

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

PROJETO POR COMPUTADOR DE EXTRATOR LÍQUIDO-LÍQUIDO

Autora: Ana Lúcia Ferreira de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

Tese de Doutorado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas, São Paulo, Brasil

7 de Março de 2001

00112138



UNIDADE 30
 N.º CHAMADA: TI UNICAMP
M792p
 V. Ex.
 TOMBO BC/ 44913
 PROC. 16-392/01
 C ☐ D ☒
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 26/06/01
 N.º CPD

CM00158329-6

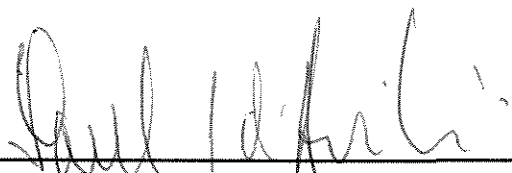
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M792p Moraes, Ana Lúcia Ferreira de
 Projeto por computador de extrator líquido-líquido /
 Ana Lúcia Ferreira de Moraes. --Campinas, SP: [s.n.],
 2001.

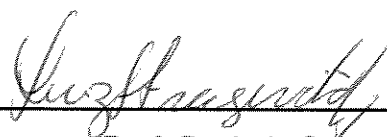
Orientador: Saul Gonçalves d'Ávila.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Extração por solvente.
 3. Projeto auxiliado por computador. 4. Separação
 (Tecnologia). I. d'Ávila, Saul Gonçalves. II.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Química. III. Título.

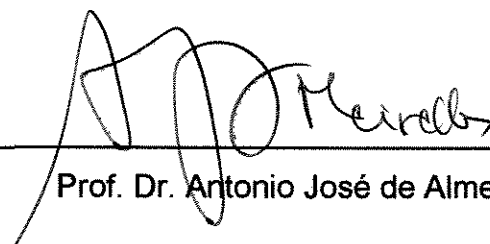
Tese de Doutorado defendida por Ana Lúcia Ferreira de Moraes e aprovada em 07 de março de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila



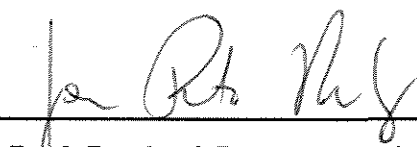
Prof. Dr. Luiz Stragevitch



Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

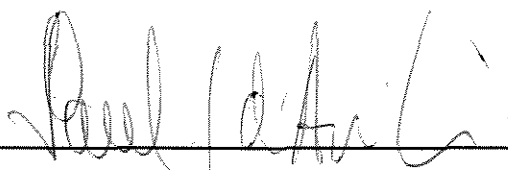


Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel



Prof. Dr. José Roberto Nunhez

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



Orientador
Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

Ao Flávio e à Gabriela, com amor.

Agradecimentos

Ao Prof. Saul Gonçalves d'Ávila pela orientação primorosa e ensinamentos valiosos que contribuíram para a minha formação.

Aos colegas, professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química, pelo apoio, encorajamento e colaboração para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro durante quatro anos.

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidas técnicas computacionais de projeto rigoroso do extrator líquido-líquido com um solvente, que para um dado problema de separação (fixadas as composições das alimentações, temperatura do extrator e especificações dos produtos), calculam a configuração do extrator (número de estágios ideais e estágio ótimo de alimentação da mistura), os perfis de composições e de vazões, e as condições operacionais (vazão de solvente e razão de refluxo).

É proposta uma metodologia para projeto do extrator multicomponente com um solvente formada pelos seguintes passos básicos: (1) Estimativa das condições operacionais preliminares através do Método Gráfico Computacional empregando o Programa EXTRATER; (2) Projeto final, em toda região operacional, através do Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico usando o Programa PROJEXT; (3) Análise da sensibilidade dos resultados do projeto aos parâmetros binários do modelo termodinâmico; (4) Determinação da configuração e das condições operacionais ótimas do extrator através de simulação e análise econômica do processo completo de extração; (5) Validação do projeto do extrator na instalação piloto, onde também é determinada a eficiência do extrator.

As equações algébricas do tradicional Método Gráfico foram desenvolvidas e adaptadas para uso em computador, sendo a base do programa EXTRATER, que é adequado para o projeto rigoroso do extrator ternário com ou sem refluxo, e que também calcula as condições operacionais limites (vazão de solvente mínima, para o caso sem refluxo, ou número mínimo de estágios e razão de refluxo mínima, para o caso com refluxo) usadas como referência na especificação das variáveis de projeto, a fim de obter a separação desejada com um número finito de estágios. Este algoritmo requer somente as especificações desejadas do projeto e as linhas de amarração experimentais de equilíbrio líquido-líquido (ELL), que são

ajustadas através do Método *Spline* Modificado, dispensando qualquer modelo termodinâmico.

O Programa PROJEXT tem opção para o uso do modelo UNIQUAC ou NRTL.

Os programas de projeto foram validados através de comparação com resultados da literatura e foram empregados na solução de problemas que envolvem três, quatro e nove componentes.

A influência da representação do ELL nos cálculos de projeto foi avaliada, verificando-se que em geral o número de estágios ideais é muito sensível aos valores dos parâmetros binários dos modelos termodinâmicos.

A viabilidade da predição do projeto rigoroso multicomponente com modelo termodinâmico a partir do projeto rigoroso com um ternário representativo também foi analisada, observando-se que o projeto com ternário representativo fornece valores iniciais razoáveis do limite operacional e dos perfis de vazões e composições, facilitando o alcance da solução rigorosa do projeto multicomponente.

Abstract

In this work were developed rigorous computational techniques to design liquid-liquid extractor with one solvent, that determine the extractor configuration (number of ideal stages, optimum feed stage), flow rates, composition profiles, and operational conditions (solvent flow rate and reflux ratio), based on given feed flow rates, feeds compositions, extractor's temperature and specification of products.

A methodology proposal for a multicomponent extractor design with one solvent is made by the following steps: (1) Initial estimate of operational conditions obtained by Computational Graphic Method using the EXTRATER Program; (2) Final design, covering the entire operating region, obtained by the Rigorous Method with Thermodynamic Model using the PROJEXT Program; (3) Analysis of the design sensibility related to binary parameters of the thermodynamic model; (4) Determination of the optimum configuration and operating conditions by simulation and economical evaluation of the overall extraction process; (5) Validation of the extractor design and determination of the extractor efficiency in the pilot-plant.

The algebraic equations of the Graphical Method were developed and adapted for computer use, being the base of the EXTRATER Program, that can be suited for rigorous design of the ternary extractor with or without reflux, and that also calculates the bounds of the operating conditions (minimum solvent rate, in case of no reflux, or the minimum number of stages and the minimum reflux ratio, in case of reflux) used as reference in the specification of the design variables, in order to obtain the desired separation with a finite number of stages. This algorithm only requires the desired specifications and the experimental tie-lines of the liquid-liquid equilibrium, that are adjusted by the Modified Spline Technique witch does not require any thermodynamic model.

The PROJEXT Program has the option of using UNIQUAC or NRTL models.

The design programs were validated by the comparison with the literature results and were used to solve problems with three, four and nine components.

The influence of the ELL representation for the design calculation was evaluated, showing that in general the number of ideal stages is very sensible to the binary parameters of the thermodynamic models.

The feasibility of the prediction of the multicomponent rigorous design with thermodynamic model based on rigorous design with a representative ternary system was also evaluated, observing that the design with a representative ternary system supplies reasonable initial values for the operational bound and for the flow rate and composition profiles, becoming easy to achieve the rigorous solution of the multicomponent design.

Lista de Figuras

Figura 2.1-1: Configurações básicas da extração. (a) Um solvente sem refluxo; (b) Um solvente com refluxo; (c) Dois solventes com refluxos.	6
Figura 2-2: Diagramas de equilíbrio líquido-líquido. (a) Tipo I; (b) Tipo II.	7
Figura 3.1-1: Esquema do modelo geral do processo de extração líquido-líquido.	14
Figura 3.2-1: Relação qualitativa entre a razão da vazão de solvente e da mistura (F_N/F_1) e o número de estágios (N) no projeto do extrator com um solvente sem refluxo.	23
Figura 3.2-2: Relação qualitativa entre a razão de refluxo (REF_E) e o número de estágios (N) no projeto do extrator com um solvente com refluxo.	24
Figura 3.2-3: Relação qualitativa entre a razão das vazões dos solventes (F_N/F_1) e o número de estágios (N) no projeto do extrator com dois solventes com e sem refluxos do extrato e do refinado.	27
Figura 4.1.1-1: Representação das etapas do projeto do extrator com um solvente sem refluxo através do Método Gráfico Computacional.	31
Figura 4.1.1-2: Algoritmo de projeto do extrator com um solvente sem refluxo através do Método Gráfico Computacional.	41
Figura 4.1.1-3: Algoritmo para calcular a vazão mínima de solvente, $(F_N)_{min}$, através do Método Gráfico Computacional.	46
Figura 4.1.2-1: Representação das etapas do projeto do extrator com um solvente com refluxo através do Método Gráfico Computacional.	48
Figura 4.1.2-2: Algoritmo de projeto do extrator com um solvente com refluxo através do Método Gráfico Computacional.	65
Figura 4.1.2-3: Representação das etapas do cálculo da razão de refluxo mínima, $(REF_E)_{min}$, através do Método Gráfico Computacional. (a) Seção de enriquecimento; (b) Seção de extração.	68

Figura 4.1.2-4: Algoritmo para calcular a razão de refluxo mínima, $(REF_E)_{min}$, através do Método Gráfico Computacional.	77
Figura 4.1.2-5: Representação das etapas do cálculo do número mínimo de estágios (na condição de refluxo total) através do Método Gráfico Computacional.	80
Figura 4.2-1: Algoritmo de projeto do extrator com um solvente sem refluxo através do Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico.	82
Figura 4.4-1: Soluções do problema de projeto S1 em toda região operacional, com diferentes representações do ELL.	91
Figura 4.4-2: Soluções do problema de projeto S3 em toda região operacional, com diferentes representações do ELL.	92
Figura 4.5-1: Algoritmo computacional deste trabalho para projetar o extrator multicomponente com um solvente sem refluxo através do Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico em toda região operacional.	96
Figura 4.5-2: Projetos do extrator com um solvente sem refluxo calculados em toda região operacional através da metodologia computacional desenvolvida neste trabalho.	106
Figura 4.6-1: Predição do projeto rigoroso multicomponente S4 através do projeto rigoroso com ternário representativo.	112
Figura 4.6-2: Predição do projeto rigoroso multicomponente S5 através do projeto rigoroso com ternário representativo.	115

Lista de Tabelas

Tabela 3.1-1: Variáveis do modelo geral do processo de extração líquido-líquido.	14
Tabela 3.1-2: Equações do modelo geral do processo de extração líquido-líquido.	15
Tabela 3.2-1: Variáveis usualmente especificadas e calculadas na extração com um solvente sem refluxo.	19
Tabela 3.2-2: Variáveis usualmente especificadas e calculadas na extração com um solvente com refluxo.	19
Tabela 3.2-3: Variáveis usualmente especificadas e calculadas na extração com dois solventes.	20
Tabela 4.3-1: Problemas ternários da literatura de projeto do extrator com um solvente sem refluxo.	84
Tabela 4.3-2: Problemas ternários da literatura de projeto do extrator com um solvente com refluxo.	84
Tabela 4.3-3: Comparação entre as soluções dos problemas de projeto sem refluxo da literatura e deste trabalho.	85
Tabela 4.3-4: Comparação entre as soluções dos problemas de projeto com refluxo da literatura e deste trabalho.	87
Tabela 4.4-1: Soluções do problema de projeto S1 em toda região operacional, com diferentes representações do ELL.	90
Tabela 4.4-2: Soluções do problema de projeto S3 em toda região operacional, com diferentes representações do ELL.	91
Tabela 4.5-1: Problemas de projeto de extração multicomponente com um solvente sem refluxo.	102
Tabela 4.5-2: Soluções do problema de projeto S3 em toda região operacional através da metodologia computacional desenvolvida neste trabalho.	103

Tabela 4.5-3: Soluções do problema de projeto S4 em toda região operacional através da metodologia computacional desenvolvida neste trabalho.	104
Tabela 4.5-4: Soluções do problema de projeto S5 em toda região operacional através da metodologia computacional desenvolvida neste trabalho.	105
Tabela 4.6-1: Predição do projeto rigoroso multicomponente S4 através do projeto rigoroso com ternário representativo.	111
Tabela 4.6-2: Predição do projeto rigoroso multicomponente S5 através do projeto rigoroso com ternário representativo.	114
Tabela A-1: Resultados deste trabalho dos ajustes dos dados experimentais ternários de ELL da literatura através do Método Spline Modificado.	127
Tabela A-2: Resultados deste trabalho dos ajustes dos dados experimentais ternários de ELL da literatura através do modelo UNIQUAC.	128
Tabela A-3: Parâmetros UNIQUAC ajustados neste trabalho para representar o sistema Aromáticos/Alifáticos/Sulfolane a $T=50^{\circ}\text{C}$.	130
Tabela A-4: Dados de ELV e ELL empregados nos ajustes da Tabela (A-3).	130
Tabela A-5: Parâmetros UNIQUAC e NRTL ajustados por Salem <i>et al.</i> (1994) para o sistema o-Xileno(1)/Tolueno(2)n-Heptano(3)/Propileno Carbonato(4).	131
Tabela B-1: Propriedades dos componentes puros.	133

Nomenclatura

A_k^I, A_k^{II}, A_k^*	Variáveis do MGC: coeficientes do <i>spline</i> cúbico no subintervalo k , equação (4.1.1-15)-(4.1.1-17)
B_k^I, B_k^{II}, B_k^*	Variáveis do MGC: coeficientes do <i>spline</i> cúbico no subintervalo k , equação (4.1.1-15)-(4.1.1-17)
C	Número de componentes presentes no extrator (inclui todos os componentes da mistura e dos solventes), Figura (3.1.-1)
C_k^I, C_k^{II}, C_k^*	Variáveis do MGC: coeficientes do <i>spline</i> cúbico no subintervalo k , equação (4.1.1-15)-(4.1.1-17)
D_1	Variável do MGC: decremento de abcissa, equação (4.1.2-107)
D_2	Variável do MGC: decremento de abcissa, equação (4.1.2-115)
D_3	Variável do MGC: incremento de abcissa, equação (4.1.2-123)
D_k^I, D_k^{II}, D_k^*	Variáveis do MGC: coeficientes do <i>spline</i> cúbico no subintervalo k , equação (4.1.1-15)-(4.1.1-17)
DQ_h	Variável do MGC: distância entre Q_h e F_N , equação (4.1.2-119)
DQ_{EN}	Variável do MGC: distância entre Q_{EN} e F_N , equação (4.1.2-131), Figura (4.1.2-3.a)
DQ_{EX}	Variável do MGC: distância entre Q_{EX} e F_N , equação (4.1.2-132), Figura (4.1.2-3.b)
DW_i	Variável do MGC: distância entre W_i e F_N , equação (4.1.2-127)
e	Variável do MGC: estágio intermediário da seção de enriquecimento do extrator com um solvente com refluxo, equação (4.1.2-9)-(4.1.2-11), Figura (4.1.2-1)
E_0	Vazão mássica (ou molar) da corrente que sai do Separador 1 e contém o solvente recuperado, Figura (3.1-1)
E_{1min}	Variável do MGC: ponto que representa o extrato que sai do estágio 1 do extrator quando a vazão de solvente for igual à mínima permissível, equação (4.1.1-51)-(4.1.1-53)

E_h	Variável do MGC: ponto extremo (referente ao extrato) da linha de amarração h , equação (4.1.2-115)-(4.1.2-118)
E_j	Vazão mássica (ou molar) do extrato que sai do estágio j do extrator, Figura (3.1-1)
E_l	Variável do MGC: ponto extremo (referente ao extrato) da linha de amarração l , equação (4.1.2-125)-(4.1.2-127)
E_n	Variável do MGC: ponto extremo (referente ao extrato) da linha de amarração n , equação (4.1.1-49) e (4.1.1-50)
E_{N+1}	Vazão mássica (ou molar) de refluxo do refinado, Figura (3.1-1)
f	Estágio de alimentação da mistura no extrator com refluxo, Figura (4.1.2-1)
f'	Variável do MGC: função <i>spline</i> cúbico que representa a parte da curva binodal referente ao refinado, equação (4.1.1-15), Figura (4.1.1-1)
f''	Variável do MGC: função <i>spline</i> cúbico que representa a parte da curva binodal referente ao extrato, equação (4.1.1-16), Figura (4.1.1-1)
f^*	Variável do MGC: função <i>spline</i> cúbico que representa a curva conjugada do Método das Paralelas, equação (4.1.1-17)
F_j	Vazão mássica (ou molar) da mistura alimentada no estágio j do extrator, Figura (3.1-1)
F_f	Vazão mássica ou molar da mistura alimentada no estágio f do extrator com refluxo, Figura (4.1.2-1)
F_N	Vazão mássica (ou molar) da corrente de alimentação do solvente no extrator, Figura (4.1.1-1) e (4.1.2-1)
F_N/F_1	Razão mássica (ou molar) entre a vazão de solvente e a vazão de mistura alimentadas no extrator com um solvente sem refluxo (Figura (3.2-1)), ou, razão entre a vazão de solvente extrator e a vazão de solvente de lavagem na extração com dois solventes (Figura (3.2-3))
F_N/F_f	Razão mássica (ou molar) entre a vazão de solvente e a vazão de mistura alimentadas no extrator com um solvente com refluxo, Figura (4.1.2-1)

$(F_N)_{min}$	Vazão mássica (ou molar) mínima permissível de solvente no extrator com um solvente sem refluxo, Figura (3.2-1)
$(F_N)_{min}/F_1$	Razão mássica (ou molar) entre a vazão mínima de solvente e a vazão de mistura alimentada no extrator com um solvente sem refluxo, Figura (3.2-1)
h	Variável do MGC: identificador da linha de amarração prolongada na seção de enriquecimento, equação (4.1.2-112)-(4.1.2-118)
i	Componente i presente no extrator, $i=1,...,C$, Figura (3.1-1)
j	Estágio j do extrator, $j=1,...,N$, Figura (3.1-1)
k	Variável do MGC: subintervalo de validade de um polinômio cúbico do ajuste <i>spline</i> , equação (4.1.1-15)-(4.1.1-17)
K	Variável do MGC: ponto extremo (referente ao extrato) da linha de amarração que passa sobre o ponto F_f , equação (4.1.2-106)-(4.1.2-111), Figura (4.1.2-3)
$\bar{K}$	Razão de equilíbrio média do componente-chave, equação (4.5-5)
KE	Variável do MGC: candidato a ponto K , equação (4.1.2-106)-(4.1.2-111)
K_{ij}	Razão de equilíbrio do componente i no estágio j , equação (3.1-3)
l	Variável do MGC: identificador da linha de amarração prolongada na seção de extração, equação (4.1.2-120)-(4.1.2-127)
L	Variável do MGC: ponto extremo (referente ao refinado) da linha de amarração que passa sobre o ponto F_f , equação (4.1.2-106)-(4.1.2-110), Figura (4.1.2-3)
LE	Variável do MGC: candidato a ponto L , equação (4.1.2-106)-(4.1.2-110)
m	Variável do MGC: estágio intermediário do extrator com um solvente, equação (4.1.1-4)-(4.1.1-12), Figura (4.1.1-1)
$m_{i,e+1}$	Variável do MGC: massa do componente i no refinado do estágio $e+1$, equação (4.1.2-72) e (4.1.2-73)
M	Variável do MGC: “ponto soma” ou a vazão mássica (ou molar) associada a este ponto, equação (4.1.1-1), Figura (4.1.1-1)

M_{min}	Variável do MGC: “ponto soma” associado à vazão mínima de solvente, equação (4.1.1-58)
n	Variável do MGC: índice de uma linha de amarração interpolada, equação (4.1.1-8)-(4.1.1-50)
N	Número de estágios de equilíbrio do extrator, Figura (3.1-1)
N_C	Número de variáveis calculadas no problema de extração
N_D	Número de variáveis especificadas no problema de extração, equação (3.2-1)-(3.2-4)
N_E	Número de equações independentes no problema de extração, equação (3.2-3)
N_{min}	Número mínimo de estágios de equilíbrio do extrator com um solvente com refluxo (na condição de refluxo total), Figura (3.2-2)
N_V	Número total de variáveis no problema de extração, equação (3.2-2)
N_R	Número de estágios reais do extrator, equação (3.1-17)
NP_1	Variável do MGC: número de divisões de um intervalo definido da abcissa, equação (4.1.2-107)
P_E	Vazão mássica (ou molar) do extrato final, Figura (3.1-1)
P_R	Vazão mássica (ou molar) do refinado final, Figura (3.1-1)
Q	Variável do MGC: ponto operacional da seção de enriquecimento ou vazão mássica (ou molar) associada a este ponto, equação (4.1.2-9), Figura (4.1.2-1)
Q_{EN}	Variável do MGC: ponto operacional da seção de enriquecimento relacionado à determinação da razão de refluxo mínimo, equação (4.1.2-112)-(4.1.2-119), Figura (4.1.2-3.a)
Q_{EX}	Variável do MGC: ponto operacional da seção de enriquecimento relacionado à determinação da razão de refluxo mínimo, equação (4.1.2-129)-(4.1.2-130), Figura (4.1.2-3.b)
Q_h	Variável do MGC: ponto operacional da seção de enriquecimento candidato a Q_{EN} , equação (4.1.2-112)-(4.1.2-118)
Q_{min}	Variável do MGC: ponto operacional da seção de enriquecimento associado à razão de refluxo mínima, equação (4.1.2-133)-(4.1.2-134)

r	Contador do número de projetos da região operacional, Figura (4.5-1)
R_0	Vazão mássica (ou molar) de refluxo do extrato, Figura (3.1-1)
R_h	Variável do MGC: ponto extremo (referente ao refinado) da linha de amarração h , equação (4.1.2-115)-(4.1.2-118)
R_j	Vazão mássica (ou molar) do refinado que sai do estágio j do extrator, Figura (3.1-1)
R_l	Variável do MGC: ponto extremo (referente ao refinado) da linha de amarração l , equação (4.1.2-125)-(4.1.2-127)
R_n	Variável do MGC: ponto extremo (referente ao refinado) da linha de amarração n , equação (4.1.1-49) e (4.1.1-50)
R_{N+1}	Vazão mássica (ou molar) da corrente que sai do Separador 2 e contém o solvente recuperado, Figura (3.1-1)
$rec_{i,1}$	Razão mássica (ou molar) de separação do componente i no Separador 1, equação (3.1-7), Figura (3.1-1)
$rec_{i,2}$	Razão mássica (ou molar) de separação do componente i no Separador 2, equação (3.1-12), Figura (3.1-1)
REF_E	Razão de refluxo do extrato, equação (3.1-9)
$(REF_E)_{min}$	Razão de refluxo mínima permissível do extrato
REF_R	Razão de refluxo do refinado, equação (3.1-14)
s	Variável do MGC: estágio intermediário da seção de extração do extrator com um solvente com refluxo, equação (4.1.2-12)-(4.1.2-14), Figura (4.1.2-1)
t	Contador do número de projetos da região operacional, Figura (4.5-1)
T	Temperatura do extrator
W	Variável do MGC: ponto operacional da seção de extração ou vazão mássica (ou molar) associada a este ponto, equação (4.1.2-12), Figura (4.1.2-1)
W_{EX}	Variável do MGC: ponto operacional da seção de extração relacionado à determinação da razão de refluxo mínima, equação (4.1.2-120)-(4.1.2-127)

W_i	Variável do MGC: ponto operacional da seção de extração candidato a W_{EX} , equação (4.1.2-120)-(4.1.2-127)
$x_{2,h}$	Variável do MGC: ordenada do ponto R_h , equação (4.1.2-115)-(4.1.2-118)
$x_{2,j}^*$	Variável do MGC: ordenada de um ponto pertencente à curva conjugada, equação (4.1.1-17)
$x_{2,K}$	Variável do MGC: ordenada do ponto K , equação (4.1.2-108)-(4.1.2-111)
$x_{2,KE}$	Variável do MGC: ordenada do ponto KE , equação (4.1.2-108)-(4.1.2-111)
$x_{2,I}$	Variável do MGC: ordenada do ponto R_i , equação (4.1.2-125)-(4.1.2-126)
$x_{2,L}$	Variável do MGC: ordenada do ponto L , equação (4.1.2-110)-(4.1.2-111)
$x_{2,LE}$	Variável do MGC: ordenada do ponto LE , equação (4.1.2-106)-(4.1.2-111)
$x_{2,M}$	Variável do MGC: ordenada do ponto M , equação (4.1.1-2), Figura (4.1.1-1)
$x_{2,Mmin}$	Variável do MGC: ordenada do ponto M_{min} , equação (4.1.1-54)
$x_{2,n}$	Variável do MGC: ordenada do ponto R_n , equação (4.1.1-49)-(4.1.1-50)
$x_{2,Q}$	Variável do MGC: ordenada do ponto Q , equação (4.1.2-10), Figura (4.1.2-1)
$x_{2,QEN}$	Variável do MGC: ordenada do ponto Q_{EN} , equação (4.1.2-119), Figura (4.1.2-3.a)
$x_{2,QEX}$	Variável do MGC: ordenada do ponto Q_{EX} , equação (4.1.2-128), Figura (4.1.2-3.b)
$x_{2,Qmin}$	Variável do MGC: ordenada do ponto Q_{min} , equação (4.1.2-133)-(4.1.2-134)
$x_{2,W}$	Variável do MGC: ordenada do ponto W , equação (4.1.2-13), Figura (4.1.2-1)

$X_{2,WEX}$	Variável do MGC: ordenada do ponto W_{EX} , equação (4.1.2-120)-(4.1.2-127), Figura (4.1.2-3.a)
$X_{2,\Delta}$	Variável do MGC: ordenada do ponto Δ , equação (4.1.1-11)
$X_{2,\Delta_{min}}$	Variável do MGC: ordenada do ponto Δ_{min} , equação (4.1.1-51)
X_{2,Δ_n}	Variável do MGC: ordenada do ponto Δ_n , equação (4.1.1-48) e (4.1.1-49)
$X_{2Q,h}$	Variável do MGC: ordenada do ponto Q_h , equação (4.1.2-112) e (4.1.2-117)
$X_{2W,l}$	Variável do MGC: ordenada do ponto W_l , equação (4.1.2-120)-(4.1.2-127)
$X_{3,h}$	Variável do MGC: abcissa do ponto R_h , equação (4.1.2-115)-(4.1.2-118)
$X_{3,K}$	Variável do MGC: abcissa do ponto K , equação (4.1.2-108)-(4.1.2-11)
$X_{3,KE}$	Variável do MGC: abcissa do ponto KE , equação (4.1.2-108)-(4.1.2-11)
$X_{3,l}$	Variável do MGC: abcissa do ponto R_l , equação (4.1.2-125)-(4.1.2-126)
$X_{3,L}$	Variável do MGC: abcissa do ponto L , equação (4.1.2-110)-(4.1.2-111)
$X_{3,LE}$	Variável do MGC: abcissa do ponto LE , equação (4.1.2-106)-(4.1.2-111)
$X_{3,M}$	Variável do MGC: abcissa do ponto M , equação (4.1.1-3), Figura (4.1.1-1)
$X_{3,Mmin}$	Variável do MGC: abcissa do ponto M_{min} , equação (4.1.1-58)
$X_{3,n}$	Variável do MGC: abcissa do ponto R_n , equação (4.1.1-49)-(4.1.1-50)
$X_{3,Q}$	Variável do MGC: abcissa do ponto Q , equação (4.1.2-11), Figura (4.1.2-1)
$X_{3,QEN}$	Variável do MGC: abcissa do ponto Q_{EN} , equação (4.1.2-119), Figura (4.1.2-3.a)

$X_{3,QEX}$	Variável do MGC: abcissa do ponto Q_{EX} , equação (4.1.2-130), Figura (4.1.2-3.b)
$X_{3,Qmin}$	Variável do MGC: abcissa do ponto Q_{min} , equação (4.1.2-133)-(4.1.2-134)
$X_{3,W}$	Variável do MGC: abcissa do ponto W , equação (4.1.2-14), Figura (4.1.2-1)
$X_{3,WEX}$	Variável do MGC: abcissa do ponto W_{EX} , equação (4.1.2-120)-(4.1.2-127), Figura (4.1.2-3.a)
$X_{3,\Delta}$	Variável do MGC: abcissa do ponto Δ , equação (4.1.1-12)
$X_{3,\Delta min}$	Variável do MGC: abcissa do ponto Δ_{min} , equação (4.1.1-51)
$X_{3,\Delta n}$	Variável do MGC: abcissa do ponto Δ_n , equação (4.1.1-50)
$X_{3Q,h}$	Variável do MGC: abcissa do ponto Q_h , equação (4.1.2-114) e (4.1.2-118), Figura (4.1.2-3.a)
$X_{3W,i}$	Variável do MGC: abcissa do ponto W_i , equação (4.1.2-120)-(4.1.2-127)
$X_{i,0}$	Fração mássica (ou molar) do componente i no extrato final P_E e no refluxo do extrato R_0 , Figura (3.1-1)
$X_{i,j}$	Fração mássica (ou molar) do componente i no refinado R_j , Figura (3.1-1)
$X_{i,N+1}$	Fração mássica (ou molar) do componente i na corrente R_{N+1} , Figura (3.1-1)
$y_{2,E1min}$	Variável do MGC: ordenada do ponto E_{1min} , equação (4.1.1-51) (4.1.1-53)
$y_{2,h}$	Variável do MGC: ordenada do ponto E_h , equação (4.1.2-115)-(4.1.2-118)
$y_{2,l}$	Variável do MGC: ordenada do ponto E_l , equação (4.1.2-125)-(4.1.2-126)
$y_{2,n}$	Variável do MGC: ordenada do ponto E_m , equação (4.1.1-48)-(4.1.1-50)
$y_{3,E1min}$	Variável do MGC: abcissa do ponto E_{1min} , equação (4.1.1-53)

$y_{3,h}$	Variável do MGC: abscissa do ponto E_h , equação (4.1.2-115)-(4.1.2-118)
$y_{3,l}$	Variável do MGC: abscissa do ponto E_l , equação (4.1.2-125)-(4.1.2-126)
$y_{3,n}$	Variável do MGC: abscissa do ponto E_n , equação (4.1.1-49)
$y_{i,0}$	Fração mássica (ou molar) do componente i na corrente E_0 , Figura (3.1-1)
$y_{i,j}$	Fração mássica (ou molar) do componente i no extrato E_j , Figura (3.1-1)
$y_{i,N+1}$	Fração mássica (ou molar) do componente i no refinado final P_R e no refluxo do refinado E_{N+1} , Figura (3.1-1)
$z_{i,j}$	Fração mássica (ou molar) do componente i na alimentação F_j , Figura (3.1-1)

Letras Gregas

Δ	Variável do MGC: “ponto diferença” ou vazão mássica (ou molar) associada a este ponto, equação (4.1.1-10), Figura (4.1.1-1)
Δ_n	Variável do MGC: “ponto diferença” candidato a Δ_{min} , equação (4.1.1-48)-(4.1.1-50)
Δ_{min}	Variável do MGC: “ponto diferença” associado à vazão mínima de solvente, equação (4.1.1-51)-(4.1.1-53)
ε_0	Eficiência total do extrator, equação (3.1-17)
$\gamma_{i,j}^E$	Coeficiente de atividade do componente i no extrato do estágio j , equação (3.1-15)
$\gamma_{i,j}^R$	Coeficiente de atividade do componente i no refinado do estágio j , equação (3.1-15)

Subscritos

<i>chave</i>	Componente-chave
<i>e</i>	Variável do MGC: estágio intermediário da seção de enriquecimento do extrator com um solvente com refluxo, equação (4.1.2-9), Figura (4.1.2-1)
<i>f</i>	Estágio de alimentação da mistura do extrator, Figura (4.1.2-1)
<i>h</i>	Variável do MGC: contador do número de linhas de amarração prolongadas na seção de enriquecimento, equação (4.1.2-112)-(4.1.2-118)
<i>i</i>	Componente <i>i</i> presente no extrator, $i=1,...,C$, Figura (3.1-1)
<i>j</i>	Estágio <i>j</i> do extrator, $j=1,...,N$, Figura (3.1-1)
<i>k</i>	Variável do MGC: subintervalo de validade de um polinômio cúbico do ajuste <i>spline</i> , equação (4.1.1-15)-(4.1.1-17)
<i>l</i>	Variável do MGC: identificador da linha de amarração prolongada na seção de extração, equação (4.1.2-120)-(4.1.2-127)
<i>LS</i>	Variável do MGC: livre de solvente, equação (4.1.2-72) e (4.1.2-73)
<i>m</i>	Variável do MGC: estágio intermediário do extrator com um solvente, equação (4.1.1-4), Figura (4.1.1-1)
<i>r</i>	Contador do número de projetos da região operacional, Figura (4.5-1)
<i>s</i>	Variável do MGC: estágio intermediário da seção de extração do extrator com um solvente com refluxo, equação (4.1.2-12), Figura (4.1.2-1)
<i>t</i>	Contador do número de projetos da região operacional, Figura (4.5-1)

Superescritos

<i>I</i>	Variável do MGC: parte da curva binodal referente ao refinado
<i>II</i>	Variável do MGC: parte da curva binodal referente ao extrato
<i>*</i>	Variável do MGC: curva conjugada do Método das Paralelas

Abreviaturas

7LA	Sete linhas de amarração mais distantes do ponto crítico
9LA	Nove linhas de amarração mais distantes do ponto crítico
C1	Problema de projeto de extrator com um solvente com refluxo que envolve o sistema Etilbenzeno/Estireno/Dietilenoglicol, Tabela (4.3-2)
C2	Problema de projeto de extrator com um solvente com refluxo que envolve o sistema n-Heptano/Ciclohexano/Dimetilformamida, Tabela (4.3-2)
C3	Problema de projeto de extrator com um solvente com refluxo que envolve o sistema Isooctano/n-Hexano/Furfural, Tabela (4.3-2)
C4	Problema de projeto de extrator com um solvente com refluxo que envolve o sistema Etilbenzeno/Estireno/Dietilenoglicol, Tabela (4.3-2)
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
MGC	Método Gráfico Computacional
MRMT	Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico
S1	Problema de projeto de extrator com um solvente sem refluxo que envolve o sistema Água/Ácido Acético/Éter Isopropílico, Tabela (4.3-1)
S2	Problema de projeto de extrator com um solvente sem refluxo que envolve o sistema Água/cetona/1,1,2-Tricloroetano, Tabela (4.3-1)
S3	Problema de projeto de extrator com um solvente sem refluxo que envolve o sistema Água/Acetona/Benzeno, Tabela (4.3-1)
S4	Problema de projeto de extrator com um solvente sem refluxo que envolve o sistema n-Hexano/n-Heptano/n-Octano/Ciclohexano/Benzeno/Tolueno/p-Xileno/o-Xileno/Sulfolane, Tabela (4.5-1)
S5	Problema de projeto de extrator com um solvente sem refluxo que envolve o sistema o-Xileno/Tolueno/n-Heptano/Propileno Carbonato, Tabela (4.5-1)

Sumário

Resumo	xi
Abstract	xiii
Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xvii
Nomenclatura	xix
Sumário	xxxi
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Conceitos Básicos	5
2.2. Métodos Exatos de Projeto	8
3. Modelo Matemático	13
3.1. Variáveis e Equações	13
3.2. Especificação de Variáveis	18
4. Desenvolvimento de Métodos Rigorosos de Projeto	29
4.1. Equacionamento do Método Gráfico Computacional	29
4.1.1. Um Solvente sem Refluxo	29
Número de Estágios, Perfis de Vazões e Composições	29
Vazão Mínima de Solvente	42
4.1.2. Um Solvente com Refluxo	47
Número de Estágios, Posição da Alimentação, Perfis de Vazões e Composições	47
Razão de Refluxo Mínima	67
Número Mínimo de Estágios	79
4.2. Algoritmo do Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico	81
4.3. Validação dos Métodos de Projeto	83
4.4. Influência do ELL na Exatidão do Projeto	88

4.5. Algoritmo Computacional para Projeto Rigoroso com Modelo Termodinâmico em toda Região Operacional	94
4.6. Projeto Rigoroso: Ternário Representativo vs Multicomponente	109
5. Conclusões	117
Referências	121
Apêndice A – Ajustes com <i>Spline</i> Modificado, UNIQUAC e NRTL	125
Apêndice B – Propriedades dos Componentes Puros	133

1. Introdução

Os processos de extração líquido-líquido podem apresentar vantagens comparativas em relação a outras técnicas de separação, em especial a destilação, principalmente quando se consideram economias de energia e qualidade de produto, fatores que recentemente têm sido considerados críticos na concepção de novos processos.

Embora a simulação de plantas de extração existentes possa ser feita atualmente com relativa facilidade empregando os grandes simuladores comerciais (ASPEN, HYSIM, PROCESS), o mesmo não acontece com o projeto de novas instalações, para as quais o recurso à planta piloto ainda é mandatório, como é demonstrado no presente trabalho.

O projeto de um novo processo de extração para aplicação industrial inicia-se com a seleção criteriosa do solvente. Efetua-se então o projeto teórico do extrator, que consiste em resolver o modelo que o representa (equações de balanço de massa e relações de equilíbrio) para determinar a configuração do extrator e as variáveis operacionais que produzem a separação desejada da mistura. É realizado também, o projeto teórico da unidade de separação empregada na recuperação do solvente, usualmente feita através de destilação. Os resultados dos projetos teóricos são utilizados como referência na otimização inicial do processo completo de extração (extrator + recuperação do solvente), realizada através de simulação e análise econômica. Estes resultados servem de base para o extrator piloto. Quanto mais exato for o projeto teórico, mais rápidos e baratos serão os testes com o piloto. O *scale-up* dos equipamentos para dimensões industriais é feito através de metodologias seguras (Cusack e Karr, 1991).

Ao contrário do que ocorre na destilação atualmente, o emprego de metodologias computacionais no projeto de extratores é incipiente, principalmente devido às limitações das técnicas de cálculo existentes e da disponibilidade de dados básicos. Por exemplo, até o presente, a única técnica disponível e provada

para o projeto rigoroso do extrator é o tradicional Método Gráfico nas suas variadas formas, restritas porém a sistemas ternários.

O tratamento de misturas multicomponentes necessariamente implica no uso de modelos termodinâmicos, sendo que os mais empregados na prática são os modelos baseados no conceito de composição local, tais como NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, sendo este último preditivo, com base nos grupos constituintes das moléculas dos compostos presentes. Estes modelos encerram parâmetros binários que devem ser obtidos a partir de informações experimentais coletadas em laboratório. A atuação destes modelos em projeto de destilação é muito boa, mas o desempenho em projeto de extração é ainda pouco conhecido e avaliado.

Desta maneira, atualmente, o projetista quase sempre é obrigado a recorrer a métodos de projeto simplificados, correlações empíricas e regras práticas, a fim de estabelecer as condições operacionais e a configuração do extrator antes de partir para os testes na escala piloto.

O presente trabalho se insere no esforço de desenvolvimento de processos de extração, pretendendo dar uma contribuição significativa na etapa do projeto teórico do extrator líquido-líquido. Os algoritmos propostos, traduzidos na forma de programas de computador, são concebidos de modo a fornecer informações úteis para minimizar custos de desenvolvimento de processos, principalmente na fase piloto.

Os itens abordados no trabalho são:

- (1) Desenvolvimento do equacionamento do Método Gráfico Computacional para calcular os limites operacionais e projetar o extrator com um solvente sem e com refluxo do extrato. Trata-se de uma extensão do método de Farag e Peshori (1988), que adaptaram para computador apenas a parte do Método Gráfico (Treybal, 1963) que projeta o extrator sem refluxo, sem contudo apresentar o equacionamento. No algoritmo deste trabalho, os dados experimentais ternários de equilíbrio líquido-líquido (ELL) são ajustados através do Método *Spline* Modificado, que tem base estatística e leva em consideração as incertezas nas

composições medidas, permitindo um ajuste de melhor qualidade do que o ajuste polinomial utilizado por Farag e Peshori. A nova metodologia de projeto originou o Programa EXTRATER.

- (2) Desenvolvimento de um novo algoritmo de projeto rigoroso, de caráter geral, para o caso do extrator multicomponente com um solvente sem refluxo. Este algoritmo foi implementado no Programa PROJEXT e é mais abrangente do que o único referenciado na literatura (Minotti *et al.*, 1996).
- (3) Avaliação da influência da representação do ELL na exatidão do projeto, empregando os programas EXTRATER e PROJEXT.
- (4) Proposta de metodologia computacional rigorosa para projetar o extrator multicomponente com um solvente sem refluxo para aplicação industrial. Recomenda-se que inicialmente se identifique um ternário representativo do sistema. Os dados experimentais de ELL deste ternário são ajustados através do *Spline* Modificado, e os limites preliminares de operação do extrator são obtidos com o Programa EXTRATER através de cálculos com o ternário representativo. As condições operacionais e a configuração final do extrator são então determinadas através de cálculos rigorosos multicomponentes com um modelo termodinâmico, realizados com o Programa PROJEXT, que usa os limites operacionais e os perfis de vazões e de composições estimados com o Programa EXTRATER como variáveis iniciais. A análise da influência dos valores dos parâmetros binários do modelo termodinâmico nos resultados do projeto é fundamental, pois dependendo do grau de sensibilidade, pode ser necessário obter mais dados experimentais, a fim de refinar a representação do ELL. Após a otimização do processo completo de extração, que determina a configuração e as condições operacionais ótimas do extrator, os resultados do projeto são validados no extrator piloto, onde é determinado um valor mais exato da eficiência.

Os conceitos básicos de extração líquido-líquido e a revisão sobre os métodos rigorosos de projeto do extrator são tratados no Capítulo 2.

No Capítulo 3 é apresentado o modelo matemático geral do extrator multicomponente que tem como base as equações de balanço de massa e de equilíbrio líquido-líquido de um estágio teórico. Os aspectos relativos à eficiência do extrator e as variáveis usualmente especificadas nos cálculos de simulação e de projeto também são tratados neste capítulo.

No Capítulo 4 é apresentado o desenvolvimento dos métodos rigorosos de projeto que foram validados com recurso às escassas informações existentes na literatura, referentes a misturas ternárias e multicomponentes. A análise da sensibilidade do projeto à representação do ELL é tratada no mesmo capítulo. Material suplementar a este tópico é apresentado nos Apêndices A e B.

As conclusões e sugestões para trabalhos futuros nesta área são apresentadas no Capítulo 5.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Conceitos Básicos

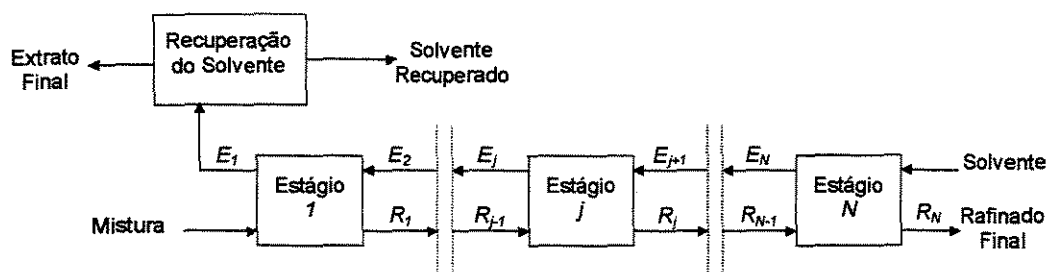
Na extração líquido-líquido os componentes de uma mistura líquida são separados pelo contato com um solvente líquido, que solubiliza os constituintes da mistura em diferentes graus.

O processo de extração mais utilizado na indústria é o que emprega um solvente. Esta separação envolve pelo menos três componentes, que são os dois constituintes da mistura e o solvente. Porém, na prática frequentemente a mistura é multicomponente. O uso de solvente misto (mistura de solventes miscíveis) tem sido bastante estudado com o propósito de aumentar o potencial da extração em termos de rendimento e qualidade do produto, e neste caso o sistema mais simples é constituído por quatro componentes, que são os dois componentes da mistura e os dois componentes do solvente.

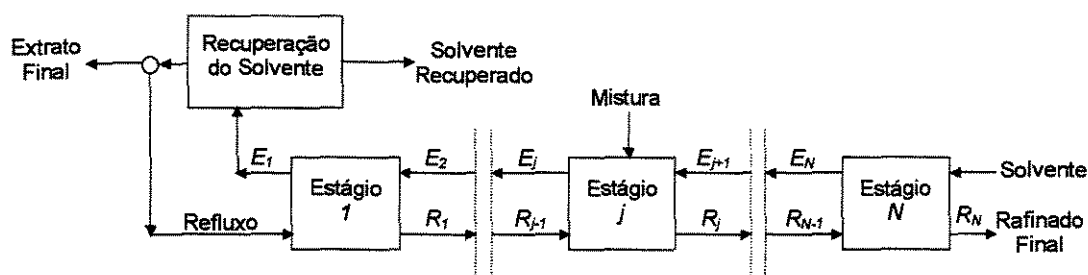
A configuração mais simples da extração com um solvente é esquematizada na Figura 2.1-1.a. A mistura e o solvente entram em extremidades opostas do extrator, e em cada estágio j há o contato íntimo entre as correntes alimentadas, seguido pela separação das duas fases líquidas resultantes, que são o extrato E_j (rico no solvente e com os solutos extraídos) e o refinado R_j (basicamente constituído pelos componentes da alimentação que têm baixa solubilidade no solvente). O produto primário E_1 é submetido à etapa de recuperação do solvente, dando origem ao extrato final concentrado nos solutos extraídos. O refinado final é formado pela solução residual da mistura alimentada.

Um extrato mais concentrado nos solutos extraídos pode ser obtido com o refluxo do extrato, como representado na Figura 2.1-1.b. Neste caso a mistura é alimentada num estágio intermediário do extrator. Na seção do extrator entre a alimentação da mistura e a alimentação do solvente, chamada de seção de extração, o soluto desejado é extraído do refinado, como na extração simples. E

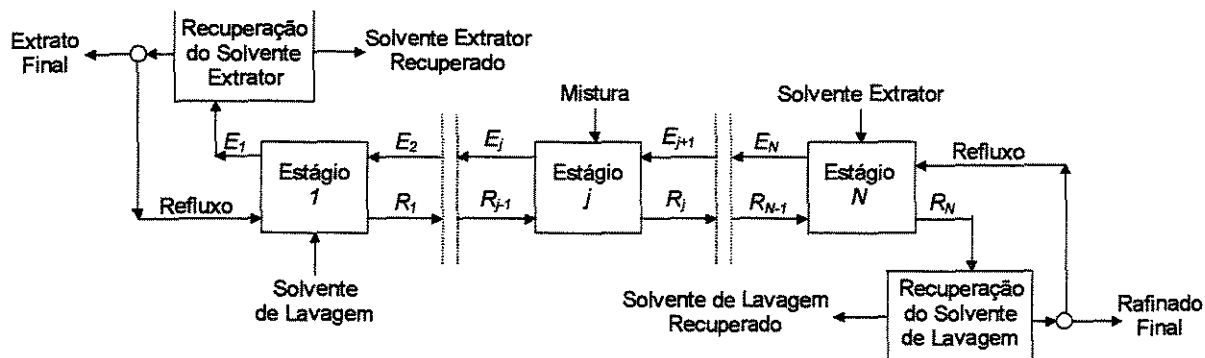
na outra seção do extrator, designada por seção de enriquecimento, há o aumento da concentração do soluto no extrato.



