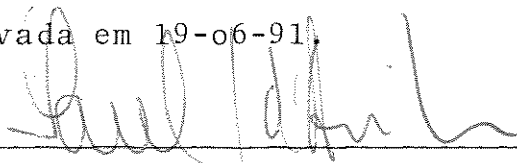


Este exemplar corresponde a versão final da
tese defendida por Maria Helena Caño de An-
drade e aprovada em 19-06-91.



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS TERNÁRIAS:
ALGORITMO DE CÁLCULO E ASPECTOS TERMODINÂMICOS

JUNHO - 1991

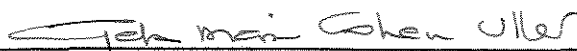
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS TERNÁRIAS:
ALGORITMO DE CÁLCULO E ASPECTOS TERMODINÂMICOS.

AUTOR : MARIA HELENA CAÑO DE ANDRADE

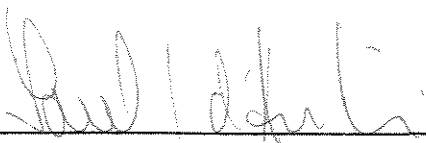
Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química em junho de 1991.



Prof. Dra. Ângela Maria Cohen Uller



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel



Orientador: Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

RECEBIDA
10/10/91

UNICAMP

" ESTE TRABALHO É DEDICADO AO FUTURO "

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila, orientador desta dissertação, pelo incentivo, dedicação e amizade.

À Sônia Maria pela amizade e pela harmonia no trabalho realizado em conjunto.

Ao meu pai, meu irmão e irmãs.

Aos amigos Accácia, Cláudia, Geraldo, Marta , Rogério e Rosana.

À Claudirene, Luís, Maria Eunice e Ofélia pelo companheirismo e apoio.

Aos amigos da Faculdade de Engenharia Química.

A todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

INDICE

RESUMO.	iv
ABSTRACT.	v
NOMENCLATURA.	vi
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	6
II.1 - Algoritmos para o Cálculo de ELLV.	6
II.2 - Modelos para a Representação do ELLV.	17
II.3 - Dados Experimentais de ELL.	22
CAPÍTULO III - TERMODINAMICA DO EQUILÍBRIO	
LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR.	24
III.1 - Condições de Equilíbrio de Fases.	24
III.2 - Modelos Termodinâmicos das Fases Vapor e Líquida.	28
III.2.1 - Fase Vapor.	28
III.2.2 - Fase Líquida.	29
III.3 - Equações para o Cálculo do Equilíbrio	
Líquido-Líquido-Vapor.	32
CAPÍTULO IV - CÁLCULO DE FLASH TRIFÁSICO (ELLV).	34
IV.1 - Tipos de Flash Trifásico e Tratamento Ma-	
temático Convencional.	34
IV.2 - Algoritmo do Flash Líquido-Líquido-Vapor.	38
IV.3 - Determinação de Estimativas Iniciais.	45
IV.4 - Determinação do Número de Fases em Equilíbrio.	51
IV.5 - Critérios de Convergência.	59

IV.6 - Características do Programa FLASHTRI.....	62
IV.7 - Desempenho do Programa FLASHTRI.....	63
IV. 7.1 - Sistema Binário.....	63
IV. 7.2 - Sistema Ternário.....	68
IV. 7.3 - Conclusão.....	70
CAPÍTULO V - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	71
V.1 - Introdução.....	71
V.2 - Métodos de Medidas de Equilíbrio Líquido-Líquido....	73
V.3 - Técnica Experimental.....	74
V.3.1 - Descrição da Aparentagem.....	74
V.3.2 - Procedimento Experimental.....	81
V.3.3 - Desempenho da Célula de ELL.....	83
V.4 - Resultados da Determinação Experimental.....	84
V.5 - Correlação de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido...90	
V.5.1 - Introdução.....	90
V.5.2 -Método Matemático de Correlação do Programa ELL	93
V.5.3 - Resultados do Ajuste de Dados Experimentais...101	
V.5.4 - Trabalhos mais Recentes de Correlação	
de Dados de ELL.....	110
CAPÍTULO VI - CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR..	111
VI.1 - Introdução.....	111
VI.2 - Sistema Água-Benzeno-Etanol.....	113
VI.3 - Sistema Água-Acetato de Butila-Butanol.....	120
VI.4 - Diagrama de Fases de Sistemas Ternários.....	126
VI.5 - Aplicação à Colunas de Destilação.....	129

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	132
BIBLIOGRAFIA.....	135
APÊNDICE A : Equações de Balanço Material e de Equilíbrio para o Cálculo do ELLV.....	145
APÊNDICE B : Distribuição dos Componentes nas Fases Extrato e Refinado.....	149
APÊNDICE C : Condições Necessárias ao Equilíbrio Monofásico e Bifásico.....	152
APÊNDICE D : Diagrama Binário de Fases para Butanol-Água. Pontos Calculados.....	155
APÊNDICE E : Especificações Técnicas dos Equipamentos para a Determinação do ELL.....	156
APÊNDICE F : Propriedades dos Componentes Puros.....	157
APÊNDICE G : Diagrama de Fases para Água-Acetato de Butila- Butanol. Pontos Calculados.....	158

RESUMO

Este trabalho é uma contribuição ao estudo de processos de separação envolvendo fases em equilíbrio líquido-líquido-vapor. Os seguintes aspectos são abordados: (1) desenvolvimento de um algoritmo eficiente de cálculo de flash líquido-líquido-vapor e sua aplicação para gerar diagramas de fases e em cálculos de destilação; (2) avaliação da utilização de parâmetros binários do modelo UNIQUAC obtidos de dados bifásicos em cálculos trifásicos de misturas ternárias; (3) medidas experimentais e correlação de dados de equilíbrio líquido-líquido de misturas ternárias onde pode ocorrer o equilíbrio líquido-líquido-vapor. Os seguintes sistemas foram estudados: (1) água-butanol-acetato de etila (20-40°C); (2) água-butanol-acetato de butila (30-70°C); (3) água-butanol-acetato de amila (20-40°C); (4) água-metanol-metil terbutil éter (MTBE) (10-40°C); (5) água-etanol-MTBE (10-40°C).

ABSTRACT

This work is a contribution to the study of separation processes involving phases in liquid-liquid-vapor equilibrium. The following aspects are discussed : (1) development of an efficient liquid-liquid-vapor flash calculation algorithm and its application to phase diagram generation and distillation calculations; (2) evaluation of utilization of binary parameters appearing in UNIQUAC model calculated from binary data to three phase calculations in ternary mixtures ; (3) experimental measurement and correlation of liquid-liquid equilibrium data of ternary mixtures where the liquid-liquid-vapor equilibrium may occur. The following systems were considered: (1) water-1-butanol-acetic acid ethyl ester (20-40°C) ; (2) water-1-butanol-acetic acid butyl ester (30-70°C) ; (3) water-1-butanol-acetic acid isopentyl ester (20-40°C); (4) water-methanol-tert-butyl methyl ether (MTBE) (10-40°C) ; (5) water-ethanol-MTBE (10-40°C).

NOMENCLATURA

- A - parâmetro de ajuste do modelo UNIQUAC
- a - atividade
- B - segundo coeficiente da equação virial
- C - número de componentes
- fator de correção do modelo Cha-Prausnitz
- CEX - componente principal na fase extrato
- CRAF- componente principal na fase refinado
- CHA - referente a utilização do modelo Cha-Prausnitz
- DM - momento dipolar
- DELL- dados de equilíbrio líquido-líquido calculados com parâmetros extraídos do DECHEMA ou com parâmetros obtidos da regressão de dados de ELL determinados neste trabalho
- DELV- dados de equilíbrio líquido-vapor calculados com parâmetros extraídos do DECHEMA
- ELL - equilíbrio líquido-líquido
- ELLV- equilíbrio líquido-líquido-vapor
- ELV - equilíbrio líquido-vapor
- EXP - referente aos dados experimentais
- F - quantidade ou vazão de alimentação
- f - fugacidade
- FOB - função objetivo
- G - energia livre de Gibbs
- g - energia livre de Gibbs molar
- $\bar{g}$ - energia livre de Gibbs parcial molar

