidade para um componente na mistura (Terron, 2009). .....	41
Tabela 9 - Parâmetros para a equação em função do fator de compressibilidade (Terron, 2009). .....	44
Tabela 10 - Vantagens e desvantagens dos métodos simétricos e assimétricos para a modelagem do ELV. .....	50
Tabela 11 - Comparação dos valores calculados pelo FR-VLEC e PRZ. .....	62
Tabela 12 - Comparação dos valores da pressão de vapor calculados por PR e PRSV. .....	64
Tabela 13 - Comparação dos valores calculados pela equação de Peng-Robinson (1976) e Tsai-Chen (1998) para o isobutano a 300,00 K. .....	65
Tabela 14 - Alguns dados experimentais para o sistema n-pentano (1) + n-hexano (2) a 298,70 K. .....	66
Tabela 15 - Resultados do cálculo flash ,utilizando a equação de Ahlers-Gmehling (2001), do sistema n-pentano (1) + n-hexano (2) a 298,70 K com alimentação equimolar a 0,40 bar utilizando o FR-VLEC. .....	68

Tabela 16 - Resultados do cálculo flash através da equação de Peng-Robinson (1976) do sistema n-pentano (1) + n-hexano (2) a 298,70 K com alimentação equimolar a 0,40 bar utilizando o VRThem. ....68

## 1. INTRODUÇÃO

Propriedades termodinâmicas e volumétricas de substâncias puras e misturas bem como a modelagem de equilíbrio líquido-vapor (ELV) são de fundamental importância na indústria química em diversas etapas de seu desenvolvimento, como o projeto de equipamentos (destiladores, trocadores de calor, vasos flash, compressores, dentre outros), otimização de processos e plantas, mudança de escala de um dado processo, dentre outras etapas. No entanto, a obtenção dos parâmetros supracitados é difícil e seus procedimentos são bastante caros e sujeitos à falha humana. Com isso, diversos modelos para tais propriedades foram correlacionados a partir de dados experimentais e/ou princípios teóricos, tais esforços são úteis devido ao fato de não ser necessário a obtenção de dados experimentais para um sistema já estudado anteriormente.

Unidades de processamento químico tem sido projetadas a cada dia com mais eficiência e segurança, graças ao empenho de cientistas e engenheiros responsáveis pela compreensão dos fenômenos físico-químicos presentes em todas as etapas do processo, e pela modelagem das operações unitárias (Mafra, 2005). Soma-se a isso o grande desenvolvimento computacional das últimas décadas quem vem permeando tanto as etapas de projeto quanto de operação, reduzindo custos e riscos (Mafra, 2005).

Com isso, já é quase indispensável a utilização de computadores em pesquisas ou projetos de engenharia, isso devido ao fato da rapidez e segurança nos cálculos. Contudo, para a confiabilidade dos resultados é necessário a avaliação do engenheiro químico do modelo utilizado nos cálculos, pois cada modelo apresenta algumas particularidades (como ser útil para compostos polares, por exemplo).

Atualmente, diversos simuladores de processos são equipados com uma variedade de modelos termodinâmicos e grandes bancos de dados de parâmetros de substâncias e misturas os quais são necessários para os cálculos propriedades termodinâmicas e volumétricas, bem como para a modelagem de processos (Dohrn and Pfohl, 2001).

Dentre os tipos de modelos termodinâmicos utilizados em diversos projetos e simuladores, um dos mais difundidos na comunidade científica são as equações cúbicas de estado. Tais equações são de grande aceitação devido ao fato de sua simplicidade e ampla aplicação. Devido a isso, desenvolveu-se neste trabalho. Com o intuito de facilitar o cotidiano de pesquisadores, alunos e engenheiros, um programa para cálculos dessas propriedades, bem



como a modelagem de ELV, por intermédio da implementação de 20 equações cúbicas diferentes (inclusas as com técnicas de translação de volumes e modificação da curva de saturação), além da emissão de relatório de resultados e construção de diversos diagramas de fases.

## 1.1. OBJETIVOS

Atualmente, existem muitos programas que calculam propriedades termodinâmicas e volumétricas de substâncias puras, como: PRZ (Sandler, 1999), Thermosolver (Barnes, 2006), PRPURE (Elliot e Lira, 1997). Para misturas: VLMU (Sandler, 1999), Thermosolver (Barnes, 2006), PRMIX (Elliot e Lira, 1997). E modelam o ELV: Thermosolver(Barnes, 2006), VLMU(Sandler, 1989) e PRMIX(Elliot e Lira, 1997). No entanto, diversas dificuldades são encontradas ao utilizá-los, como por exemplo, resolverem as propriedades apenas pela equação de Peng-Robinson (1976) proposta por (Peng and Robinson, 1976). Outras limitações são encontradas, tais como: alguns desses programas serem em ambiente MS-DOS, não emitirem relatórios, construírem gráficos, dentre outros empecilhos. Alguns simuladores, como Hysys®, Chemcad®, DWSIM, pode-se encontrar uma quantidade maior de equações e utilitários, no entanto, alguns desses são softwares pagos e não apresentam as modificações das equações de estado cúbicas (técnicas de translação de volumes e modificação dos parâmetros alfa).

Com isso, um dos maiores objetivos desse trabalho é o de desenvolver um programa gráfico orientado ao objeto, de fácil manuseio, porém completo, que calcule as mais diversas propriedades termodinâmicas e volumétricas e modele o ELV. Além disso, diversas equações cúbicas de estado são utilizadas, sendo de escolha do usuário a equação a ser utilizada. Também é um dos objetivos desse trabalho construir um banco de dados com constantes e parâmetros de substâncias, como temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico, por exemplo.

Além disso, tem-se como motivação maior deixar disponível à comunidade científica, industrial e acadêmica uma ferramenta poderosa e confiável em que não se precise gastar com caras licenças e depender de fornecedores estrangeiros.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. ALGUNS PRINCÍPIOS

Antes de se estudar os gases e líquidos reais é conveniente estudá-los por seus modelos ideais, pois esses modelos mostram de forma clara e objetiva os aspectos físico-químico e termodinâmico desses fluidos.

#### 2.1.1. O modelo do gás ideal

O modelo do gás ideal, podendo também ser deduzida da teoria cinética dos gases, provém das seguintes Leis:

1. Lei de Boyle regida pela seguinte relação para gases:  $Volume \propto \frac{1}{Pressão}$  (Atkins e Jones, 2001);
2. Lei de Charles e Gay-Lussac regida pela seguinte relação para gases:  $Volume \propto Temperatura$  e  $Pressão \propto Temperatura$  (Atkins e Jones, 2001);
3. Princípio de Avogadro regida pela seguinte relação para gases:  $Volume\ molar \propto \frac{Volume}{n^{\circ}\ mols}$  (Atkins e Jones, 2001), sugerindo dessa forma que sob as mesmas condições de temperatura e pressão, um determinado número de moléculas de gás ocupa o mesmo volume independente da sua identidade química.

Com isso, chega-se a equação de estado do gás ideal:

$$PV = nRT \quad (1)$$

onde  $P$  é a Pressão,  $V$  é o Volume,  $n$  é o número de mols do gás,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T$  é a Temperatura. Algumas unidades para tais grandezas são mostradas no Apêndice A. Outras considerações acerca do modelo do gás ideal são (Felder e Rousseau, 2000):

- moléculas de gás têm um volume desprezível;
- não há interação entre as moléculas do gás;
- as colisões entre as moléculas e a parede do recipiente são de forma elástica.

O modelo do gás ideal é um modelo de fluido útil, pois é descrito por uma equação simples que é frequentemente aplicável como boa aproximação para gases reais. Em cálculos de engenharia, gases a pressões até poucos bars são frequentemente considerados ideais (Smith *et. al.*, 2000).

### 2.1.2. A pressão de vapor

A pressão de vapor de um fluido é definida como a pressão na qual coexistem as fases de líquido e vapor numa determinada temperatura (Sandler, 1999). Para o cálculo dessa propriedade diversas equações empíricas e semi-empíricas foram correlacionadas. O equilíbrio líquido-vapor não é um equilíbrio estático, mas sim dinâmico, pois a taxa de formação de vapor é a mesma da formação de líquido. Mostram-se abaixo as três equações utilizadas pelo software desenvolvido, o qual foi intitulado de FR-VLEC (Frederico Ribeiro – Vapor Liquid Equilibrium Calculator) e suas considerações.

#### 2.1.2.1. Equação de Antoine

A equação de Antoine provém da equação de Clausius-Clayperon (Reid *et. al.*, 1987):

$$\frac{dP_{vp}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{R\Delta Z_v} \quad (2)$$

Considerando o termo do lado direito como constante e correlacionando com dados experimentais chegou-se à equação de Antoine:

$$\ln P_{vp} = A - \frac{B}{T + C} \quad (3)$$

Onde: A, B e C são parâmetros empíricos ajustados de dados experimentais de pressão de vapor; T é a temperatura e  $P_{vp}$  é a pressão de vapor na temperatura T.

### 2.1.2.2. Equação de Lee-Kesler

A equação de Lee-Kesler para o cálculo da pressão de vapor, provém do princípio da correspondência de estados (maiores detalhes no Apêndice B) que define que os fluidos nas temperaturas e pressões reduzidas apresentam comportamento semelhante (Reid *et. al.*, 1987), esta equação é dada por:

$$\ln P_{vpr} = f^{(0)}(Tr) + wf^{(1)}(Tr) \quad (4)$$

onde  $P_{vpr}$  é a pressão de vapor reduzida ( $P_{vpr}/P_c$ ) e  $Tr$  a temperatura reduzida ( $T/T_c$ ). Os valores dos outros parâmetros são:

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{Tr} - 1,28862 \cdot \ln Tr + 0,169347 \cdot Tr^6 \quad (5)$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6878}{Tr} - 13,4721 \cdot \ln Tr + 0,43577 \cdot Tr^6 \quad (6)$$

### 2.1.2.3. Equação de Wagner

Partindo da equação de Lee-Kesler, diversas substâncias foram correlacionadas com a pressão de vapor reduzida e sua respectiva temperatura reduzida, obtendo assim diversos parâmetros para a equação de Wagner:

$$\ln P_{vpr} = \frac{a\tau + b\tau^{1,5} + c\tau^3 + d\tau^6}{T_r} \quad (7)$$

Onde:  $a, b, c, d$  são parâmetros empíricos ajustados de dados experimentais de pressão de vapor;  $T$  é a temperatura e  $P_{vpr}$  é a pressão de vapor reduzida na temperatura  $T_r$  a temperatura reduzida.

#### 2.1.2.4. Comentários sobre as equações para a Pressão de Vapor

Das três equações de pressão de vapor utilizadas pelo FR-VLEC a que apresenta maior precisão, quando a temperatura está entre o range dos dados experimentais que foram correlacionados os parâmetros, é a equação de Antoine. No entanto, para valores extrapolados apresenta erros substanciais. A equação de Wagner se apresenta como a de maior abrangência juntamente com a de Lee-Kesler, devido calcular a pressão de vapor para toda a linha de saturação do fluido, mas a equação de Wagner se torna mais precisa, pois provém de dados experimentais. Então, caso não apresentemos nenhuma das constantes de Antoine e Wagner a equação de Lee-Kesler pode ser utilizada com segurança, excetuando-se os fluidos polares e associativos.

#### 2.1.3. Definição de alguns termos usuais

Para um melhor entendimento do fluido, classificaram-se algumas de suas fases (ou estado) de acordo com sua temperatura e pressão. Abaixo seguem essas definições.

- Estado crítico: Estado em que o fluido está na sua pressão e temperatura crítica, Nessas condições um fluido não pode mais ser vaporizado apenas com o aumento da temperatura, nem comprimido apenas com aumento da pressão (Terron, 2009);
- fluido supercrítico: Este estado é caracterizado quando a substância está acima de sua temperatura e pressão críticas, caracteriza-se por apresentar propriedades tanto

semelhantes a dos líquidos (densidade, por exemplo) como a dos gases (difusividade, por exemplo), neste estado não há mais a distinção de fases, ou seja, há desaparecimento do menisco (região de fronteira entre as fases vapor e líquida);

- gás subcrítico: Quando um gás está a uma temperatura inferior ao valor da temperatura crítica, porém não está saturado, ou seja, pressão a qual é submetido é inferior à pressão de vapor naquela temperatura, também conhecido de vapor superaquecido, principalmente quando se trata de vapor d'água (Terron, 2009);
- Grau de superaquecimento: Diferença entre a temperatura na qual se encontra o gás subcrítico e sua temperatura de saturação (Terron, 2009);
- Vapor saturado e/ ou líquido saturado: Estado no qual o fluido se encontra em sua pressão de vapor, havendo assim o equilíbrio líquido vapor, para o líquido desse estado denomina-se de líquido saturado e para o vapor de vapor saturado;
- Líquido sub-resfriado: É quando um líquido está a uma pressão maior que a sua pressão de vapor na temperatura que ele se encontra, também conhecido como líquido comprimido (Terron, 2009).

#### 2.1.4. Diagramas de fases

Os diagramas de fases representam graficamente todo o comportamento do fluido com mudanças em suas condições, como pressão e temperatura, por exemplo. São úteis para diversas finalidades, como análise do comportamento do fluido em determinado processo, bem como projeto de equipamentos por alguns métodos, quando não se tem a possibilidade de se programar rotinas computacionais, como é o caso do projeto de torre de destilação, onde se utilizam diagramas  $y$  vs.  $x$  e  $H$  vs.  $x$ , nos métodos de McCabe ou Ponchon-Savarit (Foust *et al.* 1982). A construção dos diagramas de fases, tanto para substâncias puras quanto para misturas será abordada no capítulo 3 (Metodologia).

## 2.2. EQUAÇÕES DE ESTADO

Nesta seção são apresentados os aspectos gerais das relações PVT para gases e líquidos, mostrando as formas de se correlacionar essas variáveis para os mais diversos fluidos. No entanto, neste trabalho serão abordadas apenas as Equações de Estado Cúbicas (EDEC). Essas equações são úteis para diversos cálculos de propriedades termodinâmicas, tais como propriedades volumétricas (volume molar ou específico e densidade), propriedades caloríficas (entropia, entalpia, capacidade calorífica, etc.), propriedades de equilíbrio de substâncias puras e misturas (pressão de vapor, entalpia de vaporização, etc.) (Terron, 2009). As equações de estado são uma relação entre volume, temperatura e pressão e têm a seguinte forma:

$$V_m = f(T, P) \quad (8)$$

A equação de estado mais simples é a equação dos gases ideais, já mencionada no tópico 2.1.1.

## 2.3. EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS (EDEC'S)

As EDEC's apresentam um compromisso entre generalidade e simplicidade que é adequado a muitas aplicações, também são, na realidade, as equações mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de gases (Smith, *et al.*, 2000). As quatro principais EDEC's, são: Van der Waals (Van der Waals, 1873), Redlich-Kwong (Redlich e Kwong, 1949), Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) e Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976). Essas quatro equações, bem como algumas modificações (como modificação do parâmetro alfa e a técnica da translação de volumes) propostas por outros autores fazem parte do programa desenvolvido.

### 2.3.1. Equação de estado cúbica de Van der Waals (EDEC VDW)

Van der Waals em 1873, em sua tese de doutorado, propôs ajustes para a equação dos gases ideais. Basicamente, a EDEC VDW considera que a pressão de um sistema pode ser expressa pela soma de dois termos (Terron, 2009):

$$P = P_R + P_A \quad (9)$$

onde  $P_R$  representa a pressão originada pelas forças de repulsão e  $P_A$  a pressão originada pelas forças de atração.

Assim a forma original da equação de Van der Waals é dada por:

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \quad (10)$$

onde  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  a temperatura,  $P$  a pressão e  $V_m$  o volume molar. Os parâmetros  $a$  e  $b$  são respectivamente o parâmetro atrativo e repulsivo.

As constantes de uma equação de estado podem, obviamente, ser avaliadas por um ajuste aos dados PVT disponíveis. Entretanto, para EDEC simples, estimativas razoáveis são originadas a partir das constantes críticas  $T_C$  e  $P_C$  (Smith, *et. al.*, 2000). Como a isoterma crítica exibe inflexão horizontal no ponto crítico, podendo-se impor as condições matemáticas (Smith, *et. al.*, 2000), (Terron, 2009), (Reid *et. al.*, 1987), (Sandler, 1999):

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, Cr} = 0 \quad (11)$$

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T, Cr} = 0 \quad (12)$$

onde o subscrito cr indica o ponto crítico.

A partir disso, os valores de  $a$  e  $b$  para a EDEC VDW são:



$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (13)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (14)$$

A EDEC VDW, na época em que foi proposta apresentou um avanço considerável no campo das EDE e, apesar de sua forma simples, mostrou-se ser bem-sucedida na representação de dados PVT, originando valores calculados bem mais precisos e realistas que a equação dos gases ideais (Terron, 2009). Porém esta equação não representa com precisão a curva de saturação e volume de líquidos.

### 2.3.2. Equação de estado cúbica de Redlich-Kwong (EDEC RK)

Redlich e Kwong (Redlich e Kwong, 1949) propuseram uma nova equação de estado cúbica, esta nova equação apresenta basicamente duas diferenças quando comparada com a EDEC VDW:

- As funções do volume, da componente atrativa da pressão (do parâmetro  $a$ ) são diferentes;
- e a componente atrativa da pressão (o parâmetro  $a$ ) apresenta uma função de temperatura em sua forma (também conhecido como fator  $\alpha$ ).

O termo  $a$  é válido somente no ponto crítico, devido a sua obtenção através do ponto crítico, então o parâmetro  $\alpha$  é utilizado para corrigir o parâmetro  $a$  para cada temperatura. O efeito da temperatura vinha sendo uma preocupação levantada por vários autores, até mesmo pelo próprio Van der Waals, e muitas propostas foram feitas, mas a forma usada na EDEC RK foi a mais bem-sucedida (Terron, 2009).

A EDEC RK apresenta a seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{T^{0,5}V_m(V_m + b)} \quad (15)$$

e os parâmetros da equação são obtidos através da derivação da equação duas vezes no ponto crítico, assim como na EDEC VDW:

$$a = 0,427480 \left( \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \cdot \alpha \quad (16)$$

$$b = 0,086640 \frac{RT_c}{P_c} \quad (17)$$

$\alpha$  é dado por:

$$\alpha = \frac{1}{T_r^{0,5}} \quad (18)$$

Segundo um dos próprios autores, Redlich, a escolha dessa função não teve embasamento teórico algum e, assim, ela deve ser encarada como uma modificação arbitrária, porém empiricamente inspirada nas experiências de seus predecessores (Terron, 2009).

### 2.3.3. Equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (EDEC SRK)

A EDEC SRK (Soave, 1972) apresenta a mesma forma que a equação de EDEC RK:

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{T^{0,5}V_m(V_m + b)} \quad (19)$$

No entanto, dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos foram correlacionados com o parâmetro  $a$  e um novo parâmetro ( $\alpha$ ).

