Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Sônia Maria Alves Bueno e aprovada pela Comissão Julgadora em 24.08.90.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS TERNÁRIAS ÁGUA-ETANOL-SOLVENTE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS UNICAMP -FACULDADE DE ENGENHARIA QUIMICA

EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO DE MISTURAS TERNARIAS AGUA-ETANOL-SOLVENTE

Autora: SONIA MARIA ALVES BUENO

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de "Mestre em Engenharia Química".

Aprovada, por,:

Orientador: Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Avila

A HMeirelles Dr. Jantônio J.A. Meirelles Prof. Dr. Elias B. Tambourgi

Prof.

Campinas - SP - Brasil

24 de agosto de 1990

Sugar State	U.	N	ļ	c	A	M	p	APS CONTRACTOR OF CONTRACTOR
-	SIBLIO	TE	C	A	ŧ	e,	MT)	TAL
			211	100 CE	Rep-1			

AGRADECI MENTOS

Ao professor Dr. Saul Gonçalves d'Ávila, pela orientação, incentivo, confiança depositada e sobretudo pela sua amizade, tornando possível a realização deste trabalho.

A minha amiga, Maria Helena Caño de Andrade, membro da equipe do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, pelas valiosas discussões e sugestões.

Ao técnico do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, Homero Steckelberg, por partilhar os seus conhecimentos na área de análise cromatográfica.

A Ana Lúcia Ferreira de Morais pelos excelentes desenhos da célula de equilíbrio líquido-líquido.

À FINEP e ao CNPq, pelo auxílio financeiro à realização deste trabalho.

Aos colegas da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, pelo apoio.

Aos meus pais, João Batista e Ruth, pela oportunidade de estudo e estímulo.

E um agradecimento muito especial ao meu esposo, Luiz, meu grande amigo e companheiro, que esteve verdadeiramente presente em todos os momentos, me incentivando e apoiando.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

i

1 NDI CE

RESUMOvii
ABSTRACTviii
NOMENCLATURAix
CAPITULO I - INTRODUÇÃO1
CAPITULO II - PROCESSOS DE DESIDRATAÇÃO DO ETANOL
II.1 - Introdução4
II.2 - Processos de Desidratação do Etanol6
II.2.1 - Desidratação por Meio de Agente Sólido6
II.2.2 - Desidratação por Meio de Agente Líquido
II.2.2.1 - Destilação Azeotrópica8
II.2.2.2 - Destilação Extrativa13
II.2.2.3 - Extração Líquido-líquido16
II.3 - Desidratação por Meio de Agente Supercrítico
e Outros Processos18
CAPITULO III - SELEÇÃO DE SOLVENTES ALTERNATIVOS20
III.1 - Azeotropia20
III.2 - Volatilidade Relativa e Azeotropia
III.3 - Volatilidade Relativa na Presença
de Solvente: Seletividade
III.4 - Critérios para a Seleção de Solventes
III.4.1 - Definição de Solvente29
III.4.2 - Requisitos Básicos do Solvente
III.4.3 - Critérios Qualitativos

ii

.

III.4.3.1 - Aplicação do Primeiro ao Quinto Critério33
III.4.3.2 - Aplicação do Sexto Critério - Desvios da
Lei de Raoult: Critério de Ewell et alii ⁽¹⁹⁾ 34
III.4.3.3 - Critério de Yeh e Berg e Aplicação
do Sétimo Critério Qualitativo
III.4.3.4 - Temperatura do Azeótropo
III.4.4 - Critérios Quantitativos
III.4.4.1 - Seletividade
III.4.4.1.1 - Cálculo da Seletividade pelo Método de
Contribuição de Grupos UNIFAC
III.4.4.2 - Capacidade de Remoção de Água
III.4.4.3 - Preço do Solvente
III.5 - Análise Final da Seleção de Solventes
III.5.1 - Toxidez
III.6 - Conclusão a respeito da Seleção de Solventes59
CAPÍTULO IV - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO61
IV.1 - Introdução
IV.2 - Sistemas Líquidos Binários e Ternários
IV.2.1 - Sistemas Binários
IV.2.2 - Sistemas Ternários65
IV.3 - Teoria
IV.4 - Correlações para o Coeficiente de Atividade da
Fase Líquida73
IV.4.1 - Modelo NRTL
IV.4.2 - Modelo UNIQUAC
IV 4 3 - Modelo de T-K-W

iii

IV.4.4 - Modelo CHA-PRAUSNITZ85
IV.5 - Ajuste de Parâmetros dos Modelos do
Coeficiente de Atividade da Fase Líquida92
IV.5.1 - Funções Objetivas94
IV.5.2 - Métodos Numéricos para o Ajuste dos
Parâmetros dos Modelos Adotados
IV.6 - Curva Binodal Calculada a partir de
Parâmetros Ajustados103
CAPÍTULO V - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E CORRELAÇÃO DOS DADOS
DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DOS SISTEMAS
ÁGUA-ETANOL-HEXANO E ÁGUA-ETANOL-CI CLOHEXANO106
V.1 - Introdução
V.2 - Métodos Experimentais para a Determinação do
Equilíbrio Líquido-Líquido106
V.2.1 - Método da Titulação107
V.2.2 - Método da Análise107
V.3 - Revisão Bibliográfica108
V.4 - Descrição da Aparelhagem113
V.4.1 - Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido113
V.4.2 - Aparelhagem Auxiliar118
V.4.2.1 - Banho Termostático
V.4.2.2 - Agitador Magnético118
V.4.2.3 - Cromatógrafo à Gás119
V.4.2.5 - Coleta de Amostra119
V.5 - Procedimento Experimental
V.6 - Teste da Aparelhagem121

iv

V.6.1 - Teste da Aparelhagem Utilizando o Sistema
Água-Etanol-Hexano (A-E-H)
V.7 - Determinação Experimental do Equilíbrio Líquido-Líquido
dos Sistemas Agua-Etanol-Hexano (A-E-H)
e Água-Etanol-Ciclohexano (A-E-C)
V.8 - Correlação dos Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido139
V.8.1 - Introdução139
V.8.2 - Ajuste dos Parâmetros dos Pares Parcialmente
Miscíveis142
V.8.2.1 - Discussão dos Resultados do Ajuste de Dois
Parâmetros147
V.8.3 - Ajuste de Seis Parâmetros dos Modelos NRTL, UNIQUAC e
T-K-W e dos Parâmetros do Modelo CHA-PRAUSNITZ150
V.8.3.1 - Ajuste de Seis Parâmetros150
V.8.3.2 - Ajuste dos Parâmetros do Modelo CHA-PRAUSNITZ160
V.8.3.3 - Discussão dos Resultados dos Ajustes e Comparação
entre os Modelos168
CAPÍTULO VI - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS
VI.1 - Análise do Comportamento dos Sistemas A-E-H e A-E-C
quanto ao Equilíbrio Líquido-Líquido
VI.2 - Análise das Características e da Viabilidade do
Emprego dos Solventes

v

VI.2.1 - Introdução185
VI.2.2 - Arraste de Água e Etanol no Produto de Topo186
VI.2.3 - Recuperação do Solvente - Decantador
VI.2.3.1 - Análise da Fase Rica em Solvente - Retorno à
Coluna Desidratadora
VI.2.3.2 - Análise da Fase Rica em Água - Recuperação do
Solvente e do Etanol
VI.2.4 - Reposição do Solvente - Preço
VI.2.5 - Toxidez
VI.2.6 - Análise Final
VI.3 - Conclusões e Sugestões
BIBLIOGRAFIA
APÉNDICE A - TABELA DE SOLVENTES
APÊNDICE B - PROPRIEDADES DOS COMPONENTES PUROS
APÊNDICE C - DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROGRAMA DE AJUSTE: MÉTODO
DA MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA
APÊNDICE D - CONDIÇÕES CROMATOGRĂFICAS
APÊNDICE E - DESVIOS MĂXIMO TOLERADO PELA ANÁLISE
CROMATOGRAFICA230
APÊNDICE F - PONTOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA A-E-H EXTRAÍDOS
DA LITERATURA
APÊNDICE G - PONTOS DE ELV INTERPOLADOS PELO MÉTODO SPLINE
ESTENDI DO
APÊNDICE H - DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA ÁGUA-ETANOL-BENZENO
ă TEMPERATURA DE 45°C234

- .

vi

RESUMO

Este trabalho é uma contribuição ao estudo de novos processos de destilação azeotrópica do etanol, discutindo-se os seguintes aspectos: (1) seleção de solventes alternativos ao benzeno para a destilação azeotrópica do etanol; (2) determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários água-etanol-ciclohexano água-etanol-hexano, 8 à pressão atmosférica e temperaturas iguais ou mais altas que 25°C; (3) predição e interpolação dos dados de equilíbrio líquido-líquido usando quatro modelos de coeficiente de atividade da fase líquida (NRTL, UNIQUAC, TSUBOKA-KATAYAMA-WILSON e CHA-PRAUSNITZ); (4) análise da viabilidade da utilização dos solventes selecionados na destilação azeotrópica do etanol.

vii

ABSTRACT

This work is a contribuition to the study of new processes of azeotropic distillation of ethanol, discussing the following aspects: (1) selection of alternative solvents for azeotropic distillation of ethanol as substitute of benzene; (2) experimental determination of liquid-liquid equilibrium ternary systems water-ethanol-cyclohexane data of and water-ethanol-hexane, at atmosferic pressure and temperatures equal to or higher than 25°C; (3) prediction and intepolation of the liquid-liquid ternary data using four liquid-phase activity coefficient models CNRTL, UNIQUAC. TSUBOKA-KATAYAMA-WILSON and CHA-PRAUSNITZ);(4) analysis of the possible use of the selected solvents in the azeotropic distillation of ethanol.

NOMENCLATURA

a - parâmetro de interação de grupo				
A - parámetro dos modelos NRTL, UNIQUAC e T-K-W				
C - parâmetro do modelo CHA-PRAUSNITZ				
CP - fator de correção de Poyting				
f - fugaciade				
G - energia livre de Gibbs				
H - entalpia				
K - constante de equilíbrio				
M - número de linhas de amarração				
N - número de componentes do sistema				
np - número de parâmetros				
P - pressão				
q - parâmetro de área do componente puro do modelo UNIQUAC				
Q - termo penalidade				
R - constante dos gases				
r - parâmetro de volume do componente puro do modelo UNIQUAC				
S - função objetiva				
Sel - seletividade				
T - temperatura				
v - volatilidade				
V - volume				
x - fração molar da fase líquida				
parâmetro do modelo CHA-PRAUSNITZ				
X - percentagem molar da fase líquida				
y - fração molar da fase vapor				

Z - número de coordenação

ix

LETRAS GREGAS

a - parâmetro do modelo CHA-PRAUSNITZ
parâmetro do modelo NRTL

х

- β parámetro do modelo CHA-PRAUSNITZ
- δ parâmetro de solubilidade
- Δ propriedade de mistura diferença
- ϕ coeficiente de fugacidade

fração de volume do componente i

- γ coeficiente de atividade
- λ parâmetro dos modelos T-K-W e CHA-PRAUSNITZ
- π fases
- ρ razão entre os volumes molares
- σ variança estimada
- $\sigma_{\rm m}$ desvio percentual
- τ parâmetro
- θ fração de área do componente i
- ξ fração do volume local do modelo T-K-W

SUBSCRI TOS

a - água

b - ebulição

d - dispersão

E - etanol

H - pontes de hidrogênio

- hexano

i, j, i, 2, 3 = componente i, j... da mistura

M = número de linhas de amarração

m,n = grupos UNIFAC

N = número de componentes

n = número de moles

p = polaridade

= percentual

 $\mathbf{R} = \mathbf{relativa}$

s = presença de solvente

i = total de coesão

 $\tau = temperatura$

= propriedade molar (p. ex., \underline{V} = volume molar)

xi

SUPERSCRI TOS

c = calculado

- c = contribuição
- e = experimental
- E = excesso
- I = fase I
- m = fase II
- L = líquido

o = estado padrão

```
ref = referência
```

```
\mathbf{R} = \mathbf{residual}
```

s = presença de solvente

sat = saturação

```
v = vapor
```

- = propriedade parcial molar (Cp. ex., \overline{G} = energia livre de Gibbs parcial molar) ∞ = infinita diluição

 $^{-}$ = mistura

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

А indústria sucro-alcooleira indústria a e alcoolquímica são as maiores interessadas no etanol absoluto. O etanol absoluto é obtido a partir do etanol retificado, de composição azeotrópica de 96 % de etanol e 4 % de água em peso, à pressão de 1 atm⁽³⁴⁾, recorrendo-se a processos especiais de desidratação, a maioria envolvendo "agentes de separação". A indústria de álcool de cana fornece hoje etanol absoluto para a mistura com gasolina, servindo o álcool como anti-detonante. Na indústria alcoolquímica, o etanol absoluto é a matéria prima para a obtenção de vários produtos através de reações químicas, podendo-se citar alguns deles: eteno, acetaldeído, ácido acético, etc. O crescimento da utilização do etanol desidratado nas últimas décadas, seja para mistura com gasolina, seja como matéria-prima, levou estudiosos a procurarem processos mais eficientes e menos dispendiosos para a sua desidratação.

As destilarias brasileiras, na sua maioria, desidratam o etanol via destilação azeotrópica, utilizando o benzeno como agente arrastador, o qual forma um azeótropo ternário de mínimo com a mistura etanol-água. Contudo, o benzeno é um composto orgânico muito tóxico (cancerígeno), devendo ser manipulado com rígidas normas de segurança, sendo desejável dispor-se de processos viáveis alternativos. O desenvolvimento de novos processos depende, no entanto, da disponibilidade de dados termodinâmicos de boa qualidade que possam ser usados nas simulações e avaliações comparativas, principalmente dados de equilíbrio líquido-vapor e de equilíbrio líquido-líquido.

Como contribuição ao estudo de novos processos, neste trabalho, procurou-se identificar solventes alternativos para a destilação azeotrópica do etanol, que fossem fabricados no Brasil e que tivessem comportamento físico-químico semelhante ao benzeno, mas que não apresentassem toxidez e, numa avaliação preliminar, fossem mais baratos. Restringiu-se a seleção de solventes aos que apresentassem propriedades semelhantes às do benzeno com o objetivo de que os mesmos pudessem ser utilizados no processo de destilação azeotrópica sem que houvesse a necessidade de alterar equi pamentos das destilarias brasileiras os já existentes.

A primeira etapa do trabalho é dedicada à seleção de solventes alternativos, utilizando técnicas existentes na literatura, respeitando os critérios descritos acima.

Uma selecionados Vez. os solventes hexano ciclohexano, a etapa seguinte foi dedicada à realização de um levantamento, em literatura, dos dados de equilíbrio líquido-vapor e de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas binários e ternários formados do solvente com os componentes etanol e água. Da pesquisa bibliográfica, verificou-se а necessidade da determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários água-etanol-solvente e o tratamento destes dados, visto que os

2.

mesmos não são disponíveis na literatura.

Neste trabalho, duas contribuições ao equilíbrio líquido-líquido são apresentadas. A primeira refere-se 2 determinação experimental de dados isotérmicos de equilibrio líquido-líquido de dois sistemas: água-etanol-ciclohexano, às temperatura de 25°C, 35°C e 50°C e água-etanol-hexano, às temperatura de 25°C, 35°C e 45°C. A segunda contribuição refere-se a correlação destes dados através de ajustes de parâmetros de interação binária dos modelos usuais que representem o coeficiente de atividade da fase líquida, NRTL, UNIQUAC e de modelos não frequentemente TSUBOKA-KATAYAMA-WILSON utilizados, e CHA-PRAUSNI TZ.

Por fim, é realizada uma análise do comportamento dos sistemas ternários água-etanol-ciclohexano e água-etanol-hexano quanto ao equilíbrio líquido-líquido, bem como da viabilidade da utilização destes solventes na destilação azeotrópica do etanol.

CAPITULO II

PROCESSOS DE DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

II.1 - Introdução

Sabe-se, já do século passado, que ao se reduzir a pressão da coluna de destilação, há uma variação na composição do azeótropo binário. Num trabalho realizado por Merriman⁽⁴⁷⁾, estudou-se a variação da composição do azeótropo etanol-água com a diminuição da pressão e esses resultados estão apresentados na Tabela II.1.

TABELA II.1

VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO AZEOTROPO COM A DIMINUIÇÃO DA PRESSÃO⁽⁴⁷⁾

P CmmHg)	% peso de água no azeótropo	Temp. da mistura azeotrópica (°C)
760.0	4.4	78.15
404.6	3.75	63.04
198.4	2.7	47.63
129.7	1.3	39.20
94.9	0.5	33.35
70.0	0.0	

Pode-se constatar da Tabela II.1 que não existe azeótropo na pressão abaixo de 70.0 mmHg. Com a operação a vácuo, evita-se, pois, a formação da mistura azeotrópica binária etanol-água que impede a obtenção do etanol absoluto. Porém, a técnica de separação da água do álcool, a fim de se obter etanol absoluto, pelo procedimento de abaixamento da pressão, não tem sido utilizada pelas indústrias devido a sua inviabilidade econômica. Esta inviabilidade econômica está aliada a necessidade uma alta taxa de refluxo^(8,18), numerosos pratos na coluna de de destilação⁽⁸⁾ e o diâmetro e o consumo de vapor da torre se tornam excessivos⁽⁸⁾, requerendo uma energía estimada de 2.46.10⁷ Kcal/m³ de etanol⁽¹⁸⁾, a qual é mais alta que para a destilação convencional, 1.45.10 6 Kcal/m 3 de etanol⁽¹⁸⁾. Além disso, existe a dificuldade de operação da condensação no ambiente à vácuo, exigindo-se, para tanto, baixas temperaturas (63).

Assim, outros processos tém sido propostos ao longo dos anos para desidratar economicamente o etanol, sendo, no entanto, restrito o número deles que foram aproveitados. Esses processos são, na sua grande maioria, antigos e são apresentados por Keyes⁽³⁶⁾ e Rasovsky⁽⁶³⁾. Alguns processos mais modernos são descritos sucintamente por Eakin et alii⁽¹⁸⁾.

Pode-se dividir os processos utilizados na desidratação do etanol de acordo com o tipo de agente de desidratação utilizado em:

A) desidratação por meio de agente sólido

B) desidratação por meio de agente líquido
Cdestilação azeotrópica, extrativa e extração líquido-líquido)

C) desidratação por meio de agente supercrítico (destilação na presença de gás carbónico supercrítico)

Outros processos físicos têm sido também considerados, não envolvendo adição de agente de separação na destilação, como por exemplo, osmose reversa e uso de peneira molecular.

II.2 - Processos de Desidratação de Etanol

II.2.1 - Desidratação por meio de Agente Sólido

O primeiro processo de desidratação utilizando-se sólido era descontínuo, sendo empregado a cal (CaO) como agente. Este processo baseia-se no poder de absorção da água contida no etanol pela cal. Pode-se citar, neste caso, os processos Merck⁽⁶³⁾, Loriette⁽⁶³⁾ e Barbet⁽⁶³⁾. Estes processos, no entanto, apresentaram muitos inconvenientes, tais como o consumo elevado da cal e a impossibilidade da sua recuperação, perdas de etanol elevadas, necessidade de mistura mecânica e de filtração devido às substâncias sólidas da cal.

Um processo contínuo utilizando agora, não mais cal, mas gesso, foi primeiramente utilizado pela

Farbenindustrie⁽⁶³⁾. O gesso fornece uma vantagem em relação à cal: absorve rapidamente a água.

Um processo para a obtenção de etanol absoluto, utilizado por muitas plantas industriais, entre os anos de 1930 e 1950, foi o processo empregando mistura de sais de acetato como agente de separação. Segundo Furter⁽²⁴⁾, este processo permite obter etanol absoluto com uma percentagem de pureza igual a 99.8% e quando comparado a processos que utilizam solventes líquidos, tem a vantagem de apresentar um custo mais baixo de energia. Modernamente, tem-se elevado o número de pesquisas utilizando-se um sal como agente extrativo. Uma discussão sobre o efeito salino em processos de destilação, com enfâse na mistura etanol-água é apresentado por Zemp⁽⁹¹⁾.

No Brasil, é pequeno o interesse, no momento, em desidratar o etanol adicionando-se um sal, devido à exigência de alteração dos equipamentos que as destilarias deverão sofrer. Como se sabe, no país, são utilizados agentes líquidos de separação, que são discutidos a seguir.

II.2.2 - Desidratação por meio de Agente Líquido

Dentre os processos de desidratação da mistura etanol-água utilizando agentes líquidos, pode-se citar a destilação azeotrópica, a destilação extrativa e a extração líquido-líquido.

II.2.2.1 - Destilação Azeotrópica

A destilação azeotrópica é um processo largamente utilizado para se separar componentes que possuam pontos de ebulição próximos ou formam um azeótropo entre si, visto que, para estes casos, a destilação fracionada convencional seria impraticável.

Define-se destilação azeotrópica^(58,87) aos processos em que um componente de volatilidade próxima ao dos componentes chaves é adicionado à coluna de destilação. Esse componente adicionado, chamado de solvente, ou componente de arraste, ou arrastador, forma um azeótropo com um ou mais componentes do sistema a ser separado. Este azeótropo é geralmente obtido no produto de topo, podendo em alguns casos ser removido no produto de fundo.

O primeiro processo desenvolvido e patenteado para a desidratação do etanol via a adição de um terceiro líquido, foi o desenvolvido no início do século, datando de 1903, o de Young^(36,63) no qual utiliza o benzeno como o agente de arraste. Em princípio, qualquer hidrocarboneto de propriedades similares ao benzeno poderia ter sido utilizado. No entanto, o benzeno foi adotado naquela época por ser um dos poucos hidrocarbonetos quimicamente puro⁽²⁶⁾. O benzeno forma um azeótropo ternário de mínimo com a mistura etanol-água a uma temperatura de 64.86°C⁽³⁴⁾, tendo este azeótropo uma composição de: 74.1 % de benzeno, 18.5 % de etanol e 7.4 % de água, em peso⁽³⁴⁾. O processo original desenvolvido por Young era descontínuo, e, portanto, apresentava

baixo rendimento. Isto fez com que outros pesquisadores estudassem processos ou agentes de arraste alternativos de forma que o rendimento se apresentasse satisfatório.

Modificações no processo de Young, a fim de torná-lo continuo foram propostos por Kubierschky^(36,63), Steffens^(36,63), Ricard-Allenet^(36,63) e Keyes^(36,63).

Uma outra modificação no processo de Young que é utilizado até hoje é o da primeira técnica DDS - Usines de Melle, que consiste basicamente em se introduzir álcool a 93-95% em peso na coluna desidratadora, sendo alimentado em bandejas superiores, o solvente benzeno. O azeótropo ternário é obtido como produto de topo e o etanol absoluto, no produto de fundo. Os vapores do azeótropo ternário heterogêneo, obtidos no produto de topo são condensados e introduzidos num decantador, onde as duas fases líquidas se separam. A fase leve é rica em benzeno com composição em peso de⁽⁶³⁾: água 1.5%, etanol 10.5% e benzeno 88.0% e a pesada, rica em água, com composição de⁽⁶³⁾: água 34.5 %, etanol 55.0% e benzeno 10.5%.

A fase leve, por apresentar grande percentagem de benzeno, retorna à coluna desidratadora como reciclo. A fase aquosa, é enviada à uma coluna de destilação, industrialmente chamada de debenzolagem, onde o benzeno e o etanol são recuperados e reciclados à coluna desidratadora. Na coluna de recuperação, o produto de topo é constituído de uma mistura ternária águaetanol-benzeno. O produto de fundo é basicamente água, com uma pequena percentagem de etanol. Um esquema deste processo é apresentado na Figura II.1.





As destilarias brasileiras, na sua maioria, desidratam o etanol via destilação azeotrópica, empregando o benzeno como agente arrastador. O processo que utiliza benzeno, é baseado na primeira técnica DDS. O azeótropo ternário sai da coluna desidratadora, e vai para o decantador, onde, até há poucos anos, este operava à frio (temperatura de aproximadamente 25°C). Porém, a maioria processos recentes adotados no Brasil já funcionam com o decantador a quente. Na decantação à quente, o decantador é acoplado ao último conjunto de pratos da coluna desidratadora, permitindo a decantação numa temperatura muito próxima destes. A vantagem em se decantar a quente reside no fato de não se resfriar a mistura azeotrópica que sai no produto de topo (temperatura aproximada de 64.85°C), economizando, assim, energía.

Outros agentes arrastadores foram estudados para desidratar o etanol via destilação azeotrópica, sendo eles o tetracloreto de carbono^(36,71), tricloroetileno (darwinol)^(36,63,71), ciclohexano⁽⁷¹⁾, cloreto de butila^(36,71), acetato de etila^(36,71), n-hexano⁽⁷¹⁾, éter dietilico⁽⁷¹⁾, tolueno⁽²⁴⁾, pentano^(9,10), nitrato de isopropila⁽³¹⁾.

Os processos de desidratação empregando tricloroetileno e tetracloreto de carbono são análogos ao do benzeno, porém no decantador, as fases são invertidas, pois o tricloroetileno e o tetracloreto de carbono são mais densos do que a água. Na atualidade não se usa mais o processo empregando tricloroetileno, visto que o este exige um cuidado muito grande em relação à acidez que aparece no etanol absoluto após algum tempo

de trabalho da coluna. Outro inconveniente é que o tricloroetileno não pode permanecer nos equipamentos de desidratação do etanol por muito tempo⁽¹⁴⁾.

O éter dietílico tem sido utilizado também como agente arrastador na destilação azeotrópica⁽⁷¹⁾. Porém, na adição deste solvente não se forma uma mistura azeotrópica ternária e sim uma mistura binária éter-água, a qual é livre de álcool, sendo obtido este azeótropo binário no produto de topo; e por sua vez, o etanol absoluto, no produto de fundo. Porém, para se garantir a passagem de toda a água para o produto de topo, deve-se operar a coluna acima da pressão atmosférica.

Mais recentemente, em 1972, Black et alii⁽¹⁰⁾ utilizam pentano como agente arrastador, tendo sido confirmado, ser superior o seu desempenho em relação ao benzeno e ao éter dietílico⁽⁸⁻¹⁰⁾.

Härtel⁽³¹⁾ sugere o nitrato de isopropila como agente arrastador na destilação azeotrópica do etanol. Segundo Härtel é melhor o desempenho deste agente quando comparado aos processos utilizando outros agentes arrastadores, como: pentano, benzeno, éter dietílico (destilação azeotrópica) e gasolina, etileno glicol e solvenon 153 (destilação extrativa). Porém, Härtel realizou seus estudos em plantas em escala piloto, enquanto que os outros pesquisadores utilizaram plantas em grande escala, dificultando um pouco na sua comparação.

Sobre os processos envolvendo outros agentes arrastadores que não o benzeno, não se têm muitas informações técnicas, havendo comprovada escassez de experiência industrial.

II.2.2.2 - Destilação Extrativa

A destilação extrativa, tal como a destilação azeotrópica, é um processo utilizado para separar misturas azeotrópicas ou componentes que possuam pontos de ebulição muito próximos. Define-se destilação extrativa o processo em que o componente adicionado (solvente) possui uma temperatura de ebulição muito mais elevada do que a dos componentes da mistura original, sendo portanto, obtido no produto de fundo. Esse solvente adicionado no topo da coluna de destilação a uma concentração apreciável, altera a volatilidade relativa dos componentes do sistema original, fazendo-se possível a separação de um azeótropo ou de componentes de pressão de vapor próximos. A recuperação do solvente dos outros componente, na destilação extrativa é facilitado devido o seu alto ponto de ebulição.

Para o caso da separação da mistura etanol-água podem-se classificar os solventes da destilação extrativa em duas categorias:

1) solvente que não inverte a volatilidade da água. Neste caso, a água é obtida no produto de fundo da coluna juntamente com o solvente, e o etanol no produto de topo. Utiliza-se para este fim solventes, como por exemplo, os glicóis em geral⁽⁴⁰⁾ e a dimetilformamida⁽⁷²⁾;</sup>

2) solvente que inverte a volatilidade da água. Neste caso, a água é separada no produto de topo e o etanol, juntamente com o solvente, no produto de fundo. Como exemplo de solvente, tem-se o 1-pentanol.

Ruymbeke⁽⁶³⁾ e Mariller⁽⁶³⁾no passado, utilizaram a destilação extrativa para desidratar o etanol empregando como agente de separação a glicerina.

No caso da glicerina, esta possui um ponto de ebulição normal de 289.85°C⁽⁶⁴⁾. O solvente é introduzido no topo da coluna de destilação, descendo em contracorrente, com os vapores de álcool. Neste caso, a glicerina forma um mistura menos ideal com o álcool e mais ideal com a água, sendo o álcool absoluto removido no produto de topo e a água, juntamente com a glicerina, no fundo da coluna. A grande diferença de ponto de ebulição entre a glicerina e a água facilita a recuperação do solvente, que torna o processo econômico. Porém, segundo Rasovsky⁽⁶³⁾, é difícil de se conseguir etanol absoluto com, no minimo, 99.8°GL com este processo. Esta dificuldade é devido a presença de pequena quantidade de água contida na glicerina. Para melhores resultados, segundo Rasovsky , conseguír se adicionam-se sais do tipo $CaCl_2$, $ZnCl_2 \in K_2CO_3$, obtendo-se etanol com 99,8°Gl a 99,9°Gl (63), com evidentes inconvenientes. No Brasil, no momento, poucas destilarias usam processo de destilação extrativa empregando a glicerina como solvente.

Em outros países, tém-se estudado e empregado o uso de outros solventes alternativos para a destilação extrativa, tais como o etileno glicol $^{(9,10,40,46)}$, os glicóis em geral $^{(40)}$ e a

dimetilformamida⁽⁷²⁾. No caso do etileno glicol, o processo é considerado desfavorável sob o ponto de vista energético, quando comparado à destilação azeotrópica utilizando pentano⁽⁸⁻¹⁰⁾. A desvantagem em se utilizar o etileno glicol ou glicóis em geral está em tais compostos possuirem uma temperatura de ebulição muito alta, levando a coluna que separa a mistura solvente-água a operar a pressões muito abaixo da atmosfera, para evitarem de trabalhar a (8-10) temperaturas . No caso empregar altas de se dimetilformamida como agente de destilação extrativa, Shealy⁽⁷²⁾ afirma que a ela quebra o azeótropo etanol-água, sendo que sua vantagem reside na sua temperatura de ebulição mais baixa CTb = 153°C), sendo o processo mais favorável guando comparado ao empregando o etileno glicol. Porém, Lee e Pahl⁽⁴⁰⁾ acreditam que haja uma melhora no processo utilizando etileno glicol se, ao invés de empregar a destilação extrativa convencional partindo-se de etanol 96.61, parta-se do vinho contendo baixas concentrações de etanol. Porém, os autores recomendam maiores estudos a este respeito.

Mais recentemente, Meirelles et alii⁽⁴⁶⁾, após estudos experimentais e simulações do processo de destilação extrativa utilizando etileno glicol, chegaram a conclusão que ele pode apresentar um consumo energético menor, quando comparado à destilação azeotrópica utilizando o pentano.

II.2.2.3 - Extração Líquido-Líquido

Define-se como extração líquido-líquido o processo de separação baseado no contato entre duas fases líquidas. O solvente é parcialmente miscível na mistura original, mas solubiliza seletivamente um dos componentes da mistura⁽²⁾.

Solventes puros ou misturas de solventes tém sido pesquisados para desidratar o etanol^(59,71). Ao contrário da destilação azeotrópica, é conveniente que o solvente selecionado para este fim não forme azeótropo com a mistura etanol-água e possua um ponto de ebulição bem diferente do etanol e da água, pois, assim, será mais facilmente separado para retornar ao extrator (reciclo)^(18,71,59)

Segundo Eakin et alii⁽¹⁸⁾, vários autores (Othmer, Scheibel, Boeckeler, Dreyfus) têm sugerido solventes para a separação da mistura azeotrópica etanol-água , porém o solvente ideal ainda não foi identificado. Tem-se recomendado pesquisas nestas áreas.

Scheibel⁽⁷¹⁾ propõe a extração do etanol da água para obter álcool anidro, utilizando mistura de solventes (metil n-amil cetona e glicol; e o-xileno e glicol).

No recente trabalho desenvolvido por Pradez⁽⁵⁹⁾, pode ser encontrada uma extensa discussão a respeito da separação etanol-água via extração líquido-líquido, bem como critérios de seleção de solventes para este fim.

Munson e King⁽⁵⁰⁾ estudaram também os fatores que

influenciam a seleção de solventes para separar o etanol da água via extração líquido-líquido, examinando as classes de solventes mais favoráveis à extração desta mistura. Ruíz et alii⁽⁶⁷⁾ propõem um solvente menos volátil que o etanol, o 2-etil-hexanol, determinando experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido, correlacionando estes dados e também estudando o processo de extração com este solvente. Ruíz et alii⁽⁶⁸⁾ também propõem como solvente para extração, o diclorometano, sendo este mais volátil que os componentes etanol e água.

Cota et alii⁽¹⁶⁾ determinaram experimentalmente o líquido-líquido de vários solventes utilizados equilíbrio comumente na destilação azeotrópica e extração líquido-líquido do etanol à diversas temperaturas (20°C, 30°C e 40°C). Dos solventes estudados por eles, estão o pentano, nitrato de isopropila, sendo empregados na destilação azeotrópica; o sintético esses (40% trimetil pentano, 30% isopropil-benzeno e 30% metilciclohexano), os álcoois: pentanol, hexanol, octanol, e decanol empregado na extração líquido-líquido. Cota et alii afirmam que tanto o pentano quanto a gasolina sintética, sob o ponto de vista de extração não são bons agentes desidratadores, visto que esses solventes são muito pouco solúveis na fase aquosa, e extraem pouco etanol, enquanto que o nitrato de isopropila é mais promissor do que o pentano e a gasolina, pois extrai maior quantidade de etanol. Nota-se também a inviabilidade da utilização dos álcoois como agentes extrativos.

II.3 - <u>Desidratação por meio de Agente Supercrítico e outros</u> Processos

Conforme Eakin et alii⁽¹⁸⁾,outros processos alternativos, modernamente, têm sido estudados para desidratar o etanol. Por exemplo:

a) Extração Supercrítica utilizando CO₂ líquido. Esta operação é realizada a pressão de 900 a 1000 psi a 90°F. Não é utilizado ainda comercialmente e tem poucos estudos a respeito.

b) Peneira Molecular: Uma solução de etanol/água 95% é passada por uma coluna de peneira molecular. A peneira absorve a água preferencialmente, liberando o etanol, produzindo etanol absoluto. Não existem plantas comerciais deste tipo.

c) Osmose Reversa: Processo através de membranas. A água passa através da membrana retendo etanol. Esse trabalho, porém é realizado a altas pressões, 1000 psi. Segundo Eakin et alii⁽¹⁸⁾, este processo por esta causa, não se torna muito viável. No Brasil, estuda-se este processo no Laboratório de Permeação através de Membranas da COPPE/UFRJ, pesquisando-se membranas mais eficientes.

A afirmação de que um processo, seja ele destilação azeotrópica ou a extrativa ou mesmo a extração líquido-líquido, consome mais ou menos energia que o outro depende fortemente do tipo de solvente utilizado e dos parâmetros de operação escolhidos para estes processos. Nota-se nesta breve exposição, uma discordância de um autor para outro em relação aos tipos mais favoráveis de processo.

O próximo Capítulo deste trabalho é dedicado a seleção de solventes alternativos à destilação azeotrópica do etanol em substituição ao benzeno.

CAPITULO III

SELEÇÃO DE SOLVENTES PARA A DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DO ETANOL

III.1 - Azeotropia

Define-se ponto de azeotropia de uma solução em equilíbrio líquido-vapor como a situação física onde as composições das fases são idênticas.

O fenômeno de azeotropismo somente é observado quando a mistura de dois ou mais componentes apresenta desvio da idealidade. A característica importante deste fenômeno é a ocorrência de extremos (máximos ou mínimos) nos diagramas de temperatura contra a composição ou nos de pressão contra a composição. Esses extremos são resultados de desvios positivos ou negativos da lei de Raoult. Um teorema básico na teoria do azeotropismo é o de Gibbs-Konovalov (43). Segundo esse teorema, se existe um extremo nas curvas de pressão de vapor (condições ou na de temperatura de equilíbrio (condições isotérmicas) isobáricas), então, neste ponto, as composições de ambas as fases são idênticas. O inverso também é verdadeiro: se as composições das fases coexistentes são idênticas, então as curvas de ponto de bolha e de ponto de orvalho apresentam um extremo, sendo elas tangentes neste ponto. Portanto, para um sistema binário, qualquer uma das três condições apresentadas abaixo, implica nas outras duas⁽⁴³⁾:

Caso isotérmico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2}\right)_T = 0 ; \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial y_2}\right)_T = 0 ; \qquad y_2 = x_2 \quad \text{(III.1)}$$

Caso isobárico:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)_{\mathbf{p}} = 0 ; \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial y_2}\right)_{\mathbf{p}} = 0 ; \qquad y_2 = x_2 \quad \text{(III.2)}$$

Esse teorema pode ser estendido a misturas multicomponentes, sendo tratado na referência (43).

III.2 - Volatilidade Relativa e Azeotropia

A tendência que um componente apresenta em se concentrar na fase vapor é chamada de volatilidade. Para compostos puros, a pressão de vapor a uma dada temperatura ou a temperatura de ebulição a pressão atmosférica é indicativo da sua volatilidade. Em uma mistura, define-se a volatilidade do componente *i*, v_i , como a razão entre a concentração na fase vapor, y_i , e a concentração na fase líquida, $x_i^{(83)}$, ou seja:

$$v_i = \frac{y_i}{x_i} \qquad \text{(III.3)}$$

Assim, diz-se que um componente i de uma mistura é tanto mais volátil quanto maior for o valor de v_i . Costuma-se também chamar

 $v_{\rm c}$ de constante de equilíbrio líquido-vapor, designada por K_c.

Numa solução, a tendência de um componente se vaporizar é geralmente alterada pelos demais componentes presentes. Este efeito é geralmente caracterizado pela volatilidade relativa v_{Rij} , definida para pares de componentes, como a razão entre as suas volatilidades na mistura⁽⁸³⁾:

$$v_{\mathbf{R}ij} = \frac{v_i}{v_j} = \frac{y_i x_i}{y_j x_j}$$
 (III.4)

Really.

Desta forma, em uma mistura multicomponente, o componente *i* é considerado mais volátil que o componente *j* quando $v_{Rij} > 1$, nas condições da mistura. Em condições de v_{Rij} próximas de um, a separação por destilação é difícil, sendo normalmente considerada antieconômica no intervalo entre 0.95 a $1.05^{(83)}$. No ponto de azeotropia, onde $v_{Rij} = 1$, a separação se torna impossível, pois não há diferença entre as concentrações das fases. Assim, a volatilidade relativa pode ser considerada como uma medida do grau de separabilidade de dois componentes em uma mistura.

A Termodinâmica Clássica do Equilíbrio Líquido-Vapor fornece expressões matemáticas que evidenciam os fatores que influenciam a volatilidade relativa.

A condição de equilíbrio líquido-vapor de um componente numa mistura é expressa pela igualdade de fugacidades ^(61,70,74):

$$\hat{f}_{i} = \hat{f}_{i}^{1}$$
 (*i* = 1, N), (III.5)
onde: \hat{f}_i^v - fugacidade da fase vapor \hat{f}_i^l - fugacidade da fase líquida

As fugacidades, por sua vez, podem ser expressas por ⁽⁶¹⁾:

$$\hat{f}_{i}^{\mathbf{v}} = \hat{\phi}_{i}^{\mathbf{v}} \mathbf{y}_{i}^{\mathbf{P}}$$
(III.6)

 $\hat{f}_{i}^{l} = \gamma_{i} x_{i} \phi_{i}^{sat} P_{i}^{sat} (CP)_{i} , \qquad (III.7)$

onde: $\hat{\phi}_i^{\mathsf{v}}$ - coeficiente de fugacidade da fase vapor

y, - fração molar da fase vapor

P - pressão total do sistema

 γ_i - coeficiente de atividade da fase líquida à temperatura e pressão de referência, P^{ref}

 $x_i - fração molar da fase líquida$ $<math>P_i^{sat}$ - pressão de vapor do componente *i* puro ϕ_i^{sat} - coeficiente de fugacidade do componente *i* puro na sua P_i^{sat}

 $(CP)_i$ - fator de correção de Poynting, dado por :

$$(CP)_{i} = \exp \left[\frac{\underline{V}_{i} (P - P_{i}^{sat})}{R T} \right] , \quad (III.8)$$

considerando-se que $\bar{V}_i^l = \underline{V}_i^l$ e independente de P⁽⁶¹⁾.