(a) Um solvente sem refluxo



(b) Um solvente com refluxo



(c) Dois solventes com refluxos

Figura 2.1-1: Configurações básicas da extração.

O refluxo do refinado não traz qualquer benefício à extração com um solvente, como é demonstrado por Seader e Henley (1981).

Os sistemas ternários mais comuns em extração líquido-líquido são representados na Figura 2.1-2. No sistema Tipo I o componente a ser extraído (solute) é miscível com o diluente e com o solvente, e no Tipo II o soluto é miscível

com o diluente e é parcialmente miscível com o solvente. Para sistemas do Tipo I o refluxo do extrato raramente se justifica, pois quando a concentração do soluto aumenta no extrato final, a linha de amarração da Figura (2.1-2.a) que correspondente a este extrato se aproxima cada vez mais do ponto crítico, e como se observa, isto leva à miscibilidade total. Para sistemas do Tipo II, em princípio, o refluxo permite a separação completa dos componentes da mistura inicial, obtida quando o extrato final se localiza na linha de amarração representada na Figura (2.2-2.b) que está sobre o lado do diagrama que representa a mistura binária soluto-solvente. Ao recuperar todo o solvente desta mistura binária obtém-se o soluto puro. Porém por aumentar a vazão de solvente requerida para efetuar a separação, o refluxo aumenta o diâmetro deste equipamento, aumentando também o consumo de energia para a recuperação do solvente. De acordo com Cusack *et al.* (1991), o uso do refluxo geralmente é ditado pela análise do custo da recuperação do solvente.

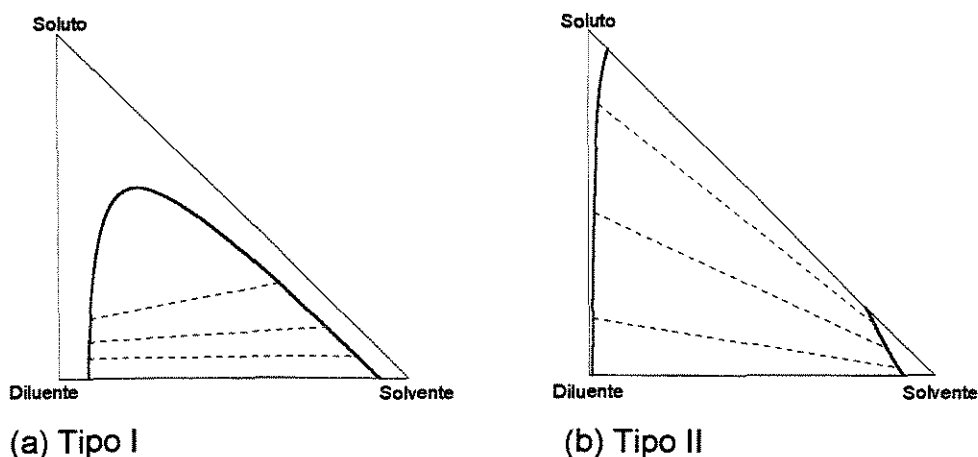


Figura 2.1-2: Diagramas de equilíbrio líquido-líquido.

A extração com dois solventes é representada na Figura 2.1-1.c. A separação dos componentes ocorre através do contato da mistura com dois solventes de baixa miscibilidade entre si e que solubilizam preferencialmente os diferentes componentes da mistura. O sistema mais simples é formado por quatro componentes, que são os dois componentes da mistura e os dois solventes. O

potencial de separação deste tipo de extração é muito grande, mas seu uso não é freqüente, devido à complexidade do projeto e da operação. Segundo Treybal (1963), embora não sejam essenciais, os refluxos do extrato e do refinado podem trazer alguma vantagem na extração com dois solventes.

2.2. Métodos Rigorosos de Projeto

Os métodos de projeto rigorosos resolvem o modelo do extrator (equações de balanço de massa e relações de ELL) sem usar nenhuma simplificação. O ELL pode ser representado graficamente (diagramas triangulares ou diagramas com coordenadas livres de solvente) ou através de equações algébricas (por exemplo, através de modelos termodinâmicos, correlação polinomial, ou ajuste por Spline Modificado).

Os métodos de projeto simplificados (gráficos ou analíticos), frequentemente empregados em cálculos de engenharia, via de regra, produzem resultados muito inexatos, pois assumem uma ou as duas hipóteses que seguem, que não são válidas para a maioria dos processos de extração: (1) O diluente e o solvente são imiscíveis (extração com um solvente), ou os dois solventes são imiscíveis (extração com dois solventes); (2) A razão de distribuição dos solutos independe das composições e é constante.

A metodologia de projeto rigoroso do extrator mais conhecida é o Método Gráfico (Treybal, 1963), que é limitado a sistemas ternários. O projeto é realizado através de procedimento gráfico-analítico, sendo que as etapas gráficas são efetuadas sobre diagrama triangular ou sobre gráfico com coordenadas livres de solvente. A escolha entre estas duas representações do ELL é questão de preferência pessoal, pois elas são equivalentes em termos de exatidão e precisão. Este método de projeto permite a determinação antecipada dos valores exatos dos limites operacionais de operação (vazão mínima de solvente, para o caso sem

refluxo; razão mínima de refluxo e número mínimo de estágios, para o caso com refluxo).

Como a solução manual do Método Gráfico é demorada e imprecisa, Farag e Peshori (1988) o adaptaram para computador. Em substituição ao ajuste manual, as linhas de amarração experimentais são correlacionadas por ajuste polinomial. Os autores não apresentaram o equacionamento do método e mostraram apenas alguns resultados de projeto do extrator sem refluxo.

Os métodos de projeto rigorosos multicomponentes resolvem numericamente o modelo matemático do extrator, pois o ELL multicomponente é representado através de equações algébricas não lineares. Esta técnica pode ser empregada na solução de problemas de extração com um ou dois solventes e para todas as configurações do extrator, mas as metodologias existentes ainda estão pouco desenvolvidas. Na literatura foram encontradas apenas duas referências, discutidas a seguir.

Warner e Harris (1987) desenvolveram um algoritmo rigoroso multicomponente para projetar o extrator com dois solventes sem refluxos para o caso específico em que a mistura é alimentada dissolvida no solvente de lavagem, o que nem sempre ocorre. Os limites operacionais das vazões dos solventes são estimados com o método analítico simplificado de Prochaska e Jiricny (1976). As vazões dos dois solventes são especificadas com base apenas nestes limites aproximados, e portanto podem não pertencer à região operacional. Para uma vazão de solvente de lavagem e uma vazão de solvente extrator especificadas, o projeto é realizado através de sucessivas simulações rigorosas, entre as quais modifica-se a configuração do extrator (número de estágios e posição da alimentação da mistura). As simulações cessam quando uma determinada configuração proporciona os produtos com as especificações desejadas. São determinados o número de estágios, posição de alimentação da mistura, e os perfis de composições e de vazões. O algoritmo foi testado na separação dos componentes da lanolina (estearato de colesterol, colesterol, ácido esteárico e detergente) usando hexano e isopropanol como solventes, sendo que o ELL é representado através de correlação polinomial empírica. O projeto do extrator foi

apresentado somente para uma combinação especificada das vazões dos solventes, e portanto é bem provável que esta especificação tenha sido fixada pelo projetista, e não pelo algoritmo computacional. Se as vazões especificadas dos solventes não pertencem à região operacional, a execução do programa de projeto continua indefinidamente (pois o número de estágios tende a infinito) ou pode ser interrompida devido a erro em operação algébrica. A metodologia de ajuste da configuração do extrator entre as simulações não é apresentada.

Minotti *et al.* (1996) trataram do projeto rigoroso do extrator com um solvente sem refluxo empregando os modelos UNIQUAC e NRTL para representar o ELL. Desenvolveram um algoritmo computacional numérico e iterativo para calcular o valor exato da vazão mínima de solvente para os casos em que a mistura a ser separada é constituída por dois ou três componentes, sendo que o solvente não pode ser misto. A vazão mínima de solvente é calculada a partir da localização numérica dos pontos de *pinch* do modelo do extrator. Cada ponto de *pinch* está associado a uma condição operacional para a qual o número de estágios necessários para efetuar a separação desejada é infinito. A título de ilustração, na solução gráfica de problemas de extração o *pinch* equivale a uma interseção entre a linha de equilíbrio e a linha operacional. Nesta metodologia numérica, cada ponto de *pinch* é obtido resolvendo-se um sistema de equações resultante da combinação das equações de balanço de massa e de equilíbrio do modelo do extrator com a hipótese de que no ponto de *pinch*, a composição do extrato e do refinado não variam de um estágio para outro. Resolvendo-se sucessivamente este sistema de equações determina-se o perfil de pontos de *pinch* (vazão de solvente vs concentração do soluto no refinado no *pinch*). Uma análise geométrica computacional deste perfil determina a vazão mínima de solvente. Posteriormente, são realizados projetos rigorosos para vazões de solvente especificadas maiores do que a mínima. A metodologia foi testada com dois sistemas ternários (água/ácido acético/clorofórmio e água/ácido acético/éter difenílico) e um quaternário (o-xileno/tolueno/n-heptano/propileno carbonato). O cálculo do limite operacional é detalhado pelos autores, porém, a metodologia computacional de projeto rigoroso do extrator não é apresentada.

Os algoritmos de projeto multicomponente de Warner e Harris e o de Minotti *et al.*, apesar de rigorosos, são bastante limitados, pois os seguintes casos de extração não são tratáveis por estes algoritmos:

- (1) Extração com um solvente (simples ou misto) sem refluxo, para a mistura alimentada no extrator constituída por quatro ou mais componentes.
- (2) Extração com um solvente (simples e misto) com refluxo.
- (3) Extração com dois solventes com refluxos.

O algoritmo proposto neste trabalho é adequado para resolver o caso número 1 acima citado, e estabelece as bases seguras para as soluções não só dos outros dois problemas, como também do caso tratado por Warner e Harris.

3. Modelo Matemático do Extrator

3.1. Variáveis e Equações

O modelo geral do processo de extração líquido-líquido é representado na Figura 3.1-1, sendo adequado para separações com um ou dois solventes. Além dos N estágios de equilíbrio do extrator, o modelo contém as etapas de recuperação do solvente do extrato (Separador 1) e do refinado (Separador 2), e os refluxos do extrato e do refinado. Cada corrente líquida tem composição uniforme e é constituída por C componentes, que inclui todos os componentes da mistura alimentada e dos solventes. A pressão não tem efeito significativo sobre o equilíbrio líquido-líquido, de maneira que esta variável não é considerada nos cálculos de extração. Além disso, a fim de obter o benefício máximo do comportamento da solubilidade do sistema, geralmente a separação é realizada num extrator isotérmico, e portanto associa-se uma única temperatura ao extrator, que é a mesma para todas as correntes. Assim sendo, as variáveis que caracterizam cada corrente são a vazão mássica total e as C frações mássicas. No total, o modelo envolve $3NC+3N+6C+11$ variáveis, que são definidas na Tabela 3.1-1.

O modelo matemático geral do processo de extração engloba as equações de balanço material e as equações de equilíbrio líquido-líquido, sendo formado por $2NC+2N+4C+6$ equações, que são apresentadas na Tabela 3.1-2.

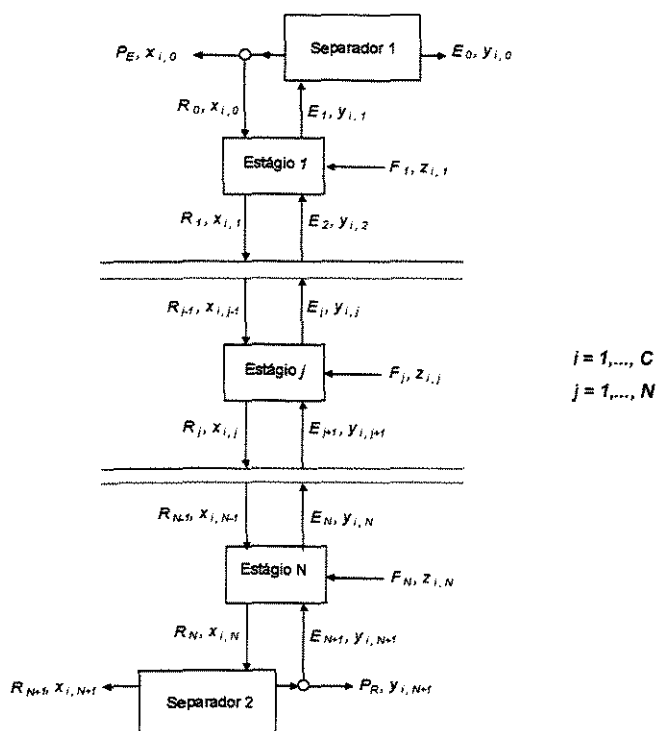


Figura 3.1-1: Esquema do modelo geral do processo de extração líquido-líquido.

Tabela 3.1-1: Variáveis do modelo geral do processo de extração líquido-líquido.

		Número de variáveis
Temperatura do extrator	T	1
Número de estágios de equilíbrio	N	1
Estágio de equilíbrio de alimentação da mistura	f	1
Vazão mássica total da alimentação do estágio j	F_j ($j=1, \dots, N$)	N
Fração mássica do componente i na alimentação do estágio j	z_{ij} ($i=1, \dots, C; j=1, \dots, N$)	NC
Vazão mássica total do extrato que sai do estágio j	E_j ($j=1, \dots, N$)	N
Fração mássica do componente i no extrato que sai do estágio j	y_{ij} ($i=1, \dots, C; j=1, \dots, N$)	NC
Vazão mássica total do refinado que sai do estágio j	R_j ($j=1, \dots, N$)	N
Fração mássica do componente i no refinado que sai do estágio j	x_{ij} ($i=1, \dots, C; j=1, \dots, N$)	NC
Vazão mássica total da corrente de solvente recuperado no Separador 1	E_0	1
Fração mássica do componente i na corrente de solvente recuperado no Separador 1	y_{i0} ($i=1, \dots, C$)	C
Razão mássica de recuperação do componente i no Separador 1	rec_{i1} ($i=1, \dots, C$)	C
Razão de refluxo do extrato	REF_E	1
Vazão mássica total de extrato final	P_E	1
Vazão mássica total de refluxo do extrato	R_0	1
Fração mássica do componente i no extrato final	x_{i0} ($i=1, \dots, C$)	C
Vazão mássica total da corrente de solvente recuperado no Separador 2	R_{N+1}	1
Fração mássica do componente i na corrente de solvente recuperado no Separador 2	x_{iN+1} ($i=1, \dots, C$)	C
Razão mássica de recuperação do componente i no Separador 2	rec_{i2} ($i=1, \dots, C$)	C
Razão de refluxo do refinado	REF_R	1
Vazão mássica total de refinado final	P_R	1
Vazão mássica total de refluxo do refinado	E_{N+1}	1
Fração mássica do componente i no refinado final	y_{iN+1} ($i=1, \dots, C$)	C

Número total de variáveis: $3NC + 3N + 6C + 11$

Tabela 3.1-2: Equações do modelo geral do processo de extração líquido-líquido.

		Número de equações
ESTÁGIO DE EQUILÍBRIO j ($j=1,...,N$)		
Balanco material do componente i ($i=1,...,C$)		
$F_j z_{i,j} + E_{j+1} y_{i,j+1} + R_{j-1} x_{i,j-1} - E_j y_{i,j} - R_j x_{i,j} = 0$	C	(3.1-1)
Balanco material global		
$F_j + E_{j+1} + R_{j-1} - E_j - R_j = 0$	1	(3.1-2)
Equilíbrio líquido-líquido do componente i ($i=1,...,C$)		
$y_{i,j} - K_{i,j} x_{i,j} = 0$	C	(3.1-3)
Somatório das frações mássicas em E_j		
$\sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1 = 0$	1	(3.1-4)
	$2C + 2$	
SEPARADOR 1 E REFLUXO DO EXTRATO		
Balanco material do componente i ($i=1,...,C$)		
$E_1 y_{i,1} - E_0 y_{i,0} - (P_E + R_0) x_{i,0} = 0$	C	(3.1-5)
Balanco material global		
$E_1 - E_0 - (P_E + R_0) = 0$	1	(3.1-6)
Razão mássica de recuperação do componente i ($i=1,...,C$)		
$y_{i,0} E_0 - rec_{i,1} (y_{i,1} E_1) = 0$	C	(3.1-7)
Somatório das frações mássicas em E_0		
$\sum_{i=1}^C y_{i,0} - 1 = 0$	1	(3.1-8)
Refluxo do extrato		
$R_0 - P_E REF_E = 0$	1	(3.1-9)
	$2C + 3$	
SEPARADOR 2 E REFLUXO DO RAFINADO		
Balanco material do componente i ($i=1,...,C$)		
$R_N x_{i,N} - R_{N+1} x_{i,N+1} - (P_R + E_{N+1}) y_{i,N+1} = 0$	C	(3.1-10)
Balanco material global		
$R_N - R_{N+1} - (P_R + E_{N+1}) = 0$	1	(3.1-11)
Razão mássica de recuperação do componente i ($i=1,...,C$)		
$x_{i,N+1} R_{N+1} - rec_{i,2} (x_{i,N} R_N) = 0$	C	(3.1-12)
Somatório das frações mássicas em R_{N+1}		
$\sum_{i=1}^C x_{i,N+1} - 1 = 0$	1	(3.1-13)
Refluxo do refinado		
$E_{N+1} - P_R REF_R = 0$	1	(3.1-14)
	$2C + 3$	
Número total de equações: $2NC + 2N + 4C + 6$		

A razão de equilíbrio da equação (3.1-3) vem da condição de equilíbrio de igualdade de atividades, dada por:

$$\gamma_{i,j}^R x_{i,j} = \gamma_{i,j}^E y_{i,j} \quad (i=1,\dots,C; j=1,\dots,N) \quad (3.1-15)$$

onde $\gamma_{i,j}^R$ e $\gamma_{i,j}^E$ são os coeficientes de atividade do componente i no estágio j , respectivamente no refinado e no extrato. E assim, tem-se:

$$K_{i,j} = \frac{y_{i,j}}{x_{i,j}} = \frac{\gamma_{i,j}^R}{\gamma_{i,j}^E} \quad (i=1,\dots,C; j=1,\dots,N) \quad (3.1-16)$$

O coeficiente de atividade de cada componente numa fase líquida é uma função da temperatura e das concentrações de todos os componentes presentes nesta fase, sendo que neste trabalho eles são representados através dos modelos NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) e UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975).

O Separador 1 não é um estágio de equilíbrio e frequentemente é uma unidade de separação que pode ser formada por várias colunas de destilação. A caracterização da separação de cada componente neste equipamento é expressa em termos da razão de recuperação $rec_{i,1}$ definida na equação (3.1-7). Esta grandeza varia entre zero e um, sendo que $rec_{i,1}=0$ quando não há recuperação de i no Separador 1, e $rec_{i,1}=1$ quando toda a massa de i é recuperada na corrente E_0 .

O Separador 2, geralmente é outra unidade de separação, cuja recuperação de cada componente, $rec_{i,2}$, é definida na equação (3.1-12). Quando não há recuperação de i no Separador 2, tem-se $rec_{i,2}=0$, e quando toda a massa de i é recuperada na corrente R_{N+1} , tem-se $rec_{i,2}=1$.

Outra grandeza importante para o projeto é a eficiência do extrator, que relaciona o número de estágios ideais, N , ao número de estágios reais, N_R . A eficiência depende da natureza do sistema fluido, da transferência de massa, da forma e dimensões do extrator e das vazões de escoamento.

A definição de eficiência mais prática em termos de projeto do extrator é a eficiência global do extrator, ε_0 , definida através de:

$$\varepsilon_0 = \frac{N}{N_R} \quad (3.1-17)$$

Nos extratores industriais formados por misturadores-decantadores, ε_0 freqüentemente é elevada, entre 90-100% (Perry e Chilton, 1980). No entanto, devido à necessidade de bombeamento das correntes de um estágio para outro, este tipo de extrator pode levar a um custo operacional bem maior do que o extrator coluna de pratos perfurados.

O extrator coluna de pratos é mais fácil de operar do que o extrator com misturadores-decantadores, porém a eficiência da separação é bem menor. Os valores publicados de eficiência global de extrator coluna de pratos variam entre 3% e 60% (Treybal, 1963; Rocha *et al.*, 1986; Seibert e Fair, 1993), sendo restritos a uns poucos sistemas ternários, e em sua maioria foram obtidos em colunas de dimensões típicas de laboratório.

Para cálculos preliminares a eficiência total de um extrator coluna de pratos pode ser predita através de modelos obtidos da teoria da transferência de massa (Treybal, 1981; Rocha *et al.*, 1986) ou de correlações empíricas (Treybal, 1963; Martinez *et al.*, 1988), cujos parâmetros foram ajustados a partir dos dados experimentais ternários obtidos em colunas pequenas. O uso das correlações empíricas requer somente os parâmetros operacionais e geométricos do extrator. Os modelos teóricos são mais sofisticados, mas não necessariamente mais exatos do que as correlações empíricas, pois as incertezas envolvidas nas correlações utilizadas para calcular os parâmetros de transferência de massa são altas. Em média, a concordância entre a eficiência predita e a experimental é de $\pm 30\%$, tanto para os modelos teóricos quanto para os empíricos.

Segundo Martinez *et al.* (1988), em cálculos preliminares algumas indústrias utilizam a correlação empírica de Treybal (1963), ajustando-a de acordo com suas observações experimentais, de maneira que se a correlação prediz $\varepsilon_0 < 30\%$, o valor predito é utilizado, e se o valor predito é superior, utilizam $\varepsilon_0 = 30\%$.

3.2. Especificação de Variáveis

Para que a solução do modelo matemático exista, deve ser especificado um número suficiente de variáveis, N_D , tal que o número de variáveis calculadas, N_C , seja igual ao número de equações independentes, N_E .

Sendo N_V o número total de variáveis, tem-se:

$$N_D = N_V - N_E \quad (3.2-1)$$

Nas Tabelas 3.1-1 e 3.1-2 foram determinados:

$$N_V = 3NC + 3N + 6C + 11 \quad (3.2-2)$$

$$N_E = 2NC + 2N + 4C + 6 \quad (3.2-3)$$

Então, o número de variáveis que deve ser especificada é obtido como sendo:

$$N_D = NC + N + 2C + 5 \quad (3.2-4)$$

As combinações usuais das variáveis especificadas na simulação e no projeto do extrator com um solvente sem e com refluxo do extrato são apresentadas nas Tabelas 3.2-1 e 3.2-2, e o extrator com dois solventes é tratado na Tabela 3.2-3. É claro que outras combinações das variáveis especificadas podem ser empregadas, porém a complexidade da solução depende muito desta escolha.

Tabela 3.2-1: Variáveis usualmente especificadas e calculadas na extração com um solvente sem refluxo.

PROJETO				SIMULAÇÃO				
Variáveis Especificadas		Variáveis Calculadas		Variáveis Especificadas		Variáveis Calculadas		
T	1	N		T	1	$E_j (j=1,N)$	N	
$f = 1$	1	$E_j (j=1,N)$		N	N	$y_{ij} (i=1,C; j=1,N)$	NC	
F_1 (mistura)	1	$y_{ij} (i=1,C; j=1,N)$		NC	$f = 1$	$R_j (j=1,N)$	N	
$z_{i,1} (i=1,C)$	C	$R_j (j=1,N)$		N	F_1 (mistura)	1	$x_{ij} (i=1,C; j=1,N)$	NC
F_N (solvente)	1	$x_{ij} (i=1,C; j=1,N-1)$	$(N-1)C$	$z_{i,1} (i=1,C)$	C	R_0	1	
$z_{i,N} (i=1,C)$	C	$x_{i,N} (i=1,C-1)$	$C-1$	F_N (solvente)	1	P_E	1	
$x_{CHAVE,N}$	1	R_0		$z_{i,N} (i=1,C)$	C	$x_{i,0} (i=1,C)$	C	
$F_j = 0 (j=2,N-1)$	$N-2$	P_E		$F_j = 0 (j=2,N-1)$	$N-2$	E_0	1	
$z_{i,j} = 0 (i=1,C; j=2,N-1)$	$(N-2)C$	$x_{i,0} (i=1,C)$		$z_{i,j} = 0 (i=1,C; j=2,N-1)$	$(N-2)C$	$y_{i,0} (i=1,C)$	C	
$REF_E = 0$	1	E_0		$REF_E = 0$	1	E_{N+1}	1	
$rec_{i,1} = 0 (i=1,C-1)$	$C-1$	$y_{i,0} (i=1,C)$		$rec_{i,1} (i=1,C)$	C	R_{N+1}	1	
$rec_{SOLVENTE,1} = 1$	1	E_{N+1}		$REF_R = 0$	1	$x_{i,N+1}$	C	
$REF_R = 0$	1	R_{N+1}		$rec_{i,2} (i=1,C)$	C	P_R	1	
$rec_{i,2} = 0 (i=1,C-1)$	$C-1$	$x_{i,N+1} (i=1,C)$				$y_{i,N+1} (i=1,C)$	C	
$rec_{SOLVENTE,2} = 1$	1	P_R						
		$y_{i,N+1} (i=1,C)$						
$N_D = NC + N + 2C + 5$		$N_C = N_E = 2NC + 2N + 4C + 6$		$N_D = NC + N + 2C + 5$		$N_C = N_E = 2NC + 2N + 4C + 6$		
$N_V = N_D + N_C = 3NC + 3N + 6C + 11$				$N_V = N_D + N_C = 3NC + 3N + 6C + 11$				

Tabela 3.2-2: Variáveis usualmente especificadas e calculadas na extração com um solvente com refluxo.

PROJETO				SIMULAÇÃO			
Variáveis Especificadas		Variáveis Calculadas		Variáveis Especificadas		Variáveis Calculadas	
T	1	N		T	1	$E_j \ (j=1,N)$	N
f	1	$F_N \text{ (solvente)}$		N	1	$y_{ij} \ (i=1,C; \ j=1,N)$	NC
$F_1 \text{ (mistura)}$	1	$E_j \ (j=1,N)$	N	f	1	$R_j \ (j=1,N)$	N
$z_{i,1} \ (i=1,C)$	C	$y_{ij} \ (i=1,C; \ j=1,N)$	NC	$F_1 \text{ (mistura)}$	1	$x_{ij} \ (i=1,C; \ j=1,N)$	NC
$z_{i,N} \ (i=1,C)$	C	$R_j \ (j=1,N)$	N	$z_{i,1} \ (i=1,C)$	C	R_0	1
$F_j = 0 \ (j=1,f-1; \ j=f+1,N-1)$	$N-2$	$x_{ij} \ (i=1,C; \ j=1,N)$	NC	$F_N \text{ (solvente)}$	1	P_E	1
$z_{i,j} = 0 \ (i=1,C; \ j=1,f-1; \ j=f+1,N-1)$	$(N-2)C$	R_0	1	$z_{i,N} \ (i=1,C)$	C	$x_{i,0} \ (i=1,C)$	C
		P_E	1	$F_j = 0 \ (j=1,f-1; \ j=f+1,N-1)$	$N-2$	E_0	1
$x_{CHAVE,0}$	1	$x_{i,0} \ (i=1,C-1)$	$C-1$	$z_{i,j} = 0 \ (i=1,C; \ j=1,f-1; \ j=f+1,N-1)$	$(N-2)C$	$y_{i,0} \ (i=1,C)$	C
$y_{CHAVE,N+1}$	1	E_0	1			E_{N+1}	1
REF_E	1	$y_{i,0} \ (i=1,C)$	C	REF_E	1	R_{N+1}	1
$rec_{i,1} = 0 \ (i=1,C-1)$	$C-1$	E_{N+1}	1	$rec_{i,1} \ (i=1,C)$	C	$x_{i,N+1} \ (i=1,C)$	C
$rec_{SOLVENTE,1} = 1$	1	R_{N+1}	1	$REF_R = 0$	1	P_R	1
$REF_R = 0$	1	$x_{i,N+1} \ (i=1,C)$	C	$rec_{i,2} \ (i=1,C)$	C	$y_{i,N+1} \ (i=1,C)$	C
$rec_{i,2} = 0 \ (i=1,C-1)$	$C-1$	P_R	1				
$rec_{SOLVENTE,2} = 1$	1	$y_{i,N+1} \ (i=1,C-1)$	$C-1$				
$N_D = NC + N + 2C + 5$		$N_C = N_E = 2NC + 2N + 4C + 6$		$N_D = NC + N + 2C + 5$		$N_C = N_E = 2NC + 2N + 4C + 6$	
$N_V = N_D + N_C = 3NC + 3N + 6C + 11$				$N_V = N_D + N_C = 3NC + 3N + 6C + 11$			

Tabela 3.2-3: Variáveis usualmente especificadas e calculadas na extração com dois solventes.

PROJETO				SIMULAÇÃO				
Variáveis Especificadas		Variáveis Calculadas		Variáveis Especificadas		Variáveis Calculadas		
T	1	N		1	T	1	$E_j (j=1,N)$	N
F_1 (solvente lavagem)	1	f		1	N	1	$y_{ij} (i=1,C; j=1,N)$	NC
$z_{i,1} (i=1,C)$	C	$E_j (j=1,N)$		N	f	1	$R_j (j=1,N)$	N
F_f (mistura)	1	$y_{ij} (i=1,C; j=1,N)$		NC	F_1 (solvente lavagem)	1	$x_{ij} (i=1,C; j=1,N)$	NC
$z_{i,f} (i=1,C)$	C	$R_j (j=1,N)$		N	$z_{i,1} (i=1,C)$	C	R_0	1
F_N (solvente)	1	$x_{ij} (i=1,C; j=1,N)$		NC	F_f (mistura)	1	P_E	1
$z_{i,N} (i=1,C)$	C	R_0		1	$z_{i,f} (i=1,C)$	C	$x_{i,0} (i=1,C)$	C
$F_j = 0 (j=2,f-1; j=f+1,N-1)$	$N-3$	P_E		1	F_N (solvente extrator)	1	E_0	1
$z_{ij} = 0 (i=1,C; j=2,f-1; j=f+1,N-1)$	$(N-3)C$	$x_{i,0} (i=1,C-1)$		$C-1$	$z_{i,N} (i=1,C)$	C	$y_{i,0} (i=1,C)$	C
$X_{SOLUTO,1,0}$	1	$y_{i,0} (i=1,C)$		1	$F_j = 0 (j=2,f-1; j=f+1,N-1)$	$N-3$	E_{N+1}	1
$Y_{SOLUTO,2,N+1}$	1	E_{N+1}		C	$z_{ij} = 0 (i=1,C; j=2,f-1; j=f+1,N-1)$	$(N-3)C$	R_{N+1}	1
REF_E	1	R_{N+1}		1			$x_{i,N+1} (i=1,C)$	C
$rec_{i,1} = 0 (i=1,C-1)$	$C-1$	$x_{i,N+1} (i=1,C)$		1	REF_E	1	P_R	1
$rec_{SOLVENTE,EXTRATOR,1} = 1$	1	P_R		C	$rec_{i,1} (i=1,C)$	C	$y_{i,N+1} (i=1,C)$	C
REF_R	1	$y_{i,N+1} (i=1,C-1)$		1	REF_R	1		
$rec_{i,2} = 0 (i=1,C-1)$	$C-1$			$C-1$	$rec_{i,2} (i=1,C)$	C		
$rec_{SOLVENTE,LAVAGEM,2} = 1$	1							
$N_D = NC + N + 2C + 5$		$N_C = N_E = 2NC + 2N + 4C + 6$		$N_D = NC + N + 2C + 5$		$N_C = N_E = 2NC + 2N + 4C + 6$		
$N_V = N_D + N_C = 3NC + 3N + 6C + 11$				$N_V = N_D + N_C = 3NC + 3N + 6C + 11$				

Para fins de projeto, independente da configuração do extrator, as recuperações de todos os componentes nos Separadores 1 e 2 ($rec_{i,1}$ e $rec_{i,2}$) são especificadas iguais a zero, com exceção das recuperações do(s) solvente(s), que são especificadas iguais a um. A primeira razão para se usar esta especificação é que no início do projeto de um processo novo de extração, os valores exatos de $rec_{i,1}$ e $rec_{i,2}$ de todos os componentes são desconhecidos, uma vez que a coluna de destilação na qual é feita a recuperação do solvente também tem que ser projetada. Além disso, esta especificação conduz à recuperação ideal, isto é, à separação que deveria ocorrer na coluna de destilação a fim de que os produtos P_E e P_R não contenham solvente e também para que o solvente recuperado seja realimentado no extrator o mais puro possível.

A simulação do extrator é empregada na otimização de um processo existente ou numa fase mais avançada do projeto, na qual o extrator e a coluna de destilação já foram projetados. Nestes casos, as recuperações $rec_{i,1}$ e $rec_{i,2}$ podem ser especificadas com mais exatidão.

A seguir são apresentados comentários adicionais sobre as especificações apresentadas nas Tabelas 3.2-1 a 3.2-3.

Extração com Um Solvente sem Refluxo (Tabela 3.2-1)

Na extração com um solvente sem refluxo a mistura é alimentada no estágio $f=1$ e o solvente no estágio N . Nos estágios $j=2,\dots,N-1$ as vazões F_j e as respectivas composições z_{ij} ($i=1,\dots,C$) são especificadas iguais a zero.

Como esta configuração não tem refluxos, especifica-se $REF_E=0$ e $REF_R=0$.

No projeto deste extrator apenas um produto é especificado. Obviamente que é desejável que a pureza do extrato final seja a mais alta possível, isto é, que a fração mássica do componente-chave, $y_{CHAVE,1}$, seja alta no extrato final E_1 , de maneira que a recuperação deste componente no Separador 1 seja fácil. Também é desejável recuperar a máxima quantidade alimentada do componente-chave, o que é obtido com um valor elevado da massa deste componente no extrato final ($E_1 y_{CHAVE,1}$) ou uma pequena quantidade deste componente no refinado final ($R_N x_{CHAVE,N}$).

Para uma mistura binária esta especificação é feita em termos do soluto extraído, e quando a mistura é multicomponente identifica-se um componente-chave. Usualmente considera-se o componente-chave entre os solutos como sendo aquele menos solúvel no solvente, e portanto, em princípio o mais difícil de ser extraído. No entanto, a escolha do componente-chave é uma etapa importante no início do projeto, não existindo regra geral para efetuá-la.

Nos projetos resolvidos através do Método Gráfico, o produto é especificado fixando-se $x_{CHAVE,N}$ num valor baixo, entre 0,10 e 0,01, o que garante que a recuperação deste componente da alimentação seja alta, mas neste caso a pureza do extrato final fica fixada e não é necessariamente a máxima. Se esta especificação do produto é substituída por outra, como por exemplo um valor fixo de $R_N x_{CHAVE,N}$ ou de $E_1 y_{CHAVE,1}$, a solução do Método Gráfico passa a ser iterativa e bem mais complicada. Quando o projeto é resolvido através do Método

Rigoroso com Modelo Termodinâmico a complexidade da solução independe do tipo de especificação do produto.

Inicialmente a vazão de solvente, F_N , não é conhecida no projeto do extrator. No entanto, para projetos ternários através do Método Gráfico, a vazão de solvente pode ser especificada com segurança na região operacional, a partir da vazão mínima de solvente calculada antecipadamente através desta metodologia.

Para a solução do projeto através de Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico (MRMT), a vazão mínima de solvente exata pode ser calculada através da metodologia numérica iterativa de Minotti *et al.* (1996), porém somente para os casos de misturas de dois ou três componentes, e quando o solvente não é misto. Uma outra estimativa possível para o limite operacional é aquela obtida através de Método Analítico Simplificado (Treybal, 1963). Contudo, esta opção é bastante inexata e pode levar a uma especificação da vazão do solvente fora da região operacional, o que interrompe a solução computacional do projeto através do MRMT.

A relação entre F_N especificada e o N calculado em toda região operacional é representada na Figura 3.2-1, na qual a abcissa é a razão entre a vazão de solvente e a vazão da mistura alimentada, F_N/F_1 . Qualitativamente o formato da curva F_N/F_1 vs N é o mesmo, tanto para sistema ternário como para multicomponente. Cada ponto desta curva é uma solução do problema de projeto, e portanto todos estes projetos fornecem o produto com a especificação desejada. Quando a vazão de solvente diminui, o número de estágios aumenta até tornar-se infinito, e este aumento em N causa um aumento no custo do extrator. Quando a vazão de solvente aumenta, o número de estágios diminui e tende a ficar constante depois de um determinado valor de F_N . A diminuição em N colabora para diminuir o custo do extrator, mas como a vazão aumentou, o diâmetro requerido do extrator é maior, o que tende a aumentar o custo do extrator. Vazões mais altas de solvente também produzem extratos mais diluídos aumentando os custos da recuperação do solvente. Portanto, o projeto ótimo é o que apresentar o custo mínimo na análise econômica do processo completo de separação

(extração+recuperação do solvente), e esta otimização requer o conhecimento da curva F_N/F_1 vs N .

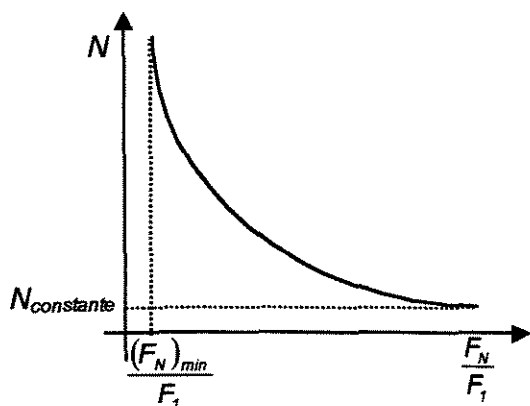


Figura 3.2-1: Relação qualitativa entre a razão da vazão de solvente e da mistura (F_N/F_1) e o número de estágios (N) no projeto do extrator com um solvente sem refluxo.

Extração com Um Solvente com Refluxo (Tabela 3.2-2)

Na extração com um solvente com refluxo, a mistura é introduzida num estágio intermediário designado por f , que a princípio pode ser qualquer estágio no intervalo $2 \leq f \leq N-1$. O solvente é alimentado no estágio N . Nos estágios $j=1, \dots, f-1$ e $j=f+1, \dots, N-1$ as vazões F_j e as respectivas composições z_{ij} ($i=1, \dots, C$) são especificadas iguais a zero.

O refluxo do refinado, REF_R , não é empregado nesta configuração, e portanto é especificado igual a zero.

Na literatura o projeto do extrator com refluxo só foi tratado para sistemas ternários do Tipo II e usando o Método Gráfico Manual. Para este tipo de sistema o refluxo permite a obtenção dos produtos com alta pureza, de maneira que o extrato final, P_E , foi especificado fixando-se a fração mássica do soluto livre de solvente, $x_{SOLUTO,0}$, num valor alto, da ordem de 0,90 ou maior, e no refinado final, P_R , a fração mássica do soluto livre de solvente, $y_{SOLUTO,N+1}$ foi especificada num valor baixo, entre 0,05 e 0,10. Este tipo de especificação dos produtos é o único

que tem solução direta através do Método Gráfico. Para outras especificações dos produtos a solução gráfica é iterativa. No caso multicomponente, o mesmo tipo de especificação dos produtos pode ser utilizado, mas em termos de um componente-chave, que pode ser selecionado como descrito no caso sem refluxo.

No projeto o refluxo do extrato, REF_E , é especificado a partir do valor previamente calculado do refluxo mínimo. O Método Gráfico permite a determinação antecipada dos valores exatos do refluxo mínimo e do número mínimo de estágios (refluxo total). Uma outra estimativa destes valores pode ser obtida através de Método Analítico Simplificado (Treybal, 1963), porém a inexatidão dos limites assim obtidos geralmente é grande. A Figura 3.2-2 mostra como o número de estágios varia à medida que a razão de refluxo especificada é modificada. Esta representação qualitativa é válida tanto para sistemas ternários como para multicomponentes. Quando o refluxo diminui, o número de estágios aumenta até tornar-se infinito no refluxo mínimo. E quando o refluxo aumenta, o número de estágios requeridos diminui, atingindo um valor mínimo no refluxo total. A vazão de solvente requerida aumenta com a elevação do refluxo, aumentando o consumo de energia no separador do solvente, o que eleva os custos operacionais. Portanto, o custo total, que é a soma do investimento e do custo operacional, deve passar através de um mínimo na taxa de refluxo ótima, que é obtida avaliando-se vários projetos, representativos de toda região operacional.

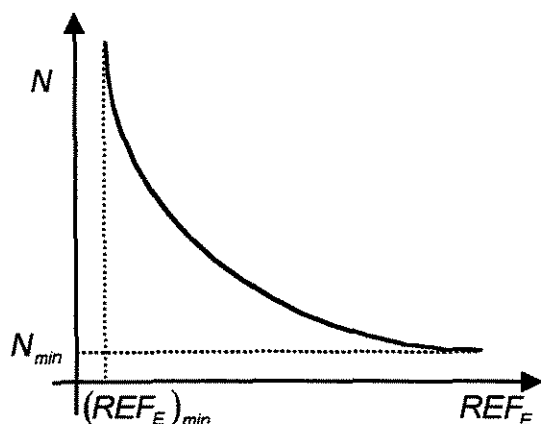


Figura 3.2-2: Relação qualitativa entre razão de refluxo (REF_E) e número de estágios (N) no projeto do extrator com um solvente com refluxo.

Quanto ao estágio de alimentação da mistura, a literatura que trata dos processos de separação difusionais define a localização ótima da alimentação como aquela que propicia a melhor separação entre os componentes para um número fixo de estágios (simulação), ou aquela que requer o menor número de estágios para obter os produtos especificados (projeto). No projeto do extrator através do Método Gráfico, a posição ótima da alimentação é obtida facilmente no decorrer do cálculo estágio a estágio, sendo que o menor número de estágios é obtido quando a alimentação da mistura é posicionada no estágio cujo refinado tem a concentração de soluto livre de solvente igual ou menor e mais próxima da concentração de soluto livre de solvente na mistura. Para projetos multicomponentes a busca da posição ótima da alimentação exige um grande número de simulações, para diferentes configurações do extrator. No trabalho de Warner e Harris (1987) não é apresentado o algoritmo de busca da configuração ótima do extrator empregado por estes autores.

No caso do projeto multicomponente da coluna de destilação, alguns autores sugerem que para reduzir o número de simulações a posição ótima da alimentação pode ser especificada através de uma regra prática. King (1980), Seader e Henley (1981) e Rose (1985) discutem a aplicabilidade de algumas regras práticas para localizar o estágio ótimo de alimentação para a destilação, mas advertem que embora estas regras forneçam uma boa estimativa da melhor posição da alimentação para alguns casos, elas podem falhar em várias situações. A regra prática mais simples e mais utilizada para destilação consiste em introduzir a mistura no estágio em que a razão entre as composições dos dois componentes-chaves no líquido mais se aproxime da razão entre as composições dos dois componentes-chaves na porção líquida da alimentação da mistura. O uso de regra prática para posicionar a alimentação na extração não foi avaliado até o presente.

Extração com Dois Solventes (Tabela 3.2-3)

Na extração com dois solventes a mistura é introduzida num estágio intermediário entre $f=2$ e $f=N-1$. Os solventes são alimentados nas extremidades

opostas do extrator (estágios 1 e N). Nos estágios $j=2,\dots,f-1$ e $j=f+1,\dots,N-1$ as vazões F_j e as respectivas composições z_{ij} ($i=1,\dots,C$) são especificadas iguais a zero.

No projeto em que a mistura tem dois componentes (soluto 1 e soluto 2), a pureza dos produtos pode ser especificada fixando-se a concentração do soluto livre de solvente no extrato final, $x_{SOLUTO1,0}$, e no refinado final, $y_{SOLUTO2,N+1}$. Este tipo de especificação facilita muito a solução gráfica ou analítica do projeto através de Método Simplificado (Treybal, 1963), mas a princípio também pode ser usado na solução rigorosa com modelo termodinâmico. No caso de misturas com três ou mais componentes, selecionam-se dois constituintes da mistura como componentes-chaves (chave 1 e chave 2). No trabalho de Warner e Harris (1987) os componentes-chaves são os constituintes da mistura original mais difíceis de separar para encontrar o extrato e o refinado com as especificações desejadas. O chave 1 é um componente que deve permanecer no refinado e sua perda máxima no extrato final é especificada através da razão entre as massas deste componente no extrato final e na alimentação, fixada como sendo $(E_1 y_{CHAVE1,1} / F_1 z_{CHAVE1,1}) < 0,005$. O chave 2 deve ir para o extrato e sua concentração máxima no refinado final é especificada como sendo $(x_{CHAVE2,N} / x_{CHAVE1,N}) < 0,02$.

Os produtos especificados podem ser obtidos com um número finito de estágios numa larga faixa de valores especificados das vazões dos solventes (F_1 e F_N). Na Figura 3.2-3 é apresentada a relação entre o número de estágios calculados e a razão entre as vazões dos solventes especificadas. Para um valor fixo e permissível de F_1 existem dois valores de F_N que definem os limites da região operacional. Dentro destes limites existe um valor da razão F_N/F_1 para a qual o número de estágios é mínimo. Quanto maiores as vazões dos solventes, mais larga é a região operacional. E neste tipo de separação não existe uma razão de refluxo mínima, de maneira que as razões de refluxo (REF_E e REF_R) podem ser especificadas independentemente entre zero e infinito. O aumento da razão de refluxo tende a diminuir o número de estágios requeridos, mas aumenta os fluxos internos do extrator. Os valores ótimos para número de estágios, vazões

dos solventes e razões de refluxos são determinados através da análise econômica de um grande número de projetos.

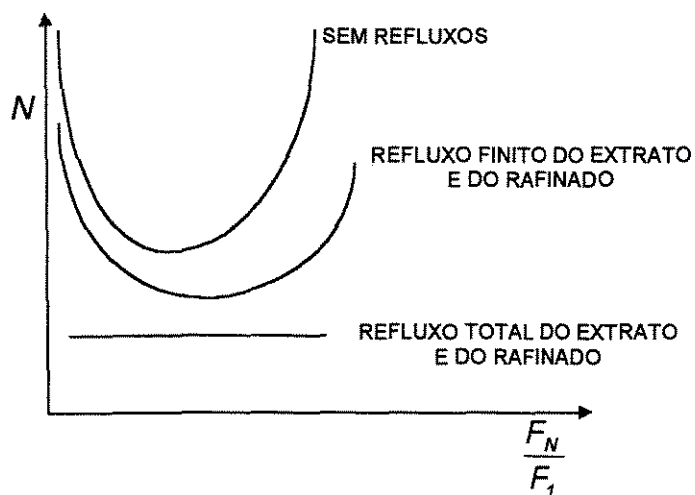


Figura 3.2-3: Relação qualitativa entre a razão das vazões dos solventes (F_N/F_1) e número de estágios (N) no projeto do extrator com dois solventes com e sem refluxos do extrato e do refinado.

