

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR E LÍQUIDO-LÍ-
QUIDO POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

*Esta versão corresponde a redação final da
Tese de mestrado, defendida pelo Engº Sérgio
Cardoso Filho, e aprovada pela Comissão
Julgadora em 04.02.93*

Saul G. d'Ávila

Autor: Lúcio Cardozo Filho

Orientador: Prof. Dr. Saul G. d'Ávila

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Quími-
ca como parte dos requisitos exigidos para ob-
tenção do título de Mestre em Engenharia Química.

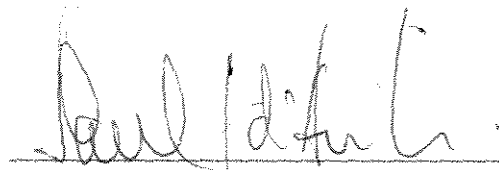
Campinas - SP - Brasil

1993

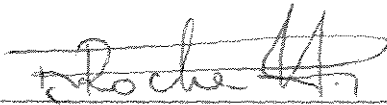


Folha de aprovação

Tese defendida e aprovada, em 04 de Fevereiro de 1993, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Saul G. d'Ávila - orientador



Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho



Profa. Dra. Maria Angela A. Meirelles Petenate

À minha mãe.

Estamos tão empenhados em realizar determinados feitos, com o propósito de atingir objetivos de um outro valor, que nos esquecemos de que o valor genuíno, o prodígio de estar vivos, é o que de fato conta.

Joseph Campbell, "O Poder do Mito"

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila pela orientação e apoio.

A Luiz Stragevitch pelas valorosas discussões e sugestões.

Aos funcionários, amigos e professores da Faculdade de Engenharia Química.

Ao CNPq pela bolsa concedida e pela FAEP.

RESUMO

Neste trabalho foi explorada a potencialidade do método de contribuição de grupos ASOG aplicado ao equilíbrio de fases, abordando-se três tópicos:

1. Estudo comparativo dos desempenhos dos métodos ASOG/ELV e UNIFAC/ELV aplicado ao equilíbrio líquido-vapor (ELV);
2. Obtenção de novos parâmetros ASOG/ELV contribuindo para diminuir as lacunas na atual matriz;
3. Extensão da aplicabilidade do método ASOG/ELV ao equilíbrio líquido-líquido (ELL).

Usando as versões mais recentes das matrizes ELV dos métodos ASOG e UNIFAC, verificou-se que ambos apresentam desempenhos equivalentes em cálculos de ponto de bolha e orvalho de misturas binárias.

A potencialidade do método ASOG/ELL na predição de dados de equilíbrio líquido-líquido foi demonstrada, determinando-se parâmetros de interação entre sete grupos estruturais, incluindo o grupo H₂O. Foi verificada a adequação do método na predição de sistemas comumente encontrados em equipamentos industriais, envolvendo água, hidrocarbonetos, álcoois e ésteres. Foi observado que o método ASOG/ELL apresenta resultados equivalentes aos do método UNIFAC/ELL em cálculos de equilíbrio de misturas binárias, ternárias e quaternárias.

ABSTRACT

In this work the potentiality of the ASOG group contribution method was explored when applied to phase equilibrium comprehending three topics:

1. A comparative study of the performace of the ASOG/VLE and UNIFAC/VLE methods applied to liquid-vapor equilibrium (VLE);
2. Acquisition of new ASOG/VLE parameters helping to reduce the gaps in the present parameter matrix;
3. Extension of the applicability of the ASOG/VLE method to liquid-liquid equilibrium (LLE).

Using more recent versions of the VLE matrix of the ASOG and UNIFAC methods, both showed equivalent performances concerning the prediction of the bubble and dew points for binary mixtures.

The potentiality of the ASOG/LLE method to predict liquid-liquid equilibrium data was demonstrated, determining interaction parameters among seven structural groups, including the H₂O group. The method adequacy for prediction of systems usually found in industries was verified, covering water, hydrocarbon, alcohol and ester. It was observed that the ASOG/LLE gives results equivalent to those of the UNIFAC/LLE method for equilibrium calculations of binary, ternary and quaternary mixtures.

NOMENCLATURA

a	atividade
$a_{k,l}$	parâmetro de interação dos grupos ASOG k e l , adimensional; parâmetro energético característico dos grupos UNIFAC k e l , em Kelvin
A	constante característica para cada componente i
B	constante característica para cada componente i
C	constante característica para cada componente i
D	constante característica para cada componente i número de conjunto de dados
$DMQP$	desvio médio quadrático percentual
E	constante característica para cada componente i
$\hat{f}_i$	fugacidade do componente i
f_i^0	fugacidade de referência do componente i
f	função genérica
F	função objetivo
g	número de grupos
l_1	veja a Equação (II.16)
$m_{k,l}$	parâmetro energético característico dos grupos ASOG k e l , adimensional
M	número de linhas de amarração experimentais
$n_{k,l}$	parâmetro energético característico dos grupos ASOG k e l , em Kelvin
N	número de componentes
NP	número de pontos experimentais

P	pressão
Q_i	área superficial de van der Waals da molécula i
Q_k	área superficial de van der Waals do grupo k adimensional
r_i	volume superficial de van der Waals da molécula i
R_k	volume superficial de van der Waals do grupo k adimensional
T	temperatura
W	fatores de peso
x_i	fração molar da fase líquida do componente i
x_k	concentração do grupo k
y_i	fração molar na fase vapor do componente i
Z	número de coordenação; veja a Equação (III.2)

Letras gregas

α	fase
β	fase
γ_i	coeficiente de atividade do componente i
Γ_k	coeficiente de atividade residual do grupo k
θ_i	fração de superfície da molécula i
θ_k	fração de superfície do grupo k
μ	média aritmética

$v_{k,i}$	número de átomos (exceto átomos de hidrogênio) do grupo ASOG k na molécula i; número de grupos UNIFAC do tipo k na molécula i
v_i^{FH}	número de átomos na molécula i, exceto átomos de hidrogênio
π	número de fases
σ	desvio padrão
ϕ_i	fração de volume da molécula i
$\tau_{k,l}$	parâmetro de interação dos grupos UNIFAC k e l adimensional
δ	desvio aritmético

Sub índice

a	atividade
cal	calculado
exp	experimental
i	componentes
j	componentes; fases
k	grupos; linhas de amarração
l	grupos; conjuntos de dados
m	grupos; contador
obj	objetivo
x	concentração

Sobre índice

C	combinatorial
i	molécula i
I,II	fases

L	fase líquida
pred	predita
R	residual
sat	saturação
V	fase vapor
$\wedge$	variável calculada
∞	infinita diluição

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS,	v
RESUMO,	vi
ABSTRACT,	vii
NOMENCLATURA,	viii
SUMÁRIO,	xi
CAPÍTULO I.	INTRODUÇÃO, 1
CAPÍTULO II.	MÉTODOS ASOG E UNIFAC, 4
II.1.	Equilíbrio Líquido-Vapor e Líquido-Líquido, 4
II.2.	Método de Contribuição de Grupos para Predição do Coeficiente de Atividade, 6
II.2.1.	Introdução, 6
II.2.2.	Método ASOG, 8
II.2.3.	Método UNIFAC, 16
CAPÍTULO III.	DESEMPENHO DOS MÉTODOS ASOG E UNIFAC EM CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR, 22
III.1.	Introdução, 22
III.2.	Desempenho dos Métodos ASOG e UNIFAC, 22
CAPÍTULO IV.	NOVOS PARÂMETROS ASOG DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR, 40
IV.1.	Introdução, 40
IV.2.	Programa Computacional PARASOG, 40
IV.3.	Resultados, 41
CAPÍTULO V.	MÉTODO ASOG APLICADO AO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO, 51
V.1.	Introdução, 51
V.2.	Escolha dos Grupos ASOG, 51
V.3.	Metodologia de Obtenção dos Parâmetros ASOG/ELL, 53
V.4.	Descrição do Programa Computacional adaptado, 55

	V.5.	Resultados, 57
CAPÍTULO VI.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES, 74	
	VI.1.	Conclusões, 74
	VI.2.	Sugestões, 75
REFERÊNCIAS,	76	
APÊNDICE A.	DESEMPENHO DOS MÉTODOS ASOG E UNIFAC POR TIPO DE SISTEMA, 82	
APÊNDICE B.	DADOS EXPERIMENTAIS DE ELV USADOS NA ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS E DESVIOS DOS VALORES PREDITOS, 91	
APÊNDICE C.	SISTEMAS TERNÁRIOS UTILIZADOS NA ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS ASOG/ELL, 97	

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As metodologias hoje em uso no projeto e simulação de processos de separação por contato entre fases incluem como etapa fundamental o cálculo das composições das fases em equilíbrio. Nos processos de destilação (simples, azeotrópica e extrativa) e de extração líquido-líquido são de particular interesse os dados de equilíbrio líquido-vapor e de equilíbrio líquido-líquido para uso nas equações de balanço de massa e de energia dos equipamentos.

Os dados de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido podem ser obtidos experimentalmente, a um custo relativamente elevado, ou calculados a partir de informações a respeito dos componentes da mistura e suas interações binárias, como é o caso da abordagem gama-fi usando modelos do tipo concentração local (NRTL, WILSON, UNIQUAC etc.). Quando as informações a respeito dos componentes e suas interações são limitadas, costuma-se recorrer a métodos de predição por contribuição de grupos para calcular as propriedades termodinâmicas que aparecem nas equações representativas do equilíbrio.

São de grande importância nos cálculos dos equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido os valores dos coeficientes de atividade de cada componente na fase líquida, que expressam a contribuição do componente para o desvio da mistura do comportamento ideal em cada fase. A não idealidade é devida às disparidades entre as forças intermoleculares presentes na mistura e às diferenças entre a forma e o tamanho das moléculas dos componentes. Na realidade, é o comportamento não ideal da mistura que provoca o aparecimento de pontos de azeotropia e a ocorrência de miscibilidade parcial em misturas líquidas.

Os métodos de predição mais utilizados para obter coeficientes de atividade molecular são os métodos UNIFAC e ASOG.

Estes métodos de predição são do tipo "contribuição de grupos", ou seja, o valor do coeficiente de atividade molecular é obtido como a soma de contribuições dos grupos presentes na molécula. Estas contribuições são de dois tipos: combinatório e residual. A contribuição combinatorial é essencialmente devida às diferenças entre a forma e o tamanho das moléculas, enquanto a contribuição residual leva em conta as interações energéticas entre os grupos estruturais que compõem as moléculas da mistura multicomponente. Assim, a mistura líquida é considerada como uma mistura de grupos, e a não idealidade é devida à diferença entre as forças de interação, forma e tamanho dos grupos estruturais presentes.

Como o número de grupos básicos é muito menor que o número de moléculas capazes de serem formadas por eles, tem-se uma simplificação apreciável do problema de obtenção de dados de equilíbrio. Informações básicas sobre os métodos de predição por contribuição de grupos ASOG e UNIFAC podem ser encontradas nas referências Tochigi e Kojima (1979) e Fredenslund *et al.* (1977a), respectivamente, onde também estão disponíveis as tabelas originais dos pares de parâmetros de interações energéticas necessários para o cálculo dos coeficientes de atividade moleculares. Existem versões do método de predição por contribuição de grupos UNIFAC para cálculos tanto de equilíbrio líquido-vapor como equilíbrio líquido-líquido. As tabelas de parâmetros de interações energéticas UNIFAC têm sido periodicamente revisadas e ampliadas, fazendo com que o seu uso seja em muitos casos preferido em detrimento do método ASOG que, até recentemente, era mais limitado no número de grupos estruturais. Apesar dos bons resultados apresentados pelo método UNIFAC para o equilíbrio líquido-vapor, o desempenho para o equilíbrio líquido-líquido deixa a desejar.

O método ASOG foi proposto inicialmente para cálculos de equilíbrio líquido-vapor, apesar de sua potencialidade para uso em cálculos de equilíbrio líquido-líquido ter sido indi-

cada por Tochigi e Kojima (1977). Usando as matrizes mais recentes de parâmetros, quando comparado com o método UNIFAC, o método ASOG apresentou desempenho equivalente em cálculos de equilíbrio líquido-vapor, levando em conta a disponibilidade de grupos estruturais. As matrizes de parâmetros líquido-vapor de ambos os métodos têm sido revistas e ampliadas nos últimos anos, sendo desejável uma nova verificação do desempenho dos dois métodos. Assim sendo, propôs-se neste trabalho:

(1) Realizar um estudo comparativo dos métodos ASOG e UNIFAC em cálculos de equilíbrio líquido-vapor, utilizando as versões das matrizes de parâmetros de interações energéticas mais recentes;

(2) Ampliar a matriz existente de pares de parâmetros energéticos do método ASOG para cálculos de equilíbrio líquido-vapor, incorporando alguns resultados experimentais da literatura recente;

(3) Extender a aplicabilidade do método de predição por contribuição de grupos ASOG a cálculos de equilíbrio líquido-líquido.

Deseja-se, desta forma, contribuir para ampliar as alternativas de modelos termodinâmicos adequados aos cálculos envolvendo equilíbrio por contato entre fases líquido-vapor e líquido-líquido.

CAPÍTULO II

MÉTODOS ASOG E UNIFAC

II.1. Equilíbrio Líquido-Vapor e Líquido-Líquido

Da Termodinâmica do Equilíbrio de Fases, sabe-se que se duas fases estão em equilíbrio, então, em ambas as fases, a temperatura, a pressão e a fugacidade de cada componente são iguais, ou seja:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = P$$

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{II.1})$$

onde T é a temperatura, P a pressão, f_i a fugacidade do componente i , α e β as duas fases, e N o número de componentes.

No caso de equilíbrio líquido-vapor, admitindo que a fase vapor segue a lei dos gases ideais, a fugacidade do componente i na fase vapor, f_i^v , é representada por:

$$f_i^v = P y_i \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{II.2})$$

onde y_i é a fração molar do componente i na fase vapor.

A fugacidade do componente i na solução líquida, f_i^L , não ideal, é dada por:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{\circ} \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{II.3})$$

onde f_i° é a fugacidade de referência, normalmente adotada como aquela do componente i puro, na temperatura e pressão do sistema. Para sistemas a baixas pressões, a Equação (II.3) pode ser escrita (Prausnitz *et al.*, 1986) como:

$$f_i^L = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{II.4})$$

onde x_i é a fração molar do componente i na fase líquida, γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida

e P_i^{sat} é a pressão de vapor do componente i puro na temperatura T .

Substituindo-se as Equações (II.2) e (II.4) em (II.1), o equilíbrio líquido-vapor de um sistema homogêneo não ideal a baixas pressões fica definido por:

$$P y_i = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (II.5)$$

Da Equação (II.5) verifica-se que o coeficiente de atividade de um componente numa solução líquida não ideal pode ser calculado a partir da pressão, das frações molares do componente nas fases líquida e vapor, e da pressão de vapor na temperatura de equilíbrio do sistema, ou seja,

$$\gamma_i = \frac{P y_i}{x_i P_i^{sat}} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (II.6)$$

No equilíbrio líquido-líquido usualmente considera-se a mesma fugacidade de referência para as duas fases, de modo que a expressão de igualdade das fugacidades fica mais simples. Assim, das Equações (II.1) e (II.3), tem-se

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (II.7)$$

onde x_i^I é a fração molar do componente i na fase líquida I , x_i^{II} é a fração molar do componente i na fase líquida II , γ_i^I é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida I , e γ_i^{II} é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida II .

Das Equações (II.5) e (II.7) fica evidente a importância dos coeficientes de atividade nos cálculos de equilíbrio de fases líquido-vapor e líquido-líquido. Os valores dos coeficientes de atividade medem o afastamento da solução do comportamento ideal, e estão relacionados com a maneira pela qual as moléculas se arranjam na solução e com a formação ou quebra de ligações entre as moléculas no processo de mistura a partir dos componentes puros. A magnitude dos coeficientes

de atividade determina as formas das curvas de equilíbrio de fases líquido-vapor ou líquido-líquido.

II.2. Método de Contribuição de Grupos para a Predição do Coeficiente de Atividade

II.2.1. Introdução

A proposta de calcular propriedades termodinâmicas a partir de contribuições de grupos estruturais inicialmente feita por Langmuir (1925), através do *Princípio Independente da Ação Superficial*. A hipótese básica é que as forças intermoleculares que atuam em torno de um grupo ou radical estrutural, o qual é acessível a outras moléculas da solução, são características deste grupo ou radical estrutural da molécula que é independente da natureza do resto da molécula.

As hipóteses para o desenvolvimento dos métodos de contribuição de grupos para o cálculo de coeficientes de atividade foram estabelecidas por Wilson e Deal (1962) com base nas seguintes suposições:

Suposição 1. "Uma solução líquida é considerada como uma mistura dos grupos que constituem os componentes da solução." Por exemplo, considerando as substâncias água (H_2O) e etanol (CH_3-CH_2-OH) como constituintes de uma solução hipotética, adota-se os grupos estruturais OH e CH_3 . Logo esta solução hipotética será constituída apenas pelos grupos estruturais OH e CH_3 , considerando-se equivalentes os grupos CH_2 e CH_3 .

Suposição 2. "A energia de Gibbs excedente é a soma de duas contribuições: uma combinatorial, devida essencialmente às diferenças de tamanho e forma das moléculas, e outra residual, que considera as interações energéticas entre as

moléculas". Em termos de coeficiente de atividade de uma molécula i em uma solução líquida tem-se:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{II.8})$$

onde C denota o termo combinatorial e R o termo residual.

Suposição 3. "A parte residual é a soma das contribuições residuais de cada grupo na solução menos a soma das contribuições dos grupos no estado padrão de componente puro", ou seja,

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^g v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}), \quad (\text{II.9})$$

onde $v_{k,i}$ é o número de grupos do tipo k na molécula i , Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo k , $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade do grupo k em uma solução padrão com moléculas apenas do tipo i , e g é o número de diferentes grupos na solução líquida.

Suposição 4. "A contribuição residual de cada grupo é função apenas das concentrações dos grupos e da temperatura, e a mesma função f é usada para representar a contribuição residual no estado padrão, onde a concentração de grupo X_k é definida por

$$\Gamma_k = f(X_1, X_2, \dots, X_g, T) \quad (\text{II.10})$$

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^N X_i v_{k,i}}{\sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^g X_i v_{l,i}} \quad (\text{II.11})$$

e T é a temperatura."

Utilizando as suposições acima, foram desenvolvidos vários métodos de predição de coeficientes de atividade por contribuição de grupos. Uma boa revisão foi feita por Gmehling até 1986 (Gmehling, 1986). Até o presente, no entanto, os métodos de predição mais utilizados continuam sendo os métodos ASOG (Derr e Deal, 1969; Tochigi e Kojima, 1979) e

UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975, 1977a). Segundo Gmehling (1986) as principais diferenças entre os métodos de predição por contribuição de grupos existentes na literatura são:

- a-) Funções para expressar o termo combinatorial;
- b-) Relações entre as composições dos componentes e as concentrações dos grupos, usadas no cálculo do coeficiente de atividade residual em termos de frações molares;
- c-) Métodos para a definição dos grupos estruturais;
- d-) Diferentes funções propostas de parâmetros de interações energéticas para a dependência com a temperatura;
- e-) Consideração de contribuições químicas (solvatação e associação);
- f-) Contribuições adicionais, por exemplo, dos efeitos de volume livre;
- g-) Informações usadas para calcular os parâmetros de interação (banco de dados);
- h-) Tamanho da matriz dos parâmetros de interações energéticas;
- i-) Faixa de aplicabilidade em temperatura e pressão.

II.2.2. Método ASOG

Derr e Deal (1969) e Tochigi e Kojima (1976), baseados na metodologia de contribuição de grupos para o coeficiente de atividade molecular, desenvolveram um método designado por ASOG (*Analytical Solution of Groups*) que prediz valores do coeficiente de atividade em misturas multicomponentes, tal como estabelece a Equação (II.8). O termo da contribuição combinatorial, $\ln \gamma_i^C$, foi baseado na equação de Flory-Huggins (Flory, 1953) e tem a forma:

onde x_j é a fração molar na fase líquida do componente j e, v_i^{FH} é o número de átomos distintos do hidrogênio que cons-

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{v_i^{FH}}{\sum_j v_j^{FH} X_j} + 1 - \frac{v_i^{FH}}{\sum_j v_j^{FH} X_j} \quad (\text{II.12})$$

tituem a molécula i . A equação de Flory-Huggins é aplicável a soluções atéricas e uma discussão a seu respeito pode ser encontrada em Flory (1953).

Para calcular a contribuição residual da Equação (I-1.8), $\ln \gamma_i^R$, foi empregada a equação de Wilson (Wilson, 1964) para representar os coeficientes de atividade Γ_k e $\Gamma_k^{(1)}$ da mistura de grupos. A equação de Wilson tem a forma

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_l X_l a_{kl} + 1 - \sum_l \frac{X_l a_{kl}}{\sum_m X_m a_{lm}} \quad (\text{II.13})$$

A equação de Wilson, na época, era considerada a melhor equação para prever coeficientes de atividade em misturas multicomponentes a partir de apenas informações binárias. Na Equação (II.13), $a_{k,l}$ é o parâmetro de interação energética de Wilson dos grupos estruturais l e k ($a_{l,k} \neq a_{k,l}$). Utilizando dados experimentais de equilíbrio líquido vapor, Derr e Deal (1969) obtiveram pares de parâmetros de interações energéticas de Wilson, $a_{l,k}$, para os grupos estruturais CH₂, OH, CO, CN, Cl e F, indicando a possibilidade da dependência com a temperatura.

Ronc e Ratcliff (1975) propuseram a primeira dependência dos parâmetros de Wilson com a temperatura para sistemas água-álcool. Porém, foi somente em 1976 que Tochigi e Kojima estabeleceram uma expressão geral aplicável a qualquer par de parâmetros, na forma

$$\ln a_{k,1} = m_{k,1} + \frac{n_{k,1}}{T} \quad (\text{II.14})$$

onde $m_{k,1}$ e $n_{k,1}$ são conhecidos como parâmetros de interação energética ASOG, e são independentes da temperatura. Estes parâmetros, em princípio, podem ser obtidos a partir da regressão de dados experimentais de equilíbrio de fases (líquido-vapor e líquido-líquido).

A popularização do método ASOG só aconteceu depois da publicação do livro de Tochigi e Kojima (1979) que adequaram o método para uso em cálculos rotineiros de engenharia.

De acordo com Tochigi e Kojima, a todos os grupos estruturais são associados números inteiros, correspondendo a v_i^{ru} . Por exemplo, os grupos estruturais CH₃, CH₂, OH e Cl são associados ao número 1. Apenas os grupos estruturais H₂O, CH e C estão associados aos números fracionários 1,6, 0,8 e 0,5, respectivamente. Estes resultados foram obtidos a partir de valores experimentais e preditos a partir de coeficientes de atividade.

Tochigi e Kojima (1979) definiram 31 tipos de grupos estruturais diferentes para o cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes de misturas em equilíbrio líquido-vapor. Os parâmetros energéticos apresentados na monografia de Tochigi e Kojima (1979) viabilizaram o uso do método ASOG em cálculos de processos de separação, com bons resultados. No entanto, o pequeno número de grupos disponíveis limitou o emprego do método de forma mais generalizada. Foi somente em 1989 que Correa *et al.* acrescentaram mais 17 pares à matriz ASOG. No entanto, não foi feita na ocasião uma revisão dos parâmetros dos grupos da matriz ASOG então existente. Mais recentemente, Tochigi *et al.* (1990) realizaram uma reavaliação completa da matriz ASOG, tanto revendo os parâmetros já publicados em 1979, como adicionando 12 novos grupos. Esta é a versão mais atualizada existente na literatura e a disponibilidade de parâmetros pode ser verificada na Figura II.1.

Todos os parâmetros foram obtidos a partir da regressão de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Devido aos bons resultados obtidos nos cálculos de equilíbrio líquido-vapor, naturalmente, tentou-se aplicar o método ASOG a outros cálculos de equilíbrio de fases. Tochigi e Kojima (1977), em um estudo preliminar, tentaram prever o equilíbrio líquido-líquido de nove sistemas ternários a partir dos parâmetros de Wilson, $\alpha_{k,1}$ e $\alpha_{1,k}$, obtidos de dados de equilíbrio líquido-vapor. Os sistemas ternários eram constituídos pelos grupos estruturais CH₂, OH e CO. Os resultados obtidos não foram satisfatórios.

A primeira tentativa de utilizar o método ASOG para prever dados de equilíbrio líquido-líquido utilizando parâmetros oriundos da regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido foi realizada por Sugi e Katayama (1977). Os autores predisseram dados de equilíbrio líquido-líquido de três sistemas ternários na temperatura de 25°C: água/metanol/n-butanol, água/n-propanol/n-hexano e água/n-butanol/n-hexano. Os parâmetros de Wilson utilizados na predição destes três sistemas foram obtidos a partir de dados experimentais da solubilidade da água em álcool de sistemas binários de equilíbrio líquido-líquido a 25°C. Os resultados apresentaram uma concordância razoável com os valores experimentais, indicando a possibilidade de estender o método ASOG para a predição do equilíbrio líquido-líquido.

Posteriormente, Tochigi *et al.* (1980) predisseram por ASOG o equilíbrio líquido-líquido de 31 sistemas ternários em uma faixa de temperatura de 25 à 40°C. Foram utilizados os grupos de pares de parâmetros de equilíbrio líquido-vapor de Tochigi e Kojima (1979). Os grupos estruturais utilizados na composição das moléculas dos sistemas escolhidos foram: hidrocarbonetos alifáticos (CH₂), aromáticos (ArCH) e cíclicos (CyCH), água (H₂O), álcoois (OH), cetonas (CO), ésteres (COO), ácidos carboxílicos (COOH), nitrilas (CN) e amidas (CON). Os resultados obtidos não foram satisfatórios, mas

juntamente com os resultados do trabalho de Sugi e Katayama (1977) serviram para evidenciar a grande potencialidade de utilização do método ASOG na predição do equilíbrio líquido-líquido.

O método ASOG também tem sido usado em cálculos de equilíbrio sólido-líquido. Unno *et al.* (1979) utilizaram o método ASOG com o propósito de predizer o equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias contendo naftaleno, com resultados muito bons. Os coeficientes de atividade foram calculados usando parâmetros do equilíbrio líquido-vapor de Tochigi e Kojima (1979). Ochi *et al.* (1982) aplicaram o método ASOG para o cálculo do equilíbrio sólido-líquido para sistemas binários eutéticos¹, utilizando os parâmetros ASOG originais de equilíbrio líquido-vapor. Trinta e sete tipos de sistemas não eletrolíticos, incluindo trinta grupos estruturais, foram testados usando os pares de grupos de parâmetros ASOG. O desvio médio global para a fração molar na solução líquida foi de 0,054, evidenciando, mais uma vez, a adequação do método na predição do equilíbrio de fases.