Igualando-se (III.6) com (III.7), tem-se :

$$P \hat{\phi}_{i}^{v} y_{i} = \gamma_{i} x_{i} \phi_{i}^{sat} P_{i}^{sat} (CP)_{i}$$
(III.9)

Por sua vez, a volatilidade fica expressa por:

$$v_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} (CP)_i}{\hat{\phi}_i^v P} \qquad (III.10)$$

Substituindo a equação (III.10) na equação (III.4), tem-se a seguinte expressão para a volatilidade relativa :

$$v_{\mathbf{R}ij} = \frac{y_i x_j}{y_j x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{\mathrm{sat}} \hat{\phi}_j^{\mathrm{v}} \phi_i^{\mathrm{sat}} (\mathrm{CP})_i}{\gamma_j P_j^{\mathrm{sat}} \hat{\phi}_i^{\mathrm{v}} \phi_j^{\mathrm{sat}} (\mathrm{CP})_j} \qquad (\mathrm{III.11})$$

Examinando-se cuidadosamente a equação (III.11), observa-se que existem vários caminhos para alterar a volatilidade relativa, isto é, mudar o numerador ou o denominador de modo a modificar o valor de v_{Rij} , como por exemplo, alterando as razões $(P_i^{sat}, P_j^{sat}), (\hat{\phi}_j^v, \hat{\phi}_i^v), (\phi_i^{sat}, \phi_j^{sat}), ((CP)_i, (CP)_j) \in (\gamma_i, \gamma_j).$

A pressões baixas e moderadas, as razões dos coeficientes de fugacidade de mistura e de componentes puros e o fator de correção de Poynting são praticamente iguais a unidade e pouco variam com a pressão, mantida a temperatura constante. Consegue-se alterar estas razões à altas pressões, porém, a operação não é interessante no caso de desidratação do etanol, pois o azeótropo não é eliminado.

A razão $(P_i^{sat} \not P_j^{sat})$ depende das condições de temperatura impostas pela pressão de operação isobárica da torre

de destilação. No entanto, a razão de pressões de saturação é pouco sensível às variações de temperatura. Por exemplo, no caso da mistura etanol-água, a razão varia entre 2.3 (T = 78 °C e P = 760mmHg) e 2.5 (T = 28°C e P = 70mmHg), sendo a última condição aquela onde o azeótropo desaparece, de acordo com Merriman⁽⁴⁷⁾.

Os coeficientes de atividade da fase líquida são pouco alterados diretamente pela pressão, o mesmo acontecendo com suas razões. No entanto, a variação de temperatura provocada pela modificação de pressão da torre possibilita uma sensível alteração na razão dos gamas. Por exemplo, este efeito é observado, no caso do desaparecimento do azeótropo da mistura etanol-água à baixas pressões. Porém, a operação a pressões diferentes da atmosférica é sempre custosa. Assim, a manipulação da razão dos coeficientes de atividade, por alteração das características físico-químicas da mistura parece ser o caminho mais promissor para modificar a volatilidade relativa sem alterar a pressão de operação da torre de destilação. Por exemplo, a adição de um solvente mais similar químicamente a um dos componentes do que com o outro pode alterar substancialmente a razão entre os dois coeficientes de atividade. Por exemplo:

a) A uma dada pressão faz-se diminuir a volatilidade do componente *i*, adicionando-se um "agente de separação" à mistura a ser separada, que forme um complexo ou uma ponte de hidrogênio com o componente *i* e não com o componente *j*, diminuindo, assim o valor de v_{Rij} , sendo o componente *j* obtido no produto de topo. (destilação extrativa).

b) A uma dada pressão, pode-se conseguir aumentar a volatilidade do componente i em relação ao componente j, ao se adicionar à mistura a ser separada, um componente que possibilite a formação do azeótropo de mínimo deste com os componentes i e j, ou a formação de um azeótropo de mínimo com o componente i. Em ambos os casos o componente j é removido no produto de fundo. (destilação azeotrópica).

Faz-se necessário, agora, conhecer o comportamento da volatilidade relativa com a razão (γ_i/γ_j) ao se adicionar um componente (solvente).

III.3 - Volatilidade Relativa na Presença de Solvente: Seletividade

À pressões baixas e moderadas pode-se expressar matematicamente a volatilidade relativa em presença de solvente como :

$$v_{\mathbf{R}ij}^{s} = \frac{y_{i}^{s} / x_{i}^{s}}{y_{j}^{s} / x_{j}^{s}} = \frac{\gamma_{i}^{s} (P_{i}^{sai})^{s}}{\gamma_{j}^{s} (P_{j}^{sai})^{s}} , \quad (III.12)$$

onde s indica a presença de solvente.

Na equação (III.12), a razão entre o fator de Poynting e os termos de correção da fase vapor, presentes na

equação geral (III.11), são considerados iguais a unidade.

O coeficiente de atividade em presença de solvente, $\gamma_i^{\rm S}$ é uma função da temperatura e da concentração e o seu valor tende para a unidade conforme a concentração do componente *i* se aproxima de um. Quando o componente *i* está em concentração baixa, $\gamma_i^{\rm S}$ tende à um valor alto, se os desvios da idealidade da lei de Raoult forem positivos. Se, porém, a mistura apresenta desvios negativos da lei de Raoult, o valor de $\gamma_i^{\rm S}$ será menor do que a unidade, para baixas concentrações do componente *i*.

Pode-se reescrever a equação (III.12) para uma sistema de N componentes na forma:

$$v_{Rij}^{s} = S_{el} \frac{(P_{i}^{sat})^{s}}{(P_{i}^{sat})^{s}} , \qquad (III.13)$$

onde

$$S_{el} = \frac{\gamma_i^s (x_i, x_j, \dots, x_s, \dots, x_N, T)}{\gamma_j^s (x_i, x_j, \dots, x_s, \dots, x_N, T)}$$
(III.14)

S_{el} é denominado de seletividade do componente i em relação ao componente j na presença de solvente. A seletividade é, portanto, uma função da temperatura e da composição da mistura contendo o solvente.

Da equação (III.13), verifica-se que uma alta seletividade S_{el} corresponde a uma alta volatilidade relativa, uma vez que a razão das pressões de saturação pouco varia. Como em qualquer caso, o solvente adequado para desidratar a mistura etanol-água deverá apresentar um alto valor de seletividade S_{el}. Numa etapa preliminar de seleção de solventes, costuma-se adotar como parâmetro de escolha a seletividade à diluição infinita, S^{oo}_{el}, definida por:

$$S_{el}^{\infty} = \frac{\gamma_i^{\infty}(T)}{\gamma_i^{\infty}(T)}$$
(III.15)

Na equação (III.15), os γ_i^{∞} (D e γ_j^{∞} (D são os coeficientes de atividade à infinita diluição dos componentes *i* e *j*, respectivamente, na mistura binária com o solvente. O coeficiente de atividade à diluição infinita é somente função da temperatura.

Os valores de γ_i^{∞} , caso não possam ser determinados no laboratório ou retirados da literatura, normalmente podem ser estimados com relativa facilidade. Portanto, a adoção de S_{el}^{∞} é bastante prática. Cabe notar que S_{el}^{∞} é um valor limite e que, na sequência do estudo do processo, o valor de S_{el} a concentrações finitas deve ser considerado.

O nosso problema consiste em selecionar o solvente adequado a substituir o benzeno na desidratação do etanol via destilação azeotrópica.

Vários critérios têm sido propostos ao longo dos anos para a questão da seleção de solventes para a destilação azeotrópica e destilação extrativa. Os critérios para a seleção de solventes utilizados neste trabalho são apresentados no tópico a seguir.

III.4 - Critérios para Seleção de Solventes

III.4.1 - Definição de Solvente

Ao selecionar solventes alternativos para a desidratação do etanol via destilação azeotrópica, optou-se, neste trabalho, pelos que fossem fabricados no Brasil. Um levantamento dos produtos químicos e das respectivas empresas produtoras brasileiras é apresentado anualmente na revista Química e Derivados (Guia Geral de Produtos Químicos)⁽⁶²⁾, tendo sido utilizado, como referência, a edição de 1987.

Solvente, neste trabalho, foi considerado qualquer líquido orgânico, com menos de dez átomos de carbono, com exceção de ácidos, compostos clorados e nitrocompostos, os dois primeiros por serem corrosivos e os últimos por serem explosivos. A relação dos 86 solventes selecionados da revista Química e Derivados estão no Apéndice A e servem como ponto de partida para a escolha dos compostos mais adequados a promover a separação da mistura etanol-água por destilação azeotrópica.

III.4.2 - Requisitos Básicos do Solvente

Ewell et alii⁽¹⁹⁾ sugerem duas opções para separar uma mistura binária com azeótropo de mínimo por destilação azeotrópica, que são:

a) Adicionar um solvente para promover a formação de um azeótropo

binário de mínimo do solvente com apenas um dos componentes, sendo este azeótropo de temperatura mais baixa que o azeótropo de mínimo original. Neste caso, o componente que forma azeótropo de mínimo com o solvente tem a sua volatilidade aumentada e, assim, ambos são obtidos no produto de topo. O componente que não forma azeótropo com o solvente é retirado no fundo da coluna.

b) Adicionar um solvente para promover a formação de um azeótropo ternário de mínimo do solvente com os dois componentes da alimentação, sendo a temperatura do azeótropo ternário mais baixo do que qualquer azeótropo binário de mínimo do sistema. A adição do solvente faz aumentar a volatilidade de um dos componentes, sendo este componente obtido somente no destilado; enquanto que o outro componente que tem a sua volatilidade pouco alterada pela presença do solvente aparece em concentração mais baixa no azeótropo ternário que no azeótropo original, tendendo a se concentrar no produto de fundo da coluna, onde é obtido em alto grau de pureza.

Ewell et alii⁽¹⁹⁾ sugerem que os azeótropos, binários e ternários, formados com o solvente e a mistura original sejam de mínimo de temperatura, vísto que os azeótropos de mínimo são muito mais numerosos do que os de máximo. Outro fator importante é que os azeótropos de máximo não favorecem a separação de um azeótropo de mínimo. Dois pontos podem ser ressaltados sobre este desfavorecimento. Um deles é a respeito da temperatura do azeótropo de máximo, que é mais alta do que a temperatura de ebulição dos componentes puros. Logo, este azeótropo é obtido no fundo da coluna de destilação. produto de Assim sendo, O componente que tem sua volatilidade diminuída é obtida no fundo da coluna, enguanto que o componente que não tem sua volatilidade alterada, obtem-se com alto grau de pureza no produto de topo da coluna de destilação. O consumo energético envolvido neste tipo de operação é maior do que ao se utilizar azeótropo de mínimo de temperatura. O outro ponto é a dificuldade em recuperar \circ solvente. Nas operações comuns de destilação azeotrópica, O solvente retorna à coluna numa operação contínua, portanto, é este solvente seja facilmente recuperado necessário que do azeótropo formado. Ao utilizar-se um azeótropo de máximo de temperatura, a dificuldade reside justamente em se separar 0 solvente do azeótropo de máximo formado, pois este é sempre homogêneo, sendo impossível a separação via decantação.

Desta forma, o solvente que vier a substituir o benzeno na desidratação do etanol deverá formar ou um azeótropo ternário de mínimo heterogêneo com a mistura etanol-água, ou um azeótropo binário heterogêneo com a água. Para que seja escolhido solvente adequado, deve-se garantir não só que ele forme \mathbf{O} azeótropo de mínimo heterogêneo, mas também que apresente certas características que viabilizem а operação do processo de destilação azeotrópica e a sua manipulação. As características que o solvente adequado deverá apresentar podem ser classificadas em qualitativas e quantitativas.

As caracteríticas qualitativas que um solvente adequado deve apresentar são:

1) ser facilmente disponível no mercado;

2) não ser corrosivo ou explosivo;

3) não possuir uma temperatura de ebulição muito afastada da

temperatura de ebulição do etanol(78.35°C) e da água (100°C). Sugere-se uma temperatura de ebulição do solvente numa faixa de 30°C abaixo da temperatura de ebulição do etanol e 30°C acima da temperatura de ebulição da água, portanto, entre 50°C a 130°C. Provavelmente solventes que possuam temperatura de ebulição maior do que a da água, se formarem azeótropos binários ou ternários, estes apresentarão temperaturas próximas ou maiores do que a temperatura do azeótropo etanol-água. Mesmo assim, resolveu-se manter os solventes de temperatura de ebulição acima da água, para ser possível a análise do maior número de solventes fabricados no Brasil. Os solventes que possuem temperatura de ebulição abaixo de 50°C não foram seleciondos, visto que as condições de operação da coluna desidratadora seriam muito alteradas;

4) não se decompor, polimerizar, ou reagir com a mistura etanol-água;

5) ser estável termicamente;

6) apresentar desvios positivos da lei de Raoult com o etanol e a água, pois assim garante que o azeótropo formado seja de mínimo de temperatura;

7) ser parcialmente miscível em água, de modo a facilitar separação do solvente via decantação;

8) formar azeótropo binário ou ternário com temperaturas não muito
próximas da temperatura obtida no produto de fundo da coluna;
9) não ser cancerígeno.

As características quantitativas que um solvente adequado deve apresentar são:

 ser altamente seletivo, ou seja, alterar a volatilidade relativa do etanol e da água, aumentando-a ou diminuindo-a, de forma a tornar possível a eliminação do azeótropo;

2) apresentar grande capacidade de remoção de água;

3) ser barato, pois no processo de destilação azeotrópica sempre uma perda de solvente é esperada, sendo esta soma de solvente perdida sempre reposta. Logo, torna-se inviável o emprego de um solvente caro. Porém, sabe-se que esta perda pode ser minimizada ou mesmo eliminada com o ótimo funcionamento da coluna.

A seleção de solventes é realizada em duas etapas eliminatórias. A primeira etapa, aplicam-se os critérios qualitativos, sendo a seleção final baseada em critérios quantitativos.

III.4.3 - Critério Qualitativos

III.4.3.1. - Aplicação do Primeiro ao Quinto Critério

Para satisfazer o primeiro critério qualitativo, optou-se pela seleção de solventes fabricados no Brasil, tendo em vista a maior facilidade de obtenção dos mesmos. Na etapa preliminar de seleção de solventes, foram eliminados os compostos corrosivos e explosivos, dando origem, assim, à relação dos solventes apresentados no Apéndice A, que satisfaz, portanto, o segundo requisito qualitativo.

Eliminaram-se, em seguida, todos os solventes que possuíssem temperatura de ebulição abaixo de 50°C e acima de 130°C. Após isso, foram descartados todos os solventes que se decompoem, polimerizam ou reagem com a mistura etanol-água, bem como os não estáveis termicamente, para atender aos requisitos três ao cinco. Os solventes selecionados, aplicando-se todos os critérios acima são um total de 24 e estão apresentados na Tabela III.1 com os seus respectivos pontos de ebulição à pressão de 760 mmHg, com exceção do solvente aldeido isobutílico, que tem sua temperatura de ebulição à pressão de 757 mmHg.

De posse da relação de solventes apresentada na Tabela III.1, o próximo passo é a realização de uma classificação destes líquidos conforme apresentem ou não desvios positivos da lei de Raoult, atendendo, assim, o sexto requisito qualitativo.

III.4.3.2 - <u>Aplicação do Sexto Critério - Desvios da Lei de</u> <u>Raoult - Critério de Ewell et alii⁽¹⁹⁾</u>

Ewell et alii⁽¹⁹⁾ propõem um método, baseado no conceito de ligações de hidrogênio, para a predição do tipo de desvios da lei de Raoult que uma solução pode apresentar. Alguns autores^(26,33) utilizam somente o conceito de polaridade para explicar as alterações que ocorrem na volatilidade relativa ao adicionar um solvente na coluna de destilação. No entanto, Ewell et alii colocam como os maiores responsáveis pelas alterações na volatilidade relativa a predominância de forças do tipo ligações de hidrogênio e/ou a de forças eletrostáticas, pois estas são as causadoras mais importantes dos desvios da idealidade que levam a formação do azeótropo. As ligações de hidrogênio podem ser

TABELA III.1

SOLVENTES COM OS RESPECTIVOS

PONTOS DE EBULIÇÃO ENTRE 50°C A 130°C.

N۰	NOME DO SOLVENTE	The COC		
0	Benzeno	80.0		
1	Acetato de butila	125.0		
2	Acetato de etila	77.10		
з	Acetato de isobutila	118.0		
4	Acetato de isopropila	88.40		
5	Acetato de metila	57.10		
6	Acetona	56, 50		
7	Acetonitrila	81.6-82		
8	Aldeído butílico	75.7		
9	Aldeído isobutílico	64. a 757 mmHg		
10	Butirato de etila	120-121		
11	Butanol	117.0		
12	Ciclohexano	80-81		
13	Etilenodiamina	117.2		
14	n-Hexano	69.		
15	Isobutanol	107-108		
16	Isobutilamina	63.		
17	Isopropanol	82.5		
18	Metanol	64.7		
19	Metil celusolve	124-125		
20	Metil etil cetona	79.6		
21	Metil isobutil cetona	117-119 ×		
SS	Metil tercbutil éter	55.2 ×		
23	Morfolina	128.9 ×		
24	Tolueno	110.8		

* dados obtidos em The Merck Index (89)
demais foram obtidos do Manual do Engenheiro
(58)
Químico

classificadas como fortes ou fracas de acordo com a Tabela III.2.

TABELA III.2

TIPOS DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

Ligações Fortes	Ligações Fracas		
0 но N но O ни	$N HN$ $O, N \begin{cases} HCC1 z \\ HCC1 -CC1 \\ HCNOz \\ HCCN \end{cases}$		

Os autores sugerem a classificação dos líquidos dentro de cinco classes, segundo sua tendência à formação de ligações de hidrogênio (forte, fraca ou inexistente). As cinco classes de líquidos são as seguintes:

<u>CLASSE I</u> - Líquidos capazes de formar ligações de hidrogênio fortes tridimensionais, por exemplo : água, glicóis, gliceróis, amino-álcoois, hidroxilamina, hidroxi-ácidos, polifenóis, amidas, etc. Compostos tais como nitrometano e acetonitrila também formam ligações de hidrogênio tridimensionais, mas as ligações são muito mais fracas que aquelas envolvendo os grupos OH e NH. Portanto, esses tipos de compostos são localizados na classe II.

<u>CLASSE II</u> - Outros líquidos compostos de moléculas contendo átomos de hidrogênio ativos e átomos doadores (oxigênio, nitrogênio, fluor), por exemplo : álcoois, ácidos, fenóis, aminas primárias e secundárias, nitrocompostos com átomos de hidrogênio α , nitrilas com átomo de hidrogênio α , amônia, hidrazina, HF, etc. <u>CLASSE III</u> - Líquidos compostos de moléculas contendo átomos doadores, mas não apresentando átomos de hidrogênio ativos, por exemplo : éteres, cetonas, aldeídos, ésteres, aminas terciárias (incluindo tipo piridina), nitrocompostos e nitrilas sem átomos de hidrogênio α , etc.

<u>CLASSE IV</u> - Líquidos compostos de moléculas contendo átomos de hidrogênio ativos, mas não doadores de elétrons. Essas são moléculas contendo dois ou três átomos de cloro e átomos de hidrogênio no mesmo carbono, ou um cloro no mesmo átomo de carbono e um ou mais átomos de cloro em átomos de carbono adjacentes., por exemplo : $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , CH_3CHCl_2 , CH_2Cl-CH_2Cl

<u>CLASSE V</u> - Todos os outros líquidos, isto é, líquidos que não são capazes de formar ligações de hidrogênio, por exemplo: hidrocarbonetos, CS_2 , halohidrocarbonos não pertencem à classe IV, elementos não metálicos tais como iodo, fósforo, enxofre, etc.

Muitos líquidos pertencentes às classes I, II, III apresentam solubilidade em água, enquanto que os membros das classes IV e V são todos parcialmente miscíveis em água.

Com base nessa classificação. Ewell et alii predizem o tipo de desvio em relação à lei de Raoult para misturas binárias dos membros das várias classes, sendo os resultados mostrados na Tabela III.3. Pode-se resumir essa predição rapidamente: se ligações são formadas em maior número que as quebradas na solução por dissociação dos componentes puros, os desvios são negativos. Ao contrário, se as ligações são quebradas em maior número que as formadas, o sistema apresenta desvios positivos.

TABELA III.3

RESUMO DOS DESVIOS DA LEI DE RAOULT CONFORME EWELL ET ALII⁽¹⁹⁾

CLASSES	DESVI OS	PONTES DE H
II + V	desvios sempre positivos	somente quebra
I + V	desvios sempre positivos frequentemente mostram solubilidade limitada	da ligação de hidrogênio
III + IV	desvios sempre negativos	somente ligações de hidrogênio formadas
II + IV	desvios sempre positivos	ligações de hidrogénio formadas e quebradas,
I + IV	desvios sempre positivos frequentemente mostram solubilidade limitada	mas a dissociação das classes I ou II são os efeitos mais importantes
I + I I + II I + III II + II II + II II + III	desvios normalmente positivos, grupos muito complicados, alguns desvios negativos dando azeótropo de máximo	ligações de hidrogênio formadas e quebradas
III + III $III + V$ $IV + IV$ $IV + V$ $V + V$	sistemas quase ideais desvios sempre positivo ou ideal azeótropo, se houver, será de mínimo.	não envolvem ligações de hidrogénio

Conforme a intensidade dos desvios da lei de Raoult o sistema pode vir ou não a formar um azeótropo. Baseado nos tipos de desvios da lei de Raoult, pode-se afirmar o seguinte em relação ao fenômeno de azeotropia:

a) se o sistema apresenta desvios positivos da lei de Raoult, o azeótropo, se formado, será de mínimo de temperatura. Para desvios positivos nos diagramas de pressão (P) contra composição (x), a uma dada temperatura, a curva do ponto de bolha apresenta-se acima da relação linear da lei de Raoult, e, quando se forma um azeótropo, esta curva apresenta um máximo;

b) se o sistema apresenta, porém, desvios negativos, o azeótropo,
 se formado, será de máximo de temperatura, pois a curva de P
 contra x apresenta um mínimo;

c) A maioria dos sistemas parcialmente miscíveis formam azeótropos heterogéneos, onde o sistema é do tipo líquido-líquido-vapor. Neste caso, os desvios positivos são muito grandes, isto é, as forças de atração entre as moléculas iguais são muito maiores em relação às das moléculas diferentes. Esses sistemas sempre formam azeótropos de mínimo, não importando a faixa de miscibilidade ou a diferença entre os pontos de ebulição dos componentes puros.

A metodologia proposta por Ewell et alii fornece. pois, subsídios para a realização de mais uma etapa de seleção de solventes.

A água é capaz de formar ligações de hidrogênio tridimensionais, portanto, pertence a classe I. O etanol é um álcool, logo, pertence a classe II. Ambos, água e etanol, normalmente formam desvios positivos da lei de Raoult com as membros das classes de líquidos I, II e III, podendo, em alguns casos, apresentar desvios negativos da lei de Raoult com os membros dessas classes. Já com os membros da classe IV e V, a água e o etanol apresentam sempre desvios positivos da lei de Raoult, e os membros dessas duas classes são parcialmente miscíveis em água.

Assim, percebe-se que existe probabilidade, dependendo da intensidade dos desvios positivos em relação à lei de Raoult, dos líquidos pertencentes à todas as classes, I, II, III, IV e V, de formarem azeótropos de mínimo com a água e com o etanol, podendo afirmar, com certeza, que os membros de líquidos das classes IV e V formarão azeótropos de mínimo com a água devido a solubilidade limitada que apresentam nesta. Porém, os compostos da classe IV (compostos clorados) não são considerados por serem corrosivos, conforme apontado anteriormente.

A Tabela III.4 lista os solventes selecionados, classificados segundo Ewell et alii, levando em conta os critérios discutidos até o presente.

Necessita-se, agora, saber se estes solventes formam realmente azeótropos de mínimo com a água e/ou com a mistura etanol-água, e se são parcialmente miscíveis em água, para satisfazer o sétimo critério qualitativo.

Yeh e Berg⁽⁹⁰⁾ apresentam um critério de seleção de solventes baseado na afinidade (interação) do solventes com os componentes originais. Este critério é aplicado na próxima etapa.

TABELA III.4

SOLVENTES CLASSIFICADOS SEGUNDO EWELL ET ALII⁽¹⁹⁾ E

OS RESPECTIVOS PONTOS DE EBULIÇÃO

N۰	NOME DO SOLVENTE	CLASSES	тьс∘сэ
0	Benzeno	V	80.0
1	Acetato de butila	III	125.0
S	Acetato de etila	III	77.10
3	Acetato de isobutila	III	118.0
4	Acetato de isopropila	III	88.40
5	Acetato de metila	III	57.10
6	Acetona	III	56.5
7	Acetonitrila	II	81.6-82
8	Aldeído butílico	III	75.70
9	Aldeído isobutílico	III	63-64
10	Butirato de etila	III	120-121
11	Butanol	II	117.0
12	Ciclohexano	v	80-81
13	Etilenidiamina	II	117.2
14	n-Hexano	v	69.
15	Isobutanol	II	107-108
16	Isobutilamina	II	68-69
17	Isopropanol	II	82.5
18	Metanol	II	64.7
19	Metil celossolve	I	124-125
so	Metil etil cetona	III	79.6
21	Metil isobutil cetona	III	116.2
ss	Metil tercbutil éter	III	55.2
53	Morfolina	III	128.9
24	Tolueno	v	110.8

<u>~</u> ...

III.4.3.3 — <u>Critério de Yeh e Berg⁽⁹⁰⁾ e Aplicação do Sétimo</u> <u>Critério Qualitativo</u>

Yeh e Berg⁽⁹⁰⁾ utilizam o conceito de solubilidade para selecionar solventes a fim de separar azeótropos ou misturas de ponto de ebulição próximos, através da destilação extrativa. Para tanto, os autores utilizam os parâmetros de solubilidade de Hansen⁽⁶⁾ para explicar as forças intermoleculares que ocorrem entre o solvente e os componentes chaves a serem separados. Segundo Yeh e Berg, o solvente selecionado deverá possuir características similares do componente que se tem interesse que seja obtido no fundo da coluna e pouca afinidade com o componente que será obtido no produto de topo. O componente, com o qual o solvente apresenta pouca afinidade, tem a sua volatilidade aumentada, sendo, por isso, obtido no destilado. Neste trabalho, o critério de Yeh e Berg foi utilizado para selecionar solventes para a desidratação do etanol via destilação azeotrópica.

Hansen⁽⁶⁾ considera que o parâmetro de solubilidade total de coesão seja determinado pelas contribuições de três parâmetros, dispersão (δ_d) , polaridade (δ_p) , ligações de hidrogênio (δ_l) .

Matematicamente, o parâmetros de solubilidade total de coesão, que corresponde ao parâmetro de Hildebrand, é dado por:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad (III.16)$$

onde δ_i é o parâmetro total de coesão.

Barton⁽⁶⁾, traz uma Tabela no qual lista os

parâmetros de solubilidade δ , δ , δ , δ e volume específico de vários solventes orgânicos a 25°C.

Numa mistura binária de líquidos, quanto menor for a diferença entre os parâmetros de solubilidade δ_p , δ_d , δ_h destes dois líquidos, maior será a interação entre as suas moléculas e consequentemente, maior será a miscibilidade de um líquido no outro. Essa interação também depende do tamanho das moléculas, portanto, do seu volume molar. Os líquidos que possuem valores próximos de seus volumes molares, tendem a se solubilizarem um no outro com maior facilidade.

Yeh e Berg compararam as diferenças dos três parâmetros de solubilidade (δ_p , δ_d , δ_d) entre os compostos chaves de cada sistema que estudaram e observaram que as diferenças mais significantes são as dos parâmetros de solubilidade da ligação de hidrogênio e da polaridade, sendo que os das forças de dispersão podem ser ignoradas devido a pequena diferença existente destes parâmetros entre um componente e outro. No nosso caso (separação etanol-água), o solvente deverá apresentar maior afinidade com o etanol e nenhuma ou pouca afinidade com a água (grandes diferenças entre os parámetros de solubilidade). Os parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes selecionados foram retirados do livro de Barton⁽⁶⁾. A literatura consultada não apresenta os parâmetros de solubilidade para os líquidos isobutilamina e metiltercbutil-éter. Neste caso, foi feito uma predição dos parâmetros de solubilidade de Hansen utilizando-se, para tanto, parâmetros de contribuição de grupos, retirados da mesma referência⁽⁶⁾. A Tabela III.5 traz os parâmetros de solubilidade de Hansen e o volume molar para todos os solventes selcionados.

TABELA III.5

PARAMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN E VOLUME MOLAR

DOS SOLVENTES SELECIONADOS⁽⁶⁾

N۰	NOME DO SOLVENTE	<u>⊻</u>	ර _d	б Р	ô _h
0	Benzeno	89.36	16.1	8.6	4.1
1	Acetato de butila	132.65	14.5	7.8	6.8
г	Acetato de etila	98.55	13.4	8.6	8.9 🗇
з	Acetato de isobutila	134.18	14.5	7.8	5.1
4	Acetato de isopropila	117.89	14.3	8.4	5.7
5	Acetato de metila	79.93	13.3	9.5	10.4
6	Acetona	74.01	13.0	9.8	11.0
7	Acetonitrila	52.96	10.3	11.1	19.6
8	Aldeído butílico	90.58	13.1	8.9	9.6
9	Aldeído isobutílico	91.96	13.1	9.0	8.4
10	Butirato de etila	132.95	13.8	7.6	6.4
11	Butanol	91.94	15.0	10.0	15.4
12	Ciclohexano	108.79	16.5	3.1	0.0
13	Etilenidiamina	66.56	12.6	14.0	16.9
14	n-Hexano	131.80	14.9	0.0	0.0
15	Isobutanol	92.86	14.4	9.8	15.0
16	Isobutilamina	101.02	14.6	· 6. 0	9.1
17	Isopropanol	76.95	14.0	9.8	16.0
18	Metanol	40.71	11.6	13.0	24.0
19	Metil celossolve	79.27	13.0	10.0	17.4
20	Metil etil cetona	90.13	14.1	9.3	9.5
21	Metil isobutil cetona	125.88	14.4	8.1	5.9
SS	Metil tercbutil éter	119.06	15.6	3.4	5.0
SЗ	Morfolina	87.54	16.0	11.4	10.1
24	Tolueno	106.84	16.4	8.0	1.6
		1			

 $\underline{V} \text{ em cm}^3/\text{mol} \in \delta \text{ em (MPa)}^{1/2}$

Os valores dos volumes molares e dos parâmetros de solubilidade do etanol e água, obtidos também do livro de Barton⁽⁶⁾, são apresentados na Tabela III.6.

TABELA III.6 PARAMETRO DE SOLUBILIDADE DE HANSEN E VOLUME MOLAR⁽⁶⁾

NOME DO SOLVENTE	¥	ර _ය	S P	ô _h	
ETANOL	58.73	12.6	11.2	20.0	
Ā GUA	18.07	12.2	22.8	40.4	

 $\underline{V} em cm^3 / mol e \delta em (MPa)^{1/2}$

Yeh e Berg propõem a seguinte metodologia para a seleção de solventes: ignorando as forças de dispersão, traça-se um gráfico de δ_p contra δ_h para os componentes chaves do sistema de interesse, no nosso caso, etanol-água. Este gráfico pode ser visto na Figura III.1. Com os valores de δ_p e δ_h dos componentes etanol-água, marcam-se, no gráfico, dois pontos, A e B ligados por uma reta, onde A refere-se ao etanol e B a água.

Sobre a reta AB localiza-se o ponto C, onde a razão AC/CB é igual a razão entre os volumes específicos da água e do etanol. A perpendicular no ponto C, divide o gráfico em duas partes, uma parte correspondente ao lado do etanol e outro lado da água. Solventes cujos os pontos localizam-se no gráfico do lado do etanol possuem densidades mais próximas e maior afinidade com este do que com a água, sendo, por isso, muito fácil a solubilização destes solventes no etanol. O raciocínio é análogo



Fig. III.1 Parâmetro de solubilidade polaridade em função do parâmetro de solubilidade pontes de hidrogênio

para solventes que localizam-se do lado da água.

Porém, ao observar-se a Figura III.1, nota-se que todos os solventes selecionados estão localizados no lado etanol (lado CA). O benzeno, que está representado pelo número zero, está bem distante do ponto B, que representa a água. De fato, o benzeno apresenta miscibilidade parcial em água. O solvente que vier a substituir o benzeno deve possuir características similares a este, isto é, não apresentar afinidades com a água. Então, todos solventes localizados próximos ao ponto zero (benzeno), os possivelmente poderão ser solventes alternativos ao benzeno. Utilizando dados obtidos da literatura de solubilidade doe solventes em água, separou-se por uma linha tracejada, no gráfico III.1, os solventes da Figura que apresentassem a menor solubilidade em água, e que estivessem mais próximos do benzeno. A Tabela III.7 traz os valores de solubilidade dos 24 solventes em água e esses dados estão em gramas de solvente por 100 gramas de água, à respectiva temperatura, tal como no exemplo abaixo:

3.4²².

significando uma miscibilidade de 3.4g de solvente em 100g de água à uma temperatura de 22°C.

Os solventes promissores da Figura III.1 estão localizados à esquerda da linha tracejada e são os seguintes: acetato de butila (1), acetato de isobutila (3), acetato de isopropila (4), butirato de etila (10), ciclohexano (12), n-hexano (14), metil-isobutil-cetona (21), metil-tercbutil-éter (22), tolueno (24).

TABELA III.7

SOLUBILIDADE DOS SOLVENTES EM ÁGUA

N۰	NOME DO SOLVENTE	MISC. H ₂ O
0	Benzeno	0.07 ²²
1	Acetato de butila	0.7
s	Acetato de etila	8.5 ¹⁵
з	Acetato de isobutila	0.6 ²⁵
4	. Acetato de isopropila	з. ²⁰
5	Acetato de metila	33. ²²
6	Acetona	misc.
7	Acetonitrila	misc.
8	Aldeído butílico	4.
9	Aldeído isobutílico	11. ²⁰
10	Butirato de etila	0.68 ²⁵
11	Butanol	9. ¹⁵
12	Ciclohexano	insol.
13	Etilenidiamina	misc.
14	n-Hexano	0.014 ¹⁵
15	Isobutanol	10. ¹⁵
16	Isobutilamina	misc. +
17	Isopropanol	misc.
18	Metanol	misc.
19	Metil celossolve	mísc.
20	Metil etil cetona	35. ¹⁰
21	Metil isobutil cetona	5. +
SS	Metil tercbutil éter	4.8 ×
23	Morfolina	misc. *
24	Tol ueno	0.05 ¹⁰

+ - dados obtidos em Handbook of Chemistry⁽³⁹⁾ * - dados obtidos em The Merck Index⁽⁸⁹⁾. Os demais dados foram obtidos em Manual do Engenheiro Químico⁽⁵⁸⁾.

• • •

III.4.3.4 - Temperatura do Azeótropo

Faz-se necessário, agora, saber se estes solventes formam ou não azeótropo de mínimo com a mistura etanol-água. Para tanto, foi consultado a conhecida compilação de Horsley⁽³⁴⁾ e o DECHEMA⁽²⁷⁾. A Tabela III.8 traz a temperatura e a composição dos azeótropos (binário e ternário) que cada solvente selecionado forma com os componentes etanol e a água.

Examinando a Tabela III.8, nota-se que os todos os solventes selecionados formam um azeótropo binário com a água. Quatro dos nove solventes formam também azeótropo com o etanol, enquanto que dos cinco restantes, três não formam azeótropo com o etanol, e para dois deles faltam dados disponíveis na literatura consultada. Todos os azeótropos binários formados são de mínimo porque a temperatura destes é menor que a temperatura de ebulição dos componentes puros.

Dos nove solventes selecionados, tem-se apenas informação da literatura consultada de que o acetato de isopropila, o ciclohexano, o hexano e o tolueno formam azeótropos ternários com a mistura etanol-água. Os azeótropos ternários apresentados na Tabela III.8 são de mínímo de temperatura, visto que os valores da temperatura destes são menores que as dos respectivos azeótropos binários formados com a água e com o etanol.

Uma característica dos azeótropos a ser analisada agora é a temperatura. É conveniente que a temperatura de azeótropo ternário água-etanol-solvente seja pelo menos

TABELA III.8

AZEÓTROPOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS DO SOLVENTE COM O ETANOL E A ÁGUA

SOLVENTES	AZEŐTROPO BINÁRIO			AZEOTROPO TERNÁRIO				
	AGUA-SOL		ETANOL-SOL.		AGUA-ETANOL-SOLVENTE			
	T •C	% A	T ⇒C	% E	T°C	% A	% E	% S
0) Benzeno	69.25	8.95	68.1	31.6	64.86	7.4	18.5	74.1
1)Ac. butila	90.2	28.7	n.a.	n. a. *	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
2)Ac. isobutila	87.4	16.5	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
3)Ac. isoprop.	76.6	10.6	76.7	51.	74.8	9.8	19.4	70.8
4)But. de etila	87.9	21.5	n.a.	n.a.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
5)Ciclohexano	68.95	9.	64.8	31.4	62.1 62.6	7. 4.8	17. 19.7	76. 75. 5
6)m.isob.Cetona	87.9	24.3	n.a.	n.a.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
7) MTBE	52.6	4.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
8)n-Hexano	61.5	5.4	58.4	21.2	56.4 56.	з. з.	18.7 12.	78.3 85.
9) Tol ueno	84.6	18.	76.70	68.	74.40	12.	37.	51.

n.c. - não consta nas referências (27,34)

n.a. - não forma azeótropo

% A - percentagem em peso de água

% E - percentagem em peso de etanol

% S - percentagem em peso de solvente

* - dados obtidos do DECHEMA⁽²⁷⁾. Os demais foram obtidos
 em Azeotropic Data III⁽³⁴⁾.

10°C abaixo da temperatura do fundo da coluna (etanol absoluto), visando a facilidade de separação e o controle da coluna de destilação. Portanto, da Tabela III.8, foram descartados os solventes que possuíssem a temperatura do azeótropo ternário acima da temperatura de 68°C. Por esse critério foram eliminados os solventes acetato de isopropila (3) e o tolueno (9).

Como não são disponíveis os dados de azeotropia ternário dos solventes acetato de butila, acetato de **isobutila**, butirato de etila, metil-isobutil cetona e metil-tercbutil éter (MTBE) com a mistura etanol-água, nada pode-se afirmar sobre a utilização desses solventes, por enquanto. Assim, se nas próximas etapas estes solventes se mostrarem promissores, faz-se necessário determinar experimentalmente ou predizer os azeótropos ternários de mínimo com a mistura etanol-água.

Continuando a seleção de solventes, aplicam-se a seguir os critérios quantitativos descritos no ítem III.4.2.

III.4.4 - Critérios Quantitativos

III.4.4.1 - Seletividade

A seletividade dos sete solventes selecionados até o presente será calculada na situação de diluição infinita, conforme definida na equação (III.15).

$$S_{\bullet l} = \frac{\gamma_i^{\infty}}{\gamma_j^{\infty}}$$

CIII.15)

Nesta etapa, a seletividade à diluição infinita é determinada para cada par de componentes em presença de cada solvente selecionado. Assim, os solventes mais promissores seriam aqueles que possuissem os maiores valores de S_{el}^{00} . Numa etapa posterior deve-se analisar o comportamento da seletividade com a variação da concentração do solvente.