Em seu trabalho, Soave (Soave, 1972) correlacionou dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos com o parâmetro  $\alpha$ . Os parâmetros  $a$  e  $b$  são os mesmo da EDEC RK, ficando assim os parâmetros da EDEC SRK:

$$a = 0,427480 \left( \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \cdot \alpha \quad (20)$$

$$b = 0,086640 \frac{RT_c}{P_c} \quad (21)$$

$$\alpha = \left[ 1 + f_w (1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad (22)$$

Onde  $f_w$  é dado por:

$$f_w = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (23)$$

Como na EDEC RK os novos termos propostos na EDEC SRK são puramente empíricos.

#### 2.3.4. A Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson (EDEC PR)

Na metade da década de 1970, foi proposta uma equação de estado que, juntamente com as anteriores estudadas, goza de grande prestígio: a equação de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976). Os autores visaram na obtenção de sua equação, aos seguintes objetivos (Terron, 2009):

- Os parâmetros devem ser expressos em termos de propriedades críticas ( $T_c, P_c$ ) e fator acêntrico ( $\omega$ );

- o modelo deve apresentar melhor desempenho do que as outras equações de estado na vizinhança do ponto crítico, particularmente para cálculos de  $Z_c$  e da densidade do líquido;
- as regras de misturas não devem empregar mais do que um coeficiente de interação binário ( $k_{ij}$ ). Tal coeficiente deve ser independente da temperatura, pressão e composição (esses coeficientes serão comentados no tópico 2.6);
- a equação deve ser aplicável em todos os cálculos de todas as propriedades dos fluidos em processos que envolvam gás natural.

Com isso os autores propuseram a seguinte equação, juntamente com seus parâmetros:

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (24)$$

$$a = 0,45724 \left( \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \cdot \alpha \quad (25)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (26)$$

$$\alpha = \left[ 1 + f_w (1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad (27)$$

Onde  $f_w$  é dado por:

$$f_w = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2 \quad (28)$$

Diversas modificações foram propostas para as equações de estado cúbicas, tanto para o termo repulsivo (b), como para o termo atrativo (a), dentre outras modificações. Neste trabalho serão abordados apenas dois tipos de modificações: a modificação do parâmetro  $\alpha$  e a técnica de translação de volumes, utilizada para melhor se correlacionar as propriedades dos

líquidos, até então menos precisas quando calculadas pelas equações de VDW, RK, SRK e PR.

#### **2.4. EQUAÇÕES PARA MODIFICAÇÕES NO PARÂMETRO ALFA**

Outras equações para o parâmetro  $\alpha$  das equações de SRK e PR foram correlacionadas por outros autores, melhorando assim a predição de fluidos nas zonas de saturação. Tais equações tinham o intuito de corrigir alguns pontos:

- As equações de SRK e PR são mais precisas para substâncias apolares e hidrocarbonetos com cadeia carbônica pequena (menor do que 7 átomos de carbono), devido terem sido correlacionadas para tais tipos de substâncias e não terem conseguido correlacionar para outros tipo pelos modelos até então criados;
- para cálculos em condições supercríticas.

Alguns parâmetros  $\alpha$  correlacionados por vários autores seguem no Apêndice C, juntamente com suas características.

Todas as modificações de  $\alpha$  do Apêndice C, bem como vários parâmetros são abordados pelo programa computacional elaborado neste trabalho.

#### **2.5. EQUAÇÕES COM TÉCNICAS DE TRANSLAÇÃO DE VOLUMES**

Outra modificação feita nas EDEC's é a técnica de translação de volumes, tal técnica tem como finalidade melhorar a predição da massa volumétrica do líquido, pois as outras equações até então apresentadas não apresentam tanta precisão para este estado.

A técnica baseia-se na subtração do volume calculado pela equação de estado "normal" com um parâmetro de correção. O efeito desta modificação sobre o volume molar do vapor é geralmente insignificante devido ao seu alto valor relativo ao líquido.

$$V_{CORRIGIDO} = V_{EDEC} - c \quad (27)$$

Diversos autores correlacionaram o parâmetro  $c$  de translação com diversas propriedades das substâncias. A maioria dessas equações foi correlacionada para hidrocarbonetos e fluidos da indústria do petróleo, mas vários autores vêm se preocupando com fluidos polares e complexos.

Diversas técnicas foram correlacionadas, no entanto neste trabalho e no FR-VLEC alguns modelos serão abordados: Penéloux (Penéloux e Rauzy, 1982), Jhaveri-Youngren (Jhaveri-Youngren, 1988), Soreide (1989), Magoulas-Tassios (1997), Ungerer-Batut (1997), Tsai-Chen (Tsai e Chen, 1998) e Ahlers-Gmehling (2001). Tais modelos foram estudados por De Sant'Ana e Ungerer (1999), Bezerra (2002). E mostraram-se bastante satisfatórios para diversos fluidos, sendo úteis tanto para cálculos de substâncias puras quanto para modelagem de ELV.

### 2.5.1. Translação de Penéloux para EDEC SRK (TP-EDEC SRK)

Em 1982 Penéloux e Rauzy correlacionaram o parâmetro da translação de volume com o fator de compressibilidade de Rackett (Spencer e Danner, 1973) e as propriedades críticas. Para alguns compostos o fator de compressibilidade de Rackett pode ser estimado pela correlação de Yamada-Gun (Yamada e Gun, 1973). A equação é dada por:

$$c = 0,40768 \cdot (0,29441 - Z_{RA}) \frac{RT_C}{P_C} \quad (28)$$

Onde  $Z_{RA}$  é o fator de compressibilidade de Rackett.

### 2.5.2. Translação de Jhaveri-Youngren para EDEC PR (TJY-EDEC PR)

Jhaveri e Youngren (1984) correlacionaram o parâmetro de translação  $c$  com o parâmetro  $b$  da EDEC PR definindo um parâmetro adimensional  $S_E$ . Este parâmetro foi determinado pela comparação de volume molar predito com o volume experimental de vários hidrocarbonetos (Bezerra, 2002). O valor deste parâmetro para alguns hidrocarbonetos é mostrado na Tabela 1.

$$S_E = \frac{c}{b} \quad (29)$$

Tabela 1 - Valores do parâmetro adimensional para a equação de Jhaveri-Youngren (1984).

Componente	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	iC <sub>4</sub>	nC <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>	nC <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
$S_E$	-0,1540	-0,1002	-0,08501	-0,07935	-0,06413	-0,04350	-0,04183	-0,01478

Fonte: (De Sant'Ana, 2000)

Os autores também correlacionaram o parâmetro  $S_E$  com o peso molecular.

$$S_E = 1 - \frac{\psi}{M^\chi} \quad (30)$$

Valores sugeridos desses coeficientes são mencionados na Tabela 2 para n-alcanos, n-alquilciclohexanos e n-alquilbenzenos.

Tabela 2 - Parâmetros sugeridos para a correlação adimensional da equação de Jhaveri-Youngren (1984).

Tipo de Componente	$\Psi$	$X$
n-alcanos	2,258	0,1823
n-alquilciclohexanos	3,004	0,2324
n-alquilbenzenos	2,516	0,2008

Fonte: (Bezerra, 2002)

### 2.5.3. Translação de Ungerer-Batut para EDEC PR (TUG-EDEC PR)

Ungerer e Batut (1997) sugeriram uma nova expressão para a translação de volume. Esta correlação é função da temperatura e do peso molecular. A equação fornece  $c$  em  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .

$$c = (0,023 - 0,00056 \cdot MM) \cdot T - 34,5 + 0,4666 \cdot MM \quad (31)$$

### 2.5.4 Translação de Soreide para EDEC PR (TS-EDEC PR)

Soreide (1989) sugere outras expressões para o termo  $S_E$  sugerido por Jhaveri-Youngren (1984).

Para componentes leves, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$ , para temperaturas maiores que a temperatura crítica uma relação linear entre  $s$  e a temperatura reduzida foi proposta a equação (De Sant'Ana *et al.*, 1998):

$$s = a_1 + a_2 \cdot T_r \quad (32)$$

Os termos  $a_1$  e  $a_2$  são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros para a correlação adimensional da equação de Soreide (1989) para compostos leves.

<b>Composto</b>	<b><math>a_1</math></b>	<b><math>a_2</math></b>
<b>Dióxido de Carbono</b>	0,52109	-0,31366
<b>Nitrogênio</b>	-0,09984	-0,02984
<b>Metano</b>	-0,09427	-0,03728
<b>Etano</b>	-0,12318	0,00189
<b>Propano</b>	-0,02243	-0,06774

Fonte: (De Sant'Ana, 2000)

Para compostos intermediários:  $\text{C}_3\text{H}_8$ , *i*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , *n*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , *i*- $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , *n*- $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , benzeno, ciclohexano, 2,3-dimetilpentano, e 2,2-dimetilpentano, Soreire propôs uma expressão função da temperatura reduzida.

$$s = |T_r - a_1|^{a_2} + a_3 + a_4 \cdot \omega + a_5 \cdot e^{[a_6 \cdot (T_r - 1)]} \quad (33)$$



Os parâmetros propostos seguem na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros para a correlação adimensional da equação de Soreide (1989) para compostos intermediários.

<i>Constantes</i>	
$a_1$	0,74145
$a_2$	1,35489
$a_3$	-0,16410
$a_4$	0,47894
$a_5$	0,42829
$a_6$	25,3301

Fonte: (De Sant'Ana , 2000 )

#### 2.5.5. Translação de Magoulas-Tassios para EDEC PR (TMT-EDEC PR)

Magoulas e Tassios (1990) propuseram uma nova expressão para  $\alpha$  e para  $c$  para a EDEC PR. A equação para  $\alpha$  é dada por:

$$\alpha(T) = \left[ 1 + f_w \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}} \right) \right]^2 \quad (34)$$

$$f_w = d_0 + d_1 \cdot \omega + d_2 \cdot \omega^2 + d_3 \cdot \omega^3 + d_4 \cdot \omega^4 \quad (35)$$

e a equação para  $c$  é dada por:

$$c = c_0 + (c_c - c_0) \cdot e^{\beta(1-T_r)} \quad (36)$$

$$c_0 = \frac{RT_C}{P_C} \cdot (k_0 + k_1 \cdot \omega + k_2 \cdot \omega^2 + k_3 \cdot \omega^3 + k_4 \cdot \omega^4) \quad (37)$$

$$\beta = l_0 + l_1 \cdot \omega \quad (38)$$

$$c_c = \frac{RT_C}{P_C} \cdot (Z_C^* - Z_C) \quad (39)$$

Onde  $Z_C^*$  é o fator de compressibilidade calculado sem a translação de volume. No caso da EDEC PR esse valor é 0,3074.  $Z_C$  é o fator de compressibilidade crítico da substância, os autores sugerem utilizar a equação proposta por Czerwienski *et al.* (1988) citado por De Sant'Ana, 2000:

$$Z_C = 0,2890 - 0,0701 \cdot \omega - 0,0207 \cdot \omega^2 \quad (40)$$

As constantes das equações citadas seguem na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros sugeridos para as equações propostas por Magoulas e Tassios (1990).

<i>Constantes</i>	
$d_0$	0,384401
$d_1$	1,522760
$d_2$	-0,213808
$d_3$	0,034616
$d_4$	-0,001976
$k_0$	-0,014471
$k_1$	0,067498
$k_2$	-0,084852
$k_3$	0,067298
$k_4$	-0,017366
$l_0$	-10244700
$l_1$	-28,631200

Fonte: (De Sant'Ana , 2000 )

#### 2.5.6. Translação de Tsai-Chen para EDEC PR (TTC-EDEC PR)

Tsai e Chen (1998) propuseram uma translação de volume para o cálculo tanto de substâncias puras como para a modelagem do ELV. De forma análoga a Magoulas e Tassios eles propuseram uma nova forma para o fator  $\alpha$ , no entanto, precisa-se de dois parâmetros particulares para cada substância ( $k_3$  e  $N$ ), os autores ajustaram esses parâmetros para mais de 130 compostos.

$$\alpha(T) = [1 + k \cdot (1 - T_r) + N \cdot (1 - T_r) \cdot (0,7 - T_r)]^2 \quad (41)$$

$$c = \frac{RT_c}{P_c} \left[ k_1 + k_2 \cdot (1 - T_r^{2/3}) + k_3 \cdot (1 - T_r^{2/3})^2 \right] \quad (42)$$

O parâmetro  $k_1$  foi correlacionado com o fator acêntrico e o fator  $k_2$  ao parâmetro  $k_3$ .

$$k_1 = 0,00185 + 0,00438 \cdot \omega + 0,36322 \cdot \omega^2 - 0,90831 \cdot \omega^3 + 0,55885 \cdot \omega^4 \quad (43)$$

$$k_2 = -0,00542 - 0,5112 \cdot k_3 + 0,04533 \cdot k_3^2 + 0,07447 \cdot k_3^3 - 0,03831 \cdot k_3^4 \quad (44)$$

### 2.5.7. Translação de Ahlers-Gmehling para EDEC PR (TAG-EDEC PR)

Ahlers e Gmehling (2001) apresentaram um aperfeiçoamento simples da translação de volume juntamente com um termo de correção dependente da temperatura dando uma melhor representação das propriedades na região de saturação de substâncias polares e não-polares (Bezerra, 2002).

Uma translação de volume constante melhora significativamente a descrição da densidade do líquido saturado na área de baixa temperatura ( $T_r < 0,8$ ). Entretanto, este princípio falha na região próxima da temperatura crítica, pois inclinação  $dv/dT$  aumenta a extremamente neste região (Bezerra, 2002).

Nesta translação os autores correlacionaram o parâmetro  $c$  em função da temperatura e do fator de compressibilidade crítico.

$$c(T) = c_c \cdot \beta(T_r) \quad (45)$$

$$c_c = (0,3074 - Z_c) \frac{RT_c}{P_c} \quad (46)$$

$$\beta(T_r) = \frac{0,35}{0,35 + [\eta \cdot (T_r - \alpha(T_r))]^\gamma} \quad (47)$$

Os parâmetros  $\alpha(T_r)$ ,  $\eta$  e  $\gamma$  são generalizados em função das propriedades críticas.

$$\alpha(T_r) = \left[1 + k(1 - T_r^{0,5})\right]^2 \quad (48)$$

$$k = 0,20473 + 0,83548 \cdot \omega - 0,18470 \cdot \omega^2 + 0,16675 \cdot \omega^3 - 0,09881 \cdot \omega^4 \quad (49)$$

$$\gamma = 246,78 \cdot Z_c^2 - 107,21 \cdot Z_c + 12,67 \quad (50)$$

## 2.6. RESOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO

As equações cúbicas de estado podem fornecer tanto os valores do volume molar do líquido como do vapor. Sendo que a menor raiz representa o volume molar do líquido e a maior a do vapor, caso a equação apresente três raízes reais.

Existem métodos algébricos e numéricos para a resolução de equações cúbicas do tipo polinomial, com as EDEC's, Terron (2009) mostra as vantagens e desvantagens de ambos os métodos. O método utilizado pelo FR-VLEC será descrito no Capítulo 3 (Metodologia).

## 2.7. EQUAÇÕES DAS PROPRIEDADES PARA SUBSTÂNCIAS PURAS E MISTURAS

Para se calcular as propriedades reais de fluidos a partir de EDEC's utiliza-se o conceito de propriedades residuais, sendo definidas como as funções desvio da idealidade, ou seja:

$$f_{RESIDUAL} = f_{REAL} - f_{IDEAL} \quad (51)$$

Onde  $f$  representa uma propriedade qualquer. Neste caso, a propriedade ideal será calculada pelo modelo dos gases ideais.

### 2.7.1. Cálculo da entalpia do gás ideal

Partindo da definição de entalpia e expressando-a em função da temperatura e pressão, tem-se:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (52)$$

Daí, partindo da definição de calor específico ( $C_p$ ), tem-se:

$$dH = C_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (53)$$

Porém, duas circunstâncias permitem igualar a última parcela à zero (Smith, *et al.*, 2000):

1. Em qualquer processo a pressão constante, qualquer que seja a substância;
2. sempre que a entalpia da substância for independente da pressão, qualquer que seja o processo. Isto é exatamente verdadeiro para gases ideais e aproximadamente verdadeiro para gases a baixas pressões, para sólidos e líquidos fora da região crítica.

Com isso, chega-se a expressão final:

$$dH = C_p dT \quad (54)$$

Integrando:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (55)$$

Diversas expressões dependentes da temperatura para o calor específico estão disponíveis, como por exemplo:

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (56)$$

Onde A, B, C e D são parâmetros particulares de cada substância.

Aplicando na equação (55):

$$\Delta H = A(T_2 - T_1) + B(T_2^2 - T_1^2) + C(T_2^3 - T_1^3) + D(T_2^4 - T_1^4) \quad (57)$$

Neste caso,  $T_1$  é conhecida como temperatura de referência que da substância.

### 2.7.2. Cálculo da entropia do gás ideal

Expressando a entropia como função do calor específico, temperatura e pressão, obtem-se a expressão:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (58)$$

Utilizando a equação (56) na equação (57):

$$\Delta S = \left[ A \cdot \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + B \cdot (T_2 - T_1) + \frac{C}{2} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \frac{D}{3} \cdot (T_2^3 - T_1^3) \right] - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (59)$$

### 2.7.3. Cálculo das outras propriedades energéticas do gás Ideal

A partir da definição matemática das outras grandezas em função da entropia e entalpia calculam-se as outras propriedades energéticas:

$$\text{Energia Livre de Gibbs: } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (60)$$

$$\text{Energia de Helmholtz: } \Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (61)$$

$$\text{Energia Interna: } \Delta U = \Delta G + T\Delta S \quad (62)$$

#### 2.7.4. Cálculo das propriedades residuais

A partir das EDEC's e definições de entalpia e entropia propuseram-se expressões analíticas para tais propriedades (Reid *et al*, 1987). Tais expressões encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Funções residuais para as EDEC's "originais" (Reid *et al*, 1987).

Equação de Estado	Expressão
EDEC VDW e suas variações	$\frac{H^R}{RT} = \left[ \left( -\frac{a}{RT} \right) \cdot \left( -\frac{1}{V} \right) \right] + RT \ln \left[ Z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] \quad (63)$ $\frac{S^R}{R} = -R \ln \left[ Z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] \quad (64)$
EDEC RK e suas variações	$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 - \frac{3}{2} \frac{a}{bRT^{3/2}} \ln(1+h) \quad (65)$ $\frac{S^R}{R} = \ln[Z(1-h)] - \frac{1}{2} \frac{a}{bRT^{3/2}} \ln(1+h) \quad (66)$
EDEC SRK e suas variações	$\frac{H^R}{RT} = (Z-1) \left( 1 - \frac{T}{b} \frac{db}{dT} \right) + T \frac{d(\Theta/bRT)}{dT} \ln(1+h) \quad (67)$ $\frac{S^R}{RT} = \ln[Z(h-1)] - \frac{T}{b} \frac{db}{dT} (Z-1) + \frac{d(\Theta/bR)}{dT} \ln(1+h) \quad (68)$
EDEC PR e suas variações	$\frac{H^R}{RT} = (Z-1) + \frac{T}{2\sqrt{2}} \frac{d(\Theta/bRT)}{dT} \ln \left[ \frac{1+(1+\sqrt{2})h}{1+(1-\sqrt{2})h} \right] \quad (69)$ $\frac{S^R}{RT} = \ln[Z(h-1)] + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{d(\Theta/bR)}{dT} \ln \left[ \frac{1+(1+\sqrt{2})h}{1+(1-\sqrt{2})h} \right] \quad (70)$

Onde:

$V_{gi}$  é o volume pelo modelo do gás ideal;

$h$  é igual a  $\frac{b}{V}$ ;

$\Theta$  é igual a  $a\alpha$ .