O tratamento de misturas com componentes supercríticos utilizando o método ASOG também foi considerado por Tochigi *et al.* (1982), usando a metodologia proposta por Huron e Vidal (1979), que combina métodos de contribuição de grupos com equações cúbicas. Os autores predisseram dados de equilíbrio líquido-vapor supercríticos para sistemas binários contendo nitrogênio e hidrocarbonetos através da relação cúbica P-V-T de Redlich-Kwong. Os pares de parâmetros ASOG foram determinados a partir de dados experimentais supercríticos de equilíbrio líquido-vapor utilizando sistemas binários contendo nitrogênio e hidrocarbonetos, para os grupos estruturais N₂, CH₄, CH₃ e CH₂, numa faixa de temperatura de

¹Eutético : mistura de componentes sólidos, que ao fundir-se, fica em equilíbrio com um líquido de mesma composição e cuja temperatura de fusão é um mínimo na curva ou na superfície de fusão do sistema.

-178,15 a -73,15°C. Os resultados obtidos foram promissores, indicando a possibilidade de extender o cálculo para um número maior de grupos estruturais ASOG e a possibilidade de aplicar a mesma metodologia para outras relações P-V-T cúbicas. Posteriormente, Tochigi *et al.* (1985), utilizando as relações cúbicas P-V-T de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson e de Martin, predisseram com bons resultados os dados experimentais supercríticos de equilíbrio líquido-vapor para vinte sistemas binários e dois ternários contendo hidrocarbonetos, nitrogênio, hidrogênio e dióxido de carbono, numa faixa de -173,15 a 1760,85°C. Os grupos estruturais ASOG utilizados foram CH₄, CH₃, CH₂, N₂, H₂ e CO₂. Os parâmetros ASOG foram obtidos para uma faixa de -173,15 a 120,85°C. Pandit e Singh (1987) ampliaram o número de grupos estruturais de parâmetros ASOG utilizando as relações cúbicas P-V-T de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, confirmando os bons resultados obtidos por Tochigi *et al.* (1982, 1985). Os parâmetros ASOG foram determinados para os grupos estruturais CH₂, OH, CO, Cl₂, Arch, CyCH e H₂O, a partir de dados experimentais supercríticos de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários contendo água, álcool, aromáticos, cetonas, hidrocarbonetos cíclicos e hidrocarbonetos clorados, numa faixa de 34,85 a 199,15°C.

Kawaguchi *et al.* (1981) estenderam o método de contribuição de grupos ASOG para o cálculo de coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas aquosas. Foi proposto um termo adicional de contribuição eletrostática para o cálculo do coeficiente de atividade, além das contribuições entrópicas e residuais. Os sistemas eletrolíticos aquosos binários preditos foram MgI₂, MgBr₂, MgCl₂, BaI₂, BaCl₂, NaBr, NaCl, CaCl₂, CaBr₂, NiCl₂, FeCl₂, LiCl, LiBr, KCl. Os desvios médios absolutos entre os valores preditos e os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido eletrolíticos foram satisfatórios, indicando que o modelo adotado pode ser útil

para estimativas de coeficientes de atividade de soluções eletrolíticas.

Tochigi e Kojima (1982) utilizaram o método de contribuição de grupos ASOG para a predição da solubilidade de gases apolares em soluções contendo água e/ou álcool. Foram consideradas as solubilidades de álcoois de cadeias sem ramificação a partir do metanol até o n-octanol. Os gases apolares utilizados, considerados solutos, foram oxigênio, nitrogênio, argônio, dióxido de carbono, metano, etano, etileno, propano e butano. Primeiramente, as solubilidades dos gases foram correlacionadas e preditas utilizando-se solventes puros para uma pressão parcial do gás de 1 atm e para uma faixa de temperatura de 10 a 40°C. Depois, as solubilidades dos gases foram preditas para misturas de solventes utilizando os parâmetros específicos para os gases determinados a partir de dados da solubilidade de gases em solventes puros. Os desvios médios entre as solubilidades experimentais e preditas foram de 6,0% para solventes puros e 10,2% para misturas de solventes.

Misovich *et al.* (1985), a partir do modelo de contribuição de grupos ASOG, predisseram o coeficiente de atividade para soluções poliméricas contendo solventes. Propuseram uma modificação no termo entrópico e desprezaram o termo de contribuição residual. O modelo adaptado fornece uma relação para o termo entrópico, no qual, diferentemente do método ASOG original (Derr e Deal, 1969), consideram-se as diferenças entre os volumes livres dos solventes e dos polímeros. O novo modelo ASOG-VSP, *ASOG-variable size parameter*, assim denominado, quando comparado com os modelos de Flory-Huggins (Flory, 1953) e UNIFAC-FV, *UNIFAC-free volume*, (Oichi e Prausnitz, 1978) para vinte e nove sistemas binários isotérmicos, apresentou melhor desempenho.

Devido ao fato dos métodos de contribuição de grupos UNIFAC e ASOG serem os mais utilizados para predição de coeficientes de atividade na literatura especializada, foram

realizados estudos comparativos entre seus desempenhos. Schmelzer e Lieberwirth (1982) predisseram dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo álcoois e alcanos com até dezesseis carbonos para avaliação do desempenho de vários métodos, entre eles ASOG, UNIFAC e CRG (Neau e Péneloux, 1979). No geral, os métodos que melhor desempenho apresentaram foram UNIFAC, ASOG e CRG, respectivamente. Já Gupte e Daubert (1986), utilizando dados de equilíbrio líquido-vapor de 402 sistemas binários, 208 sistemas ternários e 8 sistemas quartenários verificaram desempenhos equivalentes para os métodos ASOG e UNIFAC na faixa de temperatura de 26,85 a 151,85°C e pressões até 5 atm. Contudo, para algumas famílias de sistemas, um dos métodos apresentou melhor desempenho em relação ao outro. Por exemplo, o método ASOG representou melhor sistemas contendo água e álcoois, mas o método UNIFAC apresentou uma maior aplicabilidade, por possuir uma matriz de parâmetros energéticos maior. Estes resultados foram confirmados por Arce *et al.* (1988) com dados experimentais isobáricos nas faixas de pressões de 0,07 a 3,4 atm. Ambos os métodos, ASOG e UNIFAC, predisseram com igual desempenho sistemas de equilíbrio líquido-vapor contendo azeótropos.

Cairns e Furzer (1988) testaram a sensibilidade dos modelos termodinâmicos NRTL (Renon e Prausnitz, 1968), UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), ASOG e UNIFAC na simulação de uma coluna de separação por destilação para o sistema ternário metanol-acetona-clorofórmio, altamente não ideal. Os melhores resultados obtidos para a predição das composições na fase vapor e das temperaturas para os modelos termodinâmicos testados foram pela ordem, NRTL, UNIQUAC, ASOG, e UNIFAC.

Na Tabela II.1 está representada, resumidamente, a distribuição das referências bibliográficas utilizadas nos cálculos de equilíbrio de fases usando o método ASOG. Analizando a Tabela II.1, nota-se que a maioria das referências bibliográficas foram obtidas a partir do *Journal of Chemical*

TABELA II.1. Referências do método ASOG.

Equilíbrio	Nº de sistemas	Nº de referências	Referências
Líquido-vapor	4468	11	Derr e Deal (1969), Tochigi e Kojima (1976 e 1976), Tochigi et al. (1982, 1985 e 1990), Correa <i>et al.</i> (1989), Pandit e Singh (1987), Schmelzer e Lieberwirt (1982), Gupte e Daubert (1986), Arce <i>et al.</i> (1988), Cairns e Furzer (1988)
Líquido-líquido	43	3	Tochigi e Kojima (1977), Sugi e Katayama (1977), Tochigi <i>et al.</i> (1980)
Líquido-sólido	45	2	Unno <i>et al.</i> (1979), Ochi <i>et al.</i> (1982)
Líquido-gás	36	1	Tochigi e Kojima (1982)
Eletrolitos	14	1	Kawaguchi <i>et al.</i> (1981)
Polímeros	29	1	Misovich <i>et al.</i> (1985)

Engineering of Japan. Este fato é devido, principalmente, à monografia de Tochigi e Kojima em 1979, que resgatou o método ASOG proposto inicialmente por Derr e Deal (1969) e encontrou grande aceitação no meio técnico nipônico.

Finalmente, cabe ressaltar que as matrizes de parâmetros de interação energética para a predição do equilíbrio líquido-vapor utilizando o método ASOG, nos vários trabalhos expostos, são aquelas disponíveis até 1990.

II.2.3. Método UNIFAC

No método de contribuição de grupos UNIFAC, originalmente desenvolvido por Fredenslund *et al.* (1975), o logaritmo do coeficiente de atividade, $\ln \gamma_i$, é também considerado como a soma de contribuições combinatorial, $\ln \gamma_i^c$, e residual, $\ln \gamma_i^r$, como foi mostrado na Equação II.8.

O método UNIFAC arranja os grupos primeiramente em grupos principais, os quais se subdividem em subgrupos. Nos cálculos considera-se que os parâmetros energéticos entre os grupos principais se estendem aos subgrupos respectivos. Maiores detalhes são dados por Fredenslund *et al.* (1977a).

O termo combinatorial no método UNIFAC é representado pela entropia de Staverman (Staverman, 1950) tal como na equação UNIFAC,

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j \quad (\text{II.15})$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{II.16})$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^N x_j r_j} \quad (\text{II.17})$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^N x_j q_j} \quad (\text{II.18})$$

onde Z é o número de coordenação, adotado como igual a 10, ϕ_i e θ_i são, respectivamente, a fração de volume e a fração de superfície da molécula i . O volume e a superfície moleculares de van der Waals, r_i e q_i , são obtidos a partir dos parâmetros UNIFAC de volume (R_k) e superfície (Q_k) dos grupos,

$$I_i = \sum_{k=1}^g v_{k,i} R_k \quad (\text{II.19})$$

$$Q_i = \sum_{k=1}^g v_{k,i} Q_k \quad (\text{II.20})$$

Os parâmetros R_k e Q_k estão disponíveis na forma de tabela para cada subgrupo UNIFAC, Fredenslund *et al.* (1977a).

O termo residual do método UNIFAC é representado, pela parte residual da equação UNIQUAC aplicada a uma mistura de grupos,

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{l=1}^g \theta_l \tau_{l,k} \right) - \sum_{l=1}^g \frac{\theta_l \tau_{k,l}}{\sum_{m=1}^g \theta_m \tau_{m,l}} \right] \quad (\text{II.21})$$

onde

$$\theta_l = \frac{X_l Q_l}{\sum_{m=1}^g X_m Q_m} \quad (\text{II.22})$$

O parâmetro de interação de grupos $\tau_{k,l}$ é função da temperatura e a dependência é da forma

$$\tau_{k,l} = \exp \left(- \frac{a_{k,l}}{T} \right) \quad (\text{II.23})$$

sendo $a_{k,l}$ os parâmetros energéticos característicos dos grupos k e l , independentes da temperatura, e estimados a partir da regressão de dados experimentais de equilíbrio.

Como no método ASOG, a aplicabilidade do UNIFAC depende da disponibilidade e qualidade dos parâmetros energéticos. O método original tem sido revisado freqüentemente desde 1977 (Fredenslund *et al.*, 1977b, Skjold-Jørgensen *et al.*, 1979, Gmehling *et al.*, 1982, Macedo *et al.*, 1983 e Tiegs *et al.*, 1987). A última revisão foi relatada em 1991 por Hansen *et al.* englobando à nova matriz 50 grupos principais. Na matriz

da Figura II.2 é indicada a disponibilidade de parâmetros do método UNIFAC. Esta é a matriz considerada neste trabalho.

O método UNIFAC foi desenvolvido originalmente para a predição do equilíbrio líquido-vapor mas, devido a sua flexibilidade e confiabilidade, foi aplicado aos mais variados cálculos envolvendo praticamente todos os casos de equilíbrio de fases de interesse em Engenharia Química. Uma revisão recente sobre o método UNIFAC foi realizada por Falcon (1992) no LPT (Laboratório de Propriedades Termodinâmicas - Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP).

O método de predição por contribuição de grupos UNIFAC é o mais popular dentre os métodos de contribuição de grupos disponíveis na literatura, devido a sua flexibilidade, confiabilidade e principalmente ao grande número de grupos de parâmetros disponíveis, freqüentemente revistos e ampliados.

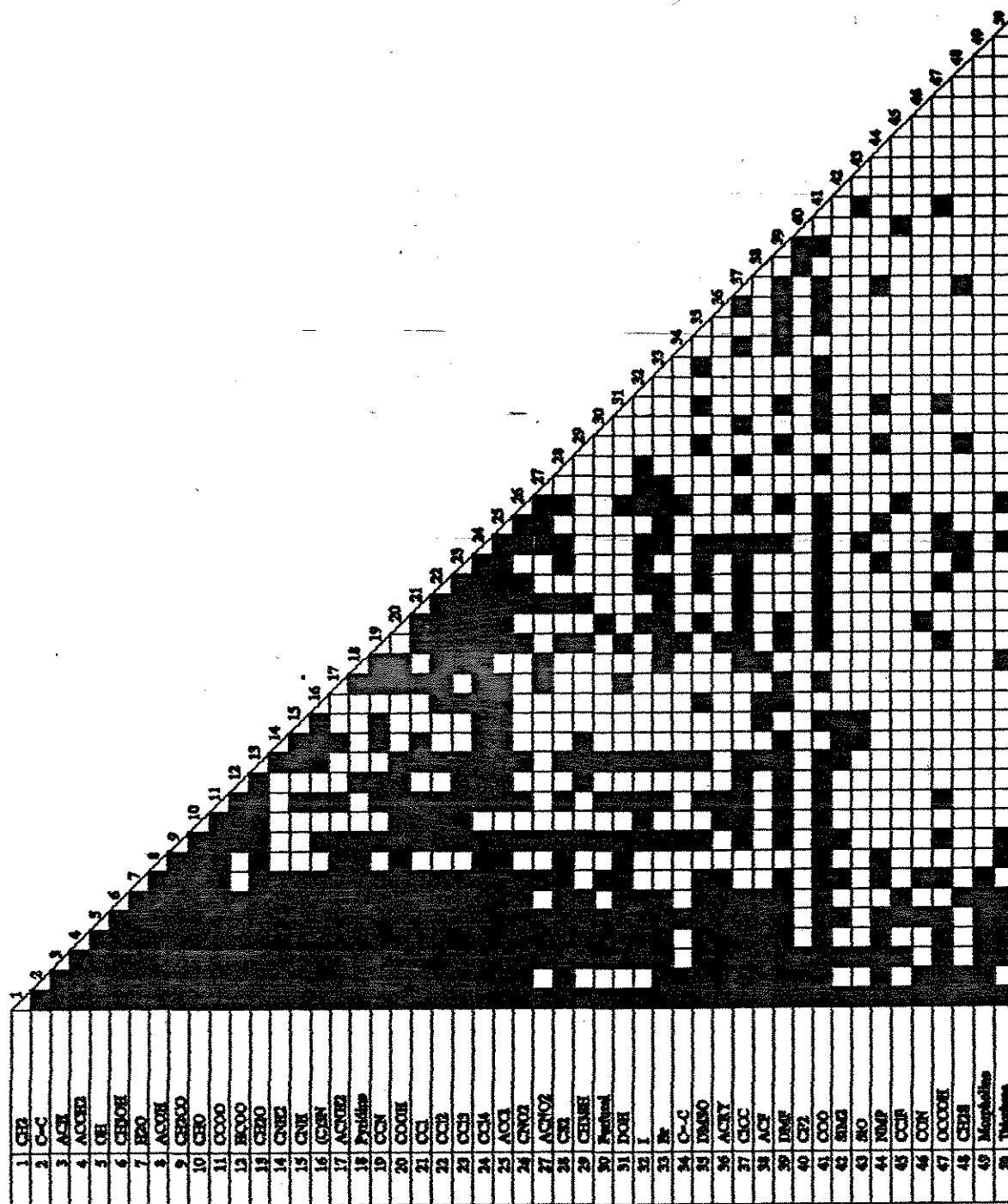


FIGURA II.2. Matriz mais recente dos pares de parâmetros de interação energética para o método UNIFAC. Hansen *et al* (1991).

CAPÍTULO III

DESEMPENHO DOS MÉTODOS ASOG E UNIFAC EM CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

III.1. Introdução

As mais recentes revisões das matrizes de parâmetros de interação energética ASOG (Tochigi *et al.*, 1990) e UNIFAC (Hansen *et al.*, 1991) tanto estenderam consideravelmente a aplicabilidade dos dois métodos, principalmente no caso do método ASOG, como melhoraram apreciavelmente as predições. No entanto, mesmo nestas últimas versões, os dois métodos ainda não abrangem todos os grupos funcionais, conforme pode ser visualizado nas Figura II.1 e Figura II.2.

Neste capítulo é feita uma avaliação do desempenho dos dois métodos na predição de diagramas de equilíbrio líquido-vapor, usando para isso as versões mais recentes dos parâmetros de interação energética.

III.2. Desempenho dos Métodos ASOG e UNIFAC

Para a avaliação do desempenho dos métodos de predição, utilizou-se um banco de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor padrões (Danner e Gess, 1990) com as seguintes características:

- a. Os dados são de alta qualidade, tendo apresentado resultados positivos em teste de consistência termodinâmica, aplicado na etapa de seleção dos sistemas;
- b. Os dados cobrem a maioria dos tipos de sistemas não-eletrolíticos;
- c. O esquema de classificação proposto foi dividido em nove tipos de classes, de tal forma que as classes sejam fa-

cilmente diferenciadas umas das outras.

As classes são:

1. Apolar-apolar;
2. Apolar-fracamente polar;
3. Apolar-fortemente polar;
4. Fracamente polar-fracamente polar;
5. Fracamente polar-fortemente polar;
6. Fortemente polar-fortemente polar;
7. Sistemas aquosos-fortemente polar;
8. Sistemas imiscíveis;
9. Sistemas contendo ácidos carboxílicos.

d. Os dados foram distribuídos de forma a evitar uma contribuição maior de determinada classe ou grupos.

O banco possui dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de 104 sistemas binários não eletrolíticos a baixa pressão. No Apêndice A são classificados e listados os sistemas binários, indicando-se a faixa de temperatura e de pressão envolvida. Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do banco de dados utilizado encontram-se armazenados em disquete, disponível no LPT/UNICAMP.

Foi desenvolvido um programa computacional, denominado BOLHA (Figura III.1), para prever as curvas de equilíbrio isotérmicas e isobáricas pelos métodos ASOG e UNIFAC, as quais foram comparadas com os dados de equilíbrio líquido-vapor do banco de Danner e Gess. O programa inclui as matrizes dos grupos de pares de parâmetros de interação energética e as propriedades dos grupos necessárias para o cálculo por ambos os métodos e, ao final, fornece os desvios absolutos por pontos e desvios médios globais. O programa possui uma saída gráfica, representando a curva predita e os pontos experimentais do sistema em equilíbrio líquido-vapor desejado. As curvas de equilíbrio líquido-vapor são geradas pelo programa BOLHA através da resolução do sistema de equações (II.5).

A pressão de saturação de cada componente foi calculada pela equação DIPPR (Daubert e Danner, 1985),

$$\ln P^{sat} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \quad (\text{III.1})$$

onde P^{sat} é a pressão de saturação para o componente puro, e A , B , C , D e E são as constantes características para cada componente puro que podem ser encontradas na referência citada.

O diagrama de blocos simplificado do programa computacional encontra-se representado na Figura III.1. O programa realiza cálculos de ponto de bolha, isobáricos ou isotérmicos, dependendo da escolha do usuário.

A avaliação do desempenho dos métodos ASOG e UNIFAC é feita em termos de desvios absolutos, sendo usados o desvio no ponto

$$\delta Z = Z^{exp} - Z^{pred} \quad (\text{III.2})$$

e o desvio médio

$$\delta Z_m = \frac{\sum_{i=1}^{Np} (Z_i^{exp} - Z_i^{pred})}{Np} \quad (\text{III.3})$$

onde Z pode ser T ou P , e y_1 , dependendo do tipo de cálculo de ponto de bolha selecionado pelo usuário, e Np é o número de pontos preditos.

Um resumo dos resultados em termos dos desvios absolutos médios encontra-se na Tabela III.1. A comparação envolve apenas os sistemas para os quais estão disponíveis os parâmetros de ambos os métodos. Além disso, o desvio médio é calculado considerando os pontos experimentais para os quais houve convergência no cálculo de equilíbrio. No Apêndice A mostram-se os resultados dos desvios absolutos médios para cada tipo de classificação.

Analisando-se a Tabela III.1, nota-se que ambos os métodos utilizados representam satisfatoriamente os sistemas estados, com um desempenho ligeiramente superior do método

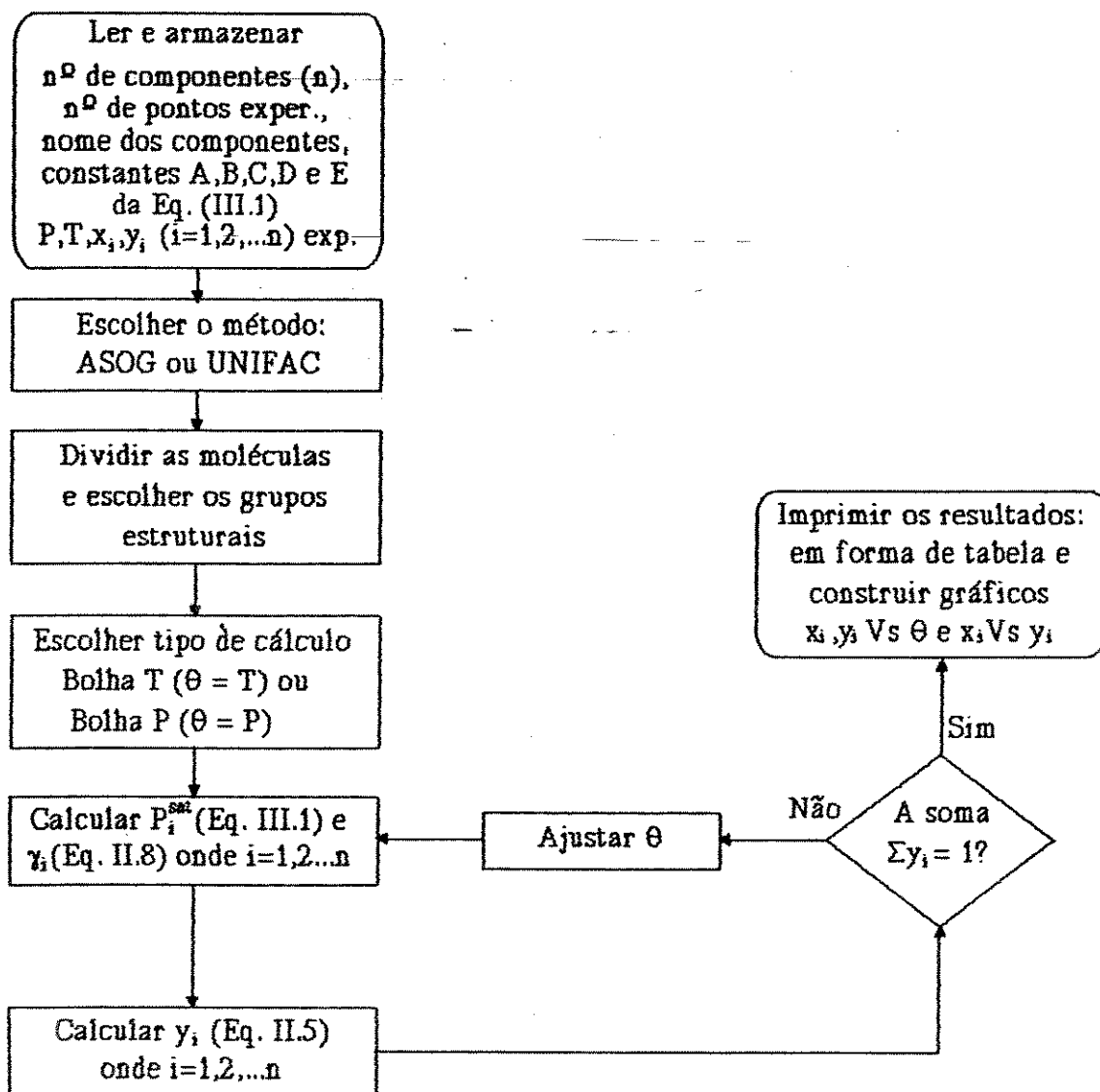


Figura III.1. Diagrama de blocos do programa BOLHA.

TABELA III.1. Comparação do desempenho dos métodos de predição ASOG e UNIFAC^a.

Classificação	Nº de Pontos isot. e isob.	δ Médio (°C)	δ Médio (mmHg) ^b	δ Médio	Método
Apolar	113	1,017	1,3660	0,00647	ASOG
apolar		0,365	1,7613	0,00422	UNIFAC
Apolar	143	0,475	16,7604	0,00669	ASOG
fracamente Polar		0,748	15,9419	0,00906	UNIFAC
Fracamente polar	128	0,469	6,7809	0,00590	ASOG
fracamente polar		0,722	2,4609	0,00650	UNIFAC
Apolar	218	1,452	12,8328	0,01572	ASOG
fortemente polar		0,952	6,3489	0,00967	UNIFAC
Fracamente polar	173	0,410	7,1011	0,01121	ASOG
fortemente polar		0,929	9,0111	0,01436	UNIFAC
Fortemente polar	116	0,423	9,8130	0,01420	ASOG
fortemente polar		0,407	6,9400	0,01322	UNIFAC
Sistemas aquosos	77	0,503	9,5269	0,01273	ASOG
fortemente polar		0,492	5,7159	0,01253	UNIFAC
Sistemas	42	—	49,6955	0,04845	ASOG
inmiscíveis		—	77,6740	0,05071	UNIFAC
Sistemas contendo	62	2,378	N.D. ^c	0,01053	ASOG
ác. carboxílicos		4,382	1,9740	0,02206	UNIFAC
Total	1072	0,891(578)	14,4547(444)	0,01466(1040)	ASOG
		1,125(578)	14,2031(494)	0,01581(1072)	UNIFAC

^a Mais detalhes no Apêndice A.

^b O número entre parenteses é o número de pontos experimentais.

^c O sistema contém pares de grupos para os quais não há parâmetros de interação disponíveis.

ASOG nos desvios de T e y_1 , talvez por este método possuir dois parâmetros de interação energética ao invés de apenas um, como no método UNIFAC.

As Figuras III.2 a III.10 mostram alguns dos resultados obtidos com a predição de cada uma das categorias de misturas, comparando-se com os valores experimentais. Como os dois métodos dão resultados muito próximos, em alguns diagramas as duas curvas se confundem.

De acordo com as Figuras III.2 a III.10, nota-se que ambos os métodos de predição representam qualitativamente o comportamento dos sistemas de equilíbrio líquido-vapor testados. Já a representação quantitativa nem sempre é satisfatória nos diagramas P - x - y ou T - x - y . No entanto, o diagrama x - y é pouco sensível a variações de T ou P e a predição neste caso, é melhor.

Comparando as matrizes dos dois métodos, Figuras II.1 e II.2, verifica-se que com a matriz UNIFAC consegue-se abranger um maior número de classes de compostos do que com a matriz ASOG. Nota-se que os grupos estruturais definidos no método ASOG possuem pelo menos um grupo estrutural correspondente no método UNIFAC, exceto para o grupo estrutural denominado Sulfolane para o qual o método UNIFAC não possui um grupo estrutural correspondente, como pode ser visualizado na Tabela III.2. Na Tabela III.3, são listadas algumas classes para as quais não foram definidos grupos ASOG correspondentes aos grupos UNIFAC ou não existem parâmetros presentemente.