Diferentes métodos podem ser utilizados para a determinação do valor dos coeficientes de atividade à diluição infinita. Técnicas experimentais são utilizadas por alguns autores⁽⁷⁾, tais como a cromatografia gás-líquido, o método ebuliométrico e o método de saturação com diluidor exponencial. Métodos de predição fornecem os valores numéricos do coeficiente de atividade à diluição infinita e correlações empíricas foram propostas por vários pesquisadores, podendo ser encontrados em várias referências . Mais recentemente, métodos de contribuição de grupos como ASOG⁽¹⁷⁾ e UNIFAC⁽²²⁾ têm sido adotados também para predizer o coeficiente de atividade à diluição infinita. Vários autores têm utilizado a estratégia do método de contribuição de grupos para selecionar solventes para separar misturas através de destilação azeotrópica, extrativa, e extração (7,12,25,88)

Neste trabalho, optou-se por predizer o coeficiente de atividade à infinita diluição através de um método de predição de grupos. Esta escolha baseou-se na praticidade e eficiência destes métodos para este fim.

Bastos et alii⁽⁷⁾, ao testar uma grande gama de solventes, verificou que entre os métodos de predição por

contribuição de grupos ASOG e UNIFAC, o método UNIFAC tem produzido melhores resultados no que diz respeito a seletividade à infinita diluição. Isto se deve ao fato de que os autores, ao compararem os dois métodos, notaram que o coeficiente de atividade à infinita diluição predita pelo UNIFAC apresentou pequenos desvios em relação aos valores experimentais, mostrando que este método pode ser utilizado na investigação de solventes.

Uma limitação para a aplicação do método ASOG está em que, até muito recentemente, somente um número restrito de de interação de grupos têm sido publicado na parâmetros literatura. O método de contribuição de grupos UNIFAC ao contrário do ASOG. apresenta uma extensa disponibilidade desses centros (21,22,28,41,42,80). Darâmetros Por esta razão e as apresentadas por Bastos et alii, adotou-se, neste trabalho, a utilização do método de contribuição de grupos UNIFAC para determinar O coeficiente de atividade à diluição infinita.

III.4.4.1 1 - <u>Cálculo da Seletividade pelo Método de</u> Contribuição de Grupos UNIFAC

O método de contribuição de grupos UNIFAC^(21,22,28,41,42,80) prediz o coeficiente de atividade de misturas líquidas de não eletrólitos. A idéia fundamental deste modelo é a de predizer o equilíbrio de fase de sistemas que não apresentem dados experimentais disponíveis. Este método é baseado no conceito de solução de grupo, isto é, qualquer propriedade

física de um fluido pode ser calculada pela soma das contribuições feita pelos grupos funcionais das moléculas. O coeficiente de atividade é determinado por propriedades dos grupos ao invés das propriedade das moléculas. A vantagem deste método está em que o número de diferentes componentes de interesse em tecnologia química é muito grande, comparativamente ao número de diferentes grupos para construir esses componentes, que é relativamente pequeno.

Um fato que deve ser salientado é que qualquer método de contribuição de grupos é necessariamente aproximado, pois considera-se que a contribuição feita por um grupo seja independente daquela feita por outro grupo.

O método UNIFAC está baseado no modelo UNIQUAC⁽¹⁾. A parte combinatorial do modelo UNIQUAC, que é usado diretamente, é a contribuição devido as diferenças nos tamanhos das moléculas e neste termo da equação, somente propriedades de componente puro são utilizados. A parte residual, que é a contribuição devido às interações moleculares, é baseada no conceito de solução de grupos, onde são envolvidos os parâmetros de interação de grupo, $a_{mn} \in a_{nm}$. O coeficiente de atividade da fase líquida é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R , \qquad \text{(III.16)}$$

onde: γ_i^c é a parte combinatorial ou entrópica.

 γ_i^{R} é a parte residual ou de interação molecular ou parte entálpica.

Maiores informações a respeito do método UNIFAC encontram-se disponíveis nas reférencias (21,22,28,41,42,80).

Para o cálculo dos coeficientes de atividade à diluição infinita pelo método UNIFAC, foi utilizado um programa de computador do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas. Neste trabalho, a seletividade à infinita diluição foi definida como:

$$S_{el}^{00} = \frac{\gamma_{agua}^{00}}{\gamma_{etanol}^{00}}$$
(III.17)

Os resultados da seletividade à diluição infinita para os solventes selecionados são apresentados na Tabela III.9.

O coeficiente de atividade à diluição infinita é função somente da temperatura, e esta foi escolhida igual a 25°C. de modo que todas as seletividades fossem calculadas na mesma base, para fins comparativos. Não acarreta em erro considerar a seletividade à temperatura de 25°C, pois no caso da mistura etanol-água, a seletividade à diluição infinita da mistura com os sete solventes selecionados varia pouco com o aumento de temperatura. Os parâmetros de interação UNIFAC obtidos da (22,28,41,80) literatura , utilizados para este cálculo, foram os determinados através de dados de equilibrio líquido-vapor, mesmo sabendo que a 25°C, os solventes são parcialmente miscíveis em água. Esta decisão foi tomada, visto que estamos interessados na seletividade dos solventes com a mistura etanol-água nos últimos da coluna destilação, portanto equilibrio pratos de em líquido-vapor.

TABELA III.9

COEFICIENTES DE ATIVIDADE E SELETIVIDADE À DILUIÇÃO INFINITA À TEMPERATURA DE 25°C

N	SOLVENTES	γ [∞] etanol	7 ⁰⁰ Agua	Sel
0	Benzeno	10.84	439.87	40.58
1	Acetato de butila	3.26	13.46	4.12
г	Acetato de isobutila	3.27	13.48	4.13
з	Butirato de etila	3.73	18.35	4.93
4	Ciclohexano	33.72	1894.0	56.17
5	n-Hexano	27.71	1403.57	50.64
6	Metil isobutil cetona	2.59	14.15	5.45
7	Metil tercbutil éter	4.30	3.40	0.79

É de interesse que o solvente escolhido seja altamente seletivo. Examinando a Tabela III.9, observa-se que a seletividade à diluição infinita à 25°C da água em relação ao etanol em presença de metil isobutil cetona, butirato de etila, e dos acetatos de butila e isobutila são da ordem de dez vezes menor, e, em presença de metil tercbutil éter é cerca de cem vezes menor, comparativamente com a do benzeno. Por esse motivo, pode-se rejeitar estes solventes. Conclui-se, pelo critério de seletividade, que os solventes mais promissores para desidratar o etanol via destilação azeotrópica são o ciclohexano e o hexano.

III.4.4.2 - Capacidade de Remoção de Água

De um exame à Tabela III.8, verifica-se que as percentagens de água nos azeótropos ternários de água-etanol-benzeno (7.4% em peso) e água-etanol-ciclohexano (4.8% ou 7% em peso), são próximas. Na entanto, no sistema água-etanol-hexano, essa percentagem é menor (3% em peso). Baseado nestes dados, nota-se que o solvente hexano retira uma menor quantidade de água por massa de solvente, levando a crer que a razão refluxo deste solvente na coluna de destilação de azeotrópica será maior do que para o solvente ciclohexano.

Como pode ser observado da Tabela III.8, existe um conflito nos dados das percentagens em peso dos componentes água-etanol-ciclohexano e água-etanol-hexano nos azeótropos ternários, cuja determinações foram feitas por dois autores

diferentes. Estes dados de azeotropia deveriam, novamente, serem determinados experimentalmente, para se tirar uma conclusão precisa em relação a remoção de água ao utilizar-se estes solventes.

III.4.4.3 - Preço do Solvente

Levando-se em conta que durante o processo de desidratação do etanol uma pequena perda sempre é esperada, a substituição, portanto, do benzeno por um solvente mais caro seria inviável economicamente. A Tabela III.10 traz os preço dos solventes coletados em cinco de junho de 1990.

TABELA III.10

PREÇO DOS SOLVENTES POR Kg

NOME	EMPRESA PRODUTORA	PREÇO Cr/Kg
Benzeno	IPIRANGA	58,02
Ciclohexano	NI TROCARBONO	52,50
n-Hexano	IPIRANGA	59,94

Nota-se da Tabela III.10 que o solvente ciclohexano possui um preço menor, sendo, neste aspecto, o mais viável economicamente. Cabe lembrar que as perdas de solvente durante o processo de desidratação podem ser minimizadas ou mesmo eliminadas se as colunas de destilação funcionarem de maneira adequada.
III.5 - Análise final da Seleção de Solventes

Através dos critérios qualitativos e quantitativos utilizados neste trabalho, pode-se concluir que, em princípio, os dois solventes selecionados (ciclohexano e hexano) podem ser utilizados na destilação azeotrópica do etanol.

Selecionados os dois solventes, faz-se necessário conhecer a toxidez dos mesmos, uma vez que uma das principais justificativas da substituição do benzeno por um outro solvente, é de que este não seja cancerígeno.

III.5.1 - Toxidez

Segundo o Setor de Toxicologia do Hospital das Clínicas da UNICAMP, os solventes hexano, ciclohexano e benzeno são tóxicos ao ser humano quando inalados ou quando em contato com a pele. No entanto, não se tem conhecimento de casos de câncer que tenham sido provocados pelos solventes hexano e ciclohexano, ao contrário do solvente benzeno, que é cancerígeno.

III.6 - Conclusão a respeito da Seleção de Solventes

Os sistemas ternários apresentados pelo etanol, água e cada solvente selecionado formam um azeótropo ternário de mínimo à pressão de 760 mmHg na coluna desidratadora, e este, depois de condensado, se separa em duas fases líquidas. Separadas as fases no decantador, o solvente deve ser recuperado para reciclar à coluna desidratadora. O conhecimento do equilíbrio líquido-líquido destes sistemas é, portanto, de extrema importância, para que se possa analisar a viabilidade de utilização do solvente sob aspecto econômico.

A etapa seguinte deste trabalho se dedica ao estudo do comportamento dos sistemas água-etanol-ciclohexano e água-etanol-hexano quanto ao equilíbrio líquido-líquido.

Uma vez conhecido o equilíbrio líquido-líquido destes sistemas, o desempenho do solvente em desidratar o etanol é analisado à luz dos conhecimentos do equilíbrio líquido-líquido ternário.Para tanto, os critérios apresentados neste capítulo: capacidade de remoção de água, preço e toxidez serão novamente analisados, bem como a recuperação do solvente.

CAPITULO IV

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

IV.1 - Introdução

Para o projeto de processos, tais como, extração líquido-líquido, destilação azeotrópica, destilação na presença de duas fases líquidas e uma vapor, o conhecimento das composições de duas fases líquidas em equilíbrio é indispensável.

As operações de extração por solvente baseiam-se inteiramente na solubilidade limitada de líquidos. Na destilação azeotrópica, o produto de topo condensado geralmente se divide em duas fases líquidas, sendo possível a separação do solvente dos demais componentes do destilado. A presença de uma segunda fase líquida coluna destilação, conduzindo-a na de um а mati funcionamento. também é um grande problema de interesse indústrial. Devido a formação das fases líquido-líquido-vapor, o estudo da solubilidade de líquidos, é também, muito importante.

Mesmo tendo-se consciência da importância do equilíbrio líquido-líquido, este não tem recebido a mesma atenção como o equilíbrio líquido-vapor⁽⁷⁶⁾. Isto acontece devido as seguintes razões^(76,86): 1) a determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido, por ser mais simples que a determinação experimental do equilíbrio líquido-vapor, em geral, é realizada conforme a necessidade, reduzindo o incentivo à publicação e correlação;

2) a correlação de dados de equilíbrio líquido-líquido é muito mais difícil, sob o prisma numérico, que a correlação dos dados de equilíbrio líquido-vapor;

3) o efeito da temperatura no equilíbrio líquido-líquido é mais acentuado que no equilíbrio líquido-vapor;

4) geralmente não são disponíveis equações de estado de líquidos para o cálculo da fugacidade ou atividade;

5) sob o ponto de vista econômico, na indústria, a destilação ocupa um lugar de destaque em relação à extração em fase líquida.

Apesar disso, existem muitas referências que trazem o equilíbrio líquido-líquido, especialmente tratados sobre et alii⁽⁷⁶⁾citam algumas trabalhos experimentais. Sorensen referências que trazem uma coletânea de dados de equilíbrio líquido-líquido, sendo elas: Francis (1963,1972), Stephen e Stephen (1963), Seidel et alii (1941,1952), Landolt-Börnstein (1959), Fortschritte der Verfahrenstechnik (1952) contendo anualmente citações de dados de equilíbrio líquido-líquido e DECHEMA Chemistry Data Series (Sorensen and Arlt, 1979), onde, além de dados experimentais, traz também a correlação e a predição dos dados de equilíbrio líquido-líquido.

Atualmente, o interesse das indústrias químicas no equilíbrio líquido-líquido tem crescido devido ao fato de alguns

processos, tais como a extração líquido-líquido e a destilação azeotrópica, estarem substituindo os processos de destilação fracionada convencional quando esta se apresenta anti-econômica. Esse interesse faz com que certos aspectos, tais como determinação experimental, correlação de dados e predição do equilíbrio líquido-líquido sejam estudados e desenvolvidos com maior intensidade.

IV.2 - Sistemas Líquidos Binários e Ternários

IV.2.1 - Sistemas Binários

O fenômeno de solubilidade limitada é a manifestação da não idealidade de uma mistura. Quando as forças entre moléculas iguais são muito mais intensas em relação às forças entre moléculas diferentes, o resultado é a formação de duas fases líquidas.

Num sistema contendo dois líquidos A e B exibindo duas fases líquidas em equilíbrio, segundo a regra das fases de Gibbs, especificando-se duas propriedades do sistema, as demais estarão automaticamente fixadas.

A Figura IV.1 mostra um gráfico das composições de equilíbrio de uma mistura parcialmente miscível de componentes A e B, que se divide em duas fases líquidas, em função da temperatura.

A linha CFDGE é chamada de curva binodal ou curva

de separação. A área abaixo da curva CFDGE representa a região heterogênea (duas fases líquidas). A área fora da curva representa mistura homogênea (completamente miscível).

A uma dada temperatura T e pressão P, duas fases líquidas saturadas são formadas da mistura de composição global Q, as quais estão representadas pelos pontos F e G. A linha horizontal que liga F e G é denominada linha de amarração (tie line).

A temperatura consoluta superior ou temperatura de solução crítica é aquela onde as duas fases se tornam idênticas, estando representada pelo ponto D.

Existem alguns sistemas que a solubilidade de A e B aumenta com a diminuição da temperatura. O ponto de mínimo de temperatura em que isto ocorre é denominada temperatura consoluta inferior. Alguns raros sistemas apresentam temperatura consoluta inferior e superior e um grande número de pares líquidos formam sistemas que não apresentam temperatura consoluta superior nem inferior. Nestes casos a fase sólida e vapor são formadas antes que se atinja as temperaturas consoluta inferior e superior, respectivamente.

А pressão tem muito pouca influência no comportamento dos líquidos. Como efeito 0 da pressão é insignificante no equilíbrio líquido-líquido a pressões baixas e moderadas, costuma-se estudar somente a influência da temperatura e das concentrações.

IV.2.2 - Sistemas Ternários

Em um sistema ternário em equilíbrio liquido-liquido contendo duas fases líquidas, de acordo com a regra das fases de Gibbs, tem-se que, especificando-se, arbitrariamente, quaisquer três das variáveis: P, T, x_i^{I} , x_i^{II} , x_2^{I} , x_2^{II} , as demais ficam automaticamente fixadas.

É comum representar dados de equilíbrio líquido-líquido ternário em coordenadas triangulares.

A Figura IV.2 representa um sistema ternário de componentes A, B e C, a uma dada temperatura T e pressão P.

Na Figura IV.2, o componente A é o solvente original, o componente C é o solvente adicionado e o componente B é o soluto. Os componentes A e C são parcialmente miscíveis, ao passo que os componentes A,B e C,B são miscíveis em qualquer proporção.

A curva binodal MDPEN separa a região de uma fase da região de duas fases líquidas.

Uma solução de composição global S, se divide em duas fases líquidas de composição D e E, sendo a linha reta DE chamada de linha de amarração (tie line).

As linhas de amarração nos sistemas ternários, em geral, não são paralelas e sua inclinação muda conforme a variação da concentração. Em alguns casos, a inclinação é alterada de tal forma, que o seu o sinal é invertido. Estes tipos de sistemas são denominados solutrópicos.



Fig.IV.1 Diagrama T-x de um sistema binário



Fig. IV.2 Diagrama de ELL de um

sistema ternário

O ponto em que os dois ramos da curva binodal se encontram é denominado ponto crítico (plait point) e está representado pela letra P na Figura IV.2.

Existe uma grande variedade de tipos de curvas binodais para os sistemas que apresentam miscibilidade parcial, sendo que elas podem ser caracterizadas pelo número de pares parcialmente misciveis que contém^(2,76,52,81).

Os sistemas ternários podem ser classificados dentro de três tipos básicos^(76,81):

1) <u>Tipo I</u>: sistemas que contêm um par parcialmente miscível (Figura IV.3).

2) <u>Tipo II</u>: sistemas que contêm dois pares parcialmente miscíveis (Figura IV.4).

3) <u>Tipo III</u>: sistemas que contêm três pares parcialmente miscíveis (Figura IV.5).

Segundo Sorensen et alii⁽⁷⁶⁾, os diagramas de tipo I são os mais frequentemente encontrados (frequência de 75%), seguidos pelo diagrama de tipo II (frequência de 20%).

Conforme a variação de temperatura, a região de duas fases pode se contrair ou expandir, e, dependendo do sistema, pode haver até um mudança de um tipo para outro.

Para explicar o fenômeno do equilíbrio líquido-líquido pode-se utilizar dos princípios da Termodinâmica.



Fig. IV.3 Equilíbrio líquidolíquido de um sistema ternário do tipo I





Fig. IV.4 Equilíbrio líquidolíquido de um sistema ternário do tipo II

Fig. IV.5 Equilíbrio líquidolíquido de um sistema ternário

IV.3 - Teoria

A uma determinada temperatura e pressão, a condição necessária e suficiente para que um sistema esteja em equilibrio é que a energia livre de Gibbs (G) seja minima^(61,70,74,86). Assim, quando misturam-se dois ou mais líquidos, a uma temperatura e pressão constante, a energia livre de Gibbs total deve diminuir. Então, pode-se escrever:

$$\Delta G < 0$$
, (IV.1)

onde $\Delta \underline{G}$ é uma grandeza de mistura.

Existem sistemas líquidos que atingem um valor mais baixo de $\Delta \underline{G}$ mediante a formação de duas fases. Nestes sistemas, os desvios da idealidade são grandes, as forças de atração entre as moléculas iguais são mais intensas que as existentes entre moléculas diferentes.

A Figura IV.6 mostra um gráfico de $\Delta \underline{G}$ de uma mistura binária dos componentes 1 e 2, a uma dada temperatura e pressão, contra a fração molar do líquido. A partir dele pode-se notar a divisão de duas fases líquidas I e II, com a composição x_{i}^{I} e x_{i}^{II} , respectivamente . A curva pontilhada de $\Delta \underline{G}$ na região de duas fases (entre x_{i}^{I} e x_{i}^{II}), que é hipotética, é a curva predita por um modelo. A curva continua, tangente à curva predita nas duas concentrações x_{i}^{I} , x_{i}^{II} , representa a curva de $\Delta \underline{G}$ real^(61,75,77).

Quando ocorrem variações diferenciais no sistema



Fig. IV.6 Energia livre de Gibbs molar de mistura como função da fração molar

--- curva de $\Delta \underline{G}$ hipotética

---- curva de $\Delta \underline{G}$ real

... } tangentes correspondentes as ._. } soluções falsas em equilíbrio, a uma temperatura e pressão fixas, não há transformações de $\Delta \underline{G}$, podendo-se escrever :

$$d(\Delta \underline{G})_{\mathbf{P},\mathbf{T}} = 0 \qquad (IV. 2)$$

Este critério é uma condição necessária, mas não suficiente para que haja equilíbrio entre as fases I e II, pois não há distinção entre um ponto de máximo ou mínimo global, nem do mínimo local^(75,77). A Figura IV.6 mostra os pontos de máximo e mínimo locais e o de mínimo global.

Pode-se, ainda, demonstrar, para um sistema fechado com π fases e N componentes, a uma dada temperatura e pressão constantes^(61,70,74,86), que:

$$\hat{f}_{i}^{(1)} = \hat{f}_{i}^{(2)} = \dots = \hat{f}_{i}^{(n)}$$
 (IV. 3)

A equação (IV.3) pode também ser escrita como:

$$(\gamma_i \times_i \hat{f}_i^{\circ})^{\mathbf{I}} = (\gamma_i \times_i \hat{f}_i^{\circ})^{\mathbf{II}} = \dots = (\gamma_i \times_i \hat{f}_i^{\circ})^{\mathbf{II}}$$
 (IV. 4)

onde: γ - coeficiente de atividade

 \hat{f}° - coeficiente de fugacidade no estado padrão.

O estado padrão mais comum é o componente puro à temperatura e pressão do sistema. Quando todas as fases são líquidas, utiliza-se o mesmo estado de referência para todas as fases. Desta forma, a equação (IV.4) fica:

$$(\gamma_i \times_i)^{\mathbf{I}} = (\gamma_i \times_i)^{\mathbf{II}} = \dots = (\gamma_i \times_i)^{\mathbf{II}}$$
 CIV. 5)

No caso de duas fases líquidas, tem-se:

$$(\gamma_i \times_i)^{I} = (\gamma_i \times_i)^{II}$$
 (IV.6)

0 cálculo computacional das composições do equilíbrio líquido-líquido é muito mais difícil que do equilíbrio líquido-vapor. A uma temperatura e pressão fixas, para um sistema binário, é possível calcular a composição de equilíbrio das duas fases, tendo informações a respeito do coeficiente de atividade. Porém, quando o número de componentes é maior que dois, não é possível resolver as n equações simultaneamente. Por exemplo, para sistemas ternários, temos seis composições de equilíbrio: x_4^1 , x_2^1 , x_{3}^{I} , x_{4}^{II} , x_{2}^{II} , x_{3}^{II} , sendo que $x_{3}^{I} = 1 - x_{4}^{I} - x_{2}^{I}$ e $x_{3}^{II} = 1 - x_{4}^{II} - x_{2}^{II}$, logo, tem-se quatro variáveis não conhecidas e três equações de equilíbrio, sendo essas insuficientes para determinar as composições das duas fases em equilíbrio. Para contornar este problema, especifica-se qualquer uma das variáveis.

À pressões baixas e moderadas, o equilíbrio líquido-líquido é insensível ao efeito da pressão. Este fato resulta na impossibilidade de realizar o teste de consistência termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido a baixas e moderadas pressões. IV.4 - Correlações para o Coeficiente de Atividade da Fase Líquida

Os coeficientes de atividade da fase líquida podem ser obtidos através de expressões para a energia livre de Gibbs em excesso (G^E), como mostra a equação (IV.7):

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (\operatorname{nt} G^{E} / \operatorname{RT})}{\partial n_i}\right]_{T, P, n_{i \neq i}} i = 1, 2... N , \quad (IV.7)$$

onde: R - constante dos gases

n_i, n_j nt - número de moles do componente *i* , *j* e total N - número de componentes.

Ao longo dos anos, muitos modelos para a energia livre de Gibbs em excesso têm sido propostos e várias referências reúnem as mais comumente utilizadas no cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida^(30,52,61,70,77,86)

Estas equações são, na sua grande maioria, empíricas ou semi-empíricas, sendo poucos os modelos com base totalmente teórica. Em geral, estas equações precisam de dados de equilíbrio experimentais para o ajuste dos parâmetros. A superioridade de um modelo sobre o outro nem sempre é muito clara, devendo serem todos testados e analisados para cada caso. É desejável, na prática, que essas equações: a) apresentem um número mínimo de parâmetros;

b) exijam poucos dados experimentais para ajustar os parâmetros;
c) devem ser extensíveis para misturas multicomponentes e de preferência não apresentar qualquer parâmetros de interação adicional além dos parâmetros binários;

d) devem descrever o comportamento das misturas na região miscível e parcialmente miscível com exatidão, de modo a serem úteis em cálculos de equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio líquido-vapor.

Neste trabalho foram utilizados os seguintes modelos para correlacionar os dados de equilibrio líquido-líquido: NRTL⁽⁶⁵⁾, UNIQUAC⁽¹⁾, TSUBOKA-KATAYAMA-WILSON (T-K-W)⁽⁸²⁾ e CHA-PRAUSNITZ⁽¹⁵⁾, que são discutidos a seguir. Neste trabalho, é dado maior enfâse aos modelos TSUBOKA-KATAYAMA-WILSON e CHA-PRAUSNITZ, isto porque eles não têm sido tão explorados no estudo do equilíbrio líquido-líquido quanto os outros.

IV.4.1 - Modelo NRTL

O modelo NRTL (Non Random Two Liquid), derivado por Renon e Prausnitz⁽⁶⁵⁾ em 1968, tem como base uma generalização da teoria dos dois fluidos⁽⁶¹⁾, combinada com o conceito de composição local (arranjo não aleatório), sendo uma equação semi-empírica. As expressões binárias e multicomponentes para

 \underline{G}^{E} /RT e para o ln γ_{i} da equação NRTL estão apresentada na Tabela IV.1. Maiores detalhes sobre esta equação estão disponíveis nas referências (44,61,65).

A expressão multicomponente é expressa inteiramente em termos de parâmetros binários. Os parâmetros $g_{ij} - g_{ii}$ são obtidos através de ajuste aos dados experimentais. O parâmetro α_{ij} pode ser ajustado juntamente com $g_{ij} - g_{ii}$ a partir de dados de equilíbrio ou considerado constante ^(61,65).

Renon e Prausnitz^(61,65) sugerem o valor de α_{ij} na faixa de 0.2 e 0.7. Marina e Tassios⁽⁴⁴⁾ obtiveram bons resultados com α_{ij} = -1, representando bem a região miscível e parcialmente miscível de misturas binárias.

A equação NRTL normalmente representa bem dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV)^(27,86), sendo também muito utilizado para representar os dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL), apresentado bons resultados^(44,45,73,77).

A coleção DECHEMA^(27,75) traz publicado um vasto número de parâmetros ajustados desta equação, para os mais diversos sistemas, tanto para o ELV, quanto para o ELL.

TABELA IV.1

EXPRESSÕES BINÁRIA E MULTICOMPONENTE DE \underline{G}^{E} /RT

E DE 1ny DO MODELO NRTL

$$\frac{\underline{G}^{\mathbf{E}}}{\mathbf{R} \mathbf{T}} = \mathbf{x}_{i} \mathbf{x}_{2} \left[\frac{\tau_{24} \mathbf{G}_{24}}{\mathbf{x}_{i} + \mathbf{x}_{2}^{2} \mathbf{G}_{24}^{2}} + \frac{\tau_{42} \mathbf{G}_{42}}{\mathbf{x}_{1}^{2} \mathbf{G}_{12}^{2} + \mathbf{x}_{2}^{2}} \right] \quad (IV.8)$$

$$\ln \gamma_{i} = \mathbf{x}_{2}^{2} \left[\tau_{2i} \left[\frac{\mathbf{G}_{2i}}{\mathbf{x}_{i} + \mathbf{x}_{2}^{2} \mathbf{G}_{2i}} \right]^{2} + \left[\frac{\tau_{12} \mathbf{G}_{12}}{(\mathbf{x}_{2} + \mathbf{x}_{1}^{2} \mathbf{G}_{2i})^{2}} \right] \right] \quad (IV.9)$$

$$\ln \gamma_{2} = \mathbf{x}_{i}^{2} \left[\tau_{12} \left[\frac{\mathbf{G}_{42}}{\mathbf{x}_{2} + \mathbf{x}_{i}^{2} \mathbf{G}_{12}} \right]^{2} + \left[\frac{\tau_{2i} \mathbf{G}_{2i}}{(\mathbf{x}_{i} + \mathbf{x}_{2}^{2} \mathbf{G}_{2i})^{2}} \right] \right] \quad (IV.10)$$

$$\frac{\underline{\mathbf{G}^{\mathbf{E}}}}{\mathbf{R} \mathbf{T}} = \sum_{i} \mathbf{x}_{i} - \frac{\sum_{i} \tau_{ji} \mathbf{G}_{ji} \mathbf{x}_{j}}{\sum_{i} \mathbf{G}_{li} \mathbf{x}_{l}} \quad (IV.11)$$

$$\lim_{i} \frac{\underline{\mathbf{G}^{\mathbf{E}}}}{\sum_{i} \mathbf{G}_{li} \mathbf{x}_{l}} + \sum_{j} \frac{\mathbf{x}_{j} \mathbf{G}_{ij}}{\sum_{i} \mathbf{G}_{lj} \mathbf{x}_{l}} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{i} \mathbf{x}_{i} \tau_{ij} \mathbf{G}_{ij}}{\sum_{i} \mathbf{G}_{lj} \mathbf{x}_{l}} \right] (IV.12)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(\mathbf{g}_{ji}^{-} \mathbf{g}_{ii})}{\mathbf{R} \mathbf{T}} \quad (IV.13) \qquad \mathbf{G}_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji} \tau_{ji}\right) (IV.14)$$

$$\mathbf{g}_{ij} = \mathbf{g}_{ji} \quad \alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad \mathbf{G}_{ji} \neq \mathbf{G}_{ij} \quad \tau_{ji} \neq \tau_{ij}$$

$$\mathbf{g}_{ij} - \mathbf{g}_{ii} - \mathbf{par}$$

•-----

IV.4.2 - Modelo UNIQUAC

O modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical Theory) proposto por Abrams e Prausnitz⁽¹⁾ em 1975, está baseado na sua derivação, no modelo dos dois fluidos, no conceito de composição local e na generalização da teoria quase química de Guggenheim para moléculas de tamanho e forma diferentes.

Neste modelo, a expressão de \underline{G}^{E} é composta de duas contribuições: a primeira, parte combinatorial ou configuracional, sendo as contribuições devido à forma e tamanho das moléculas; a segunda, parte residual, são as contribuições devido às interações energéticas entre as moléculas. Pode-se escrever, então:

$$\frac{\underline{G}^{\mathbf{E}}}{\mathbf{R} \mathbf{T}} = \left(\frac{\underline{G}^{\mathbf{E}}}{\mathbf{R} \mathbf{T}}\right)^{\mathbf{C}} + \left(\frac{\underline{G}^{\mathbf{E}}}{\mathbf{R} \mathbf{T}}\right)^{\mathbf{R}}$$
 (IV.15)

Maiores informações sobre o modelo UNIQUAC estão disponíveis nas referências (1,4,5,61,77,86).

Para obter-se melhores resultados em misturas altamente não ideais, como álcoois e água, Anderson e Prausnitz⁽⁴⁾ acrescentam o parâmetro q_i à formulação original. Em sistemas que não apresentam tais substâncias: $q_i = q_i$. As expressões binárias e multicomponentes para <u>G^E/RT</u> e para ln γ estão apresentadas na Tabela IV.2.

A equação UNIQUAC pode ser aplicada para representar o coeficiente de atividade da fase líquida de misturas de líquidos apolares e polares binários ou multicomponentes. Para

TABELA IV.2

EXPRESSÕES BINÀRIA E MULTICOMPONENTE DE $\underline{G}^{\mathbf{E}}$

E DO $\ln \gamma$ do MODELO UNIQUAC

TABELA IV.2

EXPRESSÕES BINÁRIA E MULTICOMPONENTE DE <u>G</u>^E

E DO $\ln \gamma$ do MODELO UNIQUAC

C CONTI NUAÇÃO)

$$\left(\frac{\underline{\mathbf{g}}^{\mathbf{E}}}{\mathbf{R}^{\mathrm{T}}} \right)^{\mathbf{C}} = \sum_{i} \mathbf{x}_{i} \ln \frac{\phi_{i}}{\mathbf{x}_{i}} + \frac{z}{2} \sum_{i} \mathbf{q}_{i} \mathbf{x}_{i} \ln \frac{\phi_{i}}{\phi_{i}} \quad (IV.21)$$

$$\left(\frac{\underline{\mathbf{g}}^{\mathbf{E}}}{\mathbf{R}^{\mathrm{T}}} \right)^{\mathbf{R}} = -\sum_{i} \mathbf{q}_{i}^{*} \mathbf{x}_{i} \ln \left(\sum_{j} \theta_{j}^{*} \tau_{ji} \right) \quad (IV.22)$$

$$\ln \mathbf{r}_{i}^{\mathbf{C}} = \ln \frac{\phi_{i}}{\mathbf{x}_{i}^{*}} \left(\frac{z}{2} \right) \mathbf{q}_{i} \ln \frac{\theta_{i}}{\phi_{i}^{*}} + 1_{i}^{-} \frac{\phi_{i}}{\mathbf{x}_{j}^{*}} \sum_{j} \mathbf{x}_{j}^{1} \mathbf{j} \quad (IV.23)$$

$$\ln \mathbf{r}_{i}^{\mathbf{R}} = -\mathbf{q}_{i}^{*} \ln \left(\sum_{j} \theta_{j}^{*} \tau_{ji} \right) + \mathbf{q}_{i}^{*} - \mathbf{q}_{i}^{*} \sum_{j} \frac{\theta_{j}^{*} \tau_{ij}}{\sum_{k} \theta_{k}^{*} \tau_{kj}} \quad (IV.24)$$

$$\ln \mathbf{r}_{i}^{\mathbf{R}} = -\mathbf{q}_{i}^{*} \ln \left(\sum_{j} \theta_{j}^{*} \tau_{ji} \right) + \mathbf{q}_{i}^{*} - \mathbf{q}_{i}^{*} \sum_{j} \frac{\theta_{j}^{*} \tau_{ij}}{\sum_{k} \theta_{k}^{*} \tau_{kj}} \quad (IV.24)$$

$$\mathbf{q}_{i} = \frac{\mathbf{r}_{i} \mathbf{x}_{i}}{\sum_{j} \mathbf{r}_{j} \mathbf{x}_{j}} \quad (IV.26) \qquad \theta_{i} = \frac{\mathbf{q}_{i} \mathbf{x}_{i}}{\sum_{j} \mathbf{q}_{j} \mathbf{x}_{j}} \quad (IV.27)$$

$$\mathbf{q}_{i}^{*} \mathbf{x}_{i} \qquad \left[\left(\mathbf{u}_{ii} - \mathbf{u}_{i} \mathbf{y} \right) \right]$$

$$\theta_i^* = \frac{q_i^* \times_j}{\sum_j q_j^* \times_j} \quad (IV.28) \quad \tau_{ij} = \exp\left[-\frac{\left[u_{ji} - u_{ij}\right]}{R T}\right] \quad (IV.29)$$

 $q_i = q_i' = parâmetro de área do componente i$ $r_i = parâmetro de volume do componente i$ $u_{ij} = parâmetro de interação entre o componente i e j; <math>u_{ij} = u_{ji}$ z = número de coordenação, z = 10 $\theta_i = fração de área do componente i$ $\phi_i = fração de volume do componente i$ representar misturas multicomponentes não é necessário parâmetros além dos binários. Anderson e Prausnitz^(4,5) aplicaram a equação UNIQUAC ao cálculo do ELV e ELL de sistemas binários e multicomponentes, obtendo bons resultados.

Tendo Abrams e Prausnitz⁽¹⁾ introduzido parâmetros estruturais dos componentes puros (superfície e volume) na equação UNIQUAC, há a possibilidade de representação de misturas cujas moléculas possuam diferentes formas e tamanhos, incluindo soluções poliméricas.

A coleção DECHEMA^(27,75) traz um vasto número de parâmetros ajustados a dados experimentais de ELL e ELV para os mais diversos sistemas.

IV.4.3 - Modelo T-K-W

Wilson⁽⁶¹⁾, em 1964, desenvolveu uma expressão semi-empírica para \underline{G}^{E} /RT baseando-se no conceito de composição local. Porém, da forma como foi deduzida por Wilson, a expressão não descreve o comportamento de líquidos parcialmente miscíveis. Para contornar este problema, Tsuboka e Katayama⁽⁸²⁾, em 1975, derivaram explicitamente uma nova expressão para \underline{G}^{E} /RT, considerando, tal como Wilson, uma distribuição não aleatória, onde, para um sistema binário, a probabilildade de uma molécula do tipo 1 ou 2 de cercar uma molécula central (por exemplo, do tipo 1) é proporcional à fração de volume local. Para esta nova dedução, os autores utilizam um procedimento similar ao de Scatchard, Hiranuma e Morisue et alii⁽⁸²⁾, escrevendo a entalpia em excesso de uma solução binária como:

$$\Delta \underline{H}^{E} = \chi_{i} \xi_{2i} (\lambda_{2i} - \lambda_{j}) + \chi_{i} \xi_{i2} (\lambda_{i2} - \lambda_{j})$$
(IV. 30)

$$\xi_{21} + \xi_{11} = 1 + \xi_{12} + \xi_{22} = 1$$
, (IV. 31)

onde ξ_{ij} é a fração de volume local da molécula *i* ao redor da molécula central *j* e λ_{ij} é a energia de interação entre o par *i-j*.

As frações volumétricas locais são dadas por:

$$\frac{\xi_{21}}{\xi_{11}} = \frac{\phi_2 \exp(-\lambda_2 \sqrt{RT})}{\phi_1 \exp(-\lambda_1 \sqrt{RT})}, \qquad (IV. 32)$$

tendo-se a molécula 1 como central; no caso da molécula 2 ser a central, tem-se:

$$\frac{\xi_{12}}{\xi_{22}} = \frac{\phi_1 \exp(-\lambda_{12}/\text{RT})}{\phi_2 \exp(-\lambda_{22}/\text{RT})}$$
(IV. 33)

As exponenciais são denominadas fatores de Boltzman e os termos $\phi_1 = \phi_2$ são frações volumétricas, dadas por:

$$\phi_{i} = \frac{x_{i} \frac{V_{i}}{V_{i}}}{x_{i} \frac{V_{i}}{V_{i}} + x_{2} \frac{V_{2}}{V_{2}}}$$
 $\phi_{2} = \frac{x_{2} \frac{V_{2}}{V_{2}}}{x_{1} \frac{V_{i}}{V_{i}} + x_{2} \frac{V_{2}}{V_{2}}}$, CIV. 34D

onde \underline{V}_i é o volume molar do componente i.