- H - entalpia
- K - constante de equilíbrio de fases
- L - referente a fase líquida
quantidade ou vazão da fase líquida
- LL - líquido-líquido
- LV - líquido-vapor
- LLV - líquido-líquido-vapor
- M - número de parâmetros ajustados do modelo UNIQUAC
- %M - porcentagem molar
- MTBE- metil-terbutil-éter
- Mu - número de variáveis independentes
- Mv - número de variáveis dependentes
- Mx - valor máximo do desvio relativo entre o valor da composição na fase líquida da iteração corrente e o valor da iteração anterior
- My - valor máximo do desvio relativo entre o valor da composição na fase vapor da iteração corrente e o valor da iteração anterior
- MW - peso molecular
- N - número de pontos experimentais
- n - número de moles
- ND - informação não disponível
- NV - número de variáveis
- P - pressão
- P_1, P_2, P_3 - funções utilizadas por Nelson

- PC - pressão crítica
- PE - porcentual do coeficiente de atividade na fase extrato
- PR - porcentual do coeficiente de atividade na fase refinado
- Q - quantidade de calor
- Q_1, Q_2 - funções do tipo Rachford-Rice utilizadas por Nelson
- q, q' - parâmetros de componente puro relativo a área superficial externa da molécula
- R - constante dos gases
- r - parâmetro de componente puro relativo ao tamanho das moléculas
- RD - raio de giração
- SIST- sistemáticas de utilização de parâmetros binários do modelo UNIQUAC na representação simultânea do ELL e do ELV
- SM - referente ao ajuste simultâneo de dados experimentais a várias temperaturas.
- T - temperatura
- TB - temperatura de ebulição
- TC - temperatura crítica
- u - variável independente no cálculo do equilíbrio de fases
- V - referente a fase vapor
quantidade ou vazão da fase vapor
volume
- v - volume molar
variável dependente no cálculo do equilíbrio de fases
- VC - volume crítico

- x - fração molar da fase líquida
fração molar da fase líquida na iteração corrente
 $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3$ - parâmetros ajustáveis do modelo Cha Prausnitz
xx - fração molar da fase líquida na iteração anterior
y - fração molar da fase vapor
fração molar da fase vapor na iteração corrente
yy - fração molar da fase vapor na iteração anterior
Z - fator de compressibilidade
número de coordenação do modelo UNIQUAC
z - fração molar da alimentação
ZRA - parâmetro da equação de Rackett

LETRAS GREGAS

- α - parâmetro do modelo Cha-Prausnitz
fator de separação da fase vapor (V/F)
- β - parâmetro do modelo Cha-Prausnitz
fator de separação da fase líquida ($L^I/(L^I+L^{II})$)
- ε - valor limite de tolerância
- ϕ - coeficiente de fugacidade
- φ - fração de volume do componente i
- γ - coeficiente de atividade
- λ - parâmetro do modelo Cha-Prausnitz
- π - referente a fase
número de fases
- ψ_1, ψ_2 - fatores de separação de fases utilizado por Nelson
- σ^2 - variância estimada
- τ - parâmetro do modelo UNIQUAC
- θ - fração de área do componente i

SUBSCRITOS

- i - referente ao componente i
- mist - mistura
- F - referente a alimentação
- T - referente a quantidade total

SUPERESCRITOS

- c - contribuição combinatorial do modelo UNIQUAC
- CALC - referente ao valor calculado
- E - excesso
- EXP- referente ao valor experimental
- EXT- referente a fase extrato
- GL - referente a quantidade global ou a quantidade existente
em todas as fases
- I - referente a fase líquida I
- II - referente a fase líquida II
- L - referente a fase líquida
- L^I- referente a fase líquida I
- L^{II}- referente a fase líquida II
- R - contribuição residual do modelo UNIQUAC
- RAF - referente a fase refinado
- s - referente ao estado de saturação
- ° - referente a um estado de referência ou estado padrão
- ^ - referente a propriedade de um componente na mistura

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Entre os vários processos de destilação existentes, duas importantes técnicas se destacam pela sua extensiva utilização em instalações industriais : a destilação azeotrópica⁽²⁷⁾ e a destilação extrativa⁽²⁷⁾. Nestes processos um solvente é adicionado à mistura que se deseja separar para alterar a volatilidade relativa dos componentes de forma a viabilizar a separação. O solvente adicionado geralmente é imiscível com um dos componentes da mistura original, o que poderá implicar na formação de duas fases líquidas nos pratos da coluna de separação . Portanto , a simulação efetiva destes processos somente pode ser conseguida através de modelos de destilação envolvendo três fases em equilíbrio.

A modelagem matemática da destilação com três fases não oferece maiores problemas sob o ponto de vista conceitual . A dificuldade reside na disponibilidade de modelos termodinâmicos de equilíbrio que possibilitem rápida e segura convergência do algoritmo de cálculo. Por falta de alternativa, é prática usual ignorar a existência da segunda fase líquida e se calcular o estágio de equilíbrio apenas com uma fase líquida e uma vapor. Em muitos casos, o resultado de cálculos bifásicos não são muito diferentes daqueles resultantes quando se considera a possibilidade do equilíbrio trifásico . Em outros casos porém , os resultados poderão ser marcada-

mente diferentes como mostram as Figuras I.1 a I.3 , extraídas da referência [12] para algumas separações :

1) Separação da mistura acetona-clorofórmio-água (Figura I.1) : neste caso a coluna inteira é trifásica, embora a solução de duas fases geralmente siga o perfil obtido pela solução trifásica.

2) Separação da mistura benzeno-água-etanol (Figura I.2 e I.3): observa-se que grandes diferenças podem resultar quando a separação líquido-líquido é ignorada. Segundo o autor , com o algoritmo que considera apenas o equilíbrio bifásico , somente no estágio do topo não há mais condições de existência de fase vapor, ocorrendo a separação em duas fases líquidas. Quando se considera o equilíbrio trifásico observa-se que os 17 estágios de topo têm duas fases líquidas . Além disso , na Figura I.3 , a temperatura predita para a seção do topo da coluna na solução bifásica é impraticável, pois está abaixo da temperatura do azeótropo de mínimo do sistema.

Em geral, a presença de duas fases líquidas na coluna de destilação causa uma menor eficiência de contato entre as fases e pode afetar a hidrodinâmica da coluna , tendo como consequência problemas de arraste e/ou inundação caso haja grandes diferenças na quantidade de líquido prevista sobre o prato.

Este trabalho constitui uma contribuição ao estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor (ELLV) e é centrado nos seguintes tópicos:

1) desenvolvimento de um algoritmo de flash líquido-líquido-vapor (LLV) adequado a cálculos de processos de separação;