Estas lacunas podem ser preenchidas, desde que estejam disponíveis dados experimentais, como é demonstrado no Capítulo IV.

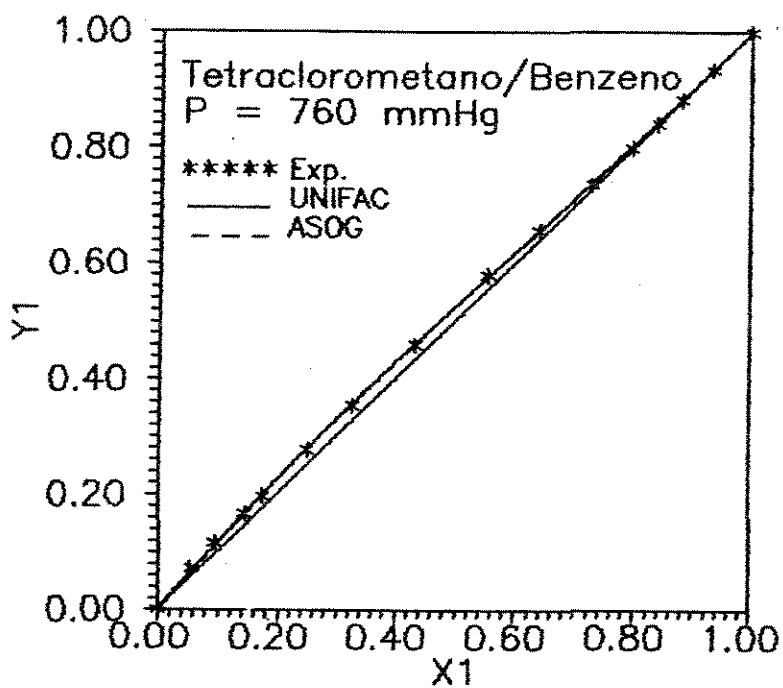
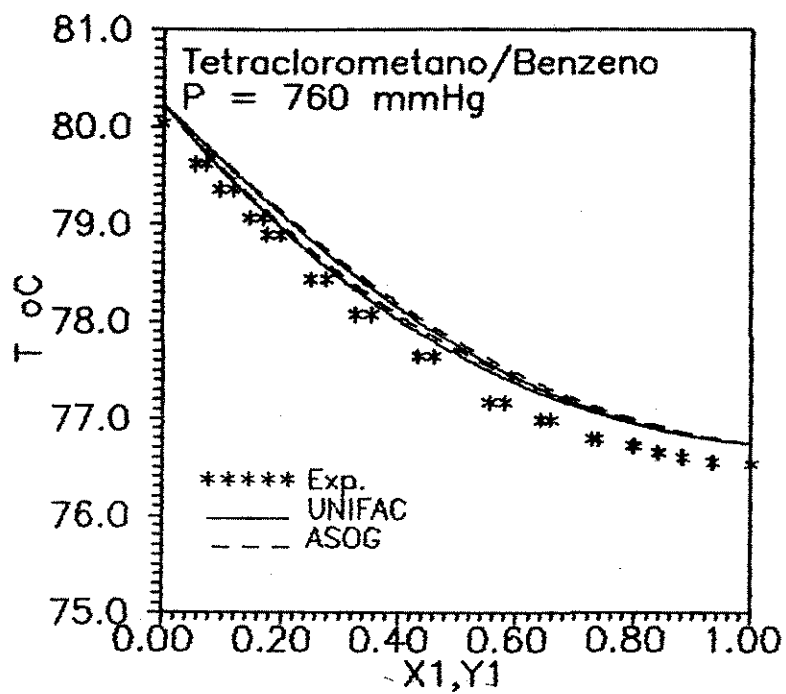


Figura III.2. Sistema binário classificado como Apolar-apolar.

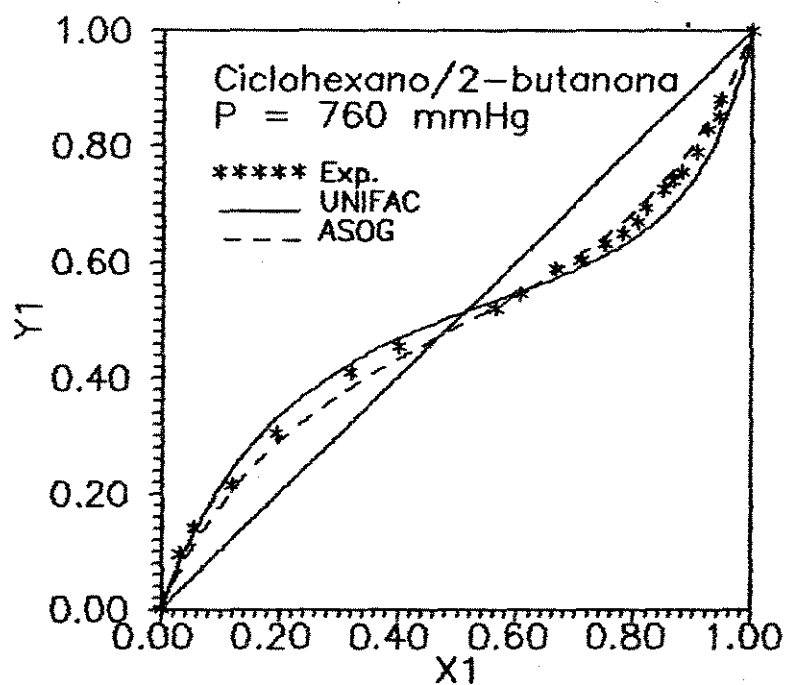
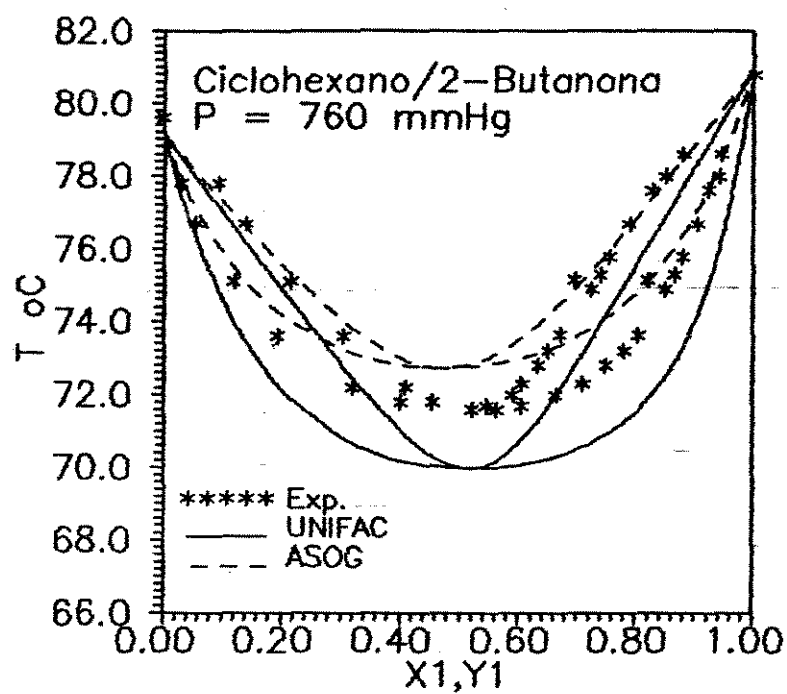


Figura III.3. Sistema binário classificado como Apolar-fraca-mente polar.

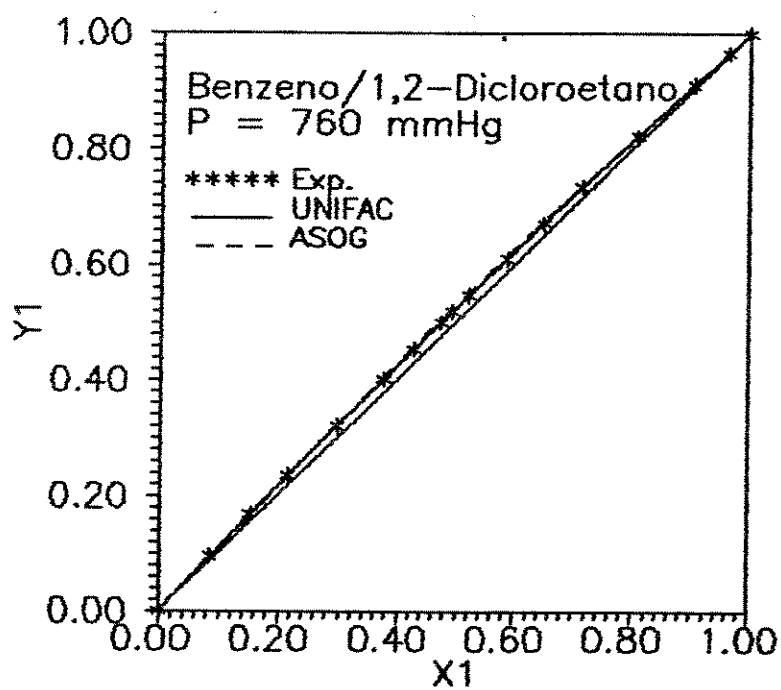
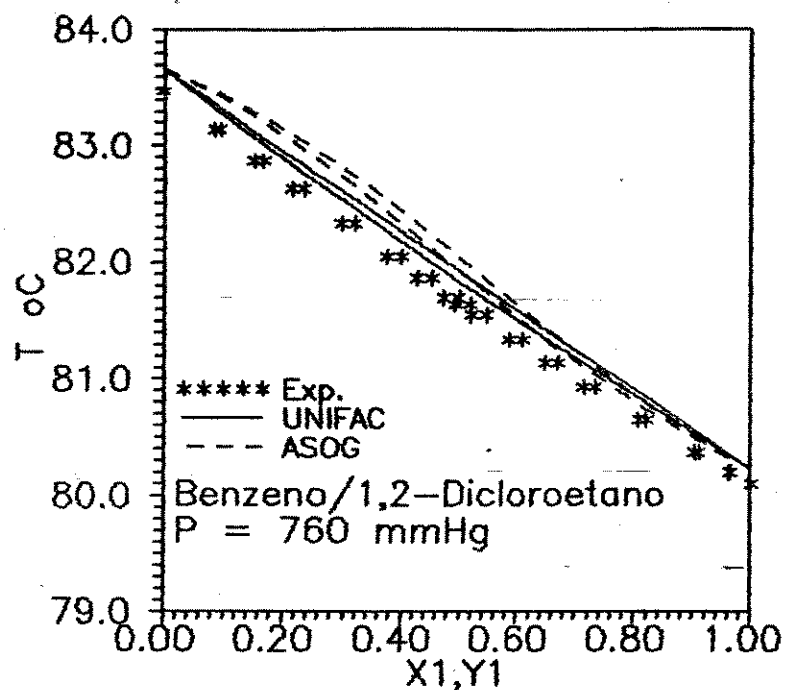


Figura III.4. Sistema binário classificado como Apolar-fortemente polar.

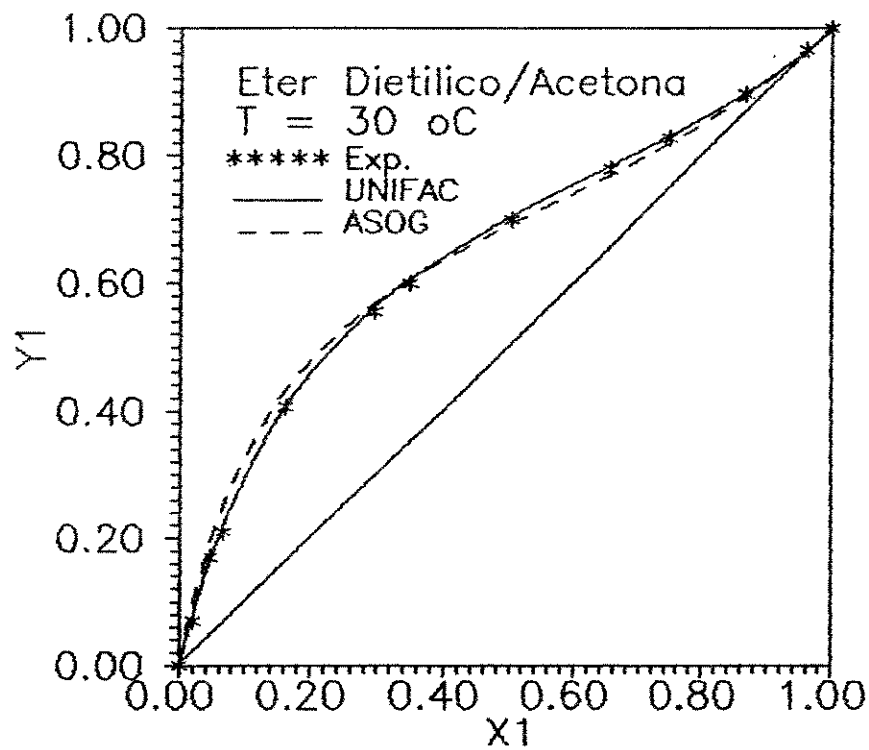
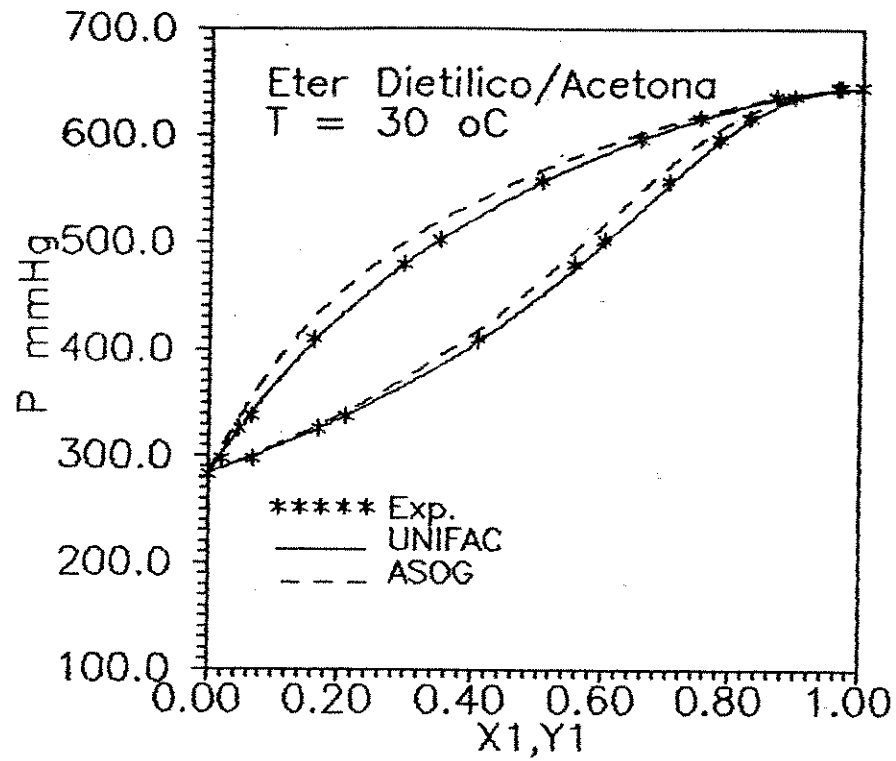


Figura III.5. Sistema binário classificado como Fracamente polar-fracamente polar.

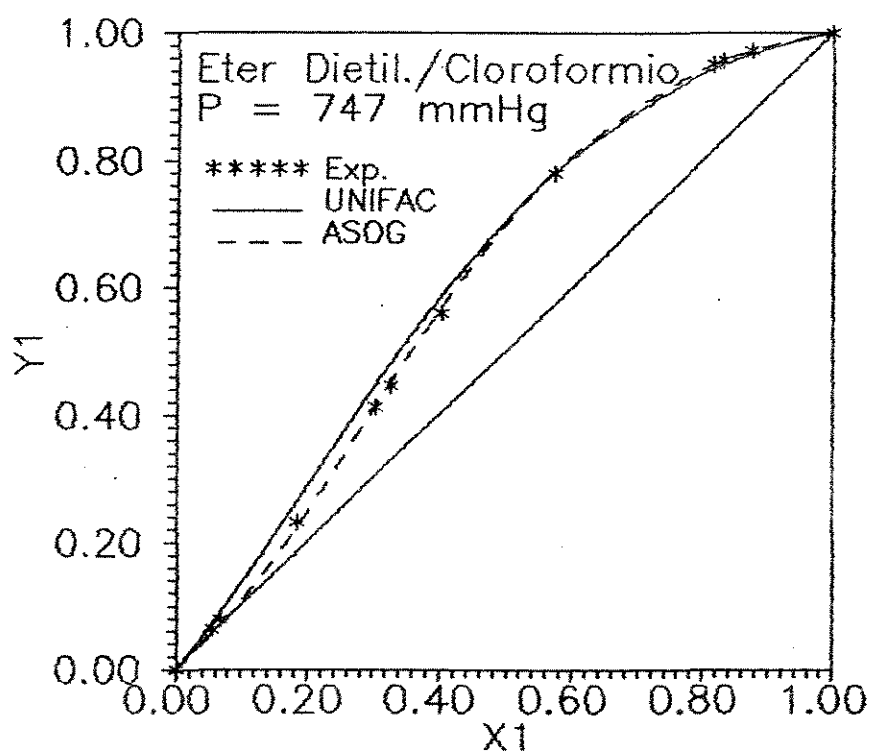
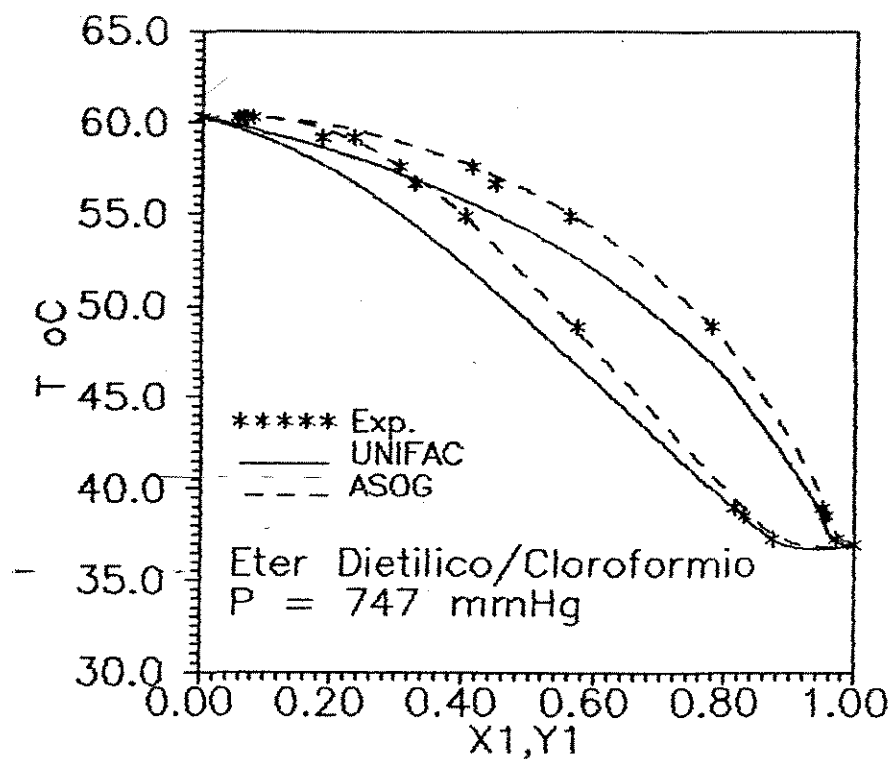


Figura III.6. Sistema binário classificado como Fracamente polar-fortemente polar.

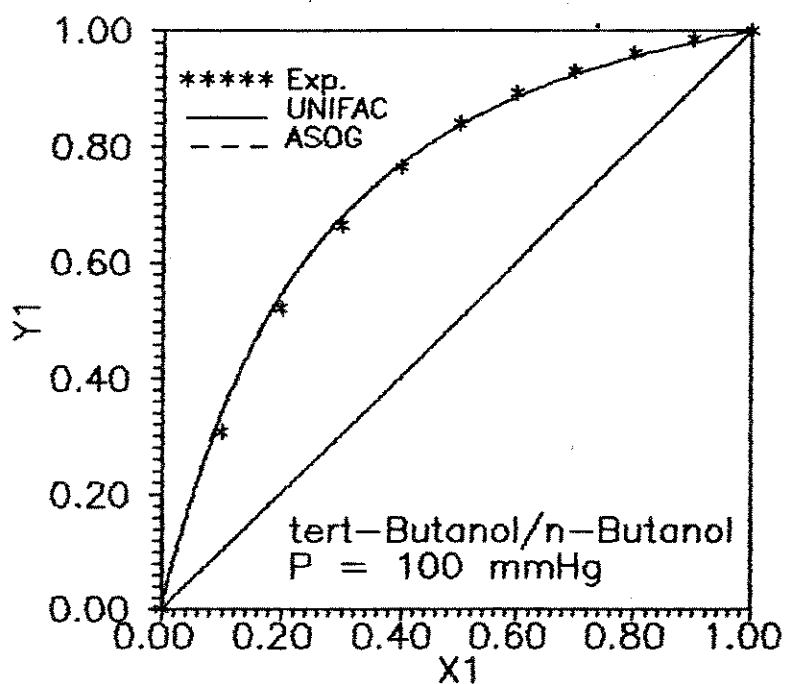
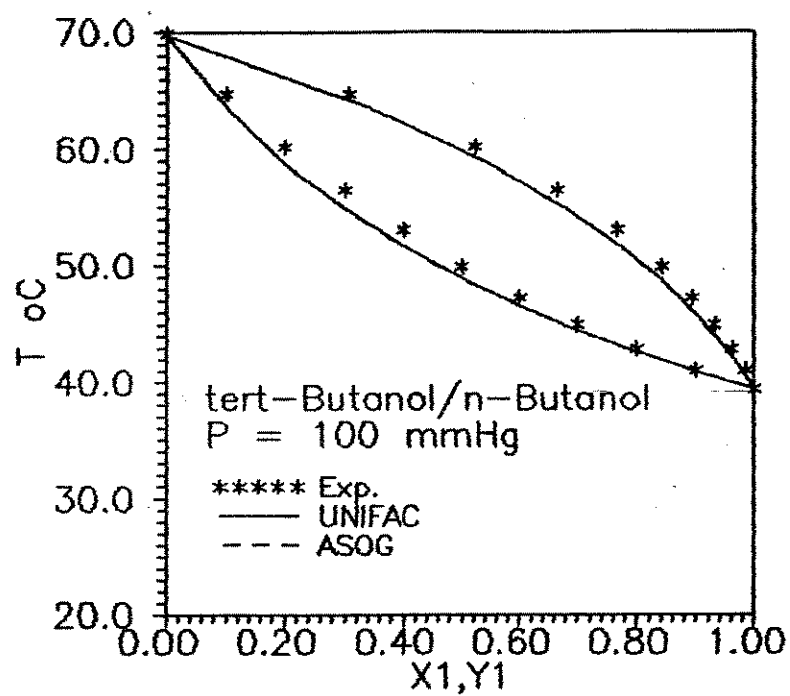


Figura III.7. Sistema binário classificado como Fortemente polar-fortemente polar.

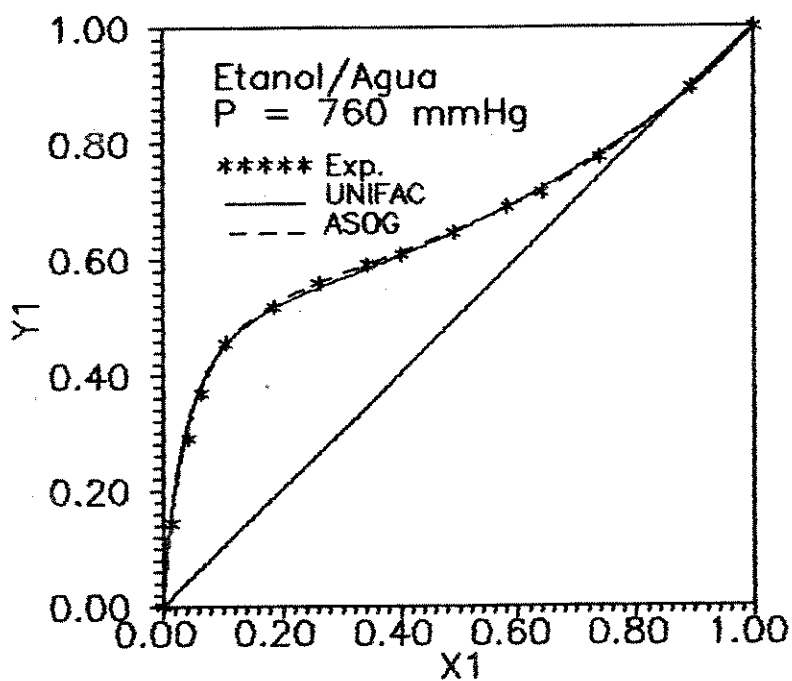
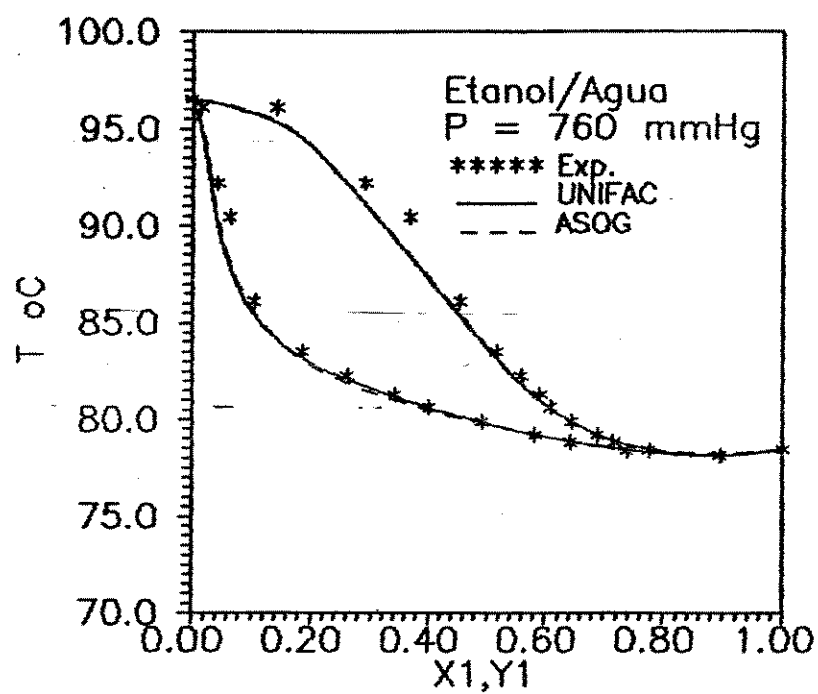


Figura III.8. Sistema binário classificado como Sistemas aquosos-fortemente polar.