Ao combinar-se a equação (IV.31) com (IV.32) e (IV.33) tem-se a seguinte expressão para os termos $\xi_{11} = \xi_{22}$:

$$\xi_{11} = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \left[\frac{V}{2} \sqrt{V_1} \right] \exp \left[\left[-\lambda_{21} - \lambda_{11} \right] \sqrt{RT} \right]} = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \tau_{21}}$$
(IV. 35)

$$x_{22} = \frac{\hat{z}_{22}}{x_{112} + x_{22}}$$
, (IV. 36)

onde:

$$\tau_{2i} = \left(\underbrace{\underline{V}}_{\mathbf{z}} / \underbrace{\underline{V}}_{\mathbf{i}} \right) \exp \left[- \left(\begin{array}{c} \lambda_{2i} - \lambda_{ii} \end{array} \right) / RT \right]$$
 (IV. 37)

$$\tau_{12} = \left(\underbrace{V}_{1} \swarrow \underbrace{V}_{2} \right) \exp \left[- \left(\begin{array}{c} \lambda_{12} - \lambda_{22} \end{array} \right) \swarrow \operatorname{RT} \right] \qquad (IV. 38)$$

A equação de Gibbs-Helmholtz, representada pela equação (IV.39) é agora aplicada para obter-se a expressão de $\underline{G}^{\mathbf{E}}$.

$$\frac{\partial \left(\Delta \underline{G}^{E} / RT\right)}{\partial \left(1 / T\right)} = \Delta \underline{H}^{E}$$
(IV. 39)

Integrando a equação (IV.39) com limite inferior

1/T = 0 a um limite superior de 1/T, obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{\Delta \underline{G}^{\mathbf{E}}}{R T} = \frac{1}{R} \int_{0}^{t/T} \Delta \underline{H}^{\mathbf{E}} d(1/T) + \frac{\Delta \underline{G}^{\mathbf{E}}}{R T}$$
(IV. 40)

Considera-se a seguinte condição limite:

$$\frac{\Delta \underline{G}^{\mathbf{E}}}{\mathbf{R} \mathbf{T}} = 0 \qquad (IV. 41)$$

Agora, substituindo a equação (IV.30) na equação (IV.40), esta é integrada com respeito a 1/T, sendo que nesta integração, as quantidades($\lambda_{21} - \lambda_{11}$) e ($\lambda_{12} - \lambda_{22}$) são consideradas independentes da temperatura. O resultado da integração da equação (IV.40) está apresentada na expressão (IV.42).

$$\frac{\Delta \underline{G}^{E}}{R T} = x_{1} \ln \frac{\xi_{11}}{x_{1}} + x_{2} \ln \frac{\xi_{22}}{x_{2}} - \left[x_{1} \ln \frac{\phi_{1}}{x_{1}} + x_{2} \ln \frac{\phi_{2}}{x_{2}} \right] \quad (IV. 42)$$

Substituindo (IV.34), (IV.35) e (IV.36) em (IV.42) tem-se a expressão para $\Delta \underline{G}^{E}$ /RT. Derivando a expressão de $\Delta \underline{G}^{E}$ /RT de acordo com a equação (IV.7), tem-se a expressão para o coeficiente de atividade. Essas expressões binárias estão apresentadas na Tabela IV.3.

Nas equações (IV.43), (IV.44) e (IV.45), apresentadas na Tabela IV.3, os dois primeiros termos correspondem a equação de Wilson original e os dois últimos termos são os da



EXPRESSÃO BINÁRIA DE \underline{G}^{E} RT E DO $\ln \gamma$ DO MODELO T-K-W

$$\frac{\hbar g^{E}}{R T} = -x_{1} \ln(x_{1} + x_{2}\tau_{21}) - x_{2} \ln(x_{1}\tau_{12} + x_{2}) + x_{1} \ln(x_{1} + x_{2}\rho_{21}) + x_{2} \ln(x_{1}\rho_{12} + x_{2}) \quad (IV. 43)$$

$$\ln \gamma_{1} = -\ln(x_{1} + x_{2}\tau_{21}) + x_{2} \left[\frac{\tau_{21}}{x_{1} + x_{2}\tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{x_{1}\tau_{12} + x_{2}} \right] \quad (IV. 44)$$

$$\ln \gamma_{2} = -\ln(x_{1}\tau_{12} + x_{2}) + x_{2} \left[\frac{\tau_{21}}{x_{1} + x_{2}\tau_{21}} - \frac{\rho_{12}}{x_{2}\rho_{12} + x_{2}} \right] \quad (IV. 44)$$

$$\ln \gamma_{2} = -\ln(x_{1}\tau_{12} + x_{2}) + x_{1} \left[\frac{\tau_{21}}{x_{1} + x_{2}\tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{x_{1}\tau_{12} + x_{2}} \right] \quad (IV. 44)$$

$$\ln \gamma_{2} = -\ln(x_{1}\tau_{12} + x_{2}) + x_{1} \left[\frac{\tau_{21}}{x_{1} + x_{2}\tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{x_{1}\tau_{12} + x_{2}} \right] \quad (IV. 44)$$

$$\ln \gamma_{2} = -\ln(x_{1}\tau_{12} + x_{2}) + x_{1} \left[\frac{\tau_{21}}{x_{1} + x_{2}\tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{x_{1}\tau_{12} + x_{2}} \right] \quad (IV. 45)$$

$$\tau_{21} = \frac{V_{2}}{Y_{2}} - x_{1} \left[\frac{\rho_{21}}{x_{1} + x_{2}\rho_{21}} - \frac{\rho_{12}}{x_{1}\rho_{12} + x_{2}} \right] \quad (IV. 46)$$

$$\tau_{12} = \frac{V_{1}}{Y_{2}} \quad (IV. 48) \quad \rho_{21} = \frac{V_{2}}{Y_{1}} \quad (IV. 49)$$

fração volumétrica. Os parâmetros $\lambda = \lambda$ e $\lambda = \lambda$ são ajustáveis a partir de dados experimentais.

A equação Tsuboka-Katayama-Wilson para misturas binárias pode ser facilmente extensível à misturas multicomponentes sem qualquer adição de parâmetros além dos binários. A expressão de $\Delta \underline{G}^{E} \ RT$ e de $\ln \gamma_{i}$ para solução multicomponente estão apresentadas na Tabela IV.4.

A equação T-K-W representa sistemas binários e multicomponentes miscíveis e parcialmente miscíveis. Por não ter sido empregada com frequência, não se encontram disponíveis, na literatura, muitos parâmetros da equação T-K-W.

Neste trabalho, optou-se por verificar o desempenho da equação T-K-W para os sistemas ternários parcialmente miscíveis aqui estudados.

IV.4.4 - Modelo CHA-PRAUSNITZ

É comum predizer o ELV ternário a partir de parâmetros de modelo da fase líquida obtidos através de dados binários. Os resultados obtidos desta predição, normalmente apresentam-se satisfatórios. Porém, ao se aplicar a mesma metodologia ao predizer o ELL ternário, os resultados, normalmente deixam a desejar. A predição é realizada a partir de parâmetros do modelo da fase líquida ajustados aos dados de ELV binários dos pares miscíveis e aos dados de ELL binários dos pares parcialmente miscíveis.

TABELA IV.4

EXPRESSÃO MULTICOMPONENTE DE \underline{G}^{E} /RT

E DO INY DO MODELO T-K-W

,

$$\frac{\Delta G^{\mathbf{F}}}{\mathbf{R} \mathbf{T}} = -\sum_{i} \mathbf{x}_{i} \ln \left[\sum_{j} \mathbf{x}_{j} \mathbf{\tau}_{ji} \right] + \sum_{i} \mathbf{x}_{i} \ln \left[\sum_{j} \mathbf{x}_{j} \mathbf{\rho}_{ji} \right] \quad \text{(IV. 50)}$$

$$\ln \mathbf{\gamma}_{i} = -\ln \left[\sum_{j} \mathbf{x}_{j} \mathbf{\tau}_{ji} \right] - \sum_{k} \left[\mathbf{x}_{k} \mathbf{\tau}_{ik} \times \sum_{j} \mathbf{x}_{j} \mathbf{\tau}_{ik} \right]$$

$$+ \ln \left[\sum_{j} \mathbf{x}_{j} \mathbf{\rho}_{ji} \right] + \sum_{k} \left[\mathbf{x}_{k} \mathbf{\rho}_{ik} \times \sum_{j} \mathbf{x}_{j} \mathbf{\rho}_{ik} \right] \quad \text{(IV. 51)}$$

$$\tau_{ij} = -\rho_{ij} \exp \left[-\left[\lambda_{ij} - \lambda_{jj} \right] \mathbf{AT} \right] \quad \text{(IV. 52)}$$

$$\rho_{ij} = \frac{\underline{V}_{i}}{\underline{V}_{j}} \quad \text{(IV. 53)}$$

Cha e Prausnitz⁽¹⁵⁾, em 1985, desenvolveram um método de representação simultânea do ELV e do ELL de sistemas ternários de não eletrólitos, onde um dos pares binários é, parcialmente miscível (sistema do tipo I). A proposta desses autores consiste em utilizar a função de \underline{G}^{E} , determinada a partir de parâmetros de modelo da fase líquida ajustados através de dados binários (o qual denominou (\underline{G}^{E} /RD)^o₁₂₉, corrigindo-a com um fator empírico C, determinado a partir de dados de ELL ternário. Neste caso, a função (\underline{G}^{E} /RD)¹²⁹ adimensional corrigida tem a seguinte forma:

$$\left(\frac{\underline{G}^{\mathbf{E}}}{\overline{R} \ T}\right)_{\mathbf{123}} = C \left(\frac{\underline{G}^{\mathbf{E}}}{\overline{R} \ T}\right)_{\mathbf{123}}^{\circ} , \qquad (IV. 54)$$

onde $\left(\frac{G}{R}\right)_{123}^{\circ}$ é obtido de parâmetros ajustados a partir de dados experimentais de ELV dos dois pares miscíveis e de dados de solubilidade mútua do par parcialmente miscível.

O fator empírico C apresenta as seguintes características: 1) sua determinação é feita a partir de dados de ELL ternário;

2) depende da composição;

3) seu valor é muito próximo da unidade;

4) tem um pequeno efeito no cálculo do ELV, mas um profundo efeito no cálculo do ELL ternário. O fator de correção C é dado por:

$$C = \exp \left[\begin{array}{c} \lambda_{1} & \lambda_{2} & \lambda_{3} \\ \alpha \times_{1}^{2} & \chi_{2}^{2} & \chi_{3}^{2} \end{array} \right] \qquad (IV. 55)$$

onde: $x_i = fração molar do componente i$ $<math>\alpha = constante (seu valor pode ser positivo ou negativo)$ $<math>\lambda_i \lambda_2 \lambda_3 = são constantes iguais ou maiores que a unidade,$ para evitar singularidades no coeficiente de atividade.

A equação (IV.55) não apresenta significado físico.

Por conveniência, pode-se expressar os parâmetros λ_4, λ_2 como o seguinte:

$$\lambda_{1} = \left(\frac{\bar{x}_{1}}{\bar{x}_{3}}\right)\beta \qquad \lambda_{2} = \left(\frac{\bar{x}_{2}}{\bar{x}_{3}}\right)\beta \quad , \quad (IV. 56)$$

onde $\beta = \lambda_{a}$

As frações molares \bar{x}_1 , \bar{x}_2 , \bar{x}_3 são parâmetros ajustáveis e representam a composição ternária onde o valor absoluto de ln C é um máximo.

Para um sistema ternário, a soma das frações molares dos três componentes deve ser igual à unidade. Logo:

$$\bar{x}_{i} + \bar{x}_{2} + \bar{x}_{3} = 1$$
 (IV. 57)

- 4

Assim, para determinação da constante C (equação IV.55), temos quatro parâmetros ajustáveis α , β , \overline{x} , e \overline{x} .

Pode-se obter os parâmetros da constante C de duas formas. No primeiro caso, para sistemas ternários cuja curva binodal apresente uma simetria bastante acentuada e que a região heterogênea predita por $(\underline{G}^{E}/RT)_{123}^{\circ}$ se apresente próxima da determinada a partir dos dados experimentais. O outro caso, para os sistemas ternários cujas curvas binodais apresentem assimetria. Para sistemas ternários simétricos é razoável

considerar a seguinte simplificação:

$$\bar{x}_{1} = \bar{x}_{2} = \bar{x}_{3} = 1/3$$
 (IV. 58)

Substituindo a equação (IV.58) na equação (IV.56), e posteriormente na equação (IV.55), tem-se a expressão para C, tal como:

$$C = \exp \left[\alpha \left(x_1 x_2 x_3 \right)^{\beta} \right]$$
 (IV. 59)

Logo, neste caso, temos apenas dois parâmetros ajustáveis, $\alpha \in \beta$. Para muitos sistemas, um valor típico de β é a unidade⁽¹⁵⁾, o que implica apenas na determinação do parâmetro α .

Derivando-se a equação (IV.54) conforme (IV.7), e utilizando a expressão da equação (IV.59) para a constante C, obtém-se a seguinte expressão para o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_{i} = C \ln \gamma_{i}^{\circ} + C \beta \left(\frac{1}{x_{i}} - 3 \right) \ln C \left(\underline{G}^{E} R T \right)_{129}^{\circ} , \quad (IV. 60)$$

onde γ_i° é o coeficiente de atividade, obtido derivando-se a expressão de $\left(\underline{G}^{E} / RT\right)_{123}^{\circ}$ conforme a equação (IV.7).

Para sistemas ternários assimétricos, não é razoável admitir a simplificação da equação (IV.58). Logo, a equação (IV.55) conjuntamente com a equação (IV.56) são utilizadas. Neste caso, tem-se quatro parâmetros ajustáveis, α , β , \bar{x}_1 , \bar{x}_2 . Se se considerar β igual a unidade, tem-se o ajuste de três parâmetros, α , $\bar{x}_1 \in \bar{x}_2$.

Semelhantemente ao caso anterior, obtém-se a seguinte expressão para o coeficiente de atividade :

$$\ln \gamma_{i} = C \ln \gamma_{i}^{\circ} + C \left[\frac{\lambda_{i}}{x_{i}} - \lambda_{1} - \lambda_{2} - \lambda_{3} \right] \ln C \left[\underline{G}^{E} / R T \right]_{123}^{\circ} (IV.61)$$

No caso mais geral, os autores⁽¹⁵⁾ sugerem uma sistemática para a obtenção dos parâmetros. A primeira etapa consiste em calcular a curva binodal, usando a função a $(\underline{G}^{E},RD)_{123}^{\circ}$. Para tanto, é necessário obter-se os parâmetros de interação binária dos pares miscíveis a partir de dados binários de ELV e os parâmetros de interação binária do par parcialmente miscível a partir de dados binários de ELL. Se, do cálculo da curva binodal utilizando a função $(\underline{G}^{E},RD)_{123}^{\circ}$, a região heterogênea se mostrar maior que a obtida a partir dos dados experimentais, o tem um valor negativo, ao passo que, se a região heterogênea predita se mostrar menor, o valor de o é positivo.

A próxima etapa é ajustar os parâmetros α e β aos dados ternários de ELL, onde β é maior ou igual a unidade, considerando $\bar{x} = \bar{x} = \bar{x} = 1/3$. Com os parâmetros obtidos, e, consequentemente, com os valores da constante C, constrói-se a curva binodal a partir da expressão corrigida de \underline{G}^{E} /RT, equação (IV.54). Se esta curva se mostrar insatisfatória, então, as frações molares $\bar{x}_1 = \bar{x}_2$ tomam outras posições. As novas posições das frações molares são encontradas, comparando-se a forma da curva binodal calculada com a curva binodal experimental, verificando-se onde as maiores correções são necessárias. Várias estimativas iniciais podem ser obtidas das inúmeras combinações que podem ser feitas com as frações molares \bar{x}_{i} , \bar{x}_{j} , \bar{x}_{i} . Com estas estimativas iniciais, é realizado o ajuste para obter-se os quatro melhores parâmetros α , β , $\bar{x}_1 = \bar{x}_2$. Segundo os autores⁽¹⁵⁾, valores típicos de λ_1 , λ_2 e λ_3 estão entre um e dois, podendo, em alguns casos, serem maiores que sete.

Cha e Prausnitz testaram o método para vários sistemas parcialmente miscíveis do tipo I, sendo que a correção feita à (\underline{G}^{E} /RT), na equação (IV.54), pela constante C, raramente é maior que 10 %. Normalmente não é necessário um valor de C grande, pois o ELL ternário é muito sensível ao valor de γ .

Os modelos utilizados pelos autores para calcular $(\underline{G}^{E} / RD_{123}^{\circ} \in \ln \gamma_{i}^{\circ}$ foram NRTL e UNIQUAC, usando somente parâmetros ajustados a partir de dados binários de ELV e ELL. Para que o modelo CHA-PRAUSNITZ represente satisfatoriamente os dados experimentais, é importante usar os parâmetros das equações de $(\underline{G}^{E}/RD_{123}^{\circ} e \ln \gamma_{i}^{\circ}$ ajustados a partir de dados binários à uma temperatura igual ou bastante próxima a do sistema ternário⁽¹⁵⁾.

O fator de correção C tem uma grande influência no ELL e um pequeno efeito no ELV, apresentando uma boa representação de processos que envolvem duas fases líquidas e uma fase vapor⁽¹⁵⁾.

IV.5 - Ajuste dos Parâmetros dos Modelos do Coeficiente de Atividade da Fase Líquida

As equações NRTL, UNIQUAC, T-K-W contém os parámetros $\tau_{i,j}$ relacionados com a temperatura, como segue:

$$\tau_{ij} = \exp \left[-\alpha_{ij}A_{ij}RT\right] \quad (NRTL) \quad , \quad (IV. 62)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left[-A_{ij}RT\right] \quad (UNIQUAC) \quad , \quad (IV. 63)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\underline{V}_i}{\underline{V}_j} \exp \left[-A_{ij}RT\right] \quad (T-K-W) \quad , \quad (IV. 64)$$

onde: A_{ij} - parâmetros ajustáveis, sendo $A_{ij} \neq A_{ji} \in A_{ii} = A_{jj} = 0;$ α_{ij} - parâmetro ajustável ou pode ser considerado constante e neste trabalho, α_{ij} é constante e igual a 0.2; $\underline{V}_i \in \underline{V}_j$ - volumes molares dos componentes *i* e *j* à temperatura de 25°C. Para um sistema ternário tem-se seis parâmetros ajustáveis, $A_{12}, A_{13}, A_{31}, A_{32}, A_{32}$, em cada equação do coeficiente de atividade da fase líquida.

Vários procedimentos têm sido propostos para ajustar parâmetros de modelos aos dados de ELL^(60,75,77). Neste trabalho, os parâmetros foram determinados de duas maneiras:

1) os parâmetros binários dos pares miscíveis foram antecipadamente ajustados utilizando-se, para tanto, os dados de ELV binário. Os parâmetros dos pares parcialmente miscíveis foram determinados através de ajuste aos dados de ELL ternário, mantendo-se fixos os parâmetros binários dos pares miscíveis;

2) os seis parâmetros binários foram determinados através de um ajuste utilizando-se os dados experimentais de ELL ternário.

Os procedimentos acima citados foram utilizados para determinar os parâmetros dos modelos NRTL, UNIQUAC e T-K-W. A orientação geral para ajuste dos parâmetros do modelo CHA-PRAUSNITZ aos dados de ELL ternários foi descrita no item IV.4.4.

Um fato importante a ser salientado é que os parâmetros binários ajustados não são únicos. Dependendo da função objetiva definida e do método numérico de otimização empregado, podem-se obter pares de parâmetros ótimos com valores diferentes para o mesmo sistema.

IV.5.1 - Funções Objetivas

Dois tipos de funções objetivas foram adotadas, neste trabalho, para obter os parâmetros de modelos de γ_i através de minimização. Elas, expressas em termos do princípio dos mínimos quadrados são:

1) Minimização das diferenças das atividades:

$$S = \sum_{k=i}^{M} \sum_{i}^{N} \left[\left(a_{ik}^{I} - a_{ik}^{II} \right) / \left(a_{ik}^{I} + a_{ik}^{II} \right) \right]^{2} , (IV.65)$$

onde M é o número de linhas de amarração, N é o número de componentes e a é a atividade, dada por:

$$a_{j} = \gamma_{j} x_{j}$$
, (IV.66)

onde γ_i é uma função dos parâmetros τ_{ij} e das composições.

Para evitar valores muito grandes dos parâmetros e acelerar a convergência, foi adicionado a esta função objetiva mais um termo, denominado penalidade, sugerido por Sorensen e Arlt⁽⁷⁵⁾, dado por:

$$Q \sum A_{ij}^{2}$$
, (IV. 67)
onde Q é uma constante empírica. Sorensen e Arlt $^{(75)}$ sugerem o valor de 10⁻⁶ ou 10⁻⁷ para esta constante, quando adicionada à função objetiva das isoatividades.

Os parâmetros são considerados ótimos quando S for mínima.

2) Minimização das diferenças entre as frações molares experimentais (x°) e as frações molares calculadas (x°)

$$S = \sum_{k}^{M} \sum_{i}^{N} \sum_{j}^{\pi} \left[x_{ijk}^{\bullet} - x_{ijk}^{c} \right]^{2} , \qquad (IV.68)$$

onde π são as fases I e II, N é o número de componentes e M é o número de linhas de amarração.

A fração molar calculada depende dos parâmetros ⁷ij[.]

Utilizando essa função objetiva, a cada iteração, dado um conjunto de parâmetros estimados $\tau_{ij} = \tau_{ij}^*$, são calculadas as frações molares de cada linha de amarração e esses são comparados com os respectivos valores experimentais. Os parâmetros são considerados ótimos quando S for mímima.

Neste trabalho, a função objetiva (IV.68) se mostrou insensível à adição do termo penalidade.

As vantagens de uma função objetiva sobre a outra podem ser colocadas da seguinte forma^(23,77):

1) em relação às estimativas iniciais dos parâmetros: a equação (IV.65) não requer boas estimativas iniciais, convergindo rapidamente para o parâmetro ótimo, enquanto que a equação (IV.68) necessita de boas estimativas iniciais para a sua convergência;

2) em relação à representação dos dados de equilíbrio: o ajuste dos parâmetros minimizando a função objetiva (IV.68) apresenta melhores resultados que com a equação (IV.65), isto é, os parâmetros encontrados utilizando-se a equação (IV.68) faz com que o modelo represente o equilíbrio líquido-líquido com maior exatidão (curva calculada mais próxima da experimental). A representação do equilíbrio líquido-líquido utilizando-se a minimização da equação (IV.65) é pobre, pois esta função objetiva não garante que a diferença entre a fração molar experimental e a calculada seja um mínimo;

3) em relação à aspectos computacionais: a função objetiva (IV.68) é mais complicada computacionalmente que a (IV.65). Isto se deve ao fato que a cada iteração, para uma dada série de parâmetros τ_{ij} , as frações molares devem ser calculadas para cada linha de amarração, satisfazendo as equações de equilíbrio termodinâmico de fases (isoatividades ou minimização de energia livre de Gibbs);

4) em relação ao tempo consumido: a minimização utilizando a equação (IV.68) consome um tempo computacional muito maior do que com a equação (IV.65).

Muitos autores correlacionam o equilibrio líquido-líquido utilizando as mais diversas equações de equilíbrio em termos de isoatividades ou em termos de fração molar⁽⁷⁷⁾.

Como normalmente não se dispõe de boas estimativas iniciais dos parâmetros dos modelos adotados, optou-se por iniciar o ajuste de parâmetros empregando a função objetiva (IV.65), conforme sugerido por Fredenslund et alii⁽²³⁾. Os parâmetros assim obtidos são utilizados como estimativas iniciais no ajuste utilizando a função objetiva (IV.68), reduzindo enormemente o tempo computacional gasto para a convergência.

IV.5.2 - Métodos Numéricos para o Ajuste dos Parâmetros dos Modelos de γ

Para ajustar os parâmetros de interação binária dos modelos adotados neste trabalho aos dados de ELL ternários utilizando a função objetiva das isoatividades (IV.65), foi escolhido o método de Nelder e Mead⁽⁵¹⁾.

O método de Nelder e Mead para a determinação de parâmetros de equações não lineares de n variáveis tem apresentado vantagens quando comparado com outros métodos numéricos⁽²¹⁾. Este método não necessita de derivadas e nem de boas estimativas iniciais, sendo altamente confiável e de rápida convergência. Pode-se notar neste método, que ele não apresenta falsa convergência, sempre caminhando para um ponto de mínimo. O critério de parada do processo iterativo é, se em duas iterações

sucessivas, a diferença entre os valores de S for menor que 10⁻⁶. A subrotina do método Nelder e Mead foi extraída do livro <u>Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC a Group Contribution Method</u> de Fredenslund et alii⁽²¹⁾.

Com os resultados dos parâmetros obtidos minimizando a função objetiva (IV.65), tem-se então, boas estimativas iniciais dos parâmetros. O próximo passo é a escolha de um método adequado para o ajuste dos parâmetros utilizando a função objetiva (IV.68).

O método aqui utilizado para minimizar a função objetiva (IV.68), baseia-se na aplicação do Princípio da Máxima Verossimilhança, onde todas as variáveis são sujeitas a erros aleatórios^(3,20,69). O método da Máxima Verossimilhança foi introduzido por Fisher em 1922⁽³⁾, e tem sido aplicado e modificado até dias de hoje várias os em áreas da engenharia^(29,54)

O princípio deste método está em estimar parâmetros não conhecidos, levando em conta o erro aleatório em todas as variáveis medidas, e considera que as variáveis medidas são distribuídas de acordo com a lei de probabilidade normal, sendo que para cada uma das variáveis é associada uma variança. Os melhores valores dos parâmetros dos modelos são encontrados maximizando a função Verossimilhança.

Considere um sistema de N componentes e uma série de pontos experimentais M com propriedades medidas denominadas de B^e e as propriedades calculadas através de um modelo denominadas B^c. Cada variável medida é acompanhada de sua variánça. Maximizar a função verossimilhança é o mesmo que

minimizar a função objetiva S⁽³⁾:

$$S = \sum_{i}^{N} \sum_{j}^{M} \frac{\left(B_{ij}^{\bullet} - B_{ij}^{c}\right)^{2}}{\sigma_{ij}^{2}} , \qquad (IV. 69)$$

onde σ^2 - variânça estimada de cada propriedade.

Para o ELL de um sistema ternário, quaisquer três propriedades medidas podem ser escolhidas como variáveis independentes, sendo que, neste trabalho, escolheu-se а temperatura e a fração molar do componente 1 na fase I e а pressão. Como, em condições de baixas e moderadas pressões. а mesma não tem influência sobre o equilíbrio líquido-líquido e não é explícita nas equações, as variáveis se resumem na temperatura e a fração molar do componente 1 da fase I. As variáveis x_2^{I} , x_1^{II} e x_2^{II} , são dependentes e funções das variáveis independentes e dos parâmetros.

No caso do equilíbrio líquido-líquido ternário, a equação objetiva S a ser minimizada^(52,60) é:

$$S = \sum_{i} \frac{\left(T_{i}^{c} - T_{i}^{e}\right)^{2}}{\sigma_{T_{i}}^{2}} + \frac{\left(x_{1i}^{1c} - x_{1i}^{1e}\right)^{2}}{\sigma_{X_{1i}}^{2}} + \frac{\left(x_{2i}^{1c} - x_{2i}^{1e}\right)^{2}}{\sigma_{X_{2i}}^{2}} + \frac{\left(x_{2i}^{1c} - x_{2i}^{1e}\right)^{2}}{\sigma_{X_{2i}}^{2}} + \frac{\left(x_{2i}^{1ic} - x_{2i}^{1ie}\right)^{2}}{\sigma_{X_{2i}}^{2}} + \frac{\left(x_{2i}^{1ic} - x_{2i}^{1ie}\right)^{2}}{\sigma_{X_{2i}}^{2$$

A minimização da função objetiva S é feita utilizando-se a subrotina Máxima Verossimilhança desenvolvida por Anderson et alii⁽³⁾ em linguagem FORTRAN, podendo ser encontrada no livro <u>Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and</u> <u>Liquid-Liquid Equilibria</u> de Prausnitz et alii⁽⁶⁰⁾, que foi modificada para funcionar com três variáveis dependentes. O programa de ajuste de parâmetros aos dados de equilíbrio líquido-líquido ternário foi desenvolvido em conjunto com Caño de Andrade⁽¹⁴⁾. A metodologia de cálculo (ver diagrama de blocos no Apêndice CD pode ser dividida em duas etapas principais relacionadas entre si, que se repetem a cada iteração, sendo elas as seguintes:

1) Para cada valor dos parâmetros e variáveis independentes de uma iteração qualquer, as variáveis dependentes são calculadas para cada linha de amarração, resolvendo o sistema formado pelas três equações de equilíbrio:

$$(\gamma_{1} \times \gamma_{1})^{I} = (\gamma_{1} \times \gamma_{1})^{II}$$

$$(\gamma_{2} \times \gamma_{2})^{I} = (\gamma_{2} \times \gamma_{2})^{II}$$

$$(\gamma_{3} \times \gamma_{3})^{I} = (\gamma_{3} \times \gamma_{3})^{II}$$

$$(IV. 71)$$

$$\sum_{i} x_{i}^{\mathbf{I}} = 1 \qquad \qquad \sum_{i} x_{i}^{\mathbf{I}} = 1 \qquad \qquad \text{CIV. 72D}$$

Neste trabalho, o método numérico utilizado para resolver o sistema de equações de equilíbrio foi o método de Brown⁽¹³⁾.

O método Brown é um método iterativo que resolve

um sistema de n equações não lineares sem requerer entrada de derivadas, se mostrando superior ao método de Newton em relação à rapidez de convergência e em muitos casos, convergindo quando o método de Newton diverge. Brown propõe a resolução das n equações sucessivamente, ao contrário do método de Newton que as resolve simultaneamente. A subrotina do método de Brown aqui utilizada, foi adaptada o programa existente no livro <u>Numerical Solution of</u> <u>Systems of Nonlinear Algebric Equations</u> de Byrne e Hall⁽¹³⁾.

2) Os parâmetros e as variáveis independentes são incrementados, e para cada novo valor dos parâmetros e das variáveis indendentes, a primeira etapa é efetuada. Este processo cessa ao alcançar minimo da função objetiva (IV.68). Se o valor da função objetiva não satisfaz o critério de parada, nova iteração é iniciada. O critério de parada deste processo iterativo é, se em duas iterações sucessivas, o desvio relativo entre S for menor ou igual a 10^{-4} ou todos os parâmetros calculados forem idénticos até o quinto dígito significativo.

A etapa mais complicada computacionalmente é a primeira, visto que o cálculo das variáveis dependentes apresenta grande sensibilidade aos valores dos parâmetros e das estimativas iniciais das variáveis dependentes. Os problemas que podem aparecer devido a esta sensibilidade são os seguintes:

1) <u>Solução Falsa</u>: às vezes os valores das composições encontradas, ao se resolver o sistema de equações de equilíbrio

(IV.71), se distanciam muito do respectivo valor do ponto experimental. Essas são, portanto, composições falsas, podendo corresponder a um mínimo local ou a um ponto de máximo (ver Figura IV.6). O ponto de evitado máximo pode ser adicionando-se juntamente ao critério de isoatividades, uma análise de estabilidade⁽⁷⁷⁾.

2) <u>Solução Trivial</u>: às vezes, o resultado da resolução do sistema de equações de equilíbrio (IV.71) fornece valores tais das composições, que leva a uma conclusão errônea de que a mistura é homogênea. Essa solução é chamada de trivial, onde:

$$\mathbf{x}_{i}^{\mathbf{I}} = \mathbf{x}_{i}^{\mathbf{II}} \qquad (IV. 73)$$

Para tentar contornar o problema de falsas soluções e solução trivial, utilizou-se como estimativa inicial, parâmetros já haviam sido obtidos cujos valores através do ajuste utilizando-se a função objetiva das isoatividades. Porém, estes problemas não são totalmente evitados, devido ao fato de que a solução encontrada da resolução do sistema de equações de equilíbrio (IV.71) depende fortemente das estimativas iniciais das variáveis dependentes. Por isso, várias combinações dos mais diversos valores iniciais das variáveis dependentes foram propostas, dentro de um raio de ± 25% dos respectivos valores experimentais, para serem utilizadas como estimativas iniciais, próximos obtendo-se sempre convergência, com valores aos Neste trabalho, não se realizou a análise experimentais. de

estabilidade, conforme sugerido por Sorensen et alii⁽⁷⁷⁾, considerando-se sempre como estável a solução obtida por convergência.

IV.6 - Curva Binodal Calculada a Partir dos Parâmetros Ajustados

A partir do conjunto de parâmetros ajustados $(A_{12}, A_{13}, A_{23}, A_{21}, A_{31}, A_{32}$ ou α , β , $\overline{x}_1 \in \overline{x}_2$) dos modelos utilizados neste trabalho, é possível estimar as linhas de amarração e, simultaneamente, os pontos da curva binodal.

Neste trabalho, dois programas foram utilizados para o cálculo da curva binodal. Um deles é o Binodal Curve Construction, extraido do banco de dados de ELL DECHEMA⁽⁷⁵⁾. Neste programa, as linhas de amarração são estimadas por um processo iterativo, resolvendo o sistema de equações de equilíbrio, dada pela equação (IV.71), e sabendo que o somatório das frações molares dos três componentes de cada fase é igual a unidade, equação (IV.72).

O sistema de equações (IV.71) é resolvidos pelo método de Newton Raphson, especificando-se uma variável. As derivadas da matriz Jacobiano utilizadas no programa são analíticas. Originalmente, este programa calcula a curva binodal utilizando somente os modelos NRTL e UNIQUAC, considerando, neste último, o parâmetro do componente puro q'igual a q. Neste programa, o cheque de estabilidade local (minimização de \underline{G}^{E}) é utilizado para verificar se as composições calculadas são instáveis ou estáveis^(23,75).

Foram introduzidas, neste programa, as derivadas analíticas das atividades com respeito a composição, para o modelo de Tsuboka-Katayama-Wilson.

O outro programa utilizado neste trabalho é o ELIPS, extraído do livro de Prausnitz et alii^{C6O)}. Neste programa é utilizado o cálculo flash isotérmico para gerar as linhas de amarração. Considera-se um sistema ternário com uma corrente líquida de alimentação F, de composição global $x_i \, e \, x_2$, introduzida dentro de um frasco flash, onde a corrente, isotermicamente, é dividida em duas fases líquidas I e II, denominadas L^{I} e L^{II} . As equações (IV.74, IV.75, IV.76) do balanço de massa são resolvidas, conjuntamente com as equações (IV.71 e IV.72).

 $L^{I} + L^{II} = F \qquad (IV.74)$

$$\mathbf{x}_{4}^{\mathbf{I}} \mathbf{L}^{\mathbf{I}} + \mathbf{x}_{4}^{\mathbf{II}} \mathbf{L}^{\mathbf{II}} = \mathbf{F} \mathbf{x}_{4} \qquad \text{CIV. 75}$$

 $x_{2}^{I}L^{I} + x_{2}^{II}L^{II} = F x_{2}$ (IV. 76)

onde: L - número de moles do líquido I • II - fase I • II x_i^{I} - fração molar do componente *i* na fase I x_i^{II} - fração molar do componente *i* na fase II x_i - fração molar global do componente *i*.

O sistema formado pelas equações (IV.74), (IV.75) e

(IV.76), conjuntamente com os o sistema formado pela equação (IV.71) e as restrições da equação (IV.72), são resolvidos sem requerer a entrada de derivadas.

Neste trabalho, o programa Binodal Curve Construction foi utilizado para calcular as linhas de amarração utilizando os modelos UNIQUAC, NRTL e T-K-W. Para o modelo CHA-PRAUSNITZ foi utilizado o programa ELIPS.

CAPITULO V

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E CORRELAÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DOS SISTEMAS ÁGUA-ETANOL-HEXANO E ÁGUA-ETANOL-CICLOHEXANO

V.1 - Introdução

Na determinação experimental do equilibrio liquido-líquido em condições normais de pressão, as propriedades medidas são: temperatura (T) e composição das fases coexistentes (fase I, x_i^{I} e fase II, x_i^{II}). Nestas condições, a pressão (P) não é medida, pois não tem influência no comportamento dos líquidos. A maior dificuldade da determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido reside na análise das composições de equilíbrio.

V.2 - <u>Métodos Experimentais para a Determinação do Equilíbrio</u> Líquido-Líquido

As técnicas experimentais usuais para determinar a região heterogênea do diagrama de equilíbrio líquido-líquido são os chamados: método da titulação e método da análise. Estes métodos são aqui descritos para a determinação experimental de sistemas ternários^(2,52,57,81).

V.2.1 - Método da Titulação

O método da titulação determina somente a curva binodal, não fornecendo informações completas sobre as linhas de amarração. O procedimento experimental deste método é o seguinte:

Para um sistema ternário, certa quantidade de um dos pares miscíveis do sistema, é colocado em um recipiente com temperatura controlada, sendo essa mistura titulada com o terceiro componente. Quando a mistura torna-se turva ocorre separação de fases e determina-se um ponto da curva binodal. Essa titulação é repetida para várias proporções da mistura binária dos pares miscíveis, até que toda a curva binodal seja determinada. Uma outra opção, é a de misturar-se certas quantidades do par parcialmente miscível, ao invés do par miscível e titular-se com o terceiro componente. Neste caso, determina-se um ponto da curva binodal quando a mistura se torna homogênea.

Quando a composição de equilibrio de apenas um componente de cada fase do sistema em estudo é conhecida, a curva binodal pode ser utilizada para determinar a composição dos outros componentes, obtendo-se, assim, as linhas de amarração^(2,52).

V.2.2 - Método da Análise

O método da análise revela a composição de todos os componentes das duas fases em equilíbrio, determinando, assim, simultaneamente as linhas de amarração e pontos da curva binodal.

O procedimento experimental é também bastante simples. A mistura ternária heterogênea é agitada vigorosamente em um recipiente fechado, por um certo tempo, a uma temperatura constante. Após a agitação deixa-se decantar a solução até que se atinja o equilíbrio. Tomam-se amostras de cada fase e estas são analisadas, determinando, assim, uma linha de amarração. Este procedimento é repetido para várias proporções dos três componentes, de forma a determinar várias linhas de amarração, que também determinam pontos da curva binodal.

Neste trabalho, foi adotado o método da análise.

V.3 - Revisão Bibliográfica

O ELL dos sistemas água-etanol-hexano (A-E-H) e água-etanol-ciclohexano (A-E-C), têm sido objeto de grande atenção por parte dos setores industriais há quase um século, devido a sua utilização em processos de separação do etanol de misturas aquosas, seja a desidratação do etanol por destilação azeotrópica⁽⁷¹⁾ ou por extração líquido-líquido⁽⁵⁹⁾.

De pesquisa bibliográfica realizada, verificou-se, ao contrário do que se esperava, que são poucos os conjuntos de dados experimentais publicados destes sistemas e a maioria, antigos.

Para o sistema A-E-H, verificou-se que existem publicados alguns conjuntos de medidas experimentais em uma faixa de temperatura de $-30 \circ C$ (234.15 K) a $30 \circ C$ (303.15 K) K)^(11,48,49,55,66,78,85). Dentre as referências citadas, duas não puderam ser obtidas^(55,78).

O primeiro conjunto de dados de ELL publicados em literatura do sistema A-E-H foi o determinado por Bonner⁽¹¹⁾, datado de 1910. O autor determinou pontos experimentais à temperatura de 0°C pelo método da titulação para determinar a curva binodal. Utilizando misturas ternárias heterogêneas, mediu, após atingido o equilíbrio, a composição de apenas um componente em cada fase, cuja análise foi realizada em refratômetro. Este mesmo procedimento foi utilizado por Mertslin et alii⁽⁴⁸⁾em 1961, que determinaram dados à temperatura de 20°C. Apesar destes pesquisadores terem determinado a curva binodal, que delimita a região de imiscibilidade do sistema da região de completa miscibilidade, os mesmos não forneceram, em seu trabalho, informações completas sobre as linhas de amarração, pois coletaram apenas a composição de equilíbrio de um dos componentes da mistura ternária.

Em 1966, dois pesquisadores russos, Vorobeva e Karapet'yants⁽⁸⁵⁾ determinaram oito linhas de amarração à temperatura de 25°C, utilizando o método da titulação combinado com medidas de densidades. Os tempos de agitação e de decantação estabelecidos para este sistema não foram apresentados pelos pesquisadores.

Ross e Patterson⁽⁶⁶⁾, em 1979, determinam oito linhas de amarração à temperatura de 20°C, utilizando, para tanto, uma célula colocada em recipiente à temperatura controlada, onde a mistura heterogênea, previamente pesada, foi agitada durante vinte e quatro horas e deixada decantar até que atingisse equilíbrio. As composições das fases foram obtidas por medidas de peso e densidade.

O trabalho experimental de ELL do sistema A-E-H mais recente, é o de Moriyoshi et alii⁽⁴⁹⁾, 1988. Estes autores determinaram linhas de amarração do sistema A-E-H à temperatura de 25°C, em uma faixa de pressão de 0.1 MPa (760 mmHg) a 200 MPa $(1.52\ 10^{6}$ mmHg). Para a pressão de 0.1 MPa (760 mmHg), Moriyoshi et alii determinaram quinze linhas de amarração, utilizando uma célula de equilíbrio de capacidade de aproximadamente 50 cm⁹, semelhante a utilizada neste trabalho, porém com a vantagem de operar a altas pressões. Os tempos de agitação e decantação estabelecidos por Moriyoshi et alii foram de, no mínimo, oito horas para a agitação e duas horas de decantação. A análise das composições de equilíbrio foram realizadas em um cromatógrafo com detector de condutividade térmica. O erro médio do método de análise utilizado pelos pesquisadores é de 0.3% em massa para qualquer componente.