A determinação antecipada dos limites operacionais das vazões dos solventes só pode ser feita através de Métodos Analíticos Simplificados (Treybal, 1963; Prochazka e Jiricny, 1976), que são geralmente bastante inexatos, podendo prejudicar a solução do projeto através de Método Rigoroso com Modelo termodinâmico.

Para localizar a alimentação da mistura valem os mesmos comentários apresentados para o projeto do extrator com um solvente com refluxo.

4. Desenvolvimento de Métodos Rigorosos de Projeto

4.1. Equacionamento do Método Gráfico Computacional

O equacionamento para adaptar para computador o Método Gráfico de projeto rigoroso do extrator com um solvente é desenvolvido neste tópico. Esta demonstração é fundamentada no modelo matemático geral do processo de extração apresentado na Tabela 3.1-2, nas especificações usuais de variáveis das Tabelas 3.2-1 (sem refluxo) e 3.2-2 (com refluxo), no Método Gráfico sobre diagrama triangular apresentado por Treybal (1963), e na metodologia computacional de interpolação das linhas de amarração experimentais de Stragevich e d'Ávila (1994).

O tópico 4.1.1 trata do extrator sem refluxo, iniciando com a determinação do número de estágios ideais e dos perfis de vazões e de composições, e seguindo com o cálculo da vazão mínima de solvente. O extrator com refluxo do extrato é assunto do tópico 4.1.2, que se inicia com a determinação da configuração do extrator e dos perfis de vazões e de composições, e segue com os cálculos da razão mínima de refluxo e do número mínimo de estágios.

Os algoritmos de projeto apresentados neste tópico originaram o Programa EXTRATER.

4.1.1. Um Solvente sem Refluxo

Número de Estágios e Perfis de Vazões e Composições

As etapas do Método Gráfico para calcular o número de estágios e os perfis de vazões e composições do extrator com um solvente sem refluxo são ilustradas

na Figura (4.1.1-1), na qual também está esquematizado o extrator. O mesmo projeto está representado nos dois gráficos desta figura, porém em escalas diferentes, para facilitar a visualização de todas as etapas de cálculo. Cada corrente do extrator é representada através de um ponto, cuja abcissa é a fração mássica do solvente ($i=3$) e cuja ordenada é a fração mássica do soluto ($i=2$). A fração mássica complementar é a do diluente ($i=1$). Na solução manual as coordenadas dos pontos desconhecidos são determinadas graficamente, e na solução computacional estas coordenadas são calculadas analiticamente.

As equações de balanço de massa do modelo geral são convenientemente rearranjadas ou combinadas a seguir, dando origem às equações (4.1.1-1) a (4.1.1-14), que descrevem o extrator ternário com um solvente sem refluxo. As variáveis especificadas da Tabela 3.2-1 que são utilizadas nesta particularização do modelo geral são: $f=1$, $F_j=0$ ($j=2, \dots, N-1$), $z_{ij}=0$ ($i=1,2,3$; $j=2, \dots, N-1$), $REF_E=0$, $REF_R=0$, $rec_{i,1}=0$ ($i=1,2$), $rec_{3,1}=1$, $rec_{i,2}=0$ ($i=1,2$), $rec_{3,2}=1$.

Um balanço global no extrator é obtido somando-se a equação (3.1-2) para $j=1, \dots, N$, que fornece:

$$F_1 + F_N = E_1 + R_N = M \quad (4.1.1-1)$$

Os balanços de soluto e de solvente resultam da soma da equação (3.1-1) para $j=1, \dots, N$, que produz:

$$F_1 z_{2,1} + F_N z_{2,N} = E_1 y_{2,1} + R_N x_{2,N} = M x_{2,M} \quad (4.1.1-2)$$

$$F_1 z_{3,1} + F_N z_{3,N} = E_1 y_{3,1} + R_N x_{3,N} = M x_{3,M} \quad (4.1.1-3)$$

onde $M(x_{3,M}, x_{2,M})$ é um ponto auxiliar do Método Gráfico, conhecido como ponto soma, e cuja vazão mássica associada é designada por M .

Para cada estágio intermediário $j=m$, o balanço global é expresso a partir da equação (3.1-2), como sendo:

$$R_{m-1} - E_m = R_m - E_{m+1} \quad (4.1.1-4)$$

E os balanços de soluto e de solvente vêm da equação (3.1-1), que fornece:

$$R_{m-1} x_{2,m-1} - E_m y_{2,m} = R_m x_{2,m} - E_{m+1} y_{2,m+1} \quad (4.1.1-5)$$

$$R_{m-1} x_{3,m-1} - E_m y_{3,m} = R_m x_{3,m} - E_{m+1} y_{3,m+1} \quad (4.1.1-6)$$

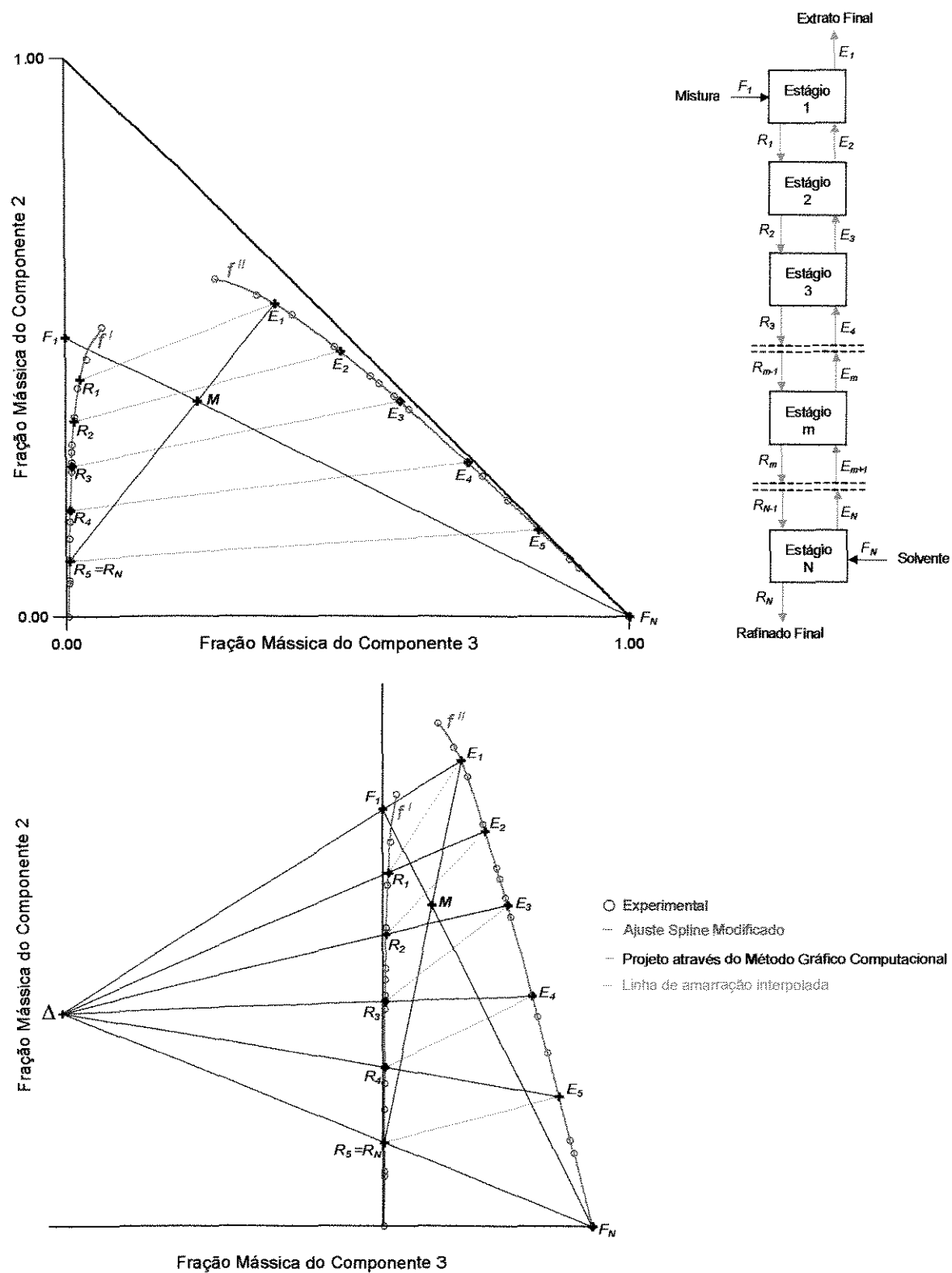


Figura 4.1.1-1: Representação das etapas do projeto do extrator com um solvente sem refluxo através do Método Gráfico Computacional.

Entre os estágios $j=1$ e $j=m$, um balanço global é obtido somando-se a equação (3.1-2) para $j=1, \dots, m$, resultando em:

$$F_1 - E_1 = R_m - E_{m+1} \quad (4.1.1-7)$$

E os balanços de soluto e de solvente são obtidos da soma da equação (3.1-1) para $j=1, \dots, m$, que produz:

$$F_1 z_{2,1} - E_1 y_{2,1} = R_m x_{2,m} - E_{m+1} y_{2,m+1} \quad (4.1.1-8)$$

$$F_1 z_{3,1} - E_1 y_{3,1} = R_m x_{3,m} - E_{m+1} y_{3,m+1} \quad (4.1.1-9)$$

Das equações (1), (4) e (7), obtm-se:

$$F_1 - E_1 = R_N - F_N = R_m - E_{m+1} = R_{m-1} - E_m = \Delta \quad (4.1.1-10)$$

onde $\Delta(x_{3,\Delta}, x_{2,\Delta})$ é um ponto operacional do Método Gráfico, conhecido como ponto diferença, e que através desta equação relaciona as composições e as vazões mássicas das correntes que se cruzam ao longo do extrator.

A abcissa do ponto Δ está relacionada às abcissas dos pontos que representam correntes que se cruzam através das seguintes relações, obtidas da combinação entre (4.1.1-2), (4.1.1-5) e (4.1.1-8):

$$F_1 z_{2,1} - E_1 y_{2,1} = R_N x_{2,N} - F_N z_{2,N} = R_m x_{2,m} - E_{m+1} y_{2,m+1} = R_{m-1} x_{2,m-1} - E_m y_{2,m} = \Delta x_{2,\Delta} \quad (4.1.1-11)$$

Similarmente, combinando as equações (4.1.1-3), (4.1.1-6) e (4.1.1-9), obtm-se as relações entre a ordenada do ponto Δ e as ordenadas dos pontos que representam correntes que se cruzam, dadas por:

$$F_1 z_{3,1} - E_1 y_{3,1} = R_N x_{3,N} - F_N z_{3,N} = R_m x_{3,m} - E_{m+1} y_{3,m+1} = R_{m-1} x_{3,m-1} - E_m y_{3,m} = \Delta x_{3,\Delta} \quad (4.1.1-12)$$

Para $j=1, \dots, N$, da equação (3.1-4) tem-se o somatório das frações mássicas em E_j reescrito por:

$$y_{1,j} + y_{2,j} + y_{3,j} = 1 \quad (4.1.1-13)$$

O somatório das frações mássicas em R_j é obtido somando-se a equação (3.1-1) para $i=1,2,3$, e combinado-se esta soma com a equação (3.1-2), que fornece:

$$x_{1,j} + x_{2,j} + x_{3,j} = 1 \quad (4.1.1-14)$$

Na solução computacional deste trabalho, as linhas de amarração experimentais são interpoladas através da metodologia de Stragevich e d'Ávila (1994), apresentada em detalhes no artigo original, e que combina o ajuste dos dados experimentais de ELL por *Spline* Modificado (Nunhez *et al.*, 1993) e a técnica gráfica de interpolação conhecida como Método das Paralelas (Coolidge, 1928). Esta metodologia permite interpolar Infinitas linhas de amarração, em toda faixa de dados experimentais, sem o uso de um modelo termodinâmico. Por levar em conta as incertezas experimentais associadas com as composições medidas, o Método *Spline* Modificado faz um ajuste melhor do que o ajuste Polinomial empregado no Método Gráfico Computacional de Farag e Peshori (1988).

Assim, para cada estágio $j=1,...,N$, as três equações de equilíbrio líquido-líquido do modelo geral, expressas pela equação (3.1-3) para $i=1,2,3$, são substituídas pelas três funções *spline* que seguem, ajustadas a partir dos dados experimentais de ELL:

$$x_{2,j} = f'(x_{3,j}) = A'_k(x_{3,j})^3 + B'_k(x_{3,j})^2 + C'_k(x_{3,j}) + D'_k \quad (4.1.1-15)$$

$$y_{2,j} = f''(y_{3,j}) = A''_k(y_{3,j})^3 + B''_k(y_{3,j})^2 + C''_k(y_{3,j}) + D''_k \quad (4.1.1-16)$$

$$x_{2,j}^* = f^*(y_{3,j}) = A^*_k(y_{3,j})^3 + B^*_k(y_{3,j})^2 + C^*_k(y_{3,j}) + D^*_k \quad (4.1.1-17)$$

sendo cada f uma função *spline* cúbico. As equações (4.1.1-15) e (4.1.1-16) resultam do alisamento dos dados experimentais de ELL nos dois ramos da curva binodal, sendo f' referente ao refinado e f'' referente ao extrato. A equação (4.1.1-17) vem do alisamento da curva conjugada do Método das Paralelas. Cada função *spline* é válida dentro do intervalo de composições no qual ela foi ajustada e é formada por um conjunto de polinômios cúbicos. As grandezas A_k , B_k , C_k e D_k são os coeficientes dos polinômios, ajustados no subintervalo k . A grandeza $x_{2,j}^*$ é uma variável auxiliar da metodologia de interpolação, e representa a ordenada de um ponto pertencente à curva conjugada, sendo a fração mássica do solvente no extrato j , $y_{3,j}$, a abcissa deste ponto.

Na Figura (4.1.1-1) as curvas f' e f'' são representadas em azul. A conjugada, f^* , e as etapas gráficas relacionadas à interpolação das linhas de amarração não são apresentadas nesta figura porque o esquema de projeto ficaria

muito confuso. Mas as linhas de amarração interpoladas através da metodologia de Stragevitch e d'Ávila (1994) são representadas pelas retas em verde.

O programa de Stragevitch que ajusta os dados experimentais de ELL através do *Spline* Modificado foi aprimorado neste trabalho, sendo incorporada uma extensão deste método de ajuste desenvolvida por Nunhez (2000). O novo *Spline* retém todas as características do método original (leva em consideração os desvios experimentais nas variáveis medidas), porém adicionalmente permite que a concavidade da curva ajustada seja especificada (côncava ou convexa), o que eliminou definitivamente problemas freqüentes de mudança de concavidade da binodal ajustada, que são fisicamente incorretos. O novo programa de ajuste é denominado SPLINE2000ELL.

Para sistemas do Tipo I, as curvas f' , f'' e f^* são sempre convexas. Mas para sistemas do Tipo II, cada uma destas curvas pode ser côncava ou convexa, de maneira que para especificar a concavidade de cada uma delas é conveniente representá-las graficamente e observar a tendência dos dados experimentais, pois se a concavidade especificada no ajuste é diferente da concavidade exibida pelos dados experimentais, pode ocorrer divergência do programa de ajuste, como verificou-se em alguns casos.

Cabe ressaltar que o uso desta nova versão do *Spline* Modificado altera apenas a metodologia de ajuste dos dados de ELL, mas não modifica a técnica de interpolação das linhas de amarração de Stragevitch e d'Ávila, que emprega os coeficientes ajustados dos polinômios cúbicos que definem cada curva *spline* (f' , f'' e f^*).

As equações (4.1.1-1) a (4.1.1-17) formam o modelo matemático do extrator ternário com um solvente sem refluxo, que a seguir é combinado com as outras variáveis especificadas na Tabela (3.2-1) a fim de compor as etapas do Método Gráfico Computacional. As variáveis especificadas empregadas nesta parte do equacionamento são: F_1 , $z_{i,1}(i=1,2,3)$, F_N , $z_{i,N}(i=1,2,3)$ e $x_{2,N}$. A temperatura do extrator não é uma variável usada diretamente nos cálculos, mas é a condição na qual os dados de equilíbrio líquido-líquido são medidos.

Em primeiro lugar é apresentado como obter as coordenadas de todos os pontos desconhecidos da Figura (4.1.1-1) através de expressões analíticas programadas no computador, e depois são obtidas as expressões analíticas para calcular as vazões desconhecidas.

Do refinado final R_N só a ordenada $x_{2,N}$ é especificada, mas como esta corrente está saturada, o ponto $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$ está sobre a binodal f' , o que é expresso através da equação (4.1.1-15) para $j=N$, por:

$$x_{2,N} = f'(x_{3,N}) = A'_{k_1} (x_{3,N})^3 + B'_{k_1} (x_{3,N})^2 + C'_{k_1} (x_{3,N}) + D'_{k_1} \quad (4.1.1-18)$$

onde A'_{k_1} , B'_{k_1} , C'_{k_1} e D'_{k_1} são os coeficientes do polinômio cúbico que representa o subintervalo k_1 ao qual pertence o ponto R_N . Rearranjando-se esta equação tem-se:

$$A'_{k_1} (x_{3,N})^3 + B'_{k_1} (x_{3,N})^2 + C'_{k_1} (x_{3,N}) + D'_{k_1} - x_{2,N} = 0 \quad (4.1.1-19)$$

que é uma equação do terceiro grau em $x_{3,N}$. Inicialmente localiza-se o subintervalo k_1 ao qual $x_{2,N}$ pertence, então resolve-se algebricamente a expressão (4.1.1-19). Das três raízes obtidas, o $x_{3,N}$ é a única que pertence ao subintervalo k_1 . E assim, o ponto $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$ fica conhecido.

Da especificação de variáveis também são conhecidas as vazões e as coordenadas dos pontos $F_1(z_{3,1}, z_{2,1})$ e $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ que são relacionadas a $M(x_{3,M}, x_{2,M})$ através das equações (4.1.1-1), (4.1.1-2) e (4.1.1-3). Substituindo-se a vazão M expressa pela equação (4.1.1-1) nas equações (4.1.1-2) e (4.1.1-3), obtém-se as coordenadas de $M(x_{3,M}, x_{2,M})$ através de:

$$x_{3,M} = \frac{F_1 z_{3,1} + F_N z_{3,N}}{F_1 + F_N} \quad (4.1.1-20)$$

$$x_{2,M} = \frac{F_1 z_{2,1} + F_N z_{2,N}}{F_1 + F_N} \quad (4.1.1-21)$$

O ponto $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$ está relacionado ao pontos conhecidos $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$ e $M(x_{3,M}, x_{2,M})$ através das equações (4.1.1-1), (4.1.1-2) e (4.1.1-3). Isolando-se a vazão R_N na equação (4.1.1-1) e substituindo-se em (4.1.1-2) e (4.1.1-3) tem-se:

$$E_1(y_{2,1} - x_{2,N}) = M(x_{2,M} - x_{2,N}) \quad (4.1.1-22)$$

$$E_1(y_{3,1} - x_{3,N}) = M(x_{3,M} - x_{3,N}) \quad (4.1.1-23)$$

Dividindo-se (4.1.1-22) por (4.1.1-23), obtém-se a primeira relação entre $y_{2,1}$ e $y_{3,1}$, dada por:

$$y_{2,1} = \left(\frac{X_{2,M} - X_{2,N}}{X_{3,M} - X_{3,N}} \right) (y_{3,1} - X_{3,N}) + X_{2,N} \quad (4.1.1-24)$$

que é a equação da reta que passa pelos pontos $R_N(X_{3,N}, X_{2,N})$, $M(X_{3,M}, X_{2,M})$ e $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$. E como E_1 é saturado, ele está sobre a binodal f'' , o que é expresso através da equação (4.1.1-16) para $j=1$, por:

$$y_{2,1} = f''(y_{3,1}) = A''_{k_2} (y_{3,1})^3 + B''_{k_2} (y_{3,1})^2 + C''_{k_2} (y_{3,1}) + D''_{k_2} \quad (4.1.1-25)$$

sendo A''_{k_2} , B''_{k_2} , C''_{k_2} e D''_{k_2} os coeficientes do polinômio cúbico que representa o subintervalo k_2 , ao qual pertence o ponto $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$. Combinando-se (4.1.1-24) com (4.1.1-25) para eliminar $y_{2,1}$, tem-se:

$$A''_{k_2} (y_{3,1})^3 + B''_{k_2} (y_{3,1})^2 + \left[C''_{k_2} - \left(\frac{X_{2,M} - X_{2,N}}{X_{3,M} - X_{3,N}} \right) \right] (y_{3,1}) + \left[D''_{k_2} + \left(\frac{X_{2,M} - X_{2,N}}{X_{3,M} - X_{3,N}} \right) X_{3,N} - X_{2,N} \right] = 0 \quad (4.1.1-26)$$

que é uma equação do terceiro grau em $y_{3,1}$. Como k_2 ainda é desconhecido, resolve-se a equação (4.1.1-26) algebricamente para todos os polinômios que formam f'' , e das raízes encontradas, apenas uma pertence ao domínio de um polinômio, e este é o valor procurado de $y_{3,1}$. Se não for encontrada nenhuma raiz pertencente ao intervalo de validade de um polinômio, significa que E_1 não está no domínio de validade do ajuste spline.

Após calcular o $y_{3,1}$, o $y_{2,1}$ é calculado de (4.1.1-24). E assim, ficam conhecidas as coordenadas do ponto $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$.

Os pontos $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$ e $R_1(X_{3,1}, X_{2,1})$ representam correntes em equilíbrio, de maneira que as composições relacionadas à R_1 são obtidas interpolando-se uma linha de amarração por E_1 , através da metodologia de Stragevich e d'Ávila (1994) que envolve as equações (4.1.1-13), (4.1.1-14), (4.1.1-15), (4.1.1-16) e (4.1.1-17) para $j=1$.

O ponto $R_1(X_{3,1}, X_{2,1})$ é usado na obtenção do ponto $E_2(y_{3,2}, y_{2,2})$, porém o relacionamento entre suas coordenadas é feito através do ponto $\Delta(X_{3,\Delta}, X_{2,\Delta})$, que ainda é desconhecido. Assim, a seguir é demonstrado como obter as

coordenadas de $\Delta(x_{3,\Delta}, x_{2,\Delta})$, e depois como obter as coordenadas de todos os extratos $E_{m+1}(y_{3,m+1}, y_{2,m+1})$, partindo de $R_m(x_{3,m}, x_{2,m})$ e $\Delta(x_{3,\Delta}, x_{2,\Delta})$.

O ponto $\Delta(x_{3,\Delta}, x_{2,\Delta})$ é calculado a partir dos pontos conhecidos $F_1(z_{3,1}, z_{2,1})$, $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$, $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$ e $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$. Isolando-se F_1 na equação (4.1.1-10) e substituindo-se em (4.1.1-11) e (4.1.1-12), tem-se:

$$\Delta(z_{2,1} - x_{2,\Delta}) = E_1(y_{2,1} - z_{2,1}) \quad (4.1.1-27)$$

$$\Delta(z_{3,1} - x_{3,\Delta}) = E_1(y_{3,1} - z_{3,1}) \quad (4.1.1-28)$$

Dividindo-se (4.1.1-27) por (4.1.1-28), obtém-se a primeira relação entre $x_{2,\Delta}$ e $x_{3,\Delta}$, dada por:

$$x_{2,\Delta} = \left(\frac{y_{2,1} - z_{2,1}}{y_{3,1} - z_{3,1}} \right) (x_{3,\Delta} - z_{3,1}) + z_{2,1} \quad (4.1.1-29)$$

que é a equação da reta que passa pelos pontos $F_1(z_{3,1}, z_{2,1})$, $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$ e $\Delta(x_{3,\Delta}, x_{2,\Delta})$. Isolando-se R_N na equação (4.1.1-10) e substituindo-se em (4.1.1-11) e (4.1.1-12), tem-se:

$$\Delta(x_{2,N} - x_{2,\Delta}) = F_N(z_{2,N} - x_{2,N}) \quad (4.1.1-30)$$

$$\Delta(x_{3,N} - x_{3,\Delta}) = F_N(z_{3,N} - x_{3,N}) \quad (4.1.1-31)$$

Dividindo-se (4.1.1-30) por (4.1.1-31), obtém-se a segunda relação entre $x_{2,\Delta}$ e $x_{3,\Delta}$, dada por:

$$x_{2,\Delta} = \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right) (x_{3,\Delta} - x_{3,N}) + x_{2,N} \quad (4.1.1-32)$$

que é a equação da reta que passa pelos pontos $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$, $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ e $\Delta(x_{3,\Delta}, x_{2,\Delta})$. Combinando-se as equações (4.1.1-29) e (4.1.1-32) para eliminar $x_{2,\Delta}$, obtém-se a abscissa $x_{3,\Delta}$, que é:

$$x_{3,\Delta} = \frac{\left(\frac{y_{2,1} - z_{2,1}}{y_{3,1} - z_{3,1}} \right) z_{3,1} - \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right) x_{3,N} - z_{2,1} + x_{2,N}}{\left(\frac{y_{2,1} - z_{2,1}}{y_{3,1} - z_{3,1}} \right) - \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right)} \quad (4.1.1-33)$$

Após calcular o $x_{3,\Delta}$, o $x_{2,\Delta}$ é calculado de (4.1.1-29) ou (4.1.1-32). E assim, ficam conhecidas as coordenadas do ponto $\Delta(x_{3,\Delta}, x_{2,\Delta})$.

Para $1 \leq m \leq N$, o ponto $E_{m+1}(y_{3,m+1}, y_{2,m+1})$ está relacionado aos pontos $R_m(x_{3,m}, x_{2,m})$ e $\Delta(x_{3,\Delta}, x_{2,\Delta})$ através das equações (4.1.1-10), (4.1.1-11) e (4.1.1-12). Isolando-se R_m na equação (4.1.1-10) e substituindo-se em (4.1.1-11) e (4.1.1-12), tem-se:

$$\Delta(x_{2,m} - x_{2,\Delta}) = E_{m+1}(y_{2,m+1} - x_{2,m}) \quad (4.1.1-34)$$

$$\Delta(x_{3,m} - x_{3,\Delta}) = E_{m+1}(y_{3,m+1} - x_{3,m}) \quad (4.1.1-35)$$

Dividindo-se (4.1.1-34) por (4.1.1-35) obtém-se a primeira relação entre $y_{2,m+1}$ e $y_{3,m+1}$, dada por:

$$y_{2,m+1} = \left(\frac{x_{2,m} - x_{2,\Delta}}{x_{3,m} - x_{3,\Delta}} \right) (y_{3,m+1} - x_{3,m}) + x_{2,m} \quad (4.1.1-36)$$

que é a equação da reta que passa pelos pontos $R_m(x_{3,m}, x_{2,m})$, $\Delta(x_{3,\Delta}, x_{2,\Delta})$ e $E_{m+1}(y_{3,m+1}, y_{2,m+1})$. E como E_{m+1} é saturado, ele está sobre a binodal f'' , o que é expresso através da equação (4.1.1-16) para $j=m+1$, por:

$$y_{2,m+1} = f''(y_{3,m+1}) = A''_{k_3} (y_{3,m+1})^3 + B''_{k_3} (y_{3,m+1})^2 + C''_{k_3} (y_{3,m+1}) + D''_{k_3} \quad (4.1.1-37)$$

sendo A''_{k_3} , B''_{k_3} , C''_{k_3} e D''_{k_3} os coeficientes do polinômio cúbico que representa o intervalo k_3 no qual E_m está localizado. Combinando-se (4.1.1-36) e (4.1.1-37) para eliminar $y_{2,m}$, obtém-se:

$$A''_{k_3} (y_{3,m+1})^3 + B''_{k_3} (y_{3,m+1})^2 + \left[C''_{k_3} - \left(\frac{x_{2,m} - x_{2,\Delta}}{x_{3,m} - x_{3,\Delta}} \right) \right] (y_{3,m+1}) + \left[D''_{k_3} + \left(\frac{x_{2,m} - x_{2,\Delta}}{x_{3,m} - x_{3,\Delta}} \right) x_{3,m} - x_{2,m} \right] = 0 \quad (4.1.1-38)$$

que é uma equação do terceiro grau em $y_{3,m+1}$. Como k_3 é desconhecido, resolve-se a equação (4.1.1-38) para todos os polinômios que formam f'' , e das raízes obtidas, a única que pertencer ao domínio de um polinômio, é o valor procurado de $y_{3,m+1}$. Caso nenhuma raiz adequada seja encontrada, significa que E_{m+1} não pertence ao domínio de validade do ajuste spline.

Após calcular o $y_{3,m+1}$, o $y_{2,m+1}$ é obtido da equação (4.1.1-36). E assim, ficam conhecidas as coordenadas do ponto $E_{m+1}(y_{3,m+1}, y_{2,m+1})$.

Os pontos $E_{m+1}(y_{3,m+1}, y_{2,m+1})$ e $R_{m+1}(x_{3,m+1}, x_{2,m+1})$ representam correntes em equilíbrio, de maneira que as composições relacionadas à R_{m+1} são obtidas interpolando-se uma linha de amarração por E_{m+1} através da metodologia de

Stragevich e d'Ávila, que emprega as equações (4.1.1-13), (4.1.1-14), (4.1.1-15), (4.1.1-16) e (4.1.1-17) para $j=m+1$.

E assim, sucessivamente as composições do extrato e do refinado de cada estágio vão sendo calculadas, até que se obtenha um refinado cuja fração mássica de soluto, $x_{2,m+1}$, seja menor ou igual à $x_{2,N}$ especificada, isto é, se:

$$x_{2,m+1} = x_{2,N} \quad (4.1.1-39)$$

ou se:

$$x_{2,m+1} < x_{2,N} \quad (4.1.1-40)$$

Se a equação (4.1.1-39) é satisfeita, significa que N é inteiro e igual a $m+1$. Mas se a equação (4.1.1-40) é obedecida, é porque N é um valor fracionário entre m e $m+1$, e neste caso, ele é obtido através de interpolação linear por:

$$N = m + \frac{x_{2,N} - x_{2,m}}{x_{2,m+1} - x_{2,m}} \quad (4.1.1-41)$$

As etapas para calcular N e todas as composições desconhecidas já foram apresentadas, e agora é apresentado o equacionamento para calcular as vazões.

A partir das vazões F_1 e F_N especificadas, a vazão M é calculada diretamente da equação (4.1.1-1), por:

$$M = F_1 + F_N$$

A vazão E_1 é obtida isolando-se R_N na equação (4.1.1-1) e substituindo-se em (4.1.1-2), que fornece:

$$E_1 = M \left(\frac{x_{2,M} - x_{2,N}}{y_{2,1} - x_{2,N}} \right) \quad (4.1.1-42)$$

A vazão R_N resulta do balanço global do extrator expresso pela equação (4.1.1-1), que rearranjada torna-se:

$$R_N = F_1 + F_N - E_1 \quad (4.1.1-43)$$

E finalmente, para $m=1, \dots, N-1$, a vazão R_m é obtida isolando-se E_{m+1} em (4.1.1-10), que fica sendo:

$$E_{m+1} = R_m - R_{m-1} + E_m \quad (4.1.1-44)$$

Substituindo-se esta relação na equação (4.1.1-11) para eliminar E_{m+1} , obtém-se a seguinte expressão para calcular R_m :

$$R_m = \frac{R_{m-1}(x_{2,m-1} - y_{2,m+1}) + E_m(y_{2,m+1} - y_{2,m})}{x_{2,m} - y_{2,m+1}} \quad (4.1.1-45)$$

Para calcular R_1 a partir desta equação utiliza-se $R_{m-1}=F_1$ e $x_{2,m-1}=z_{2,1}$. Após calcular a vazão R_m , a vazão E_{m+1} é calculada de (4.1.1-44).

O algoritmo de projeto do extrator com um solvente sem refluxo desenvolvido neste tópico é representado na Figura (4.1.1-2). Na implementação computacional a precisão empregada nas equações (4.1.1-39) e (4.1.1-40) é 0,0001, pois na prática, o extrator pode ser controlado para obter produtos com especificação desta ordem.

A obtenção das equações do Método Gráfico Computacional apresentada neste tópico e no tópico (4.1.2) que segue envolve um grande número de etapas. No entanto, a programação desta metodologia é bastante simples, e como os cálculos são algébricos, a solução do projeto não está sujeita a problemas de divergência, como a solução através do Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico.

Caso os cálculos de projeto extrapolem a região dos dados experimentais de ELL, e não seja possível obter mais dados experimentais, esta metodologia de projeto não pode ser empregada, pois o *Spline* não é adequado para extrapolações.

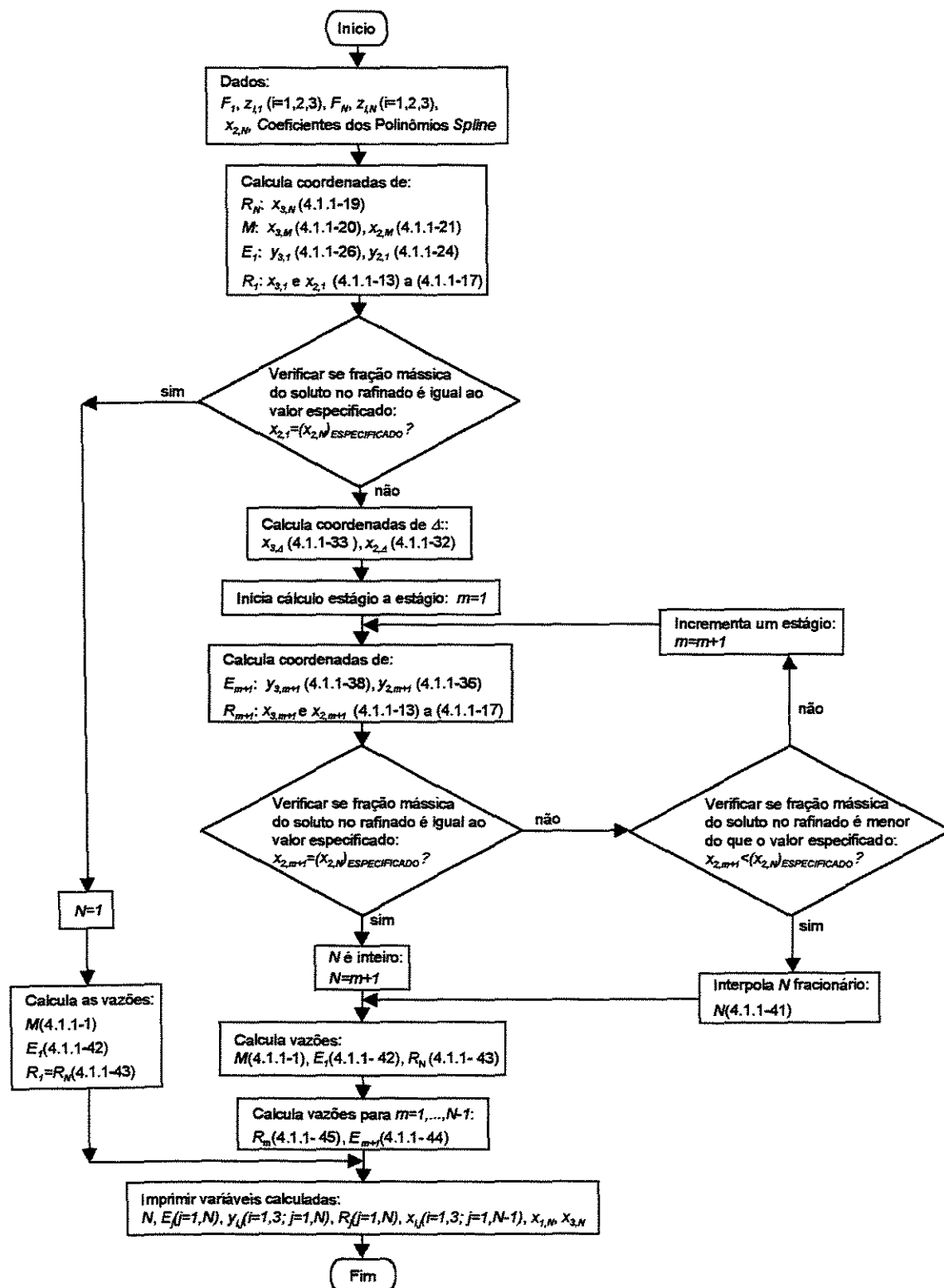


Figura 4.1.1-2: Algoritmo de projeto do extrator com um solvente sem refluxo através do Método Gráfico Computacional.

Vazão Mínima de Solvente

Como o Método Gráfico é um procedimento de cálculo estágio a estágio, da representação gráfica do projeto do extrator apresentada na Figura (4.1.1-1) fica claro que se a extensão de qualquer reta a partir do ponto operacional Δ coincidir com uma linha de amarração, serão necessários infinitos estágios para alcançar a separação especificada.

Treybal (1963) apresentou um procedimento gráfico manual para determinar a vazão mínima de solvente, $(F_N)_{min}$, a partir da qual são especificados valores maiores da vazão de solvente, F_N , que levam a N finito.

A análise da posição de Δ em relação à diferentes valores especificados de F_N é a base do procedimento para calcular $(F_N)_{min}$. Para sistemas com linhas de amarração de inclinação positiva, o ponto Δ se localiza à esquerda do diagrama, e verifica-se que quanto maior o valor da vazão de solvente, mais o ponto Δ se distancia do ponto R_N . E para sistemas com linhas de amarração de inclinação negativa, o ponto Δ se localiza à direita do diagrama, e quanto maior o valor da vazão de solvente, mais o ponto Δ se aproxima do ponto F_N .

Assim, a obtenção de $(F_N)_{min}$ é feita prolongando-se cada linha de amarração experimental designada pelo índice n , a fim de que esta intercepte a reta que passa sobre os pontos R_N e F_N no ponto operacional Δ_n . O Δ_n mais distante do ponto R_N , se do lado esquerdo do diagrama, ou o Δ_n mais próximo de F_N , se do lado direito do diagrama, é o ponto Δ_{min} , que está relacionado à $(F_N)_{min}$, e que equivale à máxima quantidade de solvente para a qual ocorre a coincidência entre uma linha de amarração e uma linha radial sobre Δ .

A adaptação deste procedimento para computador é iniciada pela etapa de cálculo da abscissa do ponto R_N , que é $x_{3,N}$, pois a ordenada $x_{2,N}$ já é conhecida da especificação. Como R_N é uma corrente saturada, o ponto $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$ está sobre a binodal f' , o que é expresso através da equação (4.1.1-15) para $j=N$, por:

$$x_{2,N} = f'(x_{3,N}) = A'_{k_4} (x_{3,N})^3 + B'_{k_4} (x_{3,N})^2 + C'_{k_4} (x_{3,N}) + D'_{k_4} \quad (4.1.1-46)$$

onde A'_{k_4} , B'_{k_4} , C'_{k_4} e D'_{k_4} são os coeficientes do polinômio cúbico que representa o subintervalo k_4 ao qual pertence o ponto R_N . Rearranjando-se esta equação tem-se:

$$A'_{k_4} (x_{3,N})^3 + B'_{k_4} (x_{3,N})^2 + C'_{k_4} (x_{3,N}) + D'_{k_4} - x_{2,N} = 0 \quad (4.1.1-47)$$

que é uma equação do terceiro grau em $x_{3,N}$. Inicialmente localiza-se o subintervalo k_4 ao qual $x_{2,N}$ pertence, e então resolve-se algebricamente a expressão (4.1.1-47). Das três raízes obtidas, o $x_{3,N}$ é a única que pertence ao subintervalo k_4 . E assim, o ponto $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$ fica conhecido.

Cada linha de amarração n que é extremo de intervalo no ajuste *spline* é definida pelos pontos $R_n(x_{3,n}, x_{2,n})$ e $E_n(y_{3,n}, y_{2,n})$, cujas coordenadas são conhecidas do ajuste dos dados experimentais. Do cruzamento entre a reta que contém a linha de amarração n com a reta que contém $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$ e $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$, obtém-se as coordenadas do ponto $\Delta_n(x_{3,\Delta n}, x_{2,\Delta n})$, que é um candidato à Δ_{min} .

A reta pelos pontos $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$, $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ e $\Delta_n(x_{3,\Delta n}, x_{2,\Delta n})$ é expressa pela equação (4.1.1-32), que é dada por:

$$x_{2,\Delta n} = \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right) (x_{3,\Delta n} - x_{3,N}) + x_{2,N} \quad (4.1.1-48)$$

Por geometria, a equação da reta pelos pontos $R_n(x_{3,n}, x_{2,n})$, $E_n(y_{3,n}, y_{2,n})$ e $\Delta_n(x_{3,\Delta n}, x_{2,\Delta n})$ é deduzida como sendo:

$$x_{2,\Delta n} = \left(\frac{x_{2,n} - y_{2,n}}{x_{3,n} - y_{3,n}} \right) (x_{3,\Delta n} - y_{3,n}) + y_{2,n} \quad (4.1.1-49)$$

Combinando-se (4.1.1-48) e (4.1.1-49) para eliminar $x_{2,\Delta n}$, obtém-se a abscissa do ponto Δ_n , que é:

$$x_{3,\Delta n} = \frac{\left(\frac{x_{2,n} - y_{2,n}}{x_{3,n} - y_{3,n}} \right) y_{3,n} - \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right) x_{3,N} + x_{2,N} - y_{2,n}}{\left(\frac{x_{2,n} - y_{2,n}}{x_{3,n} - y_{3,n}} \right) - \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right)} \quad (4.1.1-50)$$

Após calcular $x_{3,\Delta n}$, o $x_{2,\Delta n}$ é obtido da equação (4.1.1-48) ou (4.1.1-49). Para cada linha de amarração n são obtidas as coordenadas do Δ_n correspondente. O Δ_n

cujo $x_{3,\Delta n}$ é mais distante do ponto R_N , se à esquerda do diagrama, ou mais próximo do ponto F_N , se à direita do diagrama, é o Δ_{min} procurado.

O cruzamento da reta que passa por $\Delta_{min}(x_{3,\Delta min}, x_{2,\Delta min})$ e $F_1(z_{3,1}, z_{2,1})$ com f'' é o ponto $E_{1min}(y_{3,E1min}, y_{2,E1min})$, que representa o extrato que sai do primeiro estágio, para uma vazão de solvente igual a $(F_N)_{min}$. A reta pelos pontos $\Delta_{min}(x_{3,\Delta min}, x_{2,\Delta min})$, $F_1(z_{3,1}, z_{2,1})$ e $E_{1min}(y_{3,E1min}, y_{2,E1min})$ é a equação (4.1.1-29), que rearranjada fica:

$$y_{2,E1min} = \left(\frac{x_{2,\Delta min} - z_{2,1}}{x_{3,\Delta min} - z_{3,1}} \right) (y_{3,E1min} - z_{3,1}) + z_{2,1} \quad (4.1.1-51)$$

E a localização do ponto $E_{1min}(y_{3,E1min}, y_{2,E1min})$ sobre a binodal é expressa a partir da equação (4.1.1-16), por:

$$y_{2,E1min} = f''(y_{3,E1min}) = A''_{k_5} (y_{3,E1min})^3 + B''_{k_5} (y_{3,E1min})^2 + C''_{k_5} (y_{3,E1min}) + D''_{k_5} \quad (4.1.1-52)$$

sendo A''_{k_5} , B''_{k_5} , C''_{k_5} e D''_{k_5} os coeficientes da cúbica que representa o intervalo k_5 , no qual $E_{1min}(y_{3,E1min}, y_{2,E1min})$ está localizado. De (4.1.1-51) e (4.1.1-52) obtém-se:

$$A''_{k_5} (y_{3,E1min})^3 + B''_{k_5} (y_{3,E1min})^2 + \left[C''_{k_5} - \left(\frac{x_{2,\Delta min} - z_{2,1}}{x_{3,\Delta min} - z_{3,1}} \right) \right] (y_{3,E1min}) + \left[D''_{k_5} + \left(\frac{x_{2,\Delta min} - z_{2,1}}{x_{3,\Delta min} - z_{3,1}} \right) z_{3,1} - z_{2,1} \right] = 0 \quad (4.1.1-53)$$

que é uma equação do terceiro grau em $y_{3,E1min}$. Como k_5 é desconhecido, resolve-se a equação (4.1.1-53) para todos os polinômios que formam f'' , e das raízes obtidas, a única que pertencer ao domínio de um polinômio, é o valor procurado de $y_{3,E1min}$. Então, o $y_{2,E1min}$ é calculado da equação (4.1.1-51).

O ponto soma relacionado ao extrato E_{1min} é $M_{min}(x_{3,Mmin}, x_{2,Mmin})$ que resulta do cruzamento entre a reta que contém $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$ e $E_{1min}(y_{3,E1min}, y_{2,E1min})$ com a reta que passa por $F_1(z_{3,1}, z_{2,1})$ e $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$. De (4.1.1-24) tem-se a reta que contém $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$, $M_{min}(x_{3,Mmin}, x_{2,Mmin})$ e $E_{1min}(y_{3,E1min}, y_{2,E1min})$, que rearranjada fica:

$$x_{2,Mmin} = \left(\frac{y_{2,E1min} - x_{2,N}}{y_{3,E1min} - x_{3,N}} \right) (x_{3,Mmin} - x_{3,N}) + x_{2,N} \quad (4.1.1-54)$$

A outra relação entre $x_{2,Mmin}$ e $x_{3,Mmin}$ é obtida isolando-se F_N na equação (4.1.1-1) e substituindo-se em (4.1.1-2) e (4.1.1-3), que ficam:

$$F_1(z_{2,1} - z_{2,N}) = M(x_{2,M} - z_{2,N}) \quad (4.1.1-55)$$

$$F_1(z_{3,1} - z_{3,N}) = M(x_{3,M} - z_{3,N}) \quad (4.1.1-56)$$

Dividindo-se (4.1.1-55) por (4.1.1-56), obtém-se:

$$x_{2,M \min} = \left(\frac{z_{2,1} - z_{2,N}}{z_{3,1} - z_{3,N}} \right) (x_{3,M \min} - z_{3,N}) + z_{2,N} \quad (4.1.1-57)$$

que é a equação da reta que passa por $F_1(z_{3,1}, z_{2,1})$, $M_{\min}(x_{3,M \min}, x_{2,M \min})$ e $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$. E a abcissa $x_{3,M \min}$ é obtida combinando-se (4.1.1-54) e (4.1.1-57):

$$x_{3,M \min} = \frac{\left(\frac{y_{2,E1 \min} - x_{2,N}}{y_{3,E1 \min} - x_{3,N}} \right) x_{3,N} - \left(\frac{z_{2,1} - z_{2,N}}{z_{3,1} - z_{3,N}} \right) z_{3,N} + z_{2,N} - x_{2,N}}{\left(\frac{y_{2,E1 \min} - x_{2,N}}{y_{3,E1 \min} - x_{3,N}} \right) - \left(\frac{z_{2,1} - z_{2,N}}{z_{3,1} - z_{3,N}} \right)} \quad (4.1.1-58)$$

E finalmente, a vazão $(F_N)_{\min}$, resulta da substituição da expressão de M dada por (4.1.1-1) na equação (4.1.1-3):

$$(F_N)_{\min} = \frac{F_1(x_{3,M \min} - z_{3,1})}{z_{3,N} - x_{3,M \min}} \quad (4.1.1-59)$$

O algoritmo desenvolvido neste tópico para calcular $(F_N)_{\min}$ através do Método Gráfico Computacional é representado na Figura (4.1.1-3).