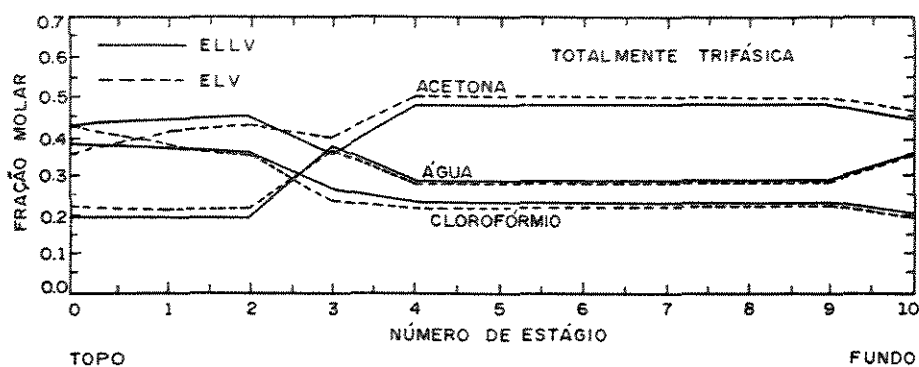


FIG. (I.1) SISTEMA ACETONA (1) - CLOROFÓRMIO (2) - ÁGUA (3). PERFIL DE CONCENTRAÇÃO

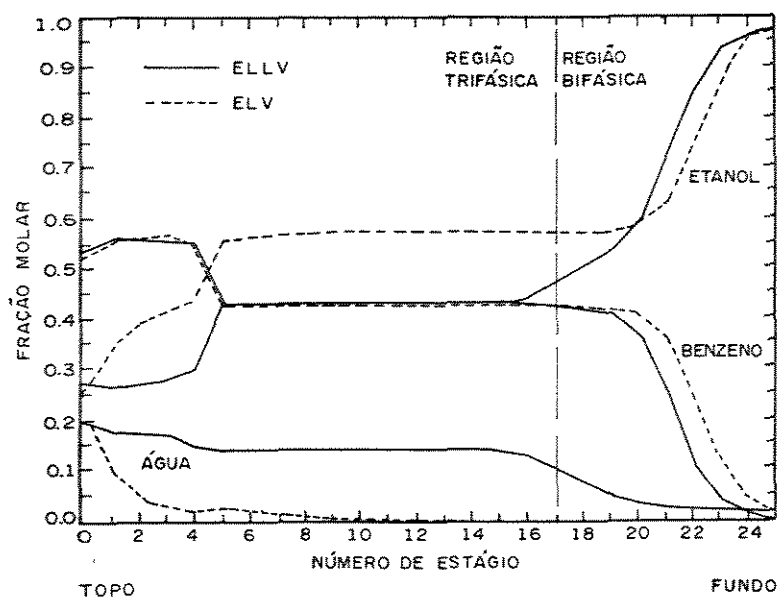


FIG. (I.2) SISTEMA BENZENO (1) - ÁGUA (2) - ETANOL (3). PERFIL DE CONCENTRAÇÃO

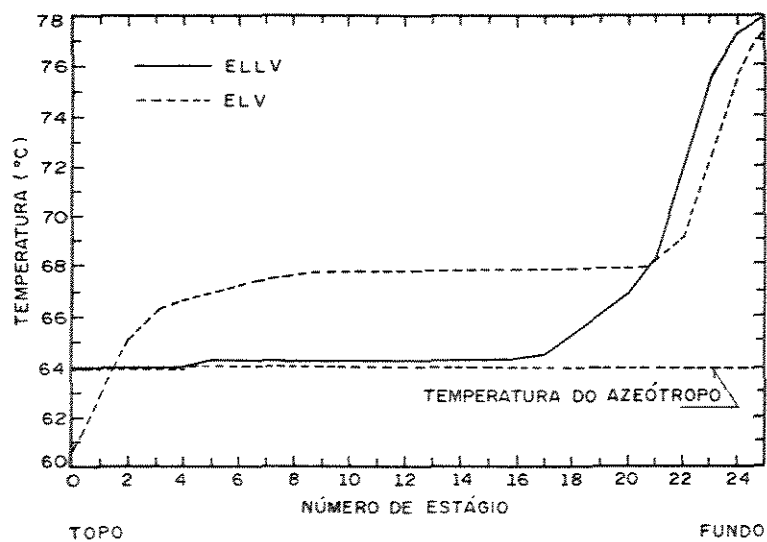


FIG. (I.3) SISTEMA BENZENO (1) - ÁGUA (2) - ETANOL (3). PERFIL DE TEMPERATURA

2) avaliação de sistemáticas de utilização de parâmetros binários do modelo UNIQUAC, obtidos a partir de dados bifásicos, em cálculos de equilíbrio trifásico;

3) obtenção de dados de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) de misturas ternárias de interesse em separações industriais, onde pode ocorrer equilíbrio trifásico.

O Capítulo II apresenta a revisão bibliográfica sobre os temas abordados neste trabalho : o algoritmo de cálculo do ELLV, a representação termodinâmica do ELLV e a revisão sobre os sistemas ternários para os quais foram determinados dados de ELL.

No Capítulo III , os conceitos teóricos da Termodinâmica do Equilíbrio de Fases envolvendo os modelos e as equações básicas utilizadas neste trabalho são descritos.

O Capítulo IV apresenta o algoritmo de cálculo do Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor , ressaltando-se dois problemas primordiais:

1) a obtenção de estimativas iniciais das composições em equilíbrio ;

2) determinação do número de fases em equilíbrio.

No Capítulo V, apresenta-se um equipamento projetado e construído em conjunto com Bueno⁽⁹⁾ de medidas experimentais de ELL usado para obter dados ternários dos sistemas listados a seguir, para os quais há falta de dados de literatura :

1) Água-Butanol-Acetato de Etila

2) Água-Butanol-Acetato de Butila

- 3) Água-Butanol-Acetato de Amila
- 4) Água-Metanol-MTBE (metil-terbutil-éter)
- 5) Água-Etanol-MTBE

Ainda no Capítulo V, trata-se da correlação de dados experimentais de ELL de sistemas binários e ternários.

No Capítulo VI analisam-se sistemáticas de utilização simultânea de dados de ELL e de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) para representar o ELLV.

Finalmente, no Capítulo VII são relacionadas as conclusões do trabalho e apresentam-se sugestões à continuidade do estudo dos tópicos abordados.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRAFICA

II.1 - ALGORITMOS PARA CALCULO DE ELLV

Os algoritmos existentes de cálculo de ELLV podem ser classificados em dois grupos, conforme utilizem ou a condição necessária e suficiente de equilíbrio termodinâmico, representada pelo mínimo da energia livre de Gibbs, ou apenas a condição necessária de igualdade de fugacidades associada às equações de balanço de massa.

No primeiro grupo de algoritmos estão aqueles propostos por Dlugniewski et alii⁽¹⁵⁾, George et alii⁽²¹⁾, Soares e Medina⁽⁵²⁾, Gautam e Seider⁽¹⁹⁾, Michelsen^(30, 31), Ammar e Renon⁽³⁾ e outros.

À primeira vista, pode parecer que as técnicas do primeiro grupo são superiores uma vez que as equações dos algoritmos do segundo grupo não garantem a estabilidade do sistema. Na prática, a energia livre de Gibbs é minimizada por técnicas que envolvem equações mais complexas que as requeridas para a igualdade de fugacidades. A existência do mínimo da energia livre de Gibbs garante que o sistema termodinâmico formado por um número de fases previamente estabelecido é estável. Caso não se encontre o mínimo o sistema é instável e não há informações sobre quantas fases estão

realmente presentes . Assim , é necessário utilizar técnicas para adicionar e remover fases , analisando-se novamente o sistema até que a estabilidade seja encontrada⁽³⁾ . Portanto , estes algoritmos exigem que, primeiramente se determine o número de fases em equilíbrio, para, posteriormente , se encontrar as composições das fases por um processo de minimização . Ainda , as técnicas de minimização da energia livre de Gibbs podem conduzir a solução de um ou mais mínimos locais que , apesar de serem soluções numericamente corretas, não possuem significado físico.

No segundo grupo de algoritmos soluciona-se o sistema formado pelas equações de equilíbrio e de balanço de massa, que são equações bem mais simples do que àquelas do primeiro grupo. Contudo, também se necessita conhecer quais e quantas são as fases em equilíbrio. As abordagens numéricas utilizadas na solução do sistema de equações são convencionais , e podem ser classificadas em dois grupos: a de resolução simultânea de todas as equações envolvidas, denominada resolução por aproximação global , e a de resolução por etapas , denominada de resolução por aproximação reduzida . Na primeira etapa da resolução por aproximação reduzida , a partir de estimativas iniciais de determinadas variáveis , soluciona-se uma parte do sistema de equações . As variáveis obtidas no cálculo da primeira etapa são estimativas iniciais para a resolução das equações restantes.

Cabe ainda lembrar que o sucesso de qualquer algoritmo de cálculo de ELLV depende essencialmente de dois pontos:

1) disponibilidade de uma boa estimativa inicial das composições em equilíbrio , de forma que o algoritmo conduza à convergência para a solução correta . 2) utilização de um modelo termodinâmico das fases em equilíbrio o mais realista possível, que represente simultaneamente o ELL, o ELV e o ELLV. Estes modelos apresentam parâmetros de interação, cujos valores são obtidos por ajuste de dados experimentais de equilíbrio de fases.

Pela maior simplicidade , neste trabalho optou-se por calcular as concentrações das fases em ELLV pela resolução do sistema de equações de balanço de massa e equilíbrio de fases. A presente revisão da literatura restringe-se a esta abordagem somente.

O trabalho de Henley e Rosen⁽²⁵⁾ de 1969 é considerado como sendo a referência básica para o desenvolvimento de algoritmos de cálculo de equilíbrio líquido-líquido-vapor . Os autores desenvolveram um algoritmo de flash trifásico , a partir de uma extensão da metodologia convencional para cálculos de flash bifásico, propondo o seguinte critério:

"Se uma solução matemática pode ser encontrada para o problema trifásico (duas fases líquidas e uma vapor) esta é a solução que é fisicamente correta, ao invés de uma solução do problema de duas fases (uma líquida e uma vapor) "

Dessa forma, o algoritmo proposto realiza inicialmente o cálculo de um flash trifásico. Não existindo solução efetua-se o cálculo de um equilíbrio líquido-líquido , seguido do cálculo de um equilíbrio líquido-vapor , caso não se encontre solução na etapa anterior.

Henley e Rosen resolveram o sistema das equações de equilíbrio e de balanço material pelo método de aproximação reduzida . Na primeira etapa , obtém-se os fatores de separação α e β , a partir das estimativas iniciais das composições das fases. A segunda etapa consiste em recalcular as composições das fases e compará-las com a estimativa anterior, constituindo-se em um método de cálculo iterativo . O método para gerar estimativas iniciais não é descrito pelos autores.