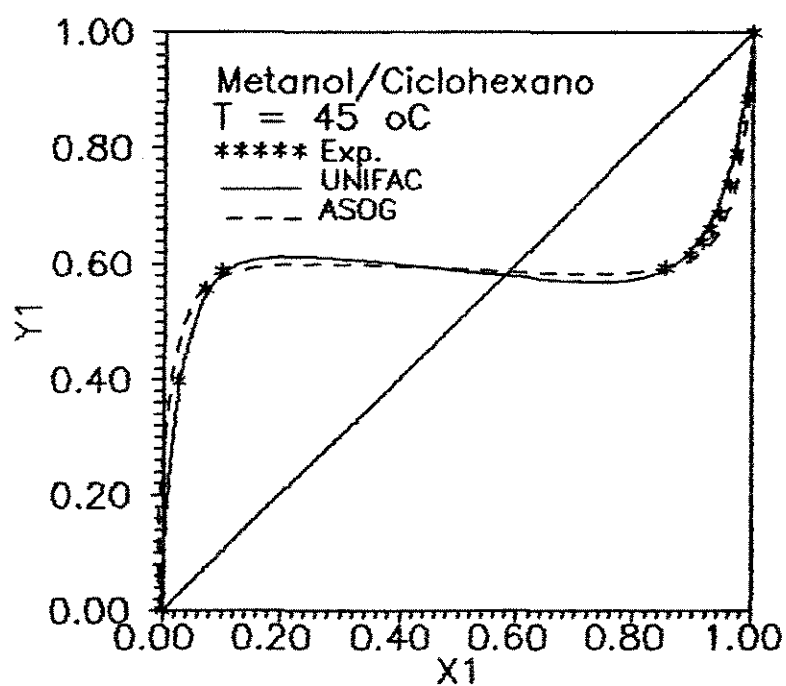
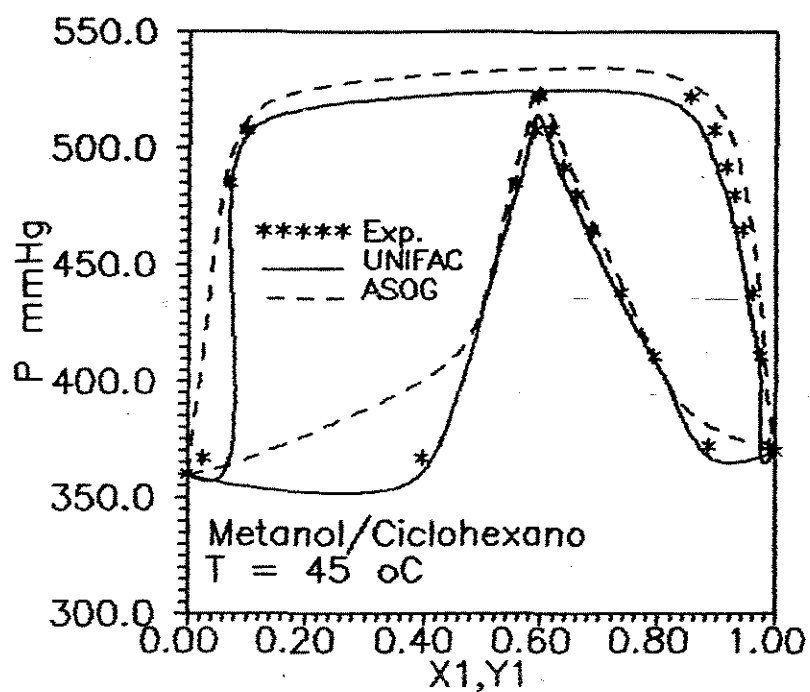


Figura III.9. Sistema binário classificado como Sistemas imiscíveis.

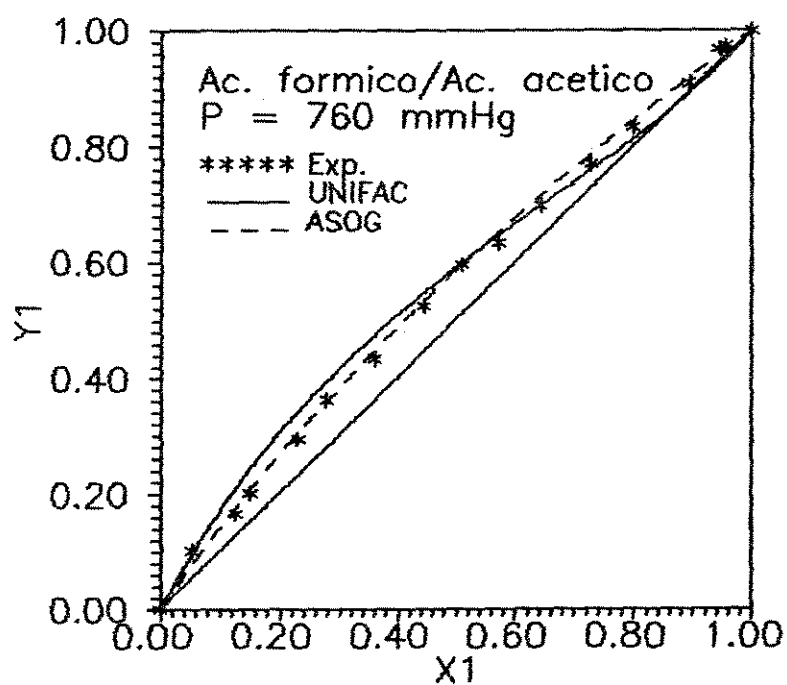
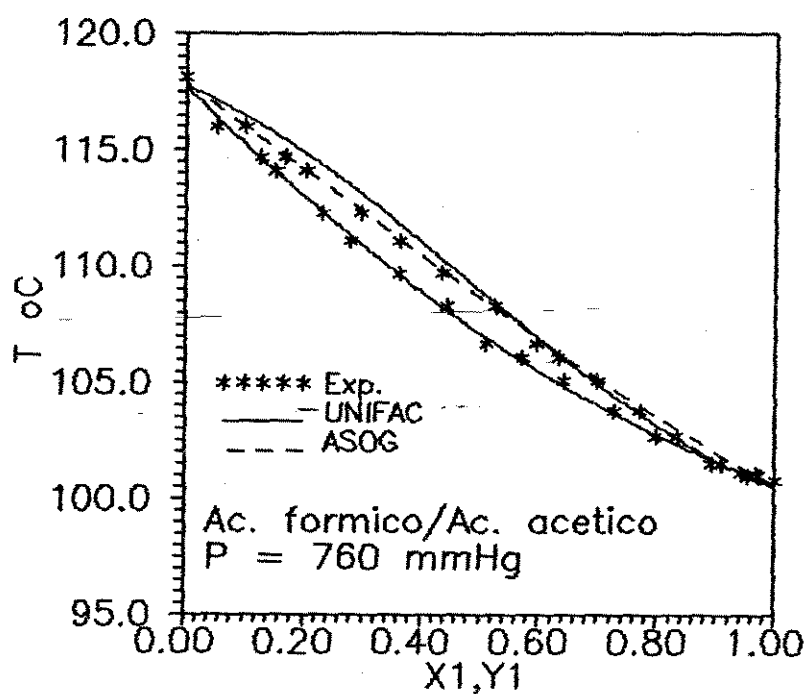


Figura III.10. Sistema binário classificado como Sistemas contendo ácidos carboxílicos.

TABELA III.2. Correspondência entre os grupos estruturais definidos pelos métodos ASOG e UNIFAC.

ASOG	UNIFAC	Nome
CH ₂	CH ₂	Alcanos
C=C	C=C	Alcenos
ArCH	ACH/ACCH ₂	Aromáticos
CyCH	CH ₂	Cicloalcanos
H ₂ O	H ₂ O	----
OH	OH/CH ₃ OH	Álcoois
ArOH	ACOH	Fenóis
GOH	OH	Poliálcoois
CO	CH ₂ CO	Cetonas
O	CH ₂ O	Éteres
CHO	CHO	Aldeídos
COO	CCOO/HCOO	Ésteres
COOH	COOH	Ác. carboxílicos
HCOOH	COOH	Ác. carboxílicos
CON	CON	Amidas
CN	CCN	Nitrilas
NH ₂	CNH ₂	Aminas primárias
NH	CNH	Aminas secundárias
N	(C) ₃ N	Aminas terciárias
ArNH ₂	ACNH ₂	Aminas aromáticas
NO ₂	CNO ₂	Nitro compostos

TABELA III.2. (Continuação).

ASOG	UNIFAC	Nome
ArNO ₂	ACNO ₂	Nitro compostos aromáticos
Cl	CCl	Cloretos
CCl ₂	CCl ₂	Dicloreto
CCl ₃	CCl ₃	Tricloreto
CCl ₄	CCl ₄	----
ArCl	ACCl	Cloretos aromáticos
ArF	ACF	Fluoretos aromáticos
Br	Br	Brometos
I	I	Iodetos
CS ₂	CS ₂	----
Pyridine	Pyridine	Piridinas
Furfural	Furfural	----
ACRY	ACRY	----
Cl(C=C)	ClCC	Cloretos (C=C)
DMSO	DMSO	----
NMP	NMP	----
C≡C	C≡C	Alcinos
SH	CH ₃ SH	Tiols
DMF	DMF	----
EDOH	DOH	----
DEG	OCCOH	----
Sulfolane	----	----

TABELA III.3. Lacunas da matriz ASOG cobertas por UNIFAC.

ASOG	UNIFAC
C=C/GOH, C=C/COOH, C=C/HCOOH, C=C/ArF, C=C/ACRY, C=C/DMSO, C=C/NMP, C=C/SH	C=C/OH, C=C/COOH, C=C/COOH, C=C/ACF, C=C/ACRY, C=C/DMSO, C=C/NMP, C=C/CH ₃ SH
ArCH/H ₂ O, ArCH/ACRY, ArCH/C=-C	ACH/H ₂ O, ACH/ACRY, ACH/C=-C
CyCH/H ₂ O, CyCH/ArCH, CyCH/GOH, CyCH/COOH, CyCH/HCOOH, CyCH/NH ₂ , CyCH/ArNH ₂ , CyCH/I, CyCH/Furfural, CyCH/ACRY, CyCH/C=-C, CyCH/SH, CyCH/EDOH	CH ₂ /H ₂ O, CH ₂ /ACH, CH ₂ /OH, CH ₂ /COOH, CH ₂ /COOH, CH ₂ /CNH ₂ , CH ₂ /ACNH ₂ , CH ₂ /I, CH ₂ /Furfural, CH ₂ /ACRY, CH ₂ /C=-C, CH ₂ /CH ₃ SH, CH ₂ /DOH
H ₂ O/ArOH, H ₂ O/ArNH ₂ , H ₂ O/ArNO ₂ , H ₂ O/Cl, H ₂ O/ArCl	H ₂ O/ACOH, H ₂ O/ACNH ₂ , H ₂ O/ACNO ₂ , H ₂ O/Cl, H ₂ O/ACCl
OH/GOH, OH/CO, OH/HCOOH, OH/C=-C, OH/EDOH	OH/OH, OH/CH ₂ CO, OH/COOH, OH/C=-C, OH/DOH
CO/COOH, CO/ArNO ₂ , CO/EDOH	CH ₂ CO/COOH, CH ₂ CO/AC- NO ₂ , CH ₂ CO/DOH
NH/ArF	CNH/ACF
ArOH/O, ArOH/CHO, ArOH/COOH, ArOH/HCOOH, ArOH/CCl ₄ , ArOH/CS ₂ , ArOH/Pyridine, ArOH/NMP, ArOH/EDOH	ACOH/CH ₂ O, ACOH/CHO, ACOH/COOH, ACOH/COOH, ACOH/CCl ₄ , ACOH/CS ₂ , ACOH/Pyridine, ACOH/NMP, ACOH/DOH

CAPÍTULO IV

NOVOS PARÂMETROS ASOG PARA A PRE- DIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

IV.1. Introdução

Analisando-se a matriz de parâmetros ASOG publicada recentemente por Tochigi *et al.* (1990), representada na Figura II.1, observa-se que existem várias lacunas a serem preenchidas, ou seja, apesar de existirem os grupos estruturais ASOG, os pares de parâmetros de interação energética $m_{k,1}$ e $n_{k,1}$ correspondentes não estão disponíveis. A última revisão da matriz de parâmetros UNIFAC (Hansen *et al.*, 1991) inclui parâmetros destes mesmos grupos indicando a disponibilidade de dados experimentais e daí a possibilidade de se ampliar significativamente a matriz ASOG. De particular interesse para o LPT são os parâmetros referentes aos grupos estruturais ArCH, NMP, EDOH e DEG, utilizados na predição de dados de misturas de interesse industrial.

NMP (*N*-metilpirrolidona) em combinação com EDOH (etilenoglicol) e DEG (dietilenoglicol) são utilizados com frequência como solventes na indústria química para a extração de hidrocarbonetos aromáticos (ArCH) a partir do fracionamento do petróleo.

IV.2. Programa Computacional PARASOG

Foi desenvolvido um programa computacional, denominado PARASOG, para determinar parâmetros ASOG a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. Este programa utiliza dados de coeficientes de atividade calculados a partir de dados experimentais P-T-x-y (ver equação II.6) e de dados de coeficientes de atividade à diluição infinita. A

função objetivo utilizada na obtenção dos pares de parâmetros ASOG foi

$$F_{obj} = W_1 \sum_{i=1}^n (\ln \gamma_{i,exp} - \ln \gamma_{i,cal})^2 + W_2 \sum_{i=1}^n (\ln \bar{\gamma}_{i,exp} - \ln \bar{\gamma}_{i,cal})^2 \quad (IV.1)$$

onde W_1 e W_2 são fatores de peso que dependem do número de pontos de dados experimentais P-T-x-y e de coeficientes de atividade à diluição infinita. Seguindo Tochigi *et al.* (1990), adotou-se $W_1 = 5,0$ e $W_2 = 1,0$. Na Equação IV.1, n é o número de pontos experimentais, $\gamma_{i,exp}$ o coeficiente de atividade à concentração finita calculado a partir de dados experimentais do componente i , e $\bar{\gamma}_{i,exp}$ é o coeficiente de atividade experimental à infinita diluição do componente i . O subíndice *cal* indica a grandeza calculada.

O método numérico utilizado para obter-se a minimização da função objetivo foi o de Nelder e Mead (Nelder e Mead, 1965). Esta metodologia foi adotada recentemente por Tochigi *et al.* (1990) na última ampliação e revisão da matriz ASOG. Na Figura IV.1 encontra-se o diagrama de blocos simplificado do programa computacional PARASOG.

IV.3. Resultados

Os parâmetros de interação energética de quatro grupos estruturais da matriz ASOG: ARCH (aromático), NMP (*N*-metil-pirrolidona), EDOH (etileno glicol) e DEG (dietileno glicol) foram calculados utilizando-se dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de Surovy *et al.* (1989), Grierycz *et al.* (1985) e Tiegs *et al.* (1986). Os valores dos parâmetros ASOG obtidos são mostrados a seguir na Tabela IV.1.

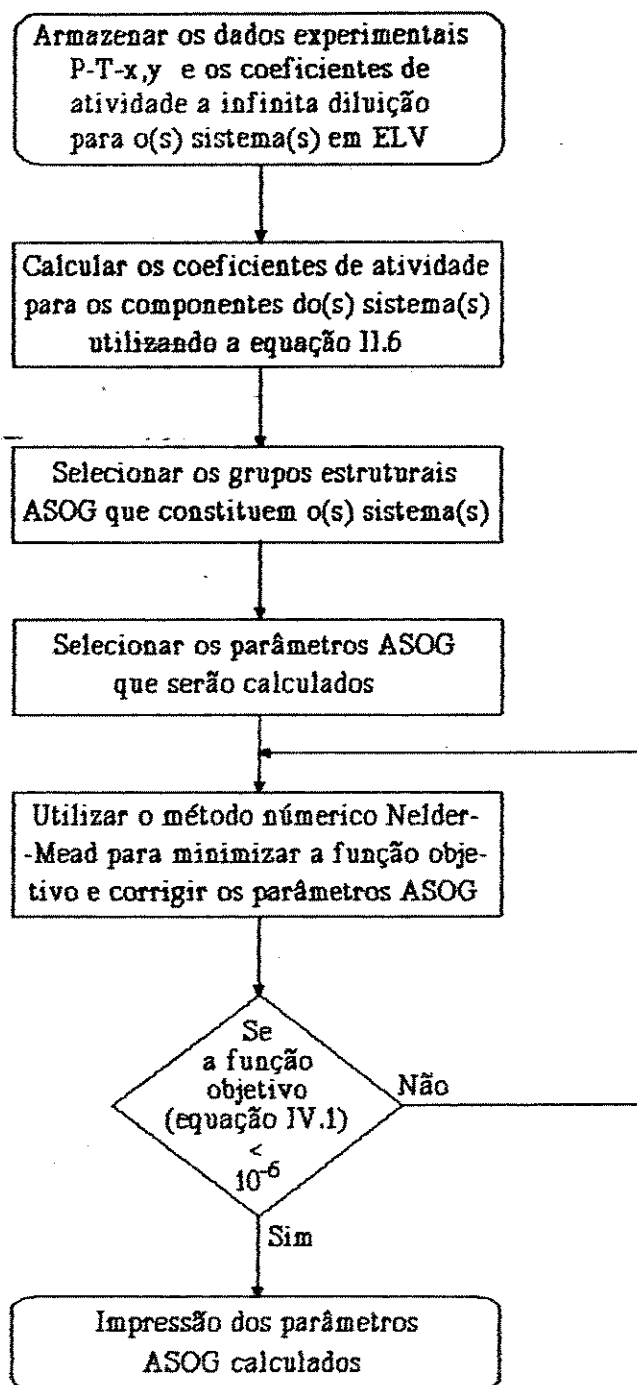


Figura IV.1. Diagrama de blocos para o programa computacional PARASOG.

TABELA IV.1. Novos parâmetros ASOG.

GRUPOS	AcrH		NMP		EDOH		DEG	
	$\alpha_{k,1}$	$\alpha_{k,2}$	$\alpha_{k,1}$	$\alpha_{k,2}$	$\alpha_{k,1}$	$\alpha_{k,2}$	$\alpha_{k,1}$	$\alpha_{k,2}$
AcrH	0,000	0,000	-0,24159	-8,3929	0,7659	-100,10	-0,3610	-5,700
NMP	0,19426	7,8966	0,000	0,000	0,44616	-0,082351	0,45598	-213,08
EDOH	-10,598	208,8	-0,42077	-8,0636	0,000	0,000	-1,4845	-0,045254
DEG	0,0648	8,800	0,24368	-13,090	0,84340	-4,9490	0,000	0,000

Usando os novos parâmetros ASOG no programa computacional BOLHA, foram recalculadas as seguintes curvas de equilíbrio líquido-vapor, cujos dados entraram na determinação dos novos parâmetros:

benzeno/NMP a 760 mmHg;

benzeno/NMP a 60,1°C;

benzeno/NMP a 80,0°C;

EDOH/DEG a 50,0°C;

NMP/DEG a 50,0°C;

NMP/EDOH a 50,0°C.

Os resultados são mostrados nas Tabelas B.1 a B.6 do Apêndice B e ilustrados pelas Figuras IV.2 a IV.7, somente para os sistemas binários. Os resultados obtidos com o método UNIFAC são também mostrados nas Figuras, com parâmetros NMP/DEG e EDOH/DEG determinados por Stragevitch (1992). Um resumo dos resultados em termos de desvios absolutos médios encontra-se na Tabela IV.2.

Analisando-se a Tabela IV.2, nota-se que ambos os métodos utilizados representam satisfatoriamente os sistemas testados, em concordância com as conclusões do Capítulo III.

A utilidade prática dos parâmetros é limitada à temperatura na qual os dados experimentais foram obtidos, como é o caso dos parâmetros EDOH/DEG, NMP/DEG e NMP/EDOH, medidos a 50 °C. No entanto, neste caso particular, o interesse prático

é justamente centrado nos cálculos de ELV em torno de 50 °C, faixa de temperatura em que operam as colunas de extração de aromáticos.

O programa PARASOG pode ser utilizado para obtenção de outros parâmetros ASOG, constituindo-se em uma ferramenta útil no trabalho envolvendo equilíbrio de fases.

TABELA IV.2. Comparação do desempenho entre os métodos de predição ASOG e UNIFAC

Nº	Sistema	Nº de Pontos	T _{min} (°C) T _{máx} (°C)	P _{máx} (mmHg) P _{min} (mmHg)	Δ T (°C)	Δ P (mmHg)	Δ Y	Modelo de predição
01	Benzeno/NMP	10	82,10	760,00	2,185	0,000	0,0079	ASOG
			146,90	760,00	3,073	0,000	0,0116	UNIFAC
02	Benzeno/NMP	10	60,10	3,45	0,000	8,558	0,0011	ASOG
			60,10	392,51	0,000	7,265	0,0010	UNIFAC
03	Benzeno/NMP	10	81,00	11,40	0,000	21,548	0,0019	ASOG
			81,00	759,66	0,000	18,316	0,0017	UNIFAC
04	NMP/EDOH	18	50,00	0,67	0,000	0,093	0,0198	ASOG
			50,0	1,68	0,000	0,057	0,0124	UNIFAC
05	NMP/DEB	18	50,00	0,05	0,000	0,073	0,0111	ASOG
			50,00	1,68	0,000	0,066	0,0138	UNIFAC
06	EDOH/DEB	18	50,00	0,05	0,000	0,029	0,0228	ASOG
			50,00	0,67	0,000	0,042	0,0180	UNIFAC
TOTAL		84			2,185(10)	0,409(74)	7,69x10 ⁻⁰⁴	ASOG
					3,073(10)	0,348(74)	6,96x10 ⁻⁰⁴	UNIFAC

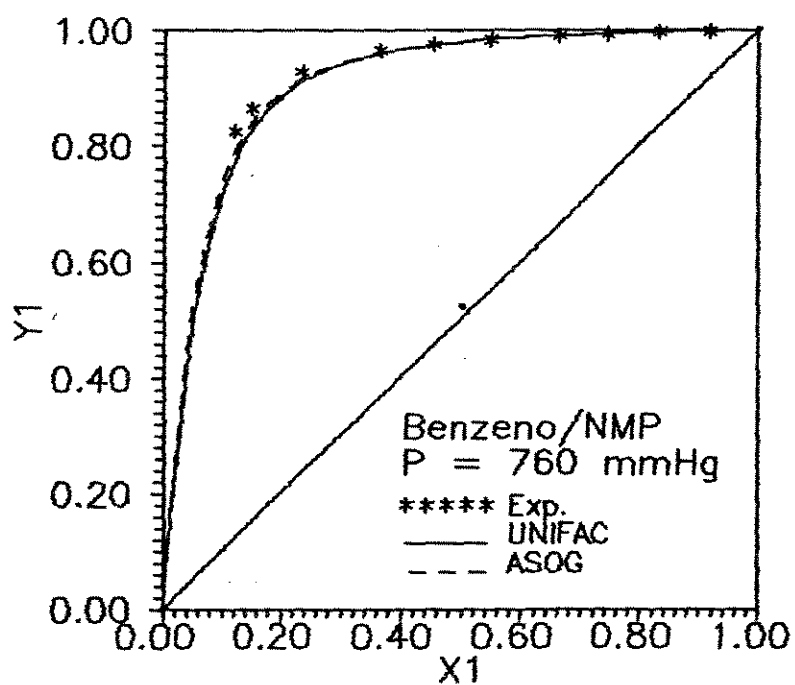
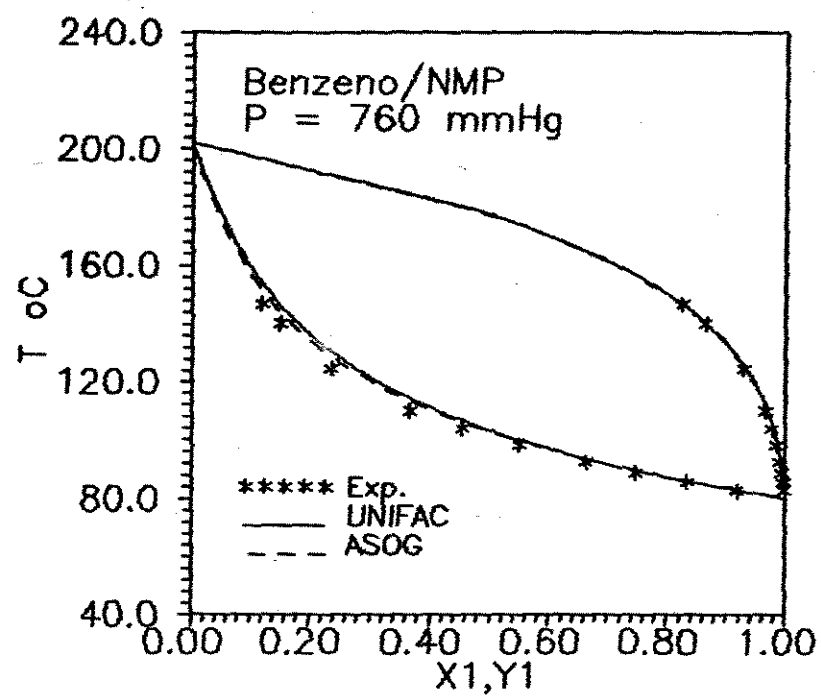


Figura IV.2. Sistema binário isobárico em equilíbrio líquido-vapor (Benzeno/NMP).