Assim, para diferentes valores da vazão de solvente maiores do que $(F_N)_{\min}$, o N pode ser calculado pelo Método Gráfico Computacional e a curva de F_N/F_1 vs N pode ser obtida em toda a região permissível, esquematizado na Figura (3.2-1).

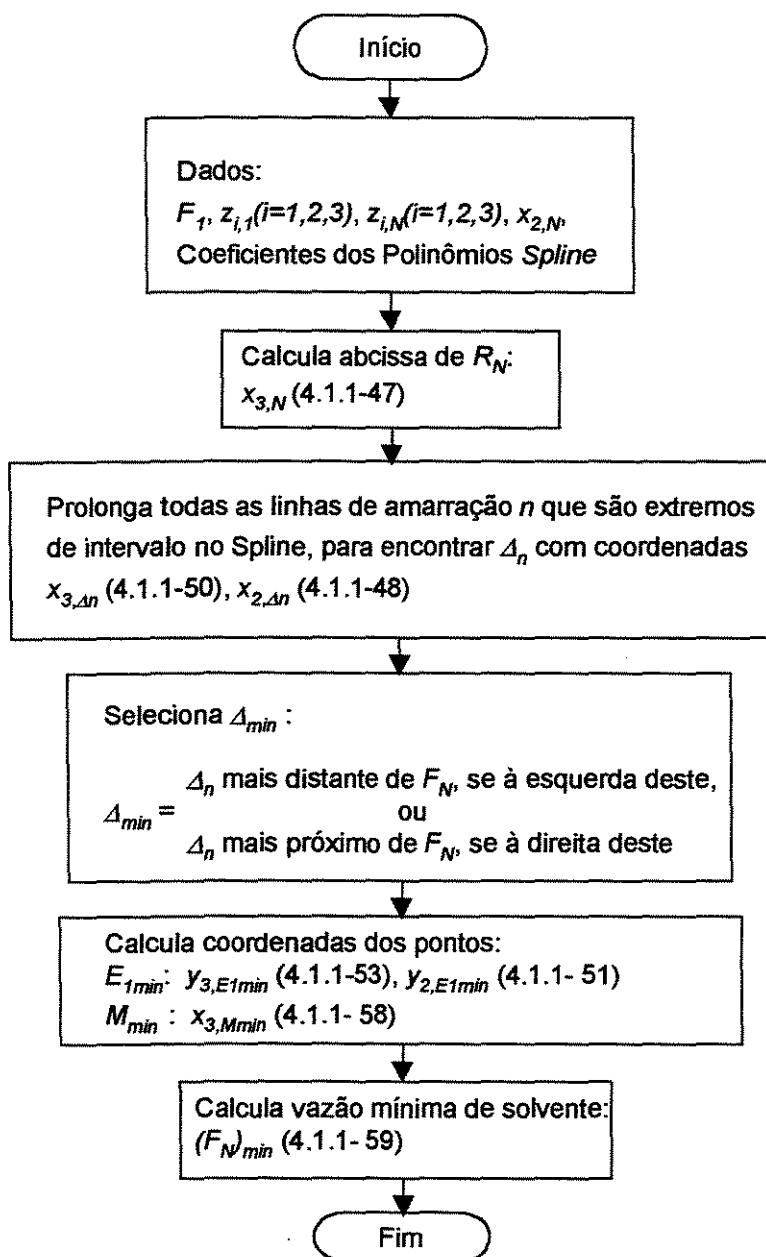


Figura 4.1.1-3: Algoritmo para calcular a vazão mínima de solvente, $(F_N)_{min}$, através do Método Gráfico Computacional.

4.1.2. Um Solvente com Refluxo

Número de Estágios, Estágio de Alimentação da Mistura e Perfis de Vazões e de Composições

As etapas de projeto do Método Gráfico que calculam o número de estágios, o estágio ótimo de alimentação da mistura e os perfis de vazões e de composições do extrator com um solvente com refluxo são ilustradas na Figura (4.1.2-1), na qual também está esquematizado o extrator.

As equações de balanço de massa do modelo geral são convenientemente rearranjadas ou combinadas a seguir, dando origem às equações (4.1.2-1) a (4.1.2-33), que descrevem o extrator ternário com um solvente com refluxo. As variáveis especificadas da Tabela 3.2-2 que são utilizadas nesta particularização do modelo geral são: $f, F_j=0$ ($j=1, \dots, f-1; j=f+1, \dots, N-1$), $z_{ij}=0$ ($i=1,2,3; j=1, \dots, f-1; j=f+1, \dots, N-1$), $REF_R=0$.

No Separador 1, o balanço global é expresso pela equação (3.1-6) que rearranjada fica:

$$E_1 = E_0 + P_E + R_0 \quad (4.1.2-1)$$

E os balanços de soluto e de solvente originam da equação (3.1-5), como sendo:

$$E_1 y_{2,1} = E_0 y_{2,0} + (P_E + R_0) x_{2,0} \quad (4.1.2-2)$$

$$E_1 y_{3,1} = E_0 y_{3,0} + (P_E + R_0) x_{3,0} \quad (4.1.2-3)$$

Da equação (3.1-7) têm-se as razões mássicas de separação dos três componentes no Separador 1, que são:

$$rec_{1,1} = \frac{y_{1,0} E_0}{y_{1,1} E_1} \quad (4.1.2-4)$$

$$rec_{2,1} = \frac{y_{2,0} E_0}{y_{2,1} E_1} \quad (4.1.2-5)$$

$$rec_{3,1} = \frac{y_{3,0} E_0}{y_{3,1} E_1} \quad (4.1.2-6)$$

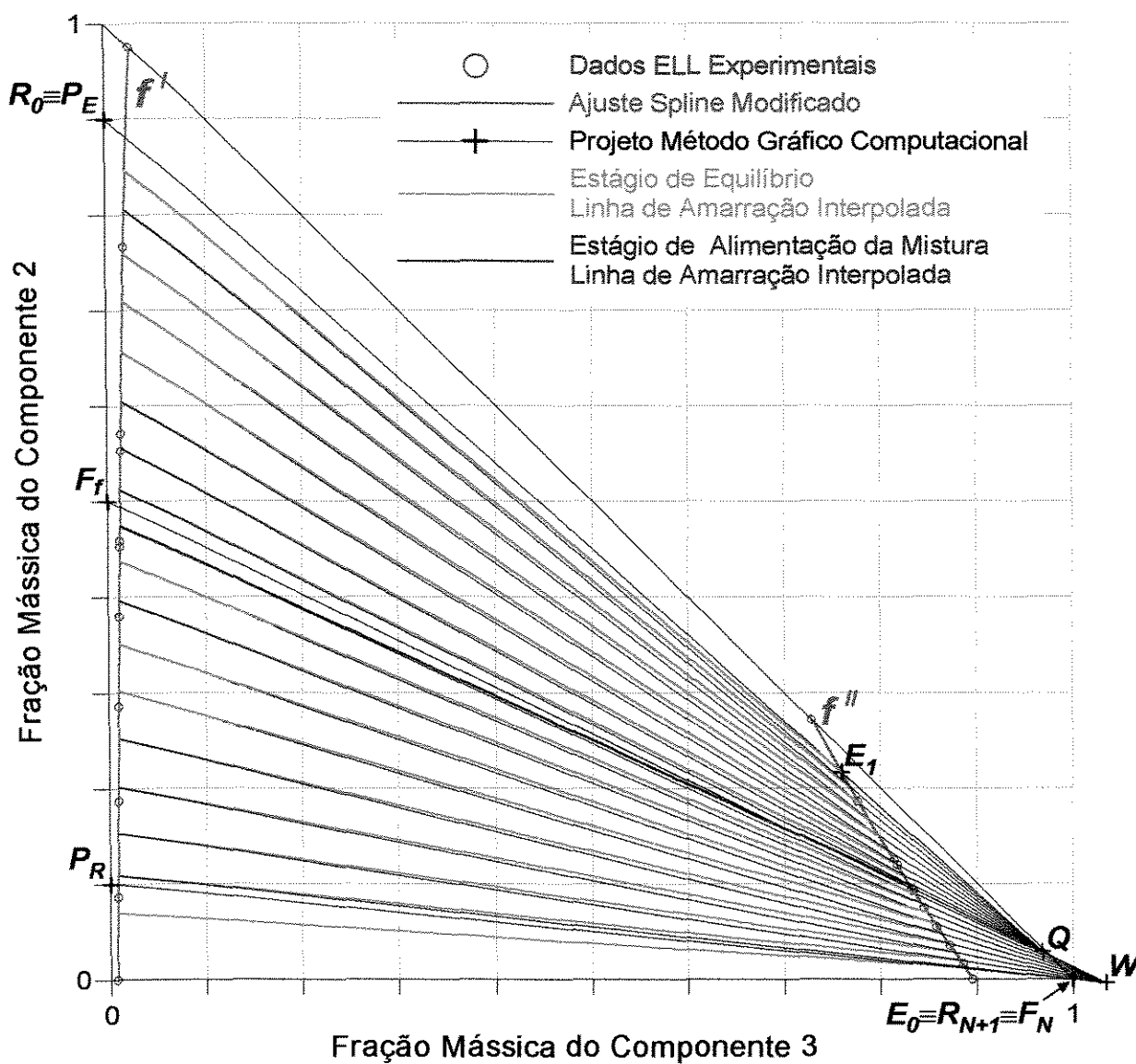
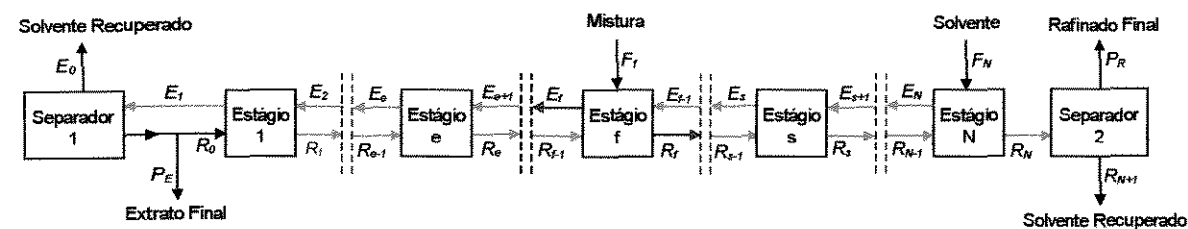


Figura 4.1.2-1: Representação das etapas do projeto do extrator com um solvente com refluxo através do Método Gráfico Computacional.

A equação (3.1-8) de somatório das frações mássicas em E_0 é reescrita para:

$$y_{1,0} + y_{2,0} + y_{3,0} = 1 \quad (4.1.2-7)$$

A definição do refluxo do extrato apresentada na equação (3.1-9) é reescrita como sendo:

$$REF_E = \frac{R_0}{P_E} \quad (4.1.2-8)$$

Entre o Separador 1 e qualquer estágio e da seção de enriquecimento ($1 \leq e \leq f-1$), o balanço global é obtido somando-se a equação (3.1-6) e a equação (3.1-2) para $j=1, \dots, e$, que resulta em:

$$E_0 + P_E = E_{e+1} - R_e = Q \quad (4.1.2-9)$$

Os balanços de soluto e de solvente são obtidos somando-se a equação (3.1-5) com a equação (3.1-1) para $j=1, \dots, e$, que fornecem:

$$E_0 y_{2,0} + P_E x_{2,0} = E_{e+1} y_{2,e+1} - R_e x_{2,e} = Q x_{2,Q} \quad (4.1.2-10)$$

$$E_0 y_{3,0} + P_E x_{3,0} = E_{e+1} y_{3,e+1} - R_e x_{3,e} = Q x_{3,Q} \quad (4.1.2-11)$$

O ponto $Q(x_{2,Q}, x_{3,Q})$ é um ponto operacional do Método Gráfico, que relaciona as composições das correntes E_{e+1} e R_e que se cruzam na seção de enriquecimento, e cuja vazão representa a diferença entre as vazões E_{e+1} e R_e .

O balanço global entre um estágio s qualquer da seção de extração ($f+1 \leq s \leq N$) e o estágio N é obtido somando-se a equação (3.1-2) para $j=s, \dots, N$, que resulta em:

$$F_N - R_N = E_s - R_{s-1} = W \quad (4.1.2-12)$$

Os balanços de soluto e de solvente são obtidos somando-se a equação (3.1-1) para $j=s, \dots, N$, que fornecem:

$$F_N z_{2,N} - R_N x_{2,N} = E_s y_{2,s} - R_{s-1} x_{2,s-1} = W x_{2,W} \quad (4.1.2-13)$$

$$F_N z_{3,N} - R_N x_{3,N} = E_s y_{3,s} - R_{s-1} x_{3,s-1} = W x_{3,W} \quad (4.1.2-14)$$

O ponto $W(x_{2,W}, x_{3,W})$ é outro ponto operacional do Método Gráfico que relaciona as composições das correntes E_s e R_{s-1} que se cruzam na seção de extração, e cuja vazão representa a diferença entre as vazões E_s e R_{s-1} .

O balanço global no estágio de alimentação da mistura, designado por f , vem da equação (3.1-2):

$$E_f - R_{f-1} = E_{f+1} - R_f + F_f \quad (4.1.2-15)$$

E os balanços de soluto e de solvente vêm de (3.1-1):

$$E_f y_{2,f} - R_{f-1} x_{2,f-1} = E_{f+1} y_{2,f+1} - R_f x_{2,f} + F_f z_{2,f} \quad (4.1.2-16)$$

$$E_f y_{3,f} - R_{f-1} x_{3,f-1} = E_{f+1} y_{3,f+1} - R_f x_{3,f} + F_f z_{3,f} \quad (4.1.2-17)$$

Combinando-se as equações (4.1.2-9), (4.1.2-12) e (4.1.2-15), obtém-se a relação entre a vazão de alimentação da mistura, F_f , e as vazões dos pontos operacionais, Q e W , que é dada por:

$$Q = W + F_f \quad (4.1.2-18)$$

As relações entre as composições do soluto em $Q(x_{2,Q}, x_{3,Q})$, $W(x_{2,W}, x_{3,W})$ e $F_f(z_{3,f}, z_{2,f})$ são obtidas combinando-se as equações (4.1.2-10), (4.1.2-13) e (4.1.2-16):

$$Q x_{2,Q} = W x_{2,W} + F_f z_{2,f} \quad (4.1.2-19)$$

E para o solvente combinando-se (4.1.2-11), (4.1.2-14) e (4.1.2-17), tem-se:

$$Q x_{3,Q} = W x_{3,W} + F_f z_{3,f} \quad (4.1.2-20)$$

As equações (4.1.2-18) a (4.1.2-20) são as ligações entre as vazões e composições das duas seções do extrator.

Para $j=1, \dots, N$, da equação (3.1-4) tem-se o somatório das frações mássicas em E_j reescrito por:

$$y_{1,j} + y_{2,j} + y_{3,j} = 1 \quad (4.1.2-21)$$

O somatório das frações mássicas em R_j é obtido somando-se a equação (3.1-1) para $i=1,2,3$, e combinado-se esta soma com a equação (3.1-2), que fornece:

$$x_{1,j} + x_{2,j} + x_{3,j} = 1 \quad (4.1.2-22)$$

No Separador 2, o balanço global é expresso pela equação (3.1-10) que rearranjada fica:

$$R_N = R_{N+1} + P_R \quad (4.1.2-23)$$

E os balanços de soluto e de solvente originam da equação (3.1-9):

$$R_N x_{2,N} = R_{N+1} x_{2,N+1} + P_R y_{2,N+1} \quad (4.1.2-24)$$

$$R_N x_{3,N} = R_{N+1} x_{3,N+1} + P_R y_{3,N+1} \quad (4.1.2-25)$$

Da equação (3.1-12) têm-se as razões mássicas de separação dos três componentes no Separador 2, que são:

$$rec_{1,2} = \frac{x_{1,N+1} R_{N+1}}{x_{1,N} R_N} \quad (4.1.2-26)$$

$$rec_{2,2} = \frac{x_{2,N+1} R_{N+1}}{x_{2,N} R_N} \quad (4.1.2-27)$$

$$rec_{3,2} = \frac{x_{3,N+1} R_{N+1}}{x_{3,N} R_N} \quad (4.1.2-28)$$

A equação (3.1-13) de somatório das frações mássicas em R_{N+1} é reescrita para:

$$x_{1,N+1} + x_{2,N+1} + x_{3,N+1} = 1 \quad (4.1.2-29)$$

A definição do refluxo do refinado apresentada na equação (3.1-14) é rearranjada para:

$$REF_E = \frac{R_0}{P_E} \quad (4.1.2-30)$$

Um balanço global do processo de extração (Separador 1+Extrator+ Separador 2) é obtido somando-se a equação (3.1-6), a equação (3.1-2) para $j=1,...,N$, e a equação (3.1-11), que resulta em :

$$F_f + F_N = E_0 + P_E + R_{N+1} + P_R \quad (4.1.2-31)$$

Os balanços de soluto e de solvente correspondentes são obtidos somando-se a equação (3.1-5), a equação (3.1-1) para $j=1,...,N$, e a equação (3.1-10), que fornecem:

$$F_f z_{2,f} + F_N z_{2,N} = E_0 y_{2,0} + P_E x_{2,0} + R_{N+1} x_{2,N+1} + P_R y_{2,N+1} \quad (4.1.2-32)$$

$$F_f z_{3,f} + F_N z_{3,N} = E_0 y_{3,0} + P_E x_{3,0} + R_{N+1} x_{3,N+1} + P_R y_{3,N+1} \quad (4.1.2-33)$$

Como no caso do extrator sem refluxo, as linhas de amarração experimentais são interpoladas através da metodologia de Stragevich e d'Ávila (1994). As retas em verde e em rosa da Figura (4.1.2-1) representam as linhas de amarração interpoladas através desta técnica.

Assim, para cada estágio $j=1, \dots, N$ as três equações de equilíbrio líquido-líquido do modelo geral, expressas pela equação (3.1-3) para $i=1,2,3$, são substituídas pelas três funções *Spline* que seguem:

$$x_{2,j} = f'(x_{3,j}) = A'_k(x_{3,j})^3 + B'_k(x_{3,j})^2 + C'_k(x_{3,j}) + D'_k \quad (4.1.2-34)$$

$$y_{2,j} = f''(y_{3,j}) = A''_k(y_{3,j})^3 + B''_k(y_{3,j})^2 + C''_k(y_{3,j}) + D''_k \quad (4.1.2-35)$$

$$x_{2,j}^* = f^*(y_{3,j}) = A^*_k(y_{3,j})^3 + B^*_k(y_{3,j})^2 + C^*_k(y_{3,j}) + D^*_k \quad (4.1.2-36)$$

sendo que a definição das grandezas presentes nestas equações é a mesma apresentada no tópico (4.1.1).

As equações (4.1.2-1) a (4.1.2-36) formam o modelo matemático do extrator ternário com um solvente com refluxo do extrato. A seguir, estas equações são combinadas com as outras variáveis especificadas para compor as etapas do Método Gráfico Computacional. As variáveis especificadas empregadas nesta parte do equacionamento são: F_f , $z_{i,f}$ ($i=1,2,3$), $z_{1,N}=z_{2,N}=0$, $z_{3,N}=1$ (solvente puro), $x_{2,0}$, $y_{2,N+1}$, REF_E , $rec_{1,1}=rec_{2,1}=0$ (diluyente e soluto não são recuperados no Separador 1), $rec_{3,1}=1$ (solvente totalmente recuperado no Separador 1), $rec_{1,2}=rec_{2,2}=0$ (diluyente e soluto não são recuperados no Separador 2), $rec_{3,2}=1$ (solvente totalmente recuperado no Separador 2). Cabe lembrar que a temperatura do extrator é a condição na qual os dados de equilíbrio líquido-líquido são medidos.

Em primeiro lugar é demonstrado como obter todas as composições e a configuração do extrator (Equações (4.1.2-37) a (4.1.2-91)), que são as etapas representadas na Figura (4.1.2-1). Depois são determinadas as expressões para calcular as vazões (Equações (4.1.2-92) a (4.1.2-105)).

As coordenadas dos pontos $F_f(z_{3,f}, z_{2,f})$ e $F_N(z_{3,N}=1, z_{2,N}=0)$, que representam a mistura alimentada e o solvente alimentado, são conhecidas da especificação de variáveis.

No Separador 1 especificou-se $rec_{1,1}=rec_{2,1}=0$, que de acordo com as equações (4.1.2-4) e (4.1.2-5), se verificam somente se :

$$y_{1,0} = 0 \quad (4.1.2-37)$$

$$y_{2,0} = 0 \quad (4.1.2-38)$$

Combinado-se (4.1.2-37) e (4.1.2-38) com (4.1.2-7), tem-se:

$$y_{3,0} = 1 \quad (4.1.2-39)$$

que caracteriza a corrente E_0 como sendo formada por solvente puro. Portanto, de (4.1.2-38) e (4.1.2-39) ficam conhecidas as coordenadas do ponto $E_0(y_{3,0}=1, y_{2,0}=0)$, que na Figura (4.1.2-1) é coincidente com o ponto $F_N(z_{3,N}=1, z_{2,N}=0)$.

Também se especificou $rec_{3,1}=1$ que, substituído na equação (4.1.2-6), fornece:

$$y_{3,0}E_0 = y_{3,1}E_1 \quad (4.1.2-40)$$

Combinando-se esta relação com a equação (4.1.2-3), tem-se:

$$E_1 y_{3,1} = E_1 y_{3,1} + (P_E + R_0)x_{3,0} \Rightarrow (P_E + R_0)x_{3,0} = 0 \quad (4.1.2-41)$$

E como certamente $(P_E + R_0) \neq 0$, pois as vazões de produto extrato e do refluxo não são nulas, obtém-se:

$$x_{3,0} = 0 \quad (4.1.2-42)$$

que caracteriza o produto extrato P_E e o refluxo R_0 livres de solvente. E assim, as coordenadas de $R_0 \equiv P_E(x_{3,0}=0, (x_{2,0})_{\text{ESPECIFICADO}})$ são conhecidas.

No Separador 2 especificou-se $rec_{1,2}=rec_{2,2}=0$, que de acordo com as equações (4.1.2-26) e (4.1.2-27), se verificam somente se :

$$x_{1,N+1} = 0 \quad (4.1.2-43)$$

$$x_{2,N+1} = 0 \quad (4.1.2-44)$$

Combinado-se (4.1.2-43) e (4.1.2-44) com (4.1.2-29), tem-se:

$$x_{3,N+1} = 1 \quad (4.1.2-45)$$

que caracteriza a corrente R_{N+1} como sendo formada por solvente puro. Portanto, de (4.1.2-44) e (4.1.2-45) ficam conhecidas as coordenadas do ponto $R_{N+1}(x_{3,N+1}=1, x_{2,N+1}=0)$, que na Figura (4.1.2-1) também coincide com o ponto $F_N(z_{3,N}=1, z_{2,N}=0)$.

Também se especificou $rec_{3,2}=1$, que substituído na equação (4.1.2-28) fornece:

$$x_{3,N+1}R_{N+1} = x_{3,N}R_N \quad (4.1.2-46)$$

Combinando-se esta relação com a equação (4.1.2-25), tem-se:

$$R_N x_{3,N} = R_N x_{3,N} + P_R y_{3,N+1} \Rightarrow P_R y_{3,N+1} = 0 \quad (4.1.2-47)$$

E como certamente $P_R \neq 0$, pois a vazão de produto refinado não é nula, obtém-se:

$$y_{3,N+1} = 0 \quad (4.1.2-48)$$

que caracteriza o produto refinado P_R livre de solvente. E assim, as coordenadas de $P_R(y_{3,N+1}=0, (y_{2,N+1})_{\text{ESPECIFICADO}})$ são conhecidas.

As coordenadas do refinado final saturado $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$ são obtidas a partir dos pontos conhecidos $R_{N+1}(x_{3,N+1}=1, x_{2,N+1}=0)$ e $P_R(y_{3,N+1}=0, (y_{2,N+1})_{\text{ESPECIFICADO}})$, isolando-se P_R na equação (4.1.2-23) e substituindo-se nas equações (4.1.2-24) e (4.1.2-25), que ficam sendo:

$$R_N(x_{2,N} - y_{2,N+1}) = R_{N+1}(x_{2,N+1} - y_{2,N+1}) \quad (4.1.2-49)$$

$$R_N(x_{3,N} - y_{3,N+1}) = R_{N+1}(x_{3,N+1} - y_{3,N+1}) \quad (4.1.2-50)$$

Dividindo-se (4.1.2-49) por (4.1.2-50) obtém-se a primeira relação entre $x_{2,N}$ e $x_{3,N}$, dada por:

$$x_{2,N} = \left(\frac{x_{2,N+1} - y_{2,N+1}}{x_{3,N+1} - y_{3,N+1}} \right) (x_{3,N} - y_{3,N+1}) + y_{2,N+1} \quad (4.1.2-51)$$

que é a equação da reta que passa pelos pontos $R_{N+1}(x_{3,N+1}=1, x_{2,N+1}=0)$, $P_R(y_{3,N+1}=0, (y_{2,N+1})_{\text{ESPECIFICADO}})$ e $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$. A outra relação entre $x_{2,N}$ e $x_{3,N}$ vem da equação (4.1.2-34), pois como a corrente R_N é saturada, o ponto $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$ está sobre a binodal f' . Assim, para $j=N$ tem-se:

$$x_{2,N} = f'(x_{3,N}) = A'_{k_6} (x_{3,N})^3 + B'_{k_6} (x_{3,N})^2 + C'_{k_6} (x_{3,N}) + D'_{k_6} \quad (4.1.2-52)$$

sendo A'_{k_6} , B'_{k_6} , C'_{k_6} e D'_{k_6} os coeficientes do polinômio cúbico que representa o subintervalo k_6 , ao qual pertence o ponto R_N . Combinando-se (4.1.2-51) com (4.1.2-52) para eliminar $x_{2,N}$, resulta em:

$$A'_{k_6} (x_{3,N})^3 + B'_{k_6} (x_{3,N})^2 + \left[C'_{k_6} - \left(\frac{x_{2,N+1} - y_{2,N+1}}{x_{3,N+1} - y_{3,N+1}} \right) \right] (x_{3,N}) + \left[D'_{k_6} + \left(\frac{x_{2,N+1} - y_{2,N+1}}{x_{3,N+1} - y_{3,N+1}} \right) y_{3,N+1} - y_{2,N+1} \right] = 0 \quad (4.1.2-53)$$

que é uma equação do terceiro grau em $x_{3,N}$. Como k_6 ainda é desconhecido, resolve-se a equação (4.1.2-53) algebricamente para todos os polinômios que formam f' e, das raízes encontradas, apenas uma pertence ao domínio de um polinômio, e este é o valor procurado de $x_{3,N}$. Se não for encontrada nenhuma raiz pertencente ao intervalo de validade de um polinômio, significa que R_N não está no domínio de validade do ajuste spline.

Após calcular o $x_{3,N}$, o $x_{2,N}$ é calculado com a equação (4.1.2-51), e ficam assim conhecidas as coordenadas do ponto $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$.

O ponto $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$ está relacionado aos pontos conhecidos $R_0 \equiv P_E(x_{3,0}, x_{2,0})$ e $E_0(y_{3,0}, y_{2,0})$ através das equações (4.1.2-1), (4.1.2-2) e (4.1.2-3). Isolando-se E_0 na equação (4.1.2-1) e substituindo-o em (4.1.2-2) e (4.1.2-3), tem-se:

$$E_1(y_{2,1} - y_{2,0}) = (R_0 + P_E)(x_{2,0} - y_{2,0}) \quad (4.1.2-54)$$

$$E_1(y_{3,1} - y_{3,0}) = (R_0 + P_E)(x_{3,0} - y_{3,0}) \quad (4.1.2-55)$$

Dividindo-se (4.1.2-54) por (4.1.2-55) obtém-se a primeira relação entre $y_{2,1}$ e $y_{3,1}$, dada por:

$$y_{2,1} = \left(\frac{x_{2,0} - y_{2,0}}{x_{3,0} - y_{3,0}} \right) (y_{3,1} - y_{3,0}) + y_{2,0} \quad (4.1.2-56)$$

que é a equação da reta que passa pelos pontos $R_0 \equiv P_E(x_{3,0}, x_{2,0})$, $E_0(y_{3,0}, y_{2,0})$ e $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$. E como E_1 é saturado, ele está sobre a binodal f'' , o que é expresso através da equação (4.1.2-35) para $j=1$, que fornece:

$$y_{2,1} = f''(y_{3,1}) = A''_{k_7} (y_{3,1})^3 + B''_{k_7} (y_{3,1})^2 + C''_{k_7} (y_{3,1}) + D''_{k_7} \quad (4.1.2-57)$$

sendo A''_{k_7} , B''_{k_7} , C''_{k_7} e D''_{k_7} os coeficientes do polinômio cúbico que representa o subintervalo k_7 , ao qual pertence o ponto E_1 . Combinando-se (4.1.2-56) com (4.1.2-57) para eliminar $y_{2,1}$, tem-se:

$$A''_{k_7} (y_{3,1})^3 + B''_{k_7} (y_{3,1})^2 + \left[C''_{k_7} - \left(\frac{x_{2,0} - y_{2,0}}{x_{3,0} - y_{3,0}} \right) \right] (y_{3,1}) + \left[D''_{k_7} + \left(\frac{x_{2,0} - y_{2,0}}{x_{3,0} - y_{3,0}} \right) y_{3,0} - y_{2,0} \right] = 0 \quad (4.1.2-58)$$

que é uma equação do terceiro grau em $y_{3,1}$. Como k_7 ainda é desconhecido, resolve-se a equação (4.1.2-58) algebricamente para todos os polinômios que formam f'' , e das raízes encontradas, apenas uma pertence ao domínio de um polinômio, e este é o valor procurado de $y_{3,1}$. Se não for encontrada nenhuma raiz pertencente ao intervalo de validade de um polinômio, significa que E_1 não está no domínio de validade do ajuste spline.

Após calcular o $y_{3,1}$, o $y_{2,1}$ é calculado com a equação (4.1.2-56), e assim ficam conhecidas as coordenadas do ponto $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$.

Os pontos $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$ e $R_1(x_{3,1}, x_{2,1})$ representam correntes em equilíbrio, e assim as composições relacionadas à R_1 , são obtidas interpolando-se uma linha de amarração por E_1 de acordo com a metodologia de Stragevich e d'Ávila, cujos cálculos empregam as equações (4.1.2-21), (4.1.2-22), (4.1.2-34), (4.1.2-35) e (4.1.2-36) para $j=1$.

O ponto $R_1(x_{3,1}, x_{2,1})$ é usado na obtenção do ponto $E_2(y_{3,2}, y_{2,2})$, porém o relacionamento entre suas coordenadas é feito através do ponto operacional $Q(x_{3,Q}, x_{2,Q})$ que ainda é desconhecido. Assim, a seguir é demonstrado como obter as coordenadas de Q e depois como obter as coordenadas de todos os extratos $E_{e+1}(y_{3,e+1}, y_{2,e+1})$ da seção de enriquecimento ($1 \leq e \leq f-1$), partindo de $R_e(x_{3,e}, x_{2,e})$ e $Q(x_{3,Q}, x_{2,Q})$.

As coordenadas do ponto $Q(x_{3,Q}, x_{2,Q})$ são calculadas a partir dos pontos conhecidos $R_0 \equiv PR_0(x_{3,0}, x_{2,0})$, $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$ e $E_0(y_{3,0}, y_{2,0})$. Substitui-se a vazão E_1 , expressa pela equação (4.1.2-1), na equação (4.1.2-3), resultando em:

$$E_0 = (P_E + R_0) \left(\frac{x_{3,0} - y_{3,1}}{y_{3,1} - y_{3,0}} \right) \quad (4.1.2-59)$$

E na equação (4.1.2-11) substitui-se a vazão Q , expressa pela equação (4.1.2-9), obtendo-se:

$$E_0 = P_E \left(\frac{x_{3,Q} - x_{3,0}}{y_{3,0} - x_{3,Q}} \right) \quad (4.1.2-60)$$

Combinando-se as equações (4.1.2-59) e (4.1.2-60) a fim de eliminar E_0 , tem-se a abscissa de Q , dada por:

$$x_{3,Q} = \frac{\frac{R_0}{P_E} y_{3,0} (x_{3,0} - y_{3,1}) + y_{3,1} (x_{3,0} - y_{3,0})}{\frac{R_0}{P_E} (x_{3,0} - y_{3,1}) + (x_{3,0} - y_{3,0})} \quad (4.1.2-61)$$

onde R_0/P_E é a razão de refluxo definida na equação (4.1.2-8), REF_E , e que é uma variável especificada. Portanto, $x_{3,0}$ deve ser calculada através de:

$$x_{3,Q} = \frac{REF_E y_{3,0} (x_{3,0} - y_{3,1}) + y_{3,1} (x_{3,0} - y_{3,0})}{REF_E (x_{3,0} - y_{3,1}) + (x_{3,0} - y_{3,0})} \quad (4.1.2-62)$$

A ordenada do ponto $Q(x_{3,Q}, x_{2,Q})$ é calculada isolando-se a vazão E_0 em (4.1.2-9) e substituindo-se em (4.1.2-10) e (4.1.2-11), que fornecem:

$$Q(x_{2,Q} - y_{2,0}) = P_E(x_{2,0} - y_{2,0}) \quad (4.1.2-63)$$

$$Q(x_{3,Q} - y_{3,0}) = P_E(x_{3,0} - y_{3,0}) \quad (4.1.2-64)$$

Dividindo-se (4.1.2-63) por (4.1.2-64) obtém-se a seguinte expressão para calcular $x_{2,Q}$:

$$x_{2,Q} = \left(\frac{x_{2,0} - y_{2,0}}{x_{3,0} - y_{3,0}} \right) (x_{3,Q} - y_{3,0}) + y_{2,0} \quad (4.1.2-65)$$

que é a equação da reta que passa por $R_0 \equiv P_E(x_{3,0}, x_{2,0})$, $E_0(y_{3,0}, y_{2,0})$ e $Q(x_{3,Q}, x_{2,Q})$.

O ponto $E_{e+1}(y_{3,e+1}, y_{2,e+1})$ está relacionado aos pontos $R_e(x_{3,e}, x_{2,e})$ e $Q(x_{3,Q}, x_{2,Q})$ através das equações (4.1.2-9), (4.1.2-10) e (4.1.2-11). Isolando-se R_e na equação (4.1.2-9) e substituindo-se em (4.1.2-10) e (4.1.2-11), tem-se:

$$E_{e+1}(y_{2,e+1} - x_{2,e}) = Q(x_{2,Q} - x_{2,e}) \quad (4.1.2-66)$$

$$E_{e+1}(y_{3,e+1} - x_{3,e}) = Q(x_{3,Q} - x_{3,e}) \quad (4.1.2-67)$$

Dividindo-se (4.1.2-66) por (4.1.2-67) obtém-se a primeira relação entre $y_{2,e+1}$ e $y_{3,e+1}$, dada por:

$$y_{2,e+1} = \left(\frac{x_{2,Q} - x_{2,e}}{x_{3,Q} - x_{3,e}} \right) (y_{3,e+1} - x_{3,e}) + x_{2,e} \quad (4.1.2-68)$$

que é a equação da reta que passa pelos pontos $R_e(x_{3,e}, x_{2,e})$, $Q(x_{3,Q}, x_{2,Q})$ e $E_{e+1}(y_{3,e+1}, y_{2,e+1})$. E como E_{e+1} é saturado, ele está sobre a binodal f'' , o que é expresso através da equação (4.1.2-35) para $j=e+1$, que fornece:

$$y_{2,e+1} = f''(y_{3,e+1}) = A''_{kg} (y_{3,e+1})^3 + B''_{kg} (y_{3,e+1})^2 + C''_{kg} (y_{3,e+1}) + D''_{kg} \quad (4.1.2-69)$$

sendo A''_{k_g} , B''_{k_g} , C''_{k_g} e D''_{k_g} os coeficientes do polinômio cúbico que representa o subintervalo k_g , ao qual pertence o ponto E_{e+1} . Combinando-se (4.1.2-68) com (4.1.2-69) para eliminar $y_{2,e+1}$, tem-se:

$$A''_{k_g} (y_{3,e+1})^3 + B''_{k_g} (y_{3,e+1})^2 + \left[C''_{k_g} - \left(\frac{X_{2,Q} - X_{2,e}}{X_{3,Q} - X_{3,e}} \right) \right] (y_{3,e+1}) + \left[D''_{k_g} + \left(\frac{X_{2,Q} - X_{2,e}}{X_{3,Q} - X_{3,e}} \right) X_{3,e} - X_{2,e} \right] = 0 \quad (4.1.2-70)$$

que é uma equação do terceiro grau em $y_{3,e+1}$. Como k_g ainda é desconhecido, resolve-se a equação (4.1.2-70) algebricamente para todos os polinômios que formam f'' , e das raízes encontradas, apenas uma pertence ao domínio de um polinômio, e este é o valor procurado de $y_{3,e+1}$. Se não for encontrada nenhuma raiz pertencente ao intervalo de validade de um polinômio, significa que E_{e+1} não está no domínio de validade do ajuste spline.

Após calcular o $y_{3,e+1}$, o $y_{2,e+1}$ é calculado com a equação (4.1.2-68), e assim ficam conhecidas as coordenadas do ponto $E_{e+1}(y_{3,e+1}, y_{2,e+1})$.

Os pontos $E_{e+1}(y_{3,e+1}, y_{2,e+1})$ e $R_{e+1}(x_{3,e+1}, x_{2,e+1})$ representam correntes em equilíbrio, de maneira que as composições relacionadas à R_{e+1} são obtidas interpolando-se uma linha de amarração por E_{e+1} , através da metodologia de Stragevich e d'Ávila, que emprega as equações (4.1.2-21), (4.1.2-22), (4.1.2-34), (4.1.2-35) e (4.1.2-36) para $j=e+1$.

E assim, as composições do extrato e do refinado de estágios sucessivos vão sendo calculadas na seção de enriquecimento, até que se obtenha um refinado cuja concentração de soluto livre de solvente, $(x_{2,e+1})_{LS}$, seja igual ou menor do que a concentração de soluto livre de solvente na mistura alimentada, $(z_{2,f})_{LS}$, isto é:

$$(x_{2,e+1})_{LS} \leq (z_{2,f})_{LS} \quad (4.1.2-71)$$

O primeiro estágio $e+1$ para o qual isto ocorre é o estágio ótimo de alimentação da mistura, f . A mistura alimentada geralmente não contém solvente, e neste caso o valor especificado de $z_{2,f}$ já está livre de solvente. O valor de $(x_{2,e+1})_{LS}$ é obtido a partir das composições conhecidas do ponto $R_{e+1}(x_{3,e+1}, x_{2,e+1})$ como demonstrado a seguir.

Da definição de fração mássica livre de solvente, tem-se:

$$(x_{2,e+1})_{LS} = \frac{m_{2,e+1}}{m_{1,e+1} + m_{2,e+1}} \quad (4.1.2-72)$$

sendo $m_{1,e+1}$ e $m_{2,e+1}$ as massas de diluente e de soluto presentes na corrente R_{e+1} . Dividindo-se o numerador e o denominador de (4.1.2-72) pela massa total da corrente R_{e+1} tem-se:

$$(x_{2,e+1})_{LS} = \frac{\frac{m_{2,e+1}}{m_{1,e+1} + m_{2,e+1} + m_{3,e+1}}}{\frac{m_{1,e+1}}{m_{1,e+1} + m_{2,e+1} + m_{3,e+1}} + \frac{m_{2,e+1}}{m_{1,e+1} + m_{2,e+1} + m_{3,e+1}}} \quad (4.1.2-73)$$

sendo $m_{3,e+1}$ a massa de solvente presente na corrente R_{e+1} .

As razões do numerador e do denominador da equação (4.1.2-73) são as frações mássicas do soluto, $x_{2,e+1}$, e do diluente, $x_{1,e+1}$, e portanto, esta equação pode ser reescrita para:

$$(x_{2,e+1})_{LS} = \frac{x_{2,e+1}}{x_{1,e+1} + x_{2,e+1}} \quad (4.1.2-74)$$

Mas da equação (4.1.2-22) tem-se:

$$x_{1,e+1} = 1 - x_{2,e+1} - x_{3,e+1} \quad (4.1.2-75)$$

E então, das equações (4.1.2-74) e (4.1.2-75) obtém-se a seguinte expressão para calcular $(x_{2,e+1})_{LS}$ a partir das coordenadas conhecidas do ponto R_{e+1} :

$$(x_{2,e+1})_{LS} = \frac{x_{2,e+1}}{1 - x_{3,e+1}} \quad (4.1.2-76)$$

Localizado o estágio f de alimentação da mistura, o ponto $R_f(x_{3,f}, x_{2,f})$ é usado na obtenção do ponto $E_{f+1}(y_{3,f+1}, y_{2,f+1})$, porém o relacionamento entre suas coordenadas é feito através do ponto operacional $W(x_{3,w}, x_{2,w})$ que ainda é desconhecido. Assim, a seguir é demonstrado como obter as coordenadas de $W(x_{3,w}, x_{2,w})$ e depois como obter as coordenadas de todos os extratos $E_s(y_{3,s}, y_{2,s})$ na seção de extração ($f+1 \leq s \leq N$), partindo de $R_{s-1}(x_{3,s-1}, x_{2,s-1})$ e $W(x_{3,w}, x_{2,w})$.

O ponto $W(x_{3,w}, x_{2,w})$ é calculado a partir dos pontos conhecidos $F_f(z_{3,f}, z_{2,f})$, $Q(x_{3,q}, x_{2,q})$, $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ e $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$. A primeira relação entre $x_{2,w}$ e $x_{3,w}$ é

obtida isolando-se F_f na equação (4.1.2-18) e substituindo-se em (4.1.2-19) e (4.1.2-20), que resulta em:

$$Q(x_{2,Q} - z_{2,f}) = W(x_{2,W} - z_{2,f}) \quad (4.1.2-77)$$

$$Q(x_{3,Q} - z_{3,f}) = W(x_{3,W} - z_{3,f}) \quad (4.1.2-78)$$

Dividindo-se (4.1.2-77) por (4.1.2-78) obtém-se:

$$x_{2,W} = \left(\frac{x_{2,Q} - z_{2,f}}{x_{3,Q} - z_{3,f}} \right) (x_{3,W} - z_{3,f}) + z_{2,f} \quad (4.1.2-79)$$

que é a equação da reta que passa pelos pontos $F_f(z_{3,f}, z_{2,f})$, $Q(x_{3,Q}, x_{2,Q})$ e $W(x_{3,W}, x_{2,W})$.

A outra relação entre $x_{2,W}$ e $x_{3,W}$ é obtida isolando-se R_N na equação (4.1.2-12) e substituindo-se em (4.1.2-13) e (4.1.2-14), que fornece:

$$F_N(z_{2,N} - x_{2,N}) = W(x_{2,W} - x_{2,N}) \quad (4.1.2-80)$$

$$F_N(z_{3,N} - x_{3,N}) = W(x_{3,W} - x_{3,N}) \quad (4.1.2-81)$$

Dividindo-se (4.1.2-80) por (4.1.2-81) obtém-se:

$$x_{2,W} = \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right) (x_{3,W} - x_{3,N}) + x_{2,N} \quad (4.1.2-82)$$

que é a equação da reta que passa pelos pontos $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$, $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$ e $W(x_{3,W}, x_{2,W})$.

Combinando-se as equações (4.1.2-79) e (4.1.2-82) para eliminar $x_{2,W}$, obtém-se a abcissa de W , dada por:

$$x_{3,W} = \frac{\left(\frac{x_{2,Q} - z_{2,f}}{x_{3,Q} - z_{3,f}} \right) z_{3,f} - \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right) x_{3,N} + x_{2,N} - z_{2,f}}{\left(\frac{x_{2,Q} - z_{2,f}}{x_{3,Q} - z_{3,f}} \right) - \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right)} \quad (4.1.2-83)$$

Após calcular o $x_{3,W}$, o $x_{2,W}$ é calculado com a equação (4.1.2-79) ou (4.1.2-82), e ficam assim conhecidas as coordenadas do ponto $W(x_{3,W}, x_{2,W})$.

O ponto $E_s(y_{3,s}, y_{2,s})$ está relacionado aos pontos $R_{s-1}(x_{3,s-1}, x_{2,s-1})$ e $W(x_{3,W}, x_{2,W})$ através das equações (4.1.2-12), (4.1.2-13) e (4.1.2-14). Isolando-se R_{s-1} na equação (4.1.2-12) e substituindo-o em (4.1.2-13) e (4.1.2-14), tem-se:

$$E_s(y_{2,s} - x_{2,s-1}) = W(x_{2,W} - x_{2,s-1}) \quad (4.1.2-84)$$

$$E_s(y_{3,s} - x_{3,s-1}) = W(x_{3,W} - x_{3,s-1}) \quad (4.1.2-85)$$

Dividindo-se (4.1.2-84) por (4.1.2-85) obtém-se a primeira relação entre $y_{2,e+1}$ e $y_{3,e+1}$, dada por:

$$y_{2,s} = \left(\frac{x_{2,W} - x_{2,s-1}}{x_{3,W} - x_{3,s-1}} \right) (y_{3,s} - x_{3,s-1}) + x_{2,s-1} \quad (4.1.2-86)$$

que é a equação da reta que passa pelos pontos $R_{s-1}(x_{3,s-1}, x_{2,s-1})$, $W(x_{3,W}, x_{2,W})$ e $E_s(y_{3,s}, y_{2,s})$. E como $E_s(y_{3,s}, y_{2,s})$ é saturado, ele está sobre a binodal f'' , o que é expresso através da equação (4.1.2-35) para $j=s$, que fornece:

$$y_{2,s} = f''(y_{3,s}) = A''_{k_g}(y_{3,s})^3 + B''_{k_g}(y_{3,s})^2 + C''_{k_g}(y_{3,s}) + D''_{k_g} \quad (4.1.2-87)$$

sendo A''_{k_g} , B''_{k_g} , C''_{k_g} e D''_{k_g} os coeficientes do polinômio cúbico que representa o subintervalo k_g , ao qual pertence o ponto E_s . Combinando-se (4.1.2-86) com (4.1.2-87) para eliminar $y_{2,s}$, tem-se:

$$A''_{k_g}(y_{3,s})^3 + B''_{k_g}(y_{3,s})^2 + \left[C''_{k_g} - \left(\frac{x_{2,W} - x_{2,s-1}}{x_{3,W} - x_{3,s-1}} \right) \right] (y_{3,s}) + \left[D''_{k_g} + \left(\frac{x_{2,W} - x_{2,s-1}}{x_{3,W} - x_{3,s-1}} \right) x_{3,s-1} - x_{2,s-1} \right] = 0 \quad (4.1.2-88)$$

que é uma equação do terceiro grau em $y_{3,s}$. Como k_g ainda é desconhecido, resolve-se a equação (4.1.2-88) algebricamente para todos os polinômios que formam f'' , e das raízes encontradas, apenas uma pertence ao domínio de um polinômio, e este é o valor procurado de $y_{3,s}$. Se não for encontrada nenhuma raiz pertencente ao intervalo de validade de um polinômio, significa que E_s não está no domínio de validade do ajuste spline.