Henley e Rosen apresentaram resultados envolvendo o sistema etanol-benzeno-água , considerando fase vapor ideal e adotando o modelo de três sufixos de Margules para representar a não idealidade da fase líquida . No entanto, não especificaram que tipo de dados experimentais (ELV,ELL,ELLV) geraram os parâmetros de interação contidos no modelo.

Mauri⁽²⁹⁾, em 1980, utilizando as equações propostas por Henley e Rosen⁽²⁵⁾ para o cálculo de flash trifásico , propôs um algoritmo prevendo todas as condições de fases possíveis (ELLV, ELV, ELL, V ,L), explicitando a importância da análise dos fatores de separação das fases α e β na condução do processo iterativo. Com relação ao problema da estimativa inicial, Mauri especificou o componente mais propenso a gerar a imiscibilidade como sendo o componente principal da segunda fase líquida e supôs ser esta fase constituída por aquele componente puro. A solução é considerada atingida quando a função objetivo,definida pela somatória dos resíduos de todas as equações que descrevem o problema for menor que uma tole-

rância previamente estabelecida . O teste do algoritmo proposto foi realizado com os sistemas 1-butanol-água, 3-butanol-água e acrílonitrila-acetonitrila-água, utilizando parâmetros de interação referenciados ao DECHEMA-volume de ELV⁽²²⁾ .

Block e Hegner⁽⁶⁾ em 1976 , desenvolveram um modelo para simulação de colunas de destilação com três fases que utiliza um algoritmo de cálculo trifásico com as seguintes características: a) utilização de um fator de separação obtido a partir do cálculo de ELL para uma composição global da fase líquida estimada ;b) realização de cálculo de ponto de bolha para a determinação da temperatura e composição da fase vapor . A versatilidade do modelo foi demonstrada com exemplos industriais típicos envolvendo os sistemas ternários acetato de butila-butanol-água e propanol-butanol-água. Os autores utilizaram o modelo NRTL para a energia livre de Gibbs excedente apresentando os parâmetros de interação sem , contudo , apresentar referências sobre a origem dos dados que geraram tais parâmetros.

Ross e Seider⁽⁴⁷⁾ em 1980, desenvolveram um algoritmo de coluna de destilação trifásica utilizando o método de resolução simultânea das equações de balanço de massa , energia e equilíbrio, para o cálculo bifásico líquido-vapor (LV), e utilizando o método de Gautam e Seider⁽²⁰⁾ para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido. Se a energia livre de Gibbs é diminuída com a segunda fase líquida, esta é mantida. Os autores exemplificaram a aplicação de seu

algoritmo para dois sistemas. O cálculo do primeiro sistema, propa-
nol-butanol-água, utilizou os mesmos parâmetros de Block e Hegner⁽⁶⁾.
Para o segundo sistema, etanol-água-butanol, os autores citaram re-
ferências de dados experimentais de ELL e ELV usados para obter os
parâmetros do modelo modificado de Van Laar.

Fournier e Boston⁽¹⁷⁾ em 1981, desenvolveram um algo-
ritmo de flash trifásico, que primeiramente realiza o cálculo de um
flash bifásico de LV. Com a composição da fase líquida obtida rea-
liza o cálculo de ELL. Em seguida determina a energia livre de Gibbs
do sistema nas condições de ELV e na condição de existência da se-
gunda fase líquida. Se a energia livre de Gibbs do sistema contendo
a segunda fase líquida for menor que a do sistema em ELV, realiza-
se o cálculo do equilíbrio trifásico, resolvendo-se o sistema for-
mado pelas equações de balanço de massa e de equilíbrio. Em caso
contrário supõe-se o equilíbrio bifásico líquido-vapor.

Fournier e Boston utilizaram três exemplos para
demonstrar a aplicabilidade de seu algoritmo no cálculo de flash
trifásico. No primeiro exemplo, para o sistema clorofórmio-água-
acetona, a fase vapor é considerada ideal e os coeficientes de ati-
vidade da fase líquida são calculados pela equação UNIQUAC com pa-
râmetros retirados de um artigo de Prausnitz⁽⁴⁾. Na referência de
Prausnitz, o ELL é predito a partir de parâmetros de solubilidade
mútua para o par imiscível clorofórmio-água e parâmetros obtidos de
um bom ajuste de dados de ELV para os pares miscíveis, clorofórmio-
acetona e água-acetona. No segundo exemplo, os autores reproduziram

os resultados de Henley e Rosen⁽²⁵⁾. O terceiro exemplo se refere ao cálculo de flash para a mistura quaternária propileno-éter diisopropílico-isopropanol-água, utilizando no modelo da fase vapor a equação de Redlich-Kwong modificada por Chueh e Prausnitz e, no modelo da fase líquida, a equação de quatro sufixos de Margules citando a referência de Hala⁽²³⁾, que contém dados e parâmetros de ELV. Os autores, provavelmente utilizaram apenas parâmetros binários de ELV para representar o ELLV do sistema.

Ferraris e Morbidelli⁽¹⁶⁾, em 1981, apresentaram uma metodologia de cálculo de coluna de destilação trifásica que utiliza as vantagens dos métodos de aproximação global, de aproximação reduzida, e de flash sucessivos. Segundo os autores, o método de cálculo por aproximação global consome menor tempo computacional comparado ao método de aproximação reduzida, sendo porém de difícil convergência. Assim, o segundo método é utilizado quando o primeiro falha. Ainda, devido à estabilidade numérica e segurança em se alcançar a solução apresentado pelo método de cálculo de flash sucessivos, este é utilizado nas primeiras iterações para verificar se o número de fases nos pratos obtido como solução é o correto. O algoritmo foi testado com o sistema propanol-butanol-água, utilizando os parâmetros binários de interação conforme Block e Hegner⁽⁶⁾.

Ohanomah e Thompson^(39,40), em 1984, avaliaram o desempenho de métodos de cálculo de equilíbrio multifásico cujas diferenças se baseavam no arranjo e formulações das equações de balanço de massa e equilíbrio e nas técnicas numéricas de resolução dos sistemas de equações envolvidas. Os algoritmos implementados eram

capazes de calcular o equilíbrio sólido-líquido-líquido-vapor ou qualquer combinação destas fases, desde que uma das fases fosse líquida. Como método de estimativa inicial das composições em equilíbrio, os autores propuseram adotar uma fase líquida base e calcular o equilíbrio bifásico entre esta fase e as demais que se supõe existir. Os autores consideraram que, na média, a formulação das equações baseada em termos de fatores de separação, e resolvidas pela técnica de Newton-Raphson, apresentou bons resultados.

Um algoritmo de cálculo de flash trifásico baseado na resolução simultânea de todas as equações envolvidas por meio do método de Newton-Raphson foi desenvolvido por Wu e Bishnoi⁽⁶³⁾ em 1985. O algoritmo inicialmente realiza um cálculo de ponto de bolha e de ponto de orvalho. Caso se esteja em região de equilíbrio envolvendo fase vapor, realiza-se o cálculo de flash isotérmico bifásico, produzindo composições para a fase vapor e para a fase líquida L^I . Com a fase vapor obtida, realiza-se outro flash isotérmico produzindo-se composições para a fase vapor V e para a fase líquida L^{II} . Posteriormente, verifica-se a estabilidade do ELL pelas fases L^I e L^{II} . Caso o sistema líquido-líquido seja estável, as composições L^I , L^{II} e V são utilizadas como estimativas iniciais para o cálculo de flash trifásico. Os autores avaliaram 14 sistemas, utilizando para o cálculo de fugacidades da fase vapor a equação de virial truncada no segundo termo com coeficientes calculados conforme Hayden O'Connell⁽²⁴⁾. Para o cálculo das atividades da fase líquida foi utilizado o modelo UNIQUAC com os parâmetros extraídos da referência da metodologia de Prausnitz et alii⁽⁴²⁾.

Schuil e Bool⁽⁴⁹⁾ em 1985 propõem uma aproximação ao cálculo do equilíbrio trifásico para ser implementada em algoritmos convencionais de colunas de destilação originalmente bifásicos, utilizando o conceito de coeficiente de distribuição equivalente que introduz as expressões necessárias ao cálculo de ELL após o cálculo do flash bifásico LV. No teste de seu algoritmo Schuil e Bool utilizaram o sistema propanol-butanol-água com parâmetros binários de interação conforme Block e Hegner⁽⁶⁾.