Moriyoshi et alii, em seu trabalho, compararam os seus pontos experimentais à pressão de 0.1 MPa à temperatura de 25°C, com os obtidos por Tarasenkov e Paul'sen⁽⁷⁸⁾ e os determinados por Vorobeva e Karapet'yants, ambos também à temperatura de 25°C e constataram que o desvio máximo entre as curvas binodais traçadas através dos pontos experimentais é de oito mol por cento, para os valores de Tarasenkov e Paul'sen e um mol por cento para os valores de Vorobeva e Karapet'yants. Entretanto, a comparação entre as curvas binodais não é realista, pois não leva em conta as inclinações das linhas de amarração, ou seja, os coeficientes de distribuição dos componentes entre as fases. Moriyoshi et alii comparam também os seus pontos experimentais através de curvas de distribuição e também pelo método de Othmer e Tobias, correlacionando o conjunto de linhas de amarração à pressão de 0.1 MPa (760 mmHg). Esta correlação indica que existe uma relação linear entre os valores de:

$$\log\left\{\frac{1-x_{g}}{x_{g}}\right\} = \log\left\{\frac{1-x_{i}}{x_{i}}\right\} , \qquad (V.1)$$

onde x_{g} é a fração de solvente na fase rica em solvente e x_{g} a fração de diluente na fase rica em diluente.

O resultado do ajuste e os pontos experimentais medidos por eles foram comparados com os determinados por Vorobeva/Karapetyants e Tarasenkov/Paulsen, por meio de um gráfico de log $\langle (1-x_g)/x_g \rangle$ contra log $\langle (1-x_j)/x_j \rangle$, obtendo um desvio muito grande entre os seus pontos e os obtidos pelos outros pesquisadores, exceto para os localizados em regiões próximas do ponto crítico. Apesar da comparação, neste caso, ser realista, Moriyoshi et alii não apresentaram os desvios resultantes da comparação.

Para o sistema A-E-C, existem publicados dois conjuntos de dados à temperatura de $25 \cdot C^{(8*,84)}$ e um conjunto de dados à temperatura de $30 \cdot C^{(35)}$. Para este sistema, a referência original russa^(8*) não pode ser obtida. Os dados experimentais mais antigos determinados deste sistema data de 1932, os quais foram medidos por Vold e Washburn⁽⁸⁴⁾ à temperatura de 25°C. Os pesquisadores utilizaram o mesmo procedimento para a coleta dos dados usada por Bonner e Mertslin et alii.

Em 1937, Tarasenkov e Paul'sen^(8*) coletaram dados de apenas três linhas de amarração do sistema A-E-C à temperatura de 25°C, sendo encontradas em DECHEMA⁽⁷⁵⁾. A referência original russa não pode ser obtida, impossibilitando uma análise do método experimental utilizado.

O trabalho mais recente publicado para o sistema A-E-C é o dos pesquisadores Karrer e Gaube⁽³⁵⁾, 1988, que determinaram apenas duas linhas de amarração deste sistema à temperatura de 30°C, utilizando o método estático de medidas da pressão de vapor a uma temperatura constante.

Como não é possível testar a consistência termodinâmica de dados de ELL, é impossível qualificar os dados experimentais publicados em literatura destes dois sistemas.

Verifica-se, da pesquisa bibliográfica, que a quantidade de linhas de amarração publicadas à temperatura de 25°C e 30°C para o sistema A-E-C é muito pequena. É interessante, neste caso, que se colete uma maior quantidade de dados experimentais a estas temperaturas para este sistema. Outro fato muito importante é que não existem publicados, para ambos os sistemas, linhas de amarração à temperaturas superiores a de 30°C. Portanto, o efeito da temperatura no comportamento do ELL destes dois sistemas é desconhecido. Neste trabalho, determinou-se experimentalmente as linhas de amarração do sistema A-E-H às temperaturas de $25 \circ C$, $35 \circ C$ e $45 \circ C$ e do sistema A-E-C às temperaturas de $25 \circ C$, $35 \circ C$ e $50 \circ C$ com a finalidade de estudar o comportamento de ambos os sistemas nesta faixa de temperatura.

V.4 - Descrição da Aparelhagem

A aparelhagem experimental consta essencialmente de uma célula de equilíbrio líquido-líquido, um agitador magnético e um banho termostático. As duas fases em equilíbrio são analisadas em um cromatógrafo de fase gasosa. O esquema geral da aparelhagem está ilustrado na Figura V.1.

 $\leq s$

V.4.1 - Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido

A célula de equilíbrio líquido-líquido foi projetada e desenvolvida conjuntamente com Maria Helena Caño de Andrade⁽¹⁴⁾. Os esquemas da célula são apresentados na Figura V.2.

A célula é de vidro pyrex de forma a permitir a visualização das duas fases líquidas. O espaço interno ocupado pela solução é de aproximadamente 200 ml. A temperatura é mantida constante, circulando fluido termostatizado pela camisa da célula. A temperatura da solução do interior da célula é lida através de um termômetro de mercúrio, com escala de -10°C a 150°C e precisão



Fig. V.1 Esquema da Aparelhagem

Legenda da Fig. V.1

(1) célula de equilibrio liquido-líquido

- (2) coletor de amostra
- (3) termômetro
- (4) agitador magnético
- (5) banho termostático



Fig. V.2a Vista frontal da Célula de





.



