

M.G. BERNARDO GIL
C.P.Q.U.T.L. — IST
Av. Rovisco Pais,
1069 LISBOA Codex
L.J.S. SOARES
C.Q.P.A. — Univ. do Minho
L. do Paço,
4719 BRAGA Codex



EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR. CORRELAÇÃO DE DADOS BINÁRIOS

Apresentam-se os resultados obtidos num estudo de correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor, envolvendo 110 sistemas binários, 2 métodos de optimização — Nelder-Mead e Davidon-Fletcher-Powell, 6 funções objectivo e 8 equações baseadas em modelos termodinâmicos semi-empíricos.

1 — INTRODUÇÃO

O dimensionamento do equipamento de separação implica, entre outros, o conhecimento de dados de equilíbrio de fases para as misturas a separar. Salvo para sistemas muito utilizados, não é possível utilizar dados experimentais nas condições desejadas para a pressão e temperatura e, mesmo nos casos em que existem, são normalmente escassos ou dispersos e é necessário correlacioná-los adequadamente de modo a ser possível interpolá-los para as condições de interesse.

Vários modelos termodinâmicos têm sido desenvolvidos para o estado líquido e com base neles propostas equações semi-empíricas exprimindo a energia livre de excesso (Gibbs) em função da composição, podendo os coeficientes de actividade ser obtidos por:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} \quad (1)$$

Qualquer equação que relacione, empírica ou semi-empiricamente os coeficientes de actividade com a composição pode assim ser reduzida a:

$$\gamma_i = \gamma_i(x_j, T, A_{kj}, A_{jk}, A_{kjm}, \dots, P) \quad (2)$$

em que x_j é a fracção molar do componente j , T a temperatura e A_{kj} , A_{jk} , A_{kjm} , \dots , são parâmetros ajustáveis por redução dos dados experimentais disponíveis, minimizando uma função objectivo adequada. As equações da Tabela 1 foram largamente usadas durante muito tempo, tendo, no entanto, vindo a ser progressivamente substituídas pelas equações da Tabela 2, baseadas em modelos físicos de interpretação do estado líquido e que oferecem, em relação às primeiras, a grande vantagem de poderem ser generalizadas para sistemas multicomponentes usando apenas parâmetros binários.

Após a obtenção dos parâmetros A_{kj} , A_{kjm} , \dots , podem calcular-se a pressão parcial de cada componente, a pressão total e a fracção molar do mesmo componente na fase de vapor.

A pressão de vapor de cada componente é determinada pela equação de Antoine:

$$\log P_j^v = A_j - \frac{B_j}{C_j + \theta} \quad (3)$$

em que θ é a temperatura em °C.

Tabela 1

Equação	q_2/q_1	g^E/RT	$\ln \gamma_1$	
WOHL	q_2/q_1	$(x_1 + x_2(q_2/q_1))z_1z_2(Bz_1(q_1/q_2) + Az_2)$	$z_2^2(A + 2z_1(B(q_1/q_2) - A))$	(1)
SCATCHARD	v_2/v_1	$(x_1 + x_2(v_2/v_1))z_1z_2(Bz_1(v_1/v_2) + Az_2)$	$z_2^2(A + 2z_1(B(v_1/v_2) - A))$	(2)
VAN LAAR	B/A	$(x_1 + x_2(B/A))z_1z_2 A$	$A/((1 + (A/B)(x_1/x_2))^2)$	(3)
MARG 4SUF	1	$x_1x_2(Bx_1 + Ax_2 - Dx_1x_2)$	$x_2^2(A + 2x_1(B - A - D) + 3x_1^2 D)$	(4)
MARG 3SUF	1	$x_1x_2(Bx_1 + Ax_2)$	$x_2^2(A + 2x_1(B - A))$	(5)
REDL KIST	—	$x_1x_2(A + B(x_1 - x_2) + (C(x_1 - x_2)^2)$	$(A + 3B + 5C)x_2^2 - 4(B + 4C)x_2^3 + 12Cx_2^4$	(6)

Parâmetros: A; B; C; D

x — fracção molar
z — fracção em volume efectivo

q — volume efectivo
v — volume molar na fase líquida

Tabela 2

Equação	G^E/RT	$\ln \gamma_i$	
WILSON	$-\sum_i^N x_i \ln \left(\sum_j^N x_j \Lambda_{ij} \right)$	$-\ln \left(\sum_j^N x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_k^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j^N x_j \Lambda_{kj}}$	(7)
NRTL	$\sum_i^N \frac{x_i \sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k}$	$\frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right)$	(8)
UNIQUAC (COMB)	$\sum_i^N x_i \ln(\phi_i/x_i) + (Z/2) \sum_i^N q_i x_i \ln(\theta_i/\phi_i)$	$\ln(\phi_i/x_i) + (Z/2) q_i \ln(\theta_i/\phi_i) + v l_i - (\phi_i/x_i) \sum_j^N x_j v l_j$	
(RES)	$-\sum_i^N q_i x_i \ln \left(\sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right)$	$q_i (1 - \ln(\sum_j^N \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j^N (\theta_j \tau_{ij} / \sum_k^N \theta_k \tau_{kj}))$	(9)
		$v l_i = (Z/2) (r_i - q_i) - (r_i - l)$	
UNIFAC (RES)		$\sum_k^M N G_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})$	
		$\ln \Gamma_k = Q_k (1 - \ln(\sum_m^N \theta_m \psi_{mk}) - \sum_m^M (\theta_m \psi_{km} / \sum_n^M \theta_n \psi_{nm}))$	(10)
		$N G_k^{(i)} = \text{n.º de grupos tipo k na molécula i}$	

Para comparar as equações foram determinados os desvios quadráticos de cada uma das variáveis (v): pressão, temperatura e fracção molar do vapor:

$$D.Q.M.(v) = \sqrt{\frac{(v^{ex} - v^{cl})^2}{n-1}} \quad (4)$$

em que n é o número de pontos experimentais.

Tabela 3
Funções objectivo e métodos de optimização

Função objectivo		Método de optimização
BIP	$\sum_{i=1}^M (P_i^{cl} - P_i^{ex})^2$	Davidon-Fletcher-Powell (DFP)
PA	$\sum_{i=1}^M (P_i^{cl} - P_i^{ex})^2$	Nelder-Mead (NM)
GA	$\sum_{i=1}^M (G_i^{Ecl} - G_i^{Ex})^2$	Nelder-Mead (NM)
PR	$\sum_{i=1}^M \left(\frac{P_i^{cl} - P_i^{ex}}{P_i^{ex}} \right)^2$	Nelder-Mead (NM)
GR	$\sum_{i=1}^M \left(\frac{G_i^{Ecl} - G_i^{Ex}}{G_i^{Ex}} \right)^2$	Nelder-Mead (NM)
CONJ	$\sum_{i=1}^M \left(\frac{P_i^{cl} - P_i^{ex}}{P_i^{ex}} \right)^2 + \sum_{i=1}^M \left(\frac{T_i^{cl} - T_i^{ex}}{T_i^{ex}} \right)^2 + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^2 \left(\frac{\gamma_{ij}^{cl} - \gamma_{ij}^{ex}}{\gamma_{ij}^{ex}} \right)^2$	Nelder-Mead (NM)
LNG	$\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^2 (\ln \gamma_{ij}^{cl} - \ln \gamma_{ij}^{ex})^2$	Nelder-Mead (NM)

2 — COMPARAÇÃO DAS FUNÇÕES OBJECTIVO UTILIZADAS

Na Tabela 3 estão sintetizados os métodos de optimização e as funções objectivo utilizados.