Recentemente, Niederberger⁽³⁷⁾, em 1991, empregou o conceito de coeficiente de distribuição equivalente proposto por Schuil e Bool⁽⁴⁹⁾ associado ao conceito de estabilidade da fase líquida proposto por Gautam e Seider⁽⁴⁹⁾, desenvolveu subrotinas e as utilizou em dois programas computacionais para verificar o equilíbrio trifásico. O primeiro programa calcula o flash isotérmico e adiabático pelo método de Boston e Britt⁽⁷⁾. O segundo programa realiza o cálculo de uma coluna de destilação pelo método de Boston e Sullivan⁽⁸⁾.

Para teste do algoritmo de cálculo de flash trifásico Niederberger utilizou os exemplos de literatura de Henley e Rosen⁽²⁵⁾, Castilho e Grossman⁽¹³⁾, Soares e Medina⁽⁵²⁾ e Wu e Bishnoi⁽⁶³⁾, observando que, no geral os resultados foram coincidentes com os de literatura. Contudo Niederberger faz referência à obtenção de múltiplas soluções ao se utilizar estimativas iniciais diferentes. O autor não menciona o método de estimativa inicial utilizado. Para verificar o cálculo da coluna de destilação trifá-

sica, Niederberger tentou reproduzir o exemplo de Block e Hegner⁽⁶⁾, sem conseguir resultados positivos.

O trabalho de Nelson⁽³⁴⁾ publicado em 1987 se constitui talvez na mais importante contribuição ao cálculo do equilíbrio trifásico desde o trabalho de Henley e Rosen⁽²⁵⁾, há quase vinte anos antes. Seguindo uma direção oposta àquela do critério de Henley e Rosen, Nelson afirmou que na maioria dos casos, somente uma ou duas fases de um sistema potencialmente trifásico está presente. Assim pode-se reduzir significativamente o esforço computacional se o número e a natureza das fases puderem ser determinados seguramente, antes que uma procura por três fases seja iniciada. O autor propôs, então, um método rápido de determinação prévia do número de fases presentes, baseado em uma generalização multifásica dos métodos de ponto de bolha e ponto de orvalho^(8,62). Nelson faz uso da figura de um triângulo para ilustrar as condições de equilíbrio. Cada lado do triângulo representa um tipo de equilíbrio bifásico ($L^I V, L^{II} V, L^I L^{II}$), os vértices representam as fases puras e a existência ou não do equilíbrio trifásico é avaliada no interior do diagrama triangular através da análise do comportamento de funções relacionadas às equações de igualdade de fugacidades para cada tipo de equilíbrio. O autor estabeleceu critérios para a ocorrência de equilíbrio monofásico e bifásico, de fácil aplicação. Quando, sucessivamente os critérios monofásico e bifásico não são verificados, parte-se então para a procura da solução do equilíbrio trifásico.

Nelson verificou que a convergência para uma solução correta depende de uma boa estimativa inicial das composições das fases presentes. Para propósitos de engenharia de processo, sugeriu que uma estimativa inicial adequada pode ser obtida supondo que a segunda fase líquida, se existe, é pura no componente dominante.

O algoritmo apresentado por Nelson está instalado sob a forma de subrotina em um simulador do tipo modular no Departamento de Sistemas e Cálculos de Engenharia de Processos da Shell desde 1973. Segundo o autor o algoritmo descrito foi extensivamente utilizado para o cálculo de vários equipamentos de operações unitárias possíveis de ocorrer o equilíbrio trifásico, tendo se confirmado a segurança e eficiência do mesmo.

Bünz et alii⁽⁴⁰⁾ utilizaram o algoritmo de flash trifásico de Nelson⁽³⁴⁾ em um programa de cálculo do equilíbrio trifásico a alta pressão. Os autores citam dois exemplos: no primeiro, para o sistema hexadecano-água-hidrogênio a temperatura de 200°C e pressão de 200 bar, o equilíbrio termodinâmico é calculado usando a equação de Redlich-Kwong-Hedere; no segundo exemplo o equilíbrio do sistema tolueno-água-hidrogênio a temperatura de 200°C e pressão de 100 bar é calculado utilizando a equação de Peng-Ronbison. Em ambos os exemplos os cálculos foram executados utilizando dados experimentais bifásicos como estimativa inicial para as composições das fases em equilíbrio. No caso do algoritmo partir para o cálculo trifásico, a composição da segunda fase líquida é obtida adotando-se a fração molar de 0.998 para o componente que propicia a formação da segunda fase líquida.

II.2 - MODELOS PARA A REPRESENTAÇÃO DO ELLV

Nos artigos de cálculo de ELLV contendo exemplos de aplicação, que têm sido publicados nos últimos anos, a preocupação maior dos autores se restringe ao método de cálculo e pouco destaca-se o que tem sido dado ao modelo termodinâmico para a energia livre de Gibbs excedente, g^E , que represente as fases líquidas no ELLV. Apesar de citarem o modelo e os parâmetros de interação utilizados, a maioria dos autores não apresentam referências relativas à obtenção dos parâmetros, ficando o leitor sem saber se os parâmetros apresentados foram obtidos de dados de ELLV ou se foram obtidos a partir de informações de dados de ELV e/ou ELL somente. Evidentemente, a utilização de parâmetros obtidos a partir de informações de ELLV é desejável.

Tendo em vista a escassez de dados experimentais trifásicos e sua representação termodinâmica utilizando um modelo para g^E , a maioria dos modelos de representação do ELLV contém parâmetros que são oriundos da correlação de dados de ELL e da correlação de dados de ELV, obtidos separadamente e utilizados em conjunto ou não.

Entre as raras referências sobre dados experimentais de ELLV e sua representação utilizando um modelo para g^E , estão as de autoria de Zandijche et alii⁽⁶⁴⁾ e Newsham e Vahdat^(35,36), que são bastante utilizadas por autores em testes de algoritmos trifásicos.

Zandijcke et alii⁽⁶⁴⁾ em 1974 realizaram medidas experimentais de ELLV para os sistemas ternários metanol-acetato de etila-água e etanol-acetato de etila-água na temperatura de ponto de bolha. Apresentaram, também, os parâmetros do modelo NRTL obtidos pela correlação apenas dos dados experimentais de ELV, que, contudo, representaram bem o ELV e o ELL experimental nas condições de temperatura de bolha.

Newsham e Vahdat^(35,36) em 1977, realizaram a determinação de dados experimentais de ELLV para os sistemas: metanol-água-butanol, etanol-água-butanol e propanol-água-butanol. Com os dados da fase líquida, ajustaram parâmetros de interação binários para três modelos: o modelo baseado na equação de Black⁽⁵⁾, o modelo de três sufixos de Margules⁽⁴³⁾ e o modelo NRTL⁽⁴⁶⁾. Os parâmetros ajustados foram utilizados na predição do ELV da mesma região trifásica, apresentando resultados muito bons quando comparados aos dados experimentais.

Há na literatura duas formas distintas de modelagem termodinâmica do ELLV. Na primeira forma, o modelo de g^E é desenvolvido de modo a conter parâmetros de interação a serem obtidos do ajuste de dados experimentais binários e/ou ternários de ELV e/ou de ELL. Na segunda forma, ao modelo de g^E acrescenta-se um termo empírico para levar em conta apenas o efeito do ELL, sendo o modelo original constituído de maneira análoga à primeira forma.

Como referência da primeira forma, tem-se a metodologia apresentada por Prausnitz et alii⁽⁴²⁾ em 1980, que correlaciona simultaneamente dados binários de ELV, para os pares miscíveis, dados binários de ELL, para os pares imiscíveis, e dados ternários de ELL. A metodologia foi proposta para determinar parâmetros de ELL de sistemas tipo I, que, no entanto, são utilizados em algoritmos de cálculo de equilíbrio trifásico. No ELL de sistemas ternários define-se sistema do tipo I como aquele que contém dois pares binários miscíveis e um par binário imiscível e, define-se sistema do tipo II como aquele que contém um par binário miscível e dois pares binários imiscíveis⁽⁵⁴⁾.

A segunda forma de modelagem do ELLV é constituída pelo modelo de Cha-Prausnitz⁽¹⁴⁾, de 1985, originalmente desenvolvido também, para sistemas ternários do tipo I.

A utilização deste modelo exige dados experimentais de ELV para os dois pares binários miscíveis, dados experimentais de ELL para o par binário imiscível, e no mínimo dois dados experimentais de ELL do sistema ternário.

Embora pela sua estruturação o modelo de Cha-Prausnitz apresente grande potencial para a representação do ELLV de sistemas ternários, a sua utilização e avaliação crítica tem sido limitada. A seguir, apresenta-se com algum detalhe as equações do modelo, que serão também utilizadas neste trabalho.