As equações da Tabela 6 são válidas tanto para a fase líquida quanto para a fase vapor, bastando apenas substituir  $V$  ( $Z$ ) para a devida fase.

Para misturas deve-se utilizar uma das regras de misturas para o cálculo de tais propriedades, diversas regras de misturas foram propostas na literatura, devido a melhor predição de alguns tipos de sistemas, como sistemas com compostos polares, polímeros, dentre outros. No entanto, neste trabalho se utilizou a regra de mistura proposta por Van der Waals.

$$a_{mistura}^* = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i \cdot z_j \cdot \sqrt{a_i^* \cdot a_j^*} (1 - k_{ij}) \quad (71)$$

$$b_{mistura} = \sum_{i=1}^N z_i \cdot b_i \quad (72)$$

onde  $a^* = \alpha\alpha$ , para cada componente e  $k_{ij}$  representa o parâmetro de interação binária. Este parâmetro é ajustado a dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor.

## 2.8. MODELAGEM DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A modelagem do ELV é útil para se entender o comportamento de misturas de 2 ou mais componentes, como para o ELV de uma substância pura. É a partir da modelagem do ELV que se projeta equipamentos como vasos flash e torres de destilação.

No entanto, para modelar o equilíbrio líquido-vapor é necessário entender alguns fundamentos acerca do equilíbrio termodinâmico, particularmente o ELV.

Uma propriedade importante para a modelagem o ELV é a fugacidade, mais utilizada através do coeficiente de fugacidade. Tais grandezas estão correlacionadas à energia livre de Gibbs que é utilizada para o estudo do Equilíbrio.

### 2.8.1. Fugacidade e Coeficiente de Fugacidade

Para se ter o equilíbrio, tem-se que satisfazer os seguintes critérios (Sandler, 1989):



- $T^I = T^{II}$  (Equilíbrio Térmico) (73)

- $P^I = P^{II}$  (Equilíbrio Mecânico) (74)

- $G_i^I = G_i^{II}$  (Equilíbrio Químico) (75)

Onde  $I$  e  $II$  representam as fases  $I$  e  $II$ , neste caso líquido e vapor. E o subscrito  $i$  indica o componente  $i$ .

No entanto, a grandeza  $G$  é uma grandeza de difícil manipulação matemática, para isso é mais conveniente se trabalhar com a fugacidade e o coeficiente de fugacidade. Tais grandezas apresentam a seguinte relação com a energia livre de Gibbs:

$$G_i - G_i^{gi} = RT \ln \frac{f_i}{P} \quad (76)$$

$$\phi_i = \frac{f_i}{x_i P} \quad (77)$$

Onde  $f_i$  e  $\phi_i$  representam a fugacidade e o coeficiente de fugacidade, respectivamente. A variável  $x_i$  representa a composição molar do composto  $i$ , no caso de substância pura esse valor é igual a unidade.

Com isso, como  $P$  e  $T$  são geralmente variáveis já conhecidas para a modelagem do ELV, deve-se encontrar a condição de igualdade das fugacidades (coeficientes de fugacidades).

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (78)$$

Lembrando que os critérios (73), (74) e (78) devem ser atendidos para o equilíbrio, seja de substâncias puras ou misturas. Os coeficientes de fugacidades são calculados através das equações de estado pelas expressões fornecidas na Tabela 7 (para fluidos puros) e na Tabela 8 (para um componente  $i$  na mistura).

Tabela 7 - Equações para o coeficiente de fugacidade para substâncias puras (Terra, 2009).

<b>Equação de Estado</b>	<b>Coeficiente de Fugacidade</b>	
EDEC VDW	$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \ln\left[\frac{V_{gi}}{V-b}\right] + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$	(79)
EDEC RK	$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = Z - 1 - \ln[Z(1-h)] - \frac{a}{bRT^{3/2}} \ln(1+h)$	(80)
EDEC SRK	$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = Z - 1 - \ln[Z(1-h)] - \left(\frac{\Theta}{bRT}\right) \ln(1+h)$	(81)
EDEC PR	$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = Z - 1 - \ln[Z(1-h)] - \left(\frac{\Theta/bRT}{2\sqrt{2}}\right) \ln\left[\frac{1+(1+\sqrt{2})h}{1+(1-\sqrt{2})h}\right]$	(82)

Tabela 8 - Equações para o coeficiente de fugacidade para um componente na mistura (Terra, 2009).

<b>Equação de Estado</b>	<b>Coeficiente de Fugacidade</b>	
EDEC VDW	$\ln\left(\frac{f_i}{x_i P}\right) = \frac{b_i}{(V_m - b_m)} - \ln\left[Z_m\left(1 - \frac{b_m}{V_m}\right)\right] - \frac{2\sqrt{a_m a_i}}{RTV_m}$	(83)
EDEC RK	$\ln\left(\frac{f_i}{x_i P}\right) = \frac{b_i}{(V_m - b_m)} (Z_m - 1) - \ln\left[Z_m\left(1 - \frac{b_m}{V_m}\right)\right] + \frac{1}{b_m RT^{1.5}} \left[\frac{a_m b_i}{b_m} - 2\sqrt{a_m a_i}\right] \ln\left(1 + \frac{b_m}{V_m}\right)$	(84)
EDEC SRK	$\ln\left(\frac{f_i}{x_i P}\right) = \frac{B_i^*}{B_m^*} (Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m^*) + \frac{A_m^*}{B_m^*} \left(\frac{B_i^*}{B_m^*} - \frac{2}{\Theta_m} \sum_j y_j \Theta_{ij}\right) \ln\left[Z_m\left(1 + \frac{B_m^*}{Z_m}\right)\right]$	(85)
EDEC PR	$\ln\left(\frac{f_i}{x_i P}\right) = \frac{B_i^*}{B_m^*} (Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m^*) + \frac{A_m^*}{2,282 B_m^*} \left(\frac{B_i^*}{B_m^*} - \frac{2}{\Theta_m} \sum_j y_j \Theta_{ij}\right) \ln\left[Z_m\left(\frac{Z_m + 2,414 B_m^*}{Z_m - 0,414 B_m^*}\right)\right]$	(86)

Onde:

$$A_m^* = \frac{\Theta P}{(RT)^2}, B_m^* = \frac{bP}{RT}, h = \frac{b}{V}$$

### 2.8.2. Pontos de bolha e orvalho

O ponto de bolha é definido como o ponto no qual a uma dada temperatura e pressão começa a se formar as primeiras bolhas de vapor em uma mistura, até então, totalmente formada por líquido. Já o ponto de orvalho é definido como o ponto no qual a uma dada temperatura e pressão começa a se formar as primeiras gotas de líquido em uma mistura, até então, totalmente formada por vapor.

Geralmente, nos cálculos de engenharia tem-se a necessidade de se determinar tais pontos para saber em que fase a mistura vai estar presente numa determinada pressão e temperatura e qual a sua composição em cada fase.

No caso de substâncias puras, “os ponto de bolha e orvalho” estão localizados na pressão e temperatura de vapor, ou seja, o ponto que delimita as fases líquida e vapor.

Para o cálculo de tais pontos, são necessários cálculos iterativos, utilizando vários conceitos vistos até então, este assunto será abordado no Capítulo 3 (Metodologia).

### 2.8.3. Cálculo flash

Uma importante aplicação do ELV é o cálculo de um flash. O nome tem origem no fato de um líquido a uma pressão igual ou superior a sua pressão do ponto de bolha “flashes”, ou seja, evapora parcialmente quando a pressão é reduzida a um valor abaixo da pressão no ponto de bolha, produzindo um sistema bifásico com vapor e líquido em equilíbrio (Smith *et al.*, 2000). Tais cálculos são os alicerces do projeto de vasos flash e torres de destilação. Seus procedimentos de cálculo serão abordados no Capítulo 3 (Metodologia).

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão abordados os procedimentos de cálculo e as técnicas de modelagem utilizadas pelo FR-VLEC. Basicamente serão abordados os tópicos:

- Cálculo das raízes das equações de estado cúbicas;
- Cálculo de propriedades volumétricas e termodinâmicas de substâncias puras;
- Cálculo da pressão de vapor através de EDEC;
- Construção dos diagramas de fases para substâncias puras;
- Cálculo de propriedades volumétricas e termodinâmicas de misturas;
- Cálculo de pontos de bolha e orvalho para mistura de N componentes;
- Cálculo de flash para mistura de N componentes;
- Construção dos diagramas de fases para misturas binárias;

#### 3.2. CÁLCULOS DAS RAÍZES DAS EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Conforme já comentado anteriormente, existem procedimentos numéricos e analíticos para o cálculo das raízes das EDEC's. Neste trabalho utilizou-se um procedimento misto, onde une a confiança do método numérico e a precisão do método analítico.

Primeiramente, para efeito de simplicidade na programação das equações, utilizam-se as EDEC na forma do fator de compressibilidade:

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0 \quad (87)$$

Onde:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (88)$$

$$\alpha = -(1 + B^* - uB^*) \quad (89)$$

$$\beta = (A^* + wB^{*2} - uB^* - uB^{*2}) \quad (90)$$

$$\gamma = -(A^*B^* + wB^{*2} + wB^{*3}) \quad (91)$$

$$A^* = \frac{(a\alpha)P}{(RT)^2} \quad (92)$$

$$B^* = \frac{bP}{RT} \quad (93)$$

Os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $\alpha$  são parâmetros característicos das equações de estado comentadas no Capítulo 2. Os parâmetros  $u$  e  $w$  são parâmetros característicos das equações “originais”: EDEC VDW, EDEC RK, EDEC SRK e EDEC PR. Seus valores seguem na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros para a equação em função do fator de compressibilidade (Terron, 2009).

<b>Equação de Estado</b>	<b><math>u</math></b>	<b><math>w</math></b>
EDEC VDW	0	0
EDEC RK	1	0
EDEC SRK	1	0
EDEC PR	2	-1

Para se encontrar a primeira raiz utiliza-se o método numérico. Neste caso utilizou-se o método de Newton (Apêndice D), posteriormente divide-se o polinômio pela raiz encontrada, obtendo-se assim um polinômio de grau 2.

$$Z^2 + (Z_1 + \alpha)Z + [Z_1(Z_1 + \alpha) + \beta] = 0 \quad (94)$$

A equação (94) é então resolvida pelo método de Bháskara (Apêndice D).

Algumas considerações devem ser feitas durante a resolução para o  $\Delta$  do método de Bháskara:

- Se  $\Delta=0$  (duas raízes reais) região de líquido;
- se  $\Delta>0$  (três raízes reais) região de equilíbrio líquido-vapor;

- se  $\Delta < 0$  (apenas uma raiz real) região de vapor.

Além dessas considerações, deve-se avaliar qual o estado que o fluido se encontra, pois algumas vezes tais raízes podem não apresentar caráter físico, avaliando-se através da pressão em comparação com a pressão de vapor do fluido na mesma temperatura. Para isso, utiliza-se o procedimento abaixo:

- Se  $P > P_{vapor} + \delta$  o fluido encontra-se na região de líquido;
- se  $P < P_{vapor} - \delta$  o fluido encontra-se na região de vapor;
- se  $P_{vapor} - \delta < P < P_{vapor} + \delta$  o fluido encontra-se na região de ELV.

O parâmetro  $\delta$  é utilizado como parâmetro de segurança do estado de ELV, pois como os procedimentos calculam valores com precisão de 8 casas decimais, variáveis de precisão dupla, a pressão fornecida pelo usuário não seria igual a pressão de vapor, então utiliza-se um vapor pequeno, 0,001, por exemplo, como esse fator.

Como segurança, utilizou-se um número máximo de iterações, 10000 iterações, para a obtenção pelo método numérico (primeira raiz), caso não venha a convergir, porém a convergência é rápida, sendo em torno de 5 iterações para uma tolerância de  $10^{-6}$ .

O algoritmo utilizado para a obtenção das raízes da equação (87) segue na Figura 1 e na Figura 2 segue o algoritmo do estado do fluido.

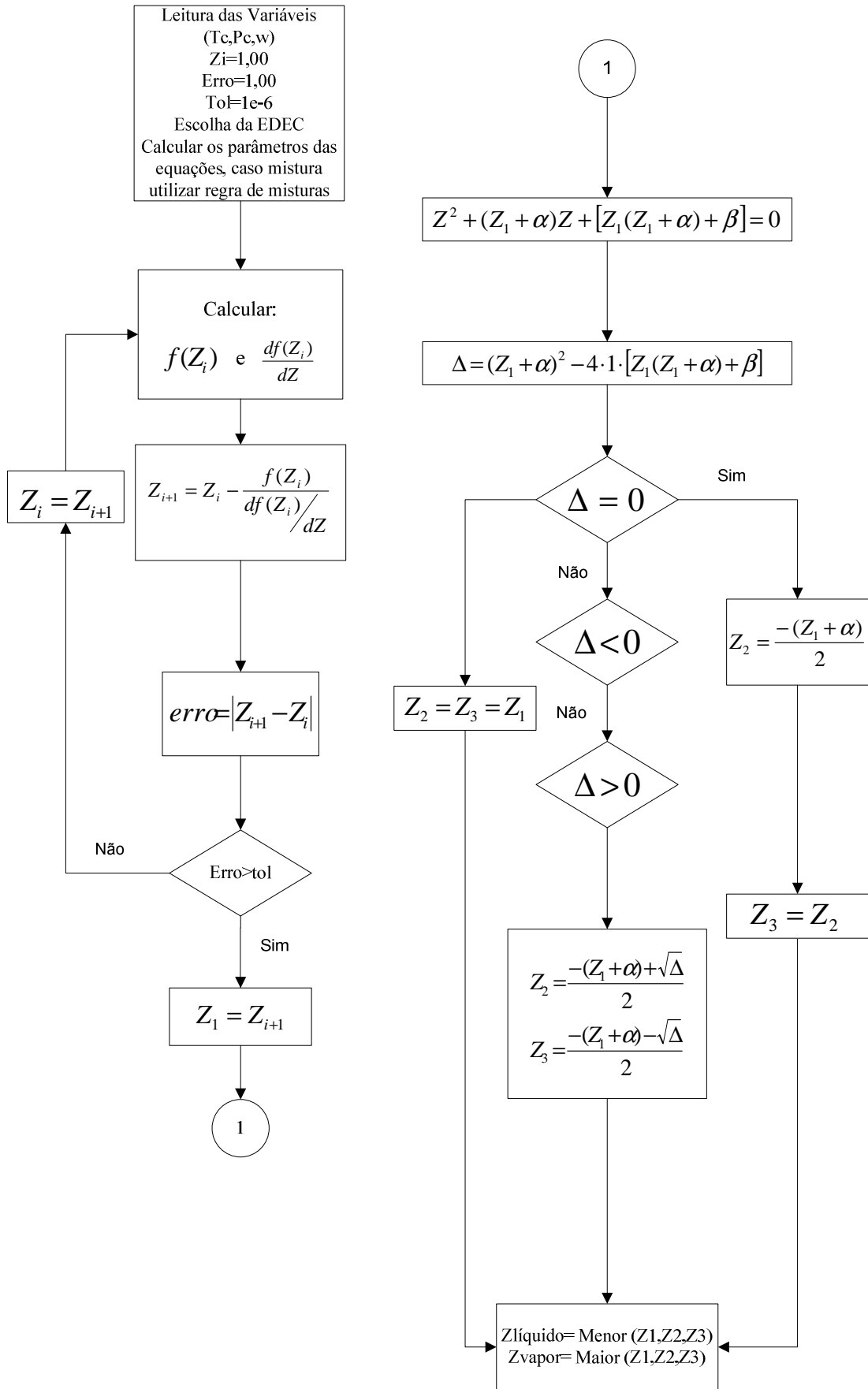


Figura 1 - Fluxograma do algoritmo para obtenção das raízes de uma EDEC.

Com as três raízes encontradas e dados de pressão de vapor, calculada por equação de estado ou equações características ou até mesmo calcular a pressão de vapor pela própria EDEC pode-se determinar o estado do composto (Figura 2).

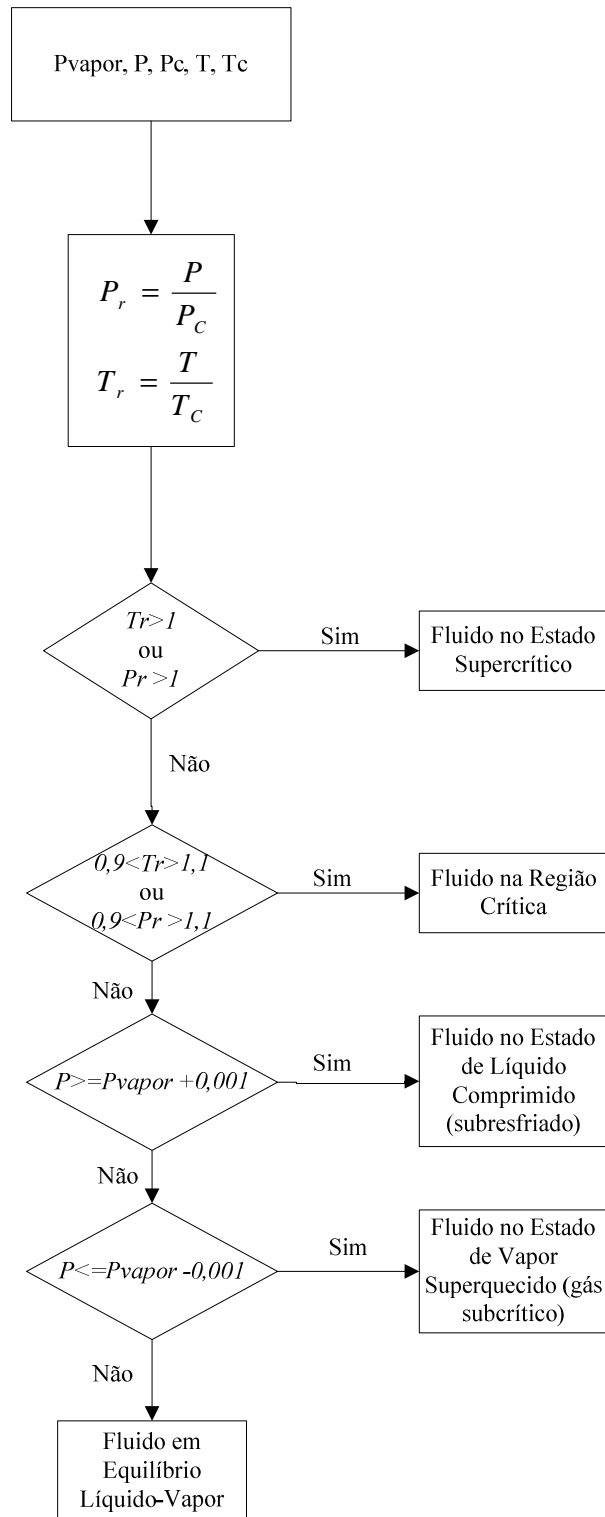


Figura 2 – Fluxograma algoritmo para o estado do fluido.