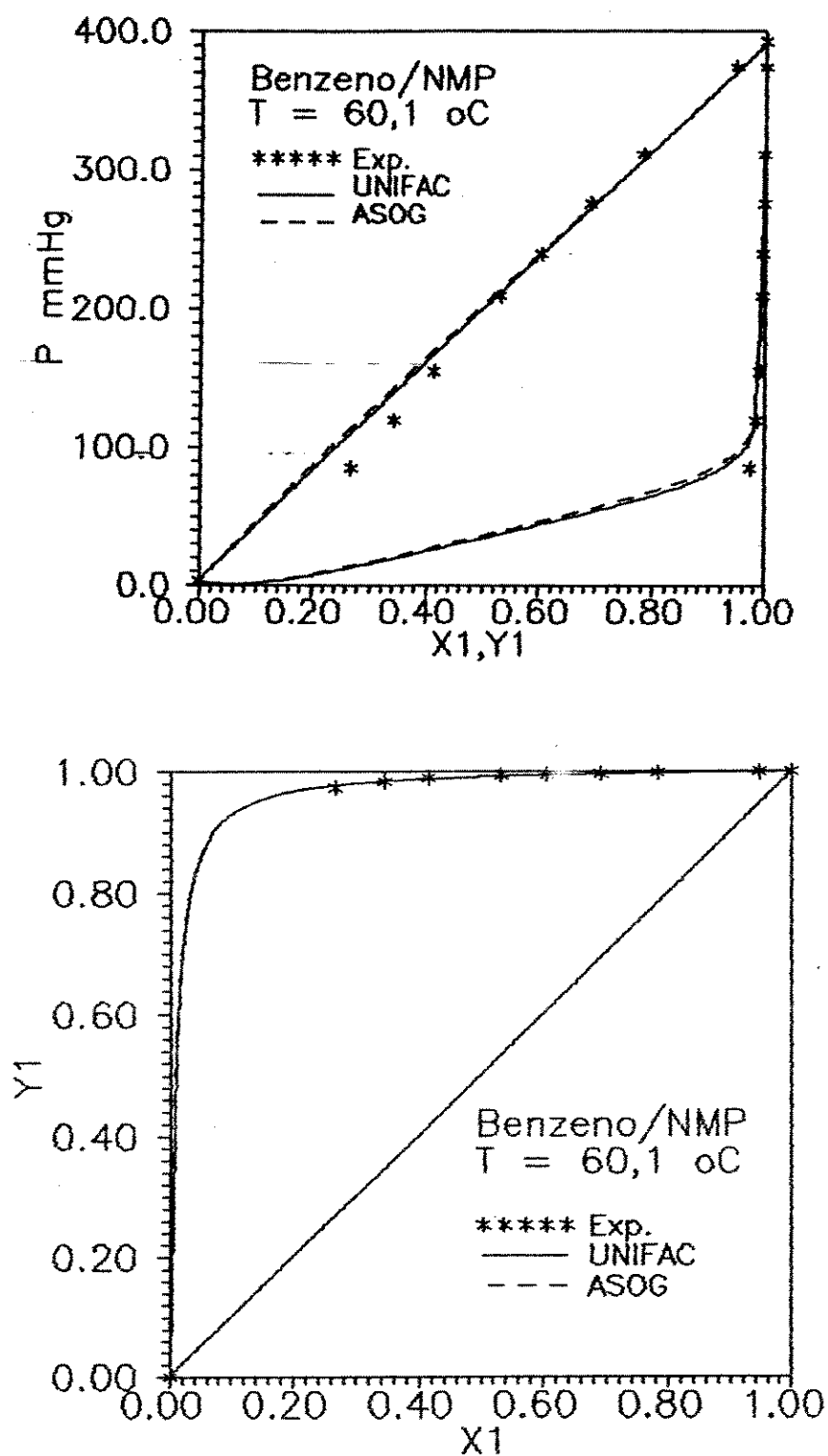


Figura IV.3. Sistema binário isotérmico em equilíbrio líquido-vapor (Benzeno/NMP).

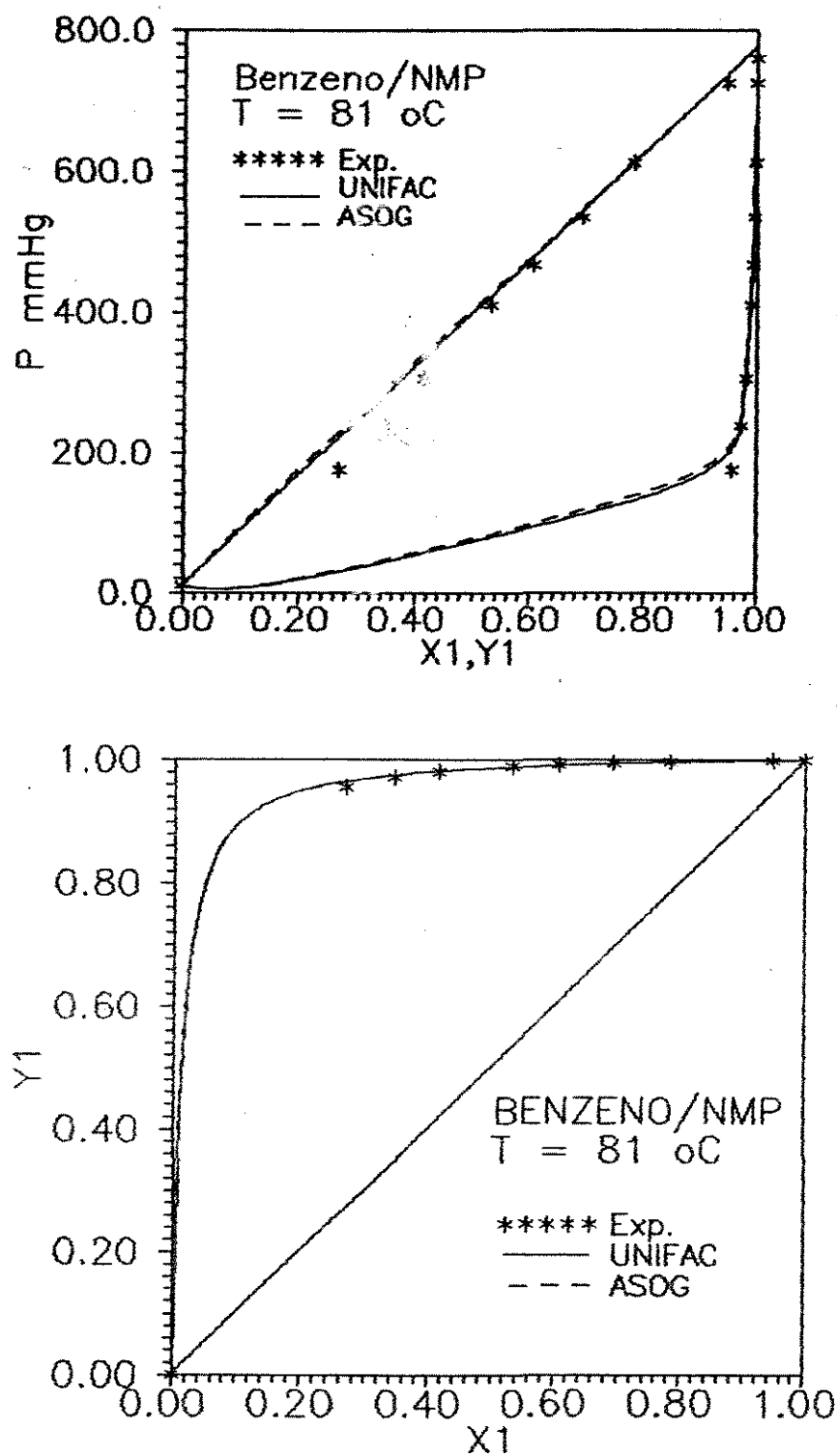


Figura IV.4. Sistema binário isotérmico em equilíbrio líquido-vapor (Benzeno/NMP).

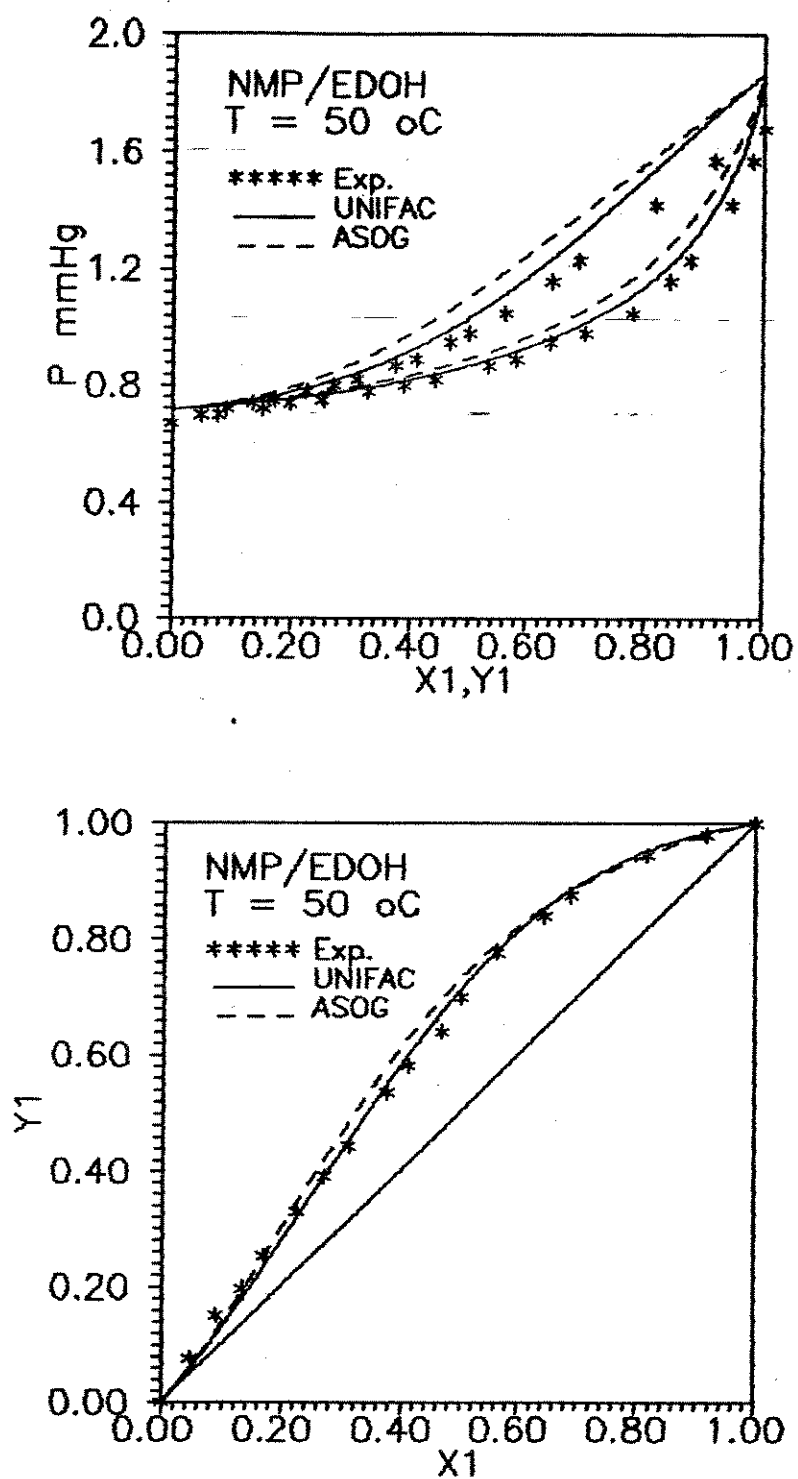


Figura IV.5. Sistema binário isotérmico em equilíbrio líquido-vapor (NMP/EDOH).

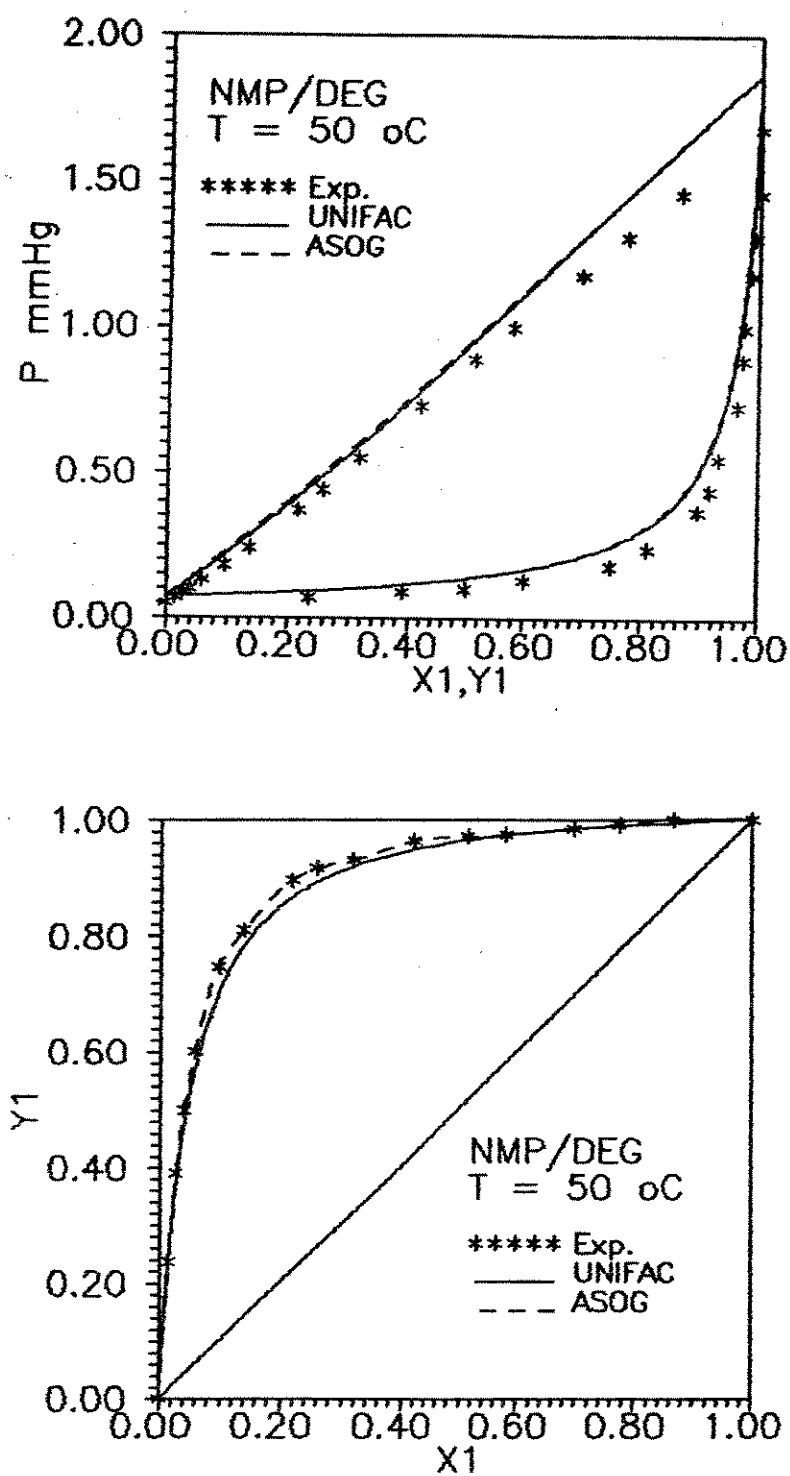


Figura IV.6. Sistema binário isotérmico em equilíbrio líquido-vapor (NMP/DEG).

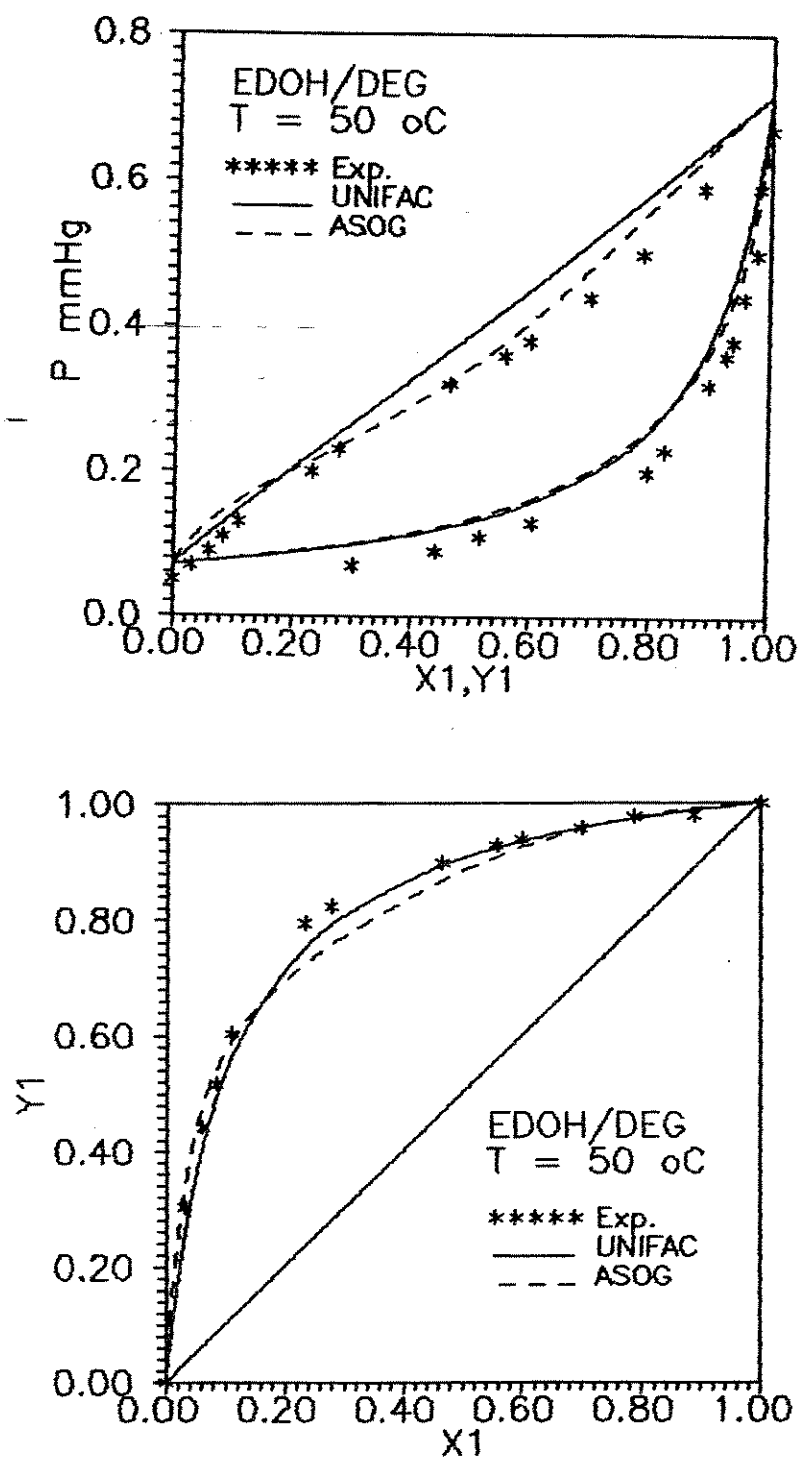
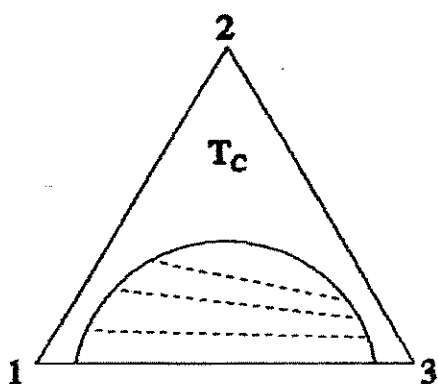
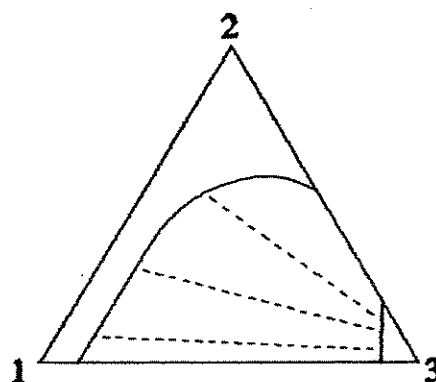


Figura IV.7. Sistema binário isotérmico em equilíbrio líquido-vapor (EDOH/DEG).



Tipo 1
Frequência: 75%

Tipo 2 (Transiente entre
Tipo 1 e 2)
Frequência: 2%



Tipo 2
Frequência: 20%

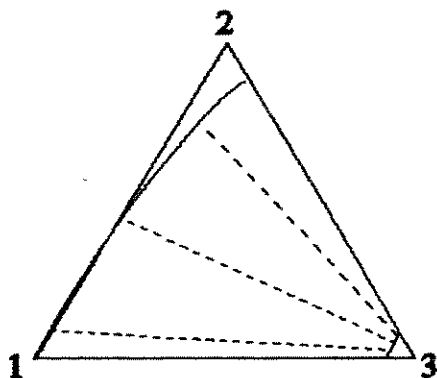


Figura V.1. Tipos de sistemas ternários de equilíbrio líquido-líquido.

2. Decidiu-se limitar o trabalho a seis grupos estruturais, além da água. Estes grupos iniciais permitem a formação de moléculas dos compostos orgânicos mais comumente encontrados, facilitando uma avaliação do desempenho do método ASOG/ELL;

3. Adicionalmente, a definição dos grupos foi determinada pela disponibilidade na literatura de conjuntos de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de boa qualidade, normalmente concentrados na faixa de temperatura de 20 a 60°C. Nesta faixa de temperatura estão incluídos cerca de 80% dos dados publicados e, não coincidentemente, correspondem aos limites de operação da maioria dos equipamentos industriais onde ocorrem duas fases líquidas. No entanto, não se definiu uma faixa limite de temperatura.

Seguindo a orientação acima e baseando-se quase que totalmente nos dados do banco "*Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*", DECHEMA, Chem. Ser., V, Partes 1 a 3, Sørensen e Arlt (1980) (abreviadamente designado por DECHEMA), foram definidos os sete grupos ASOG/ELL mostrados na Tabela V.1. Os sistemas, cujos dados foram selecionados para a determinação dos parâmetros de interação $\alpha_{k,1}$ e $\alpha_{k,2}$, estão relacionados no Apêndice C, onde também estão indicados os componentes, o número total de pontos experimentais, entre parênteses o número de pontos experimentais efetivamente utilizado na estimativa dos parâmetros, o tipo de sistema, a temperatura do sistema, ano de publicação, número da página da referência DECHEMA e o desvio médio quadrático percentual (DMQP) do ajuste dos parâmetros, este definido no item V.3. Dados de apenas três sistemas da Tabela C.1, indicados por *, não foram obtidos do DECHEMA, tendo sido determinados por Bueno (1990).

TABELA V.1. Grupos ASOG no equilíbrio líquido-líquido.

Grupos	Classificação
CH2	Hidrocarboneto alifático
ArCH	Hidrocarboneto aromático
H2O	Água
OH	Álcool
COO	Éster
P2	2-Propanol
CH3OH	Metanol

V.3. Metodologia para Estimativa dos Parâmetros ASOG/ELL

Devido à inexistência de um teste de consistência termodinâmica aplicável ao equilíbrio líquido-líquido, procurou-se trabalhar com conjuntos de dados experimentais de anos mais recentes, sempre optando-se por pesquisadores reconhecidos.

Quando possível, conjuntos completos do mesmo autor, a várias temperaturas, foram escolhidos.

Entretanto, a definição final na escolha foi determinada pelo menor desvio médio quadrático percentual (DMQP) obtido no ajuste dos parâmetros ASOG/ELL, definido por

$$DMQP = \frac{100}{D} \sqrt{\sum_{I=1}^D \frac{1}{M \Pi N} \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^{\Pi} \sum_{i=1}^N (x_{i,j,k,l} - \hat{x}_{i,j,k,l})^2} \quad (V.1)$$

onde D é o número de conjunto de dados, M é o número de linhas de amarração experimentais, π é o número de fases, N é o número de componentes, x é a fração molar experimental e $\hat{x}$ a predita.

Os ajustes dos parâmetros ASOG/ELL foram realizados pelo programa ESTM, descrito no item V.4, que trata apenas

dados ternários. Foram descartados os conjuntos de dados que, quando processados juntamente com os demais conjuntos, apresentaram por si só um DMQP maior do que 3%.

A presença de determinados grupos na molécula é que estabelece a miscibilidade total ou parcial dos componentes da mistura líquida. Assim, por exemplo, diz-se que os grupos OH e H₂O são "miscíveis", enquanto que os grupos CH₂ e H₂O são "parcialmente miscíveis", pois álcoois de cadeia pequena são solúveis em água e sistemas hidrocarbonetos/água apresentam pequena miscibilidade.

Desta forma, estabeleceu-se que para os grupos considerados "miscíveis", sempre que possível, devia-se manter os valores dos parâmetros ASOG/ELV, publicados por Tochigi *et al.* (1990). Para os grupos "parcialmente miscíveis", os parâmetros serão determinados a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido.

Logicamente, o par de grupos CH₂/H₂O deve ser o primeiro a ser considerado para o ajuste, podendo-se, em princípio, obter seus parâmetros por meio de dados binários de misturas hidrocarboneto/água. No entanto, como a miscibilidade mútua neste caso é extremamente pequena, a precisão dos parâmetros calculados pode deixar a desejar, como foi verificado no decorrer do trabalho. Conseqüentemente, para se obter os parâmetros deste par de grupos, decidiu-se trabalhar apenas com sistemas ternários, apropriados ao programa ESTM, o que, naturalmente, implicou na determinação simultânea de parâmetros de mais de um par de grupos ASOG/ELL, usando o mesmo conjunto de dados.

Dessa forma, inicialmente foram determinados os parâmetros CH₂/H₂O e CH₂/OH usando-se dados ternários envolvendo hidrocarbonetos alifáticos, álcoois e água, como pode ser verificado no Apêndice C. Nestes tipos de misturas estão presentes os grupos OH, CH₂ e H₂O. Neste caso, para o par OH/H₂O foram tomados os parâmetros ASOG/ELV, pelo fato deste par ser considerado "miscível".

Devido à importância dos hidrocarbonetos aromáticos na indústria petroquímica, o grupo aromático ArCH também foi selecionado. Para a obtenção dos parâmetros CH₂/ArCH, ArCH/H₂O e ArCH/OH foram utilizados conjuntos de sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos, álcoois e água, considerando mais uma vez o par de grupos OH/H₂O como "miscível".

O grupo estrutural éster, COO, também foi considerado devido ao seu interesse industrial. Utilizando conjuntos de dados experimentais constituídos por ésteres, álcoois e água, determinaram-se os pares de parâmetros ASOG/ELL para os grupos CH₂/COO⁻ e H₂O/COO. Os valores dos parâmetros de interação entre os grupos COO/OH são os mesmos do ASOG/ELV, devido à miscibilidade total, normalmente verificada entre álcoois e ésteres. Já para o par de grupos COO/ArCH, também foram mantidos os parâmetros ASOG/ELV devido à disponibilidade de apenas seis pontos experimentais de equilíbrio líquido-líquido do único sistema ternário encontrado (benzeno/acetato de butila/água) envolvendo o grupo éster.

Os grupos P2 e CH₃OH, que correspondem aos compostos 2-Propanol e Metanol, foram considerados como grupos estruturais individuais. Quando estes componentes são subdivididos em grupos CH₂ e OH, a predição do equilíbrio líquido-líquido não se mostra satisfatória, apesar de que, na matriz ASOG/ELV, estes grupos não tiveram tratamento diferenciado. Vale registrar que no desenvolvimento do método UNIFAC/ELL a individualização destes mesmos grupos teve de ser realizada por Magnussen *et al.* (1981) para que uma boa predição fosse possível para os sistemas envolvendo estes compostos.

V.4. Descrição do Programa Computacional Adaptado

A estimativa dos parâmetros ASOG/ELL foi realizada através do programa de computador ESTM, adaptado com base

naquele de Sørensen (1980) desenvolvido para o ajuste dos parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido ternários.

O programa ESTM usa dois métodos numéricos de minimização, consecutivamente ou não. Os métodos são Nelder-Mead (Nelder e Mead, 1965) e Marquardt (Marquardt, 1963). O método Nelder-Mead é o mais flexível, pois não necessita de boas estimativas iniciais e não exige derivadas para realizar os cálculos, mas apresenta um tempo computacional superior em relação ao segundo método. Já no método Marquardt é necessária a utilização de derivadas, uma estimativa mais refinada dos parâmetros é exigida, e na maioria dos casos ele, é mais rápido.