As correlações lineares entre os parâmetros obtidos pelos dois métodos de optimização testados, e cujos resultados se encontram na Tabela 4, permitem-nos concluir que a estimativa dos parâmetros binários é independente do método de minimização da função objectivo, o que concorda com as conclusões de NAGAHAMA [14] e VEROYE [24]. O método de Nelder-Mead tem, todavia, em relação ao método de Davidon-Fletcher-Powell, a vantagem de não necessitar do cálculo das derivadas em ordem aos parâmetros, o que é muito importante em equações como as estudadas.

Nas Tabelas 5a, 5b e 5c apresentam-se os valores médios dos desvios quadráticos médios para, respectivamente, a fracção molar do vapor, a temperatura e a pressão, para os 75 primeiros sistemas e para as funções objectivo utilizadas.

Tabela 4

Relação entre os parâmetros determinados pelo método de Davidon-Fletcher-Powell (DFP) e pelo método de Nelder-Mead (NM) para as equações biparamétricas

Equação	Relação
VAN LAAR	A(FP) = 0,002 + 1,000 A (NM) B(FP) = 0,001 + 1,000 B (NM)
MAR 3	A(FP) = 0,005 + 1,000 A (NM) B(FP) = 0,003 + 1,000 B (NM)
WILSON	A(FP) = 0,140 + 1,000 A (NM) B(FP) = 0,365 + 1,000 B (NM)
NRTL($\alpha=0,2$)	A(FP) = -0,141 + 1,000 A (NM) B(FP) = 0,063 + 0,999 B (NM)
NRTL($\alpha=0,3$)	A(FP) = 0,082 + 1,000 A (NM) B(FP) = -0,095 + 1,000 B (NM)
NRTL($\alpha=0,47$)	A(FP) = -0,148 + 1,000 A (NM) B(FP) = 0,265 + 1,000 B (NM)
UNIQUAC	A(FP) = 0,075 + 1,000 A (NM) B(FP) = 0,099 + 1,000 B (NM)

Tabela 5a

Valores médios dos desvios quadráticos médios entre os valores experimentais e calculados para as composições na fase do vapor

Equação	Função objectivo					
	PA	GA	PR	GR	CONJ	LNG
VAN LAAR	0,0193	0,0315	0,0214	0,0340	0,0212	0,0191
MAR 3	0,0232	0,0325	0,0232	0,0337	0,0232	0,0201
MAR 4	0,0191	0,0339	0,0222	0,0351	0,0222	0,0190
RED-KIST	0,0196	0,0321	0,0218	0,0345	0,0219	0,0191
WILSON	0,0199	0,0376	0,0217	0,0391	0,0217	0,0194
NRTL ($\alpha=0,2$)	0,0202	0,0325	0,0212	0,0348	0,0216	0,0197
NRTL ($\alpha=0,3$)	0,0194	0,0333	0,0214	0,0357	0,0212	0,0186
NRTL ($\alpha=0,47$)	0,0181	0,0316	0,0208	0,0335	0,0208	0,0180
UNIQUAC	0,0183	0,0320	0,0202	0,0333	0,0207	0,0180
UNIFAC(F)	0,0307					
UNIFAC(NP)	0,0229					

Tabela 5b

Valores médios dos desvios quadráticos médios entre os valores experimentais e os valores calculados da temperatura

Equação	Método					
	PA	GA	PR	GR	CONJ	LNG
VAN LAAR	0,452	0,772	0,455	0,812	0,430	0,696
MAR 3	0,581	0,902	0,580	0,914	0,567	0,712
MAR 4	0,359	0,697	0,382	0,727	0,360	0,681
RED-KIST	0,382	0,709	0,390	0,745	0,386	0,695
WILSON	0,449	0,780	0,451	0,787	0,462	0,683
NRTL ($\alpha=0,2$)	0,466	0,786	0,466	0,789	0,468	0,692
NRTL ($\alpha=0,3$)	0,428	0,752	0,429	0,766	0,434	0,697
NRTL ($\alpha=0,47$)	0,418	0,736	0,420	0,762	0,422	0,696
UNIQUAC	0,402	0,714	0,408	0,743	0,410	0,690
UNIFAC	1,57					
UNIFAC(NP)	1,13					

Tabela 5c

Valores médios dos desvios quadráticos médios entre os valores experimentais e os valores calculados para a pressão

Equação	Método					
	PA	GA	PR	GR	CONJ	LNG
VAN LAAR	10,3	14,4	10,5	14,9	10,7	16,2
MAR 3	13,2	15,7	13,5	16,3	13,4	16,8
MAR 4	8,40	12,5	9,01	14,2	9,06	15,2
RED-KIST	8,73	12,9	8,86	14,6	9,02 ^e	15,9
WILSON	9,86	13,2	9,89	15,2	9,92	16,0
NRTL ($\alpha=0,2$)	10,5	14,7	10,7	15,6	10,8	16,2
NRTL ($\alpha=0,3$)	9,80	14,1	9,99	14,6	9,95	15,9
NRTL ($\alpha=0,47$)	9,10	13,9	9,11	14,2	9,75	15,5
UNIQUAC	8,95	12,9	8,99	14,0	9,61	15,8
UNIFAC(F)	31,1					
UNIFAC(NP)	19,2					

A função objectivo PA (designada por alguns autores por método de pressão total) é a que, na generalidade, conduz a parâmetros binários que permitem uma melhor correlação.

A correlação em termos da pressão utilizando os parâmetros obtidos com as funções objectivo PR e CONJ é idêntica à obtida com a função PA, mas a correlação em termos da temperatura e da fracção molar do vapor é nitidamente inferior.

Os parâmetros obtidos com a função LNG originam óptimas correlações em termos da fracção molar do vapor, mas conduzem a maus resultados em termos da temperatura e sobretudo da pressão. Os resultados obtidos com a utilização das funções objectivo designadas por GA e GR não aconselham o seu uso na correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor.

3 — COMPARAÇÃO DAS EQUAÇÕES

Na Tabela 6 apresentam-se os resultados obtidos com a função PA para 52 sistemas (75-110 e 52-67) escolhidos entre os que foram utilizados por Fredenslund para a determinação dos parâmetros estruturais do método UNIFAC e na Tabela 7 os resultados para os 110 sistemas usados e que estão enumerados na Tabela 8.

A observação das Tabelas 5, 6 e 7 permite-nos concluir que, em termos globais, todas as equações estudadas correlacionam os dados de equilíbrio líquido-vapor binários com um grau de rigor semelhante, embora em sistemas em que ocorre associa-

ção ou azeotropia heterogénea os resultados sejam de baixo rigor. A equação UNIFAC não é de aconselhar nestes casos.

Nos sistemas constituídos por álcoois e hidrocarbonetos e nas misturas de álcoois verifica-se que os melhores resultados são obtidos com as equações de Margules de 4.^a ordem e de Redlich-Kister. Estas equações têm, no entanto, a desvantagem de necessitarem de parâmetros de ordem superior em sistemas multicomponentes.

O método UNIFAC dá resultados aceitáveis na fracção molar do vapor, sobretudo depois da modificação introduzida por JORGENSEN (NP) e colaboradores [9]. A previsão da temperatura e da pressão é, no entanto, má. Este método pode ser uma alternativa aceitável na definição do equilíbrio líquido-vapor quando não haja possibilidade de obtenção de dados experimentais.