### 3.3. CÁLCULOS DE PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E TERMODINÂMICAS DE SUBSTÂNCIAS PURAS E MISTURAS DE N COMPONENTES

Para o cálculo das propriedades volumétricas e termodinâmicas utiliza-se o procedimento da Figura 3.

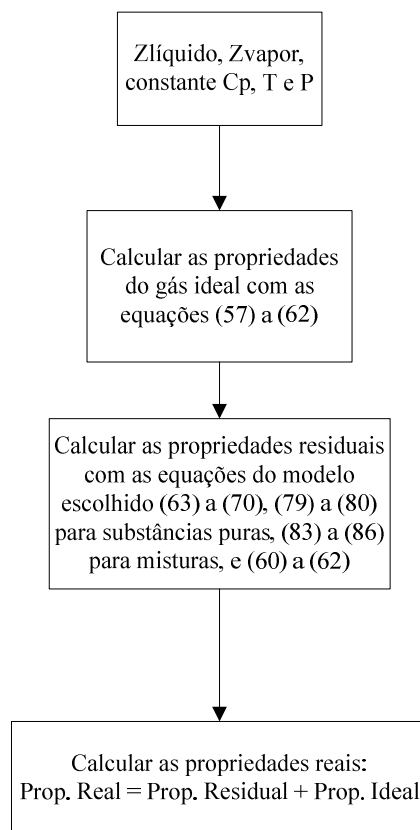


Figura 3 – Fluxograma do algoritmo para o cálculo das propriedades ideais, residuais e reais de uma substância pura ou mistura.

### 3.4. CÁLCULOS DA PRESSÃO DE VAPOR ATRAVÉS DE EDEC

O cálculo da pressão de vapor através de equações de estado cúbicas é um cálculo iterativo que tem como condição de parada a igualdade das fugacidades.

$$f_{LÍQUIDO} = f_{VAPOR} \quad (95)$$

Com isso o equilíbrio químico (de fases) é atingido e como a temperatura e pressão (equilíbrio térmico e mecânico) são as mesmas para ambas a fase tem-se como única preocupação atingir a condição de equilíbrio químico (de fases). No entanto, como se trata de um procedimento iterativo essa igualdade é aproximada por um erro mínimo. Neste caso, considera-se tal erro a diferença entre as fugacidades e a tolerância admitida é de 0,001. Para tal tolerância o algoritmo converge para um número médio de 4 iterações em regiões subcríticas e um pouco mais para regiões perto do ponto crítico. Um número máximo de iterações é admitido pelo procedimento, para caso o cálculo não convirja (iterações >100.000) o que dificilmente acontece. Caso a temperatura esteja acima da crítica ou abaixo da de fusão, o procedimento não executa o cálculo, pois nessas condições o ELV não existe. Um valor inicial deve ser dado para a pressão de vapor, para tal valor pode-se utilizar equações de pressão de vapor. No entanto utilizou-se uma aproximação dada pela equação de Lee-Kesler (equações 4 a 5), devido tal equação necessitar apenas de dados críticos ( $T_C, P_C, \omega$ ). Desta forma, como as EDEC's. O procedimento iterativo é ilustrado pela Figura 4.

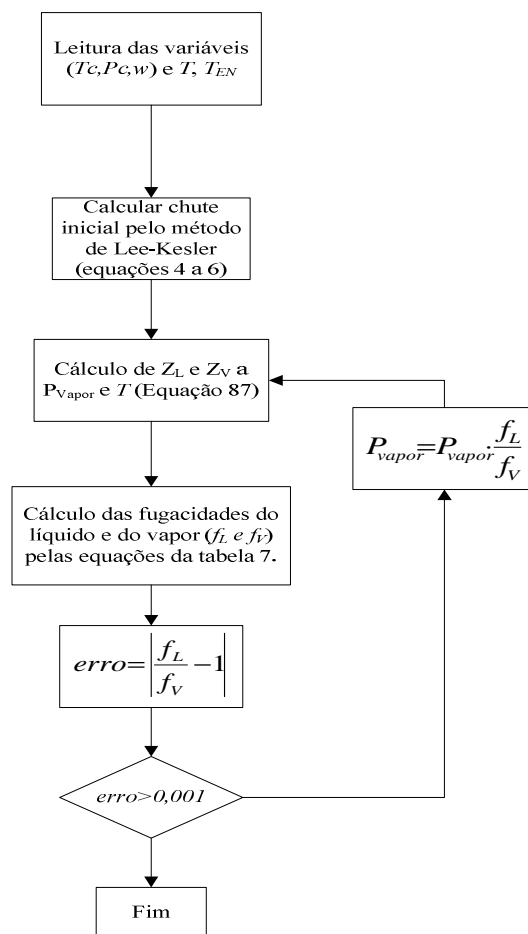


Figura 4 – Fluxograma do algoritmo para o cálculo da pressão de vapor utilizando uma EDEC.

### 3.5. CONSTRUÇÕES DOS DIAGRAMAS DE FASES PARA SUBSTÂNCIAS PURAS

Vários diagramas de fases são elaborados pelo FR-VLEC, como, por exemplo,  $P$  vs.  $V$ ,  $T$  vs.  $S$ , dentre outros, totalizando um total de 18 diagramas. Usa-se como ponto de partida para a construção do diagrama a temperatura de fusão do fluido e como ponto de parada a temperatura crítica, ou seja, são feitos cálculos de todas as propriedades (pelas equações já citadas) em toda a curva de saturação.

### 3.6. CÁLCULOS DOS PONTOS DE BOLHA E ORVALHO PARA MISTURAS DE N COMPONENTES

O método utilizado para os cálculos dos pontos de bolha e orvalho e dos cálculos flash, foi o método  $\phi$ , também conhecido por método simétrico. Tal método consiste no cálculo da fugacidade do líquido através das equações de estado, diferentemente do método  $\gamma$ , ou método assimétrico, que calcula a fugacidade da fase líquida através de modelos de coeficientes de atividade. Terron (1999) mostra algumas vantagens e desvantagens dos dois métodos (Tabela 10).

Tabela 10 - Vantagens e desvantagens dos métodos simétricos e assimétricos para a modelagem do ELV.

<b>Método Simétrico</b>	
Vantagens	Desvantagens
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Não Existe necessidade de definição de estados padrão.</li> <li>2. Não são necessários dados experimentais de ELV.</li> <li>3. Pode ser usada a teoria dos estados correspondentes.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Não existe, ainda, uma EDEC válida em ampla faixa de densidades (incluído gases, vapores e líquidos).</li> <li>2. Os resultados são sensivelmente afetados pela regra de mistura considerada.</li> <li>3. Resultados nem sempre precisos para misturas complexas (as que envolvem compostos polares, ou com grandes moléculas).</li> </ol>
<b>Método Assimétrico</b>	
Vantagens	Desvantagens
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Modelos simples para representar a fase líquida são geralmente satisfatórios.</li> <li>2. A temperatura afeta principalmente a <math>f_{iL}^0</math>, e não, <math>\gamma_{iL}</math>.</li> <li>3. Adequada também para moléculas de grande tamanho.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Volumes molares são estimados por métodos complexos.</li> <li>2. Estimativas imprecisas na região crítica.</li> <li>3. Estimativas imprecisas quando há componentes incompatíveis.</li> <li>4. Uso mais adequado para baixas pressões.</li> </ol>

### 3.6.1. Cálculo da Pressão de Bolha

O cálculo da pressão de bolha é o procedimento de convergência mais rápida quando comparada aos outros cálculos do ELV. Este cálculo consta de um procedimento iterativo onde a composição da fase líquida é conhecida, juntamente com a temperatura do sistema. Uma das metodologias empregadas para cálculos de ELV é utilizar o parâmetro  $K$ , definido como a razão entre a fração na fase vapor de um componente da mistura com e sua fração na fase líquida da mistura.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (96)$$

Neste trabalho, para tais cálculos emprega-se o método *phi* (ou método simétrico), onde partindo da definição de coeficientes de fugacidade, tem-se:

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (97)$$

Com isso, tem-se como objetivo do procedimento a unidade das composições molares da fase vapor, até então desconhecida:

$$\sum_i^N y_i = \sum_i^N x_i K_i \quad (98)$$

Para uma maior eficiência do procedimento um bom valor inicial deve ser dado, diversos métodos são propostos, no entanto, neste trabalho utilizou-se a equação de Wilson sugerida por Michelsen e Mollerup (2007).

$$\ln K_i = \ln\left(\frac{P_{ci}}{P}\right) + 5,373(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right) \quad (99)$$

Esta equação foi escolhida devido ao fato de precisar apenas de parâmetros que são necessários para o cálculo das EDEC's, deixando de depender de parâmetros experimentais. Além disso, os mesmo autores comprovaram que tal equação diminui o número de iterações necessárias para o cálculo da pressão de bolha. Para uma mistura de N componentes a equação é resolvida de forma direta. Depois de algumas manipulações algébricas a equação (99) fica:

$$P_{bolha} = \sum_i^N \left\{ x_i P_{ci} \cdot \exp \left[ 5,373(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \right\} \quad (100)$$

Para uma tolerância de  $10^{-5}$  obtém geralmente de 2 a 7 iterações para condições subcríticas, esse número aumenta um pouco para condições perto da região crítica de algum dos componentes.

O algoritmo do cálculo da pressão de bolha utilizado neste trabalho é mostrado na Figura 5.

### 3.6.2. Cálculo da pressão de orvalho

Para se calcular a pressão de orvalho conhecem-se a composição do vapor e a temperatura. O cálculo da pressão de orvalho é parecido com o cálculo da pressão de bolha, apenas com algumas diferenças:

- Convergência mediana no quesito velocidade de convergência;
- A equação de Wilson para o valor inicial é dada por:

$$P_{orvalho} = \frac{y_i}{\sum_i^N \left\{ P_{ci} \cdot \exp \left[ 5,373(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \right\}} \quad (101)$$

- O novo valor da pressão no cálculo iterativo é dado por:

$$P_{orvalho}^{i+1} = \frac{P_{orvalho}^i}{x_T^{i+1}} \quad (102)$$

Onde  $x_T$  é dado por:

$$x_T = \sum_i^N \frac{y_i}{K_i} \quad (103)$$

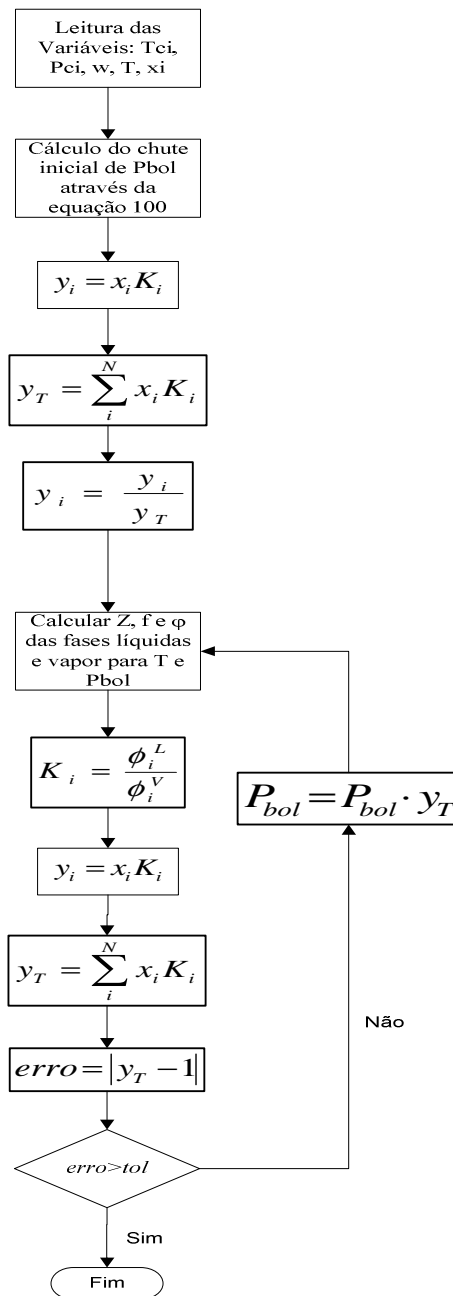


Figura 5 – Fluxograma do algoritmo para o cálculo da pressão de bolha utilizando o método phi.

### 3.6.3. Cálculo da temperatura de bolha

De forma análoga a pressão de bolha, na temperatura de bolha conhecem-se a composição do líquido e a temperatura do sistema. Diferentemente do cálculo da pressão de bolha a convergência da temperatura de bolha é difícil, sendo ainda mais necessário um valor inicial bom para os fatores  $K$ 's. Porém, neste caso, o procedimento para se encontrar a temperatura inicial é um procedimento iterativo, onde como ponto de partida utiliza-se as temperaturas normais de ebulição.

$$T_i = \sum_i^N x_i T_{eni} \quad (104)$$

Michelsen e Mollerup (2007) sugerem utilizar o método de Newton (Apêndice D) para o cálculo da temperatura de bolha, devido ser um método de aceleração de cálculos iterativos. Para isso tem-se que as equações características.

$$\ln K_i^{(k)} = \ln \phi_i^L(x_i, T^{(k)}) - \ln \phi_i^V(y_i, T^{(k)}) \quad (105)$$

$$f^{(k)} = \sum_{i=1}^N x_i K_i^{(k)} - 1 \quad (106)$$

$$\frac{df^{(k)}}{dT} = \sum_{i=1}^N x_i K_i^{(k)} \left( \frac{\partial \ln \phi_i^L}{\partial T} - \frac{\partial \ln \phi_i^V}{\partial T} \right) \quad (107)$$

$$T^{(k+1)} = T^{(k)} - f^{(k)} \Big/ \frac{df^{(k)}}{dT} \quad (108)$$

$$y_i^{k+1} = x_i K_i^{(k)} \quad (109)$$

Neste caso, o objetivo do procedimento é minimizar a função descrita pela equação (109). Com uma tolerância admitida de  $10^{-8}$  o número de iterações giram em torno de 4 a 7 iterações em condições de baixas e moderadas pressões.

### 3.6.4. Cálculo da temperatura de orvalho

Quando se precisa calcular tal temperatura conhecem-se a composição do vapor e a pressão. A convergência é difícil, no entanto, como no cálculo da temperatura de bolha, utiliza-se o método de Newton (Apêndice D) para a aceleração das iterações. O número de iterações é geralmente igual ao da temperatura de bolha para condições de baixas e moderadas pressões. Para o valor inicial para  $T_{orv}$  utiliza-se um procedimento análogo ao da temperatura de bolha.

As equações para o procedimento iterativo do cálculo da temperatura de orvalho estão dispostas a seguir:

$$\ln K_i^{(k)} = \ln \phi_i^L(x_i, T^{(k)}) - \ln \phi_i^V(y_i, T^{(k)}) \quad (110)$$

$$f^{(k)} = \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{K_i^{(k)}} - 1 \quad (111)$$

$$\frac{df^{(k)}}{dT} = \sum_{i=1}^N \frac{y_i \left( \frac{\partial \ln \phi_i^L}{\partial T} - \frac{\partial \ln \phi_i^V}{\partial T} \right)}{K_i^{(k)}} \quad (112)$$

$$T^{(k+1)} = T^{(k)} - f^{(k)} \Big/ \frac{df^{(k)}}{dT} \quad (113)$$

## 3.7. CÁLCULOS DE FLASH PARA MISTURA DE N COMPONENTES

O cálculo de flash consiste no cálculo das composições do vapor e do líquido para uma dada alimentação em uma dada temperatura e em uma pressão especificada. A metodologia de cálculo apresentada a seguir é sugerida por (Smith *et al.*, 2000) com algumas modificações propostas por (Michelsen e Mollerup, 2007).



Considere um sistema constituído por um mol de espécies químicas, que não reagem, com uma composição global representada por um conjunto de frações molares ( $z_i$ ). Seja  $L$  os moles de líquido, com frações molares ( $x_i$ ) e seja  $V$  os moles de vapor, com frações molares ( $y_i$ ). As equações do balanço de massa são

$$L + V = 1 \quad (114)$$

$$z_i = x_i L + y_i V \quad (i=1,2,3,\dots,N) \quad (115)$$

Eliminando  $L$  destas equações, tem-se

$$z_i = x_i(1 - V) + y_i V \quad (i=1,2,3,\dots,N) \quad (116)$$

Substituindo  $x_i = y_i/K_i$  na equação (116) e explicitando  $y_i$ :

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (117)$$

Outra equação alternativa seria

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (118)$$

Como ambos os conjuntos de frações molares devem ter somatório igual à unidade. Subtraindo da unidade esses somatórios, têm-se as equações ( $F_y$  e  $F_x$ ).

$$F_y = \sum_{i=1}^N \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (119)$$

$$F_x = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (120)$$

A resolução de um problema envolvendo um  $P$ ,  $T$  é obtida quando um valor de  $V$ , que torna qualquer uma das funções ( $F_y$  e  $F_x$ ) igual a zero, é encontrado. Contudo, uma função

mais conveniente para ser utilizada em um procedimento geral é a equação de Rachford-Rice (que é a diferença entre  $F_y$  e  $F_x$ ).

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = 0 \quad (121)$$

A vantagem dessa função aparece ao analisarmos sua derivada.

$$\frac{dF}{dV} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)^2}{[1 + V(K_i - 1)]^2} \quad (122)$$

Como essa derivada é sempre negativa, a relação  $F$  vs.  $V$  é monotônica, o que torna o método de Newton um procedimento de iteração com convergência rápida, adequado para a determinação de  $V$ .

Para o flash ser possível a pressão do sistema deve estar entre as pressões de bolha e orvalho da temperatura do sistema. Com isso, para um valor inicial de  $V$ , faz-se uma interpolação entre essas pressões. Resultando em:

$$V = - \frac{P_{bol} - P}{P_{bol} - P_{orv}} \quad (123)$$

### 3.8. CONSTRUÇÕES DOS DIAGRAMAS DE FASES PARA MISTURAS BINÁRIAS

Vários diagramas de fases para misturas binárias são elaborados pelo FR-VLEC. Valores das composições para cada uma das espécies são “chutados” a um dado passo, com esses valores calculando-se assim os pontos de bolha e orvalho para cada composição. Os valores da temperatura (para gráficos isotérmicos) e pressão (para gráficos isobáricos) são fornecidos pelo usuário.