No programa ESTM são definidas duas funções objetivo para a otimização dos parâmetros

$$F_a = \sum_{l=1}^D \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \left[\frac{a_{i,k,l}^I - a_{i,k,l}^{II}}{a_{i,k,l}^I + a_{i,k,l}^{II}} \right]^2 + Q \sum_{n=1}^P P_n^2 \quad (V.2)$$

e

$$F_x = \sum_{l=1}^D \sum_{k=1}^M \min \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{\pi} (x_{i,j,k,l} - \hat{x}_{i,j,k,l})^2 + Q \sum_{n=1}^P P_n^2 \quad (V.3)$$

onde F_a é a função objetivo de atividade e F_x é a função objetivo de concentrações. Nas equações acima, M é o número de linhas de amarração experimentais, D o número de diferentes sistemas, N o número de componentes, π o número de fases, p o número de parâmetros, Q uma constante, P o n -ésimo parâmetro a ser estimado, x a fração molar, a^I atividade na fase I e a^{II} atividade na fase II.

A função objetivo de atividades utiliza diretamente as frações molares experimentais, motivo pelo qual é minimizada mais rapidamente. Entretanto, o ajuste dos dados experimentais de concentrações pode não ser satisfatório, pois estas

não são ajustadas diretamente. Por outro lado, a função objetivo de concentrações requer, a cada iteração, o cálculo das composições usando as equações do equilíbrio. Assim, muito mais tempo para convergência é requerido. Entretanto, o conjunto de parâmetros obtido é mais adequado aos cálculos de equilíbrio líquido-líquido de interesse prático, pois foi obtido procurando-se representar diretamente composições experimentais.

Uma técnica eficiente, proposta por Sørensen (1980) e mantida no programa ESTM, consiste em combinar convenientemente as características dos métodos numéricos e das funções objetivos, descritas acima. Caso não se tenha uma boa estimativa inicial dos parâmetros, inicia-se o cálculo minimizando a função objetivo de atividades, usando o método numérico Nelder-Mead, que dispensa boas estimativas iniciais, embora seja mais lento. Os parâmetros obtidos servem como valores iniciais na minimização da função objetivo de concentrações através do método Marquardt. No caso de se dispor de boas estimativas iniciais dos parâmetros, utiliza-se diretamente a minimização da função objetivo de concentrações, através com o método Marquardt.

Devido à arquitetura original do programa, apenas conjuntos ternários de equilíbrio líquido-líquido foram utilizados. O programa aceita o ajuste de até trinta e dois parâmetros e suporta até cinquenta conjuntos de dados simultaneamente, em temperaturas diferentes ou não.

V.5. Resultados

Os valores dos parâmetros ASOG/ELL obtidos estão listados nas Tabelas V.2 e V.3.

A qualidade dos ajustes é evidenciada pelos valores da média aritmética e do desvio padrão dos DMQP para os pares de parâmetros calculados com os dados listados no apêndice C

(vide Tabela V.4). Apenas para ilustração, nas Figuras V.2 a V.10 são apresentados as curvas binodais e as linhas de amarração experimentais e calculados com novos parâmetros ASOG/ELL para nove sistemas ternários.

Analisando-se as Figuras V.2 a V.10, nota-se que para os sistemas onde a fração molar do soluto (segundo componente) não é superior a 0,4, a representação do equilíbrio líquido-líquido é prejudicada. Já para os sistemas onde a fração molar do soluto é superior a 0,5, a representação do equilíbrio líquido-líquido é mais satisfatória, mesmo para os pontos experimentais próximos à região crítica.

Para avaliar o desempenho do método ASOG na predição do equilíbrio líquido-líquido, foram calculados dados de equilíbrio de vinte sistemas da literatura, envolvendo misturas binárias, ternárias e quaternárias. Evidentemente, os dados experimentais destes sistemas não foram empregados na obtenção dos parâmetros ASOG/ELL. Os resultados são mostrados nas Tabelas V.5 a V.8.

O desempenho do método ASOG/ELL é também comparado com aquele do método UNIFAC/ELL para os mesmos conjuntos de sistemas, através dos DMQP explicitados nas Tabelas V.5 a V.8. A Tabela V.8 resume os resultados das tabelas anteriores. Destas tabelas, conclui-se, que ambos os métodos apresentam resultados quase equivalentes. Foi utilizado o programa TIE desenvolvido por Stragevitch (1992), para construir as curvas binodais e realizar os cálculos com o método UNIFAC/ELL. Os parâmetros de interação energética utilizados no método UNIFAC/ELL foram aqueles relatados por de Magnussen *et al.* (1981).

Aparentemente, o método ASOG/ELL se mostra ligeiramente melhor do que o método UNIFAC/ELL. A reduzida amostragem dos sistemas e o pequeno tamanho da matriz ASOG/ELL atual não recomenda, no entanto, uma opção definitiva por ASOG/ELL. Os resultados, porém, confirmam a adequação do método ASOG/ELL à predição de dados de equilíbrio líquido-líquido de interesse

TABELA V.2. Parâmetros de interação energética ASOG/ELL,
 $m_{k,1}$, para a predição do equilíbrio líquido-
 líquido.

GRUPOS	CH ₂	ArCH	H ₂ O	OH	COO	P2	CH ₃ OH
CH ₂	0,00000	0,58996	1,5016	-16,812	1,1382	3,4913	4,9663
ArCH	-18,296	0,00000	3,9187	4,1922	-0,5815*	2,0177	0,53816
H ₂ O	-19,379	-2,7775	0,00000	1,4318*	1,2600	-6,5678	2,1095
OH	-1,1148	-8,5165	-5,8341*	0,00000	0,0583*	-16,345	-1,7251
COO	0,32861	-0,1541*	-0,17624	-0,0296*	0,00000	-4,4538	0,99524
P2	-0,91184	-9,1967	1,5726	-0,48805	-1,0581	0,00000	—
CH ₃ OH	-6,4784	2,2694	3,8083	-47,350	0,73121	—	0,00000

* parâmetros de interação energética do equilíbrio
 líquido-vapor de Tochigi *et al.* (1990).

TABELA V.3. Parâmetros de interação energética ASOG/ELL,
 $n_{k,1}$, em Kelvin, para a predição do equilíbrio
 líquido-líquido.

GRUPOS	CH ₂	ArCH	H ₂ O	OH	COO	P2	CH ₃ OH
CH ₂	0,00000	105,91	-886,72	-0,054715	-347,54	-857,36	-1362,0
ArCH	-0,069265	0,00000	-1626,8	-1458,0	-249,30*	-351,16	-33,384
H ₂ O	-0,029278	89,615	0,00000	-230,20*	-775,90	1388,0	-672,03
OH	-753,04	1203,9	1582,5*	0,00000	-455,30*	4966,7	613,15
COO	-360,48	97,50*	49,374	2,6000*	0,00000	1468,8	-259,60
P2	-113,13	2173,2	-657,61	0,0050274	4,6379	0,00000	—
CH ₃ OH	1266,3	-1250,3	-1302,7	-0,15720	-465,32	—	0,00000

* parâmetros de interações energéticas do equilíbrio
 líquido-vapor de Tochigi *et al.* (1990).

industrial. Recentemente, Stragevitch (1992) usou o método ASOG/ELL na simulação de colunas de extração de aromáticos envolvendo solvente polares, com excelentes resultados, ampliando também a matriz de parâmetros ASOG/ELL.

Cabe ainda comentar os resultados da predição do sistema quaternário heptano/hexano/metanol/benzeno, onde o método ASOG/ELL foi flagrantemente inferior ao UNIFAC/ELL. Uma análise da metodologia empregada revelou que os parâmetros dos pares envolvendo CH₃OH foram obtidos com dados de baixa concentração em metanol, o que pode limitar sua aplicabilidade. Na mistura quaternária em questão, nos casos calculados, a fração molar de metanol é da ordem de 50%, enquanto que nas misturas utilizadas nos ajustes a fração molar não ultrapassava 15%.

TABELA V.4. Média aritmética e o desvio padrão dos DMQP entre dados experimentais e preditos referentes aos parâmetros ASOG/ELL estimados no apêndice C.

Grupos ASOG/ELL	$\mu \pm \sigma$
CH ₂ /H ₂ O e CH ₂ /OH	2,098 $\pm$ 0,524
CH ₂ /ArCH, ArCH/H ₂ O e ArCH/OH	1,942 $\pm$ 0,527
CH ₂ /COO e H ₂ O/COO	1,761 $\pm$ 0,526
CH ₂ /P ₂ , H ₂ O/P ₂ e OH/P ₂	1,649 $\pm$ 0,779
ArCH/P ₂	1,701 $\pm$ 0,563
COO/P ₂	1,318 $\pm$ 0,414
CH ₂ /CH ₃ OH, H ₂ O/CH ₃ OH e OH/CH ₃ OH	2,431 $\pm$ 0,382
ArCH/CH ₃ OH	2,361 $\pm$ 0,420
COO/CH ₃ OH	1,686 $\pm$ 0,740

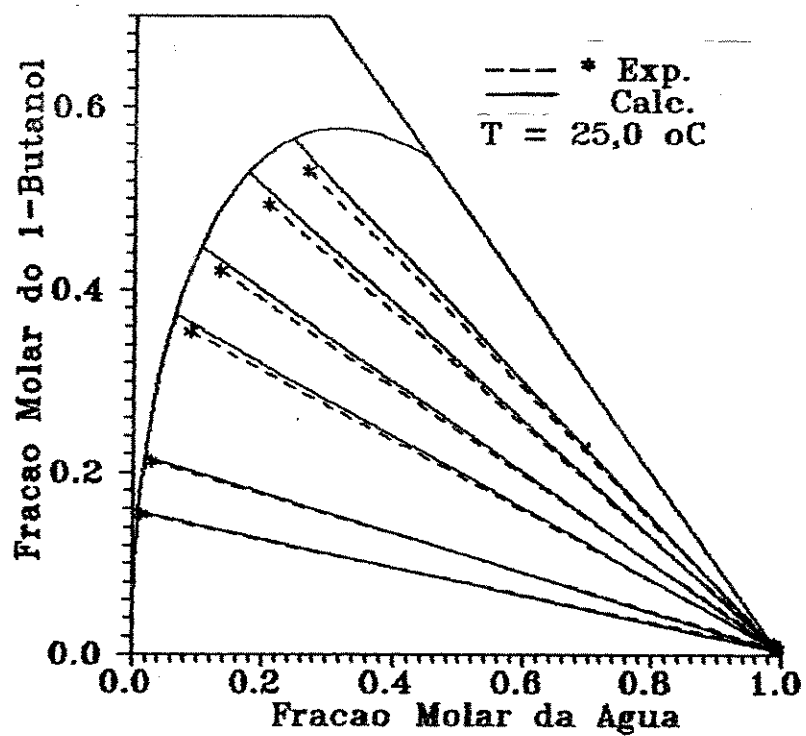


Figura V.2. Sistema ternário de equilíbrio líquido-líquido Hexano/1-Butanol/Água a 25,0°C.

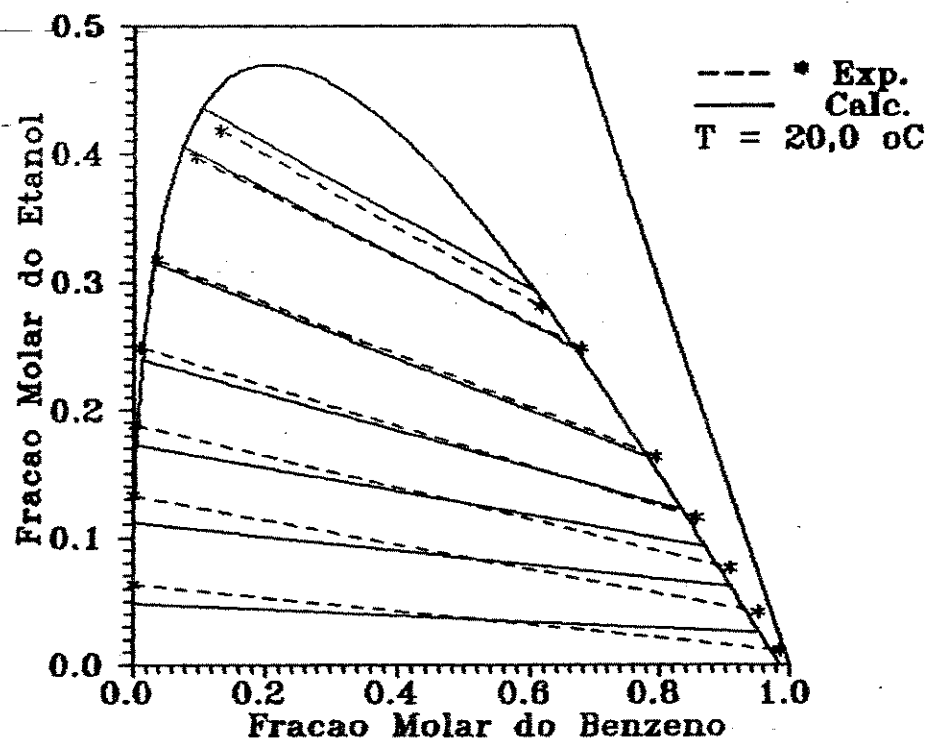


Figura V.3. Sistema ternário de equilíbrio líquido-líquido
Água/Etanol/Benzeno a 20,0°C.

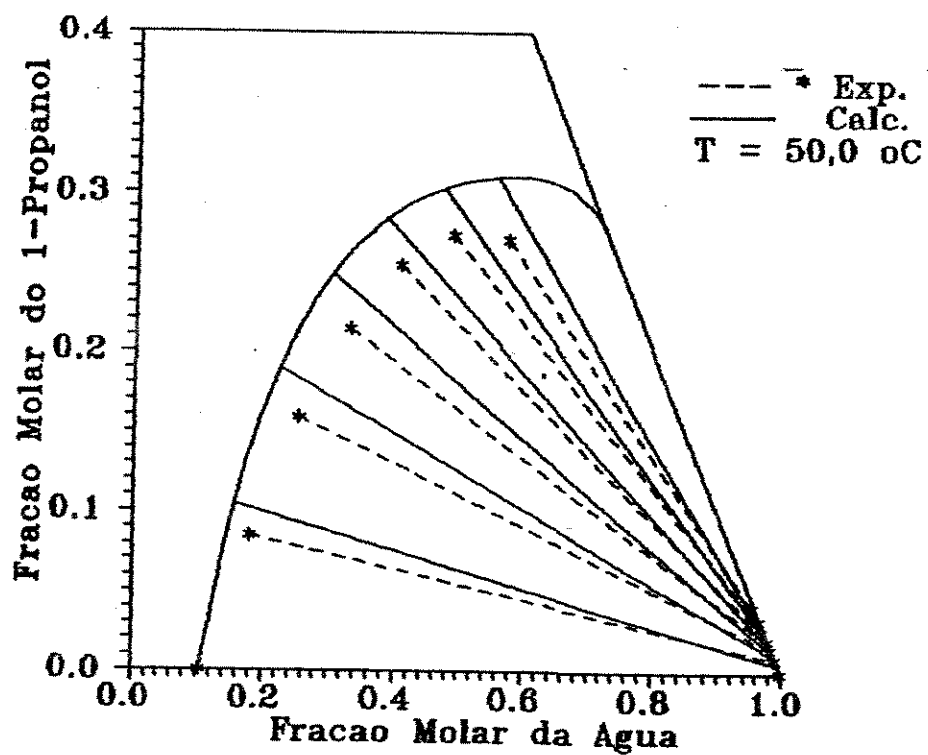


Figura V.4. Sistema ternário de equilíbrio líquido-líquido
Acetato de propila/1-Propanol/Água a 50,0°C.

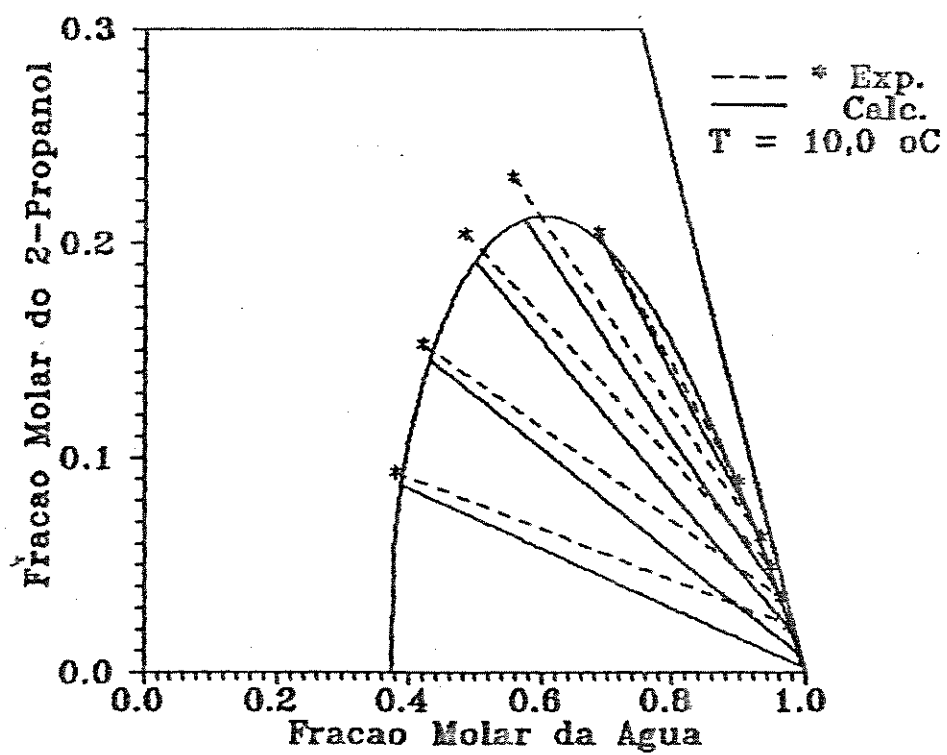


Figura V.5. Sistema ternário de equilíbrio líquido-líquido
1-Butanol, 3-metil/2-Propanol/Água a 10,0°C.

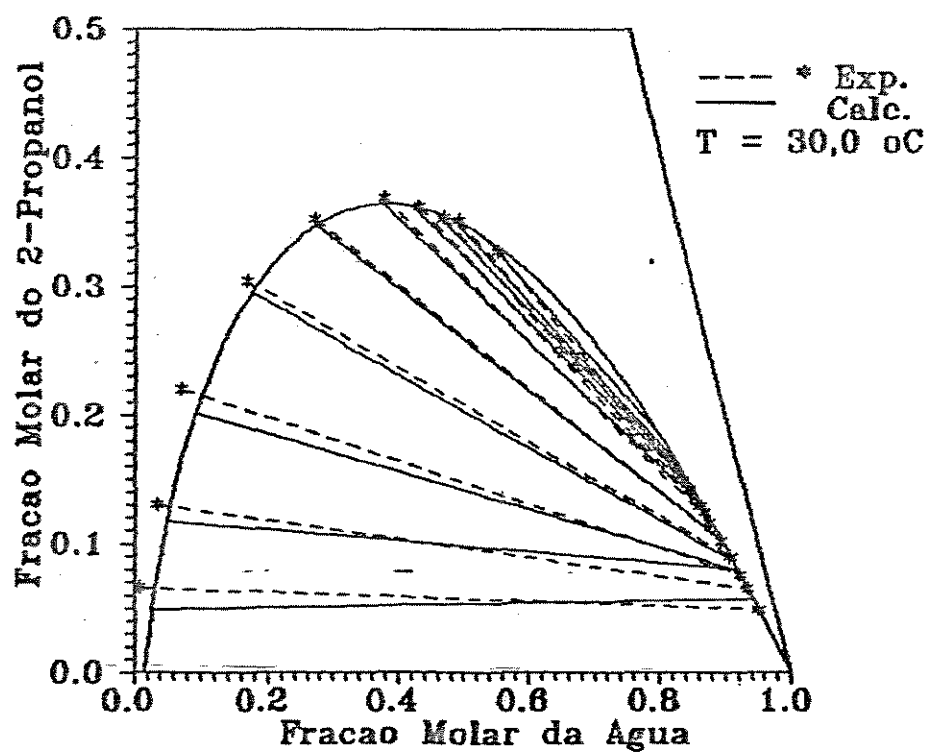


Figura V.6. Sistema ternário de equilíbrio líquido-líquido
Benzeno/2-Propanol/Água a 30,0°C.

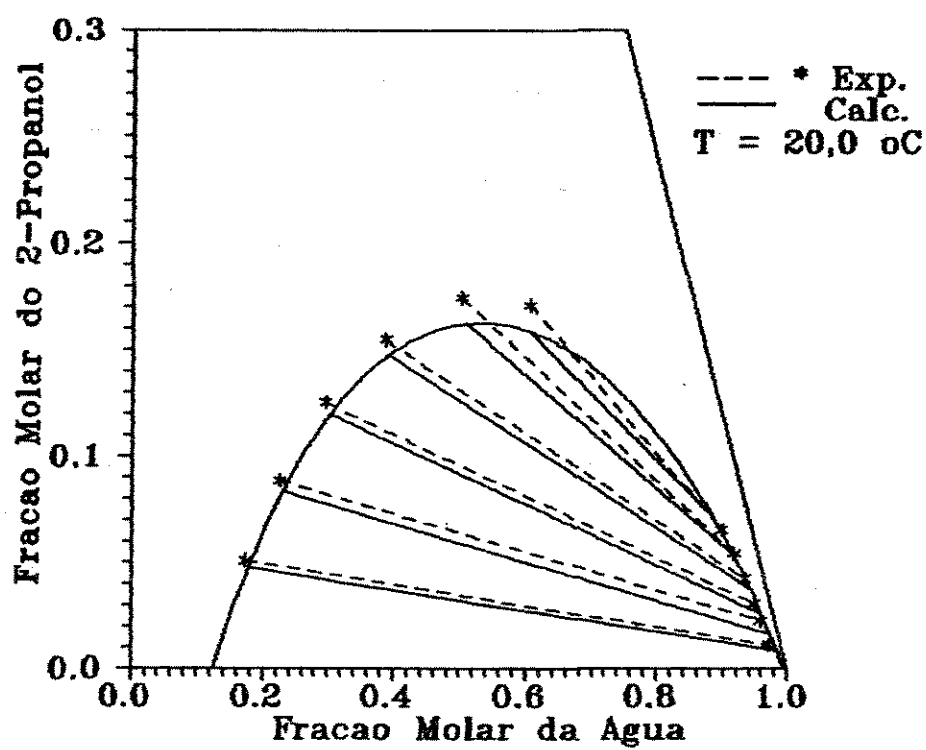


Figura V.7. Sistema ternário de equilíbrio líquido-líquido
Acetato de etila/2-Propanol/Água a 20,0°C.

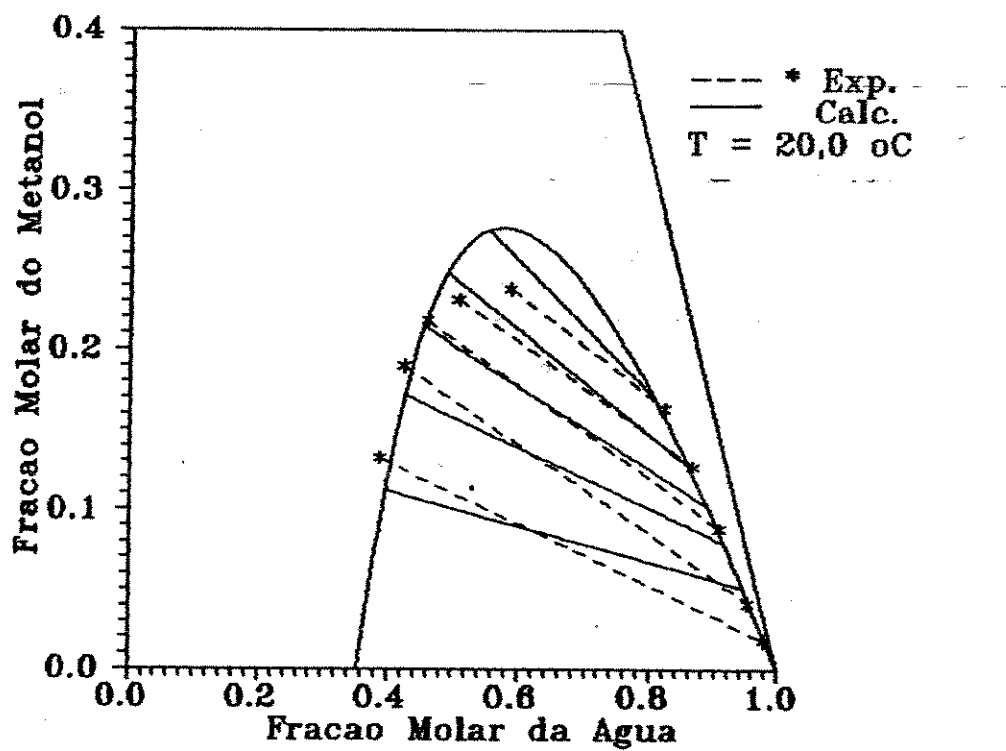


Figura V.8. Sistema ternário de equilíbrio líquido-líquido
1-Pentanol/Metanol/Água a 20,0°C.

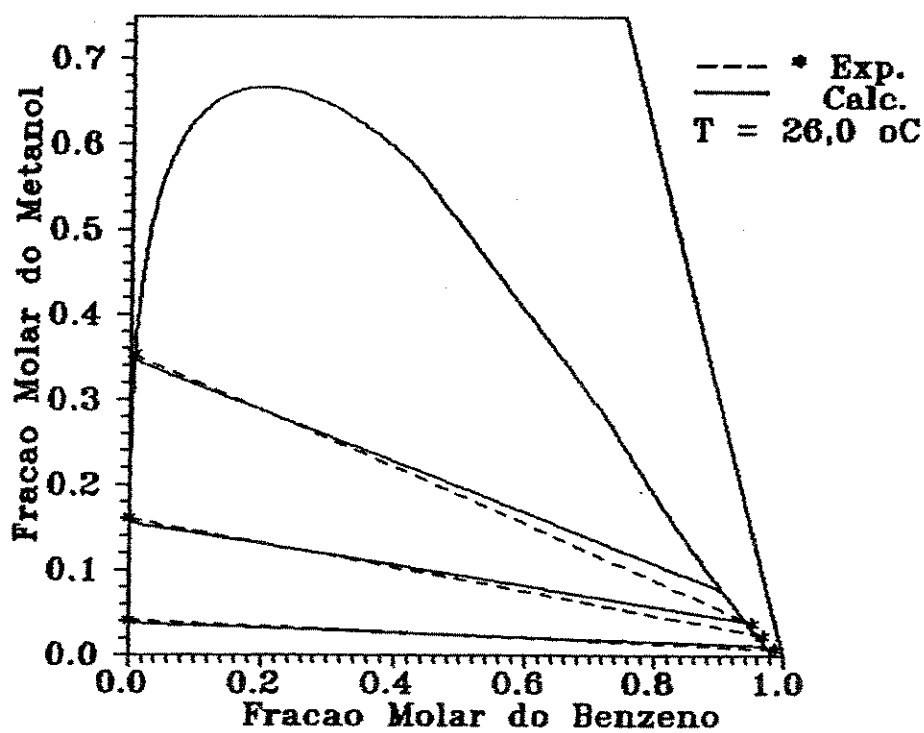


Figura V.9. Sistema ternário de equilíbrio líquido-líquido
Água/Metanol/Benzeno a 26,0°C.