O modelo de Cha-Prausnitz consiste em representar a função adimensional (g^E/RT) na seguinte forma:

$$\left[\frac{g^E}{R.T} \right] = C \cdot \left[\frac{g^E}{R.T} \right]_{123}^0$$

onde o termo $(g^E/RT)_{123}^0$ é obtido de informações binárias de ELV para os pares miscíveis e de informações binárias de ELL para o par imiscível.

Para o fator de correção C os autores propõem a seguinte expressão empírica:

$$C = \exp \left[\alpha \cdot x_1^{\lambda_1} \cdot x_2^{\lambda_2} \cdot x_3^{\lambda_3} \right]$$

Por conveniência, os parâmetros λ_1 , λ_2 , λ_3 são expressos por :

$$\lambda_1 = \left[\bar{x}_1 / \bar{x}_3 \right] \beta ; \quad \lambda_2 = \left[\bar{x}_2 / \bar{x}_3 \right] \beta ; \quad \lambda_3 = \beta$$

$$\text{sendo : } \bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \bar{x}_3 = 1$$

Os parâmetros do fator de correção C são obtidos do ajuste dos dados ternários de ELL, fixando-se os parâmetros do termo $(g^E/RT)_{123}^0$. Maiores detalhes podem ser encontrados ou no artigo original⁽¹⁴⁾ ou na descrição detalhada na tese de Bueno⁽⁹⁾.

O modelo de Cha-Prausnitz foi testado com sistemas ternários em ELL utilizando os modelos UNIQUAC e NRTL para g^E , obtendo-se bons resultados. Os autores observam que:

1) É importante utilizar dados binários que foram obtidos a temperaturas próximas daquelas do sistema ternário que se quer representar.

2) Os parâmetros binários do modelo $(g^E/RT)_{123}^\circ$ devem, ao menos, fornecer uma aproximação qualitativa grosseira do diagrama de fases experimental de ELL ternário, pois o parâmetro C apenas corrige as distorções verificadas. Ainda assim, o modelo proposto poderá ser insuficiente para representar quantitativamente os dados experimentais.

3) A predição do ELL é bastante sensível aos valores obtidos para g^E , enquanto que para a predição do ELV a precisão nos dados da pressão de vapor dos componentes puros são muito mais importantes. Os valores apresentados pela função de correção C sobre $(g^E/RT)_{123}^\circ$ é geralmente pequeno, não sendo maior do que 10%. Observou-se que a correção tem um grande efeito sobre o ELL e, no entanto, o ELV dos binários miscíveis não é apreciavelmente influenciado por variações no valor de C.

Bueno⁽⁹⁾ em 1990, comparou os modelos NRTL, UNIQUAC, Tsuboka-Katayama-Wilson e Cha-Prausnitz na correlação de dados experimentais de ELL dos sistemas ternários água-hexano-etanol, nas temperaturas de 25,35 e 45°C, e água-ciclohexano-etanol, nas temperaturas de 25,35 e 50°C, verificando que, no geral, todos os modelos geraram curvas binodais que delimitaram com fidelidade a região de heterogeneidade, não observando superioridade de um modelo em relação ao outro.

II.3 - DADOS EXPERIMENTAIS DE ELL

A presente revisão é baseada em duas referências básicas : a) DECHEMA - Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection , consultado até o ano de 1986 ; b) CHEMICAL ABSTRACT , consultado no período de 1987 a 1990. Verificou-se que há pouca ou nenhuma informação sobre dados experimentais de ELL dos sistemas estudados experimentalmente:

1) Sistema Água-Butanol-Acetato de Etila

O DECHEMA contém dados experimentais de ELL às temperaturas de 0°C e 20°C. Beech et alii^(1*) determinaram a curva binodal pelo Método de Titulação⁽⁵⁴⁾ e obtiveram as linhas de amarração pela determinação analítica da concentração do acetato de etila.

2) Sistema Água-Butanol-Acetato de Butila

O DECHEMA apresenta os dados de Bévia et alii^(2*), que foram determinados com a finalidade de obter dados quaternários de ELL do sistema água-ácido acético-butanol-acetato de butila, necessários ao estudo do processo de recuperação de acetato de butila por extração líquido-líquido com reação química produzido por reação de esterificação. Os autores determinaram dados ternários de ELL do sistema água-butanol-acetato de butila a 25°C pelo Método de Análise⁽⁵⁴⁾, sendo as composições determinadas por análise cromatográfica.

No Chemical Abstracts encontrou-se duas referências que não puderam ser obtidas. Na primeira, uma publicação alemã de 1989^(4**), os autores determinaram a curva binodal pelo Método de

Titulação⁽⁵⁴⁾, sendo as linhas de amarração determinadas por análise cromatográfica do solvente. A segunda, uma publicação chinesa de 1988^(3**) apresenta dados de ELL às temperaturas de 20,30 e 40°C.

3) Sistema Água-Butanol-Acetato de Amila

Não há informações sobre a determinação de dados experimentais de ELL para este sistema.

4) Sistema Água-Metanol-MTBE

Encontraram-se publicações chinesas^(1**,2**,4**,5**) contendo dados de equilíbrio de fases, que não puderam ser obtidas. Entre elas a referência [5**] apresenta dados de ELL para este sistema a temperatura de 20°C.

5) Sistema água-etanol-MTBE

Não há informações sobre a publicação de dados ternários de ELL para este sistema.

CAPÍTULO III

TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

III.1 - CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO DE FASES

No estudo do Equilíbrio de Fases, deseja-se relacionar quantitativamente as variáveis intensivas que descrevem o estado de equilíbrio de um sistema fechado, constituído por duas ou mais fases que estão aptas a trocar livremente matéria e energia entre si.

A Figura 1 esquematiza um sistema multicomponente em equilíbrio líquido-líquido-vapor.

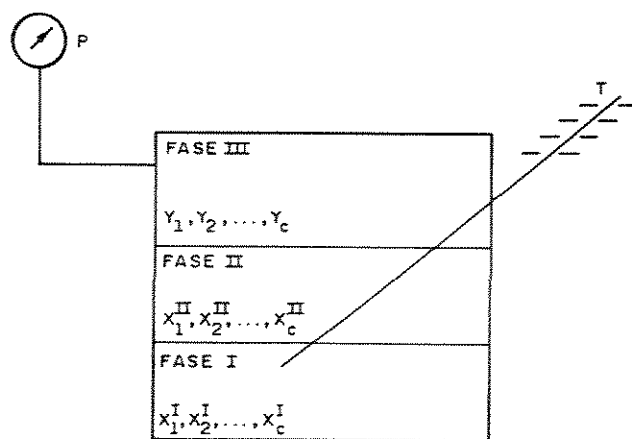


FIG.(III.1) SISTEMA MULTICOMPONENTE E TRIFÁSICO EM EQUILÍBRIO

As condições de equilíbrio de fases são expressas pelas equações de equilíbrio térmico, mecânico e químico dadas a seguir⁽⁴³⁾:

$$\text{EQUILÍBRIO TÉRMICO: } T^1 = T^2 = \dots = T^\pi \quad [\text{III.1}]$$

$$\text{EQUILÍBRIO MECÂNICO: } P^1 = P^2 = \dots = P^\pi \quad [\text{III.2}]$$

$$\text{EQUILÍBRIO QUÍMICO: } \hat{f}_i^1 = \hat{f}_i^2 = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad [\text{III.3}]$$

$$(i = 1, \dots, C)$$

A fugacidade do componente i na fase π , $\hat{f}_i^\pi$, é função da temperatura, pressão e composição da fase e pode ser calculada a partir de informações volumétricas^(43,50).

Outra função termodinâmica útil no estudo do equilíbrio de fases é a atividade do componente i na fase π , a_i^π , definida como uma razão de fugacidades^(43,50):

$$a_i = \hat{f}_i / f_i^\circ \quad [\text{III.4}]$$

Quando a mesma fugacidade padrão, f_i° , é adotada para todos os componentes em todas as fases, têm-se das equações III.3 e III.4 que as atividades de cada componente em todas as fases são iguais, ou seja :

$$a_i^1 = a_i^2 = \dots = a_i^\pi \quad (i=1, \dots, C) \quad [\text{III.5}]$$

A condição de igualdade de fugacidades dada pela equação III.3 pode ser utilizada no cálculo do equilíbrio envolvendo fase vapor e fases líquidas, bem como no equilíbrio envolvendo so-

mente fases líquidas. Contudo, a condição de isoatividade dada pela equação III.5 é usada, preferencialmente, no cálculo do equilíbrio de fases envolvendo somente fases líquidas.