Uma das principais dificuldades na construção dos diagramas de fases é na região de altas pressões. Em tais condições “chutes” iniciais muito bons devem ser dados para resultados satisfatórios. Em pressões muito elevadas (pressões acima da pressão crítica de um

dos componentes) a equação de Wilson pode não fornecer um “chute” preciso. Com isso, como estratégia de cálculo deve-se utilizar os valores do último ponto calculado.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. INTRODUÇÃO

Para se validar um software de engenharia é necessário comparar seus resultados com a resposta de problemas já conhecidos ou então com ferramentas que já apresentam aceitação e comprovação da confiança de seus resultados. Para a validação do FR-VLEC compararam-se seus resultados com os de alguns softwares, como o PRZ (Sandler, 1989) e VRTherm®. Além disso, utilizou-se de dados experimentais para essa validação. O FR-VLEC encontra-se para *download* no site do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará juntamente com seu tutorial.

### 4.2. CÁLCULOS DE PROPRIEDADES DE SUBSTÂNCIAS PURAS

Primeiramente, deve-se escolher a substância de cálculo. O FR-VLEC apresenta um extenso banco de dados (Figura 6) com 1028 substâncias das mais diversas classes químicas. Além disso, o usuário pode inserir um novo composto (Figura 7) ou editar os já existentes (Figura 8).

O usuário pode pesquisar o fluido por diversas características do mesmo, como nome oficial da IUPAC em inglês ou português, nome usual em inglês ou português, classe química, subclasse, número CAS, fórmula molecular. Diversas características dos compostos estão presentes no FR-VLEC, como propriedades críticas, parâmetros para equações empíricas de pressão de vapor, parâmetros para a equação polinomial do calor específico do gás ideal, parâmetros para o cálculo das diversas equações presentes, dentre outros parâmetros. Além de apresentar um banco de dados de parâmetros binários para diversas combinações de compostos.

ENGLISH NAME	ALIAS ENGLISH	PORTUGUESE NAME	ALIAS PORTUGUESE	CLASS	SUBCLASS	FORMULA
Aluminum-Tribromide		Tribrometo De Alumínio			Miscellaneous	AlBr3
Aluminum-Trichloride		Tricloreto De Alumínio			Miscellaneous	AlCl3
Aluminum-Triiodide		Triiodeto De Alumínio			Miscellaneous	AlI3
Arsenic-Trichloride		Tricloreto De Arsénio			Miscellaneous	AsCl3
Boron-Tribromide		Tribrometo De Boro			Miscellaneous	BBr3
Boron-Trichloride		Tricloreto De Boro			Miscellaneous	BCl3
Boron-Trifluoride		Trifluoreto De Boro			Miscellaneous	BF3
Boron-Triiodide		Triiodeto De Boro			Miscellaneous	BI3
Iodine-Bromide		Brometo De Iodo			Miscellaneous	BI
Phosphorus-Tribromide		Tribrometo De Fósforo			Miscellaneous	Br3P
Silicon-Tetrabromide		Tetrabrometo De Silício			Miscellaneous	Br4Si
Titanium-Tetrabromide		Tetrabrometo De Titânio			Miscellaneous	Br4Ti
Perchloryl-Fluoride		Flúoreto De Perclorila			Miscellaneous	ClFO3
Nitrogen-Chloride-Difluoride		Difluoreto Cloreto De Nitrogênio			Miscellaneous	ClF2N
Phosphorus-Chloride-Difluoride		Difluoreto Cloreto De Fósforo			Miscellaneous	ClF2P
Thiophosphoryl-Chloride-Difluoride		Difluoreto Cloreto De Trifósforo			Miscellaneous	ClF2PS
Chlorine-Pentafluoride		Pentafluoreto De Cloro			Miscellaneous	ClF5
Nitrosyl-Chloride		Cloreto De Nitrosila			Miscellaneous	ClNO
Phosphorus-Dichloride-Fluoride		Flúoreto Dicloreto De Fósforo			Miscellaneous	Cl2FP
Phosphorus-Trichloride		Tricloreto De Fósforo			Miscellaneous	Cl3P
Silicon-Tetrachloride		Tetracloroeto De Silício			Miscellaneous	Cl4Si
Titanium-Tetrachloride		Tetracloroeto De Titânio			Miscellaneous	Cl4Ti
Phosphorus-Pentachloride		Pentacloroeto De Fósforo			Miscellaneous	Cl5P
Deuterium-Oxide		Óxido De Deutério			Miscellaneous	D2O

Figura 6 - Janela do banco de dados do FR-VLEC.

Figura 7 – Janela para adicionar composto.

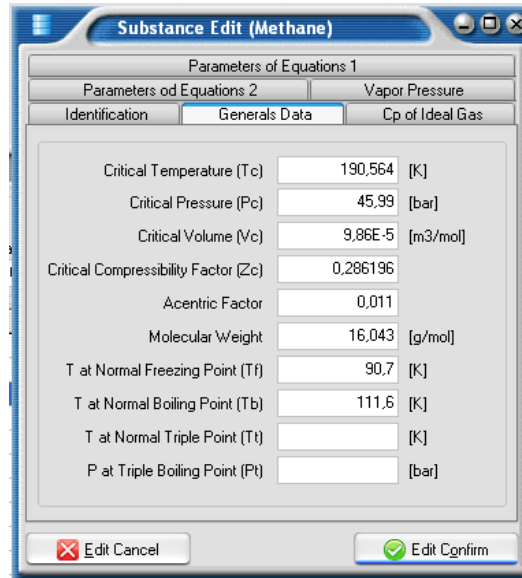


Figura 8 - Janela para editar composto.

Calculou-se então as propriedades do metano a 150,00 K e 1,00 bar utilizando a equação de Peng-Robinson (1976). A escolha desta equação foi devido ao fato de todos os programas encontrados calcularem as propriedades dos fluidos por intermédio desta equação (Figura 9).

Search of Substance

Criteria of search: ENGLISH NAME

Search: metha

ENGLISH NAME	PORTUGUESE NAME	FORMULA
Nitro-Methane	Nitro-Metano	CH3NO2
Nitromethane	Nitrometano	CH3NO2
Methane	Metano	CH4
Bromochlorodifluorometano	Bromoclorodifluorometano	CBrClF2
Dibromodifluorometano	Dibromodifluorometano	CBr2F2

Choice the Equation of State

- Van der Waals (VDW) (1873)
- Redlich-Kwong (RK) (1949)
- Wilson RK modification (1964)
- Soave-Redlich-Kwong (SRK) (1972)
- Peng-Robinson (PR) (1976)**
- Boston and Mathias SRK modification (1980)
- Boston and Mathias PR modification (1980)
- Penélox SRK volume translation (1982)
- SRK with Mathias modification (1983)
- Mathias and Copeman PR modification (1983)
- Soave SRK modification (1984)
- Styryk and Vera (FRSV) PR modification (1986)
- Jhaveri-Youngren PR volume translation (1988)

Information about selected Equation

Equation Name: Peng-Robinson (1979)

Propose for: D.-Y. Peng, D. B. Robinson, Ind. Engineering Chemical Fundam. 15(1976) 59-64

Observation: This equation can be used to accurately predict the vapor pressure of pure substances and equilibrium ratios of mixtures. This equation offers the same simplicity as the SRK (1972) equation and although both equations predict vapor densities and enthalpy values with reasonable accuracy, more accurate liquid density values can be obtained with this equation. In regions where engineering calculations are frequently required this equation gives better agreement between predictions and experimental PVT data.

References Variables: Temperature: 300 K, Pressure: 1 bar

Process Variables: Temperature: 150 K, Pressure: 1 bar

Properties at T and P	Vapor	Liquid
Molar Volume	1,228E-02	4,145E-05
Z	0,984633	0,003323
Fugacity	0,984828	8,652078
phi	0,984828	8,652078
Ideal U	-4719,6734	-4719,6734
Ideal H	-4719,6609	-4719,6609
Ideal S	-21,4774	-21,4774
Ideal G	-1498,0471	-1498,0471
Ideal A	-1498,0595	-1498,0595

Iterations of Vapor Pressure Calculation

Iteration P<sub>sat</sub>=00001 fug<sub>l</sub>=8,930 fug<sub>v</sub>=8,906 error=2,70e-03 P<sub>S</sub>=10,600

Iteration P<sub>sat</sub>=00002 fug<sub>l</sub>=8,931 fug<sub>v</sub>=8,926 error=5,52e-04 P<sub>S</sub>=10,606

Number of Iterations for Vapor Pressure Calculation: 2

P<sub>sat</sub> (EOS) at 150,00 K: 10,60592 bar

There aren't data for Antoine's Equation

P<sub>sat</sub> (Wagner) at 150,00 K: 10,53986 bar. Range: 91,00 at 190,40 error = 0,623 %

P<sub>sat</sub> (Lee-Kesler) at 150,00 K: 10,57114 bar. Range: 90,70 at 190,40 error = 0,328 %

**Fluid State: Superheated Vapor**

Selected Compound: Methane(CH4) Selected Equation of State: Peng-Robinson (PR) (1976)

Figura 9 - Janela de resultados dos cálculos para substâncias puras.

Na tabela abaixo segue os valores calculados pelo FR-VLEC e PRZ (Sandler, 1989), programa escolhido para comparar com o FR-VLEC. Os valores foram comparados através do desvio relativo (Equação 124):

$$desvio = \frac{Pr\ opriedade_{FR-VLEC} - Pr\ opriedade_{PRZ}}{Pr\ opriedade_{PRZ}} \cdot 100\% \quad (124)$$

Tabela 11 - Comparação dos valores calculados pelo FR-VLEC e PRZ.

Propriedade	Valor FR-VLEC	Valor PRZ	Desvio (%)
V (m <sup>3</sup> /mol)	1,228x10 <sup>-2</sup>	1,228x10 <sup>-2</sup>	0,000
Z	0,984494	0,984494	0,000
H (J/mol)	-4702,59	-4702,59	0,000
S (J/mol K)	-21,45	-21,45	0,000
U (J/mol)	-4683,27	Não Calcula	-----
A (J/mol)	0,10	Não Calcula	-----
G (J/mol)	-19,24	Não Calcula	-----
Estado do Fluido	Vapor Superaquecido	Não informa	-----
Pressão de Vapor (bar)	10,48	10,48	0,000

A partir disso, nota-se a confiabilidade do FR-VLEC Além disso, o mesmo informa qual o estado do fluido e constrói diversos diagramas de fases, como  $P$  vs.  $V$  (Figura 10),  $T$  vs.  $S$  (Figura 11) e  $H$  vs.  $S$  (Figura 12), também conhecido como gráfico de Molier, dentre outros.

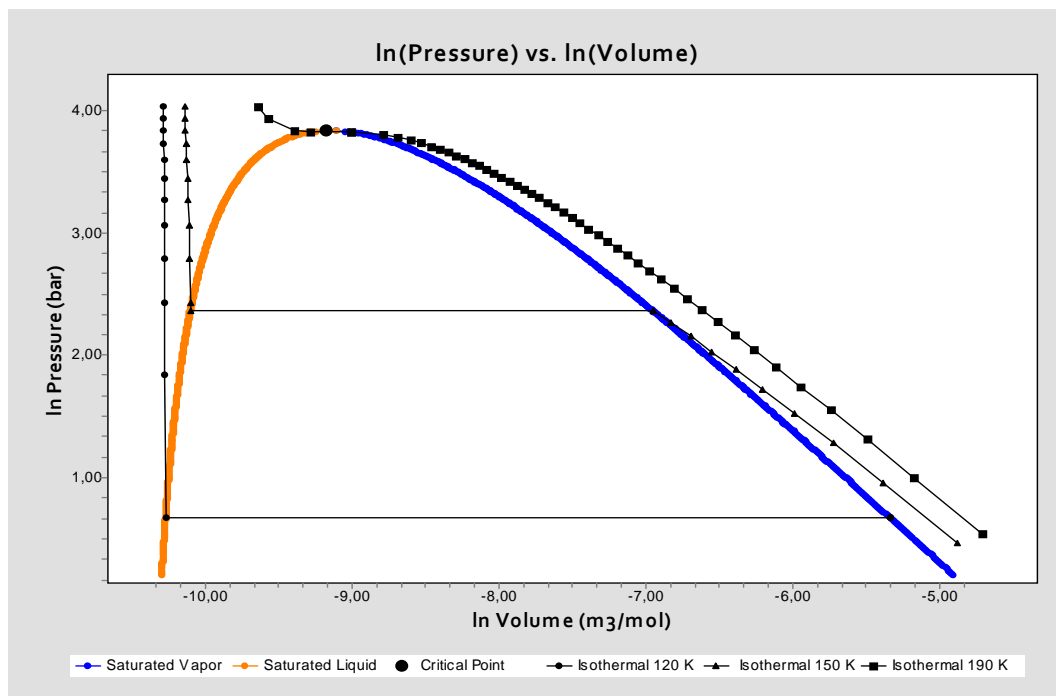


Figura 10 - Diagrama lnP vs. lnV do metano calculado com o FR-VLEC através da equação de Peng-Robinson (1976).

Alguns diagramas, como o diagrama  $P$  vs.  $V$  são construídos na forma logarítmica para uma melhor visualização das fases. Além de construir a curva de saturação, também se pode inserir isotermas ou isóbaras nos gráficos. Como se pode observar no gráfico acima, a região delimitada pelas curvas laranja (líquido saturado) e azul (vapor saturado) é a região de ELV. A região antes da curva laranja é a região de líquido comprimido e a região depois da curva azul a região de vapor superaquecido. A região acima da inflexão das duas curvas, simbolizada pelo ponto preto (ponto crítico) e com pressão e temperatura maiores que a crítica é a região supercrítica. A interpretação deste gráfico é válida também para os outros gráficos.

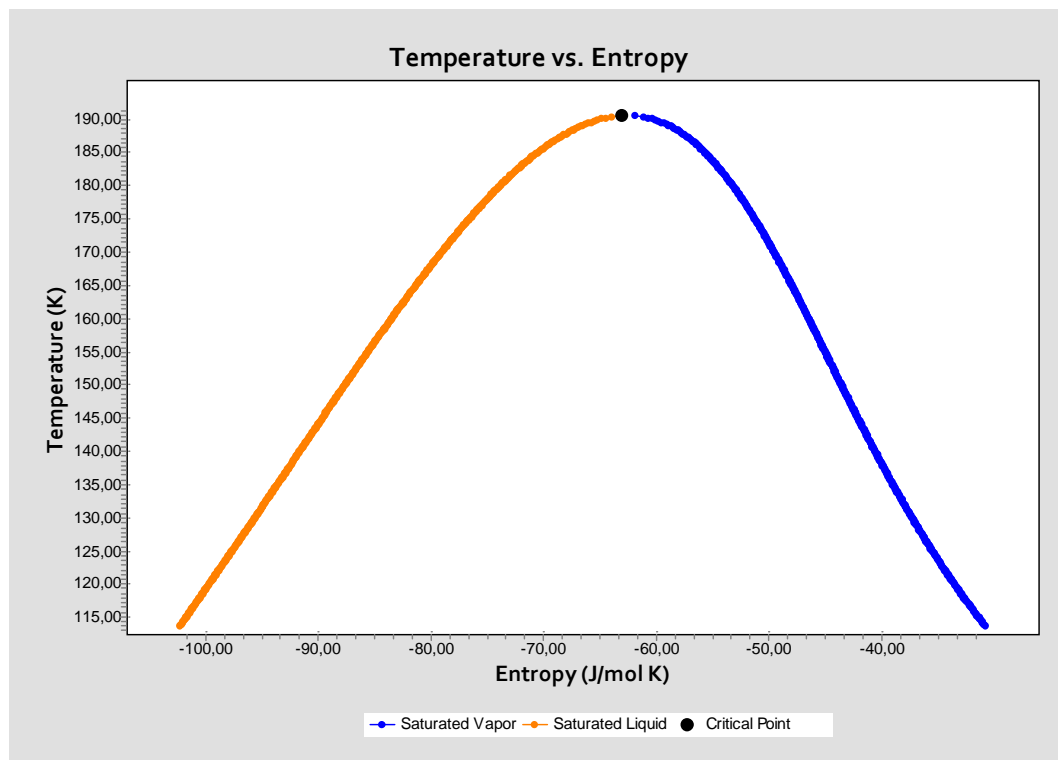


Figura 11 - Diagrama T vs. S do metano calculado com o FR-VLEC através da equação de Peng-Robinson (1976).



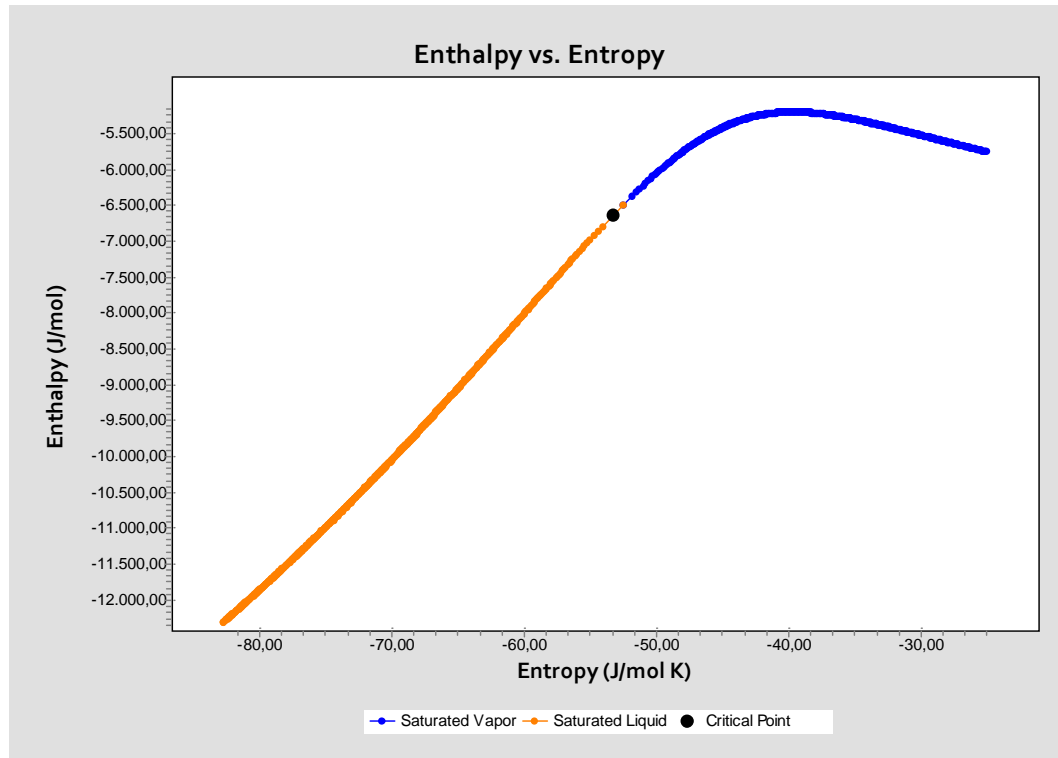


Figura 12 - Diagrama H vs. S do metano calculado com o FR-VLEC através da equação de Peng-Robinson (1976).

Os Diagramas de Fases, como já comentado, apresentam grande utilidade para o projeto de equipamentos, como é o caso do diagrama  $T$  vs.  $S$  que é de grande utilidade para o estudo de ciclos termodinâmicos, como o ciclo de Rankine.