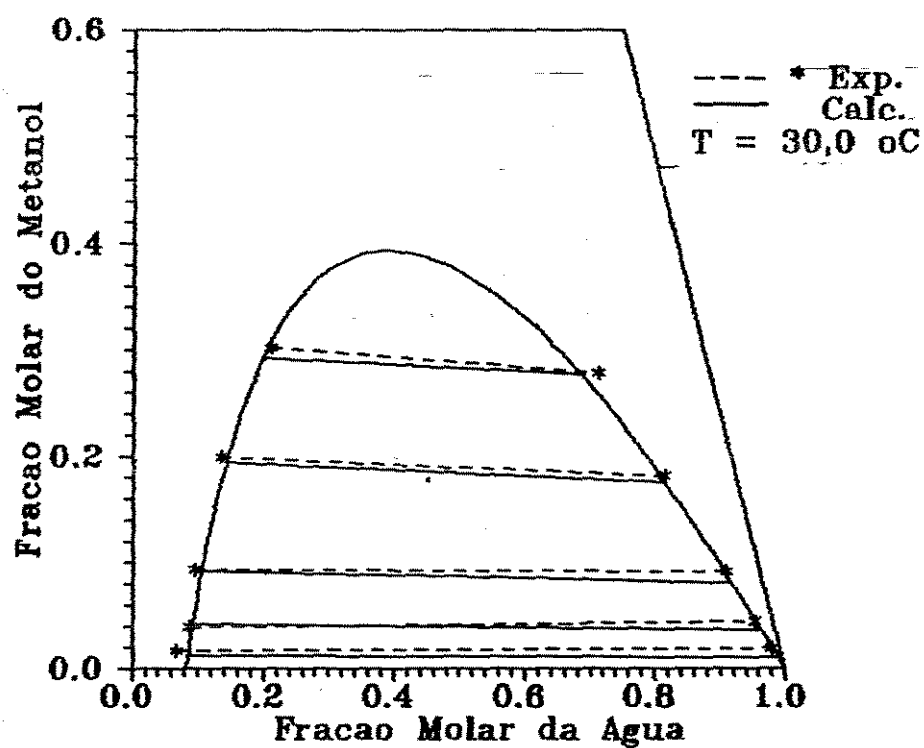


Figura V.10. Sistema ternário de equilíbrio líquido-líquido
Acetato de butila/Metanol/Água a 30,0°C.

TABELA V.5. Comparação das predições dos métodos por contri-
buição de grupos ASOG e UNIFAC para sistemas
binário de equilíbrio líquido-líquido.

Nº	Componentes	Nº de ptos	T _{min} °C T _{max} °C	Referência	σ	
					ASOG	UNIFAC ^a
01	Propanoato de etila Água	8	20,0 80,0	Sørensen e Artl (1980)	1,06	3,33
02	Propanoato de metila Água	7	20,0 70,0	Sørensen e Artl (1980)	2,15	5,24
03	Acetato de etila Água	9	0,00 70,0	Sørensen e Artl (1980)	1,50	2,51
04	m-Xileno Água	8	0,00 125,1	Sørensen e Artl (1980)	1,02	0,87
05	Tolueno Água	6	0,00 124,8	Sørensen e Artl (1980)	1,86	0,17
06	Benzeno Água	8	0,00 70,0	Sørensen e Artl (1980)	0,31	0,20
07	Butanol Água	8	0,00 120,0	Sørensen e Artl (1980)	7,42	6,20
08	1-Butanol, 2-metil Água	3	20,0 30,0	Sørensen e Artl (1980)	3,73	6,48
09	2-Butanol, 2-metil Água	3	20,0 30,0	Sørensen e Artl (1980)	10,92	11,92

TABELA V.6. Comparação das predições dos métodos de contri-
buição de grupos ASOG e UNIFAC para sistemas
ternário de equilíbrio líquido-líquido.

Nº	Componentes	Nº de ptos	Tipo	T °C	Referência	σ	
						ASOG	UNIFAC ^a
01	Benzeno Acetato de Butila Água	6	2	25,0	Sørensen e Artl (1980)	0,86	0,37
02	Decano 2-Butanol Água	3	2	60,0	Sørensen e Artl (1980)	3,88	3,21
03	Água Etanol Octano	5	1	25,0	Sørensen e Artl (1980)	5,49	8,72
04	Pentanol Etanol Água	4	1	25,5	Sørensen e Artl (1980)	3,48	3,30
05	Água Etanol Nonano	6	1	25,0	Sørensen e Artl (1980)	4,97	8,94
06	Acetato de pentila Propanol Água	5	1	30,0	Sørensen e Artl (1980)	2,54	1,87
07	Benzeno Água Metanol	9	1	20,0	Triday (1984)	10,46	19,17
08	Metanol Tolueno Octano	3	1	25,0	Iwai et al. (1988)	3,92	4,85
09	Água Etanol Benzeno	10	1	30,0	Brandini et al. (1985)	2,96	3,42
10	Água Etanol Benzeno	11	1	55,0	Brandini et al. (1985)	3,54	6,66

TABELA V.7. Comparação das predições dos métodos de contribuição de grupos ASOG e UNIFAC para sistemas quaternário de equilíbrio líquido-líquido.

Nº	Componentes	Nº de ptos	Tipo	T °C	Referência	σ	
						ASOG	UNIFAC ^a
01	Heptano Hexano Metanol Benzeno	8	2	32,8	Sørensen e Artl (1980)	10,02	4,44
02	Benzeno Butanoato de etila Água Etanol	13	2	25,0	Sørensen e Artl (1980)	1,41	1,80

^a Os parâmetros energéticos utilizados no método UNIFAC para a predição de dados de equilíbrio líquido-líquido foram obtidos de Magnusson *et al.* (1981).

TABELA V.8. Desempenho dos métodos de predição para os sistemas utilizados.

Classificação	Nº de Sistemas	Nº de ptos	Faixa de T °C	Média	
				ASOG	UNIFAC
Binário	09	60	0,0 - 125,1	3,33	4,10
Ternário	10	62	25,0 - 60,0	4,21	6,05
Quaternário	02	21	25,0 - 32,8	5,72	3,12

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

VI.1 Conclusões

Os resultados da comparação entre os 1072 dados experimentais e preditos de sistemas binários de equilíbrio líquido-vapor, estes obtidos com as matrizes de parâmetros mais recentes dos métodos ASOG e UNIFAC, indicam a equivalência dos dois métodos em cálculos de ELV. No entanto, o método UNIFAC/ELV apresenta-se mais flexível em relação ao método ASOG/ELV, devido ao maior número de grupos funcionais disponíveis. Estes resultados confirmam o que já foi observado anteriormente nos trabalhos de Schmelzer e Lieberwirth (1982), Gupte e Daubert (1986) e Arce *et al.* (1988), utilizando-se as matrizes de parâmetros ASOG/ELV e UNIFAC/ELV antigas.

Os programas desenvolvidos neste trabalho mostraram-se eficientes para a estimativa de novos parâmetros ASOG/ELV. Os parâmetros dos grupos Arch, NMP, EDOH e DEG calculados reproduzem bem os dados experimentais e foram empregados por Stragevitch (1992) na simulação de um processo de extração de aromáticos, com sucesso. A metodologia desenvolvida pode ser empregada para futuras expansões da matriz ASOG/ELV.

A potencialidade do emprego do método ASOG/ELL na predição de dados de equilíbrio líquido-líquido ficou demonstrada pelos resultados obtidos com as misturas estudadas, envolvendo água, hidrocarbonetos, álcoois e ésteres. Os parâmetros da pequena matriz construída reproduziram bem dados ternários não utilizados nas estimativas.

A ampliação da matriz ASOG/ELL usando novos dados experimentais de sistemas ternários de equilíbrio líquido-líquido é possível, utilizando-se os programas desenvolvidos para a estimativa de parâmetros ASOG/ELL deste trabalho.

O método ASOG/ELL, quando comparado com o UNIFAC/ELL, apresentou resultados equivalentes dentro de um universo limitado de vinte sistemas binários, ternários e quaternários.

VI.2 Sugestões

Como continuidade deste trabalho, sugere-se os seguintes tópicos:

1. Modificar o programa ESTM, de modo a possibilitar o tratamento de dados binários e ternários simultaneamente, adotando-se inclusive o método da máxima verossimilhança para o ajuste de dados, de modo a levar em conta os erros experimentais;
2. Rever a matriz ASOG/ELL, com parâmetros determinados pelo programa ESTM modificado;
3. Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido binários e ternários em ampla faixa de temperatura, de modo a ampliar o número de grupos na matriz ASOG/ELL, dando especial atenção a sistemas contendo metanol.
4. Investigar a aplicação da matriz ASOG/ELL na predição de dados de equilíbrio sólido/líquido.

REFERÊNCIAS

- Abrams, D. S. e 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.
- Arce, A., Blanco, A., Correa, A., Correa, J. M. e Tojo, J., 1988, "Predicción del Equilibrio Líquido-Vapor: Sistemas Alcohol-Agua", *AFINIDAD XLV*, 413, 81-7.
- Brandani, V., Chianese, A. e Rossi M., 1985, "Ternary Liquid-Liquid Equilibrium Data for the Water-Ethanol-Benzene System", *J. Chem. Eng. Data*, 30, 27-9.
- Bueno, S. M. A., 1990, Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, Brasil.
- Cairns, B. P. e Furzer, I. A., 1988, "Sensitivity Testing with the Predictive Thermodynamic Models NRTL, UNIQUAC, ASOG and UNIFAC in Multicomponent Separations of Methanol-Acetone-Chloroform", *Chem. Eng. Science*, 41(3), 495-501.
- Correa, A., Tojo, J., Correa, J. M. e Blanco A., 1989, "New Analytical Solution of Groups Method Parameters for the Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 609-11.
- Danner, R. P. e Gess, M. A., 1990, "A Data Base Standard for the Evaluation of Vapor-Liquid Equilibrium Models", *Fluid Phase Equilibria*, 56, 285-301.
- Daubert, T. E. e Danner, R. P., 1985, "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation", Hemisphere Publishing Corp., New York, NY.
- Derr, E. L. e Deal, C. H., 1969, "Analytical Solutions of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters", *Ind. Eng. Chem., Symp. Ser.*, 32(3), 40-51.

- Falcon, L., 1992, comunicação pessoal, FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, Brasil.
- Flory, P. J., 1953, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York.
- Fredenslund, A., Jones, R. L., e Prausnitz, J. M., 1975, "Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures", *AIChE J.*, 21, 1086.
- Fredenslund, A., Gmehling, J. e Rasmussen, P., 1977a, "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Fredenslund, A., Gmehling, J., Michelsen, M. L., Rasmussen, P. e Prausnitz, J. M., 1977b, "Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns Using the UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity Coefficients", *IEC Proc. Des. Dev.*, 16, 450.
- Gmehling, J., Rasmussen, P. e Fredenslund, A., 1982, "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2.", *IEC Process Des. Dev.*, 21, 118.
- Gmehling, J., 1986, "Group Contribution Methods for the Estimation of Activity Coefficients", *Fluid Phase Equilibria*, 30, 119-43.
- Grierycz, P., Rogalski, M. e Malanowski, S., 1985, "Vapour-Liquid Equilibria in Binary Systems Formed By N-Methylpyrrolidone with Hydrocarbons and Hidroxyl Derivatives", *Fluid Phase Equilibria.*, 22, 107-122.
- Gupte, P. A. e Daubert T. E., 1986, "Prediction of Low-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Non-Hydrocarbon-Containing Systems ASOG or UNIFAC", *IEC Process Des. Dev.*, 25(2), 481-6.
- Hansen, H. K., Rasmussen, P., Fredenslund, A., Schiller, M. e Gmehling, J., 1991, "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2355-58.

- Huron, M. J. e J. Vidal, 1979, *Fluid Phase Equilibria.*, 3, 255.
- Iwai, Y., Nishimura, Y., Massami, W. e Arai, Y., 1986, "Liquid-Liquid Equilibria for the Methanol-Tolueno-n-Octane and Methanol-Tolueno-n-Hexane Systems at 25°C", *Fluid Phase Equilibria.*, 25, 107-112.
- Kawaguchi, Y., Kanai, H., Kajiwar, H. e Arai, Y., 1981, "Correlation for Activities of Water in Aqueous Electrolyte Solutions Using ASOG Model", *J. Chem. Eng. Japan*, 14(3), 243-6.
- Langmuir, I., 1925, "The Distribution and Orientation of Molecules", *Thirid Colloid Symposium Monograph*, Chemical Catalog Co., New York.
- Macedo, E. A., Weidlich, U., Gmehling, J. e Rasmussen, P., 1983, "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension 3.", *IEC Process Des. Dev.*, 22, 676-678.
- Magnussen, T., Rasmussen, P. e Fredenslund, A., 1981, "UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria", *IEC Process Des. Dev.*, 20, 331.
- Marquardt, D. W., 1963, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11, 431-41.
- Misovich, M. J., Grulke, E. A. e Blanks, R. F., 1985, "Generalized Correlation for Solvent Activities in Polymer Solutions", *IEC Process Des. Dev.*, 24(4), 1036-42.
- Neau, E. e Péneloux, A., 1979, "Prediction of Vapour-Liquid Equilibria in Systems Containing Aliphatic Alcohols and Alkanes", *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 56, 1.2, 17-29.
- Nelder, J. A., e Mead, R., 1965, "A Simplex Method for Function Minimization", *Computer J.*, 7(4), 308-13.
- Ochi, K., Hiraba, S. e Kojima, K., 1982, "Prediction of Solid-Liquid Equilibria Using ASOG", *J. Chem. Eng. Japan*, 15(1), 59-61.
- Oichi, T. e Prausnitz, J. M., 1978, "Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method". *IEC Process Des. Dev.*, 17, 333.

- Pandit, A. e Singh, R. P., 1987, "Vapour-Liquid Equilibria Calculations for Polar Mixtures with Mixing Rule Using ASOG Group-Contributions Method", *Fluid Phase Equilibria*, **33**, 1-12.
- Prausnitz, J., M., Lichtenthaler, R. N. e Azevedo, E., G., 1986, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Renon, H. e Prausnitz, J. M., 1968, "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", *AIChE. J.*, **14**, 135.
- Ronc, M. e Ratcliff, G. A., 1975, "An Improved Group Solution Model for the Prediction of Excess Free Energies of Liquid Mixtures", *Can. J. Chem. Eng.*, **53**, 329-33.
- Schmelzer, J. e Lieberwirth, I., 1982, "Prediction of Vapour-Liquid Equilibria for Systems Containing Longer-Chain Alcohols and Alkanes by Various Group-Contribution Methods", *Fluid Phase Equilibria*, **9**, 67-77.
- Skjold-Jørgensen, S., Kolbe, B., Gmehling, J. e Rasmussen, P., 1979, "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension." *IEC Process Des. Dev.*, **18**, 714.
- Staverman, A. J., 1950, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas*, **69**, 163.
- Stragevitch, L., 1992, "Equilíbrio Líquido-Líquido em Extração de Aromáticos". Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP, S.P, Brasil.
- Sørensen, J. M., 1980, Ph. D. Thesis, Institutttet for Kemiteknik, Lynby, Dinarmarca.
- Sørensen, J. M. e Arlt, W., 1980, "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection", *DECHEMA, Chem. Data Ser.*, **V**, Partes 1 a 3.
- Sugi, H. e Katayama, T., 1977, "Liquid-Liquid Equilibrium Data for Three Ternary Systems of Aqueous Alcohol Solutions and Applicability of the Analytical Solutions of Groups", *J. Chem. Eng. Japan*, **10(5)**, 400-2.

- Surovy, J., Graczová, E. e Ovecková, J., 1989, "Vapour Liquid Equilibrium in the Binary Systems Formed by Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, and N-Methylpyrrolidone", *Collect. Czech Chem. Commun.*, **54**, 2856-62.
- Tiegs, D., Gmehling, J., Bastos, J., Medina, A. G., Soares, M., Alessi, P. e Kicic, I., 1986, " γ^{∞} - Data Collection", Vol. IX, 2 parts DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt.
- Tiegs, D., Gmehling, J., Rasmussen, P. e Fredeslund, A., 1987, "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 4.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 159.
- Tochigi, K. e Kojima K., 1976, "The Determination of Group Wilson Parameters to Activity Coefficients by Ebulliometer", *J. Chem. Eng. Japan*, **9**(4), 267-73.
- Tochigi, K. e Kojima K., 1977, "Prediction of Liquid-Liquid Equilibria by an Analytical Solution of Groups", *J. Chem. Eng. Japan*, **10**(1), 61-3.
- Tochigi, K. e Kojima K., 1979, "Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method", Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Tochigi, K., Hiraga, M. e Kojima, K., 1980, "Prediction of Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Systems by the ASOG Method", *J. Chem. Eng. Japan*, **13**(2), 159-62.
- Tochigi, K. e Kojima K., 1982, "Prediction of Non-Polar Gas Solubilities in Water, Alcohols and Aqueous Alcohol Solutions by the Modified ASOG Method", *Fluid Phase Equilibria*, **8**, 221-32.
- Tochigi, K., Kojima K., Chung, W. K. e Lu, B. C. Y., 1982, "Determination of Mixture Parameters from ASOG Method", *Adv. Cryog. Eng.*, **27**, 861-68.
- Tochigi, K., Kurihara K. e Kojima K., 1985, "Prediction of High Pressure Vapor-Liquid Equilibria with Mixing Rule Using ASOG Group Contribution Method", *J. Chem. Eng. Japan*, **18**(1), 60-5.

- Tochigi, K., Tiegs, D., Gmehling, J. e Kojima, K., 1990, "Determination of New ASOG Parameters", *J. Chem. Eng. Japan*, 23(4), 453-63.
- Triday, J. O., 1984, "Liquid-Liquid Equilibria for the System Benzeno-Water-Methanol", *J. Chem. Eng. Data*, 29, 321-24.
- Unno, Y., Hoshino, D., Nagahama, K. e Hirata, M., 1979, "Prediction of Solid-Liquid Equilibria from Vapor Liquid Equilibrium Data Using the Solution of Groups Model", *J. Chem. Eng. Japan*, 12(2), 81-5.
- Wilson, G. M. e Deal, C. H., 1962, "Activity Coefficients and Molecular Structure", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1(1), 20-3.
- Wilson, G. M., 1964, "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing", *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127.

APÊNDICE A
DESEMPENHO DOS MÉTODOS ASOG E UNIFAC
POR TIPO DE SISTEMA

TABELA A.1. Classificação Apolar-apolar.

Nº	Componentes	Nº de Ptos	T _{min} °C T _{máx} °C	P _{máx} mmHg P _{min} mmHg	δT °C	δP mmHg	δY	Modelo de predição
01	Benzeno	13	80,10	760,000	0,061	0,0000	0,00152	ASOG
	Tolueno		110,61	760,000	0,172	0,0000	0,00088	UNIFAC
02	n-Octano	21	125,70	760,000	2,721	0,0000	0,02805	ASOG
	Etilbenzeno		136,20	760,000	0,684	0,0000	0,00579	UNIFAC
03	1-Heptano	13	50,00	113,600	0,000	1,9429	0,00368	ASOG
	Tolueno		50,00	206,200	0,000	2,6879	0,00434	UNIFAC
04	Benzeno	11	40,00	182,290	0,000	0,5770	0,00290	ASOG
	Ciclohexano		40,0	205,710	0,000	1,0900	0,00477	UNIFAC
05	Ciclohexano	13	25,00	28,460	0,000	1,1800	0,00641	ASOG
	Tolueno		25,00	98,410	0,000	1,2079	0,00877	UNIFAC
06	Tetracloreto de Carbono	16	76,53	760,000	0,269	0,0000	0,00253	ASOG
	Benzeno		80,03	760,000	0,240	0,0000	0,00249	UNIFAC
07	Dissulfeto de Carbono	12	25,00	97,580	0,000	1,0629	0,00283	ASOG
	Ciclohexano		25,00	361,370	0,000	2,2360	0,00430	UNIFAC
08	Dissulfeto de Carbono	14	25,00	123,610	0,000	2,0670	0,00385	ASOG
	Tetracloreto de Carbono		25,00	354,360	0,000	1,5849	0,00246	UNIFAC

TABELA A.2. Classificação Apolar-fracamente polar.

Nº	Componentes	Nº de Ptos	T _{min} °C T _{max} °C	P _{max} mmHg P _{min} mmHg	Δ T °C	Δ P mmHg	Δ Y	Modelo de predição
01	Tolueno	28	50,00	70,860	0,000	1,8439	0,00849	ASOG
	4-Metil,2-Pentanona		50,00	92,220	0,000	2,8079	0,01065	UNIFAC
02	Benzeno	15	56,18	760,000	0,232	0,0000	0,00338	ASOG
	Acetona		80,10	760,000	0,297	0,0000	0,00688	UNIFAC
03	Benzeno	09	116,50	2311,000	1,081	0,0000	0,00529	ASOG
	2-Butanona		119,60	2311,000	1,208	0,0000	0,00668	UNIFAC
04	Tetraclorometano	14	73,70	760,000	0,197	0,0000	0,00681	ASOG
	2-Butanona		79,55	760,000	0,613	0,0000	0,01096	UNIFAC
05	Ciclohexano	23	71,60	760,000	0,711	0,0000	0,01481	ASOG
	2-Butanona		80,80	760,000	1,721	0,0000	0,02401	UNIFAC
06	n-Decano	14	60,00	11,4000	0,000	31,6770	0,00121	ASOG
	Acetona		60,00	863,900	0,000	29,0759	0,00141	UNIFAC
07	Tetraclorometano	11	77,00	760,000	0,492	0,0000	0,00730	ASOG
	Furfural		161,70	760,000	0,567	0,0000	0,00697	UNIFAC
08	Tetraclorometano	29	31,20	300,000	0,137	0,0000	0,00621	ASOG
	Acetona		48,77	300,000	0,083	0,0000	0,00492	UNIFAC

TABELA A.3. Classificação Fracamente polar-fracamente polar.

Nº	Componentes	Nº de Ptos	T _{min} °C T _{máx} °C	P _{máx} mmHg P _{min} mmHg	Δ T °C	Δ P mmHg	Δ Y	Modelo de predição
01	Aldeído Propiônico	15	47,98	760,000	0,062	0,0000	0,00270	ASOG
	Acetona		56,20	760,000	0,026	0,0000	0,00217	UNIFAC
02	Aldeído Propiônico	15	45,00	222,100	0,000	4,5720	0,00516	ASOG
	2-Butanona		45,00	682,100	0,000	3,3689	0,00158	UNIFAC
03	Acetona	15	57,70	760,000	0,698	0,0000	0,00487	ASOG
	Acetato de Propila		90,00	760,000	0,724	0,0000	0,00757	UNIFAC
04	Acetaldeído	28	20,35	760,000	0,880	0,0000	0,00714	ASOG
	Acetato de Vinila		72,56	760,000	1,960	0,0000	0,01564	UNIFAC
05	Acetaldeído	19	20,35	760,000	0,729	0,0000	0,00372	ASOG
	Acetato de Metila		56,90	760,000	0,426	0,0000	0,00263	UNIFAC
06	éter Dietílico	13	30,00	282,700	0,000	8,9899	0,01270	ASOG
	Acetona		30,00	646,000	0,000	1,5530	0,00406	UNIFAC
07	Acetaldeído	12	19,65	759,960	0,182	0,0000	0,00271	ASOG
	éter de Dietílico		34,65	759,960	0,182	0,0000	0,00240	UNIFAC
08	Acetona	11	56,30	760,000	0,266	0,0000	0,00823	ASOG
	Acetato de Vinila		72,65	760,000	1,017	0,0000	0,01615	UNIFAC

TABELA A.4. Classificação Apolar-fortemente polar.

Nº	Componentes	Nº de Ptos	T _{min} °C T _{atéx} °C	P _{máx} mmHg P _{min} mmHg	Δ T °C	Δ P mmHg	Δ Y	Modelo de predição
01	Benzeno	30	71,13	760,000	0,511	0,0000	0,01315	ASOG
	2-Propanol		82,38	760,000	0,429	0,0000	0,01391	UNIFAC
02	Ciclohexano	13	80,00	760,000	0,311	0,0000	0,00585	ASOG
	Piridina		115,30	760,000	0,264	0,0000	0,00570	UNIFAC
03	n-Octano	15	80,00	175,000	0,000	2,2579	0,00423	ASOG
	Piridina		80,00	290,000	0,000	4,2430	0,00562	UNIFAC
04	n-Octano	13	62,70	760,000	0,903	0,0000	0,00769	ASOG
	Metanol		125,60	760,000	1,704	0,0000	0,01254	UNIFAC
05	Ciclohexano	09	35,00	103,210	0,000	2,0529	0,00463	ASOG
	Etanol		35,00	227,320	0,000	2,9169	0,01204	UNIFAC
06	n-Pentano	15	30,00	9,570	0,000	23,8170	0,01313	ASOG
	1-Butanol		30,00	615,580	0,000	19,7049	0,01105	UNIFAC
07	Tetracloretileno	17	77,70	758,162	6,464	0,0000	0,07505	ASOG
	Etanol		121,10	758,162	2,829	0,0000	0,03358	UNIFAC
08	Benzeno	17	80,10	760,000	0,266	0,0000	0,00267	ASOG
	1,2-Dicloroetano		83,47	760,000	0,197	0,0000	0,00033	UNIFAC

TABELA A.4. (Continuação).

NO	Componentes	NO de Ptos	T _{min} °C T _{max} °C	P _{max} mmHg P _{min} mmHg	Δ T °C	Δ P mmHg	Δ Y	Modelo de predição
09	Tolueno	13	83,45	760,000	1,254	0,0000	0,01249	ASOG
	1,2-Dicloroetano		110,61	760,000	0,491	0,0000	0,00434	UNIFAC
10	Etilbenzeno	10	9,80	50,000	2,864	0,0000	0,03288	ASOG
	Acilonitrila		57,70	50,000	2,145	0,0000	0,01771	UNIFAC
11	Tolueno	08	21,28	100,000	0,000	38,638	0,02845	ASOG
	Nitrobenzeno		560,67	100,000	0,000	11,845	0,01117	UNIFAC
12	Ciclopentano	14	25,00	198,250	0,000	0,5470	0,00258	ASOG
	Clorofórmio		25,00	317,900	0,000	1,2339	0,00358	UNIFAC
13	2,3-Dimetilbutano	11	55,50	760,000	0,306	0,0000	0,00414	ASOG
	Clorofórmio		60,80	760,000	0,308	0,0000	0,00475	UNIFAC
14	Etilbenzeno	08	100,00	21,280	0,000	9,0039	0,01395	ASOG
	Nitrobenzeno		100,00	252,430	0,000	1,3620	0,00235	UNIFAC
15	Benzeno	13	45,00	135,920	0,000	13,5129	0,02672	ASOG
	tert-Butanol		45,00	257,390	0,000	3,1369	0,01024	UNIFAC
16	Benzeno	12	51,20	400,000	0,193	0,0000	0,00387	ASOG
	Etanol		62,50	400,000	0,197	0,0000	0,00484	UNIFAC

TABELA A.5. Classificação Fracamente polar-fortemente polar.