Após calcular o $y_{3,s}$, o $y_{2,s}$ é calculado com a equação (4.1.2-86), e assim ficam conhecidas as coordenadas do ponto $E_s(y_{3,s}, y_{2,s})$.

Os pontos $E_s(y_{3,s}, y_{2,s})$ e $R_s(x_{3,s}, x_{2,s})$ representam correntes em equilíbrio, de maneira que as composições relacionadas à R_s são obtidas interpolando-se uma linha de amarração por E_s , através da metodologia de Stragevich e d'Ávila, que emprega as equações (4.1.2-21), (4.1.2-22), (4.1.2-34), (4.1.2-35) e (4.1.2-36) para $j=s$.

E assim, as composições do extrato e do refinado de estágios sucessivos vão sendo calculadas na seção de extração, até que se obtenha o refinado final saturado com a composição desejada, isto é, se:

$$X_{2,s} = X_{2,N} \quad (4.1.2-89)$$

ou se:

$$X_{2,s} < X_{2,N} \quad (4.1.2-90)$$

Se a equação (4.1.2-89) é satisfeita, significa que N é inteiro e igual a s . Mas se a equação (4.1.2-90) é obedecida, é porque N é um valor fracionário entre s e $s-1$, e neste caso, ele é obtido através de interpolação linear, por:

$$N = s - 1 + \frac{X_{2,N} - X_{2,s-1}}{X_{2,s} - X_{2,s-1}} \quad (4.1.2-91)$$

Demonstradas as equações para determinar a configuração do extrator (N e f) e todas as composições desconhecidas, procede-se ao cálculo das vazões.

Inicialmente são determinadas as expressões para calcular as vazões do produto extrato P_E e do produto refinado P_R .

Das equações (4.1.2-32) e (4.1.2-33), e considerando-se que já se conhecem $(Z_{3,f})_{\text{ESPECIFICADO}}=0$, $(Z_{2,N})_{\text{ESPECIFICADO}}=0$, $(Z_{3,N})_{\text{ESPECIFICADO}}=1$, $y_{2,0}=0$ (4.1.2-38), $y_{3,0}=1$ (4.1.2-39), $x_{3,0}=0$ (4.1.2-42), $x_{2,N+1}=0$ (4.1.2-44), $x_{3,N+1}=1$ (4.1.2-45) e $y_{3,N+1}=0$ (4.1.2-48), obtém-se:

$$F_f Z_{2,f} = P_E X_{2,0} + P_R Y_{2,N+1} \quad (4.1.2-92)$$

$$F_N = E_0 + R_{N+1} \quad (4.1.2-93)$$

Substituindo-se F_N expresso pela equação (4.1.2-93) na equação (4.1.2-31), tem-se:

$$P_R = F_f - P_E \quad (4.1.2-94)$$

E substituindo-se P_R expresso pela equação (4.1.2-94) na equação (4.1.2-92), obtém-se a seguinte expressão para calcular P_E :

$$P_E = F_f \frac{Z_{2,f} - Y_{2,N+1}}{X_{2,0} - Y_{2,N+1}} \quad (4.1.2-95)$$

Após calcular P_E , a vazão P_R é calculada através da equação (4.1.2-94).

A partir de P_E calculada e da razão de refluxo especificada REF_E , a vazão R_0 é obtida da equação (4.1.2-8) como sendo:

$$R_0 = P_E \text{ } REF_E \quad (4.1.2-96)$$

De (4.1.2-38) tem-se $y_{2,0}=0$, que substituído na equação (4.1.2-2) fornece a seguinte expressão para calcular E_1 :

$$E_1 = \frac{(P_E + R_0)x_{2,0}}{y_{2,1}} \quad (4.1.2-97)$$

A vazão E_0 é então calculada da equação (4.1.2-1) que é reescrita por:

$$E_0 = E_1 - P_E - R_0 \quad (4.1.2-98)$$

De (4.1.2-44) tem-se $x_{2,N+1}=0$, que substituído na equação (4.1.2-24) fornece a seguinte expressão para calcular R_N :

$$R_N = \frac{P_R y_{2,N+1}}{x_{2,N}} \quad (4.1.2-99)$$

A vazão R_{N+1} é calculada da equação (4.1.2-23) que é rearranjada para:

$$R_{N+1} = R_N - P_R \quad (4.1.2-100)$$

E agora, como as vazões E_0 e R_{N+1} já são conhecidas, a vazão de solvente, F_N , pode ser calculada através da equação (4.1.2-93).

A vazão associada a Q é obtida diretamente da equação (4.1.2-9), dada por:

$$Q = E_0 + P_E$$

E a vazão relacionada a W é calculada da equação (4.1.2-18), reescrita para:

$$W = Q - F_T \quad (4.1.2-101)$$

Para os estágios $j=e$ entre 1 e $f-1$, as vazões E_{e+1} e R_e estão relacionadas à Q através da equação (4.1.2-9), que rearranjada fica:

$$E_{e+1} = Q + R_e \quad (4.1.2-102)$$

Substituindo-se esta relação na equação (4.1.2-10) para eliminar E_{e+1} , obtém-se a seguinte expressão para calcular R_e :

$$R_e = Q \frac{x_{2,Q} - y_{2,e+1}}{y_{2,e+1} - x_{2,e}} \quad (4.1.2-103)$$

Após calcular R_e , a vazão E_{e+1} é calculada através da equação (4.1.2-102).

Para os estágios $j=s$ entre $f+1$ e N , as vazões E_s e R_{s-1} estão relacionadas com W através da equação (4.1.2-12), que rearranjada fica:

$$E_s = W + R_{s-1} \quad (4.1.2-104)$$

Substituindo-se esta relação na equação (4.1.2-13) para eliminar E_s , obtém-se a seguinte expressão para calcular R_{s-1} :

$$R_{s-1} = W \frac{X_{2,W} - Y_{2,s}}{Y_{2,s} - X_{2,s-1}} \quad (4.1.2-105)$$

Após calcular R_{s-1} , a vazão E_s é calculada através da equação (4.1.2-104).

O algoritmo de projeto do extrator com um solvente com refluxo desenvolvido neste tópico é representado na Figura (4.1.2-2). Na implementação computacional a precisão empregada nas equações (4.1.2-71), (4.1.2-89) e (4.1.2-90) é $0,0001$, pois na prática, o extrator pode ser controlado para obter produtos com especificação desta ordem.

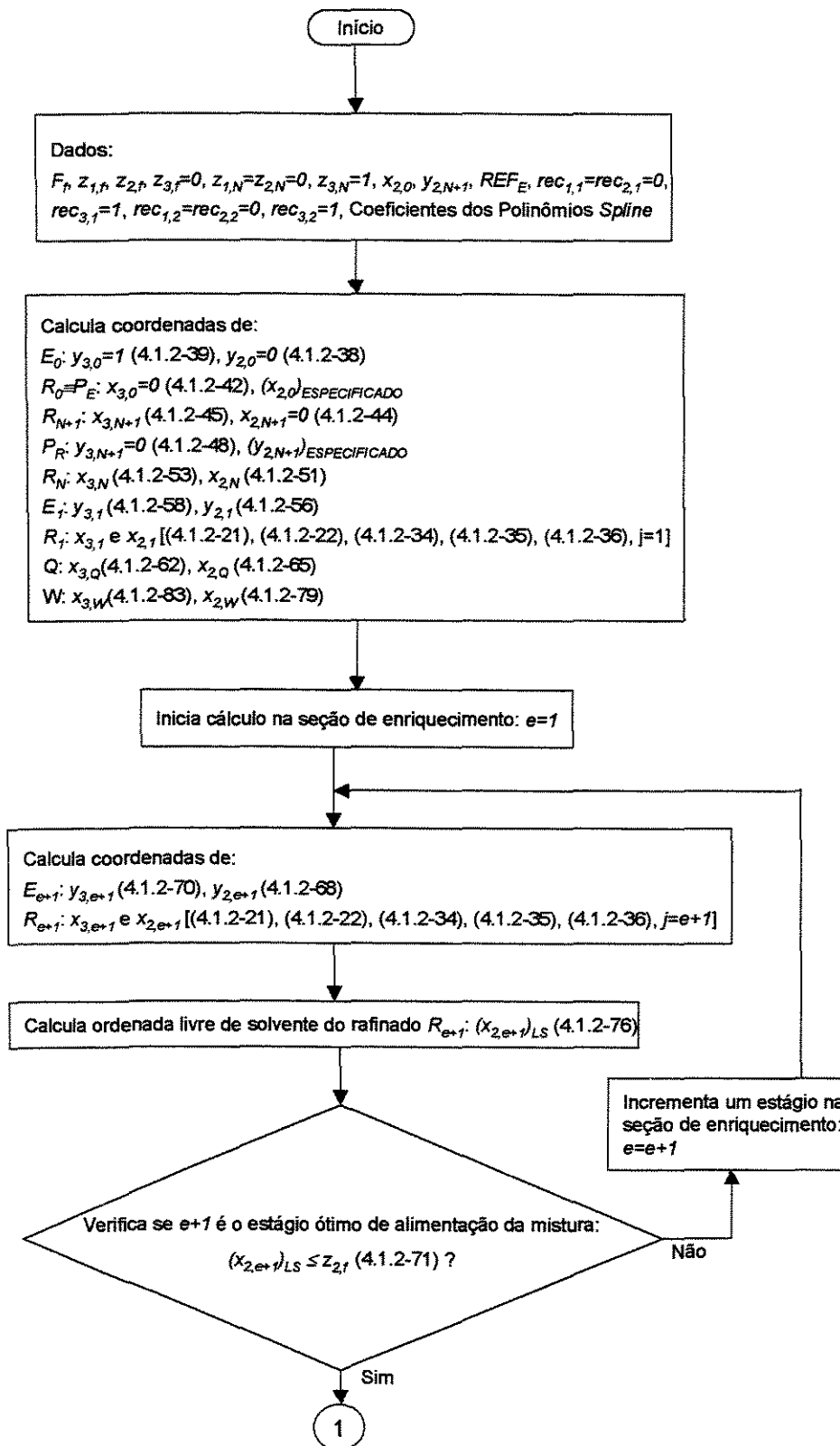


Figura 4.1.2-2: Algoritmo de projeto do extrator com um solvente com refluxo através do Método Gráfico Computacional. [Continua na próxima página]

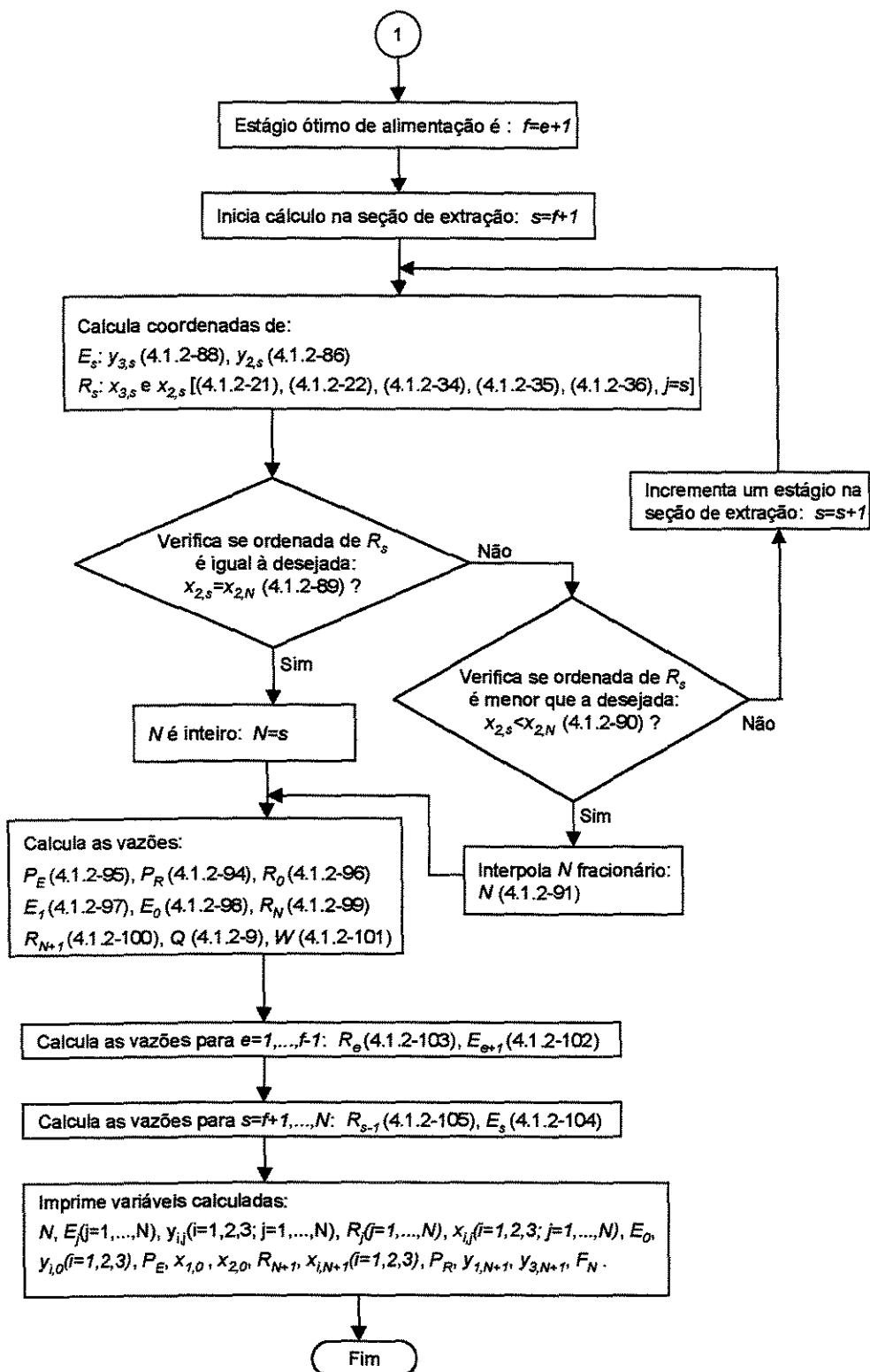


Figura 4.1.2-2 [Continuação].

Razão de Refluxo Mínima

Da representação gráfica do projeto do extrator com refluxo através do Método Gráfico apresentada na Figura (4.1.2-1) verifica-se que se a extensão de qualquer reta a partir dos pontos operacionais Q (seção de enriquecimento) ou W (seção de extração) coincidir com uma linha de amarração, serão necessários infinitos estágios para alcançar a separação especificada.

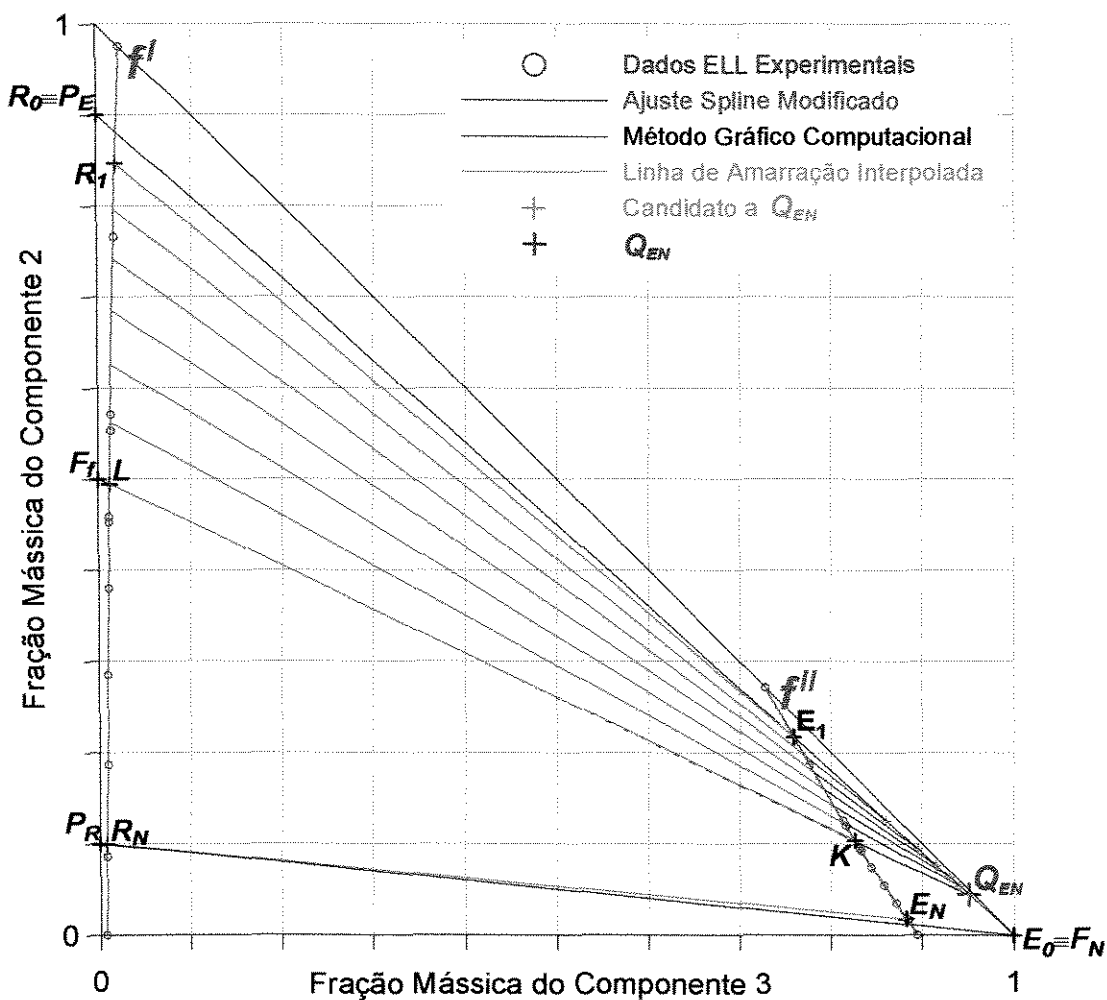
Treybal (1963) apresentou um procedimento gráfico manual para determinar a razão de refluxo mínima, $(REF_E)_{min}$, baseado na análise da localização de Q e W , que se aproximam do ponto F_N à medida que REF_E aumenta.

O procedimento manual para calcular $(REF_E)_{min}$, é representado nas Figuras (4.1.2-3.a) e (4.1.2-3.b), e se inicia com a determinação da linha de amarração $L-K$ que quando estendida passa sobre o ponto F_T . Considera-se que entre as linhas de amarração R_1-E_1 e $L-K$ está a seção de enriquecimento do extrator, e entre as linhas de amarração $L-K$ e R_N-E_N está a seção de extração. O ponto Q sempre se localiza sobre a reta que passa pelos pontos $R_0=PR_0$ e $E_0=F_N$ e o ponto W sempre se situa na reta que passa pelos pontos R_N e F_N . A localização exata de Q e W depende do valor da razão de refluxo, REF_E . Verifica-se que à medida que REF_E aumenta, os pontos Q e W se aproximam do ponto F_N .

Assim, várias linhas de amarração da seção de enriquecimento são prolongadas para que cada uma delas cruze com a reta definida pelos pontos $R_0=PR_0$ e $E_0=F_N$, como esquematizado na Figura (4.1.2-3.a). O ponto de cruzamento mais próximo de F_N é o ponto operacional chamado de Q_{EN} , ao qual está associada a razão de refluxo máxima para a qual ocorre a coincidência entre uma linha de amarração da seção de enriquecimento e uma linha radial a partir de Q .

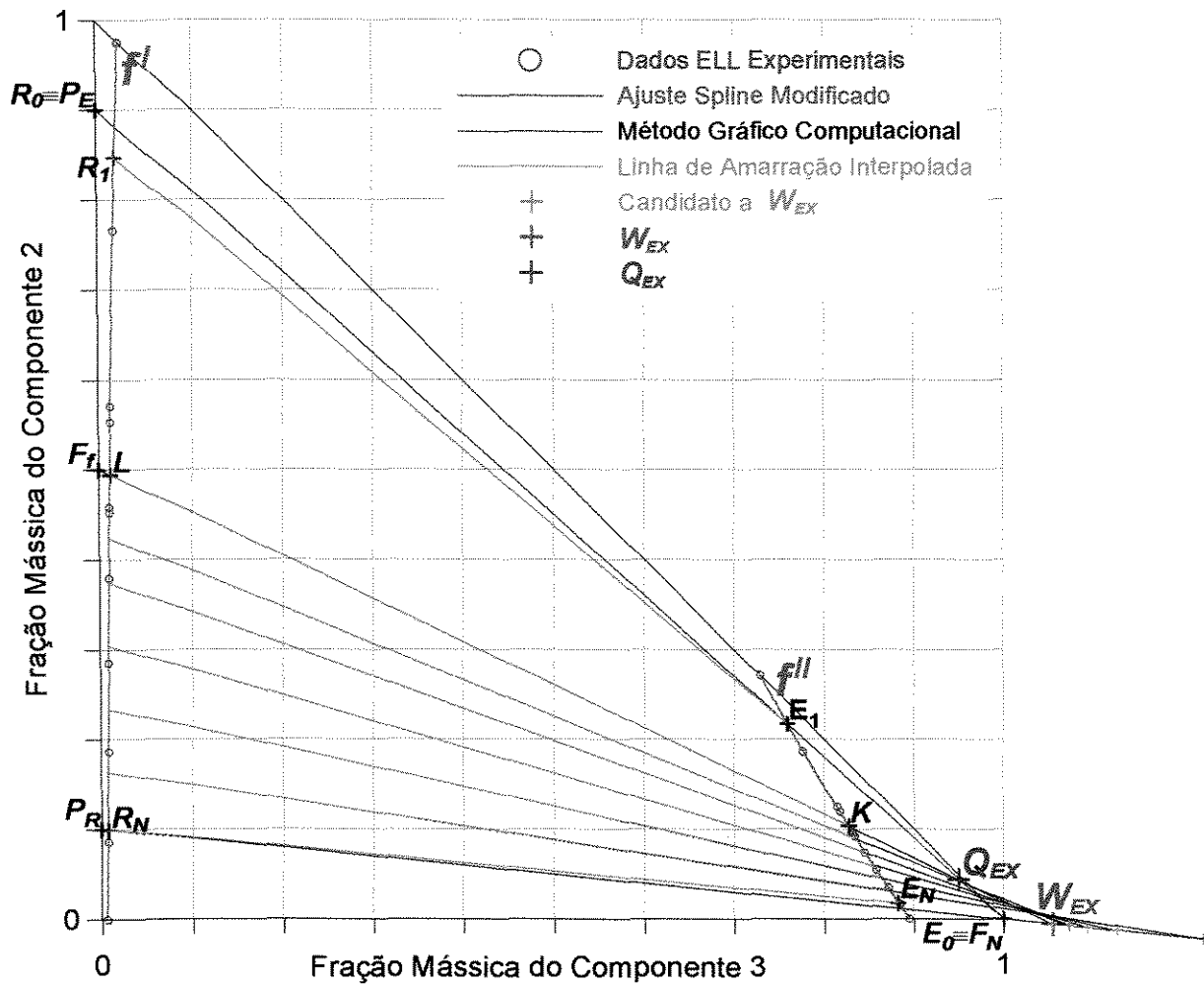
Na seção de extração prolongam-se várias linhas de amarração, para que cada uma delas cruze com a reta definida pelos pontos R_N e F_N , como representado na Figura (4.1.2-3.b). O ponto de cruzamento mais próximo de F_N é o ponto operacional chamado de W_{EX} , ao qual está associada a razão de refluxo

máxima para a qual ocorre a coincidência entre uma linha de amarração da seção de extração e uma linha radial a partir de W . Mas como os pontos F_f , Q e W devem ser colineares (4.1.2-79), ao ponto W_{EX} está associado um ponto operacional da seção de enriquecimento, chamado de Q_{EX} , cujas coordenadas são obtidas através do cruzamento da reta sobre F_f e W_{EX} com a reta definida por R_0 e F_N .



(a) Seção de Enriquecimento

Figura 4.1.2-3: Representação das etapas do cálculo da razão de refluxo mínima, $(REF_E)_{min}$, através do Método Gráfico Computacional. [Continua na próxima página]



(b) Seção de Extração

Figura 4.1.2-3 [Continuação].

Dos pontos Q_{EN} e Q_{EX} , o mais próximo de F_N é chamado de Q_{min} e está relacionado à razão de refluxo mínima, $(REF_E)_{min}$, que é a máxima razão de refluxo para a qual ocorre uma coincidência entre uma linha de amarração e uma linha operacional. Especificando-se a razão de refluxo num valor maior do que a razão mínima, o ponto operacional Q obtido será mais próximo de F_N do que Q_{min} e o número de estágio será finito.

Freqüentemente, a razão de refluxo mínima é estabelecida simultaneamente nas duas seções do extrator pela linha de amarração $L-K$. O caso representado na Figura (4.1.2-3) é um exemplo desta situação. Mas pode ocorrer do refluxo mínimo estar associado à outra linha de amarração estendida, e

é por esta razão que nesta metodologia são prolongadas várias linhas de amarração da seção de extração e da seção de enriquecimento.

A adaptação deste procedimento para computador é apresentada a seguir, e emprega o ajuste dos dados experimentais através do Método *Spline* Modificado, além de várias equações demonstradas no desenvolvimento do algoritmo de projeto do extrator com refluxo, e algumas equações da geometria.

As variáveis especificadas são: $F_f, z_{1,f}, z_{2,f}, z_{3,f}, z_{1,N}=z_{2,N}=0, z_{3,N}=1, x_{2,0}, y_{2,N+1}, rec_{1,1}=rec_{2,1}=0, rec_{3,1}=1, rec_{1,2}=rec_{2,2}=0, rec_{3,2}=1$. E desta especificação são conhecidas ou são calculadas as coordenadas dos seguintes pontos:

$$F_f: (z_{3,f})_{\text{ESPECIFICADO}}, (z_{2,f})_{\text{ESPECIFICADO}},$$

$$F_N: (z_{3,N}=1)_{\text{ESPECIFICADO}}, (z_{2,N}=0)_{\text{ESPECIFICADO}},$$

$$E_0: y_{3,0}=1 \text{ (4.1.2-39)}, y_{2,0} \text{ (4.1.2-38)},$$

$$R_0=P_E: x_{3,0}=0 \text{ (4.1.2-42)}, (x_{2,0})_{\text{ESPECIFICADO}},$$

$$P_R: y_{3,N+1}=0 \text{ (4.1.2-48)}, (y_{2,N+1})_{\text{ESPECIFICADO}},$$

$$E_1: y_{3,1} \text{ (4.1.2-58)}, y_{2,1} \text{ (4.1.2-56)},$$

$$R_1: x_{3,1} \text{ e } x_{2,1} [(4.1.2-21), (4.1.2-22), (4.1.2-34), (4.1.2-35), (4.1.2-36), j=1],$$

$$R_N: x_{3,N} \text{ (4.1.2-53)}, x_{2,N} \text{ (4.1.2-51)}.$$

$$E_N: y_{3,1} \text{ e } y_{2,1} [(4.1.2-21), (4.1.2-22), (4.1.2-34), (4.1.2-35), (4.1.2-36), j=N].$$

Então, as coordenadas de $L(x_{3,L}, x_{2,L})$ e $K(y_{3,K}, y_{2,K})$ são obtidas interpolando-se sucessivas linhas de amarração a partir de R_N-E_N , com uma distância bem pequena entre elas. Cada linha de amarração interpolada tem coordenadas $LE(x_{3,LE}, x_{2,LE})$ e $KE(y_{3,KE}, y_{2,KE})$ e é uma candidata à $L-K$. Determina-se a reta que contém cada linha de amarração $LE-KE$ interpolada, e verifica-se qual das retas contém o ponto $F_f(z_{3,f}, z_{2,f})$. Para iniciar esta etapa do cálculo deve-se observar que o ponto $K(y_{3,K}, y_{2,K})$ representa uma corrente saturada sobre f'' e que sua abscissa deve estar entre as abscissa dos pontos conhecidos $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$ e $E_N(y_{3,N}, y_{2,N})$. Assim, a primeira estimativa da abscissa de $K(y_{3,K}, y_{2,K})$ é obtida subtraindo-se um pequeno decremento D_1 da abscissa de $E_N(y_{3,N}, y_{2,N})$ através de:

$$y_{3,KE} = y_{3,N} - D_1 \quad (4.1.2-106)$$

onde D_1 é calculado como segue, dividindo-se o intervalo entre $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$ e $E_N(y_{3,N}, y_{2,N})$ em NP_1 partes iguais:

$$D_1 = \frac{y_{3,N} - y_{3,1}}{NP_1} \quad (4.1.2-107)$$

Para o valor estimado de $y_{3,KE}$, interpola-se uma linha de amarração para obter todas as coordenadas de $LE(x_{3,LE}, x_{2,LE})$ e $KE(y_{3,KE}, y_{2,KE})$.

Por geometria, a equação da reta que passa sobre $LE(x_{3,LE}, x_{2,LE})$ e $KE(y_{3,KE}, y_{2,KE})$ é dada por:

$$z_2 = \left(\frac{y_{2,KE} - x_{2,LE}}{y_{3,KE} - x_{3,LE}} \right) (z_3 - x_{3,LE}) + x_{2,LE} \quad (4.1.2-108)$$

sendo z_3 e z_2 a abcissa e a ordenada de qualquer ponto pertencente a esta reta.

Portanto, o ponto $F_f(z_{3,f}, z_{2,f})$ está contido na reta (4.1.2-108) somente se:

$$z_{2,f} - \left(\frac{y_{2,KE} - x_{2,LE}}{y_{3,KE} - x_{3,LE}} \right) (z_{3,f} - x_{3,LE}) - x_{2,LE} = 0 \quad (4.1.2-109)$$

Se a equação (4.1.2-109) não é satisfeita para a linha de amarração interpolada, decrementa-se $y_{3,KE}$ de D_1 para obter uma nova estimativa para esta abcissa, e interpola-se uma nova linha de amarração com coordenadas $LE(x_{3,LE}, x_{2,LE})$ e $KE(y_{3,KE}, y_{2,KE})$. Repete-se este procedimento até que a equação (4.1.2-109) seja obedecida, e neste caso tem-se:

$$L(x_{3,L}, x_{2,L}) \equiv LE(x_{3,LE}, x_{2,LE}) \quad (4.1.2-110)$$

$$K(y_{3,K}, y_{2,K}) \equiv KE(y_{3,KE}, y_{2,KE}) \quad (4.1.2-111)$$

Nos cálculos deste trabalho empregou-se $NP_1=1000$ na equação (4.1.2-107) e uma precisão de 0,001 em (4.1.2-109).

As etapas de obtenção da linha de amarração $L-K$ não são representadas na Figura (4.1.2-3), pois o esquema ficaria muito confuso.

Conhecido o ponto $K(y_{3,K}, y_{2,K})$, prolongam-se cinco linhas de amarração da seção de enriquecimento, mais a linha de amarração $L-K$, a fim de que as seis retas cruzem com a reta que passa por $R_0(x_{3,0}, x_{2,0}) \equiv P_E$ e $E_0(y_{3,0}, y_{2,0}) \equiv F_N$. Dos seis pontos de cruzamento designados por $Q_h(x_{3Q,h}, x_{2Q,h})$, sendo $h=1, \dots, 6$, o mais próximo de $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ é o ponto $Q_{EN}(x_{3,QEN}, x_{2,QEN})$ procurado. Para os exemplos estudados verificamos que o uso de cinco linhas de amarração intermediárias

(igualmente espaçadas) representa adequadamente o comportamento das linhas de amarração da seção de enriquecimento.

A abcissa do ponto $Q_{h=1}(x_{3Q,h=1}, x_{2Q,h=1})$ vem do cruzamento da reta sobre $L(x_{3,L}, x_{2,L})$ e $K(y_{3,K}, y_{2,K})$ com a reta sobre $R_0(x_{3,0}, x_{2,0})$ e $E_0(y_{3,0}, y_{2,0})$.

Por geometria, a equação da reta sobre $L(x_{3,L}, x_{2,L})$, $K(y_{3,K}, y_{2,K})$ e $Q_{h=1}(x_{3Q,h=1}, x_{2Q,h=1})$ é deduzida como sendo:

$$x_{2Q,h=1} = \left(\frac{y_{2,K} - x_{2,L}}{y_{3,K} - x_{3,L}} \right) (x_{3Q,h=1} - x_{3,L}) + x_{2,L} \quad (4.1.2-112)$$

E da equação (4.1.2-65), a equação da reta por $R_0(x_{3,0}, x_{2,0})$, $E_0(y_{3,0}, y_{2,0})$ e $Q_h(x_{3Q,h}, x_{2Q,h})$, é dada por:

$$x_{2Q,h} = \left(\frac{x_{2,0} - y_{2,0}}{x_{3,0} - y_{3,0}} \right) (x_{3Q,h} - y_{3,0}) + y_{2,0} \quad , \text{ para } h=1, \dots, 6 \quad (4.1.2-113)$$

Do cruzamento entre as retas (4.1.2-112) e (4.1.2-113) para $h=1$, obtém-se as coordenadas de $Q_{h=1}(x_{3Q,h=1}, x_{2Q,h=1})$, sendo sua abcissa calculada através de:

$$x_{3Q,h=1} = \frac{\left(\frac{y_{2,K} - x_{2,L}}{y_{3,K} - x_{3,L}} \right) x_{3,L} - x_{2,L} - \left(\frac{x_{2,0} - y_{2,0}}{x_{3,0} - y_{3,0}} \right) y_{3,0} + y_{2,0}}{\left(\frac{y_{2,K} - x_{2,L}}{y_{3,K} - x_{3,L}} \right) - \left(\frac{x_{2,0} - y_{2,0}}{x_{3,0} - y_{3,0}} \right)} \quad (4.1.2-114)$$

Após calcular $x_{3Q,h=1}$, a ordenada $x_{2Q,h=1}$ é calculada através da equação (4.1.2-112).

Cada linha de amarração da seção de enriquecimento é definida pelo refinado $R_h(x_{3,h}, x_{2,h})$ e pelo extrato $E_h(y_{3,h}, y_{2,h})$, sendo que $h=2, \dots, 6$. A abcissa de cada ponto $E_h(y_{3,h}, y_{2,h})$ é obtida dividindo-se o intervalo entre $E_1(y_{3,1}, y_{2,1})$ e $K(y_{3,K}, y_{2,K})$ em seis partes iguais, sendo cada uma delas do tamanho do decremento D_2 , dado por:

$$D_2 = \frac{y_{3,K} - y_{3,1}}{6} \quad (4.1.2-115)$$

Subtraindo-se D_2 sucessivamente da abcissa de $K(y_{3,K}, y_{2,K})$, obtém-se valores igualmente espaçados de $y_{3,h}$, que são calculados através de.

$$y_{3,h} = y_{3,K} - D_2(h-1) \quad , \text{ para } h=2, \dots, 6 \quad (4.1.2-116)$$

Interpola-se uma linha de amarração para cada abcissa $y_{3,h}$ e assim ficam conhecidas as coordenadas dos pontos $R_h(x_{3,h}, x_{2,h})$ e $E_h(y_{3,h}, y_{2,h})$, para $h=2, \dots, 6$.

Por geometria, a equação da reta por $R_h(x_{3,h}, x_{2,h})$, $E_h(y_{3,h}, y_{2,h})$ e $Q_h(x_{3Q,h}, x_{2Q,h})$ é deduzida por:

$$x_{2Q,h} = \left(\frac{y_{2,h} - x_{2,h}}{y_{3,h} - x_{3,h}} \right) (x_{3Q,h} - x_{3,h}) + x_{2,h} , \text{ para } h=2, \dots, 6 \quad (4.1.2-117)$$

Do cruzamento de (4.1.2-117) com (4.1.2-113) resultam as coordenadas de $Q_h(x_{3Q,h}, x_{2Q,h})$, cuja abcissa é calculada através de:

$$x_{3Q,h} = \frac{\left(\frac{y_{2,h} - x_{2,h}}{y_{3,h} - x_{3,h}} \right) x_{3,h} - x_{2,h} - \left(\frac{x_{2,0} - y_{2,0}}{x_{3,0} - y_{3,0}} \right) y_{3,0} + y_{2,0}}{\left(\frac{y_{2,h} - x_{2,h}}{y_{3,h} - x_{3,h}} \right) - \left(\frac{x_{2,0} - y_{2,0}}{x_{3,0} - y_{3,0}} \right)} , \text{ para } h=2, \dots, 6 \quad (4.1.2-118)$$

Depois de calcular $x_{3Q,h}$, a ordenada $x_{2Q,h}$ é calculada através da equação (4.1.2-117).

A distância entre $Q_h(x_{3Q,h}, x_{2Q,h})$ e $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ vem da geometria como sendo:

$$DQ_h = \sqrt{(z_{3,N} - x_{3Q,h})^2 + (z_{2,N} - x_{2Q,h})^2} , \text{ para } h=1, \dots, 6 \quad (4.1.2-119)$$

O ponto $Q_h(x_{3Q,h}, x_{2Q,h})$ que apresentar o menor valor de DQ_h é o mais próximo de $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$, e portanto, é o ponto $Q_{EN}(x_{3,QEN}, x_{2,QEN})$ procurado.

Na seção de extração também prolongam-se cinco linhas de amarração igualmente espaçadas e mais a linha de amarração L-K, a fim de que as seis retas cruzem com a reta que passa por $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$ e $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$. Dos seis pontos de cruzamento designados por $W_l(x_{3W,l}, x_{2W,l})$, sendo $l=1, \dots, 6$, o mais próximo de $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ é o ponto $W_{EX}(x_{3,WEX}, x_{2,WEX})$.

A abcissa do ponto $W_{l=1}(x_{3W,l=1}, x_{2W,l=1})$ vem do cruzamento da reta que passa sobre $L(x_{3,L}, x_{2,L})$ e $K(y_{3,K}, y_{2,K})$ com a reta sobre $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$ e $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$.

Por geometria, a equação da reta sobre $L(x_{3,L}, x_{2,L})$, $K(y_{3,K}, y_{2,K})$ e $W_{l=1}(x_{3W,l=1}, x_{2W,l=1})$ é deduzida como sendo:

$$x_{2W,l=1} = \left(\frac{y_{2,K} - x_{2,L}}{y_{3,K} - x_{3,L}} \right) (x_{3W,l=1} - x_{3,L}) + x_{2,L} \quad (4.1.2-120)$$

E da equação (4.1.2-82), a equação da reta que passa por $R_N(x_{3,N}, x_{2,N})$, $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ e $W_l(x_{3W,l}, x_{2W,l})$ é dada por:

$$x_{2W,l} = \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right) (x_{3W,l} - x_{3,N}) + x_{2,N} , \text{ para } l=1, \dots, 6 \quad (4.1.2-121)$$

Do cruzamento entre as retas (4.1.2-120) e (4.1.2-121) para $l=1$, obtém-se as coordenadas de $W_{l=1}(x_{3W,l=1}, x_{2W,l=1})$, sendo sua abcissa calculada através de:

$$x_{3W,l=1} = \frac{\left(\frac{y_{2,K} - x_{2,L}}{y_{3,K} - x_{3,L}} \right) x_{3,L} - x_{2,L} - \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right) x_{3,N} + x_{2,N}}{\left(\frac{y_{2,K} - x_{2,L}}{y_{3,K} - x_{3,L}} \right) - \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right)} \quad (4.1.2-122)$$

Após calcular $x_{3W,l=1}$, a ordenada $x_{2W,l=1}$ é calculada através da equação (4.1.2-121).

Cada linha de amarração da seção de extração é definida pelo refinado $R_l(x_{3,l}, x_{2,l})$ e pelo extrato $E_l(y_{3,l}, y_{2,l})$, sendo $l=2, \dots, 6$. A abcissa de cada ponto $E_l(y_{3,l}, y_{2,l})$ é obtida dividindo-se o intervalo entre $K(y_{3,K}, y_{2,K})$ e $E_N(y_{3,N}, y_{2,N})$ em seis partes iguais, sendo cada parte D_3 dada por:

$$D_3 = \frac{y_{3,N} - y_{3,K}}{6} \quad (4.1.2-123)$$

Somando-se D_3 sucessivamente à abcissa de $K(y_{3,K}, y_{2,K})$ obtém-se valores igualmente espaçados de $y_{3,l}$, que são calculados através de:

$$y_{3,l} = y_{3,K} + D_3(l-1) , \text{ para } l=2, \dots, 6 \quad (4.1.2-124)$$

Interpola-se uma linha de amarração para cada abcissa $y_{3,l}$ e assim ficam conhecidas as coordenadas dos pontos $R_l(x_{3,l}, x_{2,l})$ e $E_l(y_{3,l}, y_{2,l})$, para $l=2, \dots, 6$.

Por geometria, a equação da reta que passa por $R_l(x_{3,l}, x_{2,l})$, $E_l(y_{3,l}, y_{2,l})$ e $W_l(x_{3W,l}, x_{2W,l})$ é deduzida por:

$$x_{2W,l} = \left(\frac{y_{2,l} - x_{2,l}}{y_{3,l} - x_{3,l}} \right) (x_{3W,l} - x_{3,l}) + x_{2,l} , \text{ para } l=2, \dots, 6 \quad (4.1.2-125)$$

Do cruzamento das retas (4.1.2-125) e (4.1.2-121) resultam as coordenadas de $W_l(x_{3W,l}, x_{2W,l})$, cuja abcissa é calculada através de:

$$x_{3W,l} = \frac{\left(\frac{y_{2,l} - x_{2,l}}{y_{3,l} - x_{3,l}} \right) x_{3,l} - x_{2,l} - \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right) x_{3,N} + x_{2,N}}{\left(\frac{y_{2,l} - x_{2,l}}{y_{3,l} - x_{3,l}} \right) - \left(\frac{z_{2,N} - x_{2,N}}{z_{3,N} - x_{3,N}} \right)}, \text{ para } l=2, \dots, 6 \quad (4.1.2-126)$$

Depois de calcular $x_{3W,l}$, a ordenada $x_{2W,l}$ é calculada através da equação (4.1.2-126).

A distância entre $W_l(x_{3W,l}, x_{2W,l})$ e $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ vem da geometria como sendo:

$$DW_l = \sqrt{(z_{3,N} - x_{3W,l})^2 + (z_{2,N} - x_{2W,l})^2}, \text{ para } l=1, \dots, 6 \quad (4.1.2-127)$$

O ponto $W_l(x_{3W,l}, x_{2W,l})$ que apresentar o menor valor de DW_l é o mais próximo de $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$, e portanto, é o ponto $W_{EX}(x_{3,WEX}, x_{2,WEX})$ procurado.

O ponto operacional da seção de enriquecimento, $Q_{EX}(x_{3,QEX}, x_{2,QEX})$, associado ao ponto $W_{EX}(x_{3,WEX}, x_{2,WEX})$ é obtido através do cruzamento da reta que passa sobre $F_f(z_{3,f}, z_{2,f})$ e $W_{EX}(x_{3,WEX}, x_{2,WEX})$ com a reta sobre $R_0(x_{3,0}, x_{2,0})$ e $E_0(y_{3,0}, y_{2,0})$.

A equação da reta sobre $F_f(z_{3,f}, z_{2,f})$, $Q_{EX}(x_{3,QEX}, x_{2,QEX})$ e $W_{EX}(x_{3,WEX}, x_{2,WEX})$ vem da equação (4.1.2-79) como sendo:

$$x_{2,QEX} = \left(\frac{x_{2,WEX} - z_{2,f}}{x_{3,WEX} - z_{3,f}} \right) (x_{3,QEX} - z_{3,f}) + z_{2,f} \quad (4.1.2-128)$$

E da expressão (4.1.2-65) vem a equação da reta que passa por $R_0(x_{3,0}, x_{2,0})$, $E_0(y_{3,0}, y_{2,0})$ e $Q_{EX}(x_{3,QEX}, x_{2,QEX})$, que é dada por:

$$x_{2,QEX} = \left(\frac{x_{2,0} - y_{2,0}}{x_{3,0} - y_{3,0}} \right) (x_{3,QEX} - y_{3,0}) + y_{2,0} \quad (4.1.2-129)$$

Do cruzamento entre as retas (4.1.2-128) e (4.1.2-129) resultam as coordenadas do ponto $Q_{EX}(x_{3,QEX}, x_{2,QEX})$, cuja abcissa é calculada através de:

$$x_{3,QEX} = \frac{\left(\frac{x_{2,WEX} - z_{2,f}}{x_{3,WEX} - z_{3,f}} \right) z_{3,f} - z_{2,f} - \left(\frac{x_{2,0} - y_{2,0}}{x_{3,0} - y_{3,0}} \right) y_{3,0} + y_{2,0}}{\left(\frac{x_{2,WEX} - z_{2,f}}{x_{3,WEX} - z_{3,f}} \right) - \left(\frac{x_{2,0} - y_{2,0}}{x_{3,0} - y_{3,0}} \right)} \quad (4.1.2-130)$$

Depois de calcular $x_{3,QEX}$, a ordenada $x_{2,QEX}$ é calculada através da equação (4.1.2-128) ou (4.1.2-129).

Dos pontos $Q_{EN}(x_{3,QEN}, x_{2,QEN})$ e $Q_{EX}(x_{3,QEX}, x_{2,QEX})$, o mais próximo de $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ é o ponto $Q_{min}(x_{3,Qmin}, x_{2,Qmin})$.