Todas as etapas mostradas acima também podem ser calculadas com diversas outras equações. O intuito de se ter disponível vários tipos de equação é poder escolher a equação que melhor se ajusta a um determinado caso. Como exemplo, mostra-se o valor da pressão de vapor calculada pela equação PRSV que apresenta uma modificação no parâmetro  $\alpha$  da equação de Peng-Robinson, responsável pela curva de saturação do componente, como já mostrado anteriormente. A comparação, através do desvio relativo, de tais equações segue na Tabela 12. Tal comparação também é automaticamente feita pelo FR-VLEC.

Tabela 12 - Comparação dos valores da pressão de vapor calculados por PR e PRSV.

$P_{\text{vapor}}$ (Wagner)	$P_{\text{vapor}}$ (PR)	Desvio relativo (PR) (%)	$P_{\text{vapor}}$ (PRSV)	Desvio relativo (PRSV) (%)
10,40834 bar	10,47792 bar	0,664	10,40866 bar	0,003

A importância da técnica de translação de volumes é que ela corrige o volume calculado da fase líquida. Como exemplo, calculou-se a pressão de vapor, o volume do

líquido e do vapor saturado para o isobutano a 300 K com duas equações, Peng-Robinson (1976), e Tsai-Chen(1998), e comparou-se com dados da literatura (Reid *et al.*, 1987) (Tabela 13). A equação de Tsai-Chen, como comentado no Capítulo 3, corrige tanto o volume da fase líquida, como melhora a curva de saturação, refletindo assim em valores mais precisos para a pressão de vapor como se observa na tabela 13.

Tabela 13 - Comparação dos valores calculados pela equação de Peng-Robinson (1976) e Tsai-Chen (1998) para o isobutano a 300,00 K.

	EDEC		Experimental	Desvio Relativo (%)	
	Peng-Robinson	Tsai-Chen		Peng-Robinson	Tsai-Chen
$P_{\text{VAPOR}}$ (bar)	3,679	3,705	3,704	0,675	-0,027
$V_L$ (cm <sup>3</sup> /mol)	100,2	105,6	105,9	5,382	0,283
$V_V$ (cm <sup>3</sup> /mol)	6112,0	6011,0	6031,0	-1,343	0,332

### 4.3. MODELAGENS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Para validar o FR-VLEC nos cálculos de modelagem do ELV, compararam-se os dados calculados com dados da literatura. Com isso, testaram-se de uma vez só vários tipos de cálculos, tais como: pressão de bolha, temperatura de bolha, pressão de orvalho, temperatura de orvalho e cálculo flash. Para isso, construíram-se diagramas binários com seus respectivos dados experimentais.

Dois estudos de caso foram usados. O primeiro trata-se da mistura n-pentano e n-hexano a 298,70 K, calculada pela equação de Ahlers-Gmehling (2001), comparando-se com seus dados experimentais, já no outro caso verificou-se a importância dos termos binários das equações de estado com a mistura água e metanol a 373,00, calculada com a equação de Tsai-Chen.

Para se escolher a mistura o FR-VLEC dispõe de uma janela de fácil manuseio e intuitiva, tendo o usuário a opção de se salvar a mistura para trabalhos futuros (Figura 13).

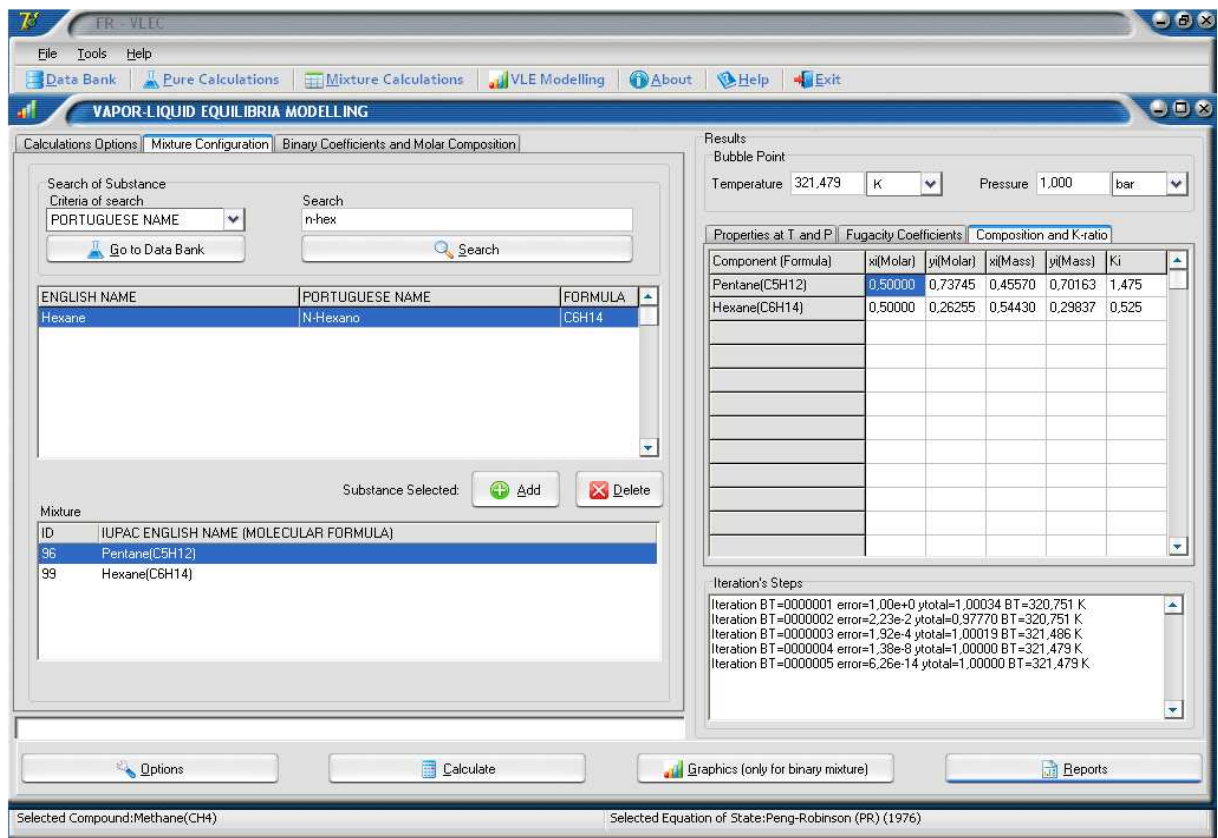


Figura 13 - Janela para seleção da mistura a ser calculada.

#### 4.3.1. Estudo de caso 1: n-pentano (1) e n-hexano (2) a 298,70 K

A partir dos dados experimentais da mistura (Tabela 14), compararam-se os dados com os valores calculados pela equação de Ahlers-Gmehling (2001) com  $k_{ij}=0,01$ .

Tabela 14 - Alguns dados experimentais para o sistema n-pentano (1) + n-hexano (2) a 298,70 K.

Pressão (bar)	$x_1$	$y_1$
0,2069	0	0
0,258	0,0738	0,2469
0,325	0,2105	0,4678
0,424	0,4011	0,708
0,526	0,5932	0,8256
0,593	0,726	0,9006
0,682	0,9458	0,9947
0,6996	1	1

Fonte: Thermosolver (Barnes, 2006)

O gráfico comparativo dos valores calculados com os experimentais foram plotados (Figura 14).

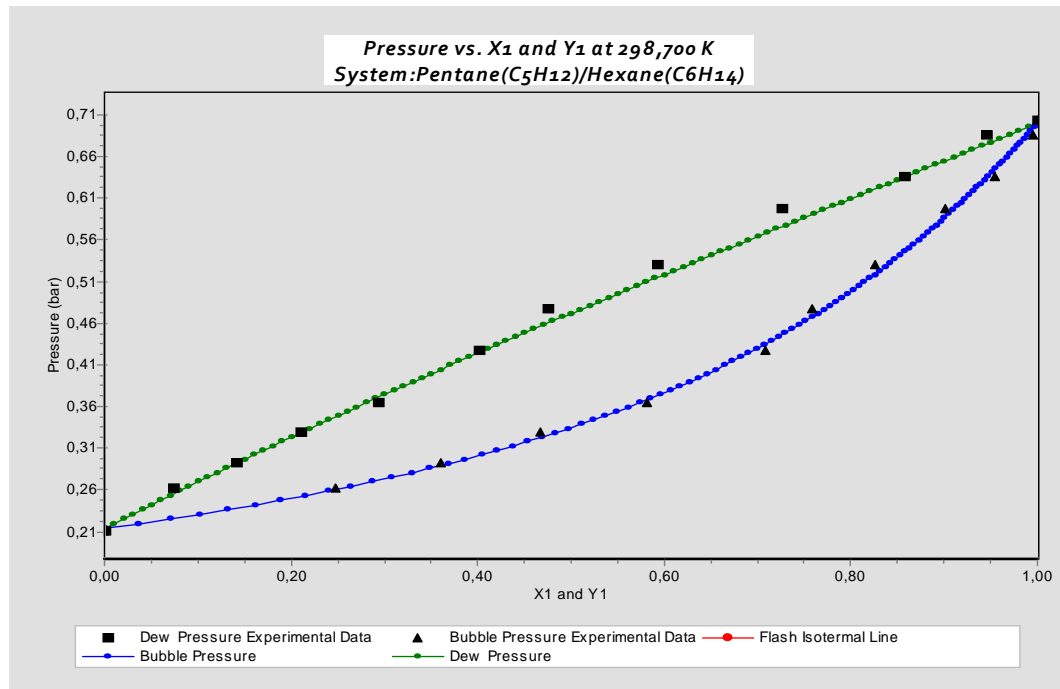


Figura 14 - Diagrama binário Pxy para o sistema n-pentano (1) + n-hexano (2) a 298,70 K calculado pela equação de Ahlers-Gmehling (2001) e seus dados experimentais.

Além do diagrama Pxy, o FR-VLEC também plota outros vários diagramas, como  $T_{xy}$  (Figura 15), dentre outros.

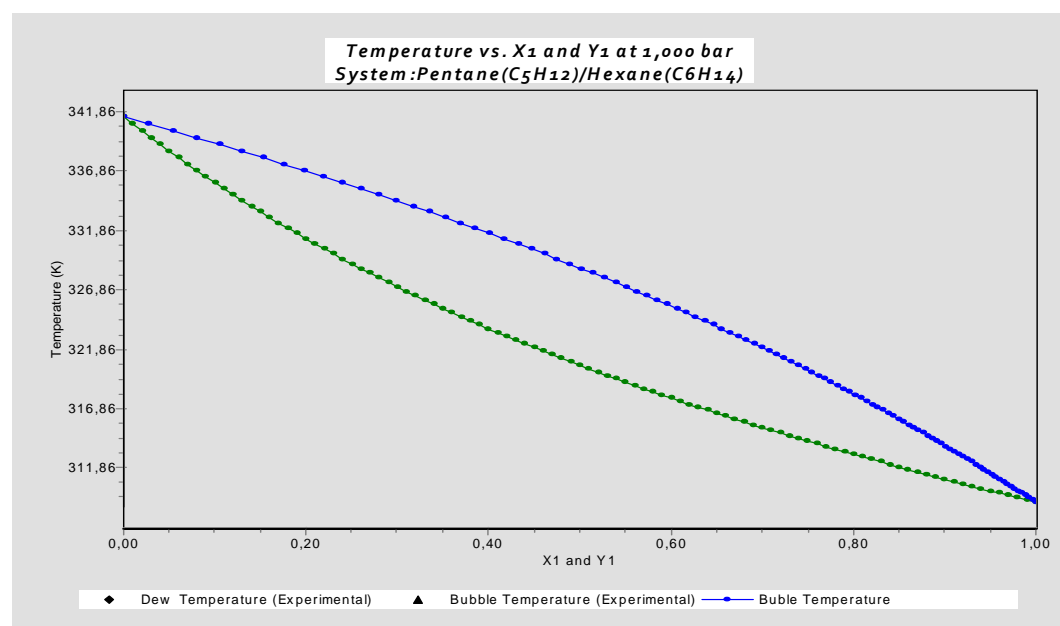


Figura 15 - Diagrama binário  $T_{xy}$  para o sistema n-pentano (1) + n-hexano (2) a 1,00 bar calculado pela equação de Ahlers-Gmehling (2001).

Outra utilidade é que o FR-VLEC mostra no gráfico a linha de flash, quando existe, para o usuário. Neste caso, escolheu-se uma pressão de alimentação de 0,40 bar e composição equimolar do sistema. Para essas condições os resultados do cálculo flash são mostrados na Tabela 15 e seu diagrama na Figura 16.

Tabela 15 - Resultados do cálculo flash ,utilizando a equação de Ahlers-Gmehling (2001), do sistema n-pentano (1) + n-hexano (2) a 298,70 K com alimentação equimolar a 0,40 bar utilizando o FR-VLEC.

Componente	$X_i$ (molar)	$Y_i$ (molar)	$X_i$ (mássico)	$Y_i$ (mássico)	$K_i$
<b>n-Pentano</b>	0,35945	0,65463	0,31965	0,61344	1,821
<b>n-Hexano</b>	0,64055	0,34537	0,68035	0,38656	0,539

Os valores calculados pela equação de Peng-Robinson (1976) utilizando o VRTherm® , que é a biblioteca termodinâmica do simulador brasileiro EMSO® são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados do cálculo flash através da equação de Peng-Robinson (1976) do sistema n-pentano (1) + n-hexano (2) a 298,70 K com alimentação equimolar a 0,40 bar utilizando o VRTherm.

Componente	$X_i$ (molar)	$Y_i$ (molar)	$X_i$ (mássico)	$Y_i$ (mássico)	$K_i$
<b>n-Pentano</b>	0,39404	0,67862	Não calcula	Não calcula	Não calcula
<b>n-Hexano</b>	0,60596	0,32138	Não calcula	Não calcula	Não calcula

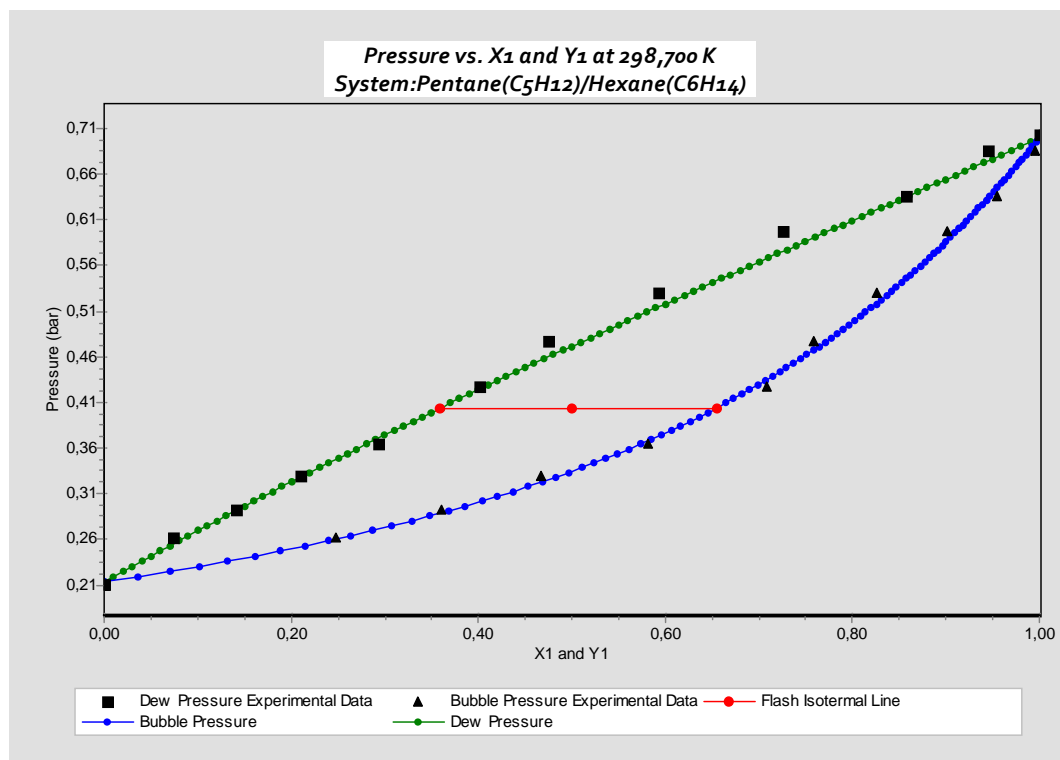


Figura 16 - Diagrama binário Pxy com sua linha de flash a 0,40 bar e composição equimolar na alimentação para o sistema n-pentano (1)+n-hexano (2) a 298,70 K calculado pela equação de Ahlers-Gmehling (2001) e seus dados experimentais.

#### 4.3.2. Estudo de caso 2: Metanol e Água a 373,00 K

O intuito deste estudo de caso é mostrar a influência do parâmetro binário nas equações de estado cúbicas. Para isso, utilizou-se a equação de Tsai-Chen (1998) primeiramente com os parâmetros binários iguais a zero (Figuras 17 e 18) e depois com o valor proposto pelos autores,  $k_{ij} = -0,08960$  (Figuras 19 e 20).

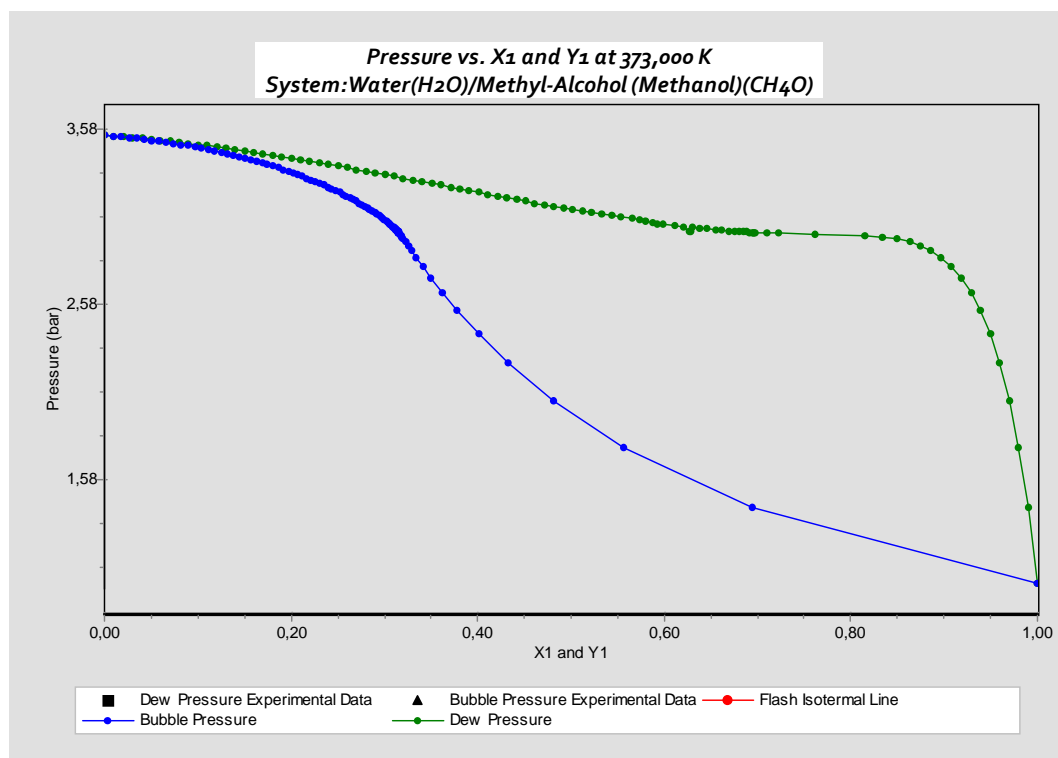


Figura 17 - Diagrama binário Pxy água (1) + metanol (2) a 373,00 K calculado pela equação de Tsai-Chen (1998) com  $k_{ij}=0,0000$ .