A influência do parâmetro α da equação NRTL na previsão do equilíbrio líquido-vapor binário não é significativa.

NOTAÇÃO

- V — variável em relação à qual se determinou o desvio quadrático médio;
- Y — fracção molar na fase de vapor do componente 1;
- θ — temperatura (°C);
- T — temperatura (°K);
- P — pressão (mmHg);
- F — os valores utilizados para os parâmetros da equação UNIFAC propostos por FREDENSLUND *et al.* [5];
- NP — os valores utilizados para os parâmetros da equação UNIFAC são os propostos por JORGENSEN *et al.* [9].

Tabela 6
Valores médios dos desvios quadráticos médios

Equação	Y	T	P
VAN LAAR	0,0126	0,343	5,73
MAR 3	0,0133	0,368	5,99
MAR 4	0,0094	0,199	3,43
RED-KIS	0,0100	0,230	3,66
WILSON	0,0104	0,240	4,08
NRTL(.2)	0,0120	0,328	5,30
NRTL(.3)	0,0112	0,302	4,33
NRTL(.47)	0,0103	0,262	4,66
UNIQUAC	0,0086	0,232	4,23
UNIFAC (F)	0,0154	0,846	14,5
UNIFAC (NP)	0,0144	0,801	14,4

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED- KIST	WIL- SON	NRTL			UNI- QUAC	UNIFAC	
							$\alpha = 0,2$	$\alpha = 0,3$	$\alpha = 0,47$		F	NP
1	Y	0,013	0,017	0,008	0,008	0,004	0,013	0,012	0,006	0,004	0,028	0,011
	T	0,31	0,44	0,17	0,16	0,05	0,31	0,26	0,11	0,05	1,2	0,34
	P	3,5	4,9	20	2,0	0,62	3,5	3,0	1,4	0,57	16	3,9
2	Y	0,014	0,015	0,013	0,013	0,012	0,014	0,014	0,011	0,011	0,031	0,013
	T	0,10	0,10	0,10	0,10	0,12	0,10	0,09	0,12	0,12	2,1	0,68
	P	2,8	3,0	2,7	2,7	2,7	2,7	2,6	3,4	3,4	61	20
3	Y	0,019	0,022	0,010	0,020	0,014	0,019	0,018	0,015	0,014	0,038	0,018
	T	0,32	0,44	0,20	0,36	0,12	0,33	0,28	0,16	0,11	1,2	0,42
	P	5,5	7,3	3,6	6,0	2,2	5,5	4,9	2,9	2,1	23	6,9
4	Y	0,005	0,010	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006	0,005	0,005	0,007	—
	T	0,28	2,0	0,44	0,43	0,66	0,42	0,34	0,30	0,24	1,6	—
	P	3,2	11,1	5,0	5,0	6,4	4,9	4,1	3,3	2,7	15	—
5	Y	0,024	0,008	0,007	0,006	0,011	0,004	0,004	0,002	0,003	0,003	—
	T	0,20	0,46	0,19	0,40	1,1	0,26	0,23	0,17	0,20	0,34	—
	P	1,2	2,7	1,2	2,4	6,0	1,5	1,3	1,0	1,2	2,0	—
6	Y	0,024	0,050	0,033	0,033	0,023	0,029	0,025	0,024	0,019	0,078	0,024
	T	0,64	1,7	1,1	1,1	0,74	0,88	0,68	0,68	0,34	3,7	0,76
	P	19	46	30	30	21	25	20	19	9,9	98	21
7	Y	0,032	0,074	0,027	0,027	0,025	0,039	0,031	0,012	0,022	0,034	0,030
	T	0,75	2,4	0,92	0,92	0,69	1,0	0,75	0,36	0,39	1,6	0,88
	P	21	64	27	27	20	29	21	10	10	47	25
8	Y	0,048	0,085	0,045	0,045	0,046	0,056	0,051	0,041	0,045	0,069	0,050
	T	1,34	2,7	1,3	1,3	1,7	1,6	1,4	1,4	1,4	3,0	1,8
	P	37	73	36	36	49	42	38	41	39	94	55
9	Y	0,024	0,024	0,029	0,029	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	—	0,018
	T	1,57	1,57	0,71	0,71	1,52	1,51	1,51	1,51	1,51	—	1,70
	P	32,5	32,5	15,1	15,1	31,5	31,2	31,2	31,3	31,3	—	34,4
10	Y	0,022	0,040	0,041	0,036	0,029	0,022	0,016	0,026	0,016	0,060	0,025
	T	1,1	1,8	0,71	1,7	0,77	1,3	1,1	0,51	0,97	2,3	1,4
	P	33	50	19	48	20	36	30	14	27	68	36
11	Y	0,034	0,055	0,032	0,032	0,016	0,043	0,036	0,020	0,031	0,052	0,033
	T	1,36	2,1	1,1	1,1	0,84	1,7	1,4	0,54	1,1	3,0	1,3
	P	37	57	29	29	23	45	38	15	30	89	34
12	Y	0,008	0,011	0,008	0,010	0,008	0,008	0,008	0,007	0,008	0,045	0,011
	T	0,15	0,23	0,14	0,19	0,19	0,16	0,15	0,13	0,14	2,3	0,58
	P	4,3	6,9	4,0	5,5	5,6	4,5	4,2	3,9	4,1	64	17
13	Y	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,042	0,047
	T	0,20	0,16	0,15	0,19	0,28	0,19	0,20	0,23	0,24	1,7	1,0
	P	0,88	0,69	0,69	0,80	1,3	0,84	0,89	1,1	1,1	8,5	4,4
14	Y	0,044	0,044	0,043	0,044	0,044	0,044	0,044	0,044	0,044	0,048	0,040
	T	0,09	0,13	0,09	0,08	0,20	0,08	0,09	0,13	0,11	1,9	0,55
	P	1,0	1,8	1,0	1,0	2,2	1,0	1,0	1,4	1,2	23	6,5
15	Y	0,017	0,028	0,020	0,020	0,024	0,018	0,016	0,016	0,017	0,020	0,012
	T	0,51	1,1	0,50	0,53	0,21	0,68	0,58	0,33	0,37	0,50	0,72
	P	15	32	15	15	6,2	20	17	9,4	11	15	20
16	Y	0,024	0,022	0,022	0,022	0,022	0,024	0,027	0,034	0,022	0,010	—
	T	0,77	0,63	0,58	0,62	1,3	0,68	1,0	2,6	0,49	3,9	—
	P	17	14	13	14	30	15	22	64	11	88	—

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios (cont.)