Da geometria, a distância entre $Q_{EN}(x_{3,QEN}, x_{2,QEN})$ e $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ é dada por:

$$DQ_{EN} = \sqrt{(z_{3,N} - x_{3,QEN})^2 + (z_{2,N} - x_{2,QEN})^2}, \text{ para } h=1, \dots, 6 \quad (4.1.2-131)$$

e a distância entre $Q_{EX}(x_{3,QEX}, x_{2,QEX})$ e $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ é dada por:

$$DQ_{EX} = \sqrt{(z_{3,N} - x_{3,QEX})^2 + (z_{2,N} - x_{2,QEX})^2}, \text{ para } h=1, \dots, 6 \quad (4.1.2-132)$$

Portanto, se $DQ_{EN} < DQ_{EX}$, tem-se:

$$Q_{min}(x_{3,Qmin}, x_{2,Qmin}) \equiv Q_{EN}(x_{3,QEN}, x_{2,QEN}) \quad (4.1.2-133)$$

ou se $DQ_{EN} > DQ_{EX}$, resulta que:

$$Q_{min}(x_{3,Qmin}, x_{2,Qmin}) \equiv Q_{EX}(x_{3,QEX}, x_{2,QEX}) \quad (4.1.2-134)$$

Conhecidas as coordenadas de $Q_{min}(x_{3,Qmin}, x_{2,Qmin})$, a razão de refluxo mínima correspondente, $(REF_E)_{min}$, é calculada através da equação (4.1.2-62), rearranjada para:

$$(REF_E)_{min} = \frac{(x_{3,Qmin} - y_{3,1})(x_{3,0} - y_{3,0})}{(y_{3,0} - x_{3,Qmin})(x_{3,0} - y_{3,1})} \quad (4.1.2-135)$$

O algoritmo desenvolvido neste tópico para calcular $(REF_E)_{min}$, é representado na Figura (4.1.2-4).

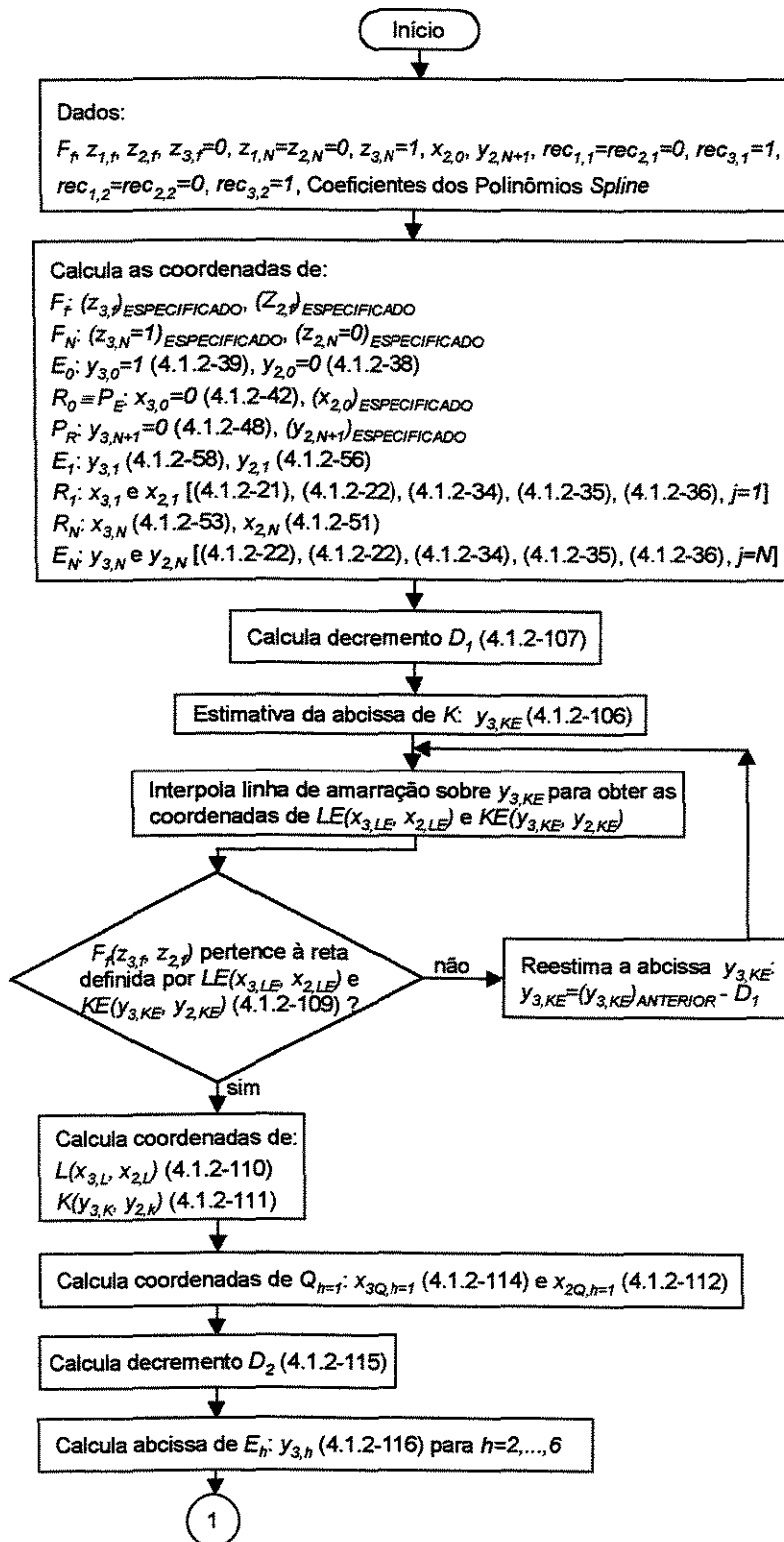


Figura 4.1.2-4: Algoritmo para calcular a razão de refluxo mínima, $(REF_E)_{min}$, através do Método Gráfico Computacional. [Continua na próxima página]

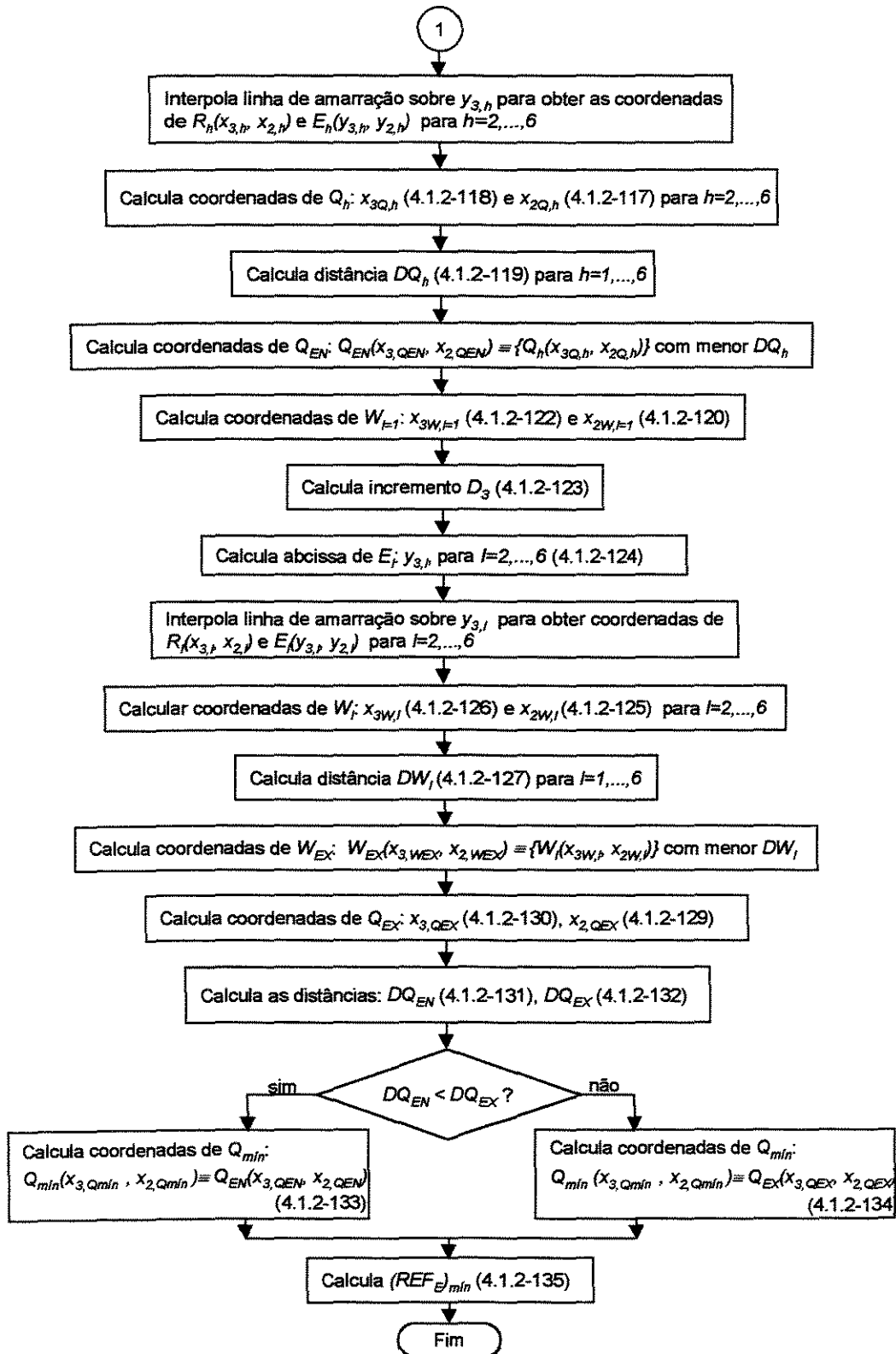


Figura 4.1.2-4 [Continuação].

Número Mínimo de Estágios

Quando a razão de refluxo REF_E especificada aumenta, a vazão de solvente F_N calculada aumenta e os números de estágios calculados nas duas seções do extrator diminuem. Na razão de refluxo infinita, ou refluxo total, os produtos P_E e P_R são infinitesimais em relação ao refluxo R_0 e à vazão de solvente F_N , e o número de estágios é mínimo.

O número mínimo de estágios, N_{min} , pode ser calculado através do Método Gráfico (Treybal, 1963) e é uma referência importante para a análise econômica do projeto do extrator com refluxo.

Esta metodologia para calcular N_{min} é baseada no fato de que os pontos operacionais $Q(x_{3,Q}, x_{2,Q})$ e $W(x_{3,W}, x_{2,W})$ se aproximam do ponto $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ à medida que REF_E aumenta, e coincidem com $F_N(z_{3,N}, z_{2,N})$ no refluxo total, o que é expresso através de:

$$x_{3,Q} = x_{3,W} = z_{3,N} \quad (4.1.2-136)$$

$$x_{2,Q} = x_{2,W} = z_{2,N} \quad (4.1.2-137)$$

Assim, o cálculo de N_{min} através do Método Gráfico Computacional emprega as mesmas equações e o mesmo algoritmo apresentado para calcular N do extrator com refluxo, com exceção das expressões (4.1.2-62), (4.1.2-65), (4.1.2-79) e (4.1.2-83), utilizadas no cálculo das coordenadas de Q e W , que são substituídas pelas equações (4.1.2-136) e (4.1.2-137).

Na Figura (4.1.2-5) é representada a obtenção de N_{min} através do Método Gráfico Computacional.

4.2. Algoritmo do Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico

Neste tópico é apresentado o algoritmo do Método Rigoroso com Modelo termodinâmico desenvolvido neste trabalho para projetar o extrator multicomponente com um solvente sem refluxo especificado na Tabela (3.2-1). As etapas do cálculo são representadas na Figura (4.2-1), onde também está esquematizado o extrator. Para cada valor especificado da vazão de solvente, o projeto é realizado através de sucessivas simulações rigorosas, iniciando o cálculo com $N=2$ e aumentando um estágio de uma simulação para outra, até que a concentração especificada do componente-chave no refinado final seja obtida. São calculados o número de estágios e os perfis de composições e de vazões.

Na implementação computacional desta metodologia de projeto, para realizar cada simulação empregou-se o algoritmo rigoroso de Renon *et al.* (1971), pois este já estava disponível no LPT. Os autores desenvolveram este algoritmo de simulação para a extração com um ou dois solventes sem refluxos, tendo como base as equações de balanço de massa e de equilíbrio de um estágio ideal, que neste trabalho são apresentadas na Tabela (3.1-2).

Os modelos UNIQUAC e NRTL são disponíveis para representar o ELL multicomponente.

Freqüentemente, o número de estágios necessários para obter a composição desejada é fracionário, e neste caso, ele é calculado da seguinte expressão, obtida da interpolação linear entre as duas últimas simulações:

$$N_{\text{FRACIONÁRIO}} = N - 1 + \left[\frac{(X_{\text{CHAVE},N})_{\text{DESEJADA}} - (X_{\text{CHAVE},N})_{N-1}}{(X_{\text{CHAVE},N})_N - (X_{\text{CHAVE},N})_{N-1}} \right] \quad (4.2-1)$$

sendo N o número inteiro de estágios da última simulação, $(X_{\text{CHAVE},N})_N$ a composição do componente-chave no refinado final da simulação com N estágios, e $(X_{\text{CHAVE},N})_{N-1}$ a composição do componente-chave no refinado final da simulação com $N-1$ estágios.

Este algoritmo de projeto é empregado em cada cálculo de projeto multicomponente do Programa PROJEXT, que é detalhado no tópico 4.5.

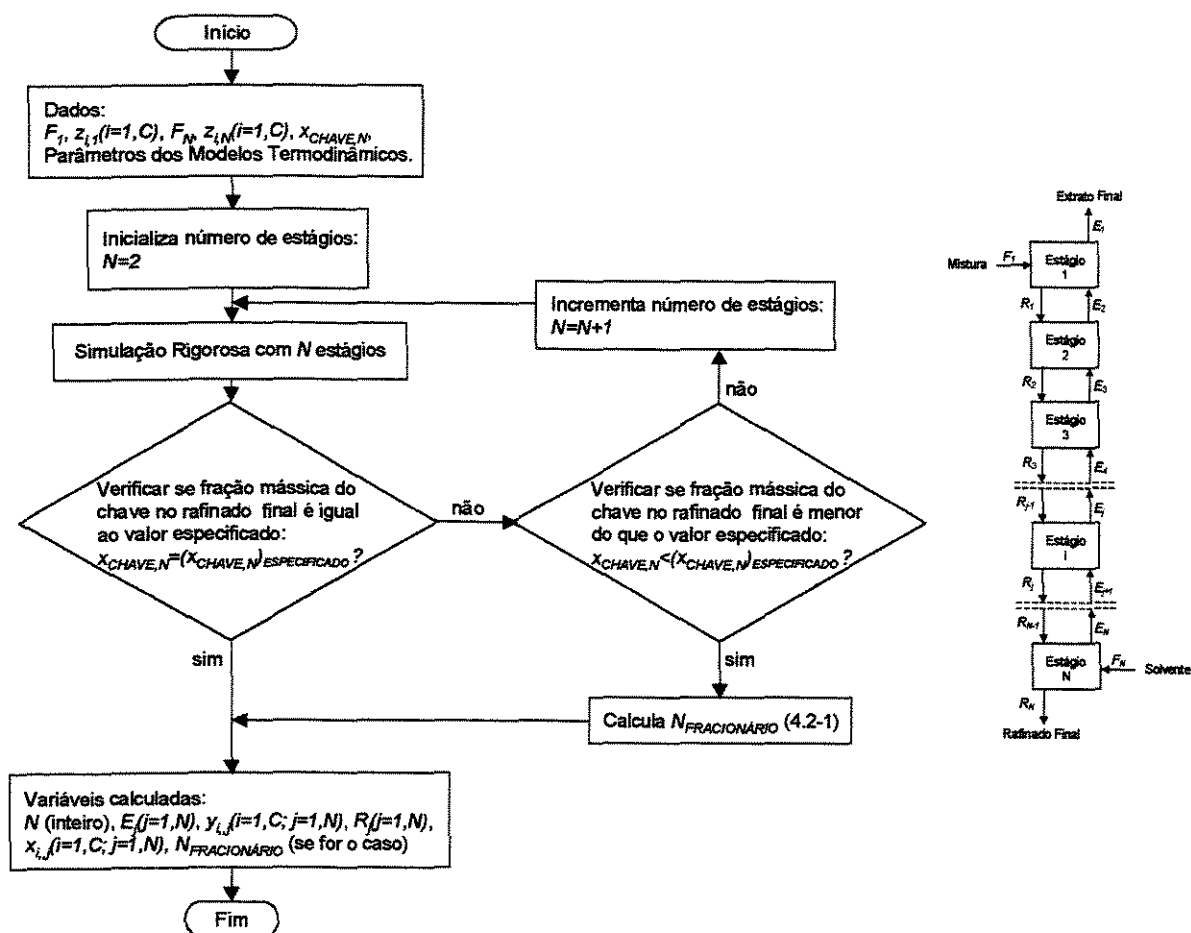


Figura 4.2-1: Algoritmo de projeto do extrator com um solvente sem refluxo através do Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico.

4.3. Validação dos Métodos de Projeto

Para validar os algoritmos de projeto do extrator desenvolvidos neste trabalho, foram resolvidos problemas da literatura, cujas soluções foram obtidas manualmente através do Método Gráfico, que além de rigoroso, não emprega modelos termodinâmicos para correlacionar os dados experimentais de ELL. Nas Tabelas (4.3-1) e (4.3-2) são apresentadas as variáveis especificadas para cada problema de extração sem e com refluxo, respectivamente. Também são relacionadas as referências dos dados experimentais de ELL que foram empregados nas soluções da literatura.

Todos os conjuntos de dados experimentais de ELL empregados nas soluções da literatura foram ajustados neste trabalho por *Spline* Modificado usando o Programa SPLINE2000ELL citado no tópico (4.1.1). Para as soluções dos problemas de projeto S1, S2 e S3, através do Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico (MRMT) os dados também foram ajustados com o modelo UNIQUAC através do Programa TML-LLE desenvolvido por Stragevitch (1997). Este programa é baseado no Princípio da Máxima Verossimilhança, e portanto também leva em consideração as incertezas associadas aos dados experimentais. Os resultados destes ajustes são apresentados no Apêndice A.

Os projetos sem refluxo (S1 a S3) foram resolvidos através do Método Gráfico Manual, do Método Gráfico Computacional (Programa EXTRATER) e do MRMT (Programa PROJEXT), e estes resultados são resumidos na Tabela (4.3-3), juntamente com os resultados da literatura. São apresentados os valores calculados do número de estágios (N) e da razão entre a vazão mínima de solvente e a vazão da mistura alimentada ($(F_N)_{min}/F_1$). Ao lado de cada variável calculada está seu desvio absoluto e relativo em relação à literatura. Para o problema S2, a vazão mínima de solvente não foi calculada na literatura, de maneira que a solução manual deste trabalho é tomada como referência.

Embora N seja inteiro, apresenta-se sempre fracionário, pois é resultado de cálculo. A prática usual é arredondá-lo para cima após aplicar a eficiência.

Tabela 4.3-1: Problemas ternários da literatura de projeto do extrator com um solvente sem refluxo.

S1 (Treybal, 1981) (1) Água (2) Ácido Acético (3) Éter Isopropílico Variáveis especificadas: $T = 20^{\circ}\text{C}$ $F_1 = 8000 \text{ kg/h}$ $z_{1,1} = 0,70, z_{2,1} = 0,30, z_{3,1} = 0,00$ $F_N/F_1 \text{ (massa)} = 2,5$ $z_{1,N} = 0,00, z_{2,N} = 0,00, z_{3,N} = 1,00$ $x_{2,N} = 0,02$ Dados ELL a 20°C: Treybal (1981)	S2 (Treybal, 1963) (1) Água (2) Acetona (3) 1,1,2-Tricloroetano Variáveis especificadas: $T = 25^{\circ}\text{C}$ $F_1 = 45,36 \text{ kg/h}$ $z_{1,1} = 0,50, z_{2,1} = 0,50, z_{3,1} = 0,00$ $F_N/F_1 \text{ (massa)} = 0,30$ $z_{1,N} = 0,00, z_{2,N} = 0,00, z_{3,N} = 1,00$ $x_{2,N} = 0,10$ Dados ELL a 25°C: Treybal (1963)	S3 (Holland, 1975) (1) Água (2) Acetona (3) Benzeno Variáveis especificadas: $T = 30^{\circ}\text{C}$ $F_1 = 100,00 \text{ kg/h}$ $z_{1,1} = 0,50, z_{2,1} = 0,50, z_{3,1} = 0,00$ $F_N/F_1 \text{ (massa)} = 1,5$ $z_{1,N} = 0,00, z_{2,N} = 0,00, z_{3,N} = 1,00$ $x_{2,N} = 0,01$ Dados ELL a 30°C: Holland (1975)
---	---	---

Tabela 4.3-2: Problemas ternários da literatura de projeto do extrator com um solvente com refluxo.

C1 (Treybal, 1981) (1) Etilbenzeno (2) Estireno (3) Dietileno Glicol Variáveis especificadas: $T = 25^{\circ}\text{C}$ $F_1 = 1000 \text{ kg/h}$ $z_{1,1} = 0,50, z_{2,1} = 0,50, z_{3,1} = 0,00$ $z_{1,N} = 0,00, z_{2,N} = 0,00, z_{3,N} = 1,00$ $REF_E = 8,55$ $x_{2,0} \text{ (livre de solvente)} = 0,90$ $y_{2,N+1} \text{ (livre de solvente)} = 0,10$ Dados ELL a 25°C: Treybal (1981)	C2 (Treybal, 1963) (1) n-Heptano (2) Ciclohexano (3) Dimetilformamida Variáveis especificadas: $T = 20^{\circ}\text{C}$ $F_1 = 100 \text{ lb/h}$ $z_{1,1} = 0,50, z_{2,1} = 0,50, z_{3,1} = 0,00$ $z_{1,N} = 0,00, z_{2,N} = 0,00, z_{3,N} = 1,00$ $REF_E = 6,05$ $x_{2,0} \text{ (livre de solvente)} = 0,90$ $y_{2,N+1} \text{ (livre de solvente)} = 0,10$ Dados ELL a 20°C: Treybal (1963)
C3 (Treybal, 1963) (1) Isooctano (2) n-Hexano (3) Furfural Variáveis especificadas: $T = 25^{\circ}\text{C}$ $F_1 = 1000 \text{ lb/h}$ $z_{1,1} = 0,50, z_{2,1} = 0,50, z_{3,1} = 0,00$ $z_{1,N} = 0,00, z_{2,N} = 0,00, z_{3,N} = 1,00$ $REF_E = 6,2$ $x_{2,0} \text{ (livre de solvente)} = 0,90$ $y_{2,N+1} \text{ (livre de solvente)} = 0,10$ Dados ELL a 25°C: Treybal (1963)	C4 (Foust, 1982) (1) Etilbenzeno (2) Estireno (3) Dietileno Glicol Variáveis especificadas: $T = 25^{\circ}\text{C}$ $F_1 = 1000 \text{ kg/h}$ $z_{1,1} = 0,60, z_{2,1} = 0,40, z_{3,1} = 0,00$ $z_{1,N} = 0,00, z_{2,N} = 0,00, z_{3,N} = 1,00$ $REF_E = 10,00$ $x_{2,0} \text{ (livre de solvente)} = 0,90$ $y_{2,N+1} \text{ (livre de solvente)} = 0,05$ Dados ELL a 25°C: Treybal (1981)

Tabela 4.3-3 : Comparação entre soluções dos problemas de projeto sem refluxo da literatura e deste trabalho.

Problema	Referência	Método de Projeto	N	$(F_N)_{min}/F_1$ (massa)
S1	Treybal (1981)	Gráfico Manual	7,6	1,63
	Deste Trabalho	Gráfico Manual	7,7 (-0,1 / 1%)	1,80 (-0,17 / 10%)
	Deste Trabalho	Gráfico Computacional / Spline	7,7 (-0,1 / 1%)	1,71 (-0,08 / 5%)
	Deste Trabalho	Rigorous / UNIQAC	7,8 (-0,2 / 3%)	–
S2	Treybal (1963)	Gráfico Manual	5,2	–
	Deste Trabalho	Gráfico Manual	5,0 (0,2 / -4%)	0,18
	Deste Trabalho	Gráfico Computacional / Spline	5,1 (0,1 / 2%)	0,20 (-0,02 / 11%)
	Deste Trabalho	Rigorous / UNIQAC	5,4 (-0,2 / 4%)	–
S3	Holland (1975)	Gráfico Manual	3,0	0,30
	Deste Trabalho	Gráfico Manual	3,3 (-0,3 / 10%)	0,31 (-0,01 / 3%)
	Deste Trabalho	Gráfico Computacional / Spline	3,3 (-0,3 / 10%)	0,31 (-0,01 / 3%)
	Deste Trabalho	Rigorous / UNIQAC	3,5 (-0,5 / 17%)	–

Da Tabela (4.3-3) tem-se que as diferenças entre os valores de N da literatura e do Método Gráfico Computacional são entre 0,1-0,3 estágios (1%-10%). Entre os valores de N da literatura e do MRMT, os desvios são entre 0,2-0,5 estágios (3%-17%). Todos estes desvios são da ordem de grandeza da imprecisão manual, que varia entre 0,1-0,3 estágios (1%-10%) quando se comparam os resultados do Método Gráfico obtidos manualmente na literatura e neste trabalho.

O MRMT apresentou desvios um pouco maiores do que o Método Gráfico Computacional, mas como é demonstrado no próximo tópico, esta diferença está associada às diferentes representações do ELL.

Portanto, para o caso do projeto do extrator com um solvente sem refluxo, os valores de N obtidos neste trabalho com o Método Gráfico Computacional e com o MRMT são confiáveis.

Analisando-se a razão $(F_N)_{min}/F_1$ da Tabela (4.3-3), tem-se que o resultado do Método Gráfico Computacional difere de 3% a 5% em relação à literatura. Estes desvios são da ordem de grandeza dos desvios entre as soluções manuais deste trabalho e da literatura, que são entre 3%-10%. Portanto, as vazões mínimas de solvente calculadas através do Método Gráfico Computacional também são confiáveis.

Os problemas com refluxo do extrato (C1 a C4) foram resolvidos neste trabalho através do Método Gráfico Manual e do Método Gráfico Computacional (EXTRATER), e estas soluções são apresentadas na Tabela (4.3-4) juntamente com os resultados da literatura. São apresentados os valores calculados de: número de estágios (N), estágio ótimo de alimentação da mistura (f), razão entre a vazão de solvente e a vazão de mistura alimentada (F_N/F_f), razão de refluxo mínima $((REF_E)_{min})$, e número mínimo de estágios (N_{min}). Ao lado de cada variável calculada, está seu desvio absoluto e relativo em relação à literatura. Quando a variável não está disponível na literatura, a solução manual deste trabalho é usada como referência.

Da Tabela (4.3-4), os desvios entre os resultados deste trabalho e da literatura variam nas seguintes faixas:

	Literatura vs Método Gráfico Manual	Literatura vs Método Gráfico Computacional
N :	0,1 - 3,1 estágios (1% - 12%)	0,2 - 1,7 estágios (1% - 11%)
f :	0 - 1 estágios (0% - 14%)	0 - 2 estágios (0% - 29%)
F_N/F_f :	0,1 - 0,6 (1% - 4%)	0,0 - 0,3 (0% - 2%)
N_{min} :	0,9 - 2,9 estágios (9% - 25%)	0,1 - 1,3 estágios (1% - 14%)
$(REF_E)_{min}$:	0,41 - 0,93 (9% - 28%)	0,36 - 0,6 (8% - 11%)

Portanto, para todas as variáveis calculadas, os desvios entre o Método Gráfico Computacional e a literatura são pequenos e da mesma ordem de grandeza dos desvios entre as soluções manuais deste trabalho e da literatura, o que garante a confiabilidade da metodologia por computador.

Assim, tomando como referências soluções rigorosas da literatura e deste trabalho, obtidas manualmente com o Método Gráfico, os algoritmos do Método Gráfico Computacional (Programa EXTRATER) e do Método Rigoroso com

Modelo Termodinâmico (Programa PROJEXT) deste trabalho fornecem resultados equivalentes, e portanto são confiáveis.

Tabela 4.3-4: Comparação entre as soluções dos problemas de projeto com refluxo da literatura e deste trabalho.

C1	Treybal (1981)	Deste Trabalho	Deste Trabalho
	Método Gráfico Manual	Método Gráfico Manual	Método Gráfico Computacional
N	15,5	15,7 (-0,2 / 1%)	17,2 (-1,7 / 11%)
f	7	8 (-1 / 14%)	9 (-2 / 29%)
F_N/F_f (massa)	14,8	15,2 (-0,4 / 3%)	15,1 (-0,3 / 2%)
N_{min}	9,5	10,4 (-0,9 / 9%)	10,8 (-1,3 / 14%)
$(REF_E)_{min}$ (massa)	5,7	4,9 (0,8 / -14%)	5,1 (0,6 / -11%)
C2	Treybal (1963)	Deste Trabalho	Deste Trabalho
	Método Gráfico Manual	Método Gráfico Manual	Método Gráfico Computacional
N	25	21,9 (3,1 / -12%)	25,6 (-0,6 / 2%)
f	—	9	10 (-1 / 11%)
F_N/F_f (massa)	15,9	16,0 (-0,1 / 1%)	15,8 (0,1 / -1%)
N_{min}	11,8	8,9 (2,9 / -25%)	11,9 (-0,1 / 1%)
$(REF_E)_{min}$ (massa)	4,41	4,82 (-0,41 / 9%)	4,77 (-0,36 / 8%)
C3	Treybal (1963)	Deste Trabalho	Deste Trabalho
	Método Gráfico Manual	Método Gráfico Manual	Método Gráfico Computacional
N	17,6	17,5 (0,1 / -1%)	19,4 (-1,8 / 10%)
f	9	9 (0 / 0%)	10 (-1 / 11%)
F_N/F_f (massa)	4,8	4,7 (0,1 / -2%)	4,8 (0 / 0%)
N_{min}	11,5	13,3 (-1,8 / 16%)	11,7 (-0,2 / 2%)
$(REF_E)_{min}$ (massa)	3,38	4,31 (-0,93 / 28%)	3,82 (-0,44 / 13%)
C4	Foust (1982)	Deste Trabalho	Deste Trabalho
	Método Gráfico Manual	Método Gráfico Manual	Método Gráfico Computacional
N	22,6	20,9 (1,7 / -8%)	22,4 (0,2 / -1%)
f	11	11 (0 / 0%)	11 (0 / 0%)
F_N/F_f (massa)	14,0	14,6 (-0,6 / 4%)	14,3 (-0,3 / 2%)
N_{min}	—	9,7	12,2 (-2,5 / 26%)
$(REF_E)_{min}$ (massa)	—	7,36	7,23 (0,13 / -2%)

4.4. Influência da Representação do ELL na Exatidão do Projeto

A influência da representação do ELL em cálculos de extração é ainda pouco conhecida, de maneira que neste trabalho ela é avaliada comparando valores de N de projetos resolvidos com diferentes ajustes do mesmo conjunto de dados experimentais de ELL.

Para efetuar esta análise, foram realizados um grande número de projetos com diferentes sistemas, cujos resultados são apresentados nos Relatórios Internos nº 2 e 4 (Morais, 1999), disponíveis no LPT/FEQ/UNICAMP. Neste trabalho são apresentados os resultados referentes aos problemas S1 e S3 especificados na Tabela (4.3-1), que foram resolvidos com outros valores de vazão de solvente especificados, visando obter o projeto em toda região operacional.

Para o sistema S1 são disponíveis nove linhas de amarração experimentais de ELL, porém os cálculos de projeto são realizados na região de concentrações das sete linhas de amarração mais distantes do ponto crítico. Assim, foram feitos ajustes com *Spline* Modificado e UNIQUAC com as sete linhas de amarração mais distantes do ponto crítico, representados pela sigla 7LA, e também com as nove linhas de amarração, associados à sigla 9LA. Estes ajustes são apresentados no Apêndice A. Os resultados dos projetos são apresentados na Tabela (4.4-1), que contém os valores especificados de F_N/F_1 com os respectivos valores calculados de N . São comparados os valores de N obtidos com o mesmo modelo para o ELL (*Spline* ou UNIQUAC) e números diferentes de linhas de amarração experimentais (7LA ou 9LA). Também são comparados projetos que usam o mesmo número de linhas de amarração experimentais (7LA), mas que diferem quanto ao ajuste por *Spline* ou UNIQUAC. Estes resultados são representados na Figura (4.4-1).

No caso do problema S3 são necessárias todas as linhas de amarração experimentais para cobrir a região de concentrações dos projetos, de maneira que nenhuma linha de amarração foi desprezada nos ajustes com *Spline* Modificado e

UNIQUEAC apresentados no Apêndice A. Os projetos realizados com as diferentes representações do ELL são apresentados na Tabela (4.4-2) e na Figura (4.4-2).

Para o problema S1, na Tabela (4.4-1) e na Figura (4.4-1.a) fica evidente a discordância dos projetos rigorosos com 9LA/UNIQUEAC em relação aos demais, em toda região operacional.

Comparando N de projetos com *Spline*/7LA e com *Spline* 9LA, observa-se que os desvios são nulos em toda região operacional, de maneira que os projetos com *Spline* não demonstraram sensibilidade ao uso de 7LA ou 9LA experimentais. Ao contrário dos projetos com UNIQUEAC, que são bastante sensíveis ao uso de diferentes números de linhas de amarração experimentais, pois os desvios entre os valores de N obtidos com 7LA e 9LA crescem de 0,2 a 3,2 estágios (7%-23%) para N entre 2,7-11,7 estágios, e discordam ainda mais para N entre 14,4-29,3 estágios, onde os desvios são entre 4,6-14,7 (32%-50%). E como no Apêndice A se verifica que o ajuste UNIQUEAC/7LA é ligeiramente superior ao ajuste UNIQUEAC/9LA, pois o desvio padrão estimado nas frações mássicas do ajuste com 7LA é um pouco menor, conclui-se que a inexatidão das duas linhas de amarração mais próximas do ponto crítico prejudicou bastante os projetos realizados com UNIQUEAC/9LA. Portanto, sempre que possível, é conveniente avaliar a região de concentrações em que são realizados os cálculos de projeto e a qualidade do ajuste dos dados experimentais nesta região.

Entre os projetos *Spline*/7LA e UNIQUEAC/7LA os desvios em N são inicialmente pequenos, da ordem de 0,0-0,2 estágios (0%-4%) para N entre 2,8-11,5 estágios, e crescem de 0,5-4,3 (4%-17%) para N entre 13,9-25,0 estágios. Portanto, neste caso, a influência do uso do *Spline* ou do UNIQUEAC é pequena até N da ordem de 12 estágios, e cresce moderadamente com N para $N > 12$.

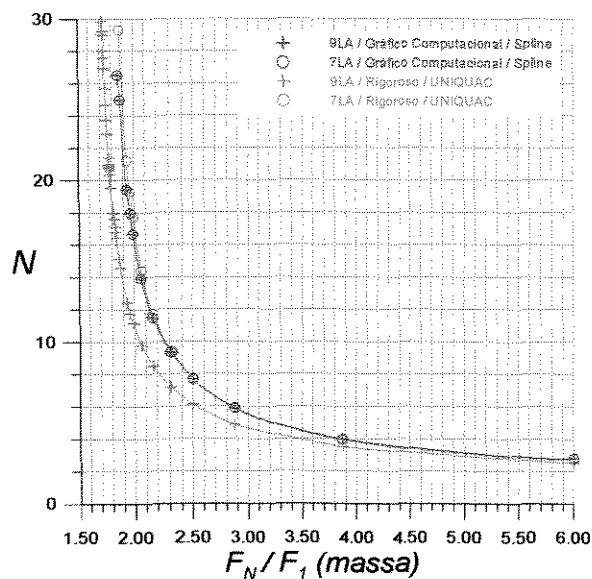
Tratando do problema S3, na Tabela (4.4-2) e na Figura (4.4-2) as diferenças entre os valores de N calculados com *Spline* e com UNIQUEAC são grandes, aumentando de 0,2 a 5,7 (8%-46%) para N variando entre 2,6-12,3 estágios, e crescem rapidamente de 6,9 a 12,7 (53%-83%) para N entre 13,1-15,3 estágios. Para $N > 15,3$ a diferença aumenta muito, atingindo o desvio da ordem de 180 estágios para N calculado com *Spline* igual a 19,1. No Apêndice A,

Tabela 4.4-1: Soluções do problema de projeto S1 em toda região operacional, com diferentes representações do ELL.

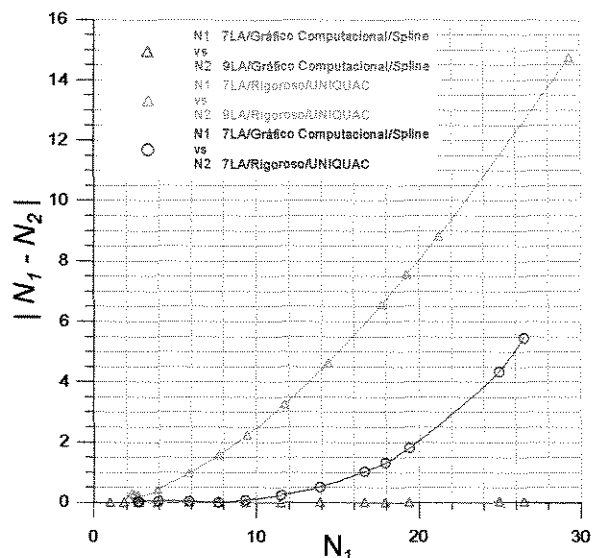
F_N/F_1 (massa)	N				Desvio		
	9LA	9LA	7LA	7LA	<i>Spline</i>	UNIQUEAC	7LA
	Gráfico Comput.	Rigoroso	Gráfico Comput.	Rigoroso			
	<i>Spline</i>	UNIQUEAC	<i>Spline</i>	UNIQUEAC	7LA vs 9LA	7LA vs 9LA	<i>Spline</i> vs UNIQUEAC
6,000	2,8	2,5	2,8	2,7	0,0	0,2	0,1
3,875	4,0	3,5	4,0	3,9	0,0	0,4	0,1
2,875	5,9	4,9	5,9	5,8	0,0	0,9	0,1
2,500	7,7	6,1	7,7	7,7	0,0	1,6	0,0
2,313	9,3	7,2	9,3	9,4	0,0	2,2	-0,1
2,163	11,5	8,5	11,5	11,7	0,0	3,2	-0,2
2,063	13,9	9,8	13,9	14,4	0,0	4,6	-0,5
1,988	16,7	11,2	16,7	17,7	0,0	6,5	-1,0
1,963	17,9	11,7	17,9	19,3	0,0	7,6	-1,4
1,938	19,4	12,4	19,4	21,2	0,0	8,8	-1,8
1,875	25,0	14,6	25,0	29,3	0,0	14,7	-4,3
1,863	26,5	15,1	26,5	32,0	0,0	16,9	-5,5
1,838	30,5	16,4	30,5	39,8	0,0	23,4	-9,3
1,831	31,7	16,8	31,7	42,0	0,0	25,2	-10,3
1,826	32,8	17,1	32,8	45,0	0,0	27,9	-12,2
1,819	34,5	17,6	34,5	49,8	0,0	32,2	-15,3
1,814	35,9	18,0	35,9	53,0	0,0	35,0	-17,1
1,794	42,3	19,5	42,3	82,0	0,0	62,5	-39,7
1,788	46(**)	20,0	46(**)	104,0	-	84,0	-
1,785	47(**)	20,3	47(**)	118,0	-	97,7	-
1,783	47,4	20,6	47,4	140,0	0,0	119,4	-92,6
1,781	49(**)	20,7	49(**)	156,0	-	135,3	-
1,780	48,7	20,8	48,7	178,0	0,0	157,2	-129,3
1,779	50(**)	20,9	50(**)	197,0	-	176,1	-
1,779	49,3	21,0	49,3	(*)	0,0	-	-
1,775	51,5	21,4	51,5	(*)	0,0	-	-
1,763	60,7	22,9	60,7	(*)	0,0	-	-
1,756	66,9	23,7	66,9	(*)	0,0	-	-
1,750	74,5	24,7	74,5	(*)	0,0	-	-
1,744	84,5	25,7	84,5	(*)	0,0	-	-
1,737	88,7	26,0	98,7	(*)	0,0	-	-
1,737	99,7	27,0	99,7	(*)	0,0	-	-
1,734	108,8	27,7	108,8	(*)	0,0	-	-
1,731	117,4	28,0	117,4	(*)	0,0	-	-
1,730	122,4	29,0	122,4	(*)	0,0	-	-
1,727	138,4	29,1	138,4	(*)	0,0	-	-
1,726	140,5	29,2	140,5	(*)	0,0	-	-
1,724	156,3	29,8	156,3	(*)	0,0	-	-

(*) $N > 200$.

(**) O programa não calculou N fracionário, pois neste caso o cálculo é na região diluída em soluto, onde o *Spline* não é válido porque não há dados experimentais de ELL nesta região.



(a)



(b)

Figura 4.4-1: Soluções do problema de projeto S1 em toda região operacional, com diferentes representações do ELL.

Tabela 4.4-2: Soluções do problema de projeto S3 em toda região operacional, com diferentes representações do ELL.

F_N/F_1 (massa)	N Gráf.Comput. Spline	N Rigoroso UNIQUAC	Desvio
2,500	2,6	2,8	-0,2
1,000	4,2	4,7	-0,7
0,700	5,8	6,5	-0,7
0,500	8,8	10,9	-2,1
0,460	10,1	13,3	-3,2
0,420	12,3	18,0	-5,7
0,410	13,1	20,0	-6,9
0,400	14,0	23,0	-9,0
0,388	15,3	28,0	-12,7
0,380	16,4	36,0	-19,6
0,375	17,2	44,0	-26,8
0,370	18,1	61,0	-42,9
0,368	18,5	77,0	-58,5
0,367	18,7	91,0	-72,3

F_N/F_1 (massa)	N Gráf.Comput. Spline	N Rigoroso UNIQUAC	Desvio
0,366	19,0	143,0	-124,0
0,365	19,1	200,0	-180,9
0,340	28,3	(*)	-
0,320	66,2	(*)	-
0,318	84,9	(*)	-
0,317	98,1	(*)	-
0,316	137,6	(*)	-
0,315	197,1	(*)	-
0,314	(*)	(*)	-
(*) $N > 200$.			

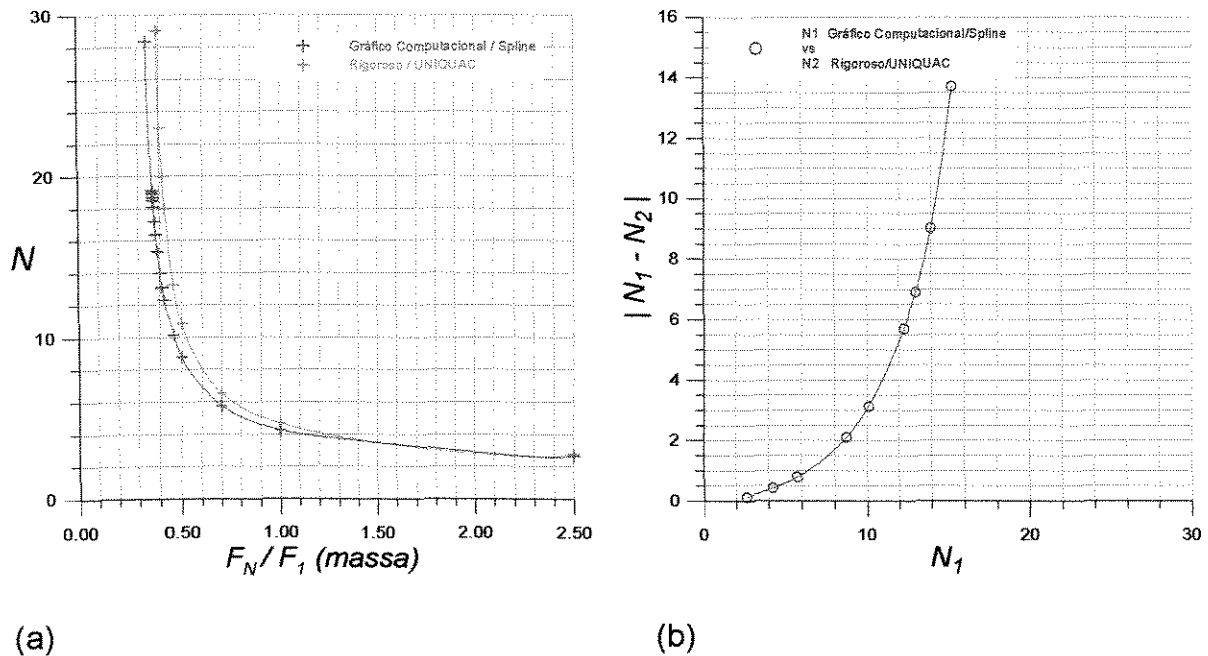


Figura 4.4-2: Soluções do problema de projeto S3 em toda região operacional, com diferentes representações do ELL.

verifica-se que o *Spline* ajusta melhor os dados experimentais do sistema S3 do que o modelo UNIQUAC, e portanto os projetos com *Spline* são mais confiáveis.

Portanto, verificou-se que a influência da representação do ELL no cálculo do número de estágios ideais do extrator geralmente é grande e aumenta com N . Isto ocorre porque as composições dos estágios adjacentes vão ficando cada vez mais próximas, de maneira que uma pequena diferença na representação do ELL fica significativa.

Para avaliar a influência do modelo no cálculo do número de estágios reais calculados, N_R , considere-se o seguinte exemplo. Para o problema S3, os seguintes valores de número de estágios reais são obtidos para as razões $F_N/F_1=0,400$ e $F_N/F_1=0,700$ especificadas:

			$N_R = N / \varepsilon_o$				
			$\varepsilon_o=10\%$	$\varepsilon_o=15\%$	$\varepsilon_o=20\%$	$\varepsilon_o=35\%$	$\varepsilon_o=90\%$
$F_N/F_T=0,700$		N					
	Gráfico Computacional+Spline	5,8	58	39	29	17	7
	Rigorous+UNIQUEAC	6,5	65	44	33	19	8
	Desvio Absoluto (estágios)	0,7	7	5	4	2	1
$F_N/F_T=0,400$							
	Gráfico Computacional+Spline	14,0	140	94	70	40	16
	Rigorous+UNIQUEAC	23,0	230	154	115	66	26
	Desvio Absoluto (estágios)	9,0	90	60	45	26	10

Para o sistema água/acetona/tolueno, que é muito semelhante ao S3 (água/acetona/benzeno), Rocha *et al.* (1986) e Seibert e Fair (1993) obtiveram em colunas de pratos perfurados de laboratório, valores experimentais de ε_o entre 3%-35%, mas a maioria dos dados exibe ε_o da ordem de 15%. Esta eficiência baixa se deve à alta tensão interfacial deste sistema, que dificulta a mistura e prejudica a transferência de massa. Se a separação fosse efetuada num extrator com misturadores-decantadores, a eficiência seria da ordem de 90%. Os cálculos efetuados para este exemplo mostram que quanto mais baixa é a eficiência, maior é a influência da inexatidão do número de estágios ideais sobre o valor de N_R . Para $F_N/F_T=0,700$, se $\varepsilon_o=15\%$ o número real de pratos da coluna é da ordem de 40, que é razoável em termos práticos, e neste caso o desvio em N_R decorrente das diferentes representações do ELL é de 5 estágios, que é considerável. E para $F_N/F_T=0,400$, o número real de pratos da coluna calculado com *Spline* é da ordem de 40 se $\varepsilon_o=35\%$, e neste caso o desvio do N_R calculado com UNIQUEAC é de 26 estágios, que é muito grande. E mesmo para uma eficiência alta, de 90%, o desvio entre os valores de N_R calculados com *Spline* e UNIQUEAC é de 10 estágios para $(N_R)_{Spline}=16$, que é uma diferença imensa.