Fig. V.2c Planta da Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido

de 0.5°C. A tampa da célula sustenta o termômetro de mercúrio. Esta tampa é construída de forma a não permitir espaço de vapor sobre a solução, ficando a parte inferior da tampa praticamente em contato com a solução líquida. Um agitador magnético promove a mistura dos componentes. A amostra das duas fases líquidas decantadas são tomadas por uma microseringa, através de dois coletores capilares de amostras, situados na parte lateral da célula. Do coletor de amostra inferior, retira-se amostra da fase pesada e o superior, da fase leve.

~~~~~

### V.4.2 - Aparelhagem Auxiliar

## V.4.2.1 - Banho Termostático

O banho termostático utilizado para manter constante a temperatura do fluido que circula na camisa da célula possui bomba de recirculação externa e controlador de temperatura que fornece uma precisão de 0.1°C, sendo da marca Fanem, modelo 111. A capacidade do banho é de 25 litros e utiliza-se água como fuido termostático.

#### V.4.2.2 - Agitador Magnético

O agitador magnético utilizado para promover a agitação da mistura heterogênea é da marca Fanem, modelo 258.

## V.4.2.3 - Cromatógrafo à Gás

O equipamento utilizado para a análise dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido é o cromatógrafo à gás, modelo CG 35, com detector de condutividade térmica, produzido pela Instrumentos Científicos CG Ltda. O gás de arraste utilizado é hidrogênio ultra puro, fornecido pelo Laboratório de Hidrogênio-UNICAMP.

A coluna cromatográfica utilizada para a determinação dos dados dos sistemas água-etanol-ciclohexano e água-etanol-hexano é de aço inoxidável, com 3,65 m de comprimento e 1/8 polegadas de diâmetro, recheada com Porapak-Q. As condições de análise cromatográficas são dadas no Apêndice D.

Os cromatogramas são obtidos através de um registrador potenciométrico de um canal, modelo SRG-GC. A composição da amostra é calculados pelo integrador eletrônico programável, marca Varian, modelo CDS 111, cuja precisão de medida é apresentada no Apéndice E.

## V.4.2.5 - Coleta de Amostra

São coletadas, no mínimo, três amostras de três microlitros de cada fase para análise. A amostragem é feita com uma microseringa de cinco microlitros, marca SGE. V.5 - Procedimento Experimental

O primeiro passo do procedimento experimental é a preparação da solução ternária. A preparação da solução, cujo volume é de aproximadamente 200 ml, é feita misturando-se quantidades dos componentes do sistema em tais proporções, de modo que após as fases se separarem, a interface entre elas se situe mais ou menos a meia altura da célula, possibilitando a retirada de amostra sem que haja perturbação apreciável das fases em equilíbrio.

Quando se conhecem a priori algumas linhas de amarração, mesmo em condições diferentes daquelas de interesse, o volume de cada componente é facilmente estimado a partir das composições de equilíbrio. Entretanto, quando não há informação alguma disponível, os volumes dos componentes são obtidos por tentativa e erro. Neste trabalho, utilizaram-se dados existentes na literatura dos sistemas água-etanol-hexano e água-etanol-ciclohexano, ambos à temperatura de 25°C, para estimar os volumes iniciais.

Na célula, a solução é agitada vigorosamente com agitador magnético durante um tempo conveniente, mantendo-se a temperatura constante. Ao cessar a agitação da solução, a mistura é deixada decantar até que se atinja o estado de equilíbrio, sendo que os tempos de agitação e decantação são típicos de cada sistema.

Para os sistemas estudados neste trabalho, os tempos de agitação e de decantação são, inicialmente, fixados

arbitrariamente, sendo os valores adotados pela verificação da reprodutibilidade dos dados experimentais. Amostras são coletadas para vários tempos crescentes de agitação e/ou decantação, como por exemplo de hora em hora. Considera-se atingido o estado de equilíbrio quando, para dois intervalos de tempo de agitação e/ou decantação, os valores da composição de cada componente de cada fase não diferirem entre si, no máximo, de 0.0014, que é o desvio padrão tolerado pela técnica cromatográfica, tal como descrito no Apéndice E. Se, testado os tempos de agitação e/ou decantação, os critérios estabelecidos não são alcançados, novas combinações de tempos crescentes de agitação e decantação são testados no sistema em estudo.

## V.6 - Teste da Aparelhagem

Em equilíbrio líquido-líquido, existe uma vasta quantidade de medidas experimentais publicadas para sistemas binários e ternários. Como não se pode testar a consistência termodinâmica dos dados de equilíbrio líquido-líquido, é difícil a escolha, dentre os publicados, de um sistema padrão adequado para a calibração de aparelhagens de medidas de equilíbrio líquido-líquido.

Como critérios de seleção de um sistema para se testar a aparelhagem, pode ser estabelecido que: a) o sistema deve apresentar uma grande quantidade de pontos experimentais publicados em literatura numa ampla faixa de temperatura; b) os componentes da mistura devem ser facilmente encontrado comercialmente com alto grau de pureza; c) o sistema deve ser, preferencialmente binário, por ser mais fácil de realizar a comparação com a variação da temperatura.

De uma consulta feita ao banco de dados de equilibrio líquido-líquido DECHEMA<sup>(75)</sup>, verificou-se que um sistema binário que satisfaz estes requisitos é a mistura butanol-água. Este sistema foi utilizado pelos pesquisadores Alves Bueno, Caño de Andrade<sup>(14)</sup> e por um pesquisador do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (L.P.T.), na faixa de temperatura de 35°C a 60°C, em duas células de construção semelhantes, obtendo dados cujos desvios em relação aos dados da literatura, em muitos casos, mostravam-se acima do desvio máximo estabelecido pela precisão da medida. Tais discrepâncias não foram inesperadas, uma literatura vez que mesmo entre os dados da do sistema butanol-água, na fase rica em butanol, à temperatura de 60°C, existe espalhamento acima do desvio máximo tolerado pela precisão de medida. Além disso, os dados publicados são bastante antigos, coletados em época na qual os cromatógrafos não eram disponíveis. Nas referências escolhidas pelo DECHEMA<sup>(75)</sup>, as concentrações foram determinadas por métodos de titulação e medidas volumétricas, cuja precisão é menor que a oferecida pela análise cromatográfica.

Desta forma, optou-se, neste trabalho, por testar a aparelhagem utilizando para comparação, os dados da mistura ternária A-E-H à temperatura de 25°C, existentes na literatura.

## V.6.1 - <u>Teste da Aparelhagem Utilizando o Sistema</u> Agua-Etanol-Hexano (A-E-H)

Os dados experimentais utilizados do sistema A-E-H à temperatura de 25°C utilizados para comparação com os determinados neste trabalho foram os medidos por Vorobeva e Karapet'yants e os medidos por Moriyoshi et alii e se encontram no Apéndice G.

Para a determinação experimental do sistema A-E-H, neste trabalho, foram utilizados líquidos da marca Merck, "pro analysi" sem purificação adicional. A água foi destilada e deionizada no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (L.P.T.). Todos esses líquidos foram previamente testados para verificar o seu teor de pureza, medido por análise cromatográfica, obtendo-se os seguintes resultados: água 100%; etanol 99.8% em base molar e hexano 99.89% em area. As contaminações do hexano 520 essencialmente compostos de ponto de ebulição próximos do mesmo, provavelmente hidrocarbonetos.

A solução ternária foi preparada utilizando-se composições globais dos componentes do sistema diferentes das utilizadas por Vorobeva/Karapet'yants<sup>(85)</sup> e Moriyoshi et alii<sup>(49)</sup>. Os tempos de agitação e decantação da solução, neste trabalho foram de, no mínimo, doze horas e cinco horas, respectivamente. Como pode-se verificar, os tempos de agitação e decantação estabelecidos neste trabalho são muito próximos dos estabelecidos por Moriyoshi et alii, oito horas de agitação e duas horas de decantação.

Os dados experimentais obtidos neste trabalho para sistema água-etanol-hexano a 25°C são apresentados na Tabela V.1.

## TABELA V.1

DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA ÁGUACID-ETANOLCOD-HEXANOCOD À TEMPERATURA DE 25°C

| FASE RICA EM ÁGUA |         | FASE RICA EM HEXANO |        |         |        |
|-------------------|---------|---------------------|--------|---------|--------|
| ×                 | ×₂      | ×з                  | ×      | ×₂      | Х<br>З |
| 0.8795            | 0.1205  | 0.0000              | 0.0000 | 0.0058  | 0.9942 |
| 0.7373            | 0.2619  | 0.0008              | 0.0017 | 0.0210  | 0.9773 |
| 0.6482            | 0.3483  | 0.0035              | 0.0034 | 0. 0303 | 0.9663 |
| 0.5541            | 0. 4371 | 0.0088              | 0.0033 | 0.0434  | 0.9533 |
| 0.4322            | 0.5431  | 0.0247              | 0.0064 | 0.0678  | 0.9258 |
| 0.3217            | 0.6224  | 0.0559              | 0.0125 | 0.1081  | 0.8794 |
| 0.2562            | 0.6549  | 0.0889              | 0.0152 | 0.1463  | 0.8385 |
| 0.1817            | 0.6564  | 0.1619              | 0.0295 | 0.2239  | 0.7466 |

Uma vez determinados os pontos experimentais, o próximo passo é compará-los com os dados da literatura. A forma mais realista, é a comparação quantitativa das linhas de amarração com base em concentração.

Para se comparar as linhas de amarração de diferentes referências com base em concentração é necessário que estas tenham sido determinadas utilizando a mesma composição global da mistura ternária. Como, neste trabalho, utilizaram-se concentrações globais da mistura ternária diferentes daquelas da literatura, foi necessário efetuar uma interpolação das linhas de amarração existentes.

Adotou-se, neste trabalho, a utilização do tradicional método de Othmer e Tobias<sup>(56)</sup> para interpolar as linhas de amarração.

A equação de Othmer e Tobias é:

$$\log \left\{ \frac{1 - x_{g}}{x_{g}} \right\}^{II} = n \log \left\{ \frac{1 - x_{i}}{x_{i}} \right\}^{I} + C , \qquad (V.2)$$

onde x é a fração molar de hexano na fase II, rica em hexano e x é a fração molar de água na fase I, rica em água.

A partir do resultado do ajuste desta equação, pode-se, dado o valor de  $x_i^{I}$  ou  $x_3^{II}$ , obter o respectivo valor de  $x_3^{II}$  ou  $x_i^{I}$ . Uma vez conhecida a curva binodal do sistema, os valores de  $x_i^{I}$  e  $x_3^{II}$  são utilizados para localizar a posição das linhas de amarração, podendo, da curva, obter-se as composições de  $x_2^{I}$ ,  $x_3^{I}$ ,  $x_2^{II}$  e  $x_4^{II}$ .

Neste trabalho, a equação de Othmer e Tobias foi ajustada aos dados experimentais determinados por Vorobeva/Karapetyants e aos determinados por Moriyoshi et alii, utilizando o método dos mínimos quadrados. O resultado obtido foi o seguinte:

Vorobeva e Karapetyants: 
$$n = 1.36239$$
  
 $C = -1.30904$   
coeficiente de correlação: 0.997037;  
Moriyoshi et alii:  $n = 1.24077$   
 $C = -1.18758$   
coeficiente de correlação: 0.997417.

O desvio absoluto médio entre o valor de  $x_{g}^{II}$  determinado experimentalmente e do  $x_{g}^{II}$  calculado pela equação de Othmer e Tobias é de 0.01275 para os dados de Vorobeva e Karapet'yants e de 0.010 para os dados de Moriyoshi et alii. Nota-se que os desvios entre o ponto experimental e o calculado pela correlação são bem maiores que o desvio tolerado pela precisão de medida, podendo-se concluir que, ou os dados experimentais destes pesquisadores não são de boa qualidade ou a correlação de Othmer e Tobias não representa com confiança os dados deste sistema.

A Figura V.3 ilustra os resultados obtidos do



Fig. V.3 Gráfico de (1-X(3)/X(3) contra (1-X(1))/X(1)

ajuste da equação de Othmer e Tobias aos dados de Vorobeva e Karapetyants e aos dados de Moriyoshi et alii, juntamente com os pontos experimentais determinados neste trabalho. Nota-se facilmente que não há concordância entre as duas curvas, exceto para os valores de  $x_i^{I}$  e  $x_3^{II}$  localizadas nas regiões próximas ao ponto crítico. Fazendo-se uma análise qualitativa do gráfico da Figura V.3, observa-se que os pontos obtidos neste trabalho concordam com os determinados por Moriyoshi et alii na faixa de altas concentrações de  $x_i^{I}$  e  $x_3^{II}$ , ao passo que para baixas concentrações destes mesmos componentes, a concordância com os pontos obtidos por Vorobeva e Karapet'yants é mais acentuada.

A nível quantitativo, as comparações foram realizadas com base em concentração. O procedimento utilizado para a interpolação das linhas de amarração foi a seguinte: dado o valor de  $x_1^{II}$  que se desejava comparar, o valor de  $x_3^{II}$  foi obtido utilizando-se a equação de Othmer e Tobias. Com os dados experimentais das linhas de amarração da literatura, foi possível, utilizando-se o método Spline Estendido, desenvolvido por Nunhez<sup>(54)</sup>, construir a curva binodal e a partir dos valores de  $x_1^{I}$  e  $x_3^{II}$  interpolá-la para obter os valores dos respectivos  $x_2^{I}$ ,  $x_3^{I}$ ,  $x_3^{II}$  e  $x_4^{II}$ .

Os resultados obtidos da interpolação dos dados da literatura e os desvios dos pontos obtidos neste trabalho em relação aos da literatura são apresentados nas Tabelas V.2 e V.3.

## TABELA V.2

COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS NESTE TRABALHO E OS DADOS DETERMINADOS POR VOROBEVA E KARAPETYANTS

LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS DA INTERPOLAÇÃO DOS DADOS DE VOROBEVA E KARAPET'YANTS

| FASE RI | CA EM Ã | GUA     | FASE RICA EM HEXANO |         |         |
|---------|---------|---------|---------------------|---------|---------|
| ×       | ×₂      | ×э      | ×,                  | ×_2     | ×<br>3  |
| 0.64820 | 0.34256 | 0.00924 | 0.00500             | 0.01592 | 0.97910 |
| 0.55410 | 0.43009 | 0.01581 | 0.00599             | 0.02921 | 0.96480 |
| 0.43220 | 0.53797 | 0.02983 | 0.00825             | 0.05825 | 0.93350 |
| 0.32170 | 0.61688 | 0.06140 | 0.01251             | 0.10690 | 0.88060 |
| 0.25620 | 0.64960 | 0.09761 | 0.01768             | 0.15562 | 0.82670 |
| 0.18170 | 0.64950 | 0.16870 | 0.03020             | 0.24590 | 0.72390 |

DESVIOS DOS PONTOS OBTIDOS POR VOROBEVA E KARAPET'YANTS

EM RELAÇÃO AOS OBTIDOS NESTE TRABALHO

| FASE | RICA EM Á | GUA               | FASE R   | ICA EM   | HEXANO         |
|------|-----------|-------------------|----------|----------|----------------|
| ×    | ×2        | ×a                | ×        | ×z       | × <sub>3</sub> |
|      | 0.005740  | 0.005740×         | 0.0016   | 0.0144   | 0.01280 *      |
|      | 0.007010  | 0.007010×         | 0.0027   | 0.0142   | 0.01150 ×      |
|      | 0.005130  | 0.005130×         | 0.0019   | 0.00955  | 0.007700       |
|      | 0.005520  | 0.005520×         | 0.000100 | 0.001200 | 0.001200       |
|      | 0.005300  | 0.005300 <b>*</b> | 0.00248  | 0.009320 | 0.01180        |
|      | 0.006800  | 0.006800 <b>×</b> | 0.000700 | 0.02200  | 0.02270 *      |
|      |           |                   |          |          |                |

## TABELA V.3

COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS NESTE TRABALHO E OS DADOS DETERMINADOS POR MORIYOSHI ET ALII

# LINHAS DE AMARRAÇÃO OBTIDAS DA INTERPOLAÇÃO DOS DADOS DE MORIYOSHI ET ALII

| FASE F | NCA EM | ĀGUA  | FASE  | RICA EM | HEXANO         |
|--------|--------|-------|-------|---------|----------------|
| ×i     | ×z     | ×a    | ×     | ×z      | × <sub>3</sub> |
| 0.648  | 0.349  | 0.003 | 0.001 | 0.029   | 0.971          |
| 0.554  | 0.441  | 0.005 | 0.005 | 0.042   | 0.953          |
| 0.432  | 0.547  | 0.021 | 0.010 | 0.073   | 0.917          |
| 0.322  | 0.624  | 0.054 | 0.012 | 0.129   | 0.859          |
| 0.256  | 0.653  | 0.091 | 0.018 | 0.178   | 0.804          |
| 0.182  | 0.655  | 0.164 | 0.035 | 0.260   | 0.704          |

# DESVIOS DOS PONTOS OBTIDOS POR MORIYOSHI ET ALII EM RELAÇÃO AOS OBTIDOS NESTE TRABALHO

| FASE  | RICA EM  | ÁGUA     | FASE R  | ICA EM | HEXANO   |
|-------|----------|----------|---------|--------|----------|
| ×i    | ×z       | ׳        | ×i      | ×2     | X<br>B   |
|       | 0.000700 | 0.000700 | 0.002   | 0.0013 | 0.00470  |
| ····· | 0.0029   | 0.0029   | 0.002   | 0.0014 | 0.000300 |
|       | 0.00390  | 0.00390  | 0.0036  | 0.0052 | 0.00880  |
|       | 0.00160  | 0.00160  | 0.00050 | 0.0209 | 0.0204 * |
|       | 0.00190  | 0.00190  | 0.0028  | 0.0317 | 0.0345 × |
|       | 0.00140  | 0.00140  | 0.0055  | 0.0361 | 0.0426 * |
Das Tabelas V.2 e V.3, pode-se constatar que os desvios absolutos entre os pontos experimentais interpolados dos dados da literatura e os obtidos neste trabalho se apresentam em uma faixa de 0.000100 a 0.02270, para os valores de Vorobeva e Karapet'yants e 0.0003 a 0.0426, para os dados de Moriyoshi et alii.

Para que os valores dos desvios apresentados nas Tabelas V.2 e V.3 sejam aceitáveis, estes devem, para a fase rica em hexano, ser menor que o desvio médio resultante do ajuste da equação de Othmer e Tobias, que são de 0.01275 e 0.010 para os dados de Vorobeva/Karapet'yants e Moriyoshi et alii, respectivamente e para a fase aquosa, menor que o desvio resultante da interpolação da curva binodal pelo método Spline Estendido, que é de 0.00200 e 0.003, para os valores de Vorobeva/Karapet'yants e Moriyoshi et alii, respectivamente.

Analisando a Tabela V.2, nota-se que todos os desvio entre os valores de  $x_2^I$  e  $x_3^I$  interpolados dos dados de Vorobeva e Karapet'yants e os determinados neste trabalho são maiores que o desvio médio resultante da interpolação. Neste caso, os pontos da fase aquosa obtidos por Vorobeva e Karapet'yants não concordam com os determinados neste trabalho. Para a fase rica em hexano, os dois primeiros pontos e o último não concordam com os determinados neste trabalho ser observados os altos valores dos devios.

As comparações ponto a ponto dos dados determinados

neste trabalho com os interpolados dos dados de Moriyoshi et alii mostram que existe concordância de todos os pontos na fase aquosa, pois os desvios obtidos foram baixos. Porém, ao examinar a fase orgânica, conclui-se que os três últimos pontos obtidos neste trabalho discordam dos de Moriyoshi et alii.

Os pontos em discrepância estão apresentados na Tabela V.2 e V.3 com asterisco.

Os pontos experimentais obtidos neste trabalho não concordam com os da literatura em regiões muito próximas ao ponto crítico pois as dificuldades experimentais nesta faixa de concentração são grandes. Essas dificuldades provavelmente estejam relacionadas à grande proximidade das densidades das duas fases nesta faixa de concentração, que se tornam praticamente idênticas em regiões próximas ao ponto crítico, dificultando a separação das fases.

Conclui-se que os pontos experimentais obtidos neste trabalho concordam em parte, com os determinados por Vorobeva e Karapet'yants e outra parte, com os determinados por Moriyoshi et alii. Nota-se a necessidade, que outros pesquisadores determinem pontos experimentais deste sistema a esta temperatura, a fim de se possa obter uma conclusão mais precisa a respeito da validade dos dados experimentais.

Desta forma, pode-se considerar a célula como apropriada para a coleta de dados de ELL.

V.7 - <u>Determinação Experimental do Equilíbrio Líquido-Líquido dos</u> Sistemas Agua-Etanol-Hexano (A-E-H) e Agua-Etanol-Ciclohexano (A-E-C)

Neste trabalho, determinou-se experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema A-E-H às temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C e para o sistema A-E-C às temperaturas de 25°C, 35°C e 50°C.

Devido à temperatura de ebulição normal dos solventes serem baixas, 68°C, hexano e 80°C, ciclohexano, tomou-se o cuidado de não se trabalhar a altas temperaturas a fim de evitar-se a evaporação. Porisso, a temperatura máxima estudada para o sistema A-E-H foi de 45°C e para o para o sistema A-E-C, de 50°C.

Os resultados experimentais do sistema A-E-H às temperaturas de 35°C e 45°C estão apresentadas na Tabela V.4. Os dados experimentais à temperatura de 25°C já foram apresentados na Tabela V.1, no ítem V.6.1.

Para a determinação experimental do sistema A-E-C foi utilizado ciclohexano da marca Reagen "por analysi" sem purificação adicional. O teste, a fim de verificar o teor de pureza do ciclohexano foi realizado, medindo-se por análise cromatográfica, obtendo-se o resultado de 99.90% em área. A contaminação do ciclohexano é, provavelmente um hidrocarboneto de ponto de ebulição próximo. O teor de pureza do etanol e da água estão expostos no ítem V.6.1. A solução ternária foi preparada e logo após, foi agitada por um período de no mínimo doze horas e decantada, no mínimo, seis horas.

Os dados experimentais a 25°C, 35°C e 50°C obtidos neste trabalho, são apresentados na Tabela V.5.

As Figuras V.4 e V.5 ilustram as curvas binodais obtidas a partir das composições de equilíbrio para os sistemas A-E-H e A-E-C, respectivamente, nas três temperaturas estudadas. As linhas de amarração foram omitidas por simplicidade.

| DADOS | EXPERIMEN | TAIS  | DE  | EQUILIBRIO   | LIQUIDO-LIQUIDO |
|-------|-----------|-------|-----|--------------|-----------------|
|       | SI STEMA  | ĀGUAG | [1] | -ETANOL(2)-I | IEX ANOC 3D     |

| r I | FASE I | RICA EM ÃO | SUA            | FASE   | RICA EM | HEXANO |
|-----|--------|------------|----------------|--------|---------|--------|
| လေ  | ×      | ×_2        | × <sub>э</sub> | ×      | ×z      | ×<br>3 |
|     | 0.8821 | 0.1179     | 0.0000         | 0.0007 | 0.0090  | 0.9903 |
|     | 0.7395 | 0.2594     | 0.0011         | 0.0013 | 0.0267  | 0.9720 |
|     | 0.6481 | 0.3482     | 0.0057         | 0.0021 | 0.0366  | 0.9613 |
| 35  | 0.5542 | 0.4363     | 0.0095         | 0.0037 | 0.0536  | 0.9427 |
|     | 0.4366 | 0.5366     | 0.0268         | 0.0088 | 0.0821  | 0.9091 |
|     | 0.3205 | 0.6138     | 0.0657         | 0.0144 | 0.1293  | 0.8563 |
|     | 0.2516 | 0,6403     | 0.1081         | 0.0219 | 0.1784  | 0.7997 |
|     | 0.1709 | 0.6206     | 0.2085         | 0.0436 | 0.2949  | 0.6615 |
|     | 0.8835 | 0.1165     | 0.0000         | 0.0000 | 0.0111  | 0.9889 |
|     | 0.7419 | 0.2570     | 0.0011         | 0.0022 | 0.0315  | 0.9663 |
|     | 0.6511 | 0.3452     | 0.0037         | 0.0037 | 0.0476  | 0.9487 |
| 45  | 0.5554 | 0. 4333    | 0.0113         | 0.0044 | 0.0637  | 0.9319 |
|     | 0.4385 | 0.5310     | 0.0305         | 0.0105 | 0.0977  | 0.8918 |
|     | 0.3179 | 0.6045     | 0.0776         | 0.0189 | 0.1610  | 0.8201 |
|     | 0.2455 | 0.6217     | 0.1328         | 0.0340 | 0.2277  | 0.7383 |
|     | 0.2102 | 0.6148     | 0.1750         | 0.0451 | 0.2775  | 0.6774 |

#### DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA ÁGUA-ETANOL-CICLOHEXANO

#### ÀS TEMPERATURAS DE 25°C, 35°C E 50°C

| ГТ   | FASE RI | CA EM  | 4gua   | FASE RICA EM CICLOHEXANO |        |        |  |
|------|---------|--------|--------|--------------------------|--------|--------|--|
| င•ငာ | ×i      | ×2     | ×₃     | ×                        | ×z     | ×<br>3 |  |
|      | 0.9257  | 0.0743 | 0.0000 | 0.0000                   | 0.0028 | 0.9972 |  |
|      | 0.8442  | 0.1558 | 0.0000 | 0.0008                   | 0.0085 | 0.9907 |  |
|      | 0.7476  | 0.2507 | 0.0017 | 0.0010                   | 0.0179 | 0.9811 |  |
|      | 0.6623  | 0.3326 | 0.0051 | 0.0019                   | 0.0255 | 0.9726 |  |
| 25   | 0.5214  | 0.4577 | 0.0209 | 0.0040                   | 0.0426 | 0.9534 |  |
|      | 0.4127  | 0.5440 | 0.0433 | 0.0062                   | 0.0580 | 0.9358 |  |
|      | 0.2793  | 0.6199 | 0.1008 | 0.0103                   | 0.1001 | 0.8896 |  |
|      | 0.1954  | 0.6317 | 0.1729 | 0.0177                   | 0.1555 | 0.8268 |  |
|      | 0.1289  | 0.5812 | 0.2899 | 0.0327                   | 0.2526 | 0.7147 |  |
|      | 0.9230  | 0.0770 | 0.0000 | 0.0000                   | 0.0046 | 0.9954 |  |
|      | 0.8526  | 0.1474 | 0.0000 | 0.0000                   | 0.0117 | 0.9883 |  |
|      | 0.7557  | 0.2427 | 0.0016 | 0.0017                   | 0.0215 | 0.9768 |  |
|      | 0.6365  | 0.3560 | 0.0075 | 0.0030                   | 0.0339 | 0.9631 |  |
| 35   | 0.5292  | 0.4499 | 0.0209 | 0.0049                   | 0.0505 | 0.9446 |  |
|      | 0.4154  | 0.5368 | 0.0478 | 0.0070                   | 0.0723 | 0.9207 |  |
|      | 0.2791  | 0.6061 | 0.1148 | 0.0162                   | 0.1255 | 0.8583 |  |
|      | 0.1957  | 0.6049 | 0.1994 | 0.0291                   | 0.2024 | 0.7685 |  |
|      | 0.9268  | 0.0732 | 0.0000 | 0.0000                   | 0.0059 | 0.9940 |  |
|      | 0.8536  | 0.1464 | 0.0000 | 0.0012                   | 0.0181 | 0.9807 |  |
|      | 0.7625  | 0.2357 | 0.0018 | 0.0040                   | 0.0315 | 0.9645 |  |
|      | 0.6433  | 0.3459 | 0.0108 | 0.0041                   | 0.0448 | 0.9511 |  |
| 50   | 0.5187  | 0.4503 | 0.0310 | 0.0075                   | 0.0691 | 0.9234 |  |
|      | 0.4029  | 0.5334 | 0.0637 | 0.0146                   | 0.1029 | 0.8825 |  |
|      | 0.3311  | 0.5648 | 0.1041 | 0.0212                   | 0.1433 | 0.8355 |  |
|      | 0.2520  | 0.5720 | 0.1760 | 0.0257                   | 0.1825 | 0.7918 |  |
|      | 0.2125  | 0.5606 | 0.2269 | 0.0467                   | 0.2486 | 0.7047 |  |



Fig. V.4 Curvas Binodais do Sistema A—E—H as Temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C

٠



Fig. V.5 Curvas Binodais do Sistema A-E-C as Temperaturas de 25°C, 35°C e 50°C

#### V.8 - Correlação dos Dados de Equilíbrio Líquido Líquido

#### V.8.1 - Introdução

Os parâmetros de interação binária dos modelos do coeficiente de atividade da fase líquida, NRTL, UNIQUAC, TKW e os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{x}_i$  e  $\bar{x}_2$  do modelo CHA-PRAUSNITZ foram ajustados aos dados experimentais dos sistemas A-E-H e A-E-C medidos neste trabalho.

Foram utilizados para o ajuste, cada um dos conjuntos de dados experimentais dos sistemas A-E-H (temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C) e A-E-C (temperaturas de 25°C, 35°C e 50°C) e também um único conjunto contendo todos os pontos experimentais (todas as temperaturas) de cada sistema.

Para correlacionar os dados de ELL aos modelos NRTL, UNIQUAC e TKW, foram utilizados dois procedimentos:

1) Estimaram-se os dois parâmetros de interação binária dos pares parcialmente miscíveis  $(A_{13} e A_{31})$ , a partir de dados de ELL ternários, mantendo-se fixos os parâmetros dos pares miscíveis  $(A_{12}, A_{21}, A_{23}, A_{32})$ . Os parâmetros dos pares miscíveis, por sua vez, são obtidos a partir de dados binários de ELV.

2) Ajustaram-se os seis parâmetros de interação binária aos dados de ELL ternários. Para correlacionar os dados de ELL ternários ao modelo de CHA-PRAUSNITZ utilizou-se o procedimento sugerido pelos próprios autores, descrito no Capítulo IV.

O objetivo deste capítulo é comparar os resultados dos ajustes dos quatro modelos NRTL, UNIQUAC, T-K-W e CHA-PRAUSNITZ, para verificar qual deles apresenta o melhor desempenho para os sistemas estudados e também comparar os resultados do ajuste de dois parâmetros com o de seis parâmetros.

Para realizar esta comparação, é preciso ter em mente que modelos são tentativas de representação da realidade. Para se considerar bom o desempenho de um modelo do coeficiente de atividade da fase líquida, é essencial que ele represente de modo satisfatório os dados experimentais, ou seja, que os desvios das variáveis experimentais em relação às variáveis calculadas pelo método de ajuste estejam dentro do desvio tolerado pela precisão de medida. Nem sempre um modelo proposto se ajusta bem aos dados experimentais, sendo que, às vezes representa com muita fidelidade certos tipos de sistemas e de modo insatisfatórios, outros tipos.

A observação dos desvios-padrão percentuais das frações molares,  $\sigma_{\rm p}$ , e o desvio-padrão em temperatura,  $\sigma_{\rm T}$ , obtidos em cada ajuste, são critérios úteis na comparação dos resultados obtidos dos ajustes entre expressões do coeficiente de atividade da fase líquida estudados neste trabalho. Os desvios-padrão  $\sigma_{\rm p}$  e  $\sigma_{\rm T}$  são definidos como:

$$\sigma_{T} = \sqrt{\sum_{j} (T_{j}^{c} - T_{j}^{e})^{2} / M}, \quad (V.3)$$

$$\sigma_{p} = 100 \sqrt{\sum_{i} \sum_{j k} \sum_{k} \left( x_{ijk}^{c} - x_{ijk}^{\bullet} \right)^{2} 6M} , \quad (V.4)$$

onde i são os componentes, j as linhas de amarração, k as fases I, II e M o número de linhas de amarração.

A comparação feita através dos valores de  $\sigma_p$  é também utilizado por Sorensen e Arlt em DECHEMA<sup>(75)</sup>. Não utilizou-se para comparação a média da soma dos desvios de cada componente em cada fase, pois este tipo de comparação é muito difícil devido a grande quantidade de concentrações (seis) a serem comparadas.

Os resultados dos ajustes são dados em Tabelas, onde são apresentados os valores dos parâmetros  $A_{ij}$  ou os  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{x}_i \in \bar{x}_2$  estimados e os desvios-padrão associados a cada parâmetro, o desvio-padrão em temperatura ( $\sigma_1$ ) e o desvio-padrão, dado em percentagem ( $\sigma_p$ ). Os parâmetros ajustados  $A_{ij}$  estão divididos por R, onde R é a constante dos gases.

A partir dos parâmetros estimados, é possível gerar a curva binodal, usando os programas citados no Capítulo IV. A construção da curva é muito útil para verificar se os parâmetros ajustados do modelo representam com fidelidade os dados experimentais.

V.8.2 - <u>Ajuste dos Parâmetros dos Pares Parcialmente</u> <u>Miscíveis</u> (A e A ) 13 31

O procedimento utilizado para ajustar os parâmetros  $A_{13} = A_{31}$  dos modelos NRTL, UNIQUAC e T-K-W cobre duas etapas. A primeira etapa consiste em obter-se os parâmetros de interação binária dos pares miscíveis a partir de dados binários de ELV e a segunda etapa, ajustar-se os parâmetros de interação binária dos pares parcialmente miscíveis a partir de dados ternários de ELL, mantendo-se fixos os parâmetros dos pares miscíveis.

Os parámetros dos pares miscíveis foram ajustados, neste trabalho, utilizando-se 0 programa computacional desenvolvido no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, L.P.T., o qual ajusta os parâmetros dos modelos do coeficiente de atividade da fase líquida γ, pelo Método da Máxima Verossimilhança a partir de dados experimentais de ELV binários. Para tanto, foi utilizado dados experimentais reportados do banco de dados de ELV binários DECHEMA<sup>(27)</sup> dos sistemas: etanol-água às temperaturas de  $25 \cdot c^{(1*)} = 35 \cdot c^{(2*)} = 50 \cdot c^{(5*)}$ ; hexano-etanol às temperaturas de  $25 \circ C^{(3*)}$ ,  $35 \circ C^{(4*)}$  e  $50 \circ C^{(6*)}$ ; ciclohexano-etanol às temperaturas de 25°C<sup>(3\*)</sup> e 50°C<sup>(7\*)</sup>. O ajuste ao modelo de Cha e Prausnitz será discutido no ítem V.8.3.2.

Os dados experimentais dos sistemas hexano-etanol e etanol-ciclohexano escolhidos neste trabalho são consistentes termodinamicamente pelo Teste de Consistência utilizando a Equação da Coexistência, desenvolvido por Krähenbühl e d'Ávila<sup>(37)</sup>. Não foi possível aplicar o Teste de Consistência Termodinâmica aos dados experimentais do par etanol-água, pois os mesmos foram determinados pelo Método da Pressão Total<sup>(1\*,2\*,5\*)</sup>.

A literatura consultada não apresenta nenhum conjunto de dados de ELV do sistema etanol-água à temperatura de 45°C e os dados dos sistemas hexano-etanol à temperatura de 45°C e etanol-ciclohexano à temperatura de 35°C, não são consistentes. Para estes casos, os dados usados no ajuste foram obtidos por interpolação dos dados de ELV existentes, utilizando o Método Spline Estendido, cujo programa foi desenvolvido por Nunhez<sup>(54)</sup>. Os dados interpolados encontram-se no Apêndice G.

Para correlacionar os dados experimentais ao modelo UNIQUAC, é necessário os parâmetros dos componentes puros r. q e q'. Os valores destes parâmetros foram reportados do livro de Prausnitz et alii<sup>(60)</sup> e são apresentados no Apéndice J.

Tendo-se os valores dos parâmetros dos pares miscíveis, o passo seguinte é ajustar os parâmetros dos pares parcialmente miscíveis através de dados de ELL ternário.

Os resultados do ajuste de parâmetros dos modelos NRTL, UNIQUAC e T-K-W aos dados experimentais binários de ELV são apresentados nas Tabelas V.6, V.7 e V.8.

O resultados dos ajustes dos parâmetros dos pares parcialmente miscíveis aos dados experimentais ternários de ELL dos sistemas A-E-H e A-E-C à temperatura de 25°C, estão apresentados na Tabela V.9.

143

UNICAMP

Binder Production

₹.,

PARAMETROS AJUSTADOS AOS DADOS BINÁRIOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR SISTEMA ETANOL(1)-CICLOHEXANO(2)

| T<br>C°C | MODELOS                    | PARAMETROS                                                                                                                                                                                    |
|----------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 25       | NRTL<br>UNIQUAC<br>T-K-W   | $A_{12} = 218.33 \pm 52.642 \qquad A_{21} = 561.55 \pm 68.480$ $A_{12} = -72.736 \pm 1.7740 \qquad A_{21} = 1287.8 \pm 35.955$ $A_{12} = 320.14 \pm 21.558 \qquad A_{21} = 1802.6 \pm 60.055$ |
| 35       | NRTL<br>UNI QUAC<br>T-K-W  | $A_{12} = 231.25 \pm 41.799 \qquad A_{21} = 566.28 \pm 53.049$ $A_{12} = -81.792 \pm 2.1963 \qquad A_{21} = 1246.7 \pm 31.686$ $A_{12} = 303.80 \pm 20.078 \qquad A_{21} = 1751.1 \pm 46.198$ |
| 50       | NRTI.<br>UNI QUAC<br>T-K-W | $A_{12} = 156.42 \pm 51.359 \qquad A_{21} = 670.50 \pm 71.867$ $A_{12} = -101.40 \pm 1.4885 \qquad A_{21} = 1345.7 \pm 23.273$ $A_{12} = 203.44 \pm 16.224 \qquad A_{21} = 1900.4 \pm 42.944$ |

#### TABELA V.7

PARAMETROS AJUSTADOS AOS DADOS BINARIOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR SISTEMA HEXANO(1)-ETANOL(2)

| T<br>(°C) | MODELOS  | PARAMETROS                                      |          |
|-----------|----------|-------------------------------------------------|----------|
|           | NRTL     | $A_{12} = 554.86 \pm 43.269$ $A_{21} = 228.29$  | ± 33.870 |
| 25        | UNI QUAC | $A_{12} = 1377.8 \pm 26.596$ $A_{21} = -86.896$ | ± 1.1603 |
|           | T-K-W    | $A_{12} = 1849.1 \pm 44.510$ $A_{21} = 71.563$  | ± 15.936 |
|           | NRTL     | $A_{12} = 661.39 \pm 72.194 A_{21} = 164.24$    | ± 50.840 |
| 35        | UNI QUAC | $A_{12} = 1641.3 \pm 159.28$ $A_{21} = -101.85$ | ± 3.6260 |
|           | Т-К-₩    | $A_{12} = 2126.8 \pm 114.02$ $A_{21} = -17.891$ | ± 28.393 |
|           | NRTL     | $A_{12} = 593.00 \pm 96.290$ $A_{21} = 242.12$  | ± 38.460 |
| 45        | UNI QUAC | $A_{12} = 1411.8 \pm 25.429$ $A_{21} = -95.421$ | ± 1.4090 |
|           | т-к-พ    | $A_{12} = 1912.4 \pm 30.864 A_{21} = 71.979$    | ± 12.353 |

PARAMETROS AJUSTADOS AOS DADOS BINARIOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR SISTEMA ETANOL(1)-ÁGUA(2)

| T<br>C °C) | MODELOS        | PARAMETROS                                      | 2        |
|------------|----------------|-------------------------------------------------|----------|
|            | NRTL           | $A_{12} = -66.688 \pm 26.711$ $A_{21} = 509.86$ | ± 41.343 |
| 25         | UNI QUAC       | $A_{12} = 50.365 \pm 43.869$ $A_{21} = 155.13$  | ± 53.328 |
|            | Т-к-₩          | $A_{12} = 888.35 \pm 130.79$ $A_{21} = -550.38$ | ± 127.41 |
|            | NRTL.          | $A_{12} = -141.32 \pm 73.674$ $A_{21} = 658.68$ | ± 131.54 |
| 35         | UNI QUAC       | $A_{12} = -25.234 \pm 83.971$ $A_{21} = 281.77$ | ± 145.78 |
|            | T-K-W          | $A_{12} = 717.51 \pm 221.62$ $A_{21} = -317.54$ | ± 312.59 |
|            | NRTL           | $A_{12} = -160.29 \pm 14.511$ $A_{21} = 710.67$ | ± 27.605 |
| 45         | UNI QUAC       | $A_{12} = -43.298 \pm 18.873$ $A_{21} = 328.16$ | ± 37.221 |
|            | т-к-ч          | $A_{12} = 701.46 \pm 50.884$ $A_{21} = -257.92$ | ± 82.747 |
|            | NRTL           | $A_{12} = -157.22 \pm 5.0941$ $A_{21} = 714.19$ | ± 9.2703 |
| 50         | UNI QUAC       | $A_{12} = -33.903 \pm 7.2729$ $A_{21} = 315.74$ | ± 13.121 |
|            | Т- <b>К-</b> ₩ | $A_{12} = 746.47 \pm 22.561$ $A_{21} = -313.63$ | ± 32.966 |

| T | AB | EL | A. | ۷ | 9 |
|---|----|----|----|---|---|
|   |    |    |    |   |   |

RESULTADO DO AJUSTE DOS PARÂMETROS DOS PARES PARCIALMENTE MISCÍVEIS AOS DADOS TERNÁRIOS DE ELL À TEMPERATURA DE 25°C

|             | ÁGUA-ETANOL-HEX              | (ANO           | AGUA-ETANOL-CI CLOHEX ANO |                                   |                |      |
|-------------|------------------------------|----------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------|------|
| MOD         | PARAMETROS                   | σ <sub>T</sub> | σ <sub>.</sub> Ρ          | PARÂMETROS                        | σ <sub>T</sub> | Ø P  |
| N<br>R      | $A_{13} = 2903.4 \pm 8.6033$ | 0.09           | 2.87                      | A <sub>13</sub> = 2509.6 ± 5272.5 | 0.05           | 2.30 |
|             | A = 869.48 ± 1504.7          |                |                           | $A_{31} = 1079.7 \pm 3251.9$      |                |      |
| U<br>N<br>I | A = 377.58 ± 806.53          | 0.11           | 1 74                      | $A_{13} = 140.40 \pm 64.41$       | 0.06           | 1 70 |
| Q<br>A<br>C | $A_{31} = 2468.0 \pm 29238.$ | 0.11           | 1.14                      | $A_{31} = 1869.0 \pm 40.362$      | 0.00           | 1.13 |
| T           | $A_{13} = 1385.5 \pm 51.658$ | 0.10           | 3 77                      | A <sub>13</sub> = 2015.8 ± 638200 | 0.00           | 3 99 |
| W           | $A_{gi} = 1168.4 \pm 652.18$ | 0.10           | 6.77                      | $A_{31} = 1199.4 \pm 726.44$      | 0.00           | 2.00 |

#### V.8.2.1 - Discussão dos Resultados do Ajuste de Dois Parâmetros

A análise da Tabela V.9 mostra os altos valores dos desvios-padrão percentuais molares,  $\sigma_p$ , resultantes do ajuste de dois parâmetros, para ambos os sistemas. Estes valores se apresentam muito maiores que o desvio-padrão tolerado pela precisão de medida, 0.14%, levando a conclusão de que os resultados não foram nada satisfatórios, principalmente para os modelos NRTL e T-K-W. Nota-se que para todos os sistemas estudados, o desvio na temperatura apresenta-se baixo, sendo menor que o desvio-padrão tolerado pela precisão de medida,  $\sigma_p = 0.5$ .

As Figuras V.6 e V.7 ilustram, como exemplo, as curvas binodais calculadas a partir do parâmetros ajustados do modelo UNIQUAC ao conjunto de dados experimentais à temperatura de 25°C, juntamente com as linhas de amarração experimentais, para os sistemas A-E-H e A-E-C, respectivamente. As curvas binodais foram calculadas utilizando o programa Binodal Curve Construction, citado no item IV.6.

Das Figuras V.6 e V.7, observa-se que a região de duas fases delimitada pela curva binodal calculada, se apresenta muito maior que a indicada pelos dados experimentais, conduzindo a uma falsa conclusão de que o sistema é do tipo II. O mesmo comportamento foi observado para os outros modelos estudados. Tendo em vista os resultados tão pobres obtidos à temperatura de 25°C, não prosseguiu a realização dos ajustes aos dados de ELL à temperaturas mais altas.

O fato do resultados dos ajustes terem se mostrado



Fig. V.6 Curva Binodal Calculada a Partir do Ajuste de Dois Parâmetros dos Pares Parcialmente Miscíveis do Modelo UNIQUAC Sistema A-E-H Temperatura = 25°C

148-



Fig. V.7 Curva Binodal Calculada a Partir do Ajuste de Dois Parâmetros dos Pares Parcialmente Miscíveis do Modelo UNIQUAC Sistema A-E-C Temperatura = 25°C

insatisfatórios não foi imprevisto, uma vez que a representação dos dados de ELL ternário utilizando parâmetros dos pares miscíveis ajustados a partir de dados de ELV binários e parâmetros dos pares parcialmente miscíveis ajustados através de dados de ELL ternários, na maioria das vezes não fornece bons resultados. No entanto, o procedimento é válido porque, se bem sucedido, ter-se-ia obtido um conjunto de parâmetros que representariam com fidelidade o equilíbrio trifásico.

Representation of the second second second

V.8.3 - Ajuste de Seis Parâmetros  $(A_{12}, A_{21}, A_{13}, A_{31}, A_{23}, A_{32})$ dos Modelos NRTL, UNIQUAC e T-K-W e dos Parâmetros  $\alpha, \beta, \overline{x}, \overline{x}$  do Modelo CHA-PRAUSNITZ

V.8.3.1 - Ajuste de Seis Parâmetros (A, A, A, A, A, A, A, A)

Os seis parâmetros de interação binária A<sub>ij</sub> dos modelos NRTL, UNIQUAC e T-K-W foram ajustados aos dados de ELL ternário medidos neste trabalho.

A Tabela V.10 apresenta os resultados dos ajustes de seis parâmetros do modelo NRTL para ambos os sistemas estudados. Neste trabalho,  $\alpha_{ij}$  foi considerado constante e igual a 0.2.

A Tabela V.11 apresenta os resultados dos ajustes do modelo UNIQUAC para ambos os sistemas estudados. Para o ajuste dos seis parâmetros do modelo UNIQUAC, neste trabalho, q' foi

## RESULTADOS DOS AJUSTES OBTIDOS PELO METODO DA MAXIMA VEROSSIMILHANÇA

#### MODELO NRTL

| Т              | AGUAC1)-ETANOLC2)-HE                                                                                                                                                  | AGUA(1)-ETANOL(2)-CICLOHEXANO(3) |       |                                                                                                                                             |              |      |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------|
| •C             | PARAMETROS                                                                                                                                                            | σ <sub>T</sub>                   | or pr | PARAMETROS                                                                                                                                  | στ           | °₽   |
| 25             | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$                                                                                                                  | 0.02                             | 1.29  | A12=154.02 $\pm$ 254.02A13=1696.7 $\pm$ 5094.4A23=429.27 $\pm$ 16.720A21=-1010.5 $\pm$ 1525.7A31=3090.1 $\pm$ 10145.A32=228.23 $\pm$ 630.02 | 0.58         | 1.88 |
| 35             | A12= 130.62 $\pm$ 107.43<br>A13= 1928.0 $\pm$ 2865.3<br>A23= 510.57 $\pm$ .88365<br>A21= -963.37 $\pm$ 5857.4<br>A31= 3164.3 $\pm$ 11035.<br>A32= 139.37 $\pm$ 584.34 | 0. 38                            | 1.38  | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$                                                                                        | 0. <b>45</b> | 1.41 |
| 45<br>ou<br>50 | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$                                                                                                                  | 0.11                             | 0.94  | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$                                                                                        | 0. 41        | 1.14 |

## RESULTADOS DOS AJUSTES OBTIDOS PELO METODO DA MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA

MODELO UNIQUAC

| Т              | ÁGUAC1)-ETANOLC2)-H                                  | AGUA(1)-ETANOL(2)-CICLOHEXANO(3) |                |                                                                                                                                                 |                |      |
|----------------|------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------|
| ۰C             | PARAMETROS                                           | σ <sub>T</sub>                   | σ <sub>P</sub> | PARAMETROS                                                                                                                                      | σ <sub>T</sub> | Ø    |
| 25             | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$ | 0.13                             | 1.01           | A12= 72.985 ± 4203.7<br>A13= 331.87 ± 167.49<br>A23= -31.012 ± 13.188<br>A21= -849.74 ± 7073.4<br>A31= 2505.4 ± 125190.<br>A32= 345.83 ± 295.86 | 0.01           | 1.85 |
| 35             | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$ | 0.05                             | 0.94           | A12= -4.1546 ± 301.87<br>A13= 185.26 ± 460.75<br>A23= -13.785 ± 1.2050<br>A21=-1206.2 ± 35890.<br>A31= 1907.8 ± 181650.<br>A32= 323.59 ± 129.09 | 0.24           | 1.20 |
| 45<br>ou<br>50 | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$ | 0.15                             | 1.11           | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$                                                                                            | 0.11           | 1.12 |

considerado igual a q, pois, neste caso, os resultados do ajuste se mostraram insatisfatórios ao se utilizar o valor de q'.

A Tabela V.12 mostra os resultados dos ajustes de seis parâmetros aos dados experimentais dos sistemas estudados para o modelo T-K-W. Para este modelo, os volumes molares foram adotados à temperatura de 25°C e reportados do banco de dados de equilíbrio líquido-líquido DECHEMA<sup>(75)</sup>, com os seguintes valores:

$$\frac{V}{dgua} = 18.07 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\frac{V}{ciclohexano} = 108.07 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\frac{V}{etanol} = 58.68 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\frac{V}{hexano} = 131.61 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

A Tabela V.13 apresenta o ajuste para o conjunto global de dados de ambos os sistemas para os três modelos estudados.

As Figuras V.8 e V.9 ilustram, como exemplo, as curvas binodais calculadas a partir dos parâmetros ajustados do modelo UNIQUAC ao conjunto de dados à temperatura de 25°C, juntamente com as linhas de amarração experimentais a esta temperatura, para os sistemas A-E-H e A-E-C. A curva binodal gerada à temperatura de 25°C, a partir dos parâmetros ajustados ao conjunto global dos dados, estão apresentados nas Figuras V.10 e V.11 para os sistemas A-E-H e A-E-C, respectivamente. Nestas Figuras, as linhas de amarração ilustradas pertencem ao conjunto de dados à temperatura de 25°C. As curvas binodais foram calculadas utilizando o programa Binodal Curve Construction, citado no ítem IV.6.

State Service Contraction

 $d_{ij}$ 

#### RESULTADOS DOS AJUSTES OBTIDOS PELO METODO DA MAXIMA VEROSSIMILHANÇA

#### MODELO T-K-W

| Т              | AGUAC1)-ETANOLC2)-                                                                                                                                     | IEXANO         | (3) AGUA(1)-ETANOL(2)-CICLOHEXA |                                                                                                                                                |                | 100.30         |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|
| ۰C             | PARAMETROS                                                                                                                                             | σ <sub>T</sub> | Ø P                             | PARAMETROS                                                                                                                                     | σ <sub>T</sub> | σ <sub>P</sub> |
| 25             | A12= $-886.70 \pm 506.21$ A13= 2726.1 $\pm 727740$ A23= 108.11 $\pm 307.60$ A21= 421.81 $\pm 4925.5$ A31= 1865.3 $\pm 375.46$ A32= 439.01 $\pm 1.2964$ | 0.00           | 1.01                            | A12= -859.42 ± 143.26<br>A13= 2151.1 ± 67651.<br>A23= 199.20 ± 347.32<br>A21= 12.799 ± 7768.3<br>A31= 3857.0 ± 912000<br>A32= 433.81 ± .53180  | 0.05           | 1.66           |