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED- KIST	WIL- SON	NRTL			UNI- QUAC	UNIFAC	
							$\alpha = 0,2$	$\alpha = 0,3$	$\alpha = 0,47$		F	NP
17	Y	0,020	0,020	0,019	0,020	0,023	0,020	0,019	0,021	0,022	0,027	0,019
	T	0,57	0,58	0,55	0,56	0,69	0,54	0,52	0,60	0,49	0,78	0,59
	P	16	17	16	16	19	16	15	17	11	23	17
18	Y	0,007	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,008	0,007	0,006
	T	0,19	0,10	0,07	0,07	0,17	0,18	0,18	0,18	0,17	0,20	0,24
	P	5,8	3,0	2,1	2,1	5,1	5,2	5,2	5,2	5,1	6,0	7,3
19	Y	0,097	0,129	0,093	0,093	0,058	0,108	0,096	0,065	0,095	0,141	—
	T	3,1	4,2	2,7	2,7	1,2	3,4	2,9	1,6	2,8	6,4	—
	P	82	103	70	70	33	88	79	43	73	155	—
20	Y	0,028	0,054	0,036	0,053	0,023	0,034	0,029	0,019	0,018	0,128	0,023
	T	0,90	1,7	1,2	1,7	0,69	1,1	0,94	0,63	0,55	6,0	0,77
	P	26	48	34	47	20	31	27	19	17	215	22
21	Y	0,030	0,032	0,019	0,019	0,014	0,029	0,026	0,016	0,015	0,066	0,013
	T	0,84	0,90	0,35	0,33	0,19	0,85	0,71	0,25	0,23	3,1	0,95
	P	23	24	9,9	9,9	5,3	23,	20	7,3	6,5	94	27
22	Y	0,020	0,030	0,023	0,022	0,021	0,026	0,025	0,024	0,022	0,027	—
	T	0,16	0,40	0,27	0,27	0,14	0,27	0,25	0,23	0,17	0,92	—
	P	3,9	9,5	6,6	6,6	3,4	6,4	6,1	5,6	4,0	22	—
23	Y	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,015	0,018
	T	0,05	0,5	0,08	0,10	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,88	1,1
	P	0,45	0,38	0,62	0,75	0,45	0,41	0,42	0,42	0,44	6,8	8,1
24	Y	0,010	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003	0,003	0,006	0,004
	T	0,13	0,06	0,06	0,04	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,44	0,21
	P	4,0	1,9	1,7	1,3	1,9	2,0	1,9	1,9	1,9	14	6,3
25	Y	0,055	0,055	0,057	0,059	0,061	0,055	0,056	0,061	0,062	0,13	0,069
	T	0,63	0,63	0,60	0,62	0,77	0,62	0,60	0,79	0,76	4,2	1,5
	P	3,2	3,2	1,7	3,0	3,6	3,0	2,9	3,4	3,6	27	7,3
26	Y	0,025	0,025	0,024	0,024	0,026	0,024	0,024	0,026	0,026	0,070	0,019
	T	0,30	0,30	0,18	0,22	0,40	0,26	0,21	0,34	0,38	4,7	1,2
	P	7,7	7,7	4,7	5,8	9,6	6,7	5,4	8,4	9,2	137	28
27	Y	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	—
	T	0,03	0,03	0,04	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	—
	P	0,75	0,75	0,89	1,4	0,74	0,79	0,74	0,74	0,76	0,92	—
28	Y	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006	—
	T	0,05	0,03	0,04	0,03	0,06	0,04	0,04	0,04	0,04	0,40	—
	P	0,95	0,67	0,70	0,58	1,2	0,68	0,68	0,68	0,83	7,7	—
29	Y	0,040	0,064	0,062	0,063	0,049	0,058	0,057	0,055	0,050	0,020	0,022
	T	1,8	0,76	0,67	0,71	1,6	1,2	1,2	1,3	1,4	2,4	2,5
	P	53	22	20	21	46	34	36	38	42	70	69
30	Y	0,007	0,007	0,008	0,008	0,005	0,006	0,006	0,007	0,006	0,036	0,022
	T	0,08	0,08	0,05	0,05	0,13	0,08	0,08	0,08	0,10	2,2	1,3
	P	2,3	2,3	1,6	1,6	3,9	2,5	2,4	2,3	2,9	70	40
31	Y	0,021	0,017	0,017	0,018	0,019	0,017	0,017	0,018	0,019	0,027	0,024
	T	0,95	0,57	0,49	0,50	0,81	0,73	0,73	0,75	0,80	1,1	1,0
	P	27	16	14	14	23	20	21	21	22	32	29
32	Y	0,014	0,015	0,014	0,014	0,015	0,016	0,016	0,015	0,015	0,019	0,15
	T	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25	0,25	0,24	0,24	0,50	0,27
	P	6,7	6,7	6,6	6,6	6,7	7,1	7,1	6,7	6,7	15	7,6

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios (cont.)

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED- KIST	WIL- SON	NRTL			UNI- QUAC	UNIFAC	
							$\alpha = 0,2$	$\alpha = 0,3$	$\alpha = 0,47$		F	NP
33	Y	0,016	0,016	0,015	0,015	0,015	0,016	0,016	0,015	0,016	0,008	0,015
	T	0,23	0,24	0,19	0,19	0,21	0,23	0,23	0,22	0,22	0,76	0,35
	P	1,9	2,0	1,6	1,6	1,8	1,9	1,9	1,8	1,9	6,9	3,1
34	Y	0,008	0,008	0,008	0,009	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,013	0,017
	T	0,12	0,12	0,12	0,11	0,12	0,12	0,14	0,12	0,12	0,72	0,95
	P	3,4	3,4	3,5	3,3	3,4	3,4	4,0	3,3	3,4	21	28
35	Y	0,034	0,035	0,036	0,037	0,034	0,034	0,034	0,037	0,038	0,094	0,035
	T	0,55	0,58	0,09	0,09	0,15	0,50	0,40	0,11	0,19	3,8	0,64
	P	6,9	7,2	1,3	1,3	1,9	6,2	5,0	1,4	2,4	57	7,9
36	Y	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,015	0,018
	T	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,91	1,1
	P	0,52	0,55	0,52	0,61	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	11	13
37	Y	0,006	0,007	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,014	0,017
	T	0,07	0,09	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	1,2	1,4
	P	1,4	1,7	1,5	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,4	20	24
38	Y	0,005	0,004	0,004	0,006	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,014	0,018
	T	0,09	0,08	0,04	0,03	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,95	1,2
	P	2,2	1,9	0,9	1,0	2,2	2,1	2,1	2,1	2,2	23	29
39	Y	0,039	0,041	0,043	0,043	0,077	0,040	0,040	0,041	0,040	0,010	0,022
	T	0,90	0,85	0,71	0,70	1,8	0,90	0,92	1,1	0,96	2,1	1,7
	P	12	11	10	10	28	12	12	13	13	26	22
40	Y	0,030	0,031	0,034	0,034	0,071	0,030	0,030	0,031	0,031	0,012	0,022
	T	0,94	0,91	0,74	0,74	2,1	0,95	0,98	1,1	1,0	2,0	1,6
	P	18	17	15	15	46	18	18	20	19	35	30
41	Y	0,025	0,025	0,029	0,028	0,026	0,025	0,025	0,025	0,026	0,017	0,029
	T	1,0	0,99	0,73	0,78	1,2	1,0	1,1	1,2	1,1	2,1	1,6
	P	26	25	21	21	31	26	27	30	29	48	42
42	Y	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,005	—
	T	0,09	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,38	—
	P	2,2	0,77	0,74	0,75	0,76	0,78	0,76	0,76	1,1	9,1	—
43	Y	0,014	0,014	0,015	0,017	0,021	0,015	0,016	0,019	0,023	0,076	—
	T	0,42	0,41	0,43	0,49	0,74	0,43	0,45	0,52	0,92	5,0	—
	P	2,4	2,5	2,1	2,0	3,0	2,3	2,1	2,4	3,4	22	—
44	Y	0,017	0,018	0,019	0,019	0,020	0,016	0,016	0,015	0,023	0,076	—
	T	2,9	2,8	2,9	2,9	3,1	2,7	2,7	2,9	3,0	5,6	—
	P	82	79	81	82	87	75	76	81	86	17	—
45	Y	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,016	0,016
	T	0,06	0,06	0,02	0,02	0,04	0,06	0,06	0,05	0,05	0,50	0,21
	P	0,56	0,56	0,17	0,17	0,39	0,54	0,51	0,44	0,45	5,0	2,0
46	Y	0,009	0,009	0,008	0,008	0,008	0,009	0,009	0,009	0,009	0,021	0,020
	T	0,06	0,06	0,03	0,02	0,05	0,06	0,05	0,05	0,06	0,86	0,68
	P	0,92	0,92	0,35	0,35	0,76	0,91	0,88	0,81	0,90	15	11
47	Y	0,030	0,030	0,030	0,030	0,029	0,029	0,029	0,029	0,030	0,047	0,039
	T	0,05	0,05	0,04	0,04	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	1,5	1,1
	P	1,4	1,3	1,2	1,2	1,5	1,3	1,4	1,4	1,4	42	33
48	Y	0,029	0,029	0,029	0,030	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029	0,035	0,033
	T	0,14	0,13	0,12	0,12	0,22	0,13	0,14	0,17	0,17	1,6	0,66
	P	0,91	1,2	0,95	0,86	1,5	0,91	0,92	1,1	1,1	13	4,6