Usualmente a fugacidade do componente i na fase vapor, $\hat{f}_i^V$, é relacionado ao chamado coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor, $\hat{\phi}_i^V$, e, a fugacidade do componente i na fase líquida, $\hat{f}_i^L$, ao coeficiente de atividade do componente i na fase líquida, γ_i , conforme mostrado abaixo^(43,50).

$$\hat{f}_i^V = y_i \cdot P \cdot \hat{\phi}_i^V \quad (i = 1, \dots, C) \quad [\text{III.6}]$$

$$\hat{f}_i^L = a_i \cdot f_i^\circ = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^\circ \quad (i = 1, \dots, C) \quad [\text{III.7}]$$

O coeficiente de fugacidade, $\hat{\phi}_i^V$, é obtido a partir de relações P-V-T- y_i ^(43,50) representativas da fase vapor. O coeficiente de atividade, γ_i , depende da temperatura, pressão e composição das fases e pode ser relacionado à energia livre de Gibbs excedente através da expressão⁽⁴³⁾:

$$\left[\frac{\partial (G^E)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = \bar{g}^E = RT \ln \gamma_i \quad [\text{III.8}]$$

No caso do ELLV, representado na Figura III.1, as equações representativas de equilíbrio entre as fases vapor(V), líquido 1(L^I) e líquido 2(L^{II}), obtidas da combinação das equações III.3, III.6 e III.7, tomam a forma:

$$\text{Equilíbrio } L^I V: \quad \hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^{\circ L^I} \quad (i = 1, \dots, C) \quad [\text{III.9}]$$

$$\text{Equilíbrio } L^{II} V: \quad \hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^{\circ L^{II}} \quad (i = 1, \dots, C) \quad [\text{III.10}]$$

$$\text{Equilíbrio } L^I L^{II}: \quad \left(\gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^{\circ} \right)^{L^I} = \left(\gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^{\circ} \right)^{L^{II}} \quad [\text{III.11}]$$

(i = 1, ..., C)

As equações do equilíbrio trifásico multicomponente acima são restringidas pelas equações de normalização das composições^(42, 43):

$$\sum_{i=1}^C x_i^I = 1 \quad [\text{III.12}]$$

$$\sum_{i=1}^C x_i^{II} = 1 \quad [\text{III.13}]$$

$$\sum_{i=1}^C y_i = 1 \quad [\text{III.14}]$$

III.2 - MODELOS TERMODINAMICOS DAS FASES VAPOR E LIQUIDA

III.2.1 - FASE VAPOR

O coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor, $\hat{\phi}_i^v$, que aparece na equação III.6 é facilmente calculado pela equação III.15, dada a seguir, se se dispõe de uma equação do tipo $P = f(T, V, N_1, N_2, \dots, N_c)$ ⁽⁴³⁾:

$$\ln \hat{\phi}_i^v = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad \text{[III.15]}$$

Muitas relações P-V-T têm sido propostas na literatura ⁽⁵⁰⁾. A maioria delas, no entanto, são ou totalmente ou parcialmente empíricas e são obtidas a partir de considerações com pouco fundamento teórico, impossibilitando o seu uso generalizado.

Para representar dados P-V-T de uma mistura de gases ou vapores a pressões moderadas, é usual adotar-se a equação virial série P truncada no segundo coeficiente ^(43, 50):

$$\frac{P.v}{R.T} = 1 + \frac{B_{mist}(T).P}{R.T} \quad \text{[III.16]}$$

$$B_{mist}(T) = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j B_{ij} \quad \text{[III.17]}$$

Utilizando a equação [III.15], obtém-se com facilidade a expressão :

$$\ln \hat{\phi}_i^v = 2 \left[\sum_{j=1}^c y_j B_{ij} - B_{mist} \right] \frac{P}{RT} \quad [III.18]$$

Os coeficientes viriais necessários para a utilização da equação [III.18] podem ser obtidos por correlações baseadas no princípio dos Estados Correspondentes, tais como as propostas por Pitzer & Curl (43,50), Tsonopoulos (58), Hayden O'Connell (24) e outras. A correlação de Hayden O'Connell, ao contrário das demais pode abordar misturas onde ocorram fortes ligações de hidrogênio, por exemplo, aquelas onde estejam presentes ácidos carboxílicos.

III.2.2 - FASE LÍQUIDA

Considerando como padrão o estado do componente i na condição de líquido puro a pressão zero, a fugacidade da fase líquida pode ser expressa por (42):

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i P_i^s \phi_i^s \exp \left(\frac{v_i^L (P - P_i^s)}{R.T} \right) \quad [III.19]$$

Nesta expressão, considera-se o líquido incompressível, de modo que v_i^L independe de P. O coeficiente de atividade só depende da temperatura e da concentração da mistura líquida, uma vez que a pressão do estado padrão foi fixada.

A expressão para o coeficiente de atividade em função de T e x 's, é geralmente obtida a partir de um modelo para a energia livre de Gibbs excedente, g^E , conforme a equação III.8.

Muitas equações^(1,5,46,54) têm sido propostas para expressar analiticamente a energia livre de Gibbs excedente de misturas. A maioria destas equações são empíricas, tendo, porém, algumas um embasamento teórico considerando uma estrutura reticular relaxada para a fase líquida⁽⁴³⁾. Nestes modelos a energia de interação entre as moléculas é considerada na forma de parâmetros de interação binários, que são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais. Exemplos destes modelos são as equações de Margules⁽⁴³⁾, Wilson^(43,50), NRTL⁽⁴⁶⁾ e UNIQUAC⁽¹⁾.

Neste trabalho, considerou-se apenas o modelo UNIQUAC, que é baseado na Teoria de Dois Fluidos associada ao conceito de composição local^(1,43,50). O modelo admite duas contribuições à energia livre de Gibbs excedente. A primeira contribuição, denominada de combinatorial, leva em conta as diferenças de tamanho e forma da molécula, enquanto que a segunda, chamada de residual, relaciona as interações energéticas das moléculas aos coeficientes de atividade. A expressão em termos de coeficiente de atividade é mostrada nas equações III.20 :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad \text{[III.20]}$$

sendo:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad \text{[III.20a]}$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_i \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_i \tau_{ij}}{\sum_k \theta_i \tau_{kj}} \right] \quad \text{[III.20b]}$$

$$\tau_{ji} = \exp \left[- \frac{A_{ij}}{RT} \right] \quad \text{[III.20c]}$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1 \quad \text{[III.20d]}$$

$$l_i = \frac{Z}{2} \left(r_i - q_i \right) - \left(r_i - 1 \right) \quad \text{[III.20e]}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_i q_i x_i} \quad \text{[III.20f]}$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_i x_i} \quad \text{[III.20g]}$$

$$Z = 10$$

r , q , q' são parâmetros dos componentes relativos ao tamanho e à área superficial externa da molécula, e τ_{ij} e τ_{ji} são parâmetros binários relacionados com as forças de interação entre as moléculas e contém os parâmetros A_{ij} a serem ajustados a partir de dados experimentais.

A equação UNIQUAC representa bem os coeficientes de atividade de sistemas em ELL e ELV para misturas de fluidos polares e apolares , contendo moléculas de tamanhos diferentes e pode ser estendida a sistemas multicomponentes utilizando somente parâmetros binários de interação.

Os parâmetros binários são obtidos ou a partir de dados de ELV ou a partir de dados de ELL , sendo praticamente inexistente informações sobre parâmetros oriundos de dados do sistema trifásico.

III.3 - EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

Para um sistema de C componentes com duas fases líquidas e uma fase vapor em equilíbrio termodinâmico há $3C+2$ variáveis envolvidas (T, P e 3C frações molares) . Pela Regra das Fases⁽⁵⁰⁾ $(C-1)$ variáveis intensivas devem ser fixadas , sendo as $2C+3$ variáveis restantes determinadas por 2C equações de equilíbrio termodinâmico, escolhidas entre as equações III.9 a III.11 , e três equações de restrição dadas pelas equações III.12 a III.14.

Em cálculos de ELLV é conveniente utilizar as chamadas constantes de equilíbrio de fases, K_i , definidas pelas expressões:

$$K_i^L I = \frac{y_i}{x_i^I} \quad [III.21]$$

$$K_i^L II = \frac{y_i}{x_i^{II}} \quad [III.22]$$

No caso de equilíbrio entre apenas uma fase líquida e uma fase vapor as equações [III.21] e [III.22] têm a forma geral :

$$K_i^V = \frac{y_i}{x_i} \quad [III.23]$$

Para o equilíbrio entre duas fases líquidas sem fase vapor presente a constante de equilíbrio é obtida pela razão entre as equações III.21 e III.22, expressa por :

$$K_i^L = \frac{x_i^{II}}{x_i^I} \quad [III.24]$$

CAPÍTULO IV

CÁLCULO DE FLASH TRIFÁSICO (CELLV)

IV.1 - TIPOS DE FLASH TRIFÁSICO E TRATAMENTO MATEMÁTICO CONVENCIONAL

Em várias etapas de processos utilizados em indústrias químicas e petroquímicas é comum encontrar situações em que se tem um fluxo ou quantidades de matéria em condições multifásicas, que, na maioria dos casos, são considerados como se estivessem em equilíbrio termodinâmico.