Nos casos estudados, o *Spline* ajustou melhor os dados experimentais do que o modelo UNIQUEAC e, portanto os projetos com *Spline* são mais confiáveis. Disto conclui-se que o projeto de um extrator multicomponente necessita do uso conjunto de um extrator piloto e métodos computacionais, pois os cálculos multicomponentes só podem ser realizados com modelos termodinâmicos.

4.5. Algoritmo Computacional para Projeto Rigoroso com Modelo Termodinâmico em toda Região Operacional

Neste tópico é apresentado o algoritmo computacional desenvolvido neste trabalho para projetar o extrator multicomponente com um solvente através do Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico (MRMT) em toda a região operacional da vazão de solvente. Para cada problema de projeto, este algoritmo calcula toda a curva F_N/F_1 vs N , selecionando os projetos mais significativos desta região. Cada etapa do algoritmo resultou da análise de uma série de projetos realizados através do MRMT apresentado no tópico (4.2). Estes projetos foram apresentados nos Relatórios Internos nº 3-5 (Morais, 1999, 2000), disponíveis no LPT/FEQ/UNICAMP, e envolvem diferentes sistemas, com diferentes combinações dos valores das variáveis especificadas.

No algoritmo de Minotti *et al.* (1994) discutido no tópico (2.2), inicialmente se calcula o valor exato da vazão mínima de solvente, $(F_N)_{min}$, através da metodologia numérica e iterativa desenvolvida por estes autores. Esta metodologia se aplica somente para o caso em que a mistura a ser separada é constituída por dois ou três componentes, sendo que o solvente não pode ser misto. Posteriormente, são realizados projetos rigorosos para vazões de solvente especificadas maiores do que a mínima. Os autores não apresentam o algoritmo do método rigoroso empregado para calcular N para cada valor especificado de F_N/F_1 .

O algoritmo proposto é detalhado a seguir e representado na Figura (4.5-1).

Neste trabalho buscou-se uma maneira segura e simples para inicializar a especificação de F_N para o caso em que a mistura é constituída por um número qualquer de componentes. Assim, propõe-se a seguinte regra prática para estimar um valor inicial da razão entre a vazão de solvente e a vazão da mistura alimentada, $(F_N/F_1)_0$, pertencente à região permissível:

$$\left(\frac{F_N}{F_1}\right)_0 = 2 \frac{(F_N)_{min}}{F_1} \quad (4.5-1)$$

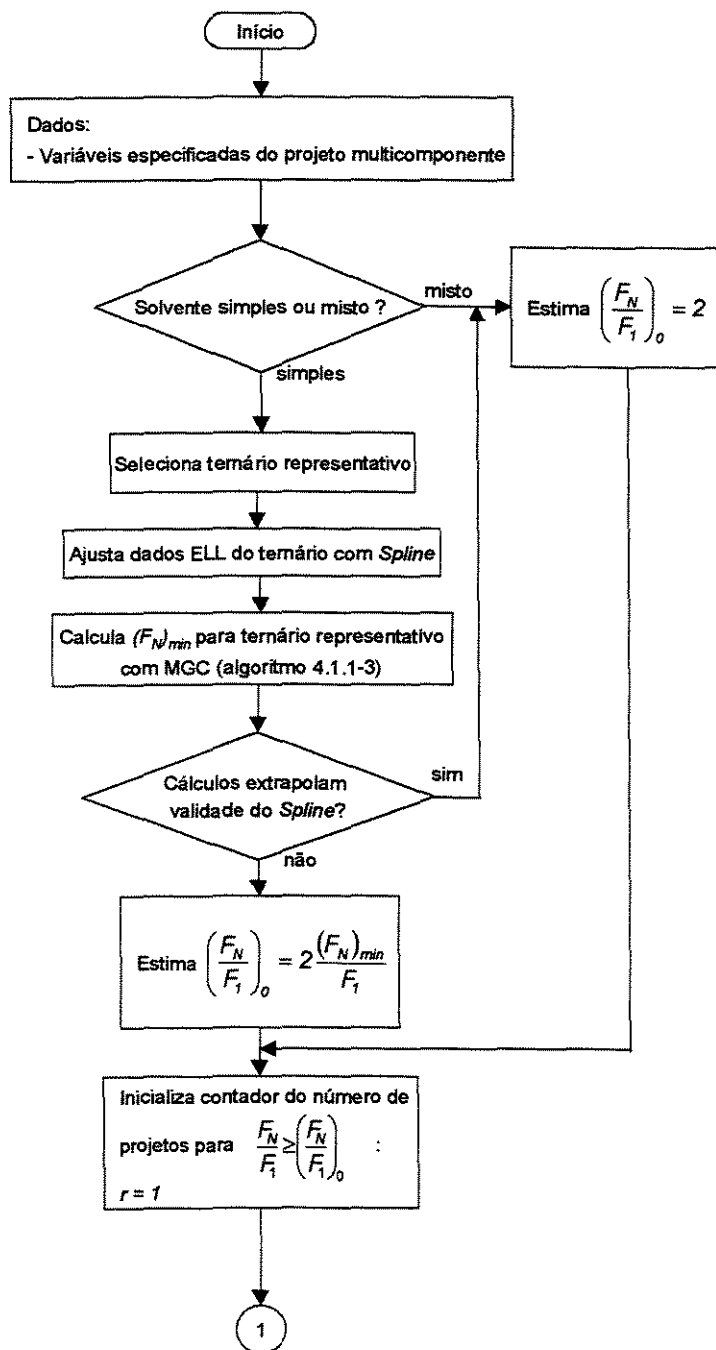
onde a vazão mínima de solvente é calculada para um ternário representativo, através do Método Gráfico Computacional (Programa EXTRATER). Para realizar este cálculo identifica-se um ternário constituído por um componente-chave, um componente diluente e o solvente extrator. O componente-chave deve representar os componentes da mistura multicomponente que são extraídos pelo solvente, e o diluente selecionado deve representar os componentes da mistura com baixa solubilidade no solvente. A composição especificada da mistura multicomponente é adaptada considerando-se que a quantidade do componente-chave na mistura binária equivalente é formada pela soma das quantidades dos componentes que este representa na mistura original, e a quantidade do diluente na mistura binária é a soma das quantidades dos componentes que este representa na mistura multicomponente.

Para a razão $(F_N/F_1)_0$ estimada efetua-se o projeto multicomponente através do MRMT apresentado no tópico (4.2).

Os projetos rigorosos multicomponentes correspondentes a valores de F_N/F_1 maiores do que $(F_N/F_1)_0$ são obtidos incrementando-se continuamente a razão F_N/F_1 de um passo pequeno, da ordem de 0,001 a 0,1, a partir de $(F_N/F_1)_0$, e calculando-se o N correspondente a cada razão F_N/F_1 através do MRMT. Com o aumento da vazão do solvente o N decresce continuamente, e o processo é interrompido quando N atinge a unidade, ou quando fica constante, o que é verificado através da análise da magnitude da derivada da curva F_N/F_1 vs N , calculada como sendo:

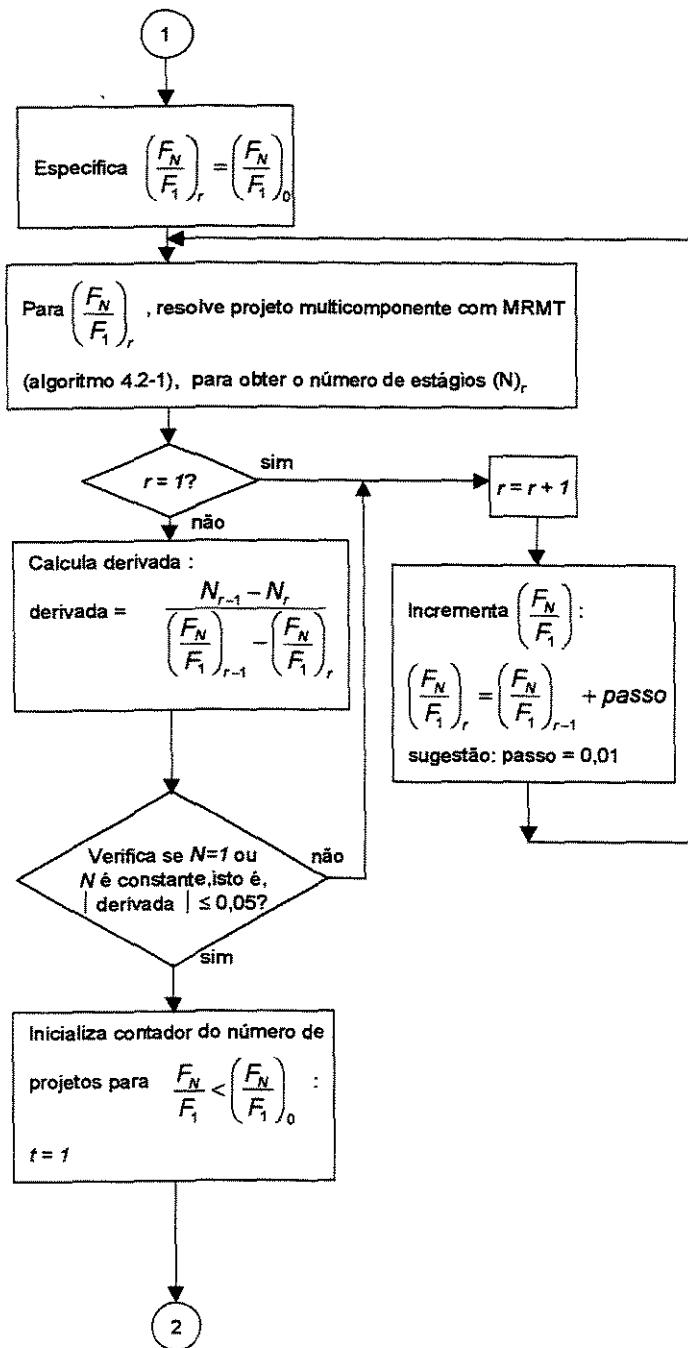
$$Derivada = \frac{N_{r-1} - N_r}{\left(\frac{F_N}{F_1}\right)_{r-1} - \left(\frac{F_N}{F_1}\right)_r} \quad (4.5-2)$$

onde $r-1$ e r representam dois projetos consecutivos, como esquematizado na Figura (4.5-1.b).



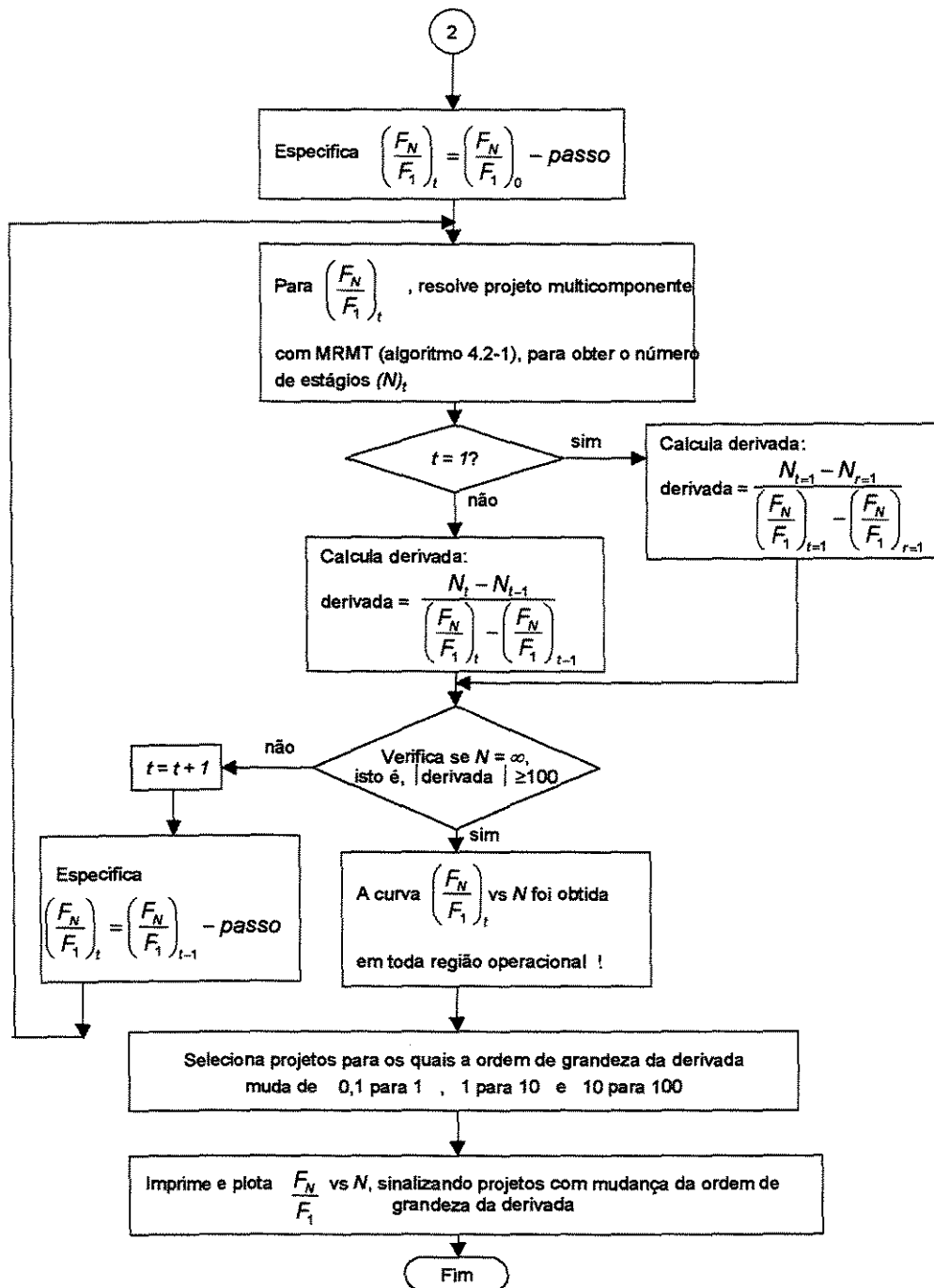
(a)

Figura 4.5-1: Algoritmo computacional deste trabalho para projetar o extrator multicomponente com um solvente sem refluxo através do Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico em toda região operacional. [Continua na próxima página]



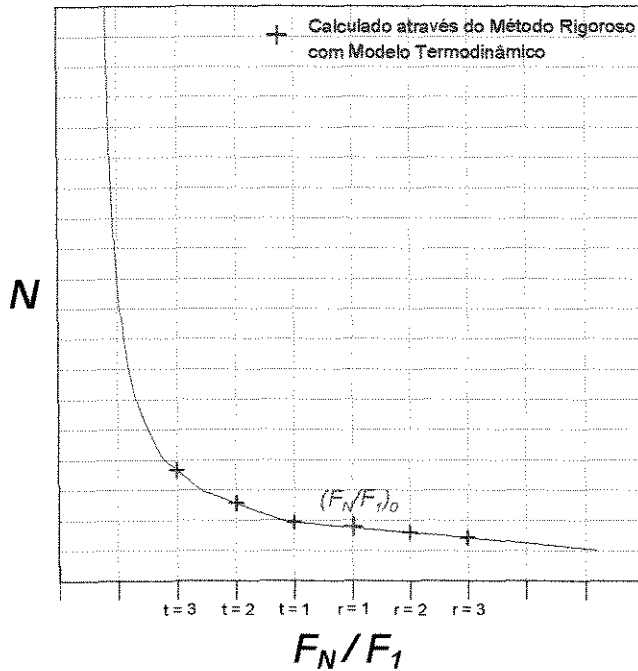
(a)

Figura (4.5-1) [Continuação].



(a)

Figura (4.5-1) [Continuação].



(b)

Figura 4.5-1 [Continuação].

Neste trabalho verificou-se que quando esta derivada é baixa, da ordem de -0,05, a sensibilidade de N à F_N/F_1 já é bem baixa, e portanto não há mais necessidade de resolver projetos para valores maiores de F_N/F_1 .

Os projetos rigorosos multicomponentes com valores de F_N/F_1 menores do que $(F_N/F_1)_0$, são obtidos decrementando-se a razão F_N/F_1 de um passo também da ordem de 0,001 a 0,1, a partir de $(F_N/F_1)_0$. Neste caso, o cálculo termina quando a derivada calculada através da expressão seguinte é suficientemente alta para caracterizar N infinito:

$$\text{Derivada} = \frac{N_t - N_{t-1}}{\left(\frac{F_N}{F_1}\right)_t - \left(\frac{F_N}{F_1}\right)_{t-1}} \quad (4.5-3)$$

onde $t-1$ e t representam dois projetos consecutivos, como esquematizado na Figura (4.5-1.b). Para os casos estudados, observou-se que quando esta derivada é da ordem de -100, a razão F_N/F_1 já está bem próxima do limite mínimo permissível e o N é bastante sensível a uma variação bem pequena em F_N/F_1 .

Caso a vazão mínima de solvente não possa ser obtida através do Método Gráfico Computacional (os cálculos são realizados fora da região de concentrações dos dados experimentais de ELL, onde o *Spline* não é válido), como segunda opção para estimar $(F_N/F_1)_0$, neste trabalho foi desenvolvida uma outra regra prática, dada por:

$$2 \leq \left(\frac{F_N}{F_1} \right)_0 \leq 3 \quad (4.5-4)$$

pois observou-se que estes valores de F_N/F_1 freqüentemente pertencem à região operacional. Recomenda-se que se inicie com $(F_N/F_1)_0=2$, e caso esta razão não pertença à região permissível, outros valores do intervalo sugerido podem ser utilizados.

A expressão (4.5-4) foi desenvolvida com base na regra prática de Treybal (1963), segundo a qual o custo mínimo da extração estaria na vizinhança de:

$$\frac{1}{\bar{K}} \leq \frac{F_N}{F_1} \leq \frac{2}{\bar{K}} \quad (4.5-5)$$

onde $\bar{K}$ é a razão de equilíbrio média do componente-chave. Porém, o autor ressalta que a exatidão desta regra é muito variável, e que para aplicar a extração num processo industrial é fundamental realizar uma análise econômica detalhada do processo completo de extração.

Para chegar à expressão (4.5-4), primeiramente a razão $(F_N/F_1)_0$ foi estimada neste trabalho através da expressão (4.5-5), sendo que a razão de equilíbrio média do componente-chave foi calculada como sendo a média entre as razões de equilíbrio deste componente calculadas a partir de dois cálculos *flash* líquido-líquido multicomponentes (com modelo termodinâmico). A alimentação do primeiro *flash* foi especificada combinando-se a mistura multicomponente alimentada no extrator com uma corrente de solvente numa proporção em massa de 1:1, e a alimentação do segundo *flash* numa proporção 1:2. Porém, verificou-se que para vários projetos, a razão $(F_N/F_1)_0$ assim estimada não pertence à região permissível. Ainda assim estes resultados serviram de base para o desenvolvimento da regra (4.5-4).

A estimativa de $(F_N/F_1)_0$ a partir da vazão mínima de solvente calculada para um ternário representativo não se aplica na extração com solvente misto, pois neste caso o sistema mais simples é formado por quatro componentes, que são os dois componentes da mistura e os dois componentes do solvente. No entanto, a metodologia de projeto desenvolvida neste tópico é adequada para ser usada com solvente misto, desde que seja inicializada através da regra prática (4.5-4). O intervalo sugerido para $(F_N/F_1)_0$ deve ser apenas confirmado para este tipo de extração.

Ao avaliar as curvas F_N/F_1 vs N obtidas neste trabalho para um grande número de projetos, verificou-se que a região operacional possui três ou quatro sub-regiões com diferentes sensibilidades de N à pequenas variações em F_N/F_1 . Os limites destas sub-regiões equivalem aos projetos com mudança na ordem de grandeza da derivada (equação (4.5-2) ou (4.5-3)), de 0,1 para 1, de 1 para 10, e de 10 para 100. Estes projetos são selecionados pelo algoritmo computacional deste trabalho e podem ser utilizados como valores iniciais na otimização do processo completo de extração, pois são os projetos mais significativos da curva F_N/F_1 vs N .

O algoritmo de projeto apresentado originou o Programa PROJEXT, que foi aplicado com sucesso na solução de todos os problemas tratados no relatório mencionado no início deste tópico, sendo que a seguir são apresentados três casos. O primeiro é o problema ternário S3, especificado na Tabela (4.3-1) e que já foi tratado nos tópicos (4.3) e (4.4). Os outros dois problemas são multicomponentes, com siglas S4 e S5, e são especificados na Tabela (4.5-1).

O projeto S4 trata da separação de aromáticos e alifáticos com sulfolane. A composição da mistura multicomponente típica da indústria foi obtida do trabalho de Stragevitch (1992). A temperatura do extrator e a fração mássica de aromáticos no refinado final foram especificados neste trabalho, com base na prática. Os parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC foram ajustados neste trabalho a partir de dados experimentais ternários de ELL e de dados experimentais binários de ELV da literatura. Os parâmetros binários de pares que não tinham dados experimentais disponíveis foram ajustados a partir de dados de

ELL ou ELV preditos através do modelo UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975). Os parâmetros ajustados e os detalhes sobre estes ajustes são apresentados no Apêndice A.

O projeto S5 foi resolvido por Minotti *et al.* (1996) através da sua metodologia rigorosa com modelo termodinâmico. Os parâmetros UNIQUAC de Salem *et al.* (1994) utilizados por Minotti *et al.* também são empregados na solução deste trabalho, sendo apresentados no Apêndice A.

Nas Tabelas (4.5-2), (4.5-3) e (4.5-4) são apresentados os resultados obtidos com a metodologia computacional proposta, respectivamente para os problemas S3, S4 e S5. Nas Figuras (4.5-2.a), (4.5-2.b) e (4.5-2.c) estão representadas as curvas F_N/F_1 vs N obtidas, sendo que os projetos com mudança de ordem de grandeza da derivada são destacados. A razão inicial $(F_N/F_1)_0$

Tabela 4.5-1: Problemas de projeto de extração multicomponente com um solvente sem refluxo.

Problema S4 (Especificado neste trabalho)		Problema S5 (Minotti <i>et al.</i> , 1996)	
Sistema:		Sistema:	
(1) n-Hexano	(6) Tolueno	(1) o-Xileno	
(2) n-Heptano	(7) p-Xileno	(2) Tolueno	
(3) n-Octano	(8) o-Xileno	(3) n-Heptano	
(4) Ciclohexano	(9) Sulfolano	(4) Propileno Carbonato	
(5) Benzeno			
Variáveis especificadas:		Variáveis especificadas:	
$T = 50,0^\circ\text{C}$		$T = 25,0^\circ\text{C}$	
Mistura (massa):	Solvente (massa):	Mistura:	Solvente (mol):
$z_{1,1} = 0,1183$	$z_{1,N} = 0,0000$	$F_1 = 1000 \text{ kmol/h}$	$z_{1,N} = 0,00$
$z_{2,1} = 0,1304$	$z_{2,N} = 0,0000$	$z_{1,1} = 0,30$	$z_{2,N} = 0,00$
$z_{3,1} = 0,0786$	$z_{3,N} = 0,0000$	$z_{2,1} = 0,30$	$z_{3,N} = 0,00$
$z_{4,1} = 0,0687$	$z_{4,N} = 0,0000$	$z_{3,1} = 0,40$	$z_{4,N} = 1,00$
$z_{5,1} = 0,0744$	$z_{5,N} = 0,0000$	$z_{4,1} = 0,00$	
$z_{6,1} = 0,2288$	$z_{6,N} = 0,0000$	Rafinado final: $x_{1,N} \text{ (mol)} = 0,05$	
$z_{7,1} = 0,1606$	$z_{7,N} = 0,0000$		
$z_{8,1} = 0,1404$	$z_{8,N} = 0,0000$		
$z_{9,1} = 0,0000$	$z_{9,N} = 1,0000$		
Fração mássica total de aromáticos no refinado final = 0,01			

Tabela 4.5-2: Soluções do problema de projeto S3 em toda região operacional através da metodologia computacional desenvolvida neste trabalho.

F_N/F_1 (massa)	N Rigoroso+UNIQUEAC (Deste trabalho)	Derivada
0,41	20,0	-
0,42	18,0	-200,0
0,43	16,4	-157,8
0,44	15,0	-142,2
0,45	14,0	-100,0
0,46	13,3	-73,7↵
0,47	12,5	-72,3
0,48	11,9	-64,6
0,49	11,4	-53,6
0,50	10,9	-49,7
0,51	10,4	-41,7
0,52	10,0	-44,4
0,53	9,7	-29,7
0,54	9,4	-31,7
0,55	9,1	-31,8
0,56	8,8	-25,0
0,57	8,6	-23,2
0,58	8,4	-23,2
0,59	8,1	-23,3
0,60	7,9	-19,9
0,61	7,8	-16,2
⇒ 0,62	7,6	-16,2
0,63	7,4	-16,3
0,64	7,3	-16,3
0,65	7,1	-16,4
0,66	7,0	-14,4
0,67	6,9	-10,7
0,68	6,7	-10,7
0,69	6,6	-10,7
0,70	6,5	-10,7
0,80	5,7	-8,6↵
0,90	5,0	-6,7
1,00	4,7	-3,3
1,10	4,3	-3,4
1,20	4,0	-3,4
1,30	3,8	-1,4
1,40	3,7	-1,4
1,50	3,6	-1,4
1,60	3,4	-1,4
1,70	3,3	-1,4
1,80	3,1	-1,4
1,90	3,0	-1,4

F_N/F_1 (massa)	N Rigoroso+UNIQUEAC (Deste trabalho)	Derivada
2,00	3,0	-0,4↵
2,10	2,9	-0,4
2,20	2,9	-0,4
2,30	2,8	-0,4
2,40	2,8	-0,4
2,50	2,8	-0,4
2,60	2,7	-0,4
2,70	2,7	-0,4
2,80	2,7	-0,3
2,90	2,6	-0,3
3,00	2,6	-0,3
3,10	2,6	-0,3
3,20	2,5	-0,3
3,30	2,5	-0,3
3,40	2,5	-0,3
3,50	2,4	-0,3
3,60	2,4	-0,3
3,70	2,4	-0,3
3,80	2,3	-0,3
3,90	2,3	-0,3
4,00	2,2	-0,3
4,10	2,2	-0,4
4,20	2,2	-0,4
4,30	2,1	-0,4
4,40	2,1	-0,4
4,50	2,1	-0,4
4,60	2,0	-0,4

⇒ $(F_N/F_1)_0$.

↵ Projeto com mudança na ordem de grandeza da derivada.

Tabela 4.5-3: Soluções do problema de projeto S4 em toda região operacional através da metodologia computacional desenvolvida neste trabalho.

F_N/F_1 (massa)	N Rigorous+UNIQUEAC (Deste trabalho)	Derivada
1,32	21,8	-
1,33	20,7	-109,7
1,34	19,7	-94,9 ←
1,35	18,9	-83,8
1,36	18,2	-73,4
1,37	17,5	-65,0
1,38	16,9	-60,9
1,39	16,4	-53,0
1,40	15,9	-50,6
1,50	12,5	-33,8
1,60	10,5	-19,4
1,70	9,2	-13,0
1,80	8,3	-9,2 ←
1,90	7,6	-6,9
2,00	7,0	-6,2
2,10	6,6	-3,8
2,20	6,2	-4,1
2,30	5,9	-3,3
2,40	5,7	-2,3
⇒2,50	5,4	-2,4
2,60	5,2	-2,6
2,70	5,0	-2,1
2,80	4,8	-1,2
2,90	4,7	-1,2
3,00	4,6	-1,2
3,10	4,5	-1,3
3,20	4,3	-1,3
3,30	4,2	-1,4
3,40	4,1	-1,5
3,50	4,0	-0,8 ←
3,60	3,9	-0,5
3,70	3,9	-0,5
3,80	3,8	-0,5
3,90	3,8	-0,5
4,00	3,7	-0,5
4,10	3,7	-0,5
4,20	3,6	-0,5
4,30	3,6	-0,5
4,40	3,5	-0,5
4,50	3,5	-0,5
4,60	3,4	-0,6
4,70	3,4	-0,6

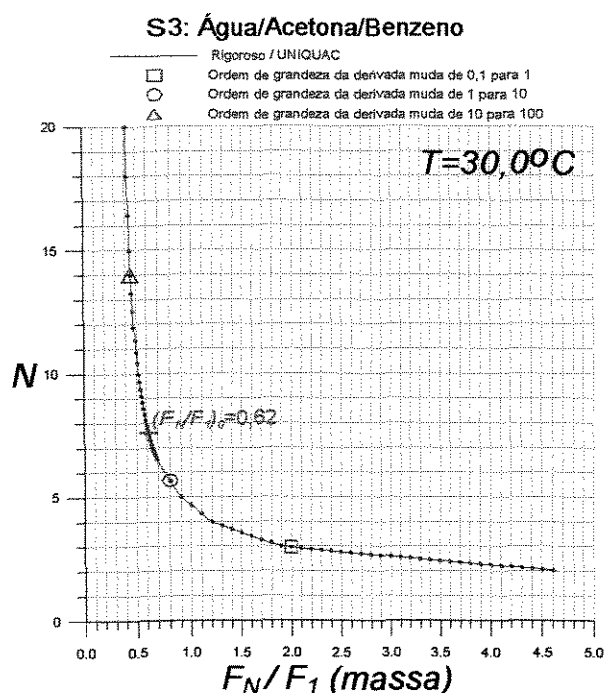
F_N/F_1 (massa)	N Rigorous+UNIQUEAC (Deste trabalho)	Derivada
4,80	3,3	-0,6
4,90	3,2	-0,6
5,00	3,2	-0,6
5,10	3,1	-0,6
5,20	3,0	-0,6
5,30	3,0	-0,5
5,40	3,0	-0,1
5,50	3,0	-0,1
5,60	3,0	-0,1
5,70	2,9	-0,1
5,80	2,9	-0,1
5,90	2,9	-0,1
6,00	2,9	-0,1

⇒ $(F_N/F_1)_0$.

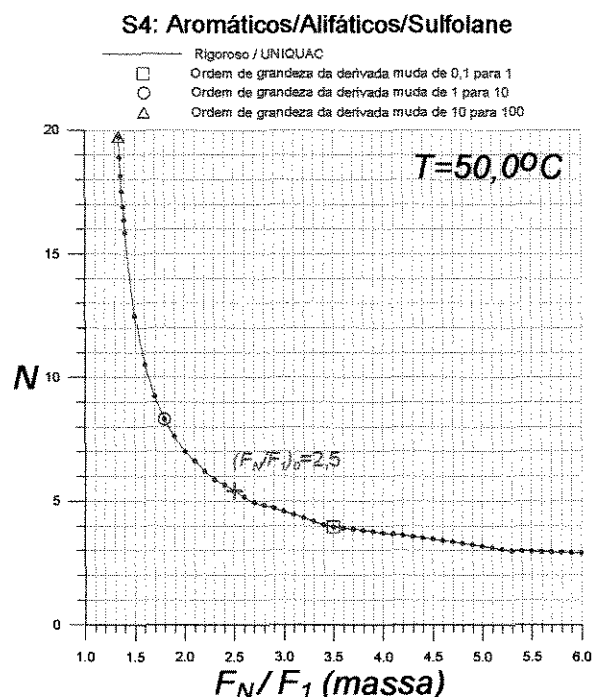
← Projeto com mudança na ordem de grandeza da derivada.

Tabela 4.5-4: Soluções do problema de projeto S5 em toda região operacional através da metodologia computacional desenvolvida neste trabalho.

F_N/F_1 (mol)	N Rigorous+UNIQUEAC (Deste trabalho)	Derivada	N Rigorous+UNIQUEAC (Minotti et al., 1996)	ΔN
1,80	18,7	-		
1,82	16,5	-109,0		
1,84	14,9	-78,9↵		
1,86	13,7	-60,3		
1,88	12,8	-48,3	12,9	0,1
1,90	11,9	-42,3		
2,00	9,4	-25,7	9,4	0,0
2,10	7,9	-15,0		
2,20	6,9	-9,9↵	6,8	-0,1
2,30	6,1	-7,1		
2,40	5,6	-5,3	5,5	-0,1
2,50	5,2	-4,5		
2,60	4,8	-3,5	4,8	0,0
2,70	4,6	-2,7		
2,80	4,3	-2,5	4,3	0,0
2,90	4,1	-2,4		
3,00	3,9	-1,7	3,9	0,0
3,10	3,8	-1,4		
3,20	3,6	-1,3	3,5	-0,1
3,30	3,5	-1,2		
3,40	3,4	-1,2	3,3	-0,1
3,50	3,3	-1,2		
3,60	3,1	-1,2	3,1	0,0
3,70	3,0	-1,2		
3,80	2,9	-0,7↵	2,9	0,0
3,90	2,9	-0,6		
4,00	2,8	-0,5	2,8	0,0
4,10	2,8	-0,5		
4,20	2,8	-0,5		
4,30	2,7	-0,5		
4,40	2,7	-0,4		
4,50	2,6	-0,4		
4,60	2,6	-0,4		
4,70	2,5	-0,4		
↗4,80	2,5	-0,4		
4,90	2,5	-0,4		
5,00	2,4	-0,4		
5,50	2,2	-0,4		
6,00	2,0	-0,4		
⇒ $(F_N/F_1)_0$. ↵ Projeto com mudança na ordem de grandeza da derivada.				

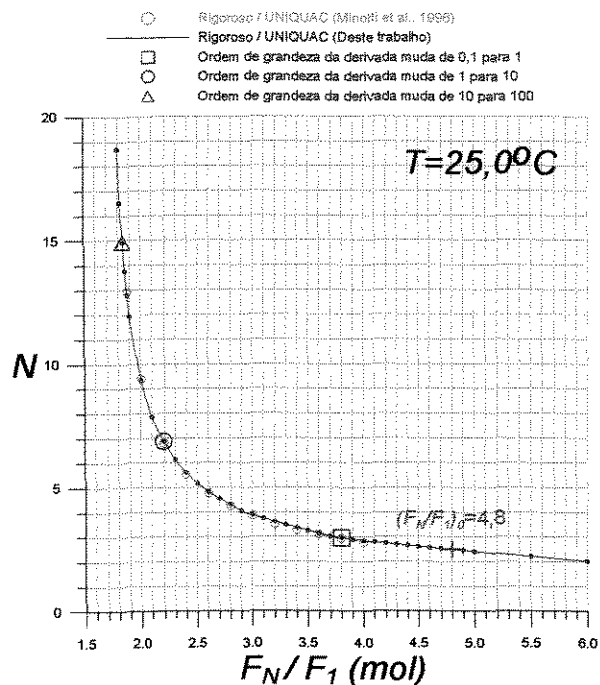


(a)

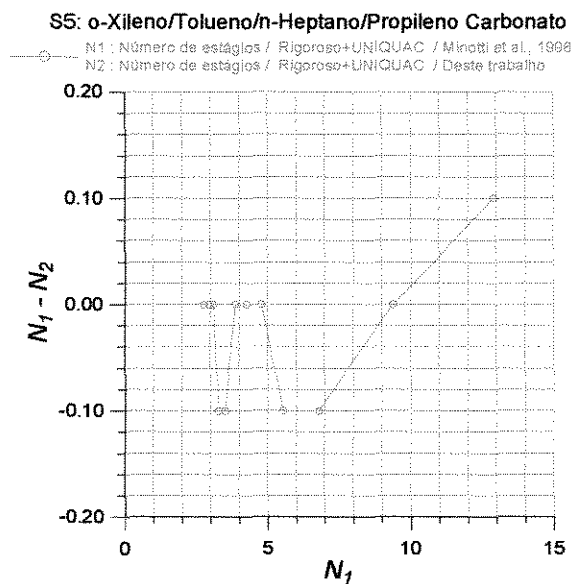


(b)

S5: o-Xileno/Tolueno/n-Heptano/Propileno Carbonato



(c)



(d)

Figura 4.5-2: Projetos do extrator com um solvente sem refluxo calculados em toda região operacional através da metodologia computacional desenvolvida neste trabalho.

estimada a partir da equação (4.5-1) também é representada nestas figuras. A Figura (4.5-2.d) também refere-se ao problema S5 e cada ponto representa a comparação entre os valores de N deste trabalho e de Minotti *et al.* (1996), calculados para uma mesma razão F_N/F_1 especificada.

Como se verifica nas Figuras (4.5-2.a), (4.5-2.b) e (4.5-2.c), a razão inicial $(F_N/F_1)_0$ estimada a partir da equação (4.5-1) pertence à região permissível nos três casos apresentados. Se houvesse necessidade de estimar $(F_N/F_1)_0$ a partir do intervalo recomendado na equação (4.5-4), a obtenção da curva F_N/F_1 vs N também estaria assegurada, pois todo o intervalo proposto nesta regra prática está contido na região operacional destes três exemplos.

Para o problema S5, nas Figuras (4.5-2.c) e (4.5-2.d) observa-se que os projetos multicomponentes deste trabalho concordam plenamente com os projetos de Minotti *et al.* (1996), pois os desvios entre os números de estágios são muito pequenos, variando entre 0,0 e 0,1 estágios. Assim, nosso algoritmo computacional fornece resultados equivalentes aos de Minotti *et al.* .

Para os três sistemas apresentados na Figura (4.5-2), a princípio, o projeto cuja ordem de grandeza da derivada muda de 1 para 10 é o mais recomendado pois, como se observa, nesta condição o número de estágios e a vazão de solvente são relativamente baixos. No projeto em que a derivada sobe para 100, o N é bem mais alto, e se a eficiência do extrator é baixa, o número de estágios reais correspondente poderá ficar muito grande e impraticável. E no projeto em que a derivada cai para 1, a vazão de solvente é relativamente alta, que é uma condição evitada na prática, pois eleva o custo da recuperação do solvente, que é o fator que mais influencia o custo da extração (Cusack *et al.*, 1991).

Portanto, o algoritmo computacional desenvolvido neste tópico para projetar o extrator com um solvente sem refluxo através do Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico funcionou adequadamente para sistemas ternários e multicomponentes e determinou a relação entre a vazão de solvente e o número de estágios em toda região operacional, destacando os projetos mais significativos desta região. Estas informações orientam e facilitam a otimização do processo completo de extração e os testes com piloto.

Por solucionar problemas de projeto do extrator com um solvente sem refluxo para misturas alimentadas no extrator constituídas por um número qualquer de componentes e ser adequado para solvente misto, o algoritmo proposto é mais abrangente do que o de Minotti *et al.* (1996), que é restrito à misturas alimentadas com dois ou três componentes e solvente simples.

Metodologias computacionais multicomponentes muito similares à apresentada neste tópico futuramente poderão ser desenvolvidas para a extração com um solvente com refluxo e a extração com dois solventes com refluxos, sendo que as especificações usuais para estas configurações do extrator foram apresentadas no tópico (3.2) deste trabalho.

No caso do extrator com refluxo, outro algoritmo de simulação deve ser implantando no Programa PROJEXT, porque o algoritmo de Renon *et al.* (1971) é baseado num modelo do extrator sem refluxos.

De acordo com King (1980), nas extrações com um solvente com refluxo os efeitos de não idealidade das misturas se fazem sentir mais fortemente, podendo levar a problemas de divergência com a maioria dos métodos de simulação disponíveis. O autor sugere que a maneira mais segura e eficiente para simular o extrator, e principalmente o extrator com um solvente com refluxo, é usar uma combinação de dois métodos. A técnica consiste em realizar as primeiras iterações da simulação através do Método de Relaxação (bastante estável, mas com velocidade de convergência muito baixa), e as iterações finais através do Método de Correções Simultâneas (converge com velocidade alta, mas é bastante instável se mal inicializado).

4.6. Projeto Rigoroso : Ternário Representativo vs Multicomponente

Neste tópico é avaliada a predição do projeto rigoroso multicomponente a partir do projeto rigoroso com ternário representativo, como alternativa ou como técnica auxiliar da solução rigorosa multicomponente. Os problemas multicomponentes S4 e S5 especificados na Tabela (4.5-1) são empregados nesta análise.

S4: Aromáticos/Alifáticos/Sulfolane

O ternário heptano/tolueno/sulfolane foi escolhido como representativo do sistema Aromáticos/Alifáticos/Sulfolane e um projeto rigoroso ternário foi realizado com os parâmetros UNIQUAC ajustados neste trabalho, a partir dos dados experimentais ternários de ELL de De Fré e Verhoeyé (1976) medidos a $T=25^{\circ}\text{C}$, 50°C , 75°C , 100°C . Um segundo projeto ternário empregou o Método Gráfico Computacional, e para isso foi feito um ajuste por *Spline* Modificado do conjunto de dados de ELL medido a $T=50^{\circ}\text{C}$. Os resultados destes dois ajustes são apresentados no Apêndice A.

Os dois projetos com ternário representativo foram efetuados adequando as especificações multicomponentes da Tabela (4.5-1) para especificações de um problema ternário. Assim, considerou-se que na mistura ternária alimentada no extrator, a massa de tolueno é igual à soma das massas de todos os aromáticos da mistura multicomponente, e que a massa de heptano é igual à soma das massas de todos os alifáticos da mistura multicomponente. O refinado final é especificado com $x_{\text{TOLUENO},N}=0,01$.

As duas soluções ternárias do problema S4 e a solução multicomponente com UNIQUAC (mesma apresentada no tópico 4.5) são apresentadas na Tabela (4.6-1), onde também é feita a comparação entre as diferentes soluções. Na

Figura (4.6-1.a) são representadas as curvas F_N/F_1 vs N das duas soluções ternárias e da solução multicomponente. Na Figura (4.6-1.b) cada ponto representa a comparação entre os valores de N calculados com diferentes técnicas de projeto e para uma mesma razão F_N/F_1 especificada.

Na Figura (4.6-1.b), comparando projetos com o ternário representativo, tem-se que a diferença entre os números de estágios do Método Gráfico Computacional e do Método Rigoroso com UNQUAC varia entre 0,2 e 0,7 estágios para N variando entre 3,6 e 22,5 estágios, que é um desvio pequeno. Portanto, para este caso, a exatidão do projeto ternário tem baixa sensibilidade às duas representações do ELL empregadas (*Spline* Modificado e UNQUAC).

E comparando o projeto ternário do Método Gráfico Computacional com o multicomponente rigoroso, verifica-se que para N variando entre 3,6 e 22,5 estágios, a diferença cresce continuamente de 0,1 a 2,7 estágios, sendo que os desvios são maiores do que um estágio para $N > 12$ estágios.

Portanto, neste exemplo os projetos rigorosos ternários realizados com o Método Gráfico Computacional e com o Método Rigoroso com UNQUAC apresentam desvios de pequenos a médios em relação ao projeto multicomponente através do Método Rigoroso com UNQUAC em toda região operacional.

Tabela 4.6-1: Predição do projeto rigoroso multicomponente S4 através do projeto rigoroso com ternário representativo.

F_N/F_1 (massa)	N Ternário Gráf.Computacional Spline	N Ternário Rigoroso UNQUAC	N Multicomponente Rigoroso UNQUAC	Desvio Ternário Gráf.Computacional vs Ternário Rigoroso	Desvio Ternário Gráf.Computacional vs Quaternário Rigoroso
1,32	24,9	-	21,8	-	3,1
1,33	-	22,9	20,7	-	-
1,34	22,5	21,8	19,7	0,7	2,7
1,36	20,6	20,4	18,2	0,2	2,4
1,38	19,0	19,2	16,9	0,2	2,1
1,40	17,8	18,2	15,9	0,4	2,0
1,50	13,9	14,6	12,5	0,7	1,4
1,60	11,6	12,3	10,5	0,7	1,1
1,70	10,1	10,8	9,2	0,7	0,9
1,80	9,1	9,7	8,3	0,7	0,7
1,90	8,3	8,8	7,6	0,6	0,7
2,00	7,7	8,2	7,0	0,5	0,7
2,10	7,1	7,7	6,6	0,5	0,5
2,20	6,7	7,2	6,2	0,4	0,5
2,30	6,4	6,8	5,9	0,4	0,5
2,40	6,0	6,5	5,7	0,5	0,3
2,50	5,8	6,2	5,4	0,4	0,4
2,60	5,6	5,9	5,2	0,3	0,4
2,70	5,4	5,7	5,0	0,4	0,4
2,80	5,1	5,5	4,8	0,4	0,3
2,90	4,9	5,3	4,7	0,4	0,2
3,00	4,8	5,1	4,6	0,3	0,2
3,10	4,7	5,0	4,5	0,2	0,3
3,20	4,6	4,9	4,3	0,2	0,3
3,30	4,5	4,8	4,2	0,3	0,3
3,40	4,4	4,7	4,1	0,3	0,3
3,50	4,2	4,6	4,0	0,3	0,3
3,60	4,1	4,5	3,9	0,4	0,2
3,70	4,0	4,4	3,9	0,4	0,1
3,80	3,9	4,3	3,8	0,3	0,1
3,90	3,9	4,1	3,8	0,2	0,1
4,00	3,9	4,0	3,7	0,2	0,1
4,10	3,8	4,0	3,7	0,2	0,1
4,20	3,8	3,9	3,6	0,2	0,1
4,30	3,7	3,9	3,6	0,2	0,2
4,40	3,7	3,9	3,5	0,2	0,2
4,50	3,6	3,8	3,5	0,2	0,2

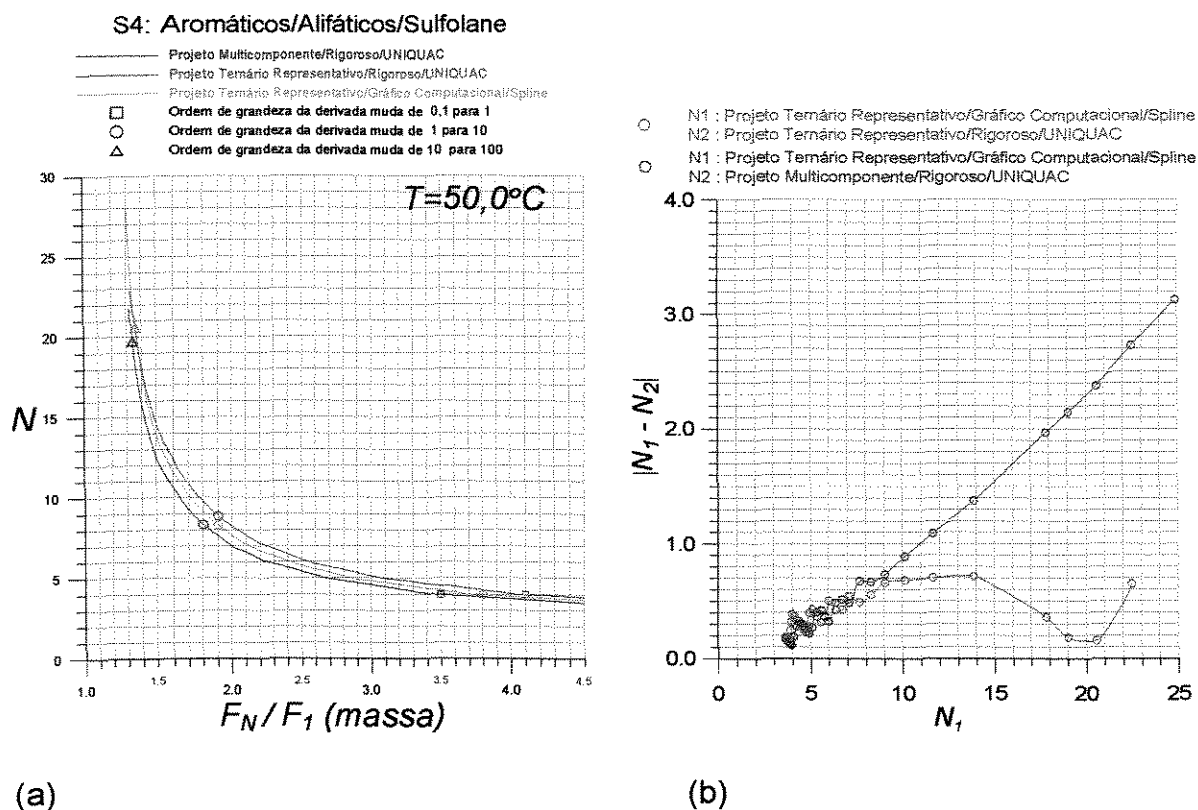


Figura 4.6-1: Predição do projeto rigoroso multicomponente S4 através do projeto rigoroso com ternário representativo.