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios (cont.)

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED- KIST	WIL- SON	NRTL			UNI- QUAC	UNIFAC	
							$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,47$		F	NP
49	Y	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,012	0,012
	T	0,13	0,17	0,12	0,13	0,17	0,13	0,11	0,14	0,13	1,0	0,79
	P	0,69	0,84	0,63	0,67	0,79	0,67	0,60	0,68	0,64	4,4	3,5
50	Y	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003	0,002	0,006	—
	T	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,07	0,32	—
	P	0,54	0,54	0,52	0,52	0,54	0,78	0,54	0,54	1,4	6,4	—
51	Y	0,014	0,014	0,012	0,012	0,013	0,014	0,013	0,013	0,013	0,014	0,014
	T	0,40	0,55	0,10	0,10	0,18	0,42	0,38	0,27	0,23	0,79	0,81
	P	1,3	1,9	0,36	0,36	0,56	1,4	1,3	0,90	0,72	2,1	2,1
52	Y	0,003	0,005	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004
	T	0,22	0,40	0,15	0,15	0,04	0,26	0,23	0,14	0,09	0,55	0,61
	P	1,6	3,0	1,1	1,1	0,35	1,9	1,7	1,1	0,65	3,5	4,0
53	Y	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,005	—
	T	0,32	0,32	0,29	0,29	0,32	0,31	0,32	0,32	0,38	0,84	—
	P	3,4	3,4	2,8	2,8	3,3	3,5	3,4	3,3	4,0	5,3	—
54	Y	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	—
	T	0,24	0,24	0,19	0,19	0,23	0,24	0,24	0,24	0,23	0,64	—
	P	3,2	3,2	2,7	2,7	3,1	3,2	3,2	3,1	3,2	4,9	—
55	Y	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	—
	T	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,43	—
	P	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	6,4	—
56	Y	0,010	0,010	0,011	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,010	—
	T	0,07	0,07	0,05	0,05	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,37	—
	P	1,6	1,6	1,2	1,2	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	8,9	—
57	Y	0,002	0,002	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,006	—
	T	0,07	0,05	0,05	0,05	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,32	—
	P	0,48	0,39	0,32	0,32	0,51	0,45	0,46	0,47	0,48	2,2	—
58	Y	0,007	0,007	0,007	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,011	—
	T	0,06	0,04	0,05	0,04	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,22	—
	P	0,59	0,42	0,47	0,34	0,64	0,54	0,55	0,57	0,59	2,1	—
59	Y	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	—
	T	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,08	—
	P	0,71	0,61	0,64	0,60	0,75	0,67	0,68	0,69	0,71	1,1	—
60	Y	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	—
	T	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,15	—
	P	0,71	0,78	0,70	0,70	0,78	0,72	0,72	0,72	0,71	2,6	—
61	Y	0,005	0,005	0,006	0,006	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,011	—
	T	0,08	0,07	0,07	0,07	0,09	0,08	0,07	0,08	0,08	0,66	—
	P	1,7	1,7	1,6	1,6	1,9	1,7	1,7	1,7	1,7	15	—
62	Y	0,004	0,004	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,002	0,009	—
	T	0,12	0,12	0,11	0,11	0,14	0,12	0,12	0,12	0,18	0,62	—
	P	2,7	2,7	2,4	2,4	3,1	2,7	2,7	2,7	3,9	14	—
63	Y	0,018	0,018	0,017	0,017	0,018	0,016	0,017	0,018	0,018	0,06	—
	T	0,13	0,13	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	4,5	—
	P	3,0	3,1	2,8	2,8	3,1	3,3	3,1	3,0	3,1	13	—
64	Y	0,009	0,009	0,005	0,005	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,005	—
	T	0,27	0,27	0,21	0,21	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,55	—
	P	6,5	6,5	5,2	5,2	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	13	—

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios (cont.)