| 35             | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$                                                                                                   | 0.11           | 1.22                            | A12= -847.92 ± 192.22<br>A13= 679.68 ± 9342.2<br>A23= 161.38 ± 575.32<br>A21= 86.178 ± 4275.4<br>A31= 3419.4 ± 2497500<br>A32= 437.58 ± 17.303 | 0.04           | 1.54           |
| 45<br>ou<br>50 | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$                                                                                                   | 5<br>0.00      | 1.12                            | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$                                                                                           | 0.04           | 0.95           |

When the second second second second

# RESULTADOS DOS AJUSTES OBTIDOS PELO METODO DA MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA

#### CONJUNTO GLOBAL DE DADOS À TODAS AS TEMPERATURAS

| AGUAC1 )-ETANOLC 2)-HE                                                                                                                                       | AGUAC1)-ETANOL(2)-CICLOHEXANO(3) |                |                                                      |                |                |  |  |  |  |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------|------------------------------------------------------|----------------|----------------|--|--|--|--|--|
| PARAMETROS                                                                                                                                                   | σ <sub>T</sub>                   | σ <sub>P</sub> | PARÂMETROS                                           | σ <sub>T</sub> | σ <sub>p</sub> |  |  |  |  |  |
|                                                                                                                                                              | MODI                             | ELO            | NRTL                                                 |                |                |  |  |  |  |  |
| A12= $59.991 \pm 140.47$ A13= $2037.7 \pm 723.57$ A23= $503.96 \pm 1.0775$ A21= $-763.07 \pm 390.16$ A31= $3184.2 \pm 1139.1$ A32= $127.38 \pm 41.617$       | 0.12                             | 1.37           | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$ | 0.19           | 1.65           |  |  |  |  |  |
|                                                                                                                                                              | MODI                             | EL.O           | UNI QUAC                                             |                |                |  |  |  |  |  |
| $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$                                                                                                         | 0.34                             | 1.53           | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$ | 0. 30          | 1.34           |  |  |  |  |  |
|                                                                                                                                                              | MODELO T-K-W                     |                |                                                      |                |                |  |  |  |  |  |
| $A12 = -887.84 \pm 122.50$ $A13 = 2946.9 \pm 223960$ $A23 = 91.186 \pm 141.18$ $A21 = 450.02 \pm 1151.7$ $A31 = 1856.3 \pm 454.13$ $A32 = 439.08 \pm 2.2941$ | 0.05                             | 1.58           | $\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$ | 0. 04          | 1.21           |  |  |  |  |  |



Fig. V.8 Curva Binodal Calculada a Partir do Ajuste de Seis Parâmetros do Modelo UNIQUAC Sistema A-E-H , Temperatura = 25°C



Fig. V.9 Curva Binodal Calculada a Partir do Ajuste de Seis Parâmetros do Modelo UNIQUAC Sistema A—E—C Temperatura = 25°C

~ ~



Fig. V.10 Curva Binodal Calculada a partir do Ajuste de Seis Parâmetros do Modelo UNIQUAC ao Conjunto Global de Dados do Sistema A—E—H Dados Experimentais a temperatura de 25°C



Fig. V.11 Curva Binodal Calculada a partir do Ajuste de Seis Parâmetros do Modelo UNIQUAC ao Conjunto Global de Dados do Sistema A-E-C Dados Experimentais a Temperatura de 25°C

#### V.8.3.2 - Ajuste dos Parámetros do Modelo CHA-PRAUSNITZ

Para se ajustar os parâmetros do modelo CHA-PRAUSNITZ, utilizando os dados experimentais dos sistemas A-E-H e A-E-C, tomou-se o procedimento sugerido pelos próprios autores<sup>(15)</sup>, descrito no item IV.4.4.

A fim de seguir a mesma nomenclatura adotada por Cha e Prausnitz, os componentes do sistema ternário em estudo foram numerados da seguinte forma: água, (1); solvente, (2); etanol, (3).

A primeira etapa do procedimento para o ajuste de parâmetros do modelo CHA-PRAUSNITZ, é conhecer se a curva binodal gerada a partir da expressão de  $(\underline{G}^{E} / RD)_{123}^{O}$ , neste trabalho, adotado a equação UNIQUAC, delimita uma região de heterogeneidade maior ou menor que a indicada pelos dados experimentais do sistema em estudo, ou seja, conhecer o sinal do parâmetro  $\alpha$ . Para tanto, fez-se necessário, antes de tudo, obter-se os parâmetros de interação binária dos pares miscíveis e dos pares parcialmente miscíveis da expressão de  $(\underline{G}^{E} / RD)_{123}^{O}$ , ajustados a partir de dados experimentais binários isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido, respectivamente.

Para os pares hexano-etanol, ciclohexano-etanol e etanol-água, foram utilizados os parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC obtidos no ítem V.8.2. No caso dos pares parcialmente miscíveis, os parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC foram reportados do banco de dados de ELL binário DECHEMA. Desta literatura consultada, verificou-se que, para o

sistema hexano-água existem publicados os parâmetros nas temperaturas de 25°C, 30°C e 40°C e para o sistema ciclohexano-água, existem parâmetros somente à temperatura de 25°C.

Os parâmetros do sistema hexano-água às temperaturas de 35°C e 45°C foram obtidos por interpolação e extrapolação linear.

Os parâmetros do sistema ciclohexano-água às temperaturas de 35°C e 50°C, foram utilizados àqueles ajustados através de dados de ELL ternários do sistema A-E-C, apresentados na Tabela V.11, pois, para o modelo UNIQUAC, o ajuste à estas temperaturas foi satisfatório. Os valores dos parâmetros dos sistemas hexano-água e ciclohexano-água são apresentados na Tabela V.14:

#### TABELA V.14

PARAMETROS DOS PARES PARCIALMENTE MISCIVEIS DO MODELO UNIQUAC

| T<br>C °C) | HEXANO(2)-AGUA(1)                   | CICLOHEXANO(2)-AGUA(1)             |  |  |  |
|------------|-------------------------------------|------------------------------------|--|--|--|
| 25         | $A_{21} = 1297.1$ $A_{12} = 572.51$ | $A_{21} = 1247.3  A_{12} = 540.36$ |  |  |  |
| 35         | $A_{21} = 1204.7$ $A_{12} = 590.50$ | $A_{21} = 1907.8 A_{12} = 185.26$  |  |  |  |
| 45         | $A_{21} = 1111.2  A_{12} = 610.27$  | $A_{21} = 1133.2 A_{12} = 260.22$  |  |  |  |

Com os parâmetros ajustados do modelo UNIQUAC A,

A<sub>21</sub>, A<sub>13</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>32</sub> gerou-se a curva binodal a

partir da função  $(\underline{G}^{E}/RD)_{123}^{\circ}$ , utilizando o programa ELIPS extraído do livro de Prausnitz et alii<sup>(60)</sup>, citado no ítem IV.ô. Para ambos os sistemas estudados, a curva binodal gerada apresentou uma região de heterogeneidade maior que a indicada pelos dados experimentais. Concluiu-se, neste caso, que o parâmetro  $\alpha$  é negativo.

Em seguida, ajustou-se os valores dos parâmetros  $\alpha$ e  $\beta$ , a partir dos dados de ELL ternários, utilizando o Método da Máxima Verossimilhança, mantendo  $\bar{x}_1 = \bar{x}_2 = \bar{x}_3 = 1/3$ . Os dois sistemas estudados apresentam a curva binodal fortemente assimétrica, levando, neste caso, a um resultado insatisfatório quando somente  $\alpha \in \beta$  são ajustados. Observando-se a forma da curva binodal dos dois sistemas, as composições  $\bar{x}_1 = \bar{x}_2$  foram movidas para novas posições onde as maiores correções eram necessárias. Essas novas posições foram tomadas, como estimativas iniciais, valores em torno de  $\bar{x}_1 = 0.2$  e  $\bar{x}_2 = 0.5$ .

Tendo-se movido as posições de  $\bar{x}_1 e \bar{x}_2$ , os quatro parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{x}_1 e \bar{x}_2$  ou os três parâmetros  $\alpha$ ,  $\bar{x}_1 e \bar{x}_2$  mantendo  $\beta$  constante e igual a unidade, foram ajustados a partir dos dados experimentais ELL ternário, utilizando o Método da Máxima Verossimilhança e os resultados do ajuste são apresentados nas Tabelas V.15 e V.16. Nestas Tabelas são apresentados parâmetros estimados do ajuste com os seus respectivos desvios-padrão, os desvios-padrão em temperatura,  $\sigma_{T}$ , os desvios-padrão globais, dado em percentagem molar,  $\sigma_{p}$ , resultante do ajuste e alguns valores da constante C, calculada a partir dos parâmetros ajustados deste modelo e de valores de composições escolhidos arbitrariamente, umas representando a região miscível e outras representando a região parcialmente miscível. Os valores de composição utilizados para o cálculo da constante C são as seguintes:

and a stand and a stand and a stand of the stand of the standard standard standard standard standard standard s

 Região Parcialmente Miscível, PM: X(1)=0.50; X(2)=0.20; X(3)=0.30

 Região Miscível,

 M: X(1)=0.10; X(2)=0.10; X(3)=0.80

Das Tabelas V.15 e V.16, constata-se que os valores da constante C, para as composições localizadas na faixa miscível são bem próximos da unidade (C > 0.99), para os dois sistemas estudados, enquanto que para as composições localizados na região parcialmente miscível a constante C se distancia um pouco mais da unidade (C < 0.985). Segundo Cha e Prausnitz<sup>(15)</sup> esta correção tem um pequeno efeito no cálculo do equilibrio líquido-vapor ternário, mas um profundo efeito no cálculo do equilíbrio líquido-líquido ternário.

Os resultados dos ajustes de três e quatro parâmetros deste modelo são praticamente equivalentes, na maioria dos casos, para ambos os sistemas estudados, podendo ser utilizado  $\beta$  igual a unidade ou o valor de  $\beta$  ajustado, conforme convier.

As Figuras V.12 e V.13 mostram, como exemplo, as curvas binodais geradas a partir dos parámetros ajustados do modelo CHA-PRAUSNITZ ao conjunto de dados à temperatura de 25°C, juntamente com as linhas de amarração experimentais, para os sistemas A-E-H e A-E-C, respectivamente.

## RESULTADOS DOS AJUSTES OBTIDOS PELO

#### MÉTODO DA MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA

#### MODELO CHA-PRAUSNITZ

SISTEMA AGUACID-HEXANOC2D-ETANOLC3D

| т<br>(•С) | NP | VALORES DOS PARÂMETROS                                                                                                              | с                       | °,   | Ø<br>F |
|-----------|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------|--------|
| 25        | 3  | $\alpha = -18.09 \pm 20.47$<br>$\bar{x} = 0.3333 \pm 0.0334$<br>$\bar{x}_{2}^{i} = 0.4563 \pm 0.0007$                               | M: 0.9974<br>PM: 0.9463 | 0.08 | 1.45   |
|           | 4  | $\alpha = -15.58 \pm 10.281$<br>$\beta = 1.102 \pm 0.0985$<br>$\bar{x} = 0.2479 \pm 0.0004$<br>$\bar{x} = 0.5099 \pm 0.0105$        | M: 0.9957<br>PM: 0.9558 | 0.01 | 1.01   |
| 35        | 3  | $\alpha = -17.20 \pm 12.27$<br>$\overline{x} = 0.2401 \pm 0.0289$<br>$\overline{x} = 0.5490 \pm 0.0034$                             | M: 0.9975<br>PM: 0.9651 | 0.05 | 1.05   |
|           | 4  | $\alpha = -17.89 \pm 17.98$<br>$\beta = 1.437 \pm 0.0305$<br>$\bar{x} = 0.2033 \pm 0.0008$<br>$\bar{x}_{2}^{1} = 0.5116 \pm 0.0469$ | M: 0.9968<br>PM: 0.9757 | 0.06 | 1.09   |
| 45        | з  | $\alpha = -9.840 \pm 42.22$<br>$\bar{x} = 0.2506 \pm 0.1746$<br>$\bar{x}_{2} = 0.5148 \pm 0.0034$                                   | M: 0.9957<br>PM: 0.9597 | 0.14 | 1.71   |
|           | 4  | $\alpha = -22.07 \pm 10.60$<br>$\beta = 1.169 \pm 0.0535$<br>$\bar{x} = 0.2157 \pm 0.0017$<br>$\bar{x} = 0.5444 \pm 0.0275$         | M: 0.9966<br>PM: 0.9642 | 0.12 | 1.73   |

## RESULTADOS DOS AJUSTES OBTIDOS PELO

#### METODO DA MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA

#### MODELO CHA-PRAUSNITZ

#### SISTEMA ÁGUACID-CICLOHEXANOC2D-ETANOLC3D

| T<br>(°C) | NP | VALORES DOS PARAMETROS                                                               |             |                                     | С                       | σ <sub>τ</sub> | σ <sub>p</sub> |
|-----------|----|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------|----------------|
| 25        | з  | $\alpha = -10.73$<br>$\bar{x} = 0.2733$<br>$\bar{x}_{2} = 0.4813$                    | ±<br>±<br>± | 14.83<br>0.0662<br>0.0020           | M: 0.9928<br>PM: 0.9385 | 0.06           | 1.24           |
|           | 4  | $\alpha = -8.344$<br>$\beta = 1.009$<br>$\bar{x} = 0.2489$<br>$\bar{x} = 0.4912$     | ±<br>±<br>± | 5.120<br>0.0657<br>0.0018<br>0.0158 | M: 0.9911<br>PM: 0.9426 | 0.09           | 1.23           |
| 35        | 3  | $\alpha = -12.14$<br>$\bar{x} = 0.2823$<br>$\bar{x}_{2} = 0.5240$                    | ±<br>±<br>± | 10.37<br>0.0035<br>0.0137           | M: 0.9993<br>PM: 0.9830 | 0.07           | 1.42           |
|           | 4  | $\alpha = -11.31$<br>$\beta = 1.615$<br>$\bar{x} = 0.2234$<br>$\bar{x}_{2} = 0.4759$ | +<br>+<br>+ | 26.64<br>0.4978<br>0.0021<br>0.0473 | M: 0.9986<br>PM: 0.9885 | 0.04           | 1.40           |
| 50        | 3  | $\alpha = -1.660$<br>$\bar{x} = 0.2385$<br>$\bar{x}_{2} = 0.4772$                    | ±<br>±<br>± | 3.981<br>0.1461<br>0.0070           | M: 0.9959<br>PM: 0.9815 | 0.08           | 1.46           |
|           | 4  | $\alpha = -2.565$<br>$\beta = 1.242$<br>$\bar{x} = 0.2527$<br>$\bar{x}_{2} = 0.4404$ | ±<br>±<br>± | 5.142<br>0.4053<br>0.0012<br>0.0416 | M: 0.9969<br>PM: 0.9841 | 0.04           | 1.56           |

165



and the second second

Fig. V.12 Curva Binodal Calculada a Partir do Ajuste de Quatro Parûmetros do Modelo CHA—PRAUSNITZ ao Conjunto de Dados do Sistema A—E—H a Temperatura de 25°C


Fig. V.13

Curva Binodal Calculada a Partir do Ajuste de Quatro Parâmetros do Modelo CHA—PRAUSNITZ ao Conjunto de Dados do Sistema A—E—C a Temperatura de 25°C

## V.8.3.3 - <u>Discussão dos Resultados dos Ajustes e Comparação</u> entre os Modelos

Para facilitar as comparações entre os resultados dos vários ajustes de parâmetros dos quatro modelos estudados, as Tabelas V.17 e V.18 mostram os desvios-padrão em temperatura,  $\sigma_{\rm r}$  e os desvios-padrão percentuais molares,  $\sigma_{\rm p}$ , obtidos ao se ajustar os parâmetros para ambos os sistemas e todos os modelos empregados. Para o modelo CHA-PRAUSNITZ, estão apresentados nesta Tabela somente os desvios do ajuste dos quatro parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{x}_{\rm r} \in \bar{x}_{\rm p}$ .

Examinando-se as Tabelas V.17 e V.18, constata-se que os valores dos desvios-padrão em temperatura são menores que o desvio tolerado pela precisão de medida,  $\sigma_{_{\rm T}}$  = 0.5, o que não acontece com os valores dos desvios-padrão percentuais molares,  $\sigma_{_{\rm P}}$ , para os dois sistemas em estudo, que é maior que o desvio-padrão tolerado pela precisão de medida (0.14  $\gg$ ). O fato dos resultados dos ajustes não se mostrarem satisfatórios reside na forte assimetria oferecida pelas linhas de amarração dos dois sistemas, levando a concluir que nenhum dos modelos do coeficiente de atividade adotados CNRTL, UNIQUAC, T-K-W e CHA-PRAUSNITZD representam com fidelidade o comportamento deste tipo de sistema.

Porém, um exame mais minucioso pode ser feito. Devido ao fato dos desvios em temperatura se mostrarem todos abaixo do desvio tolerado pela precisão de medida, a análise foi realizada somente em relação aos valores dos desvios-padrão percentuais molares,  $\sigma_p$ .

## TABELA V.17

# DESVIOS-PADRÃO PERCENTUAIS MOLARES, $\sigma_p$ , E DESVIOS-PADRÃO EM TEMPERATURA, $\sigma_r$ , RESULTANTES DO AJUSTE DE PARAMETROS

| SISTEMA ÁGUA-ETANOL-HEXANO |                |                |                |                |                |                |                |         |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| т                          | MODELOS        |                |                |                |                |                |                |         |
| ۰<br>د۰۵۵                  | NI             | L UNIQ         |                | QUAC T-K-      |                | <-W            | CHA-PRAUSNI TZ |         |
|                            | σ <sub>T</sub> | ° <sub>P</sub> | σ <sub>T</sub> | ° <sub>P</sub> | ° <sub>T</sub> | ° <sub>P</sub> | ° <sub>T</sub> | °₽<br>₽ |
| 25                         | 0.02           | 1.29           | 0.13           | 1.01           | 0.00           | 1.01           | 0.01           | 1.01    |
| 35                         | 0.38           | 1.38           | 0.05           | 0.94           | 0.00           | 1.22           | 0.03           | 1.09    |
| 45                         | 0.11           | 0.94           | 0.15           | 1.11           | 0.11           | 1.12           | 0.08           | 1.73    |
| 25,35,45                   | 0.12           | 1.37           | 0.35           | 1.53           | 0.05           | 1.58           |                |         |

## TABELA V.18

DESVIOS-PADRÃO PERCENTUAIS MOLARES,  $\sigma_p$ , E DESVIOS-PADRÃO EM TEMPERATURA,  $\sigma_r$ , RESULTANTES DO AJUSTE DE PARAMETROS

| SI STEMA ÁGUA-ETANOL-CI CLOHEX ANO |         |          |                 |                |                |                |                |         |
|------------------------------------|---------|----------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
|                                    | MODELOS |          |                 |                |                |                |                |         |
| т<br>с•с >                         | NI      | ۶L       | UNI QUAC        |                | T−K−₩          |                | CHA-PRAUSNI TZ |         |
|                                    | о<br>Т  | о́р<br>Р | о́ <sub>т</sub> | ° <sub>P</sub> | σ <sub>T</sub> | ∽ <sub>₽</sub> | σ <sub>T</sub> | °₽<br>₽ |
| 25                                 | 0.58    | 1.88     | 0.01            | 1.85           | 0.05           | 1.66           | 0.06           | 1.23    |
| 35                                 | 0.45    | 1.41     | 0.24            | 1.20           | 0.04           | 1.54           | 0.03           | 1.40    |
| 50                                 | 0.41    | 1.14     | 0.11            | 1.12           | 0.04           | 0.95           | 0.03           | 1.56    |
| 25,35,50                           | 0.11    | 1.65     | 0.19            | 1.34           | 0.30           | 1.21           |                |         |

Para o sistema A-E-H, os melhores valores do ajuste foram obtidos: para o modelo NRTL, o conjunto de dados à temperatura de 45°C; para o modelo UNIQUAC, o conjunto de dados à temperatura de 35°C; para os modelos T-K-W e CHA-PRAUSNITZ, o conjunto de dados à temperatura de 25°C. A extrapolação dos parâmetros de interação binária, no caso do ELL do sistema hexano-água e a interpolação dos dados experimentais, no caso do ELV dos sistemas hexano-etanol e etanol-água, conduziram a um alto desvio-padrão percentual molar resultante do ajuste dos parâmetros do modelo CHA-PRAUSNITZ ao conjunto de dados à temperatura de 45°C.

Os parâmetros obtidos para o conjunto global dos dados são, na realidade, parâmetros que representam todos os conjuntos de dados nas três temperaturas medidas neste trabalho. Para este sistema, o melhor ajuste ao conjunto global dos dados foi obtido com o modelo NRTL.

Para o sistema A-E-C, nota-se que os maiores valores de  $\sigma_p$  foram obtidos para o conjunto de dados à temperatura de 25°C, para os modelos NRTL, UNIQUAC e T-K-W. A melhoria dos resultados dos ajustes é nítida com o aumento de temperatura, para estes modelos, acontecendo exatamente o contrário com o modelo CHA-PRAUSNITZ. O fato do ajuste ter sido melhor à temperatura de 50°C, para os modelos NRTL, UNIQUAC e T-K-W, provavelmente se deve à diminuição da região de heterogeneidade do sistema com o aumento da temperatura, tornando a curva binodal mais simétrica, facilitando, assim, o ajuste. No caso do modelo CHA-PRAUSNITZ, os desvios obtidos do ajuste à temperaturas de 35°C e 50°C do sistema

A-E-C foram altos, devido, provavelmente, ao fato dos parámetros de interação binária do sistema ciclohexano-água à estas temperaturas não terem sido estimados a partir de dados de ELL binários, tal como sugerido por Cha e Prausnitz. Para este sistema, o melhor ajuste ao conjunto global dos dados foi obtido com o modelo T-K-W.

Pode-se notar das Figuras V.8, V.9, V.12 e V.13, que as curvas binodais geradas delimitam com grande fidelidade a região de heterogeneidade do sistema, salvo a região próxima ao ponto crítico. Segundo Prausnitz et alii<sup>C6OD</sup>, a localização ótima das linhas de amarração para que se obtenha um bom ajuste, é a de não estarem próximas ao ponto crítico, pois os modelos para o coeficiente de atividade da fase líquida, em geral, não descrevem adequadamente o comportamento do equilibrio líquido-líquido nestas regiões. Observou-se um comportamento análogo para os outros modelos estudados.

Quando a curva binodal é gerada a partir de parâmetros ajustados ao conjunto global de dados, nota-se que estas curvas delimitam uma região de heterogeniedade menor que a indicada pelos pontos experimentais à temperatura de 25°C, como pode ser visto nas Figuras V.10 e V.11. Conclui-se, por este fato, que existe uma dependência dos parâmetros em relação à temperatura para os sistemas A-E-H e A-E-C. Comportamento análogo foram observados para os demais modelos estudados.

Pode-se concluir, para os dois sistemas estudados, que não é evidente a superioridade de um modelo sobre o outro,

sendo que, no geral, os modelos NRTL, UNIQUAC, T-K-W e CHA-PRAUSNITZ se equivalem ao representar os dados de ELL. No entanto, não se pode negar a superioridade do modelo CHA-PRAUSNITZ em relação aos demais, no que diz respeito a representação simultanea dos dados de ELL e ELV.

## CAPITULO VI

建制作用的复数形式 Andrew All Parts and the set of the first state of the set of the

#### DI SCUSSÃO DOS RESULTADOS

# VI.1 - <u>Análise do Comportamento dos Sistemas A-E-H e A-E-C quanto</u> ao Equilíbrio Líquido-Líquido

O sistema etanol-água, sob o ponto de vista termodinâmico é formado por moléculas de características altamente polares. A água possui um momento dipolar de 1.84 Debye<sup>(64)</sup> e o etanol, de 1.66 Debye<sup>(64)</sup>. Tanto o etanol quanto a água possuem um grupo OH, que formam ligações de hidrogênio, sendo essas ligações muito fortes. Devido a essas ligações fortes, quando puros, o etanol e a água se encontram na forma associada.

Quando em solução, as ligações de hidrogênio que se estabelecem entre as moléculas água-água e etanol-etanol são quebradas para se formarem ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e etanol, ou seja, as moléculas de etanol-água se encontram na forma solvatada.

A solubilidade do etanol em água é ilimitada, pois a parte hidrófila do etanol, ou seja, a parte formada pelo grupo OH, constitui uma grande porção da molécula, comparativamente com a parte hidrófoba, parte do hidrocarboneto, grupo etila, cadeia não muito comprida, apresentando, por isso, solubilidade em água. O sistema etanol-água, quando colocado em presença de solvente hidrófobo, apresenta solubilidade limitada, pois são poucas ligações de hidrogênio que se quebram entre as moléculas de etanol e água.

Os solventes estudados neste trabalho, ciclohexano e hexano são apolares e possuem cadeia com igual número de carbonos (seis), sendo que o ciclohexano apresenta uma estrutura cíclica, mais compacta, de forma esférica, com volume molar de 108.07 cm<sup>3</sup>/mol<sup>(27)</sup>, e momento dipolar de 0.3 Debye<sup>(64)</sup>, e o hexano apresenta uma cadeia alifática linear, com volume molar de 131.61 cm<sup>3</sup>/mol<sup>(27)</sup> e momento dipolar de 0.0 Debye<sup>(64)</sup>.

 $\xi_{ij}$ 

ciclohexano 0 e 0 hexano não apresentam características semelhantes ao etanol e a água quanto à polaridade e capacidade de formação de ligações de hidrogénio. Apesar disso, quando o etanol é colocado em contato com estes solventes, a sua parte hidrófoba (grupo etila) se dissolve no solvente orgânico apolar, ciclohexano ou hexano. O mesmo não acontece com a água, que não apresenta grupo orgânico. Quando diluída em excesso nos solventes orgânicos, ciclohexano ou hexano, a água se apresenta dissociada. Com o aumento da concentração de água, começa haver associação das moléculas das mesmas, até que se atinja uma concentração tal que é impossível a sua dissolução.

Com essas informações a respeito dos solventes e do sistema etanol-água, pode-se analisar o comportamento dos sistemas ternários A-E-H e A-E-C, cujos pontos experimentais foram obtidos neste trabalho.

Das Figuras V.4 e V.5, observa-se que a região de

imiscibilidade, para ambos os sistemas diminui com o aumento de temperatura. Este fato não é inesperado, visto que para a maior parte dos sistemas os componentes ficam mais solúveis um nos outros à medida que a temperatura sobe, pois há um aumento no número de ligações de hidrogênio que se quebram. No entanto, para os dois sistemas estudados neste trabalho, a diminuição da região de imiscibilidade não foi acentuada na faixa de temperatura estudada, 25°C a 50°C.

Das Tabelas V.4 e V.5 nota-se que o etanol é preferencialmente dissolvido na fase aquosa. Este fato vem a confirmar o que foi dito a respeito da solvatação do etanol com a água, devido as fortes ligações de hidrogênio e do caráter hidrofóbico destes solventes orgânicos. Percebe-se também que a solubilidade da água na fase orgânica é consideravelmente menor do que a solubilidade do solvente na fase aquosa.

Pode-se mostrar a preferência do etanol pela fase aquosa através de gráficos da fração molar de etanol na fase aquosa,  $x_2^{I}$ , contra a fração molar de etanol na fase orgânica,  $x_2^{II}$ . As Figuras VI.1 e VI.2 ilustram esses gráficos para os sistemas A-E-H e A-E-C, respectivamente, às três temperaturas estudadas. A curva de distribuição do etanol está acima da reta de 45°, onde  $x_2^{I}$ =  $x_2^{II}$ , e a separação é impossível. O fato da curva de distribuição se mostrar acima de tal reta, indica que o etanol é preferencialmente dissolvido na fase aquosa. Nota-se que ambos os sistemas apresentam comportamento semelhante.

A altura do topo da curva de distribuição diminui com o aumento da temperatura para ambos os sistemas, indicando que



Fig. VI.1 Gráfico da Fração Molar de Etanol na Fase Aquosa Contra a Fração Molar de Etanol na Fase Orgânica Sistema A—E—H



Fig. VI.2 Grafico da Froção Molar de Etanol na Fase Aquosa Contra a Fração Molar de Etanol na Fase Orgânica Sistema A—E—C

a medida que a temperatura sobe, há um aumento significativo da solubilidade do etanol na fase orgânica. Isto se deve a maior quantidade de ligações de hidrogênio que se quebram com o aumento da temperatura. Das Figuras VI.1 e VI.2 pode-se observar uma tendência das curvas de distribuição de etanol serem praticamente independente da temperatura, a partir de concentrações de etanol na fase orgânica acima de 0.20. Esta tendência pode ser facilmente visualizada através do gráfico do coeficiente de distribuição do etanol (K<sub>2</sub>) contra a fração molar de etanol na fase rica em solvente ( $x_a^{II}$ ).

O coeficiente de distribuição do etanol é dado pela equação (VI.1), a qual expressa a distribuição do etanol entre as duas fases líquidas imiscíveis:

$$K_{2} = \frac{x_{2}^{I}}{x_{2}^{II}}$$
, (VI.1)

onde a fase I é a fase rica em água e a fase II é a fase rica em solvente (hexano ou ciclohexano).

O coeficiente de distribuição geralmente não é constante, variando com a composição das fases para uma dada temperatura, estando associado à inclinação das linhas de amarração. O valor de  $K_2$  é igual a um no ponto crítico e em geral, os valores de  $K_2$  se distanciam da unidade conforme se afastam do ponto crítico. O distanciamento da unidade é mais acentuado quanto mais assimétrico for o sistema.

A Tabela VI.1 traz os coeficientes de distribuição do etanol para ambos os sistemas nas três temperaturas estudadas.

Analisando, agora, as Figuras VI.3 e VI.4, que ilustram os gráficos do coeficiente de distribuição de etanol contra a fração molar de etanol na fase orgânica, às três temperaturas estudadas, para os sistemas A-E-H e A-E-C, respectivamente, constata-se que o efeito da temperatura na razão de distribuição do etanol é significativo em regiões de baixa concentração de etanol na fase orgânica, na faixa de  $x_2^{II}$  de 0.0 a 0.15. Em regiões de concentração de  $x_2^{II}$  acima de 0.15, os valores do coeficiente de distribuição são praticamente independentes da temperatura, podendo ser notado também esta tendência nas Figuras VI.1 e VI.2.

Para o sistema A-E-C, na temperatura de 50°C, existe um ponto cujo valor apresenta uma ligeira discrepância em relação aos demais, como pode ser observado no gráfico do coeficiente de distribuição de etanol contra a fração molar de etanol na fase orgânica, o mesmo podendo se dizer para o sistema A-E-H à temperatura de 35°C. Essa ligeira discrepância, porém, está dentro do erro tolerado pela precisão de medida, que é S = 0.0014, tal como descrito no Apêndice E, e ela se deve à forte sensibilidade do coeficiente de distribuição а erros experimentais, principalmente em regiões de baixa concentração de etanol.

Os gráficos de K<sub>2</sub> contra a fração molar de soluto são também bastante utilizados para comparar dados de diferentes referências. Mais uma vez, pode-se, através da Figura VI.5,

## TABELA VI.1

COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DE ETANOL DOS SISTEMAS AGUACID-ETANOLC2D-HEXANOC3D E AGUACID-ETANOLC2D-CICLOHEXANOC3D ÀS TEMPERATURAS DE 25°C, 35°C, 45°C E 25°C, 35°C ,50°C, RESPECTIVAMENTE

| SISTEMAS                                                        |                                                                 |                                                                 |                                                              |                                                                |                                                                          |  |  |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--|--|
| AGUAC12-ETANOLC22-HEXANOC32                                     |                                                                 |                                                                 | AGUAC1)-ETANOL(2)-CICLOHEXANO(3)                             |                                                                |                                                                          |  |  |
| T = 25°C                                                        | T = 35°C                                                        | T = 45•C                                                        | T = 25•C                                                     | T = 35∘C                                                       | T = 50°C                                                                 |  |  |
| K <sub>2</sub>                                                  | K <sub>2</sub>                                                  | К <sub>2</sub>                                                  | К <sub>2</sub>                                               | K <sub>z</sub>                                                 | K <sub>z</sub>                                                           |  |  |
| 20.8<br>12.5<br>11.5<br>10.1<br>8.01<br>5.758<br>4.476<br>2.932 | 13.1<br>9.72<br>9.51<br>8.14<br>6.54<br>4.747<br>3.589<br>2.104 | 10.5<br>8.16<br>7.25<br>6.80<br>5.44<br>3.755<br>2.730<br>2.215 | 26.5<br>18.3<br>14.0<br>13.0<br>10.7<br>9.38<br>6.19<br>2.30 | 16.7<br>12.6<br>11.3<br>10.5<br>8.91<br>7.42<br>4.829<br>2.989 | 12.4<br>8.09<br>7.48<br>7.72<br>6.52<br>5.184<br>3.941<br>3.134<br>2.255 |  |  |



Fig. VI.3 Gráfico do Coeficiente de Distribuição de Etanol Contra a Fracao Molar de Etanol na Fase Orgânica Sistema A—E—H



Fig. VI.4 Gráfico do Coeficiente de Distribuição de Etanol Contra a Fração Molar de Etanol na Fase Orgânica Sistema A—E—C

constatar a concordância dos pontos obtidos neste trabalho para o sistema A-E-H com os pontos determinados por Vorobeva-Karapet'yants e Moriyoshi et alii à temperatura de 25°C. Os valores dos coeficientes de distribuição calculados a partir dos dados determinados por Vorobeva-Karapet'yants e Moriyoshi et alii estão apresentados na Tabela VI.2.

## TABELA VI.2

 $f_{ij}$ 

## COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DO ETANOL DO SISTEMA ÁGUA-ETANOL-HEXANO À TEMPERATURA DE 25°C

| Moriyoshi                                                                                                            | Vorobeva                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| et alii                                                                                                              | Karapet'yants                                                              |
| K <sub>z</sub>                                                                                                       | K <sub>2</sub>                                                             |
| 11.9<br>12.0<br>10.1<br>10.3<br>8.44<br>7.32<br>5.93<br>5.20<br>3.85<br>3.47<br>2.52<br>2.29<br>1.91<br>1.78<br>1.65 | 23.22<br>8.664<br>5.1525<br>3.2015<br>2.0356<br>1.6321<br>1.4431<br>1.3486 |



Fig.M.5 Gráfico do Coeficiente de Distribuição de Etanol Contra a Fração Molar de Etanol na Fase Orgânica Sistema A—E—H

# VI.2 - <u>Análise das Características e da Viabilidade do Emprego dos</u> <u>Solventes</u>

## VI.2.1 - Introdução

Como solventes alternativos ao benzeno para a etanol via destilação azeotrópica, desidratação do foram selecionados, no Capítulo III, os hidrocarbonetos hexano e ciclohexano. Nesta etapa do trabalho, pode-se fazer uma análise da viabilidade da utilização dos solventes selecionados. Para se considerar viável o emprego de um solvente para este fim, é necessário que o mesmo apresente vantagens em relação ao benzeno quanto ao aspecto econômico, preço e toxidez. Uma análise completa da viabilidade de utilização dos solventes selecionados neste trabalho não foi possível, uma vez que para esta análise é necessário uma simulação do processo de desidratação e/ou obter-se os dados do processo em planta piloto. Neste trabalho, analísou-se a eficiência do solvente baseando-se nos seguintes aspectos:

a) Arraste de água no produto de topo

 b) Recuperação do solvente - Decantador: fase orgânica e fase aquosa

b.1) Fase orgânica: retorno à coluna desidratadora

b.2) Fase aquosa: recuperação do solvente e do etanol c) Reposição do solvente - Preço

d) Toxidez

## VI.2.2 - Arraste de Água e Etanol no Produto de Topo

Como visto no Capítulo III, os solventes benzeno, hexano e ciclohexano apresentam a seguinte composição do azeótropo ternário, em percentagem molar:

 $\underline{A-E-B} : X_{A} = 23.3 \quad X_{E} = 22.8 \qquad X_{B} = 53.9^{(1^{\circ})}$   $\underline{A-E-H} : X_{A} = 11.3 \quad X_{E} = 27.4 \qquad X_{H} = 61.3^{(2^{\circ})}$   $X_{A} = 12. \qquad X_{E} = 18. \qquad X_{H} = 70. \qquad (3^{\circ})$   $\underline{A-E-C} : X_{A} = 24. \qquad X_{E} = 22. \qquad X_{C} = 54. \qquad (3^{\circ})$   $X_{A} = 16.8 \qquad X_{E} = 26.8 \qquad X_{C} = 56.4^{(4^{\circ})}$ 

Sob o ponto de vista do arraste de água no azeótropo ternário, constata-se, lembrando as discrepâncias entre os dados da literatura, que o ciclohexano arrasta uma maior quantidade de água que o hexano. Nota-se, se os dados de azeotropia da referência (3') forem consistentes, que a quantidade de água carregada pelo ciclohexano se assemelha muito da carregada pelo benzeno. Baseando-se neste critério, dentre os solventes selecionados, o benzeno e o ciclohexano empatam na qualidade de arrastadores de água.

Quanto ao arraste de etanol, se os dados da referência (3') forem consistentes, o hexano é o que arrasta menor quantidade de etanol no produto de topo. Nota-se, novamente, uma semelhança entre os solventes benzeno e ciclohexano quanto a quantidade de etanol arrastada no produto de topo. Neste aspecto, o solvente mais interessante, portanto, é o hexano.

Porém, a análise do arraste de água e de etanol no produto de topo, não deve ser realizada individualmente. Para uma análise mais precisa da quantidade arrastada destes dois componentes no produto de topo, é necessário o conhecimento das inclinações das linhas de amarração, ou seja, o conhecimento dos dados de equilíbrio líquido-líquido ternário água-etanol-solvente. Estes dados fornecem informações precisas da quantidade de água e etanol que, juntamente com o solvente, retornam como reciclo à coluna de desidratação, após a separação das duas fases líquidas no decantador.

Esta análise é realizada na próxima etapa, no ítem VI.2.3 que trata da recuperação do solvente, etanol e água.

### VI.2.3 - Recuperação do Solvente - Decantador

Outro critério de extrema importância na análise da eficácia de um solvente para a destilação azeotrópica do etanol é a recuperação do mesmo após a sua saída no topo da coluna desidratadora. No processo comumente utilizado pelas destilarias nacionais, que usam o benzeno como agente de arraste, o produto de topo é enviado a um decantador onde as duas fases líquidas são separadas. A fase líquida leve, rica em solvente, retorna à coluna de desidratação e a fase pesada, rica em água, é enviada a uma coluna de destilação, da qual o solvente e o etanol recuperados retornam à coluna desidratadora.

Nesta etapa do processo deve-se analisar  $\mathbf{O}$ desempenho do solvente sob dois aspectos. O primeiro, a capacidade do solvente em extrair, no decantador, a maior quantidade de etanol e a menor quantidade de água, a fim de retornar a coluna desidratadora com a menor quantidade de água possível. Isto compete à fase orgânica. O segundo, da fase aquosa, o solvente e o etanol facilmente recuperados devem ser por destilação fracionada.

Neste trabalho, supôs-se que o decantador trabalhe à temperatura de 45°C.

Para analisar a capacidade do solvente em extrair o etanol e a água da mistura ternária original, deve-se, em primeiro lugar, conhecer o comportamento dos sistemas em estudo quanto ao ELL. Os dados de ELL à temperatura de 45°C, utilizados do sistema

A-E-B foram extraídos do banco de dados de ELL ternário DECHEMA<sup>(75)</sup>, e são apresentados no Apéndice H, os dados do sistema A-E-H foram os obtidos neste trabalho e os dados do sistema A-E-C foram obtidos do cálculo das linhas de amarração a partir de parámetros do modelo UNIQUAC, ajustados aos dados experimentais do sistema A-E-C à temperatura de 50°C, determinados neste trabalho. O programa utilizado para gerar as linhas de amarração foi o Binodal Curve Construction, apresentado no Capítulo IV.

A Figura VI.6, mostra as curvas binodais à temperatura de 45°C dos sistemas A-E-B, A-E-H e A-E-C. Desta Figura constata-se que o sistema A-E-H apresenta uma região de imiscibilidade maior que o sistema A-E-C. Em regiões de baixa concentração de etanol, as duas curvas se sobrepõem. O comportamento diferenciado dos dois sistemas fica evidente quando se aproxima de altas concentrações de etanol. Comportamento análogo é observado à temperaturas mais baixas, 25°C e 35°C. O fato do sistema A-E-C apresentar uma região de imiscibilidade menor se deve as suas características um pouco mais polares que o hexano e sua forma esférica, decorrente da sua cadeia cíclica, que leva a uma maior capacidade de solubilização da água e do etanol.

Os dois sistemas, A-E-H e A-E-C, apresentam uma região de imiscibilidade delimitada pela curva binodal muito maior que a indicada pelo sistema A-E-B. Nota-se também, maior simetria da curva binodal do sistema A-E-B quando comparado com as curvas binodais dos sistemas A-E-H e A-E-C. A forma esférica, compacta e a polaridade do núcleo benzênico permitem uma maior solubilidade do etanol e da água, que o hexano e o ciclohexano.



Fig. VI.6 Gráfico das Curvas Binodais dos Sistemas A—E—B, A—E—H e A—E—C a Temperatura de 45°C

Porém, as comparações entre as curvas binodais somente, não são conclusivas, pois não é evidente as quantidade de etanol distribuídas entre as fases. Uma forma eficiente de comparar a capacidade dos solventes em extrair a água e o etanol da mistura ternária original são através das curvas de distribuição de etanol e da seletividade do solvente.

A seletividade β de um solvente é definida como a razão entre o coeficiente de distribuição do soluto e o coeficiente de distribuição do diluente:

$$\beta = \frac{x_{1}^{II} x_{1}^{I}}{x_{1}^{II} x_{1}^{I}} = \frac{x_{2}^{II} x_{1}^{I}}{x_{2}^{I} x_{1}^{II}}, \quad (VI.2)$$

onde  $x_2$  e  $x_1$  são as frações molares de etanol e água, respectivamente e I e II são as fases rica em água e em solvente, respectivamente.

Seletividade maior que a unidade é uma condição necessária para a extração. Os valores da seletividade de cada solvente e os coeficientes de distribuição do etanol para o sistema A-E-B e A-E-C, à temperatura de 45°C, são apresentados na Tabela VI.3.

Os coeficientes de distribuição e a seletividade dos solventes hexano, ciclohexano e benzeno à temperatura de 45°C são comparados por meio de um gráfico do coeficiente de distribuição contra a fração molar de etanol na fase orgânica, que é mostrado na Figura VI.7 e de um gráfico de seletividade contra a fração molar de etanol na fase rica em solvente, que é mostrado na Figura VI.8.

191

141.5

## TABELA VI.3

SELETIVIDADE DOS SISTEMAS A-E-B, A-E-H, A-E-C À TEMPERATURA DE 45°C E OS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DOS SISTEMAS A-E-B E A-E-C

| SISTEMAS |                |       |       |                |  |  |
|----------|----------------|-------|-------|----------------|--|--|
| А-Е-В    | Á-E-B          | А-Е-Н | A-E-C | A-E-C          |  |  |
| ß        | K <sub>2</sub> | ß     | ß     | K <sub>2</sub> |  |  |
| 79.0     | 3.000          | 41.3  | 12.9  | 15.3           |  |  |
| 21.06    | 1.6279         | 24.3  | 11.5  | 10.2           |  |  |
| 12.89    | 1.3910         | 18.6  | 10.0  | 8.03           |  |  |
| 9.243    | 1.2676         | 7.68  | 8,209 | 6.19           |  |  |
| 4.7660   | 1.1852         | 4.48  | 6.268 | 5.618          |  |  |
|          |                | 2.65  | 4.941 | 3.800          |  |  |
|          |                | 2.10  | 3.754 | 3.019          |  |  |
|          |                |       | 2.642 | 2.261          |  |  |

192

ر 🛦



Fig. VI.7 Gráfico do Coeficiente de Distribuição do Etanol Contra a Fracao Molar de Etanol na Fase Orgânica Temperatura dos Sistemas: 45°C



Fig. VI.8 Gráfico da Seletividade Contra a Fração Molar de Etanol Na Fase Orgânica Temperatura dos Sistemas: 45°C

No gráfico da Figura VI.7, nota-se a capacidade de solubilização do etanol pelo ciclohexano praticamente idêntica a do hexano, pois as curvas de distribuição dos dois sistemas, se apresentam praticamente sobrepostas. Este fenômeno é observado também à temperaturas mais baixas (25°C e 35°C). Pode-se concluir que as inclinações das linhas de amarração de ambos sistemas são semelhantes e que o etanol é preferencialmente dissolvido na fase aquosa. O coeficiente de distribuição do etanol do sistema A-E-B é praticamente constante, indicando uma maior simetria da curva binodal, apresentando também uma maior capacidade de solubilização do etanol deste sistema quando comparado com os demais.

Da Figura VI.8, constata-se que a seletividade em extrair o etanol diminui com o aumento da concentração de etanol na fase orgânica. Pode-se dizer que a eficácia dos solventes hexano e ciclohexano em extrair etanol são idênticas, a partir de concentrações de etanol na fase orgânica de 0.1 e que o benzeno é mais seletivo que os demais solventes estudados. Aparentemente, a seletividade do ciclohexano é mais baixa que a do hexano em concentrações abaixo de 0.1 de etanol na fase orgânica. Porém, deve ser lembrado que os dados do sistema A-E-C à temperatura de 45°C foram obtidos através do cálculo das linhas de amarração a partir de parâmetros ajustados do modelo UNIQUAC aos dados experimentais determinados à temperatura de 50°C. Neste caso, a diferença de 5°C introduz erros, principalmente nas linhas de amarração em que o etanol se apresenta em baixas concentrações. Para temperaturas mais baixas, 25°C e 35°C. as curvas de seletidade dos sistemas A-E-H e A-E-C se apresentam praticamente sobrepostas em todo intervalo de concentração de etanol na fase orgânica.

Estes fenómenos observados nas Figuras VI.7 e VI.8 podem ser explicado através das diferenças dos parâmetros de solubilidade de Hansen, definidos no Capítulo III, do etanol e da água em relação ao dos solventes benzeno, hexano e ciclohexano.

Como visto no Capítulo III, os valores das diferenças entre os parâmetros de solubilidade das forças de duas substâncias, na maioria dos dispersão de casos. são insignificantes perto dos valores das diferenças entre os parâmetros de solubilidade das ligações de hidrogênio e polaridade. Quanto maiores as diferenças entre os parâmetros de solubilidade de duas substâncias, maior a insolubilidade mútua.

A Tabela VI.4 traz as diferenças entre os parâmetros de solubilidade de Hansen das ligações de hidrogênio e da polaridade entre o etanol-solvente e água-solvente.

## TABELA VI.4

## DIFERENÇAS ENTRE OS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN DE ETANOL-SOLVENTE E ÁGUA-SOLVENTE

| SOLVENTE | $\delta_{\mathbf{p}}^{\mathbf{E}} - \delta_{\mathbf{p}}^{\mathbf{S}}$ | $\delta_{\rm H}^{\rm E} - \delta_{\rm H}^{\rm S}$ | $\delta_{\mathbf{p}}^{\mathbf{A}} - \delta_{\mathbf{p}}^{\mathbf{S}}$ | $\delta_{\rm H}^{\rm A} - \delta_{\rm H}^{\rm S}$ |
|----------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| BENZENO  | 2.6                                                                   | 15.9                                              | 14.2                                                                  | 36.3                                              |
| HEXANO   | 11.2                                                                  | 20.0                                              | 22.8                                                                  | 40.4                                              |
| CICLOH.  | 8.1                                                                   | 20.0                                              | 19.7                                                                  | 40.4                                              |

Os solventes podem ser colocados em ordem crescente de capacidade de solubilização de etanol e água mediante os valores das diferenças de solubilidade apresentados na Tabela VI.2. Esta ordem crescente é:

#### hexano < ciclohexano < benzeno

Como a capacidade do benzeno em solubilizar o etanol e a água é maior, consequentemente o torna mais seletivo.

Porém, necessita-se de uma análise quantitativa para se chegar a uma conclusão mais precisa sobre a eficiência do solvente em extrair etanol e água. O produto de topo com as composições apresentadas no item VI.2.3 são condensados e enviados ao decantador, onde as composições do equilibrio líquido-líquido correspondentes à estas composições globais em percentagem molar são:

## Sistema A-E-B

 $X_{A}^{I} = 69.50 X_{E}^{I} = 27.80 X_{B}^{I} = 2.70 \times X_{A}^{II} = 7.60 X_{E}^{II} = 21.70 X_{B}^{II} = 70.80$ , correspondente à composição global da referência (1').