Para os cálculos realizados com o parâmetro binário igual a zero, observou-se uma maior lentidão na convergência dos resultados, além de apresentar resultados totalmente diferentes dos experimentais.

Por outro lado, os resultados calculados com o parâmetro binário sugerido pelos autores apresentaram comportamento mais suave e convergência mais rápida, além de estarem mais próximos da realidade do sistema.

Os parâmetros binários são de grande importância, principalmente quando se trabalha com substâncias não-semelhantes, pois ele dá uma melhor previsão, quanto maior o

número de espécies envolvidas no sistema maior a necessidade dos parâmetros binários, devido ao fato da predição ser mais sujeita ao erro, quando não utilizados os parâmetros binários corretos.

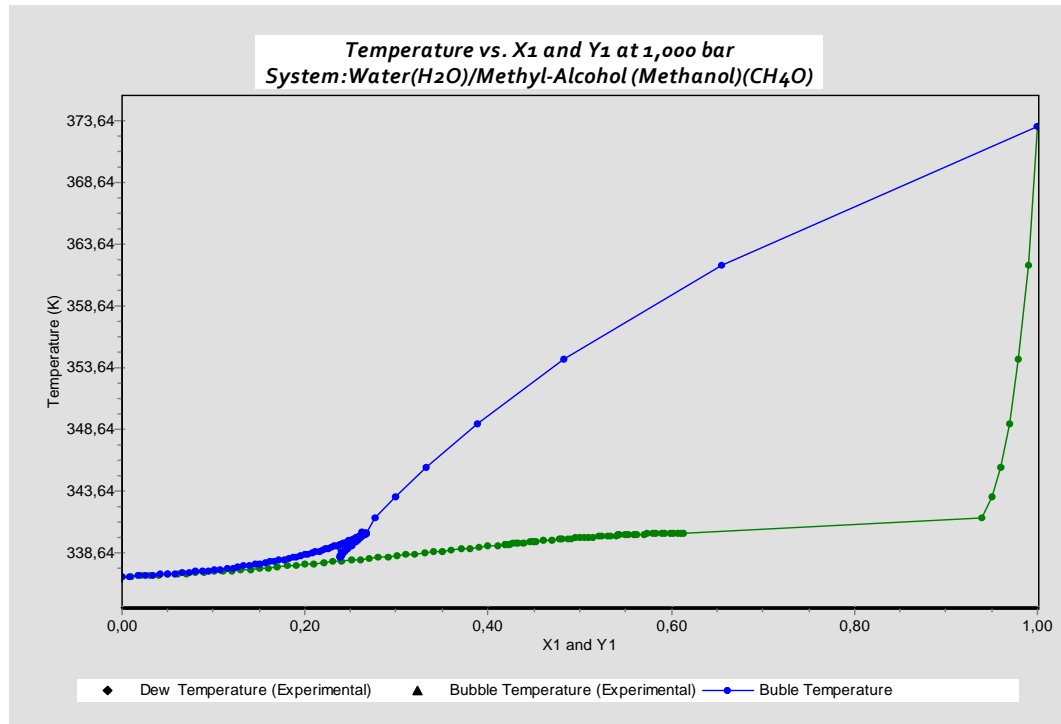


Figura 18 - Diagrama binário Txy água (1)+metanol (2) a 1,00 bar calculado pela equação de Tsai-Chen (1998) com  $k_{ij}=0,0000$ .

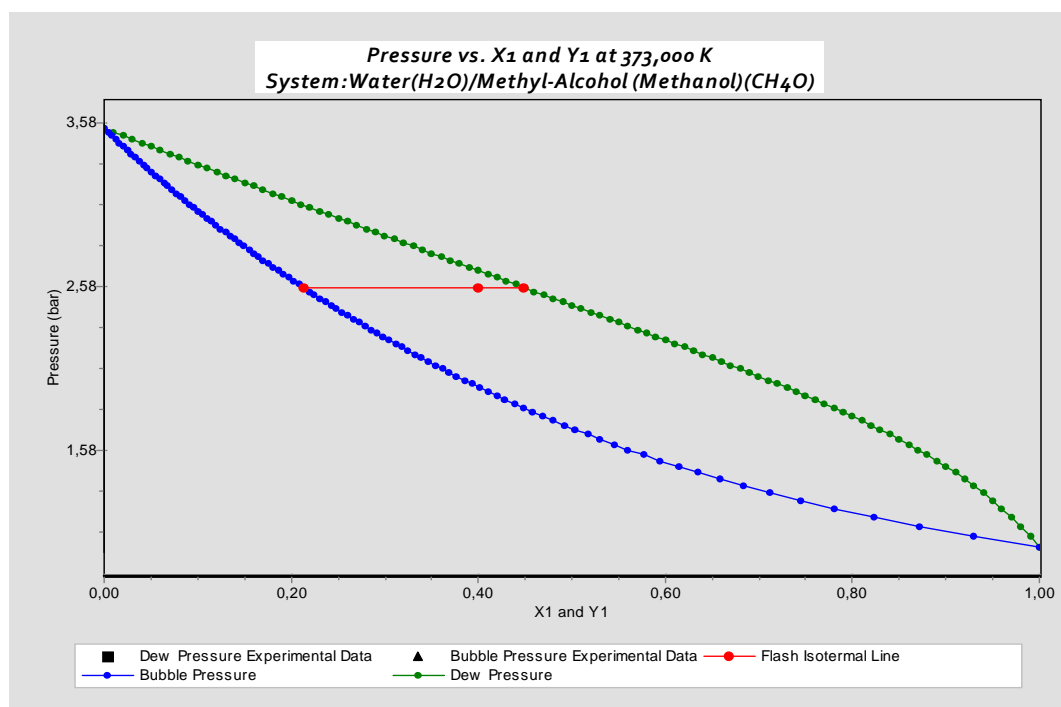


Figura 19 - Diagrama binário Txy água (1) + metanol (2) a 373,00 K calculado pela equação de Tsai-Chen (1998) com  $k_{ij}=-0,08960$ .

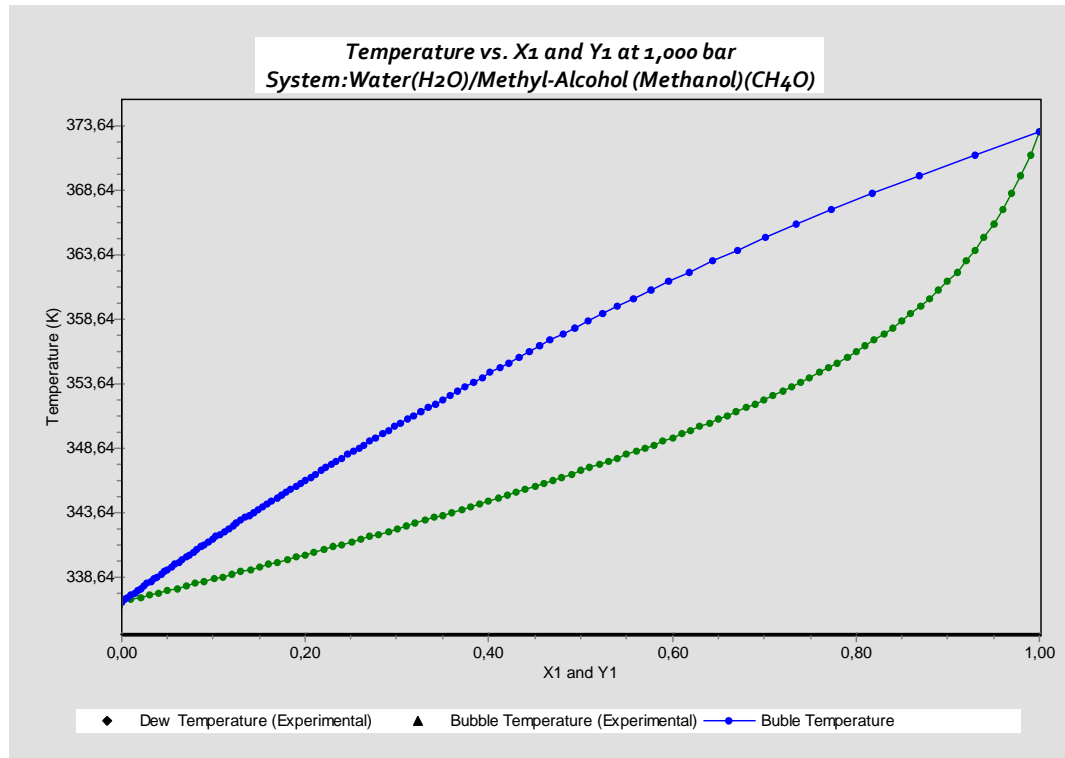


Figura 20 - Diagrama binário Txy água (1) + metanol (2) a 1,00 bar calculado pela equação de Tsai-Chen (1998) com  $k_{ij} = -0,08960$ .



## 5. CONCLUSÕES

Com os estudos realizados, notou-se o quanto o programa desenvolvido neste trabalho é útil para cálculos termodinâmicos e modelagem de equilíbrio líquido vapor, sendo uma ferramenta poderosa para estudantes, pesquisadores e engenheiros que desenvolvem trabalhos que envolvam cálculos termodinâmicos.

O FR-VLEC apresentou-se satisfatório em todos os cálculos propostos, tanto para substâncias puras como para misturas. Além disso, apresentou-se um programa inovador por apresentar várias equações de estado cúbicas em sua biblioteca, bem como seus parâmetros necessários.

Além de se apresentar confiável em seus cálculos o programa mostrou ser de fácil manuseio e intuitivo para o usuário, facilitando assim o trabalho em vários casos. Lembrando que o usuário pode trabalhar com uma mistura de qualquer número de compostos, podendo ainda salvá-la para futuros trabalhos.

Uma das maiores características do programa é o de dar ao usuário uma maior versatilidade de escolha nas equações, podendo escolher em poucas “simulações” a equação a ser utilizada em seus trabalhos e projetos, pois além de calcular os valores pelas equações já mencionadas o FR-VLEC também compara seus resultados com dados experimentais e equações empíricas específicas de cada substância, como é o caso da comparação entre as pressões de vapor calculadas pelas equações de estado e equações como Antoine, Wagner e Lee-Kesler.

Vale ressaltar que o método empregado pelo programa para a modelagem de ELV (método *phi*) é considerado ótimo para hidrocarbonetos e misturas de substâncias apolares ou fracamente polares e semelhantes, além de serem indispensáveis para uma maior precisão nos resultados os parâmetros binários para cada combinação de dois compostos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahlers, J., Gmehling, J., "Development of an Universal Group Contribution Equation of State I. Prediction of Liquid Densities for Pure Compounds with a Volume Translated Peng-Robinson Equation of State", *Fluid Phase Equilibria*, 191, 177-188 (2001).

Atkins, P., Jones, L., *Princípios de Química*. Bookman, 1ª Edição, 2001.

Aznar, M., Telles, A. S., "A Data Bank of Parameters for the attractive coefficient of the Peng-Robinson Equation of State." *Braz. J. Chem. Eng.* vol. 14 n° 1, São Paulo - SP, 1997.

Barnes, C. "Thermosolver: An Integrated Educational Thermodynamics Software Program". Tese de Doutorado, defendida em 2 de junho de 2006. Universidade do Oregon, Oregon.

Bezerra, E. M. *Predição de Propriedades Volumétricas de Hidrocarbonetos à alta pressão e alta temperatura por intermédio da técnica de translação de volumes*, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, 2002.

Boston, J. F., Mathias, P.M., "Phase equilibria in a third-generation process Simulator." *EFCE Publication Series*, v.11, p. 823-48, 1980.

Burden, R. L., Faires, J. D., *Análise Numérica*. THOMSON, 1ª Edição, 2003.

Dohrn, R., Pfohl, O., "Thermophysical properties – Industrial directions," *Fluid Phase Equilibria* 194-197 (2002) 15-29.

De Sant'Ana, H. B., Ungerer, P., De Hemptinne, J. C., "Evaluation of Improved Volume Translation for the Prediction of Hydrocarbon Volumetric Properties", *Fluid Phase Equilibria*, 154, 2, 193-204 (1999).

De Sant'Ana, H. B. *Medidas experimentais e modelagem das propriedades volumétricas e de transportes de hidrocarbonetos líquidos e de gás à alta pressão*, Université Blaise Pascal, 2000.

Elliot, C. T., Lira, C. T., "An Introduction to Applied Thermodynamics", 1997.

Felder, R. M., Rousseau, R. W. , Princípios Elementares de Processos Químicos. LTC, 3ª Edição, 2000.

Foust, A. S., Wenzel, L. A., Clump, C. W., Maus, L., Andersen, L. B. Princípios de Operações Unitárias. LTC, 2ª Edição, 1982.

Jhaveri, B. S., Youngren, G. K., SPE Reservoir Engineering 8,1013-1040,1988.

Mafra, M. R., Estudo experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases (líquido-líquido e líquido-vapor) de sistemas de interesse da indústria de fenol. Universidade Estadual de Campinas: Campinas, 2005. (Tese de Doutorado em Engenharia Química).

Magoulas, K., Tassios, D., Fluid Phase Equilibria, 56, 119-140, 1990.

Michelsen, M. L., Mollerup, J. M., “Thermodynamics Models: Fundamental & Computational Aspects.” Tie-Line Publications, Second Edition, 2007.

Peneloux, A.,Rauzy, E. *Fluid Phase Equilibria*, 8:7 (1982).

Peng, D. Y. , Robinson, D. B., A New two-constant Equation of State, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59-64, 1976.

Redlich,O.,Kwong, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, Chem. Rev., 44, 233-244, 1949.

Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B.E. The Properties of Gases and Liquids, 4<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1987.

Sandler, S. I.,”Chemical and Engineering Thermodynamics.” John Wiley & Sons, 3ª Edição, 1999.

Schwartzentruber J., Renon H., Watanasiri S., “K-values for nonideal systems: an easier way.” Chemical Engineering, 97:118-20,123-4, 1990.

Smith, J. M., Van Ness, H. C., e Abbott, M. M., Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. LTC, 5ª Edição, 2000.

Soave,G., Equilibrium Constants for a Modified Redlich-Kwong Equation of State, Chem. Eng. Science., 27, 1197-1203, 1972.

Soreide, I., PhD Thesis, UNIT-NTH, Trondheim, Norway, 1989.

Spencer, C.F., Danner, R. P., "Prediction of Bubble Point Pressure of Mixtures", J. Chem. Eng. Data, 18, 2, 230-234, 1973.

Terron, L., R., Termodinâmica Química Aplicada, Manole, 1ª Edição, 2009.

Tsai,J.C.,Chen,Y.P.,"Application of a Volume-Translated Peng-Robinson Equation of State on Vapor-Liquid Equilibrium Calculation". Fluid Phase Equilibria, 145, 193-215 (1998).

Ungerer, P., Batut, C., Revue de l'Institut Français du Pétrole, 52, 609-623, 1997.

van der Waals JD. Doctoral Dissertation, Leiden, 1873.

Yamada, T., Gunn, R., "Saturated Liquid Molar Volume: The Rackett Equation", J. Chem. Eng. Data, 18, 2, 234-236 (1973).

Wilson, G. M., "Vapor-Liquid Equilibriums, correlation by means of modified Redlich-Kwong equation of state." Advan Cryog Eng, 9:168-76, 1964.

## APÊNDICE A – UNIDADES E FATORES DE CONVERSÃO DE DIVERSAS GRANDEZAS

Tabela B.1 - Unidades e Fatores de Conversão (Smith *et al.*, 2000)

<b>Grandeza</b>	<b>Conversão</b>
Massa	1 kg = 1000 g = 2,20462 lb <sub>m</sub>
Pressão	1 bar = 10 <sup>5</sup> kg m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> = 10 <sup>5</sup> N m <sup>-2</sup> = 10 <sup>5</sup> Pa = 10 <sup>2</sup> KPa = 10 <sup>6</sup> dina (cm <sup>-2</sup> ) = 0,986923 atm = 14,5038 psia = 750,061 torr
Volume	1 m <sup>3</sup> = 10 <sup>6</sup> cm <sup>3</sup> = 35,3147 ft <sup>3</sup>
Densidade	1 g cm <sup>-3</sup> = 10 <sup>3</sup> Kg m <sup>-3</sup> = 625,4278 lbm ft <sup>-3</sup>
Energia	1 J = 1 kg m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> = 1 N m = 1 m <sup>3</sup> Pa = 10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> bar = 10 cm <sup>3</sup> bar = 9,86923 cm <sup>3</sup> atm = 10 <sup>7</sup> dina cm = 10 <sup>7</sup> erg = 0,239006 cal = 5,12197 x 10 <sup>-3</sup> ft <sup>3</sup> psia = 0,737562 ft lb <sub>f</sub> = 9,47831 x 10 <sup>-4</sup> (Btu)

Tabela B.2 – Valores d Constante Universal dos Gases (Smith *et al*, 2000)

---


$$\begin{aligned}
 R &= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\
 &= 83,14 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ cm}^3 \text{ kPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\
 &= 82,06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 62,356 \text{ cm}^3 \text{ torr mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\
 &= 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1,986 \text{ btu lbmol}^{-1} \text{ R}^{-1} \\
 &= 0,7302 \text{ ft}^3 \text{ atm lbmol}^{-1} \text{ R}^{-1} = 10,73 \text{ ft}^3 \text{ psia lbmol}^{-1} \text{ R}^{-1} \\
 &= 1,545 \text{ ft lb}_f \text{ lbmol}^{-1} \text{ R}^{-1}
 \end{aligned}$$


---

## APÊNDICE B – PRINCÍPIO DA CORRESPONDÊNCIA DE ESTADOS (TERRON, 2009)

Em 1873, van der Waals definiu pela primeira vez o termo condição reduzida e apresentou o teorema (ou lei, ou princípio) dos estados correspondentes.

Primeiramente, deve-se definir condição reduzida de uma propriedade  $\Pi$ : “ a condição reduzida de uma propriedade,  $\Pi_r$ , é o seu valor em uma certa condição,  $\Pi$ , dividido pelo valor dessa mesma propriedade na condição crítica,  $\Pi_c$ ”, Ou seja:

$$\Pi_r = \frac{\Pi}{\Pi_c} \quad (\text{C.1})$$

na qual  $\Pi$  é uma determinada propriedade ( $P$ ,  $T$ ,  $V$ , etc.) sob uma determinada condição;  $\Pi_c$  é o valor da propriedade na condição crítica, ou seja, no ponto crítico ( $P_c, T_c, V_c$ , etc.);  $\Pi_r$  é a propriedade reduzida.