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED- KIST	WIL- SON	NRTL			UNI- QUAC	UNIFAC	
							$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,47$		F	NP
65	Y	0,007	0,007	0,008	0,008	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,002	—
	T	0,23	0,22	0,15	0,15	0,24	0,23	0,24	0,24	0,24	0,50	—
	P	5,3	5,3	3,6	3,6	5,6	5,5	5,6	5,6	5,6	12,	—
66	Y	0,012	0,012	0,012	0,012	0,009	0,011	0,011	0,009	0,011	0,015	—
	T	0,17	0,17	0,16	0,16	0,26	0,19	0,18	0,24	0,17	0,41	—
	P	3,6	3,6	3,6	3,6	5,4	4,1	3,9	4,8	3,7	8,2	—
67	Y	0,016	0,016	0,016	0,016	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,019	—
	T	0,19	0,19	0,16	0,16	0,18	0,21	0,20	0,18	0,21	0,47	—
	P	4,7	4,7	4,2	4,2	4,5	5,2	5,0	4,6	5,2	12	—
68	Y	0,045	0,050	0,044	0,044	0,040	0,046	0,045	0,041	0,043	0,027	0,023
	T	0,30	0,42	0,29	0,29	0,31	0,31	0,29	0,29	0,27	0,78	1,5
	P	1,2	1,8	1,2	1,2	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	3,5	6,7
69	Y	0,011	0,020	0,011	0,017	0,015	0,012	0,011	0,010	0,011	0,045	0,027
	T	0,30	0,61	0,27	0,27	0,54	0,29	0,25	0,28	0,27	1,8	0,81
	P	8,8	19	7,9	7,9	17	9,1	7,7	8,3	8,4	55	24
70	Y	0,038	0,038	0,036	0,036	0,036	0,038	0,038	0,036	0,036	0,041	0,038
	T	0,33	0,50	0,17	0,17	0,20	0,37	0,32	0,22	0,22	0,60	0,45
	P	2,1	3,4	1,2	1,2	1,3	2,3	2,0	1,3	1,4	4,3	3,4
71	Y	0,024	0,024	0,016	0,016	0,024	0,024	0,024	0,024	0,020	0,025	0,043
	T	0,52	0,47	0,21	0,21	0,53	0,52	0,52	0,52	0,53	0,95	2,1
	P	6,6	3,4	2,6	2,6	6,7	6,2	6,3	6,4	7,2	11	22
72	Y	0,027	0,026	0,025	0,027	0,027	0,027	0,027	0,027	0,027	0,027	0,019
	T	0,38	0,37	0,27	0,27	0,39	0,36	0,36	0,37	0,38	0,52	1,8
	P	11	10	7,6	7,6	11	10	10	10	11	15	52
73	Y	0,020	0,021	0,023	0,023	0,021	0,021	0,021	0,021	0,020	0,020	0,022
	T	0,31	0,29	0,22	0,22	0,28	0,27	0,28	0,27	0,35	0,54	0,24
	P	7,7	7,2	5,4	5,4	7,0	6,8	6,8	6,9	8,6	14,	5,9
74	Y	0,054	0,054	0,050	0,050	0,051	0,054	0,054	0,054	0,054	0,053	0,052
	T	0,58	0,59	0,55	0,55	0,76	0,58	0,58	0,58	0,58	0,64	0,79
	P	5,2	5,4	4,7	4,7	6,4	5,3	5,2	5,2	5,2	5,6	6,4
75	Y	0,035	0,035	0,004	0,004	0,008	0,032	0,026	0,029	0,007	0,026	0,024
	T	1,0	1,0	0,07	0,07	0,15	0,91	0,74	0,96	0,22	0,81	0,78
	P	25	25	1,9	1,9	3,9	23	19	24	5,6	2,1	19
76	Y	0,033	0,036	0,026	0,026	0,016	0,032	0,029	0,020	0,015	0,029	0,023
	T	0,91	0,96	0,46	0,46	0,21	0,88	0,79	0,33	0,15	1,1	0,94
	P	2,8	3,0	1,5	1,5	0,65	2,7	2,5	1,1	0,36	3,1	2,7
77	Y	0,024	0,026	0,013	0,013	0,007	0,023	0,020	0,011	0,006	0,020	0,015
	T	0,70	0,77	0,32	0,32	0,15	0,67	0,60	0,29	0,09	0,61	0,51
	P	7,0	7,6	3,3	3,3	1,6	6,7	6,0	3,0	0,92	6,2	5,0
78	Y	0,042	0,046	0,026	0,026	0,046	0,041	0,038	0,024	0,012	0,035	0,026
	T	1,0	1,1	0,58	0,58	1,2	0,99	0,92	0,58	0,27	0,83	0,66
	P	4,0	4,3	2,3	2,3	4,6	3,9	3,6	2,3	1,1	3,5	2,7
79	Y	0,028	0,031	0,012	0,012	0,012	0,027	0,025	0,017	0,011	0,029	0,023
	T	0,81	0,92	0,34	0,34	0,32	0,80	0,73	0,48	0,26	0,88	0,65
	P	11	12	4,5	4,5	4,5	10	9,6	6,3	3,7	14	10
80	Y	0,008	0,009	0,006	0,006	0,005	0,008	0,007	0,005	0,006	0,016	0,009
	T	0,56	0,65	0,21	0,21	0,26	0,55	0,51	0,34	0,33	1,2	0,77
	P	9,6	12	4,0	4,0	4,5	9,6	8,8	6,2	5,6	23	14

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios (cont.)

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED- KIST	WIL- SON	NRTL			UNI- QUAC	UNIFAC	
							$\alpha = 0,2$	$\alpha = 0,3$	$\alpha = 0,47$		F	NP
81	Y	0,032	0,032	0,035	0,035	0,033	0,031	0,031	0,032	0,031	0,021	—
	T	0,83	0,84	0,68	0,68	0,73	0,86	0,83	0,76	0,84	1,1	—
	P	21	22	18	18	19	22	21	20	22	29	—
82	Y	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,006	—
	T	0,51	0,51	0,37	0,37	0,37	0,49	0,46	0,39	0,50	3,2	—
	P	18	18	15	15	15	18	17	15	18	132	—
83	Y	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,007	—
	T	0,12	0,12	0,10	0,10	0,13	0,12	0,13	0,13	0,13	0,59	—
	P	1,1	1,1	1,0	1,0	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	6,8	—
84	Y	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,008	0,008	0,008	0,010	0,018	—
	T	0,13	0,12	0,08	0,08	0,13	0,10	0,10	0,11	0,43	1,2	—
	P	2,7	2,6	1,8	1,8	2,8	2,2	2,2	2,3	9,2	25	—
85	Y	0,011	0,011	0,011	0,011	0,007	0,009	0,009	0,034	0,009	0,001	—
	T	0,17	0,17	0,14	0,14	0,27	0,21	0,22	0,52	0,21	0,61	—
	P	3,9	3,9	3,2	3,2	6,3	4,9	5,1	12	4,8	13	—
86	Y	0,025	0,030	0,013	0,013	0,011	0,024	0,020	0,011	0,011	0,014	0,026
	T	0,63	0,80	0,30	0,29	0,17	0,61	0,51	0,21	0,17	0,34	0,79
	P	6,8	8,2	3,3	3,3	1,6	6,6	5,6	2,1	1,6	3,9	9,3
87	Y	0,018	0,020	0,009	0,009	0,010	0,017	0,015	0,010	0,011	0,014	0,021
	T	0,49	0,59	0,20	0,20	0,14	0,47	0,40	0,17	0,14	0,31	0,75
	P	11	14	4,5	4,5	2,7	11	9,2	3,7	2,8	7,5	19
88	Y	0,025	0,030	0,026	0,025	0,016	0,026	0,024	0,019	0,015	0,029	0,027
	T	0,83	0,88	0,85	0,85	0,80	0,84	0,83	0,81	0,83	1,1	1,2
	P	24	25	25	25	24	25	24	24	25	32	35
89	Y	0,022	0,024	0,018	0,017	0,015	0,021	0,020	0,019	0,016	0,028	0,026
	T	0,68	0,73	0,61	0,58	0,60	0,69	0,66	0,71	0,62	0,87	0,84
	P	14	15	12	12	12	14	13	15	13	17	17
90	Y	0,010	0,011	0,007	0,007	0,006	0,010	0,009	0,006	0,006	0,008	0,011
	T	0,49	0,49	0,07	0,07	0,09	0,46	0,39	0,11	0,11	0,30	0,55
	P	15	15	2,2	2,2	2,7	14	12	3,2	3,3	8,8	17
91	Y	0,017	0,024	0,011	0,011	0,005	0,018	0,015	0,008	0,004	0,019	0,033
	T	0,60	0,82	0,30	0,30	0,11	0,61	0,53	0,29	0,08	0,67	1,2
	P	3,0	3,9	1,6	1,6	0,58	3,0	2,7	1,5	0,41	3,6	4,7
92	Y	0,013	0,015	0,014	0,014	0,012	0,013	0,012	0,012	0,012	0,009	0,015
	T	0,15	0,21	0,14	0,14	0,24	0,13	0,13	0,17	0,25	0,52	1,1
	P	4,2	5,5	3,7	3,7	6,9	3,6	3,7	4,8	7,2	14	29
93	Y	0,006	0,006	0,003	0,003	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,010	—
	T	0,11	0,11	0,03	0,03	0,08	0,11	0,10	0,09	0,10	0,26	—
	P	1,1	1,1	0,29	0,29	0,82	1,1	1,0	0,89	0,96	2,9	—
94	Y	0,006	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,004	—
	T	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,30	—
	P	3,7	3,6	3,6	3,6	3,9	3,8	3,8	3,9	3,8	7,2	—
95	Y	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,007	0,006	0,011	—
	T	0,06	0,07	0,01	0,01	0,05	0,07	0,06	0,16	0,11	0,33	—
	P	0,83	0,92	0,20	0,20	0,80	0,85	0,85	1,8	1,2	5,0	—
96	Y	0,042	0,043	0,042	0,042	0,041	0,043	0,043	0,042	0,042	0,038	—
	T	0,27	0,27	0,27	0,27	0,65	0,26	0,26	0,27	0,27	1,2	—
	P	2,3	2,4	2,2	2,2	4,6	2,3	2,3	2,3	2,3	7,1	—

Tabela 7
Equilíbrio líquido-vapor — desvios quadráticos médios (cont.)