Nº	Componentes	Nº de Ptos	T _{min} °C T _{max} °C	P _{max} mmHg P _{min} mmHg	Δ T °C	Δ P mmHg	Δ V	Modelo de predição
01	éter Dietílico	11	35,00	588,100	0,000	4,1269	0,00319	ASOG
	Iodado de Metila		35,00	775,500	0,000	10,3760	0,00624	UNIFAC
02	éter Dietílico	27	33,95	742,700	0,486	0,0000	0,01351	ASOG
	Diclorometano		40,20	742,700	0,265	0,0000	0,00610	UNIFAC
03	1,4-Dioxano	20	62,50	760,000	0,985	0,0000	0,01830	ASOG
	2-Propanol		90,50	760,000	1,715	0,0000	0,02721	UNIFAC
04	éter Dietílico	10	37,30	747,000	0,232	0,0000	0,00459	ASOG
	Clorofórmio		60,30	747,000	1,285	0,0000	0,01815	UNIFAC
05	Acetona	11	35,00	251,400	0,000	4,8449	0,00801	ASOG
	Clorofórmio		35,00	348,500	0,000	7,8779	0,01652	UNIFAC
06	Acetato de Propila	11	88,06	600,000	0,106	0,0000	0,00407	ASOG
	1-Propanol		93,99	600,000	0,872	0,0000	0,01664	UNIFAC
07	Acetato de Butila	12	50,70	50,000	0,241	0,0000	0,00580	ASOG
	1-Butanol		56,10	50,000	0,510	0,0000	0,00751	UNIFAC
08	Acetato de Etila	19	60,00	312,500	0,000	5,8209	0,00593	ASOG
	2-Propanol		60,00	434,00	0,000	17,030	0,01646	UNIFAC
09	éter Dietílico	19	00,00	36,830	0,000	7,5299	0,01142	ASOG
	Etanol		00,00	180,900	0,000	7,5300	0,00854	UNIFAC
10	Furfural	10	65,00	56,000	0,000	18,6259	0,04793	ASOG
	Etanol		65,00	420,000	0,000	4,7920	0,01038	UNIFAC
11	Acetona	11	55,00	514,000	0,000	4,1759	0,00287	ASOG
	Metanol		55,00	752,200	0,000	1,5990	0,00258	UNIFAC
12	1,4-Dioxano	12	35,00	60,480	0,000	4,5839	0,00894	ASOG
	Metanol		35,00	210,200	0,000	13,8730	0,03603	UNIFAC

TABELA A.6. Classificação Fortemente polar-fortemente polar.

Nº	Componentes	Nº de Ptos	T _{min} °C T _{max} °C	P _{max} mmHg P _{min} mmHg	Δ T °C	Δ P mmHg	Δ Y	Modelo de predição
01	tert-Butanol	11	39,42	100,000	0,759	0,0000	0,00986	ASOG
	1-Butanol		69,91	100,000	0,749	0,0000	0,00972	UNIFAC
02	1-Propanol	11	70,00	157,000	0,000	4,8609	0,00518	ASOG
	2-Metil,1-Propanol		70,00	247,500	0,000	4,4819	0,00547	UNIFAC
03	Etanol	12	78,46	760,000	0,087	0,0000	0,00706	ASOG
	2-Propanol		82,39	760,000	0,066	0,0000	0,00733	UNIFAC
04	Metanol	11	50,00	56,000	0,000	12,2589	0,00392	ASOG
	2-Metil,1-Propanol		50,00	422,000	0,000	8,0919	0,00178	UNIFAC
05	Etanol	11	60,00	96,000	0,000	12,0829	0,00810	ASOG
	2-Metil,1-Propanol		60,00	353,300	0,000	11,1939	0,00675	UNIFAC
06	Butilamina	10	40,00	19,100	0,000	9,1949	0,03786	ASOG
	1-Butanol		40,00	191,100	0,000	8,1049	0,03446	UNIFAC
07	Etanol	17	40,00	134,900	0,000	6,206	0,01597	ASOG
	Acetonitrila		40,00	210,900	0,000	13,223	0,03071	UNIFAC
08	Butil Amina	11	45,00	68,000	0,000	3,2209	0,01157	ASOG
	1-Propanol		45,00	230,100	0,000	3,3400	0,01712	UNIFAC
09	1,2-Dicloroetano	11	50,00	56,000	0,000	8,9879	0,01032	ASOG
	2-Metil,1-Propanol		50,00	234,000	0,000	1,4890	0,00677	UNIFAC
10	Metanol	11	40,00	150,000	0,000	21,8920	0,03215	ASOG
	1,2-Dicloroetano		40,00	150,000	0,000	5,5959	0,01213	UNIFAC

TABELA A.7. Classificação Sistemas aquosos-fortemente polar.

Nº	Componentes	Nº de Ptos	T _{min} °C T _{máx} °C	P _{máx} mmHg P _{min} mmHg	Δ T °C	Δ P mmHg	Δ V	Modelo de predição
01	Água	19	89,83	341,830	0,000	9,5269	0,01652	ASOG
	Piridina		89,83	651,300	0,000	5,7159	0,01199	UNIFAC
02	Água	21	64,50	760,000	0,176	0,0000	0,00301	ASOG
	Metanol		100,00	760,000	0,139	0,0000	0,00385	UNIFAC
03	Água	24	35,78	95,000	0,752	0,0000	0,02525	ASOG
	2-Propanol		50,71	95,000	0,754	0,0000	0,02600	UNIFAC
04	Água	13	78,12	760,000	0,581	0,0000	0,00616	ASOG
	Etanol		96,10	760,000	0,583	0,0000	0,00829	UNIFAC

TABELA A.8. Classificação Sistemas imiscíveis.

Nº	Componentes	Nº de Ptos	T _{min} °C T _{máx} °C	P _{máx} mmHg P _{min} mmHg	Δ T °C	Δ P mmHg	Δ V	Modelo de predição
01	Metanol	11	45,00	367,000	0,000	18,5760	0,02559	ASOG
	Ciclohexano		45,00	522,000	0,000	10,8570	0,01342	UNIFAC
02	Água	13	90,00	242,000	0,000	80,815	0,07131	ASOG
	Ciclohexanona		90,00	596,000	0,000	144,491	0,08901	UNIFAC
03	Água	18	44,40	1,700	0,000	N.D	N.D	ASOG
	Fenol		44,40	70,300	0,000	5,080	0,01309	UNIFAC

N.D.: Os seguintes parâmetros de interação energética não estão disponíveis: H₂O/ArCH e H₂O/ArOH.

TABELA A.9. Classificação Sistemas contendo ácidos carboxílicos.

Nº	Componentes	Nº de Ptos	T _{min} °C T _{máx} °C	P _{máx} mmHg P _{min} mmHg	Δ T °C	Δ P mmHg	Δ Y	Modelo de predição
01	Formato de Butila	13	99,10	760,000	4,757	0,0000	0,0113	ASOG
	Ácido Fórmico		107,00	760,000	8,764	0,0000	0,04349	UNIFAC
02	Clorobenzene	21	40,00	10,200	0,000	N.D	N.D	ASOG
	Ácido Propiônico		40,00	27,200	0,000	2,7760	0,01805	UNIFAC
03	Ácido Fórmico	17	100,80	760,000	0,000	0,0000	0,00976	ASOG
	Ácido Acético		118,10	760,000	0,000	0,0000	0,02060	UNIFAC
04	Diclorometano	11	40,90	760,000	0,000	N.D	N.D	ASOG
	Ácido Acético		90,74	760,000	0,000	1,1720	0,00611	UNIFAC

N.D: Os seguintes parâmetros de interação energética não estão disponíveis: COOH/ArCl e COOH/CCl₃.

APÊNDICE B
DADOS EXPERIMENTAIS DE ELV USADOS NA
ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS E DESVIOS
DOS VALORES PREDITOS

TABELA B.1. Sistema binário isobárico Benzeno/NMP a 760,0 mmHg (Gierycz *et al.*, 1985).

Ponto	X ₁	Y ₁	δY ₁	T °C	δT °C
01	0,1217	0,8242	0,03395	146,90	-4,445
02	0,1514	0,8650	0,02466	140,20	-3,925
03	0,2360	0,9280	0,01173	124,60	-4,148
04	0,3660	0,9658	0,00453	110,00	-3,439
05	0,4550	0,9760	0,00065	103,90	-2,108
06	0,5493	0,9840	-0,00033	98,30	-1,398
07	0,6634	0,9902	-0,00084	92,60	-0,883
08	0,7471	0,9935	-0,00061	88,80	-0,817
09	0,8335	0,9961	-0,00070	85,70	-0,382
10	0,9173	0,9982	-0,00042	82,70	-0,302

$$\delta Y_{1m} = 0,00780$$

$$\delta T_m = 2,185^{\circ}\text{C}$$

TABELA B.2. Sistema binário isotérmico Benzeno/NMP a 60,1°C
(Gierycz *et al.*, 1985).

Ponto	X ₁	Y ₁	δY ₁	P mmHg	δP mmHg
01	1,0000	1,0000	0,00000	392,51	1,3191
02	0,9466	0,9996	0,00014	374,28	3,6963
03	0,7814	0,9981	0,00070	311,28	3,5440
04	0,6902	0,9971	0,00120	276,02	2,5410
05	0,6039	0,9957	0,00157	239,79	-1,4166
06	0,5315	0,9940	0,00176	209,34	-4,7985
07	0,4149	0,9893	0,00133	154,96	15,3345
08	0,3438	0,9839	-0,00017	119,33	-23,8970
09	0,2680	0,9734	-0,00439	84,91	-29,0030
10	0,0000	0,0000	0,00000	3,450	0,0283

$$\delta Y_{1m} = 0,00113 \quad \delta P_m = 8,558 \text{ mmHg}$$

TABELA B.3. Sistema binário isotérmico Benzeno/NMP a 81,0°C
(Gierycz *et al.*, 1985).

Ponto	X ₁	Y ₁	δY ₁	P mmHg	δP mmHg
01	1,0000	1,0000	0,00000	759,66	-18,3963
02	0,9466	0,9992	0,00004	724,93	-12,3637
03	0,7815	0,9966	0,00062	611,97	-1,1057
04	0,6904	0,9948	0,00113	534,87	-10,5352
05	0,6041	0,9923	0,00135	467,89	-13,6896
06	0,5318	0,9892	0,00114	409,98	-18,1328
07	0,4153	0,9810	-0,00055	305,72	-35,7203
08	0,3444	0,9720	-0,00364	238,59	-49,4301
09	0,2688	0,9558	-0,01040	174,91	-55,2305
10	0,0000	0,0000	0,00000	11,40	0,8712

$$\delta Y_{1m} = 0,00189 \quad \delta P_m = 21,548 \text{ mmHg}$$

TABELA B.4. Sistema binário isotérmico EDOH/DEG a 50,0°C
(Surovỳ *et al.*, 1989).

Ponto	X ₁	Y ₁	δY ₁	P mmHg	δP mmHg
01	0,0000	0,0000	0,00000	0,055	-0,0215
02	0,0300	0,3030	-0,03355	0,073	-0,0349
03	0,0600	0,4430	-0,03352	0,093	-0,0396
04	0,0840	0,5170	-0,02537	0,109	-0,0355
05	0,1100	0,6040	0,01162	0,126	-0,0301
06	0,2340	0,7950	0,06977	0,202	-0,0151
07	0,2780	0,8240	0,06656	0,226	-0,0034
08	0,4650	0,8980	0,03077	0,317	-0,0037
09	0,5560	0,9280	0,01974	0,361	-0,0187
10	0,5980	0,9390	0,01459	0,384	-0,0268
11	0,6980	0,9570	0,00127	0,443	-0,0402
12	0,7850	0,9770	0,00167	0,505	-0,0497
13	0,8870	0,9800	-0,01058	0,586	-0,0431
14	1,0000	1,0000	0,00000	0,671	-0,0481

$$\delta Y_{1m} = 0,02279 \quad \delta P_m = 0,0290 \text{ mmHg}$$

TABELA B.5. Sistema binário isotérmico NMP/DEG a 50,0°C
(Surovÿ *et al.*, 1989).

Ponto	X ₁	Y ₁	δY ₁	P mmHg	δP mmHg
01	0,0000	0,0000	0,00000	0,055	-0,0215
02	0,016	0,2370	-0,0329	0,073	-0,0262
03	0,0280	0,3920	-0,00278	0,087	-0,0249
04	0,0410	0,5000	0,00698	0,103	-0,0353
05	0,0590	0,6010	0,01166	0,127	-0,0338
06	0,0970	0,7480	0,03450	0,180	-0,0451
07	0,1390	0,8110	0,01952	0,244	-0,0545
08	0,1820	0,8360	-0,00540	0,313	-0,0570
09	0,2180	0,8960	0,02546	0,374	-0,0588
10	0,2590	0,9170	0,02180	0,445	-0,0604
11	0,3190	0,9310	0,00998	0,550	-0,0570
12	0,4220	0,9640	0,01464	0,730	-0,0643
13	0,5140	0,9720	0,00662	0,886	-0,0749
14	0,5800	0,9750	0,00126	0,996	-0,0884
15	0,6960	0,9850	0,00052	1,185	-0,1266
16	0,7730	0,9920	0,00228	1,310	-0,1411
17	0,8650	1,0000	0,00537	1,461	-0,1626
18	1,0000	1,0000	0,00000	1,684	-0,1699

$$\delta Y_{1m} = 0,01112 \quad \delta P_m = 0,073 \text{ mmHg}$$

TABELA B.6. Sistema binário isotérmico NMP/EDOH a 50,0°C
(Surovỳ *et al.*, 1989).

Ponto	X ₁	Y ₁	δY ₁	P mmHg	δP mmHg
01	0,0000	0,0000	0,00000	0,671	-0,0481
02	0,0480	0,0770	0,01543	0,697	-0,0267
03	0,0900	0,1510	0,02825	0,717	-0,0189
04	0,1340	0,1970	0,00472	0,736	-0,0165
05	0,1700	0,2530	0,00120	0,751	-0,0250
06	0,2260	0,3300	-0,01599	0,777	-0,0310
07	0,2710	0,3910	-0,02956	0,799	-0,0462
08	0,3120	0,4440	-0,04192	0,823	-0,0632
09	0,3760	0,5360	-0,04458	0,867	-0,0796
10	0,4110	0,5820	-0,04578	0,894	-0,1000
11	0,4690	0,6410	-0,05732	0,948	-0,1127
12	0,5020	0,7000	-0,03414	0,983	-0,1269
13	0,5630	0,7780	-0,01445	1,055	-0,1431
14	0,6430	0,8410	-0,01373	1,164	-0,1532
15	0,6880	0,8760	-0,00757	1,230	-0,1532
16	0,8160	0,9450	-0,00105	1,424	-0,1661
17	0,9160	0,9800	0,00056	1,569	-0,1730
18	1,0000	1,0000	0,00000	1,684	-0,1899

$$\delta Y_{1m} = 0,01979 \quad \delta P_m = 0,093 \text{ mmHg}$$

APÊNDICE C
SISTEMAS TERNÁRIOS UTILIZADOS NA
ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS ASOG/ELL

TABELA C.1. Parâmetros de interação CH₂/H₂O e CH₂/OH.

Nº	Sistema	Nº de ptos	Ti po	T °C	ANO	Pág	DMP
01	Água/Etanol/Hexano	8(7)	1	25,0	1989	*	1,850
02	Água/Etanol/Hexano	8(7)	1	35,0	1989	*	1,130
03	Água/Etanol/Hexano	8(7)	1	45,0	1989	*	1,180
04	Água/Etanol/Hexano	8(7)	1	25,0	1966	364	2,680
05	Água/Etanol/Hexano	8(7)	1	20,0	1979	365	1,410
06	Água/Etanol/Heptano	4(4)	1	30,0	1954	376	2,280
07	Água/Etanol/Pentano,2,2,4-trimetil	6(5)	1	25,0	1972	388	1,950
08	Água/Etanol/Pentano,2,2,4-trimetil	7(6)	1	25,0	1956	587	2,080
09	1-Butanol,3-metil/Propanol/Água	14(14)	2	60,0	1976	141	2,760
10	1-Propanol,2-metil/Propanol/Água	11(10)	1	20,0	1979	555	1,980
11	1-Propanol,2-metil/Propanol/Água	5(4)	1	30,0	1966	554	1,850
12	1-Propanol,2-metil/Propanol/Água	10(9)	1	40,0	1979	556	1,730
13	1-Propanol,2-metil/Propanol/Água	9(8)	1	60,0	1970	557	2,270
14	1-Propanol,2-metil/Propanol/Água	5(4)	1	20,0	1966	552	2,050
15	1-Propanol,2-metil/Propanol/Água	4(3)	1	20,0	1966	553	2,460
16	Hexano/1-Butanol/Água	7(6)	2	25,0	1977	121	1,830
17	2-Pentanol,4-metil/Etanol/Água	11(10)	1	30,0	1972	366	2,890
18	2-Pentanol,4-metil/Etanol/Água	11(10)	1	30,0	1972	367	2,710
19	Decano/2-Butanol/Água	4(3)	2	25,0	1974	133	2,690

* Tirado de Bueno (1989).

TABELA C.2. Parâmetros de interação CH₂/ArCH, ArCH/H₂O e ArCH/OH.

Nº	Sistema	Nº de Ptos	Ti po	T °C	ANO	Pág.	DMQP
01	Água/Etanol/Benzeno	8(8)	1	20,0	1979	360	1,820
02	Água/Etanol/Benzeno	10(10)	1	25,0	1953	354	1,707
03	Água/Etanol/Benzeno	6(5)	1	35,0	1958	355	2,034
04	Benzeno/Propanol/Água	12(12)	1	30,0	1963	569	2,154
05	Benzeno/Propanol/Água	11(11)	1	45,0	1963	570	2,288
06	Benzeno/Propanol/Água	12(12)	1	60,0	1963	571	2,664
07	Tolueno/Propanol/Água	11(11)	1	25,0	1955	580	2,368
08	Tolueno/Propanol/Água	11(11)	1	25,0	1972	581	2,169
09	Benzeno/2-Butanol/Água	10(10)	2	30,0	1960	129	1,506
10	Benzeno/Propanol/Água	6(6)	1	37,8	1953	568	1,809
11	Tolueno/2-Butanol/Água	5(5)	2	25,0	1968	130	1,570
12	Água/Etanol/Benzeno	5(4)	1	45,0	1958	356	2,421
13	Água/Etanol/Benzeno	5(3)	1	55,0	1958	357	2,125
14	Água/Etanol/Benzeno	5(3)	1	64,0	1958	358	2,886
15	Água/Etanol/Benzeno	8(8)	1	26,0	1961	359	1,373
16	Água/Etanol/O-Xileno	9(9)	1	25,0	1972	378	0,894
17	Água/Etanol/P-Xileno	10(10)	1	25,0	1972	379	1,220

TABELA C.3. Parâmetros de interação CH₂/COO e H₂O/COO.

Nº	Sistema	Nº de ptos	Ti po	T °C	ANO	Pág.	DMQP
01	Acetato de propila/Propanol/Água	8(8)	1	50,0	1963	562	1,884
02	Acetato de propila/Propanol/Água	8(8)	1	65,0	1963	563	2,454
03	Acetato de propila/Propanol/Água	7(7)	1	35,0	1950	560	1,495
04	Acetato de propila/Propanol/Água	6(6)	1	30,0	1959	561	1,608
05	Acetato de propila/Propanol/Água	10(10)	1	20,0	1950	559	1,612
06	Acetato de etila/Etanol/Água	5(5)	1	55,0	1972	338	1,960
07	Acetato de etila/Etanol/Água	5(5)	1	70,0	1972	339	2,868
08	Acetato de etila/Etanol/Água	5(5)	1	40,0	1972	337	1,624
09	Propanoato de etila/Propanol/Água	6(6)	1	30,0	1959	565	1,435
10	Propanoato de propila/Propanol/Água	5(5)	1	20,0	1967	576	1,888
11	Acetato de butila/Propanol/Água	4(4)	1	30,0	1959	574	0,855
12	Butanoato de etila/Propanol/Água	4(4)	1	30,0	1959	575	1,349

TABELA C.4. Parâmetros de interação CH₂/P2, H₂O/P2 e OH/P2.

Nº	Sistema	Nº de ptos	Ti po	T °C	ANO	Pág.	DMQP
01	1-Butanol, 3-metil/2-Propanol/Água	5(5)	1	10,0	1958	592	1,572
02	1-Butanol, 3-metil/2-Propanol/Água	5(5)	1	25,0	1958	593	0,770
03	1-Butanol, 3-metil/2-Propanol/Água	5(5)	1	40,0	1958	594	0,783
04	Água/2-Propanol/Hexano	10(10)	1	25,0	1967	616	2,543
05	Água/2-Propanol/Heptano	8(8)	1	25,0	1967	620	1,740
06	Água/2-Propanol/Octano	8(8)	1	25,0	1967	622	2,484

TABELA C.3. Parâmetros de interação CH₂/COO e H₂O/COO.

Nº	Sistema	Nº de ptos	Ti po	T °C	ANO	Pág.	DMQP
01	Acetato de propila/Propanol/Água	8(8)	1	50,0	1963	562	1,984
02	Acetato de propila/Propanol/Água	8(8)	1	65,0	1963	563	2,454
03	Acetato de propila/Propanol/Água	7(7)	1	35,0	1950	560	1,495
04	Acetato de propila/Propanol/Água	6(6)	1	30,0	1959	561	1,608
05	Acetato de propila/Propanol/Água	10(10)	1	20,0	1950	559	1,612
06	Acetato de etila/Etanol/Água	5(5)	1	55,0	1972	338	1,960
07	Acetato de etila/Etanol/Água	5(5)	1	70,0	1972	339	2,868
08	Acetato de etila/Etanol/Água	5(5)	1	40,0	1972	337	1,624
09	Propanoato de etila/Propanol/Água	6(6)	1	30,0	1959	565	1,435
10	Propanoato de propila/Propanol/Água	5(5)	1	20,0	1967	576	1,888
11	Acetato de butila/Propanol/Água	4(4)	1	30,0	1959	574	0,855
12	Butanoato de etila/Propanol/Água	4(4)	1	30,0	1959	575	1,349

TABELA C.4. Parâmetros de interação CH₂/P2, H₂O/P2 e OH/P2.

Nº	Sistema	Nº de ptos	Ti po	T °C	ANO	Pág.	DMQP
01	1-Butanol,3-metil/2-Propanol/Água	5(5)	1	10,0	1958	592	1,572
02	1-Butanol,3-metil/2-Propanol/Água	5(5)	1	25,0	1958	593	0,770
03	1-Butanol,3metil/2-Propanol/Água	5(5)	1	40,0	1958	594	0,783
04	Água/2-Propanol/Hexano	10(10)	1	25,0	1967	616	2,543
05	Água/2-Propanol/Heptano	8(8)	1	25,0	1967	620	1,740
06	Água/2-Propanol/Octano	8(8)	1	25,0	1967	622	2,484

TABELA C.5. Parâmetros de interação ArCH/P2.

Nº	Sistema	Nº de ptos	Ti T °C po	ANO	Pág.	DMQP
01	Benzeno/2-Propanol/Água	15(15)	1 30,0	1964	596	1,490
02	Benzeno/2-Propanol/Água	14(14)	1 45,0	1964	597	2,036
03	Benzeno/2-Propanol/Água	13(12)	1 60,0	1964	598	2,646
04	Benzeno/2-Propanol/Água	5(5)	1 20,0	1965	599	1,214
05	Benzeno/2-Propanol/Água	5(5)	1 - 60,0	1965	601	2,192
06	Benzeno/2-Propanol/Água	7(7)	1 30,0	1967	602	0,809
07	Benzeno/2-Propanol/Água	6(6)	1 45,0	1967	603	1,555
08	Benzeno/2-Propanol/Água	10(10)	1 60,0	1967	604	1,990
09	Benzeno/2-Propanol/Água	19(19)	1 25,0	1973	605	1,379

TABELA C.6. Parâmetros de interação COO/P2.

Nº	Sistema	Nº deTi- ptos po	T °C	ANO	Pág	DMQP
01	Acetato de etila/2-Propanol/Água	5(5) 1	00,0	1938	588	1,487
02	Acetato de etila/2-Propanol/Água	6(6) 1	20,0	1938	589	0,768
03	Acetato de etila/2-Propanol, 2-me- til/Água	5(5) 1	00,0	1938	55	1,744
04	Acetato de etila/2-Propanol, 2-me- til/Água	6(6) 1	20,0	1938	56	1,271

TABELA C.5. Parâmetros de interação ArCH/P2.

Nº	Sistema	Nº de ptos	Ti po	T °C	ANO	Pág.	DMQP
01	Benzeno/2-Propanol/Água	15(15)	1	30,0	1964	596	1,490
02	Benzeno/2-Propanol/Água	14(14)	1	45,0	1964	597	2,036
03	Benzeno/2-Propanol/Água	13(12)	1	60,0	1964	598	2,646
04	Benzeno/2-Propanol/Água	5(5)	1	20,0	1965	599	1,214
05	Benzeno/2-Propanol/Água	5(5)	1	60,0	1965	601	2,192
06	Benzeno/2-Propanol/Água	7(7)	1	30,0	1967	602	0,809
07	Benzeno/2-Propanol/Água	6(6)	1	45,0	1967	603	1,555
08	Benzeno/2-Propanol/Água	10(10)	1	60,0	1967	604	1,990
09	Benzeno/2-Propanol/Água	19(19)	1	25,0	1973	605	1,379

TABELA C.6. Parâmetros de interação COO/P2.

Nº	Sistema	Nº de ptos	Ti- po	T °C	ANO	Pág	DMQP
01	Acetato de etila/2-Propanol/Água	5(5)	1	00,0	1938	588	1,487
02	Acetato de etila/2-Propanol/Água	6(6)	1	20,0	1938	589	0,768
03	Acetato de etila/2-Propanol, 2-me- til/Água	5(5)	1	00,0	1938	55	1,744
04	Acetato de etila/2-Propanol, 2-me- til/Água	6(6)	1	20,0	1938	56	1,271

TABELA C.7. Parâmetros de interação CH₂/CH₃OH, H₂O/CH₃OH e OH/CH₃OH.

Nº	Sistema	Nº de Ti- ptos po	T °C	ANO	Pág.	DMQP
01	Butanol/Metanol/Água	7(7) 1	25,0	1977	108	2,087
02	Butanol/Metanol/Água	8(8) 1	25,0	1975	105	2,190
03	Pentanol/Metanol/Água	5(5) 1	20,0	1976	117	1,876
04	Hexanol/Metanol/Água	7(7) 1	20,0	1976	134	2,545
05	Heptanol/Metanol/Água	7(7) 1	20,0	1976	138	2,271
06	Octanol/Metanol/Água	8(8) 1	20,0	1976	141	2,703
07	Água/Metanol/Pentano, 2,2,4-trime- til	9(7) 2	18,0	1959	139	2,944
08	Água/Metanol/Pentano, 2,2,4-trime- til	9(7) 2	20,0	1959	140	2,830