Para casos de temperatura, pressão, volume molar e densidade molar, há as equações:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (C.1) \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad (C.3) \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad (C.4) \quad \rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} \quad (C.5)$$

As substâncias puras estão em estados correspondentes quando se encontram nas mesmas condições reduzidas de temperatura e pressão. Assim, o enunciado do teorema dos estados correspondentes (TEC), proposto originalmente por van der Waals, é o seguinte: “ Todos os gases puros manifestam os mesmos fatores de compressibilidade quando medidos nas mesmas condições reduzidas de pressão e temperatura” ou

$$Z = f(T_r, P_r) \quad (C.6)$$

## APÊNDICE C – DIVERSAS EQUAÇÕES PARA O PARÂMETRO ALFA DAS EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Tabela D.1 – Diversas Equações para o parâmetro alfa das Equações de Estado Cúbicas (Terron, 2009)

Nome da equação	Referência	Usar na EDEC	Região de Aplicação	Tipo de Substância	Equação	Comentários
Wilson	Wilson (1964)	RK	Subcrítica	Apolares	$\alpha = T_r (1 + f_w T_r^{-1}) \quad (\text{E.1})$ $f_w = 1,57 + 1,62\omega \quad (\text{E.2})$	Importância Histórica. A primeira tentativa bem-sucedida e aceita para a consideração da influência da temperatura no parâmetro $\alpha$ . Originou vários estudos posteriores.
Extrapolação de Boston e Mathias	Boston e Mathias (1980)	SRK e PR	Supercrítica	Apolares	$\alpha = \left\{ \exp \left[ C(1 - T_r^D) \right] \right\}^2 \quad (\text{E.3})$ <p>onde <math>D = 1 + \frac{f_w}{2} \quad (\text{E.4})</math></p> $C = 1 - \frac{1}{D} \quad (\text{E.5})$ <p>Neste caso, <math>f_w</math> é o fator característico da equação utilizada (SRK ou PR).</p>	Originalmente, as formas propostas por Wilson (1964), Soave (1972) e Peng e Robinson (1976) foram obtidas para a condição de saturação. No caso de condições supercríticas, podem originar valores sem significado físico. A extrapolação proposta oferece uma alternativa em condições supercríticas.
Mathias	Mathias (1983)	SRK	Subcrítica	Apolares e Polares	$\alpha = \left[ 1 + f_w (1 - T_r^{0,5}) - p(1 - T_r)(0,7 - T_r) \right]^2 \quad (\text{E.6})$ <p>em que <math>f_w</math>, neste caso é uma função de <math>\omega</math> (Graboski e Daubert, 1978, 1979) semelhante àquela da EDEC SRK, porém obtida com um conjunto maior de dados:</p> $f_w = 0,48508 + 1,55519\omega - 0,15613\omega^2 \quad (\text{E.7})$	O termo $(0,7 - T_r)$ foi acrescentado ao modelo para melhorar estimativas da pressão de vapor, pois as formas originais das EDEC SRK e PR ocasionavam valores maiores de $P_v$ , frente aos experimentais, quando $T_r$ está entre 0,7 e 1,0 e menores quando $T_r$ é menor do que 0,7 ou vice-versa. O parâmetro polar ( $p$ ) é empírico, obtido por ajuste de dados de $P_v$ de substâncias puras polares à EDEC adotada (SRK) e, segundo o próprio autor, difícil de ser correlacionado com alguma outra propriedade ( $\omega$ , por exemplo), pois engloba vários efeitos (característicos da molécula de uma substância e imperfeições do próprio modelo). A inclusão do parâmetro $p$ originava valores mais precisos de $P_v$ para $T_r \leq 0,7 T_c$ , em que $T_r$ é a temperatura no ponto triplo
Nome da	Referência	Usar na	Região de	Tipo de	Equação	Comentários



equação	EDEC	Aplicação	Substância			
<b>Mathias e Copeman</b>	Mathias e Copeman (1983)	VDW,SRK e PR	Subcrítica e Supercrítica	Apolares e Polares	$\alpha = \left[ \frac{1 + C_1(1 - T_r^{0,5}) + C_2(1 - T_r^{0,5})^2}{C_3(1 - T_r^{0,5})^2} + \right]^2$ (E.8) Os parâmetros $C_1, C_2, C_3$ (cuja tríade é conhecida como $C_1 C_2 C_3$ ) são específicos para cada substância, obtidos por ajuste da EDEC a dados de pressão de vapor desta substância. Se $C_1=f_w$ da equação de estado e $C_2= C_3=0$ , a equação (E.8) reduz-se às equações originais. Se a temperatura é supercrítica $C_2= C_3=0$ .	Essa equação é indicada quando se deseja alta precisão nas estimativas de propriedades termodinâmicas e quando há condições supercríticas. Esta função é bem flexível caso uma determinada substância apresente comportamento altamente não ideal (compostos polares, por exemplo). Na literatura, existem compilações de constantes $C_1 C_2 C_3$ . (Chiavone-Filho <i>et al.</i> , 2001) apresentam um conjunto de constantes para 438 hidrocarbonetos, a ser usado nas EDEC VDW e PR.
<b>Soave Estendida</b>	Soave (1979, 1984)	SRK e PR	Subcrítica	Apolares e Polares	$\alpha = 1 + (1 - T_r)(m + \frac{n}{T_r})$ (E.9) Os parâmetros $m$ e $n$ são específicos para cada substância, obtidos por ajuste da EDE a dados de pressão de vapor desta substância.	Por serem os parâmetros $m$ e $n$ específicos para uma dada substância, esta equação é indicada quando há compostos polares, porém não foi proposta uma extensão para situações supercríticas.
<b>PRSV</b>	Stryjek e Vera (1986)	PR	Subcrítica	Apolares e Polares	$\alpha = \left\{ 1 + \left[ \frac{(f_{w0} + f_w(1 + T_r^{0,5})) \cdot}{(0,7 - T_r)} \right] \cdot (1 - T_r^{0,5}) \right\}^2$ E.10) Sendo $f_{w0}$ uma função do fator acêntrico: $f_{w0} = 0,378893 + 13489715\omega - 0,17121848\omega + 0,019655\omega^3$ (E.11) E $f_{wl}$ um parâmetro ajustável a partir de dados de pressão de vapor de compostos puros.	Esta é uma forma geralmente adotada para cálculo de $\alpha$ em aplicações práticas, porém nem sempre as informações necessárias encontram-se na literatura aberta. O termo $f_{wl}$ contribui para melhorar a representação da pressão de vapor para $T < 0,7T_c$ , e isso fez com que a equação proposta seja válida para uma extensa faixa de valores de temperatura. Em seu estudo, os autores relatavam valores de $f_{wl}$ para noventa compostos puros, polares ou apolares, assim com seus desvios na pressão de vapor.

Nome da equação	Referência	Usar na EDEC	Região de Aplicação	Tipo de Substância	Equação	Comentários
Schwartzentruber-Renon-Watanasiri	Schwartzentruber e Renon (1989); Schwartzentruber, Renon e Watanasiri (1990)	SRK e PR	Subcrítica	Apolares e Polares	$\alpha = [1 + f_w(1 - T_r^{0.5}) - (1 - T_r^{0.5})(P_1 + P_2 + P_3)]$ (E.11) Os parâmetros polares $P_1, P_2, P_3$ , comparáveis às constantes do $C_1, C_2, C_3$ do método de Mathias-Coppeman, são específicos para uma dada substância e obtidas, também, por ajuste da EDEC e dados de pressão de vapor.	Este método combina a flexibilidade da abordagem de Mathias-Copeman e a extensão
Modificação de Aznar e Teles para Soave Estendida	Aznar e Teles (1997)	PR	Subcrítica	Apolares e Polares	$\alpha = \exp\left\{m(1 - T_r) 1 - T_r ^{\Gamma-1} + n(T_r^{-1} - 1)\right\}$ (E.12) Os parâmetros $m, n$ e $\Gamma$ são específicos para cada substância, obtidos por ajuste da EDEC a dados de pressão de vapor desta substância.	A equação é indicada para compostos polares. Não usar em condições supercríticas.



## APÊNDICE D – MÉTODOS NUMÉRICOS

### D.1. INTRODUÇÃO

Para um melhor entendimento dos algoritmos e procedimentos utilizados no desenvolvimento do programa faz-se uma breve revisão de alguns aspectos numéricos, como a convergência, bem como alguns métodos numéricos, como método de Newton e da substituição sucessiva.

### D.2. CRITÉRIOS DE CONVERGÊNCIA

Um problema comum a todos os métodos iterativos computacionais é saber quando parar. Um método iterativo raras vezes fornece uma raiz precisa; em vez disso, fornece aproximações sucessivas que (se o método converge) se aproximam cada vez mais da raiz (Felder e Rousseau, 2000).

Suponha que desejamos encontrar uma solução da equação  $f(x)=0$  usando um método que fornece estimativas sucessivas  $x^{(1)}, x^{(2)}$  e assim por diante. Vários critérios diferentes podem ser usados para determinar quando acabar o procedimento. O mais direto acaba quando o valor absoluto de  $f(x^{(i)})$  cai dentro de um intervalo especificado de  $f=0$  (Felder e Rousseau, 2000):

$$|f(x^{(i)})| < \varepsilon \quad (\text{A.1})$$

onde  $\varepsilon$ , a tolerância da convergência, é escolhida como de várias ordens de grandeza menor que os valores típicos de  $f(x)$  no intervalo de busca. A diminuição do valor de  $\varepsilon$  leva a estimativas mais precisas da solução, mas aumenta o número de passos (e, portanto o tempo de computação) necessário para chegar lá. Existem maneiras formais de escolher o valor de  $\varepsilon$ , mas isto pode ser tão fácil quanto escolher um valor (por exemplo, 0,0001 vezes o valor de  $f$  na primeira estimativa de  $x$ ), encontrar a raiz, diminuir o valor de  $\varepsilon$  por um fator de 10,

procurar de novo começando com o valor anteriormente convergido e ver se a solução muda o suficiente para preocupar (Felder e Rousseau, 2000).

O critério de convergência (2.1) pode fornecer uma falsa solução se a função  $f(x)$  é quase horizontal ao longo de um amplo intervalo em torno da raiz, de forma que  $|f(x^{(i)})|$  pode ser menor do que  $\varepsilon$  (satisfazendo o critério de convergência) quando  $x^{(i)}$  ainda está longe da raiz. Neste caso, um dos seguintes critérios de convergência pode ser mais apropriado (Felder e Rousseau, 2000)

$$|x^{(i)} - x^{(i-1)}| < \varepsilon \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{|x^{(i)} - x^{(i-1)}|}{x^{(i)}} < \varepsilon \quad (\text{A.3})$$

A equação (A.2) é um critério de convergência absoluto. Se o valor de  $x$  muda menos do que  $\varepsilon$  entre uma iteração e outra, o procedimento termina e o último valor de  $x$  é considerado a raiz desejada. A exatidão deste critério para um dado  $\varepsilon$  depende da grandeza dos valores estimados. Se  $\varepsilon=0,01$ , por exemplo, e as estimativas de  $x$  fossem 358.234,5 e 358.234,6, o procedimento não terminaria, embora as estimativas estivessem indubitavelmente perto o suficiente para qualquer propósito realístico. Por outro lado, estimativas sucessivas de 0,003 e 0,0006 levariam à terminação para mesmo valor de  $\varepsilon$ , embora as duas estimativas difiram por um fator de dois (Felder e Rousseau, 2000).

A equação (A.3), um critério relativo de convergência, evita esta dificuldade. Se este critério é usado, um valor de  $\varepsilon=0,01$  especifica que o procedimento será terminado quando o valor de  $x$  mudar de uma iteração para outra por menos de 1%, sem levar em conta a grandeza do valor. Este critério não funcionará se as estimativas sucessivas de  $x$  convergirem para o valor de zero (Felder e Rousseau, 2000).

A partir disso, o critério de convergência utilizados nas sub-rotinas de cálculo do FR-VLEC foi o critério relativo de convergência, juntamente com um critério absoluto, tornando os procedimentos mais robustos. Detalhes dos critérios são vistos no tópico 2.6.

### D.3. SUBSTITUIÇÃO SUCESSIVA E SUBSTITUIÇÃO SUCESSIVA MODIFICADA

Os problemas que envolvem a solução de equações não-lineares podem amiúde ser expressos na forma

$$x = f(x) \quad (\text{A.4})$$

onde  $f(x)$  é uma função não-linear ( $x=e^{-x}$ , por exemplo).

O método mais simples de solução é a substituição sucessiva. Este método baseia-se na escolha de um valor inicial de  $x$  ( $x^{(1)}$ ), depois se calcula  $f(x^{(1)})$ , sendo esse valor calculado a nova estimativa de  $x^{(i)}$ . Ou seja,

$$x^{(i)} = f(x^{(i)}) \quad (\text{A.5})$$

Algumas vezes a substituição sucessiva funciona bem, convergindo em poucos passos (Felder e Rousseau, 2000). No entanto, às vezes também se observam três padrões insatisfatórios de convergência. No primeiro, as estimativas sucessivas oscilam em torno de um valor central:

$$37,6; 2,3; 36,8; 2,6; 34,4; 2,9; \dots$$

A raiz está em algum lugar entre 3 e 30, mas o procedimento claramente levará um grande número de iterações para chegar lá (Felder e Rousseau, 2000).

Neste caso, o problema é que a substituição sucessiva gera passos excessivamente grandes. Em vez de andar todo o caminho desde 37,6 até 2,3, como indica a substituição sucessiva, devemos andar apenas parte do caminho entre o primeiro e segundo valor para obter a nossa estimativa  $x^{(2)}$  (Felder e Rousseau, 2000). Para fazer isto, podemos usar a substituição sucessiva modificada (também conhecida como substituição sucessiva amortecida). A fórmula é:

$$x^{(i+1)} = x^{(i)} + p[f(x^{(i)}) - x^{(i)}] \quad (\text{A.6})$$

onde  $p$ , o parâmetro de amortecimento, é um número entre 0 e 1. Se  $p=1$ , o procedimento se reduz à substituição sucessiva pura, e à medida que  $p$  se aproxima de zero o tamanho do passo fica cada vez menor. Umas poucas iterações de tentativa e erro devem fornecer um bom valor de  $p$  para um problema específico (Felder e Rousseau, 2000).

O segundo caso de convergência lenta na substituição sucessiva envolve uma progressão que se arrasta, como

$$151,7; 149,5; 147,4; 145,6; 143,8; \dots$$

De novo, parece que o procedimento pode chegar a convergir para uma solução, mas é igualmente claro que ele não tem pressa alguma para chegar lá.

O remédio para este problema é acelerar o procedimento de convergência – pular muitas das soluções intermediárias às quais a substituição sucessiva nos conduz (Felder e Rousseau, 2000). A próxima seção mostra o método de Wegstein, um dos algoritmos de aceleração mais comumente usados.

O terceiro padrão insatisfatório de convergência é a instabilidade. Por exemplo, se a substituição sucessiva proporciona uma sequência como

$$1,0; 2,5; -6,8; 23,5; 97,0; \dots$$

Então a substituição sucessiva claramente não funcionará, não importa quantas iterações sejam usadas. Uma melhor estimativa inicial poderia fornecer uma sequência convergente, ou o problema pode ser intrinsecamente instável e deve ser reestruturado ou resolvido por uma técnica diferente (Felder e Rousseau, 2000).

#### **D.4. ALGORITMO DE WEGSTEIN**

O procedimento descrito nesta seção engloba a substituição sucessiva e a substituição sucessiva modificada como casos particulares, e além disso proporciona um meio de aceleração.

1. Escolha  $x^{(1)}$ . Calcule  $f(x^{(1)})$  e faça  $x^{(2)} = f(x^{(1)})$ , ou seja, faça um passo de substituição sucessiva. Faça  $k=2$ .
2. Calcule  $f(x^{(k)})$ .
3. Cheque a convergência. Se  $x^{(k)}$  e  $f(x^{(k)})$  estão perto o suficiente para satisfazer o critério de convergência termine o procedimento. Se a convergência não é atingida, calcule

$$w = \frac{f(x^{(k)}) - f(x^{(k-1)})}{x^{(k)} - x^{(k-1)}} \quad (\text{A.7})$$

$$q = \frac{w}{(w-1)} \quad (\text{A.8})$$

4. Calcule

$$x^{(k+1)} = qx^{(k)} + (1-q)f(x^{(k)}) \quad (\text{A.9})$$

5. Faça  $k=k+1$  e volte para o passo 2.

## D.5. O MÉTODO DE NEWTON – RAPHSON

O método de Newton (Newton-Raphson) é um dos mais poderosos métodos numéricos conhecidos para resolver o problema de se encontrar as raízes de uma função. Há muitas maneiras de se apresentar o método de Newton. Aqui, apresentar-se-á baseando-se no polinômio de Taylor (Burden e Faires, 2003).

Suponha que  $f \in C^2$  [a, b]. Seja  $\bar{x} \in [a, b]$  uma aproximação de  $p$  tal que  $f'(\bar{x}) \neq 0$  e  $|p - \bar{x}|$  é “pequeno”. Considere o polinômio de Taylor de primeiro grau para  $f(x)$  expandido em torno de  $\bar{x}$ ,

$$f(x) = f(\bar{x}) + (x - \bar{x})f'(\bar{x}) + \frac{(x - \bar{x})^2}{2} f''(\delta(x)) \quad (\text{A.10})$$

onde  $\delta(x)$  está entre  $x$  e  $\bar{x}$ . Como  $f(p) = 0$ , essa equação, com  $x = p$ , resulta em



$$0 = f(\bar{x}) + (x - \bar{x})f'(\bar{x}) + \frac{(x - \bar{x})^2}{2}f''(\delta(x)) \quad (\text{A.11})$$

A derivada do método de Newton é obtida assumindo-se que, desde que  $|p - \bar{x}|$  é pequeno, o termo  $(p - \bar{x})^2$  é muito menor. E, portanto

$$0 \approx f(\bar{x}) + (p - \bar{x})f'(\bar{x}) \quad (\text{A.12})$$

Resolvendo para  $p$ , temos

$$p \approx \bar{x} - \frac{f(\bar{x})}{f'(\bar{x})} \quad (\text{A.13})$$

Essa relação estabelece o cenário para a aplicação do método de Newton, que começa com uma aproximação inicial  $p_0$  e gera a sequência  $\{p_n\}_{n=0}^{\infty}$ , fazendo

$$p_n = p_{n-1} - \frac{f(p_{n-1})}{f'(p_{n-1})} \quad (\text{A.14})$$

onde  $n \geq 1$ .

## D.7. MÉTODO DE BHÁSKARA

O método de Bháskara é utilizado para o cálculo de raízes de uma equação polinomial de grau 2.

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad (\text{A.15})$$

O procedimento consiste em:

$$\Delta = b^2 - 4ac \quad (\text{A.16})$$

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} \quad (\text{A.17})$$

$$x_2 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} \quad (\text{A.18})$$

onde  $x_1$  e  $x_2$  são as raízes da equação.