SIS	V	VAN LAAR	MAR 3	MAR 4	RED- KIST	WIL- SON	NRTL			UNI- QUAC	UNIFAC	
							$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,47$		F	NP
97	Y	0,009	0,013	0,005	0,004	0,004	0,009	0,007	0,002	0,004	0,024	0,008
	T	0,17	0,26	0,07	0,05	0,04	0,17	0,13	0,02	0,03	1,1	0,19
	P	0,94	1,4	0,44	0,30	0,21	0,93	0,73	0,12	0,16	6,5	1,1
98	Y	0,020	0,020	0,011	0,040	0,003	0,018	0,016	0,008	0,003	0,058	0,014
	T	0,59	0,62	0,8	1,5	0,03	0,54	0,44	0,16	0,04	2,9	0,56
	P	4,8	5,1	0,70	12	0,24	4,4	3,6	1,3	0,37	28	4,0
99	Y	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	—
	T	0,34	0,29	0,29	0,30	0,37	0,33	0,33	0,34	0,34	1,3	—
	P	5,2	4,7	4,2	4,2	5,5	5,1	5,1	5,2	5,2	19	—
100	Y	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	—
	T	0,05	0,05	0,02	0,02	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,38	—
	P	1,1	1,1	0,57	0,57	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	9,4	—
101	Y	0,002	0,002	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,005	—
	T	0,32	0,32	0,31	0,31	0,32	0,45	0,32	0,32	0,32	2,1	—
	P	9,9	9,8	8,7	8,7	10	12	9,9	10	9,9	63	—
102	Y	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,009	0,007	—
	T	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,12	0,10	—
	P	1,9	1,9	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	2,8	2,3	—
103	Y	0,008	0,009	0,010	0,010	0,009	0,009	0,009	0,008	0,009	0,011	—
	T	0,12	0,12	0,7	0,7	0,11	0,11	0,11	0,12	0,11	0,34	—
	P	2,7	2,9	1,5	1,5	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	8,0	—
104	Y	0,008	0,009	0,009	0,009	0,007	0,008	0,008	0,007	0,008	0,008	0,022
	T	0,49	0,57	0,18	0,18	0,26	0,49	0,46	0,34	0,37	0,61	1,2
	P	8,6	11	3,5	3,5	4,4	8,7	8,1	6,0	6,1	8,1	20
105	Y	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	—
	T	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,19	0,22	0,04	—
	P	0,31	0,31	0,31	0,31	0,34	0,33	0,33	0,31	0,46	0,78	—
106	Y	0,014	0,015	0,011	0,014	0,012	0,014	0,014	0,013	0,013	0,012	0,014
	T	0,50	0,55	0,33	0,51	0,31	0,49	0,46	0,35	0,27	0,33	0,85
	P	6,0	6,5	4,0	6,0	3,7	5,9	5,5	4,2	3,2	3,9	11
107	Y	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,049	0,007
	T	0,22	0,39	0,17	0,17	0,17	0,25	0,24	0,21	0,19	4,2	0,58
	P	5,3	9,6	4,2	4,2	4,1	6,3	5,9	5,1	4,6	96	15
108	Y	0,003	0,003	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,005	—
	T	0,07	0,07	0,06	0,05	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,23	—
	P	1,5	1,5	1,3	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,6	5,3	—
109	Y	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,005	0,006	0,005	0,006	0,020	—
	T	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,03	0,09	0,03	2,3	—
	P	0,63	0,60	0,60	0,60	0,63	1,2	0,66	2,1	0,61	53	—
110	Y	0,026	0,026	0,001	0,001	0,021	0,022	0,014	0,027	0,014	0,016	0,033
	T	0,78	0,79	0,11	0,11	0,80	0,66	0,42	0,85	0,53	0,57	1,3
	P	15	15	2,2	2,2	15	13	8,2	11	9,5	11	25

Tabela 8
Sistemas binários utilizados

Sistema n.º	Sistema	T ou P	Ref.
1	Etanol/Benzeno	45°C	[6]
2	Etanol/Benzeno	750 mmHg	[6]
3	Etanol/Benzeno	55°C	[6]
4	Água/Fenol	75°C	[6]
5	Água/Fenol	56,3°C	[6]
6	<i>n</i> -Butanol/Água	760 mmHg	[4]
7	Água/ <i>n</i> -Butanol	760 mmHg	[22]
8	Água/ <i>n</i> -Butanol	767 mmHg	[22]
9	Benzeno/Furfural	760 mmHg	[21]
10	Metiletil cetona/Água	760 mmHg	[22]
11	Metiletil cetona/Água	760 mmHg	[4]
12	Etanol/Água	760 mmHg	[6]
13	Etanol/Água	40°C	[6]
14	Etanol/Água	60°C	[6]
15	<i>n</i> -Propanol/Água	760 mmHg	[6]
16	Água/Anilina	745 mmHg	[6]
17	Metanol/Benzeno	760 mmHg	[6]
18	Isopropanol/ <i>n</i> -Propanol	760 mmHg	[6]
19	Acetato de Etilo/Água	760 mmHg	[6]
20	Isobutanol/Água	760 mmHg	[4]
21	Etanol/Hexano	760 mmHg	[6]
22	Clorofórmio/Tetracloro de Carbono	760 mmHg	[6]
23	Etanol/ <i>n</i> -Propanol	50°C	[6]
24	Etanol/Isopropanol	760 mmHg	[6]
25	Etanol/ <i>n</i> -Heptano	30°C	[6]
26	Etanol/ <i>n</i> -Heptano	70°C	[6]
27	Tetracloro de Carbono/Benzeno	760 mmHg	[6]
28	Tetracloro de Carbono/Ciclohexano	70°C	[6]
29	Metanol/ <i>n</i> -Propanol	760 mmHg	[6]
30	Metanol/Isopropanol	760 mmHg	[6]
31	Etanol/ <i>n</i> -Butanol	760 mmHg	[6] a)
32	Etanol/ <i>n</i> -Butanol	760 mmHg	[6] a)
33	Etanol/Acetato de Etilo	40°C	[6]
34	Etanol/Acetato de Etilo	760 mmHg	[6]
35	Etanol/ <i>n</i> -Heptano	50°C	[6]
36	Etanol/ <i>n</i> -Propanol	60°C	[6]
37	Etanol/ <i>n</i> -Propanol	70°C	[6]
38	Etanol/ <i>n</i> -Propanol	80°C	[6]
39	Etanol/Tolueno	60°C	[6]
40	Etanol/Tolueno	70°C	[6]
41	Etanol/Tolueno	80°C	[6]
42	<i>n</i> -Hexano/ <i>i</i> -Hexeno	760 mmHg	[20]
43	Acetona/Água	25°C	[6]
44	Acetona/Água	760 mmHg	[6]
45	Acetona/Etanol	32°C	[6]
46	Acetona/Etanol	48°C	[6]
47	Acetona/Etanol	760 mmHg	[6]
48	Etanol/Água	50°C	[6]
49	Benzeno/Isopropanol	25°C	[6]
50	Metilciclohexano/Tolueno	100,02°C	[6]
51	Benzeno/ <i>n</i> -Butanol	25°C	[6]
52	Benzeno/ <i>n</i> -Butanol	45°C	[6]
53	Pentano-Tolueno	20°C	[11]
54	Pentano/Tolueno	30°C	[11]
55	Pentano/Tolueno	40°C	[11]
56	Hexano/Benzeno	760 mmHg	[11]

Tabela 8
Sistemas binários utilizados (cont.)