## Sistema A-E-H

 $X_{A}^{I} = 35.50 X_{E}^{I} = 57.09 X_{H}^{I} = 7.41 \times X_{A}^{II} = 1.81 X_{E}^{II} = 15.81 X_{H}^{II} = 82.38$ correspondente à composição global da referência (2').

 $X_{A}^{I} = 47.50 X_{E}^{I} = 48.50 X_{H}^{I} = 3.94 \times X_{A}^{II} = 1.26 X_{E}^{II} = 9.55 X_{H}^{II} = 89.2,$ correspondente à composição global da referência (3').

## Sistema A-E-C

 $X_{A}^{I} = 57.50 X_{E}^{I} = 39.68 X_{C}^{I} = 2.82 \times X_{A}^{II} = 0.80 X_{E}^{II} = 5.30 X_{C}^{II} = 93.93,$ correspondente à composição global da referência (3').

 $X_{A}^{I} = 45.50 X_{E}^{I} = 48.62 X_{C}^{I} = 5.88 \times X_{A}^{II} = 1.23 X_{E}^{II} = 9.27 X_{C}^{II} = 89.50,$ correspondente à composição global da referência (4').

As composições de equilibrio líquido-líquido apresentadas foram obtidas gerando a curva binodal à temperatura de 45°C, utilizando o programa desenvolvido por Sorensen e Artl, citado no Capítulo IV. O modelo adotado para este cálculo foi o UNIQUAC, cujos parâmetros de interação binária utilizados para gerar a curva binodal foram os seguintes: para o sistemas A-E-H à temperatura de 45°C, os parâmetros apresentados na Tabela V.11; para o sistema A-E-C à temperatura de 50°C, os parâmetros apresentados na Tabela V.11; e para o sistema A-E-B, à temperatura de 45°C, os extraídos do banco de dados de ELL ternário DECHEMA<sup>(75)</sup>, apresentados no Apêndice H.

As Figuras VI.9, VI.10, VI.11, ilustram as curvas binodais geradas para os sistemas A-E-B, A-E-H e A-E-C à temperatura de  $45 \cdot C$  e as respectivas composições globais referentes ao azeótropo ternário A-E-S.

# VI.2.3.1 - <u>Análise da Fase Rica em Solvente - Retorno à Coluna</u> Desidratadora

A água deve ser mais insolúvel possível no solvente, para que seja dispensado tratamentos da fase orgânica antes de retornar à coluna de destilação como refluxo. Analisando as composições da fase rica nos três solventes estudados, constata-se que o benzeno é o solvente que mais carrega água ao retornar à coluna de destilação (7.6% molar), o que não é conveniente. A água é bastante insolúvel em hexano e ciclohexano (em torno de 1% molar), neste caso, estes solventes carregam uma percentagem de água menor ao retornar à coluna de destilação que o solvente benzeno. Sob este ponto de vista, os solventes hexano e ciclohexano são mais favoráveis que o benzeno.

Porém, o benzeno retorna à coluna desidratadora carregando maior quantidade de etanol (21.70% molar) que os solventes hexano e ciclohexano (em torno de 10% molar). Para os solventes hexano e ciclohexano uma maior quantidade de etanol deverá ser recuperado da fase aquosa.





Curva Binodal Calculada do Sistema A—E—B a Temperatura de 45°C e a Composição Global Referente ao Azeótropo Ternário



Fig. VI.10 Curva Binodal Calculada do Sistema A—E—H a Temperatura de 45°C e as Composições Globais Referentes ao Azeótropo Ternário



Fig. VI.11

11 Curva Binodal Calculada do Sistema A-E-C a Temperatura de 45°C e as Composições Globais Referentes ao Azeótropo Ternário
# VI.2.3.2 - <u>Análise da Fase Rica em Água - Recuperação do Solvente</u> <u>e do Etanol</u>

A fase aquosa é enviada à uma coluna de destilação, cuja função é retirar a água do ternário água-etanol-solvente e devolver o solvente com uma certa quantidade de etanol à coluna desidratadora. O produto de topo da coluna de recuperação é formado por uma mistura ternária água-etanol-solvente e no produto de fundo a água é eliminada.

Para que não ocorra perdas de etanol no produto de fundo da coluna, é necessário que o produto de topo, formado pela mistura ternária água-etanol-solvente, apresente a maior quantidade possível de etanol. O produto de fundo, se contiver uma percentagem significativa de etanol, é enviado para a coluna retificadora, onde o mesmo é recuperado.

As percentagens molares dos três componentes na fase aquosa, obtida quando o decantador funciona à temperatura de 45°C estão apresentadas no ítem VI.2.3. De acordo com estes valores, pode-se notar que, utilizando-se o solvente benzeno, a quantidade de etanol que deverá ser recuperado é bem menor que ao se utilizar os solventes hexano e ciclohexano, podendo-se considerar o benzeno melhor neste aspecto.

#### VI.2.4 - Reposição do Solvente - Preço

Como visto no Capítulo III, pequenas perdas de solvente durante o processo são sempre esperadas e a reposição de um solvente caro é inviável economicamente, a não ser que o mesmo seja muito eficiente. Sob este ponto de vista, o ciclohexano é o que oferece condições mais favoráveis.

No entanto, os preços dos solventes apresentados no Capítulo III são referentes aos solventes comerciais, os quais, em geral, contém impurezas. Apesar disso. espera-se que o comportamento dos solventes comerciais seja análogo ao dos solventes "pro analysi" (utilizados neste trabalho para a determinação dos dados experimentais), visto que as impurezas contidas nos solventes comerciais hexano, ciclohexano e benzeno são, na maioria, hidrocarbonetos de peso molecular e cadeias semelhantes ao do solvente principal.

#### VI.2.5 - Toxidez

Como visto no ítem III.5.1, ao contrário do benzeno, os solventes hexano e ciclohexano não são cancerígenos.

#### VI.2.6 Análise Final

Neste trabalho, coletaram-se informações necessárias ao estudo do processo de desidratação do etanol.

Porém, de uma forma global, é difícil concluir se a utilização dos solventes selecionados será mais favorável do que a do benzeno. Da análise realizada neste trabalho, pode-se dizer que, em princípio, os dois solventes selecionados poderiam ser utilizados na desidratação do etanol. Uma avaliação mais rigorosa é necessária, simulando todo o processo de desidratação do etanol com os solventes alternativos, e também, se possível, fazer uma análise do processo em planta piloto, de forma a obter resultados quantitativos que levem a uma conclusão precisa quanto viabilidade destes solventes, principalmente a econômica.

#### VI.3 - Conclusões e Sugestões

No Capítulo III foram selecionados, a partir de critérios qualitativos e quantitativos, dois hidrocarbonetos, hexano e ciclohexano, para atuarem como solvente na destilação azeotrópica do etanol, sendo eles alternativos ao benzeno, que é utilizado atualmente pelas destilarias nacionais.

Como só se justifica a substituição do benzeno por outro solvente se este proporcionar ao processo de desidratação um consumo mais favorável de energia, apresentando maior viabilidade econômica e apresentar riscos menores quanto à toxidez, fez-se necessário avaliar a viabilidade da utilização dos dois solventes selecionados.

Vários aspectos puderam ser analisados neste trabalho, entre eles, a capacidade dos mesmos em arrastar a água e etanol da mistura original, o seu preço, toxidade e também a recuperação do solvente antes de retornar à coluna desidratadora como reciclo.

Todos os dados necessários para analisar os aspectos colocados acima foram encontrados facilmente em literatura, com exceção dos dados de ELL ternário dos sistemas A-E-H e A-E-C à temperaturas acima de 30°C, que são inexistentes. Estes dados são fundamentais para o conhecimento da etapa de recuperação do solvente.

Neste caso, a inexistência dos dados experimentais de ELL destes sistemas motivou este trabalho ao estudo do

comportamento dos mesmos quanto ao ELL em função da temperatura.

O Capítulo V constitui a contribuição desta tese ao estudo do ELL dos sistemas A-E-H e A-E-C, abordando a determinação experimental e o tratamento dos dados medidos, correlacionando-os não só pelos modelos comumente utilizados na área técnica, mas também testando modelos menos usuais e mais recentes, T-K-W e CHA-PRAUSNITZ, respectivamente.

O modelo CHA-PRAUSNITZ, apesar de ter fornecido resultados de ajuste equivalentes ao obtidos pelos outros modelos, apresenta a vantagem de, com o conjunto de parâmetros ajustados, poder representar tanto o ELL quanto o ELV, sendo útil para processos onde exista equilíbrio trifásico.

No último Capítulo é feito uma análise da viabilidade da utilização dos dois solventes. Os aspectos avaliados neste trabalho não são suficientes para concluir com precisão a viabilidade de utilização dos solventes. Logo, para uma avaliação precisa é importante a simulação de todo o processo de desidratação do etanol com os solventes alternativos.

Como sugestão para a continuidade de estudos do processo de desidratação do etanol utilizando solventes alternativos sugere-se não só a simulação do processo, mas também os seguintes ítens:

1) Determinação experimental dos azeótropos ternários A-E-H e A-E-C. visto existir discrepâncias nos dados publicados em literatura.

2) Coletar dados de ELL binário do sistema A-H à temperaturas acima de 40°C e do sistema A-C à temperaturas acima de de 25°C, pois os mesmos são inexistentes.

3) Determinar dados de ELL dos sistemas A-E-H e A-E-C à temperaturas próximas do azeótropo ternário, uma vez que as destilarias brasileiras trabalham com decantação à quente, estando o decantador acoplado aos últimos pratos da coluna desidratadora. Para tanto será necessário aprimorar a célula de coleta de dados de ELL, visto que a utilizada neste trabalho não é apta a trabalhar à temperaturas que acarretam evaporação da mistura.

4) Coletar dados de ELV dos sistemas: A-E à temperatura de 45°C; E-C à temperatura de 35°C e H-E à temperatura de 45°C, pois os primeiros são inexistentes e os dois últimos inconsistentes pelo teste da Equação da Coexistência.

5) Determinar experimentalmente os dados de ELV ternários dos sistemas A-E-C e A-E-H à temperaturas próximas do azeótropo ternário, pois os mesmos são inexistentes.

6) Se, algum dia, as indústrias vierem a empregar hexano ou ciclohexano para desidratar o etanol via destilação azeotrópica, estas utilizarão solventes comerciais. Os solventes comerciais, em geral, contém grande quantidade de impurezas. A coleta de dados de ELV e ELL destes sistemas utilizando os solventes comerciais será necessária, e também uma análise do processo em planta piloto, a fim de verificar se a eficiência em desidratar o etanol é a mesma que a obtida ao utilizar o solvente "pro analysi", isento de impurezas.

7) Ajustar parâmetros dos modelos do coeficiente de atividade da fase líquida aos dados experimentais de ELL, utilizando-se diferentes métodos numéricos e testar outras funções objetivo, comparando os resultados com os obtidos neste trabalho.

8) Deve-se explorar a possibilidade da utilização de misturas de solventes para desidratar o etanol via destilação azeotrópica.

#### BIBLIOGRAFIA

- ( 1) ABRAMS, D.S. & PRAUSNITZ, J.M. Statistical Thermodynamics of liquid mixtures. A new expression for the Excess Gibbs Energy of partly or completely miscible systems. <u>AIChE J.</u>, <u>21</u>(1): 116-128, 1975.
- ( 2) ALDERS, L. <u>Liquid-Liquid Extraction</u>. Theory and Laboratory Experiments. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1955.
- (3) ANDERSON, T.F.; ABRAMS, D.S. & GRENS II, E.A. Evaluation of parameters for nonlinear thermodynamic models. <u>AIChE J.</u>, <u>24</u>(1): 20-29, 1978.
- ( 4) ANDERSON, T.F. & PRAUSNITZ, J.M. Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 1. Vapour-liquid equilibria. <u>Ind. Eng. Chem.</u> <u>Process Des. Dev.</u>, <u>17</u>(4): 552-560, 1978.
- ( 5) ANDERSON, T.F. & PRAUSNITZ, J.M. Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 2. Liquid-liquid equilibria. <u>Ind. Eng. Chem.</u> <u>Process Des. Dev.</u>, <u>17</u>(4): 561-567, 1978.
- ( 6) BARTON, A.E.M. <u>Handbook of Solubility Parameter and other</u> <u>Cohesion Parameters</u>, CRC Press, 1983.
- (7) BASTOS, J.C.; SOARES, M.E. & MEDINA, A.G. Selection of solvents for extrative distillation. A data bank for activity coefficients at infinite dilution. <u>Ind. Eng.</u> <u>Chem. Process. Des. Dev.</u>, <u>24</u>(2): 420-426, 1985.

- (8) BLACK, C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. <u>Chem. Eng.</u> Progr., 76(9): 78-85, 1980.
- ( 9) BLACK, C. & DITSLER, D.E. Dehydratation of aqueous ethanol mixtures by extractive distillation. <u>Advances in Chemistry</u> <u>Series, 115</u>: 1-15, 1972.
- (10) BLACK, C.; GOLDING, R.A. & DITSLER, D.E. Azeotropic distillation results from automatic computer calculations. <u>Advances in Chemistry Series</u>, <u>115</u>: 64-92, 1972.
- (11) BONNER, W.D. Experimental determination of binodal curves, plait point, and tie lines, in fifty systems, each consisting of water and two organic liquids. <u>J. Phys.</u> <u>Chem.</u>, <u>14</u>: 738-789, 1910.
- (12) BRIGNOLE, E.A.; BOTTINI, S. & GANI, R. A strategy for the design and selection of solvents for separation processes. <u>Fluid Phase Equilibria</u>, <u>29</u>: 125-132, 1986.
- (13) BYRNE, G.D. & HALL, C.A. <u>Numerical solution of systems of</u> <u>nonlinear algebric equations</u>. Academic Press, New York and London, 1973.
- (14) CANO DE ANDRADE, M.H. Tese de Mestrado em Andamento. Informações particulares.
- (15) CHA T.H. & PRAUSNTZ, J.M. Thermodynamic method for simultaneous representation of ternary vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. <u>Ind. Eng. Chem. Process Des.</u> <u>Dev.</u>, <u>24</u>(3): 551-555, 1985.
- (16) COTA, J.; SOSA, J.; TÉLLEZ, R. & ROSELLÖ, A. Equilibrios líquido-líquido en procesos de concentración de etanol. Universidad de Sevilla, Spain, 1988.

(17) DERR, E.L. & DEAL, C.H. Analytical solutions of group: correlation of activity coefficients through structural group parameters. <u>Ind. Chem. Eng. Symposium Series</u>, <u>32</u> (3):40-3:50, 1969.

5

- (18) EAKIN, D.E.; DONOVAN, J.M.; CYCURSKI, G.R.; PETTY, S.E. & MAXHAM, J.V. Preliminary evaluation of alternative ethanol/water separation processes. BATTELE PACIFIC NORTHWEST LAB. Richland, Wash. Report PNL - 3823 May 1981.
- (19) EWELL, R.H.; HARRISON, J.M. & BERG, L., Azeotropic Distillation. <u>Ind. Eng. Chem.</u>, <u>36</u>(10): 871-875, 1944.
- (20) FABRIES, J.F. & RENON, H. Method of evaluation and reduction of vapor-liquid equilibrium data of binary mixtures. <u>AIChE J.</u>, <u>21</u>(4): 735-743, 1975.
- (21) FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J. & RASMUSSEN, P. <u>Vapor-liquid</u> equilibria using <u>UNIFAC</u> - <u>A group contribution method</u>. New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.
- (22) FREDENSLUND, A.; JONES, R. & PRAUSNITZ, J.M. Group-contribuition estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. <u>AIChE J.</u>, <u>21</u>(6): 1086-1099, 1975.
- (23) FREDENSLUND, A.; MILCHELSEN, M.L. & SORENSEN, J.M. Liquid-liquid calculations using activity coefficient models. <u>2 nd International Conference Berlin (West)</u> <u>17-21</u>. March 1980 225 th Event of the E.F.C.H. Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry.

(24) FURTER, W. Extractive distillation by salt effect. <u>Advances</u> <u>in Chemistry Series</u>, <u>115</u>: 35-45, 1972.

- (25) GANI, R. & BRIGNOLE, E.A. Molecular design of solvents for liquid extraction based on UNIFAC. <u>Fluid Phase Equilibria</u>, <u>13</u>: 331-340, 1983.
- (26) GERSTER, J.A. Azeotropic and extrative distillation. <u>Chem.</u> <u>Eng. Prog.</u>, <u>65</u>(9): 43-46, 1969.
- (27) GMEHLING, J. & ONKEN, U. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection I-1 - I-7 & supplements - <u>DECHEMA</u>, Frankfurt, 1977.
- (28) GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. & FREDENSLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribuition. Revision and extension. 2. <u>Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.</u>, <u>21</u>(1): 118-127, 1982.
- (29) GUIRARDELLO, R. Tese de Mestrado. 1988. Diagramas de Fases de Temperatura e Otimização de Reatores Catalíticos -Trocadores de Calor por Simulação Numérica. Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- C30) HALA, E.; PICK, J.; FRIEND, V. & VILIM, O. <u>Vapour-Liquid</u> Equilibrium. Pergamon Press, 2 ed., 1967.
- (31) HARTEL, G.H. Preparation of ethanol-water mixtures for use in internal combustion engines and fuel cells. <u>Energy</u> <u>Progress</u>, <u>3</u>(2): 109-114, 1983.
- (32) HELPINSTILL, J.G. & VAN WINKLE, M. Prediction of infinite dilution activity coefficients for polar-polar binary systems. <u>Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.</u>, 7(2): 213-219, 1968.

- (33) HOPKINS, W.C. & FRITSCH, J.J. How celanese separates its complex petrochemical mixtures. <u>Chem. Eng. Progr.</u>, <u>51</u>(8): 361-363, 1955.
- (34) HORSLEY, L.H. Azeotropic Data III. <u>Advances in Chemical</u> <u>Series 116</u>, 1973.
- (35) KARRER, L. & GAUBE, J. Determination of ternary VLLE by  $P(x_{i},x_{2})$  measurements. <u>Fluid Phase Equilibria</u>, <u>42</u>: 195-207, 1988.
- (36) KEYES, D.B. The manufacture of anhydrous ethyl alcohol. <u>Ind. Eng. Chem.</u>, <u>21</u>(11): 998-1001, 1929.
- (37) KRAHENBÜHL, M.A. Tese de Mestrado. 1987. Tratamento Termodinâmico de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor. Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- (38) KUMAR, R.; PRAUSNITZ, J.M. & KING, C.J. Process design considerations for extractive distillation: separation of propylene-propane. <u>Advances in Chemistry Series</u>, <u>115</u>: 16-34, 1972.
- (39) LANGE, N.A. <u>Handbook of Chemistry</u>, New York, 10 ed., Mc Graw-Hill, 1961.
- (40) LEE, F.M. & PAHL, R.H. Solvent screening study and conceptual extractive distillation process to produce anhydrous ethanol from fermentation broth. <u>Ind. Eng.</u> <u>Chem. Process Des. Dev. 24</u>(1): 168-172, 1985.
- (41) MACEDO, E.A.; WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. & RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 3. <u>Ind. Eng. Chem. Process Des.</u> <u>Dev., 22</u>(4): 676-678, 1983.

- (42) MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P. & FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. <u>Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.</u>, <u>20</u>(2): 331-339, 1981.
- (43) MALESINSKI, W. Azeotropy and others Theoretical Problems of Vapour-Liquid Equilibrium,
- (44) MARINA, J.M. & TASSIOS, D.P. Effective local compositions in phase equilibrium correlations. <u>Ind. Eng. Process Des.</u> <u>Dev.</u>, <u>12</u>(1): 67-71, 1973.
- (45) MARINA, J.M. & TASSIOS, D.P. Prediction of ternary liquid-liquid equilibrium from binary data. <u>Ind. Eng.</u> <u>Process Des. Dev., 12(3): 271-274, 1973.</u>
- (46) MEIRELLES, A.J; WEISS, S. & HERFURTH, H. Destilação Extrativa: uma alternativa viável na obtenção do etanol absoluto. <u>Congresso Brasileiro de Engenharia Química</u>, <u>I</u>: 212-224, julho, 1988.
- (47) MERRIMAN, J. In WEISSBERG, A. <u>Distillation</u>. <u>Techiniques</u> of <u>Organic Chemistry IV</u>, 2. ed., U.S.A., John Wiley & Sons, Inc., 1968.
- (48) MERTSLIN, R.V.; NIKURASHINA, N.I. & PETROV, V.A. Properties of the heterogeneous region in ternary systems incorporating a dominant binary system. III. <u>Russ. J.</u> <u>Phys. Chem.</u>, <u>35</u>(12): 1369-1372, 1961.
- (49) MORIYOSHI, T.; UOSAKI, Y. & MATSUURA, H. (Liquid-liquid) equilibria of (water + ethanol + n-hexano) from 0.1 to 200 MPa at 298.15 K. <u>J. Chem. Thermod.</u>, <u>20</u>: 551-557, 1988.

- (50) MUSON, C.L. & KING, C.J. Factors influencing solvent selection for extraction of ethanol from aqueous solutions. <u>Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.</u>, <u>23</u>(1): 109-115, 1984.
- (51) NELDER, J.A. & MEAD, R. A Simplex method for function minimization. <u>Computer Journal</u>, <u>7</u>: 308-313, 1965.
- (52) NOVÁK, J.P; MATOUS, J. & PICK, J. <u>Liquid-Liquid Equilibria</u> Amsterdam, Elsevier, 1987.
- (53) NULL, H.R. & PALMER, D.A. Predicting phase equilibria. <u>Chem. Eng. Progr.</u>, <u>65</u>(9): 47-51, 1969.
- (54) NUNHEZ, J.R. 1990. Tese de Mestrado. Método Spline Modificado: Acoplamento do Método da Máxima Verossimilhança ao Método Spline. Faculdade de Engenharia Química. Departamento de Processos Químicos. Universidade Estadual de Campinas. SP.
- (55) ORMANDY, W.R & CRAVEN, E.C. <u>J. Inst. Petrol. Techn.</u>, <u>8</u>: 181-213, 1922.
- (56) OTHMER, D.F. & TOBIAS, P.E. Tie line correlation, <u>Ind. Eng.</u> <u>Chem.</u>, <u>34</u>:(6) 693-696, 1942.
- (57) OTHMER, D.F.; WHITE, R.E. & TRUEGER, E. Liquid-liquid extraction data. <u>Ind. Eng. Chem.</u>, <u>33</u>(10): 1240-1248, 1941.
- (58) PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. <u>Manual do Engenheiro Químico</u>, Trad. Horácio Macedo, Luiza M. Barbosa e Paulo Emílio Barbosa, 5. ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1986.
- (59) PRADEZ, P.A.J. Tese de Mestrado. 1984. Seleção de Solventes para a Separação da Mistura Etanol-Água via Extração Líquido-Líquido. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

- (60) PRAUSNITZ, J.M.; ANDERSON, T.F.; GRENS, E.A.; ECKERT, C.A.; HSIEH, R. & O'CONNELL, J.P. <u>Computer Calculation for</u> <u>Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria</u>. New Jersey, Prentice-Hall, 1980.
- (61) PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.M. & AZEVEDO, E.G. <u>Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria</u>, Second Edition, New Jersey, Prentice-Hall, 1986.
- (62) <u>QUIMICA E DERIVADOS</u> Guia Geral de Produtos Químicos, São Paulo, Editora QD, publicação anual, 1987.
- (63) RASOVSKY, E.M. Alcool Destilarias. Rio de Janeiro, 1973.
   (Coleção Canvieira n. 12)
- (64) REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M. & POLING, B.E. <u>The Properties</u> of <u>Gases and Liquids</u>, 4.ed., Mc Graw-Hill, 1987.
- (65) RENON, H.; ASSELINEAU, L.; COHEN, G. & RAIMBAULT, C. -<u>Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquid-Vapeur et</u> <u>Liquide-Liquide</u>, Paris, Editions Technip, 1971.
- (66) ROSS, S. & PATTERSON, R.E. Surface and interfacial tensions of conjugate solutions in ternary systems. <u>J. Chem. Eng.</u> <u>Data</u>, <u>24</u>(2): 111-115, 1979.
- (67) RUIZ, F.; GOMIS, V. & BOTELLA, R.F. Extraction of ethanol from aqueous solution. 1. Solvent less volatile than ethanol: 2-ethylhexanol. <u>Ind. Eng. Chem. Res.</u>, <u>26</u>(4): 696-699, 1987.
- (68) RUIZ, F.; GOMIS, V. & BOTELLA, R.F. Extraction of ethanol from aqueous solution using dichloromethane as solvent. <u>4<sup>th</sup> Mediterranean Congress on Chemical Engineering</u>, Barcelona, 1987.

- (69) SALAZAR-SOTELO, D.; BOIVEAUT, A.B. & RENON, H. Computer calculation of the optimal parameters of a model for the simulations representation of experimental binary and ternary vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium data. Fluid Phase Equilibria, 27: 383-403, 1986.
- (70) SANDLER, S.I. <u>Chemical and Engineering Thermodynamics</u>. New York, John Wiley & Sons, 1977.
- (71) SCHEIBEL, E.G. Dehydration of ethyl alcohol by fractional liquid extraction. <u>Ind. Eng. Chem.</u>, <u>42</u>(8): 1497-1508, 1950.
- (72) SHEALY, G.S; HAGEWLESCHE, D. & SANDLER, S.I. Vapor-liquid equilibrium of ethanol/water/n-n-dimethylformamide. <u>J</u>. <u>Chem. Eng. Data</u>, <u>32</u>(3): 366-369, 1987.
- (73) SIMONETTY, J.; YEE, D. & TASSIOS, D. Prediction and correlation of liquid-liquid equilibria. <u>Ind. Eng. Process</u> <u>Des. Dev.</u>, 21: 174-180, 1982.
- (74) SMITH, J.M. & VAN NESS, H.C. <u>Introdução à Termodinâmica da</u> <u>Engenharia Química</u>, 3. ed., Rio de Janeiro, RJ, Guanabara Dois, 1980.
- (75) SORENSEN, J.M. & ARTL, W. <u>Liquid-Liquid Equilibrium Data</u> <u>Colletion</u> - Binary Systems and Part 1, 2. Binary and Ternary System. Binary and Ternary Supplements. <u>DECHEMA</u>, 1979.
- (76) SORENSEN, J.M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P. & FREDENSLUND, A. Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction. Part I: Retrieval. <u>Fluid</u> <u>Phase Equilibria</u>, <u>2</u>: 297-309, 1979.

- (77) SORENSEN, J.M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P. & FREDENSLUND, A. Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction. Part II: Correlation. <u>Fluid</u> <u>Phase Equilibria</u>, <u>3</u>: 47-82, 1979.
- (78) TARASENKOV, D.N. & PAULSEN, I.A. <u>Zh. Obshch Khim.</u>, <u>7</u>: 2143, 1937.
- (79) TASSIOS, D.P. Rapid screening of extrative distillation solvents. Predictive and experimental techniques. <u>Advances</u> <u>in Chemistry Series</u>, <u>115</u>: 46-63, 1972.
- (80) TIEGS, D.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. & FREDENSLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribuition. 4. Revision and Extension. <u>Ind. Eng. Chem. Res.</u>, <u>26</u>(1): 159-161, 1987.
- (81) TREYBAL, R.E. <u>Extraction Liquid</u>. 2. ed., New York, Mc Graw-Hill, 1963.
- (82) TSUBOKA, T. & KATAYAMA, T. Modified Wilson equation for vapour-liquid and liquid-liquid equibria. <u>J. Chem. Eng. of</u> <u>Japan</u>, 8:(3), 181-187, 1975.
- (83) VAN WINKLE, M. <u>Distillation</u>. New York, Graw-Hill, 1967. (Chemical Engineering Series)
- (84) VOLD, R.D & WASHBURN, E.R. A Study of solutions of ethyl alcohol in cyclohexane, in water, and in cyclohexane and water. <u>J. Am. Chem. Soc.</u>, <u>54</u>(11): 4217-4225, 1932.
- (85) VOROBEVA, A.I. & KARAPET'YANTS, M.Kh. Miscibility in systems water-aliphatic alcohol- n-alkane. I. Systems water-ethanol-n-C H (n = 6, 7, 8, 9). Russ. J. Phys. Chem., 40(12): 1619-1622, 1966.

- (86) WALAS, S.M. <u>Phase Equilibria in Chemical</u> Engineering. U.S.A., Bulterworth Publishers, 1985.
- (87) WEISSBERG, A. <u>Distillation</u>. <u>Technique of Organic Chemistry</u> IV, 2. ed., U.S.A., John Wiley & Sons, Inc., 1968.
- (88) WENNERSTENM R.; ZACCHI, G. & ALY, G. SLOVEX A computer program for solvent screening. <u>2<sup>nd</sup> International</u> <u>Conference Berlim (West), 17-21</u>. March 1980 225th Event of the EFCE- Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry.
- (89) WINDHOLZ, M. <u>The Merck Index</u>. <u>An Encyclopedia of Chemical</u>, <u>Drugs and Biologicals</u>. 10. ed., N.J., U.S.A., Merck & Co., Inc., 1983.
- (90) YEH, AN-Y & BERG, L. Reversing the volatility by extractive distillation. <u>AIChE Symposium Series</u> -<u>Recents Advances in</u> <u>Separation Techniques III</u>, <u>82</u>: 169-178, 1986.
- (91) ZEMP, R.J. Tese de Mestrado. 1989. Desenvolvimento de um Ebuliômetro com Recirculação de Ambas as Fases para o Estudo do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Salinos. Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Sistemas Químicos, Universidade Estadual de Campinas, SP.

#### BIBLIOGRAFIA DECHEMA

Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen Vapor-Liquid Equilibrium Data & Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection

- ( 1\*) d'ÁVILA, S.G. & SILVA, R.S.F. J. Chem. Eng. Data, 15: 421, 1970.
- ( 2\*) d'ÁVILA, S.G. & COTRIM, M.L. <u>REV. BRAS. TECNOL., 4</u>: 191, 1973.

( 3\*) IGUCHI, A. <u>Kagaku Sochi</u>, <u>20</u>: 66, 1978.

- (4\*) KUDRYAVTSEVA, L.A. & SUSAREV, M.P. <u>Zh. Prikl</u>. <u>Khim</u>. <u>36</u>: 1471, 1963.
- (4\*a) MORACHEVSKII, A.G. & BELOUSOV, V.P. <u>Vestn</u>. <u>Leningr</u> <u>Univ</u>. <u>Fiz. Khim.</u>, <u>13</u>:(4), 117, 1958.
- ( 5\*) PEMBERTON, R.C. & MASH, C.J. <u>J. Chem. Thermod. 10</u>: 867, 1978.
- ( 6\*) PENA, M.D. & CHEDA, D.R. An. Quim., 66: 721, 1970.
- (7\*) SCATCHARD, G. & SATKIEWICZ, F.G. <u>J. Amer. Chem. Soc.</u>, <u>86</u>: 130, 1964.
- (8\*) TARASENKOV, D.N. & PAULSEN, I.A. <u>Zh. Obshch Khim., 7</u>: 2143, 1937.

#### BIBLIOGRAFIA HORSLEY

#### Azeotropic Data III

- (1') YOUNG & FORTEY, J. Chem. Soc. Trans., 81: 717, 1902.
- (2') SWIETOSLAWSKI, ZIEBORAK & GALSKA-KRAJEWSKA, <u>Bull</u>. <u>Acad</u>. <u>Polon. Sci</u>. Classe III <u>7</u>: 43, 1959; C.A. <u>54</u>: 16068.
- (3') Union Carbide Chemicals Co. "Glycols" (1958); "Alcohols", (1961).
- (4') ZIEBORAK & GALSKA <u>Bull</u>. <u>Acad</u>. <u>Polon</u>. <u>Sci</u>., Classe III, <u>3</u>: 383, 1955; C.A. <u>50</u>: 9080.
- (5') ZHAROV & MORACHEVSKI, <u>Zh. Prikl. Khim.</u> <u>36</u>: 2397, 1963; C.A. <u>60</u> 7513.
- (6') KUDRYAVTSEVA & SUSAREV <u>Zh. Prikl. Khim., 36</u>: 1231, 1471, 1710, 2025, 1963; C.A. <u>59</u>: 10809; C.A. <u>60</u>, <u>57</u>: 3345, 7503.
  (7') MORACHEVSKII & ZHAROV, <u>Zh. Prikl. Khim., 36</u>: 2771, 1963; C.A. <u>60</u> 8702.

#### APÊNDICE A

#### SOLVENTES COM OS RESPECTIVOS PONTOS DE EBULIÇÃO

MISCIBILIDADE EM ÁGUA, CAPACIDADE DE POLIMERIZAÇÃO E EXPLOSIVIDADE

Abreviações encontradas nas Tabelas e observações:

.. Dados obtidos de Tabela de Solventes da Oxiteno.

+ Dados obtidos do Handbook of Chemistry<sup>(39)</sup>

\* Dados obtidos do The Merck Index<sup>(89)</sup>. Os demais dados foram obtidos do Manual do Engenheiro Químico<sup>(58)</sup>.

m. - muito
p. - pouco
sol. - solúvel
p. a. - partes de água
misc. - miscível
P.M. - parcialmente miscível
insol. - insolúvel
exp. - explosivo
pol. - polimeriza
decomp. - decompõe

Os dados de temperatura de ebulição dos solventes estão apresentados em graus Celsius e na pressão de 760 mmHg. As exceções são apresentadas com a respectiva pressão, em mmHg, como no exemplo abaixo:

## 70. 757

significando uma temperatura de ebulição do solvente de 70°C à uma pressão de 757mmHg.

Os dados de miscibilidade em água estão em gramas de solvente por 100gramas de água, à respectiva temperatura, tal como no exemplo abaixo:

3.4<sup>22</sup>,

significando uma miscibilidade de 3.4g de solvente por 100g de água à uma temperatura de 22°C. As exceções são dadas em solubilidade de solventes em partes de água.

| N  | NOME DO SOLVENTE       | T (°C)                | Misc.<br>em água   | OBS:      | ] |
|----|------------------------|-----------------------|--------------------|-----------|---|
| 1  | ACETATO DE AMILA       | 148. 4 <sup>737</sup> | m. p. sol.         |           | l |
| г  | ACETATO DE BENZILA     | 213.5                 | insol.             |           |   |
| з  | ACETATO DE BUTILA      | 125.0740              | 0.7                |           |   |
| 4  | ACETATO DE CICLOHEXILA | 174.0 <sup>750</sup>  | insol.             |           |   |
| 5  | ACETATO DE ETILA       | 77.10                 | 8.5 15             |           |   |
| 6  | ACETATO DE ETILGLICOL  | 156.30                | 22.                |           |   |
| 7  | ACETATO DE HEXENILA    | 171.5                 | insol.             |           | + |
| 8  | ACETATO DE ISOAMILA    | 142.0757              | 0.315              |           |   |
| 9  | ACETATO DE ISOBUTILA   | 118.0                 | 0.6 <sup>25</sup>  |           |   |
| 10 | ACETATO DE ISOPROPILA  | 88.4                  | З. <sup>20</sup>   |           |   |
| 11 | ACETATO DE METILA      | 57.10                 | 33. <sup>22</sup>  |           |   |
| 12 | ACETATO DE VINILA      | 72-73                 | ° 2. 20            | pol.      |   |
| 13 | ACETONA                | 56.5                  | misc.              |           |   |
| 14 | ACETONI TRI LA         | 81.6-82               | misc.              |           | + |
| 15 | ACRI LONI TRI LA       | 77.3                  | 7.35 <sup>25</sup> | exp. pol. | + |
| 16 | ACRILATO DE BUTILA     | 145.                  | 0.14 <sup>20</sup> | pol.      | × |
| 17 | ACRILATO DE ETILA      | 99.4                  | 2 <sup>25</sup>    | pol.      | * |
| 18 | ACRILATO DE METILA     | 70. <sup>608</sup>    | 6. <sup>20</sup>   | pol.      | × |
| 19 | ACROLEINA              | 52.50                 | 40.                | pol.      | + |
| 20 | ÁLCOOL AMÍLICO         | 137.9                 | 2.722              |           | × |
| 21 | ÁLCOOL BENZÍLICO       | 204.7                 | 4. 1?              |           |   |
| 22 | ALCOOL BUTILICO        | 117.0                 | 9. 15              |           |   |
| 23 | ALCOOL FENILETILICO    | 219-221               | 1.6 <sup>20</sup>  |           |   |
| 24 | ALCOOL FURFURILICO     | 169.5 <sup>752</sup>  | misc.              |           |   |

| N            | NOME DO SOLVENTE     | T (°C)  | Misc.<br>em água    | OBS:    |    |
|--------------|----------------------|---------|---------------------|---------|----|
| 25           | ALCOOL ISOAMELICO    | 132.    | 2. 14               |         | ]+ |
| 26           | ALCOOL ISOBUTILICO   | 107-108 | 10.15               |         |    |
| 27           | ACOOL ISOPROPILICO   | 82.5    | misc.               |         |    |
| 28           | ALCOOL METILICO      | 64.76   | misc.               |         |    |
| . <b>2</b> 9 | ALCOOL OCTILICO      | 194-195 | 0.054 <sup>25</sup> |         |    |
| 30           | ALDEI DO BENZOI CO   | 179.    | sol.350p.a.         |         | 4  |
| 31           | ALDEÍDO BUTÍLICO     | 75.7    | 4.                  |         |    |
| 32           | ALDET DO CINAMICO    | 246.    | sol.700p.a.         | decomp. | *  |
| 33           | ALDEIDO CROTANICO    | 102.    | 18.                 | pol.    |    |
| 34           | ALDEIDO FENILCETICO  | 195.0   | Р.М.                |         |    |
| 35           | ALDET DO HEPTANOI CO | 155.    | 0.02 <sup>20</sup>  |         |    |
| 36           | ALDEÍDO ISOBUTILICO  | 64.757  | 11 <sup>20</sup>    |         |    |
| 37           | ANILINA              | 184.4   | 3.6 <sup>18</sup>   |         |    |
| 38           | ANIDRIDO ACÉTICO     | 139.6   | misc.               |         |    |
| 39           | BENZOATO DE METILA   | 198-199 | 0. 02 <sup>30</sup> |         |    |
| 40           | BUTI LGLI COL        | 171.2   | misc.               |         |    |
| 41           | BUTI LDI GLI COL     | 230.6   | misc.               |         |    |
| 42           | BUTIRATO DE AMILA    | 186.4   | 0.05 <sup>50</sup>  |         |    |
| 43           | BUTIRATO DE ETILA    | 120-121 | 0.68 <sup>25</sup>  |         |    |
| 44           | CELOSSOLVE           | 135.1   | misc.               |         |    |
| 45           | CICLOHEXANO          | 80-81   | insol.              |         |    |
| 46           | CI CLOHEX ANONA      | 155.6   | 15.                 |         | *  |
| 47           | CUMENO               | 152.5   | insol.              |         |    |
| 48           | DI ACETONA-ALCOOL    | 167.9   | misc.               |         | +  |

| N۵ | NOME DO SOLVENTE        | T C+CD               | Misc.<br>em água    | OBS. |   |
|----|-------------------------|----------------------|---------------------|------|---|
| 49 | DI ETI LENOGLI COL      | 244.8                | misc.               |      | + |
| 50 | DI METI LFORMAMI DA     | 152.8                | misc.               |      |   |
| 51 | DI PROPILENOGLI COL     | 231.8                | misc.               |      | + |
| 52 | DISOBUTIL CETONA        | 168.2                | 0.06                |      | + |
| 53 | ETER ETILICO            | 34.6                 | 7.5 <sup>20</sup>   |      |   |
| 54 | ETIL BENZENO            | 174.0 <sup>750</sup> | insol.              |      |   |
| 55 | ETILDIGLICOL            | 202.7                | misc.               |      |   |
| 56 | ETI LENODI AMI NA       | 117.2                | misc.               |      |   |
| 57 | ETI LENOGLI COL         | 197.4                | misc.               |      |   |
| 58 | ETILTRI GLI COL         | 255.4                | misc.               |      |   |
| 59 | FURFURAL                | 161.7                | 9.1 <sup>19</sup>   |      |   |
| 60 | GLICEROL                | 290.                 | misc.               |      |   |
| 61 | n-HEXANO                | 69.                  | 0.014 <sup>15</sup> |      |   |
| 62 | HEXI LENOGLI COL        | 198.3                | misc.               |      | . |
| 63 | I SOBUTI LAMI NA        | 68-69                | misc.               |      | × |
| 64 | I SOBUTI LDI GLI COL    | 220.0                | misc.               |      | . |
| 65 | I SOBUTI LGLI COL       | 160.5                | misc.               |      | - |
| 66 | I SOPROPILAMINA         | 33-34                | misc.               |      |   |
| 67 | MALEATO DE DIETILA      | 225.                 | insol.              |      |   |
| 68 | METACRILATO DE METILA   | 100.3                | insol.              | pol. |   |
| 69 | METIL CELUSOLVE         | 124-125              | misc.               |      |   |
| 70 | METTLDIGLICOL           | 194.2                | misc.               |      |   |
| 71 | METIL ETIL CETONA       | 79.6                 | 35. <sup>10</sup>   |      | 1 |
| 72 | METIL TERCBUTIL ÉTER    | 55.2                 | 4.8 <sup>25</sup>   |      | × |
| 73 | METIL ISOBUTIL CARBINOL | 131.8                | P.M.                |      | . |

nites

| N ° | NOME DO SOLVENTE       | T (°C)   | Misc.<br>em água | OBS.    | ]          |
|-----|------------------------|----------|------------------|---------|------------|
| 74  | METIL ISOBUTIL CETONA  | 117-119  | 2.20             | ~       | <b> </b> × |
| 75  | MONOETANOLAMINA        | 171. 757 | misc.            |         | +          |
| 76  | MONOI SOPROPANOLAMI NA | 160-161  | misc.            |         | +          |
| 77  | MORFOLINA              | 128.9    | misc.            |         | ×          |
| 78  | PENTENO                | 37.      | insol.           |         | ×          |
| 79  | PROPILAMINA            | 48-49    | misc.            |         | ×          |
| 80  | PROPILENOGLICOL        | 189.0    | misc.            |         | +          |
| 81  | TETRAETI LENOGLI COL   | 291.     | misc.            | decomp. | .          |
| 82  | TOLUENO                | 110.8    | 0.0516           |         |            |
| 83  | TRI ETI LENOGLI COL    | 290.0    | misc.            |         |            |
| 84  | m-XI LENO              | 139.3    | insol.           |         |            |
| 85  | O-XILENO               | 144.     | insol.           |         |            |
| 86  | p-XILENO               | 138.5    | insol.           |         |            |

## APENDICE B

## PROPRIEDADES DOS COMPONENTES PUROS

| PROPRI EDADE                               | ĀGUA     | ETANOL   | HEXANO   | CICLOHEXANO |
|--------------------------------------------|----------|----------|----------|-------------|
| Tc /K                                      | 647.3    | 513.9    | 553.5    | 507.5       |
| Pc /atm                                    | 21.8, 29 | 60.6     | 40.2     | 29.7        |
| Vc /cm <sup>3</sup> /mol                   | 57.1     | 167.1    | 308.0    | 370.        |
| Zc                                         | 0.235    | 0.24     | 0.273    | 0.264       |
| Ть ∕к                                      | 373.2    | 351.4    | 353.8    | 341.9       |
| w                                          | 0. 344   | 0.644    | 0.212    | 0.299       |
| p ∕debye                                   | 1.8      | 1.7      | 0.3      | 0.0         |
| UNIQUAC r                                  | 0.92     | 2.1055   | 4.0464   | 4.5         |
| q                                          | 1.40     | 1.9720   | 3.24     | 3.86        |
| ď,                                         | 1.00     | 0.92     | 3.24     | 3.86        |
| <pre>     Constantes     de Antoine </pre> |          |          |          |             |
| A                                          | 8.07131  | 8.1122   | 6.85146  | 6.87776     |
| В                                          | 1730.63  | 1592.864 | 1206.470 | 1171.53     |
| с                                          | 233.426  | 226.184  | 223.136  | 224.366     |
| ⊻∕ cm <sup>9</sup> ∕mol                    | 18.07    | 58.68    | 108.07   | 131.61      |

onde:

1022

 $\log P^{sat} = A - \frac{B}{C + T}$ 

[log P<sup>sat</sup>] = mmHg

[T] = Celcius

#### APENDICE C

## DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROGRAMA DE AJUSTE DE PARAMETROS PELO MÉTODO DA MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA



#### APENDICE D

#### CONDIÇÕES CROMATOGRAFICAS

O cromatógrafo foi operado nas seguintes condições para a análise das composições dos componentes dos sistemas água-etanol-hexano e água-etanol-ciclohexano:

a) tipo de coluna: porapak Q;
b) temperatura da coluna: 190°C;
c) temperatura do detector: 216°C;
d) corrente do detector: 150 mA;
e) temperatura do vaporizador: 144°C;
f) vazão de gás de arraste: 60 ml/min.

As condições de operação do cromatógrafo, para a análise das composições do sistema butanol-água, a fim de conhecer o desvio padrão tolerado pela análise cromatográfica foram:

a) tipo de coluna cromatográfica: carbowax;

- b) temperatura da coluna: 110°C;
- c) temperatura do detector: 188°C;
- d) corrente do detector: 150 mA;
- e) temperatura do vaporizador: 138°C;
- f) vazão de gás de arraste: 30 ml/min.

#### APENDICE E

#### DESVIO MÁXIMO TOLERADO PELA TÉCNICA CROMATOGRÁFICA

Neste trabalho, antes de iniciar as medidas experimentais de equilíbrio líquido-líquido, foi verificado o desvio máximo tolerado pela técnica cromatográfica. Para esta verificação utilizou-se o sistema binário butanol-água à temperatura ambiente, na faixa miscível, com concentração rica em butanol. Esta mistura foi injetada dez vezes no cromatógrafo. Com os valores das dez amostras analisadas, calculou-se o valor médio, os desvios absolutos de cada amostra em relação ao valor médio, o desvio médio absoluto  $(\bar{x})$  a estimativa do desvio padrão (S). Esses valores são apresentados na Tabela E.1.

## TABELA E.1

DESVIO DE CADA AMOSTRA EM RELAÇÃO À MÉDIA

| Fração Molar                   | Desvio Absoluto    |
|--------------------------------|--------------------|
| de Butanol                     | em Relação à Média |
| 0.7858                         | 0.0016             |
| 0.7883                         | 0.0009             |
| 0.7865                         | 0.0009             |
| 0.7893                         | 0.0019             |
| 0.7879                         | 0.0005             |
| 0.7857                         | 0.0017             |
| 0.7898                         | 0.0024             |
| 0.7870                         | 0.0004             |
| 0.7882                         | 0.0008             |
| 0.7859                         | 0.0015             |
| $\bar{x} = 0.7874$             | $\bar{x} = 0.0013$ |
| Estimativa do<br>desvio padrão | S = 0.0014         |

#### APENDICE F

## DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMAS A-E-H EXTRAÍDOS DA LITERATURA

### TABELA F.1

DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA ÁGUA-ETANOL-HEXANO À TEMPERATURA DE 25°C, DETERMINADOS POR VOROBEVA E KARAPET'YANTS<sup>C 85)</sup>

| FASE RI | CA EM Ã | GUA     | FASE R  | ICA EM  | HEXANO         |
|---------|---------|---------|---------|---------|----------------|
| ×       | ×2      | ×з      | ×       | ×₂      | × <sub>э</sub> |
| 0.69423 | 0.30111 | 0.00466 | 0.00474 | 0.01297 | 0.98230        |
| 0.40227 | 0.56157 | 0.03616 | 0.00921 | 0.06482 | 0.92597        |
| 0.26643 | 0.64612 | 0.08745 | 0.01336 | 0.12540 | 0.86124        |
| 0.19805 | 0.65678 | 0.14517 | 0.02539 | 0.20515 | 0.76946        |
| 0.15284 | 0.61759 | 0.22957 | 0.03959 | 0.30339 | 0.65702        |
| 0.12879 | 0.58444 | 0.28957 | 0.04940 | 0.35808 | 0.59253        |
| 0.11732 | 0.56258 | 0.32010 | 0.05908 | 0.38983 | 0.55109        |
| 0.11271 | 0.55091 | 0.33639 | 0.06529 | 0.40849 | 0.52622        |

## TABELA F.2

DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA ÁGUA-ETANOL-HEXANO À TEMPERATURA DE 25°C, DETERMINADOS POR MORIYOSHI ET ALII

| FASE  | RICA EM | ÁGUA           | FASE  | RICA EM | HEXANO         |
|-------|---------|----------------|-------|---------|----------------|
| ×     | ×₂      | × <sub>3</sub> | ×     | ×2      | × <sub>3</sub> |
| 0,689 | 0.310   | 0.001          | 0.000 | 0.026   | 0.974          |
| 0.624 | 0.373   | 0.003          | 0.003 | 0.031   | 0.966          |
| 0.570 | 0.425   | 0.005          | 0.002 | 0.042   | 0.956          |
| 0.520 | 0.473   | 0.007          | 0.011 | 0.046   | 0.943          |
| 0.460 | 0.523   | 0.017          | 0.008 | 0.062   | 0.930          |
| 0.421 | 0.556   | 0.023          | 0.010 | 0.076   | 0.914          |
| 0.353 | 0,605   | 0.042          | 0,008 | 0.102   | 0.890          |
| 0.320 | 0.624   | 0.056          | 0.015 | 0.120   | 0.865          |
| 0.257 | 0.655   | 0.088          | 0.012 | 0.170   | 0.818          |
| 0.224 | 0.660   | 0.116          | 0.026 | 0.190   | 0.784          |
| 0.198 | 0,659   | 0.143          | 0.033 | 0.262   | 0.705          |
| 0.164 | 0.641   | 0.195          | 0.038 | 0.279   | 0.683          |
| 0.156 | 0.624   | 0.220          | 0.053 | 0.326   | 0.621          |
| 0.136 | 0.607   | 0.257          | 0.054 | 0.341   | 0.605          |
| 0.129 | 0.599   | 0.272          | 0.055 | 0.364   | 0.581          |

### APENDICE G

## PONTOS DE ELV INTERPOLADOS PELO METODO SPLINE ESTENDIDO

## TABELA G1

# DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR INTERPOLADOS PELO METODO SPLINE ESTENDIDO<sup>(54)</sup>

| ETANOLCI<br>TEMPERA | L)-ÁGUAC2)<br>ATURA 45°C | ETANOL(1)-CICLO.(2)<br>TEMPERATURA 35°C |         | HEXANOC1)-ETANOLC2<br>TEMPERATURA 45°C |         |
|---------------------|--------------------------|-----------------------------------------|---------|----------------------------------------|---------|
| X(1)                | PRESSÃO                  | XC1)                                    | PRESSÃO | XC1)                                   | PRESSÃO |
| 0.1                 | 121.98                   | 0.1                                     | 218.13  | 0.1                                    | 362.17  |
| 0.2                 | 141.24                   | 0.2                                     | 221.24  | 0.2                                    | 420.97  |
| 0.3                 | 150.45                   | 0.3                                     | 222.13  | 0.3                                    | 445.09  |
| 0.4                 | 156.72                   | 0.4                                     | 222.15  | 0.4                                    | 454.30  |
| 0.5                 | 161.31                   | 0.5                                     | 221.84  | 0.5                                    | 457.41  |
| 0.6                 | 165.29                   | 0.6                                     | 220.74  | 0.6                                    | 459.06  |
| 0.7                 | 168.49                   | 0.7                                     | 217.84  | 0.7                                    | 459.80  |
| 0.8                 | 170.64                   | 0.8                                     | 209.52  | 0.8                                    | 458.36  |
| 0.9                 | 171.33                   | 0.9                                     | 182.29  | 0.9                                    | 447.72  |

#### APENDICE H

# DADOS EXPERIMENTAIS E PARAMETROS AJUSTADOS DO MODELO UNIQUAC PARA O SISTEMA AGUA-ETANOL-BENZENO<sup>(75)</sup>

#### TABELA H.1

DADOS EXEPRIMENTAIS DOS SISTEMA A-E-B À TEMPERATURA DE 45°C<sup>(4\*a)</sup>

| FASE AQUOSA |         |         | FAS     | e organ: | ICA            |
|-------------|---------|---------|---------|----------|----------------|
| ×i          | ×₂      | ×a      | ×       | ×z       | × <sub>3</sub> |
| 0.94800     | 0.05100 | 0.00100 | 0.00400 | 0.01700  | 0.97900        |
| 0.85700     | 0.14000 | 0.00300 | 0.02500 | 0.08600  | 0.88900        |
| 0.77100     | 0.21700 | 0.01200 | 0.04300 | 0.15600  | 0.80100        |
| 0.70300     | 0.27000 | 0.02700 | 0,06000 | 0.21300  | 0.72700        |
| 0.62700     | 0.32000 | 0.05300 | 0.11100 | 0.27000  | 0.61900        |

#### TABELA H.2

PARAMETROS r E q E OS AJUSTADOS DO MODELO UNIQUAC EXTRAÍDOS DO BANCO DE DADOS DE ELL TERNARIO - DECHEMA<sup>(75)</sup>-

SISTEMA A-E-B À TEMPERATURA DE 45°C

| A = -99.331                         | $A_{21} = -226.14$ | Benzeno    |
|-------------------------------------|--------------------|------------|
| A = 316.75                          | $A_{31} = 631.49$  | r = 3.1878 |
| A = -62.773                         | $A_{32} = -1.1154$ | q = 2.4    |
| desvio $\sigma_{\mathbf{p}} = 0.58$ |                    |            |