S5: o-Xileno/Tolueno/n-Heptano/Propileno Carbonato

Para o problema S5, que envolve o sistema o-Xileno/Tolueno/n-Heptano/Propileno Carbonato, Minotti *et al.* (1996) apresentaram resultados somente com os parâmetros UNIQUAC ajustados por Salem *et al.* (1994), embora os parâmetros NRTL também estivessem disponíveis.

Nos dois ajustes, Salem *et al.* (1993, 1994) empregaram os dados experimentais de ELL do quaternário e dos ternários n-heptano/o-xileno/propileno carbonato e n-heptano/tolueno/propileno carbonato. A principal discordância entre os dois ajustes é nas linhas de amarração mais próximas ao ponto crítico, que também estão envolvidas nos cálculos do projeto.

Neste trabalho, o projeto quaternário e o ternário representativo (n-heptano/o-xileno/propileno carbonato) foram realizados com os parâmetros UNIQUAC e NRTL de Salem *et al.* (1994) apresentados no Apêndice A.

Para o projeto com o Método Gráfico Computacional, os dados do ternário foram ajustados por *Spline* Modificado, como apresentado no Apêndice A.

Considerou-se que na mistura ternária, a quantidade de o-xileno é 600kmol/h, que é a soma das quantidades de o-xileno e tolueno da alimentação multicomponente, e a quantidade de n-heptano na mistura ternária é 400kmol/h, que é a mesma quantidade da mistura multicomponente.

Todas as soluções deste trabalho do problema S5 são apresentadas e comparadas na Tabela (4.6-2) e nas Figuras (4.6-2.a), (4.6-2.b) e (4.6-2.c).

No caso do Método Gráfico Computacional, só foi possível realizar projetos para $F_N/F_1 \geq 3,4$, pois para razões menores do que esta, os cálculos de projeto envolvem etapas mais próximas ao ponto crítico, onde não há dados experimentais, e o *Spline* não é adequado para extrapolações. Os modelos não têm esta limitação, contudo esta região de composições é justamente onde os ajustes UNIQUAC e NRTL empregados são mais discordantes.

Resumindo os resultados apresentados na Tabela (4.6-2) e na Figura (4.6-2.b), os desvios entre as diferentes soluções variam nas seguintes faixas:

	<i>N</i> entre	Desvios entre
Quaternário/UNIQUAC vs Quaternário/NRTL	2,8-6,9 estágio	0,2-1,6 estágios
Ternário/UNIQUAC vs Ternário/NRTL	3,5-6,6 estágios	0,0-0,2 estágios

Portanto, para valores de *N* da mesma ordem de grandeza, as diferenças entre os projetos ternários com UNIQUAC e NRTL são bem menores do que entre os quaternários com UNIQUAC e NRTL, demonstrando a inexatidão dos modelos para representar o sistema multicomponente.

E dos resultados da Tabela (4.6-2) representados na Figura (4.6-2.c), tem-se:

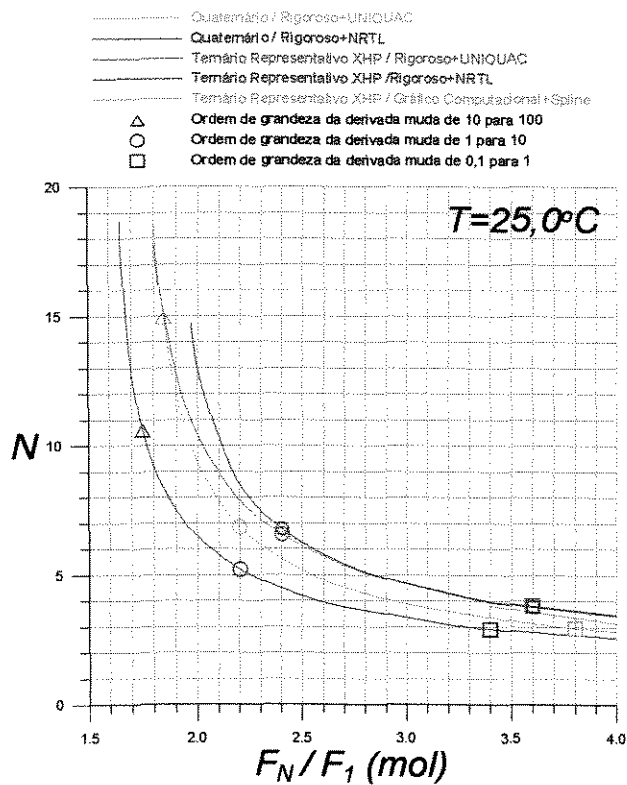
	<i>N</i> entre	Desvios entre
Quaternário/UNIQUAC vs Ternário/UNIQUAC	2,8-6,9 estágio	0,6-1,0 estágios
Quaternário/NRTL vs Ternário/NRTL	2,6-6,5 estágios	0,9-6,5 estágios

Para valores de N da mesma ordem de grandeza, as diferenças entre o projeto quaternário e o ternário representativo é pequena para o modelo UNQUAC, mas é grande para o modelo NRTL.

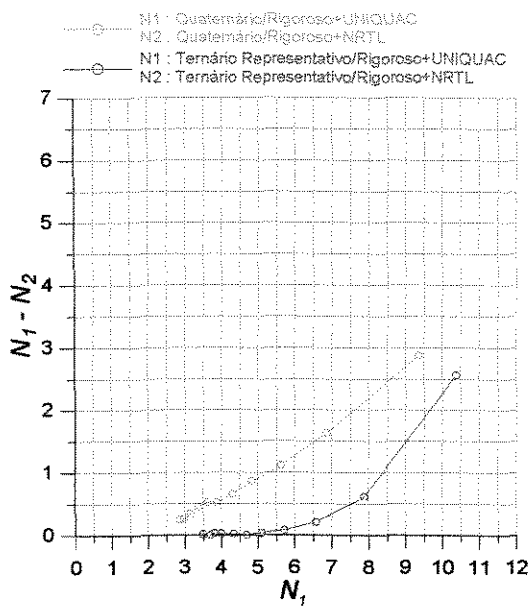
Tabela 4.6-2: Predição do projeto rigoroso multicomponente S5 através do projeto rigoroso com ternário representativo.

F_N/F_1 (mol)	N Quaternário Rigorous UNQUAC	N Quaternário Rigorous NRTL	N Ternário Rigorous UNQUAC	N Ternário Rigorous NRTL	N Ternário Gráf.Comp. <i>Spline</i>	Desvio Quaternário UNQUAC vs Quaternário NRTL	Desvio Ternário UNQUAC vs Ternário NRTL	Desvio Quaternário UNQUAC vs Ternário UNQUAC	Desvio Quaternário NRTL vs Ternário NRTL
2,00	9,4	6,5	10,4	12,9	(*)	2,9	2,6	1,0	6,5
2,20	6,9	5,2	7,9	8,5	(*)	1,6	0,6	1,0	3,3
2,40	5,6	4,5	6,6	6,8	(*)	1,1	0,2	1,0	2,3
2,60	4,8	4,0	5,7	5,8	(*)	0,9	0,1	0,9	1,8
2,80	4,3	3,6	5,1	5,1	(*)	0,7	0,0	0,8	1,5
3,00	3,9	3,4	4,7	4,7	(*)	0,5	0,0	0,8	1,3
3,20	3,6	3,1	4,3	4,3	(*)	0,5	0,0	0,7	1,2
3,40	3,4	2,9	4,0	4,0	3,9	0,5	0,0	0,6	1,0
3,60	3,1	2,8	3,8	3,8	3,6	0,3	0,0	0,7	1,0
3,80	3,0	2,7	3,7	3,7	3,4	0,3	0,0	0,7	1,0
4,00	2,8	2,6	3,5	3,5	3,2	0,2	0,0	0,6	0,9
(*) Extrapolação dos dados experimentais de ELL.									

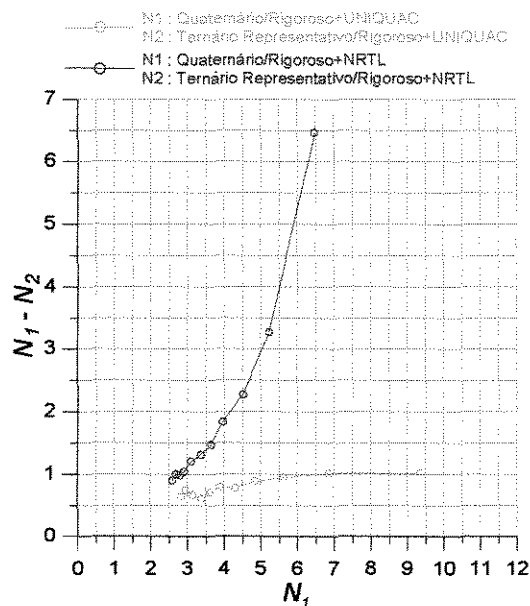
S5: o-Xileno/Tolueno/n-Heptano/Propileno Carbonato



(a)



(b)



(c)

Figura 4.6-2: Predição do projeto rigoroso multicomponente S5 através do projeto rigoroso com ternário representativo.

Como para os problemas S4 e S5 a diferença entre os números de estágios do projeto rigoroso com ternário representativo e do projeto rigoroso multicomponente variou de pequena a grande, conclui-se que o projeto rigoroso com ternário representativo não é uma alternativa segura ao projeto rigoroso multicomponente. De qualquer maneira, o projeto rigoroso com ternário representativo fornece um valor inicial razoável do limite operacional e dos perfis de vazões e composições, facilitando a solução do projeto rigoroso multicomponente.

Além disso, a grande discordância entre os projetos rigorosos multicomponentes com UNQUAC e NRTL demonstram a cautela que se deve ter com os modelos termodinâmicos, e seu baixo grau de confiabilidade quando se trata de extração líquido-líquido. Estas comprovações reforçam a necessidade do uso conjunto do extrator piloto para realizar um projeto confiável do extrator.

5. Conclusão

O desempenho dos modelos termodinâmicos em extração, em geral, é bastante sensível aos valores dos parâmetros binários, como foi demonstrado neste trabalho. As dificuldades aparecem principalmente quando se opera nas vizinhanças do ponto crítico líquido-líquido. Uma atenção especial à qualidade dos dados experimentais empregados para gerar parâmetros e às técnicas de ajuste torna-se, portanto, indispensável quando se deseja obter resultados de projeto mais confiáveis antes da validação na instalação piloto.

Tomando como referência soluções rigorosas da literatura, ficou demonstrada a confiabilidade dos projetos do extrator com um solvente realizados com o Método Gráfico Computacional (EXTRATER: ternário, com ou sem refluxo) e com o Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico (PROJEXT: multicomponente sem refluxo).

Para todos os problemas de projeto do extrator tratados neste trabalho, os programas EXTRATER e PROJEXT funcionaram eficientemente, fornecendo a configuração do extrator e as condições operacionais necessárias para obter a separação desejada.

Tratando de sistemas ternários, o projeto do extrator com ou sem refluxo usando o Método Gráfico Computacional é preferível ao projeto através do Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico, pois emprega o ajuste *Spline* Modificado dos dados experimentais de ELL, que apresentam a vantagem da exatidão sobre os modelos termodinâmicos. Além disso, esta metodologia calcula os valores exatos dos limites operacionais, que são referências seguras para se obter o projeto em toda região operacional através do computador.

Caso o *Spline* não possa ser utilizado, porque os dados experimentais de ELL não cobrem a região dos cálculos de projeto, e não seja possível obter mais dados experimentais, ainda assim, o uso dos modelos termodinâmicos requer cautela.

Como conclusão principal da tese, recomenda-se que o projeto rigoroso multicomponente do extrator com um solvente sem refluxo seja realizado através da seguinte metodologia:

- (1) Definir as especificações do problema de projeto multicomponente, que são: temperatura do extrator, composição da mistura alimentada, composição do solvente alimentado, concentração do componente-chave no refinado final.
- (2) Identificar um sistema ternário representativo da mistura multicomponente, constituído por um componente-chave, o componente diluente e o solvente extrator.
- (3) Ajustar os dados ternários líquido-líquido representativos por meio do Método *Spline* Modificado, dispensando qualquer modelo termodinâmico.
- (4) Determinar a vazão mínima de solvente para o ternário representativo por meio do Método Gráfico Computacional (Programa EXTRATER).
- (5) Realizar o projeto rigoroso com ternário representativo através do Método Gráfico Computacional em toda região operacional da vazão do solvente empregando o Programa EXTRATER, a fim de obter estimativas iniciais dos perfis de composições e de vazões, que serão empregadas na etapa seguinte.
- (6) Projetar o extrator multicomponente com um solvente através do Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico (MRMT) em toda a região operacional da vazão de solvente empregando o Programa PROJEXT. Este programa é apropriado para tratar misturas constituídas por um número qualquer de componentes. A inicialização da especificação da vazão do solvente na região operacional é realizada através de regra prática deste trabalho, que emprega a vazão mínima de solvente estimada no Programa EXTRATER. Para cada vazão de solvente especificada pelo algoritmo computacional, o projeto multicomponente do extrator é calculado através do MRMT, sendo determinados o número de estágios teóricos do extrator e os perfis de

composições e de vazões. Como dados iniciais para se obter rapidamente a convergência nestes cálculos, tomam-se os perfis de composições e vazões determinados preliminarmente no Programa EXTRATER. Um modelo termodinâmico multicomponente, como NRTL ou UNIQUAC, é empregado para calcular as razões de equilíbrio dos componentes.

- (7) Verificar a sensibilidade dos projetos da região operacional a valores dos parâmetros binários do modelo termodinâmico, com atenção especial àqueles referentes aos componentes-chave. Dependendo do grau de sensibilidade, poderá ser necessário o retorno ao laboratório para determinar mais dados experimentais, de modo a refinar os parâmetros do modelo.
- (8) Otimizar o processo completo de extração (extrator + recuperação do solvente) através de simulação e análise econômica, a partir dos resultados da etapa (6) confirmados na etapa (7), a fim de determinar a configuração e as condições operacionais ótimas do extrator.
- (9) Validar os resultados do projeto na instalação piloto e determinar a eficiência do extrator. O recurso à planta piloto não pode ser dispensado, pois os projetos multicomponentes necessariamente usam modelos de coeficiente de atividade, cuja exatidão não pode ser garantida, como se verificou nos casos deste trabalho.

Na falta de dados experimentais suficientes para realizar a solução rigorosa multicomponente do projeto do extrator, a solução rigorosa com ternário representativo é uma alternativa que deve ser utilizada com cautela.

Como sugestão para ser considerada em pesquisa futura, propõe-se que a metodologia de projeto multicomponente desenvolvida neste trabalho seja aplicada à extração com solventes mistos. O uso de combinações de solventes para aumentar o rendimento e a pureza dos produtos na extração de aromáticos é um caso importante a ser estudado.

A aplicabilidade desta metodologia para extrações com componentes altamente diluídos também pode ser avaliada futuramente, no contexto da

confiabilidade dos modelos termodinâmicos empregados. Um caso de grande interesse industrial a ser avaliado, é a remoção de componentes orgânicos da água residual de processos.

Outro estudo sugerido para ser considerado futuramente é o desenvolvimento de algoritmo de projeto rigoroso multicomponente para o extrator com um solvente com refluxo e para o extrator com dois solventes com refluxos, com base nos princípios do algoritmo apresentado neste trabalho.

Referências

- Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., 1975. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems, *AIChE J.*, **21**, 116-128.
- Coolidge, A.S., 1928. Phase Equilibria for Three-Component Systems Containing Two Liquid Phases, the Complete Composition of a Least One of Which is Known, *International Critical Tables*, Vol. III, McGraw-Hill, New York.
- Cusack, R.W., Karr, A., 1991. A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction. Part 3: Extractor Design and Specification, *Chemical Engineering*, April, 112-120.
- Cusack, R.W., Fremeaux, P., Glatz, D., 1991. A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction. Part 1: Extraction Systems, *Chemical Engineering*, February, 66-76.
- De Fre, R. M., Verhoeve, L.A., 1976. Phase Equilibria in Systems Composed of an Aliphatic and an Aromatic Hydrocarbon and Sulpholane, *Journal Of Applied Chemistry And Biotechnology*, **26**, 469-487.
- Farag, I.H., Peshori, D.L., 1988. Computer-Aided Graphics of Liquid-Liquid Extraction, *Chem. Eng. Comm.*, **65**, 29-37.
- Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M., 1975. Group-Contribution Estimation Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures, *AIChE J.*, **21**, 1086-1099.
- Gmehling, J., Onken, U., Arlt, W., 1980. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA, Frankfurt.
- Hansen, H.K., Rasmussen, P., Fredenslund, A., 1991. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2352-2355.
- Holland, C.D., 1975. *Fundamental and Modeling of Separation Processes*, Prentice-Hall, New Jersey.
- King, C.J., 1980. *Separation Process*, McGraw Hill.

- Magnussen, T., Rasmussen, P., Fredenslund, A., 1981. UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 331-339.
- Martinez, J.A.G., Rivera, J.C.C., Uribe, J., Antonio, R., 1988. Correlacion Empirica para el Calculo de la Eficiencia Global de Extractores de Platos Perforados, *Ingeniería Química*, **20** (2323), 167-171.
- Minotti, M., Doherty, M.F., Malone, M.F., 1996. A Geometric Method for the Design of Liquid Extractors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2672-2681.
- Morais, A.L.F., 1999. Relatórios de Tese de Doutorado, nº 2 (janeiro), nº 3 (agosto), nº 4 (agosto), LPT/FEQ/UNICAMP.
- Morais, A.L.F., 2000. Relatório de Tese de Doutorado, nº 5 (setembro), LPT/FEQ/UNICAMP.
- Mukhopadhyay, M., Sahasranaman, K., 1982. Computation of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data for Aromatics Extraction Systems, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 632-640.
- Nunhez, J.R., Mori, M., d'Ávila, S.G., 1993. Fitting Thermodynamic Data using the Modified Spline Technique, *Comp. Chem. Eng.*, **17**(11), 1091-1099.
- Nunhez, J.R., 2000. Comunicação Particular.
- Perry, R.H., Chilton, C.H., 1980. *Manual de Engenharia Química*.
- Prausnitz, J.M., Anderson, T.F., Grens, E.A., Eckert, C.A., Hsieh, R., Ó'Connell, J.P., 1980. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*, Prentice Hall.
- Prochazka, J., Jiricny, V., 1976. A Contribution to the Theory of Fractional Liquid Extraction, *Chemical Engineering Science*, **31**, 179-186.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 1986. *The Properties of Gases and Liquids*, Fourth Edition, McGraw-Hill.
- Renon, H., Asselineau, L., Cohen, G., Raimbault, C., 1971. *Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquid-Vapeur et Liquide-Liquide*, Publications de l'Institute Français du Petrole.
- Renon, H., Prausnitz, J.M., 1968. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, *AIChE J.*, **14**, 135-144.

- Rocha, J. A., Humphrey, J., Fair, J.R., 1986. Mass-Transfer Efficiency of Sieve Tray Extractors, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 862-871.
- Rose, L.M., 1985. *Distillation Design in Practice*, Elsevier.
- Salem, A.B.S.H., Hamad, E.Z., Al-Naafa, M.A., 1994. Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium of n-Heptane-Toluene-o-Xylene-Propylene Carbonate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 689-692.
- Salem, A.B.S.H., 1993. Liquid-Liquid Equilibria for the Systems Triethylene Glycol-Toluene-Heptane, Propylene Carbonate-Toluene-Heptane and Propylene Carbonate-o-Xylene-Heptane, *Fluid Phase Equilibria*, **86**, 351-361.
- Seader, J.D., Henley, E.J., 1981. *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, John Wiley & Sons.
- Seibert, A.F., Fair, J.R., 1993. Mass-Transfer Efficiency of a Large-Scale Sieve Tray Extractor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2213-2219.
- Sorensen, J.M., Arlt, W., 1980. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA. Frankfurt.
- Stragevitch, L., 1992. *Equilíbrio Líquido-Líquido em Extração de Aromáticos*, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- Stragevitch, L., 1997. *Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas de Não Eletrólitos*, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- Stragevitch, L., d'Ávila, S.G., 1994. *Interpolação de Linhas de Amarração usando o Método Spline Modificado*, Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo, SP, Vol II, 1131-1136.
- Treybal, R.E., 1963. *Liquid Extraction*, 3ª edição, McGraw-Hill Book Company.
- Treybal, R.E., 1981. *Mass-Transfer Operations*, 3ª edição, McGraw-Hill International.
- Tsonopoulos, C., 1974. An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients, *AIChE Journal*, 20(2), 263-272.

Warner, J.J., Harris, I.J., 1987. Design of Multicomponent Solvent Extraction Systems, *Chem. Eng. Res. Des.*, **65**(May), 261-266.

Apêndice A

Ajustes com *Spline* Modificado, UNIQUAC e NRTL

Neste tópico, primeiramente, são apresentados os resultados deste trabalho dos ajustes dos dados experimentais ternários de ELL da literatura através do Método *Spline* Modificado e através do modelo UNIQUAC. Em seguida, são apresentados os ajustes UNIQUAC deste trabalho de dados ternários de ELL e binários de ELV utilizados na representação do sistema multicomponente Aromáticos/Alifáticos/Sulfolane. E por último, são apresentados os parâmetros UNIQUAC e NRTL ajustados por Salem *et al.* (1994) para o sistema o-Xileno/Tolueno/n-Heptano/Propileno Carbonato.

Os ajustes com *Spline* Modificado são empregados nos projetos realizados neste trabalho através do Método Gráfico Computacional, e os ajustes UNIQUAC e NRTL são utilizados nos projetos solucionados com o Método Rigoroso com Modelo Termodinâmico.

Ajustes deste trabalho de dados experimentais ternários de ELL

O Programa SPLINE2000ELL foi utilizado no ajuste dos dados experimentais ternários de ELL através do *Spline* Modificado. Trata-se de uma modificação do programa de ajuste de Stragevitch (1994) baseado no *Spline* Modificado de Nunhez *et al.*(1993). No novo programa desenvolvido neste trabalho, incorporou-se uma extensão deste método de ajuste, apresentada recentemente por Nunhez (2000). O novo *Spline* retém todas as características do método original (leva em consideração os desvios experimentais nas concentrações medidas), porém permite que adicionalmente a concavidade da

curva ajustada seja especificada (côncava ou convexa), o que eliminou definitivamente problemas freqüentes de mudança de concavidade da binodal ajustada, que são fisicamente incorretos.

Para sistemas do Tipo I, as curvas *spline* f' (binodal refinado), f'' (binodal extrato) e f^* (conjugada do Método das Paralelas) são convexas. Mas para sistemas do Tipo II, cada uma destas curvas pode ser côncava ou convexa, de maneira que para especificar a concavidade de cada uma delas é conveniente representá-las graficamente e observar a tendência dos dados experimentais, pois se a concavidade especificada no ajuste é diferente da concavidade exibida pelos dados experimentais, pode ocorrer divergência do programa de ajuste, como verificamos em alguns casos.

Os ajustes dos dados de ELL com o modelo UNIQUAC empregaram o Programa TML-LLE desenvolvido por Stragevitch (1977). Este programa é baseado no Princípio da Máxima Verossimilhança, e também leva em consideração as incertezas associadas aos dados experimentais.

Como não foram apresentados os desvios padrões associados aos dados medidos, nos ajustes *Spline* e UNIQUAC foram assumidos os desvios padrões usuais de 0,003 para as frações mássicas ou molares, e nos ajustes UNIQUAC adicionalmente foram assumidos os desvios de 0,05°C para a temperatura.

Cada ajuste UNIQUAC foi feito com muitas estimativas iniciais diferentes dos parâmetros, e para cada ajuste *Spline* foram variados os pontos fixados como extremos de intervalo. Nos dois casos os ajustes selecionados foram os que apresentaram os menores desvios padrões estimados entre as variáveis medidas e calculadas.

Os ajustes com *Spline* Modificado são tratados na Tabela (A-1), onde são apresentados os números das linhas de amarração fixadas como extremos de intervalo e os desvios padrões globais estimados nas frações mássicas. Cabe ressaltar que as linhas de amarração são numeradas na ordem crescente de aumento da concentração do soluto.

A Tabela (A-2) trata dos ajustes UNIQUAC. São apresentados os parâmetros de interação binária ajustados e os desvios padrões globais estimados

Tabela A-1: Resultados deste trabalho dos ajustes dos dados experimentais ternários de ELL da literatura através do Método *Spline* Modificado.

Sistema e T dos dados experimentais	Referência dos Dados de ELL	Linhas de Amarração Fixadas como Extremo de Intervalo (*)	Desvio Padrão Global Estimado na Fração Mássica
S1 / 7 Linhas de Amarração T=20°C (1) Água (2) Ácido Acético (3) Éter Isopropílico	Treybal, 1981	1,3,5,7	0,0030
S1 / 9 Linhas de Amarração T=20°C (1) Água (2) Ácido Acético (3) Éter Isopropílico	Treybal, 1981	1,3,5,7,9	0,0030
S2 T=25°C (1) Água (2) Acetona (3) 1,1,2-Tricloroetano	Treybal, 1963	1,3,5,7,9,11,15	0,0094
S3 T=30°C (1) Água (2) Acetona (3) Benzeno	Holland, 1975	1,3,5,7	0,0013
C1=C4 T=25°C (1) Etilbenzeno (2) Estireno (3) Dietilenoglicol	Treybal, 1981	1,5,11	0,0016
C2 T=20°C (1) n-Heptano (2) Ciclohexano (3) Dimetilformamida	Treybal, 1963	1,6,8	0,0048
C3 T=25°C (1) Isooctano (2) n-Hexano (3) Furfural	Treybal, 1963	1,3,5	0,0364
Ternário Representativo do S4 T=50°C (1) n-Heptano (2) Tolueno (3) Sulfolane	De Fré e Verhoeve, 1976	1,4,8,10	0,0008
Ternário Representativo do S5 T=25°C (1) n-Heptano (2) o-Xileno (3) Propileno Carbonato	Salem <i>et al.</i> , 1994	1,4,8	0,0004
(*) As linhas de amarração são numeradas no sentido de aumento da concentração do soluto (componente 2).			

Tabela A-2: Resultados deste trabalho dos ajustes dos dados experimentais ternários de ELL da literatura através do modelo UNIQUAC.

Sistema e T dos dados experimentais	Referência dos Dados de ELL	Parâmetros de Interação Binária, K:
S1 / 7 Linhas de Amarração T=20°C (1) Água (2) Ácido Acético (3) Éter Isopropílico	Treybal, 1981	$A_{1,1}= 0,0000$ $A_{1,2}= 547,60$ $A_{1,3}= 207,92$ $A_{2,1}= -357,00$ $A_{2,2}= 0,0000$ $A_{2,3}= -159,02$ $A_{3,1}= 567,06$ $A_{3,2}= 215,52$ $A_{3,3}= 0,0000$ Desvio Padrão Estimado na Fração Mássica = 0,0057 Desvio Padrão Estimado na Temperatura = 0,00°C
S1 / 9 Linhas de Amarração T=20°C (1) Água (2) Ácido Acético (3) Éter Isopropílico	Treybal, 1981	$A_{1,1}= 0,0000$ $A_{1,2}= 464,57$ $A_{1,3}= 179,15$ $A_{2,1}= -309,39$ $A_{2,2}= 0,0000$ $A_{2,3}= -77,297$ $A_{3,1}= 568,25$ $A_{3,2}= 130,11$ $A_{3,3}= 0,0000$ Desvio Padrão Estimado na Fração Mássica = 0,0066 Desvio Padrão Estimado na Temperatura = 0,02°C
S2 T=25°C (1) Água (2) Acetona (3) 1,1,2-Tricloroetano	Treybal, 1963	$A_{1,1}= 0,0000$ $A_{1,2}= -100,32$ $A_{1,3}= 299,83$ $A_{2,1}= 507,95$ $A_{2,2}= 0,0000$ $A_{2,3}= -37,314$ $A_{3,1}= 1291,6$ $A_{3,2}= 25,944$ $A_{3,3}= 0,0000$ Desvio Padrão Estimado na Fração Mássica = 0,0144 Desvio Padrão Estimado na Temperatura = 0,00°C
S3 T=30°C (1) Água (2) Acetona (3) Benzeno	Holland, 1975	$A_{1,1}= 0,0000$ $A_{1,2}= -129,31$ $A_{1,3}= 341,00$ $A_{2,1}= 674,55$ $A_{2,2}= 0,0000$ $A_{2,3}= -196,81$ $A_{3,1}= 1901,6$ $A_{3,2}= 378,64$ $A_{3,3}= 0,0000$ Desvio Padrão Estimado na Fração Mássica = 0,0048 Desvio Padrão Estimado na Temperatura = 0,00°C
Ternário Representativo do S4 T=25°C, 50°C, 75°C, 100°C (1) n-Heptano (2) Tolueno (3) Sulfolane	De Fré e Verhoeyé, 1976	$A_{1,1}= 0,0000$ $A_{1,2}= 161,40$ $A_{1,3}= 382,57$ $A_{2,1}= -157,79$ $A_{2,2}= 0,0000$ $A_{2,3}= 300,85$ $A_{3,1}= 100,89$ $A_{3,2}= -158,46$ $A_{3,3}= 0,0000$ Desvio Padrão Estimado na Fração Mássica = 0,0067 Desvio Padrão Estimado na Temperatura = 0,01°C

nas frações mássicas e na temperatura. Os parâmetros UNIQUAC dos componentes puros empregados nestes ajustes são apresentados no Apêndice B.

Todos os ajustes das Tabelas (A-1) e (A-2) podem ser considerados de boa qualidade, pois apresentam o desvio padrão global estimado menor ou levemente superior ao desvio padrão experimental assumido.

Ajustes deste trabalho para o sistema Aromáticos/Alifáticos/Sulfolane

A solução rigorosa multicomponente do problema de projeto S4 (Aromáticos/Alifáticos/Sulfolane) apresentada nos tópicos (4.5) e (4.6) empregou

os parâmetros UNIQUAC ajustados neste trabalho, que são apresentados na Tabela (A-3).

Os parâmetros de pares miscíveis sem sulfolane (alifático-alifático, aromático-aromático, alifático-aromático) foram ajustados a partir de dados binários de ELV do DECHEMA (Gmehling *et al.*, 1980). Para pares miscíveis ou imiscíveis que envolvem sulfolane, os parâmetros UNIQUAC foram ajustados a partir de dados experimentais de ELL da literatura. Os parâmetros UNIQUAC de pares que não tinham dados experimentais disponíveis foram ajustados a partir de dados de ELL ou ELV preditos através do modelo UNIFAC, na temperatura do extrator ($T=50^{\circ}\text{C}$). Os parâmetros UNIFAC de interação entre grupos utilizados para o ELV foram os de Hansen *et al.* (1991) e para o ELL os de Magnussen *et al.* (1981). Na Tabela (A-4) é apresentada a origem de cada conjunto de dados ajustados por UNIQUAC, isto é, se o conjunto é experimental ou predito com UNIFAC, e também estão relacionadas as referências dos dados experimentais empregados nos ajustes.

Para ajustar os dados ternários de ELL por UNIQUAC e para prever dados de ELL através do UNIFAC foi empregado o Programa TML-LLE, citado anteriormente neste tópico. Os ajustes dos dados binários de ELV através do UNIQUAC e a predição de dados de ELV através do UNIFAC foram efetuados com o Programa TML-LVE, desenvolvido por Stragevitch (1994), e cujo ajuste também é baseado no Princípio da Máxima Verossimilhança.

Os cálculos de ELV foram realizados com a pressão de vapor calculada pela Equação de Antoine, o volume molar do líquido calculado pela Correlação de Rackett (Prausnitz *et al.*, 1980), e sendo a fase vapor representada pela Equação Virial, onde os segundos coeficientes viriais foram obtidos através da Correlação de Tsonopoulos (1974).

As propriedades dos componentes puros empregadas nos ajustes e nas predições de ELL e de ELV do sistema Aromáticos/Alifáticos/Sulfolane são apresentadas no Apêndice B.

Tabela A-3: Parâmetros UNIQUAC ajustados neste trabalho para representar o sistema Aromáticos/Alifáticos/Sulfolane a $T=50^{\circ}\text{C}$.

	n-Hexano	n-Heptano	n-Octano	Ciclohexano	Benzeno	Tolueno	p-Xileno	o-Xileno	Sulfolane
n-Hexano	0,0000	67,762	232,42	-4,9965	48,968	125,81	142,90	142,90	463,49
n-Heptano	-68,034	0,0000	163,73	-5,7662	95,228	30,726	142,94	142,94	474,93
n-Octano	-201,55	-123,29	0,0000	-57,013	247,45	6,8453	143,14	143,14	568,59
Ciclohexano	5,0355	5,8181	74,326	0,0000	112,94	86,128	112,09	112,09	384,48
Benzeno	5,5453	-35,088	-145,74	-51,879	0,0000	33,844	-108,12	-108,12	21,353
Tolueno	-78,197	-6,0983	22,860	-41,039	-6,8747	0,0000	-44,915	-44,915	200,78
p-Xileno	-99,535	-99,571	-99,715	-63,502	122,93	47,312	0,0000	0,0000	105,11
o-Xileno	-99,535	-99,571	-99,715	-63,502	122,93	47,312	0,0000	0,0000	105,11
Sulfolane	73,822	53,031	67,189	87,142	49,108	-51,976	39,924	39,924	0,0000

Tabela A-4: Dados de ELV e ELL empregados nos ajustes da Tabela (A-3).

	n-Hexano	n-Heptano	n-Octano	Ciclohexano	Benzeno	Tolueno	p-Xileno	o-Xileno	Sulfolane
n-Hexano		E-ELV (1.1)	E-ELV (1.2)	U-ELV	E-ELV (1.3)	U-ELV	U-ELV	U-ELV	E-ELL (2.1)
n-Heptano			E-ELV (1.4)	U-ELV	E-ELV (1.5)	E-ELV (1.6)	U-ELV	U-ELV	E-ELL (2.2)
n-Octano				E-ELV (1.7)	E-ELV (1.8)	E-ELV (1.9)	U-ELV	U-ELV	U-ELL
Ciclohexano					E-ELV (1.10)	E-ELV (1.11)	E-ELV (1.12)	E-ELV (1.12)	E-ELL (2.3)
Benzeno						E-ELV (1.13)	U-ELV	U-ELV	E-ELL (2.1)
Tolueno							U-ELV	U-ELV	E-ELL (2.2)
p-Xileno									U-ELL
o-Xileno									U-ELL
Sulfolane									

(1) Gmehling *et al.*, 1980.

(1.1) n-hexano/n-heptano, $T=50^{\circ}\text{C}$, pág.606, Smith e Engel, 1929.

(1.2) n-hexano/n-octano, $P=92,30\text{mmHg}$, 149,19mmHg, 233,53mmHg, pág.609-611, Leslie e Carr, 1925.

(1.3) n-hexano/benzeno, $T=25^{\circ}\text{C}$, pág.542, Harris e Dunlop, 1970.
 $T=55^{\circ}\text{C}$, pág.558, Yuan *et al.*, 1963.

(1.4) n-heptano/n-octano, $T=55^{\circ}\text{C}$, pág.189, Kudryavtseva *et al.*, 1971.

(1.5) n-heptano/benzeno, $T=45^{\circ}\text{C}$, pág.145, Palmer e Smith, 1972.
 $T=55^{\circ}\text{C}$, pág.138: Kudryavtseva *et al.*, 1971.

(1.6) n-heptano/tolueno, $T=40^{\circ}\text{C}$, pág.170, Djocansky *et al.*, 1974.
 $T=90^{\circ}\text{C}$, pág.183, Wichterle, 1965.

(1.7) n-octano/ciclohexano, $T=25^{\circ}\text{C}$, 35°C , 45°C , pág.251-253, Jain e Yadav, 1971.

(1.8) n-octano/benzeno, $T=50^{\circ}\text{C}$, pág.245, Elshayal e Lu, 1968.

(1.9) n-octano/tolueno, $P=760,00\text{mmHg}$, pág.262, Deshpande e Lu, 1963.
 $P=50,00\text{mmHg}$, pág.263, Dietmann e Dietz, 1964.

(1.10) ciclohexano/benzeno, $T=40^{\circ}\text{C}$, pág.214, Inoue *et al.*, 1975.
 $T=40^{\circ}\text{C}$, pág.239, Young *et al.*, 1977.
 $T=45^{\circ}\text{C}$, 55°C , pág.218-219, Madhavan e Murti, 1966.
 $T=50^{\circ}\text{C}$, pág.223, Morachevsky e Zharov, 1963.
 $T=60^{\circ}\text{C}$, pág.207, Boublik, 1963.

(1.11) ciclohexano/tolueno, $T=40^{\circ}\text{C}$, pág.262, Anisimova e Konakbaeva, 1973.
 $T=30^{\circ}\text{C}$, 40°C , pág.286-287, Konakbaeva *et al.*, 1974.
 $T=50^{\circ}\text{C}$, pág.291, Zarov *et al.*, 1968.

(1.12) ciclohexano/p-xileno, $T=25^{\circ}\text{C}$, 45°C , 50°C , 55°C , pág.315-318, Jain *et al.*, 1971.

(1.13) benzeno/tolueno, $T=20^{\circ}\text{C}$, 30°C , 40°C , 60°C , 80°C , pág.292-295, Schmidt, 1926.

(2) De Fré e Verhoeyé, 1976

(2.1) n-hexano/benzeno/sulfolane, $T=25^{\circ}\text{C}$, 50°C , 75°C , 100°C .

(2.2) n-heptano/tolueno/sulfolane, $T=25^{\circ}\text{C}$, 50°C , 75°C , 100°C .

(2.3) ciclohexano/benzeno/sulfolane, $T=25^{\circ}\text{C}$, 50°C , 75°C , 100°C .

E-ELV: Dados experimentais binários de ELV.

E-ELL: Dados experimentais ternários de ELV.

U-ELV: Dados de ELV binários preditos por UNIFAC.

U-ELL: Dados de ELL ternários preditos por UNIFAC.

Cada ajuste UNIQUAC foi feito com muitas estimativas iniciais diferentes dos parâmetros, sendo que os ajustes selecionados apresentados na Tabela (A-3), foram os que apresentaram os menores desvios padrões estimados entre as variáveis medidas e calculadas.

Ajustes da literatura para o sistema o-Xileno/Tolueno/n-Heptano/Propileno Carbonato

Nas soluções multicomponentes e com ternário representativo do problema de projeto S5 (o-Xileno/Tolueno/n-Heptano/Propileno Carbonato) apresentadas nos tópicos (4.5) e (4.6) foram empregados os parâmetros UNIQUAC e NRTL apresentados na Tabela (C-5). Salem *et al.* (1994) realizaram estes ajustes a partir de dados experimentais do quaternário e dos ternários n-Heptano/o-Xileno/Propileno Carbonato e n-Heptano/Tolueno/Propileno Carbonato, medidos a $T=25^{\circ}\text{C}$.

Os parâmetros UNIQUAC dos componentes puros são apresentados no Apêndice B.

Tabela A-5: Parâmetros UNIQUAC e NRTL ajustados por Salem *et al.* (1994) para o sistema o-Xileno(1)/Tolueno(2)/n-Heptano(3)/Propileno Carbonato(4).

UNIQUAC - Parâmetros de Interação Binária, K:			
$A_{1,1}= 0,0000$	$A_{1,2}= 0,0000$	$A_{1,3}= -13,184$	$A_{1,4}= 190,31$
$A_{2,1}= 0,0000$	$A_{2,2}= 0,0000$	$A_{2,3}= -218,52$	$A_{2,4}= 190,06$
$A_{3,1}= -11,240$	$A_{3,2}= 347,16$	$A_{3,3}= 0,0000$	$A_{3,4}= 1266,6$
$A_{4,1}= -22,100$	$A_{4,2}= -22,650$	$A_{4,3}= -15,667$	$A_{4,4}= 0,0000$
NRTL - Parâmetros de Interação Binária, K:			
$A_{1,1}= 0,0000$	$A_{1,2}= 0,0000$	$A_{1,3}= -170,04$	$A_{1,4}= 814,86$
$A_{2,1}= 0,0000$	$A_{2,2}= 0,0000$	$A_{2,3}= -197,49$	$A_{2,4}= 577,17$
$A_{3,1}= 102,63$	$A_{3,2}= 224,08$	$A_{3,3}= 0,0000$	$A_{3,4}= 1836,0$
$A_{4,1}= -83,070$	$A_{4,2}= -36,530$	$A_{4,3}= 646,69$	$A_{4,4}= 0,0000$
$\alpha=0,2$			

Apêndice B

Propriedades dos Componentes Puros

Na Tabela (B-1) deste tópico são apresentadas as propriedades dos componentes puros empregadas nos projetos e nos ajustes dos dados experimentais de ELL e ELV.

Tabela B-1: Propriedades dos componentes puros. [Continua na próxima página]

Componente	Fórmula Molecular	Peso Molecular	Parâmetros UNIQUAC	
			r	q
Acetona	C_3H_6	58,080 (1)	2,5700 (3)	2,340 (3)
Ácido Acético	$C_2H_4O_2$	60,052 (1)	2,2024 (3)	2,072 (3)
Água	H_2O	18,015 (1)	0,9200 (3)	1,400 (3)
Benzeno	C_6H_6	78,114 (1)	3,1878 (3)	2,400 (3)
Ciclohexano	C_6H_{12}	84,162 (1)	4,0464 (3)	3,240 (3)
Diétilenoglicol	$C_4H_{10}O_3$	-	-	-
Dimetilformamida	C_3H_7NO	-	-	-
Estireno	C_8H_8	-	-	-
Éter Isopropílico	$C_6H_{14}O$	102,120 (1)	4,7421 (3)	4,088 (3)
Etilbenzeno	C_8H_{10}	-	-	-
Furfural	$C_5H_4O_2$	-	-	-
Isooctano	C_8H_{18}	-	-	-
n-Heptano	C_7H_{16}	100,205 (1)	5,1742 (3)	4,396 (3)
n-Hexano	C_6H_{14}	86,178 (1)	4,4998 (3)	3,856 (3)
n-Octano	C_8H_{18}	114,232 (1)	5,8486 (3)	4,936 (3)
o-Xileno	C_8H_{10}	106,168 (1)	4,6578 (3)	3,536 (3)
Propileno Carbonato	$C_3H_6CO_3$	102,089 (4)	3,2815 (4)	2,7360 (4)
p-Xileno	C_8H_{10}	106,168 (1)	4,6578 (3)	3,536 (3)
Sulfolane	$C_4H_8O_2S$	120,160 (2)	4,0358 (3)	3,200 (3)
Tolueno	C_7H_8	92,141 (1)	3,9228 (3)	2,968 (3)
1,1,2-Tricloroetano	$C_2H_3Cl_3$	133,410 (1)	3,5260 (3)	2,948 (3)

Tabela B-1 [Continuação].

Componente	Antoine (1, 7)			P_c (1)	T_c (1)	V_c (1)	ω (1)	Z_{RA} (5)	Tsonopoulos (6)	
	A	B	C	atm	K	cm ³ /mol			a	b
Acetona	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido Acético	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Água	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno	15,9008	2788,51	-52,36	48,3	562,1	259,0	0,212	0,2696	0,00000	0,00000
Ciclohexano	15,7527	2766,63	-50,50	40,2	553,4	308,0	0,213	0,2729	0,00000	0,00000
Dietilenoglicol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dimetilformamida	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Estireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Éter Isopropílico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Furfural	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isooctano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Heptano	15,8737	2911,32	-56,51	27,0	540,2	432,0	0,351	0,2611	0,00000	0,00000
n-Hexano	15,8366	2697,55	-48,78	29,3	507,4	370,0	0,296	0,2635	0,00000	0,00000
n-Octano	15,9426	3120,29	-63,63	24,5	568,8	492,0	0,394	0,2567	0,00000	0,00000
o-Xileno	16,1156	3395,57	-59,46	36,8	630,2	369,0	0,314	0,2633	-0,00076	0,00000
Propileno Carbonato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-Xileno	16,0963	3346,65	-57,84	34,7	616,2	379,0	0,324	0,2589	0,00000	0,00000
Sulfolane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	16,0137	3096,52	-53,67	40,6	591,7	316,0	0,257	0,2646	-0,00032	0,00000
1,1,2-Tricloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(1) Reid *et al.*, 1986.

(2) Mukhopadhyay e Sahasranaman, 1982.

(3) Sorensen e Arti, 1980.

(4) Salem *et al.*, 1994.(5) Prausnitz *et al.*, 1980.

(6) Tsonopoulos, 1974.

(7) Equação Antoine: $\ln P = A - B/(T+C)$, P em mmHg, T em K.

A, B, C: parâmetros da Equação de Antoine

 P_c : Pressão crítica T_c : Temperatura crítica V_c : Volume crítico ω : Fator acêntrico Z_{RA} : Parâmetro de Rackett

a, b: Parâmetros da Correlação de Tsonopoulos