Sistema n.º	Sistema	T ou P	Ref.
57	Hexano/Benzeno	37°C	[11]
58	Hexano/Benzeno	40°C	[11]
59	Hexano/Benzeno	50°C	[11]
60	Hexano/Benzeno	60°C	[11]
61	Heptano/Tolueno	760 mmHg	[6]
62	Heptano/Tolueno	760 mmHg	[6]
63	Água/Ácido Acético	760 mmHg	[6]
64	Acetona/Clorofórmio	760 mmHg	[6]
65	Acetona/Clorofórmio	738 mmHg	[6]
66	Acetona/Hexano	45°C	[6]
67	Acetato de metilo/Ciclohexano	760 mmHg	[6]
68	<i>n</i> -Propanol/Água	40°C	[6]
69	Isopropanol/Água	760 mmHg	[6]
70	Benzeno/ <i>n</i> -Propanol	40°C	[6]
71	Metanol/Água	49,76°C	[6]
72	Metanol/Água	760 mmHg	[6]
73	Acetona/ <i>n</i> -Butanol	746 mmHg	[6]
74	Acetona/Isopropanol	25°C	[6]
75	Metanol/Hexano	45°C	[6]
76	<i>n</i> -Propanol/ <i>n</i> -Heptano	30°C	[23]
77	<i>n</i> -Propanol/ <i>n</i> -Heptano	60°C	[23]
78	Isopropanol/ <i>n</i> -Heptano	30°C	[23]
79	Isopropanol/ <i>n</i> -Heptano	60°C	[23]
80	<i>n</i> -Hexano/2-Butano	60°C	[7]
81	Pentanol/Acetona	760 mmHg	[6]
82	Ciclohexano/Anilina	119,3°C	[6]
83	Hexano/Clorobenzeno	65°C	[6]
84	Hexano/Clorobenzeno	759,8 mmHg	[6]
85	Benzeno/Tolueno	760 mmHg	[6]
86	Metanol/Benzeno	35°C	[6]
87	Metanol/Benzeno	55°C	[6]
88	Ciclohexano/Isopropanol	760 mmHg	[6]
89	Ciclohexano/Isopropanol	500 mmHg	[6]
90	Metanol/Tolueno	760 mmHg	[6]
91	Etanol/Tolueno	35°C	[6]
92	Clorofórmio/Metanol	760 mmHg	[6]
93	Acetonitrilo/Benzeno	45°C	[6]
94	Clorofórmio/Acetato Etilo	760 mmHg	[6]
95	Acetona/Benzeno	45°C	[6]
96	Pentano/Benzeno	16°C	[3]
97	Etanol/Benzeno	25°C	[19]
98	Etanol/Hexano	25°C	[19]
99	Benzeno/Fenol	70°C	[6]
100	Acetato Etilo/Benzeno	760 mmHg	[6]
101	Benzeno/Anilina	119,3°C	[6]
102	Benzeno/Clorofórmio	760 mmHg	[6]
103	Benzeno/Clorofórmio	760 mmHg	[6]
104	1-Hexeno/2-Butanol	60°C	[7]
105	1-Hexeno/ <i>n</i> -Hexano	60°C	[7]
106	Decano/1-Butanol	100°C	[10]
107	Benzeno/1-Butanol	760 mmHg	[13]
108	Tetracloroeto de carbono/Ciclohexano	760 mmHg	[18]
109	Tetracloroeto de Carbono/1-Hexeno	760 mmHg	[18]
110	Metanol/Ciclohexano	45°C	[12]

Observações: (a) Valores compilados por HÁLA *et al.* [6], correspondentes às referências [26] e [27], respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.S. ABRAMS, J.M. PRAUSNITZ, *J. AICHE*, **21**, 116 (1975).
- [2] G.S.G. BEVERIDGE, R.S. SCHECHTER, «Optimization: Theory and Practice», McGraw-Hill, New York (1970).
- [3] W.W. BOWDEN, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 296 (1966).
- [4] S.R.M. ELLIS, R.D. GARBETT, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 385 (1960).
- [5] A. FREDENSLUND, *et al.*, «Vapour-Liquid Equilibria using UNIFAC», Elsevier, Amsterdam (1977).
- [6] E. HALA, *et al.*, «Vapour-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures», Pergamon Press, London (1967).
- [7] D.O. HANSON, M. VAN WINKLE, *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 319 (1967).
- [8] D.M. HIMMELBLAU, «Applied nonlinear Programming», McGraw-Hill, New York (1972).
- [9] S.S. JORGENSEN, *et al.*, *Ind. Eng. Proc. Des. Dev.*, **18**, 714 (1979).
- [10] L.L. LEE, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 497 (1967).
- [11] I.P.C. LI, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 492 (1972).
- [12] S. MADHAVAN, *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 465 (1966).
- [13] R.S. MANN, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 502 (1963).
- [14] K. NAGAHAMA, *et al.*, *J. Chem. Eng. Japan*, **4**, 1 (1971).
- [15] J.M. PRAUSNITZ, «Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria», Prentice-Hall Inc., London (1969).
- [16] R.C. REID, *et al.*, «The Properties of Gases and Liquids», 3rd ed., McGraw-Hill, New York (1975).
- [17] H. RENON, *et al.*, «Calcul sur Ordinateur des Equilibres liquide-Vapeur et Liquide-Liquide», Ed. Technip., Paris (1971).
- [18] A.J. RODGER, *J. Chem. Eng. Data*, **14**, 362 (1969).
- [19] V.C. SMITH, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 391 (1970).
- [20] Y.S. SURYANARA, J. VAN WINKLE, *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 7 (1966).
- [21] T. THORNTON, *J. App. Chem.*, **1**(1), 61 (1951).
- [22] J. TIMMERMAN, «Physico-Chemical Constants of Binary Systems», Interscience, New York (1960).
- [23] H.C. VAN NESS, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 217 (1967).
- [24] L.A. VERHOYE, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1903 (1970).
- [25] D.J. WILDE, C.S. BEIGHTLER, «Foundations of Optimization», Prentice-Hall Inc., N.J. (1967).
- [26] S. BRUNJES, M.J.P. BOGART, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 255 (1943).
- [27] L.R. HELLWIG, M. VAN WINKLE, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 624 (1953).

ABSTRACT

Vapour-liquid equilibria: correlation of binary data

Results are presented for the correlation of 110 binary systems vapour-liquid data using the Nelder-Mead and Davidon-Fletcher-Powell optimization methods, six objective functions and eight activity coefficients-composition equations based on semi-empirical models.