Quando a situação é tal que há uma fase vapor em equilíbrio com uma ou mais fases líquidas, o fenômeno é denominado "flash". Apesar de incorreto, por falta de melhor denominação sintética, neste trabalho o termo "flash" será usado também para designar o cálculo de um estágio de equilíbrio líquido-líquido, sem fase vapor presente.

A Tabela IV.1 apresenta a classificação dos tipos de flash trifásico proposta por Fournier e Boston⁽¹⁷⁾.

TABELA IV.1 - TIPOS DE FLASH DE ELLV

TIPO DE FLASH	QUANTIDADE ESPECIFICADA	QUANTIDADE CALCULADA
I	Q,P	T,V
II	Q,T	V,P
III	Q,V	T,P
IV	V,T	P,Q
V	V,P	T,Q
VI	T,P	V,Q
OBS: TODOS OS CASOS: z_i, F, H_F ESPECIFICADOS $x_i^I, x_i^{II}, y_i, L^I, L^{II}$ CALCULADOS		

A Figura IV.1 esquematiza o flash LLV multicomponente. Para um sistema contendo C componentes, as variáveis envolvidas são: $z_i, x_i^I, x_i^{II}, y_i, F, L^I, L^{II}, V, T, P, Q$ e H_F , para $i=1, \dots, C$, totalizando $4C+8$ variáveis.

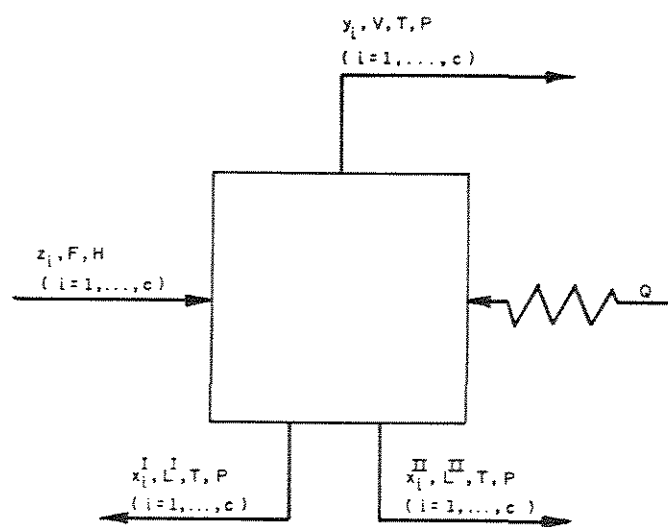


FIG.(IV.1) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE FLASH EM ELLV

Na maioria das situações, a vazão, a composição e as condições de T,P e H_F da alimentação são conhecidas e deseja-se determinar as composições, as condições de T,P e H, e as vazões das fases líquidas e vapor nas correntes efluentes. Portanto, conhecem-se $C+4$ variáveis, sendo as $3C+4$ variáveis restantes determinadas por meio das $3C+4$ equações de equilíbrio e de balanço de massa e energia listadas a seguir :

- 1- Equações de Equilíbrio de Fases ($2C$ equações independentes)

$$y_i = K_i^I x_i^I = K_i^{II} x_i^{II} \quad (i = 1, \dots, C) \quad [IV.1]$$

- 2- Balanço Material por componente (C equações)

$$x_i^I L^I + x_i^{II} L^{II} + y_i V = z_i F \quad (i = 1, \dots, C) \quad [IV.2]$$

- 3- Balanço Material Global (1 equação)

$$L^I + L^{II} + V = F \quad [IV.3]$$

- 4- Balanço de Entalpia (1 equação)

$$H_L^I L^I + H_L^{II} L^{II} + H_V V = F H_F + Q \quad [IV.4]$$

- 5- Composição a cada fase (2 equações independentes)

$$\sum_{i=1}^C x_i^I = \sum_{i=1}^C x_i^{II} = \sum_{i=1}^C y_i = 1 \quad [IV.5]$$

IV.2 - ALGORITMO DO FLASH LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

O algoritmo desenvolvido realiza o cálculo de equilíbrio líquido-líquido-vapor a T e P constantes, não incorporando, por simplicidade, a equação IV.4 referente ao balanço de energia. O algoritmo trata das seguintes combinações de fases: somente líquido, líquido-líquido, líquido-vapor, líquido-líquido-vapor, somente vapor.

Os métodos para solução de flash trifásico baseados na resolução das equações de balanço material e equilíbrio termodinâmico pela técnica de aproximação reduzida, normalmente empregam dois fatores de separação adimensionais, que relacionam as quantidades ou vazões das fases em equilíbrio. Os fatores de separação possuem valores entre os limites 0 e 1 e têm como base a unidade molar. Os três tipos de fatores de separação mais frequentemente utilizados são:

$$1 \rightarrow \left[V/L^I, L^{II}/L^I \right]$$

$$2 \rightarrow \left[L^I/F, L^{II}/F \right]$$

$$3 \rightarrow \left[V/F, L^I/(L^I + L^{II}) \right]$$

A última forma é devida a Henley e Rosen⁽²⁵⁾ e foi a escolhida para ser utilizada neste trabalho por relacionar explicitamente todas as fases envolvidas no equilíbrio líquido-líquido-vapor.

Assim, definem-se os fatores de separação α e β como:

$$\alpha = \frac{V}{F} \quad \text{[IV.6]}$$

$$\beta = \frac{L^I}{L^I + L^{II}} \quad \text{[IV.7]}$$

Os fatores de separação α e β podem ser convenientemente relacionados às composições por meio de funções como as que seguem, na forma proposta por Rachford-Rice⁽⁴⁰⁾:

$$f(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^C \left[y_i - x_i^I \right]$$

$$f(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^C \left[y_i - x_i^{II} \right]$$

$$f(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^C \left[x_i^I - x_i^{II} \right]$$

A forma de Rachford-Rice é normalmente adotada em cálculos flash por apresentar os seguintes aspectos favoráveis:

1- Apresenta uma única solução quando plotada em função dos fatores de separação α e β ⁽³⁴⁾.

2- É de fácil manipulação, tendo sido largamente testada com sucesso por vários autores^(25,34,40).

Assim, definidos os fatores de separação e a forma da função $f(\alpha, \beta)$ que será utilizada para calculá-los, obtém-se, após

algumas manipulações algébricas das equações de balanço material e equilíbrio termodinâmico (equações IV.1 a IV.3 e IV.5 a IV.7) o seguinte conjunto de equações equivalentes que serão utilizadas no algoritmo do flash trifásico.

A- Funções dos Fatores de Separação

$$f_1(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i (1 - K_i^I)}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)K_i^I/K_i^{II} + \alpha K_i^I} \quad [\text{IV.8}]$$

$$f_2(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i (1 - K_i^I/K_i^{II})}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)K_i^I/K_i^{II} + \alpha K_i^I} \quad [\text{IV.9}]$$

B- Relação Termodinâmica de Equilíbrio de Fases

$$K_{i,j} = K_{i,j}(x_j, y_j, T, P) \quad [\text{IV.10}]$$

C- Composições no Equilíbrio de Fases

$$x_i^I = \frac{z_i}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)K_i^I/K_i^{II} + \alpha K_i^I} \quad [\text{IV.11}]$$

$$x_i^{II} = \frac{z_i}{\beta(1-\alpha)K_i^{II}/K_i^I + (1-\alpha)(1-\beta) + \alpha K_i^{II}} \quad [\text{IV.12}]$$

$$y_i^I = \frac{z_i}{\beta(1-\alpha)/K_i^I + (1-\alpha)(1-\beta)/K_i^{II} + \alpha} \quad \text{[IV.13]}$$

O Apêndice A apresenta a dedução das equações acima .

A Figura IV.2 apresenta o fluxograma simplificado de cálculo do flash trifásico que se baseia na resolução das equações IV.8 a IV.13 . As principais etapas do algoritmo proposto são :

1) Determinação de estimativas iniciais das composições das fases em equilíbrio trifásico com as quais serão calculadas as constantes de equilíbrio K_i' e (equação IV.10) .

2) Determinação do número e tipo de fases em equilíbrio, utilizando a metodologia de Nelson⁽³⁴⁾, seguindo as etapas :

- a- Verificação da existência de uma única fase.
- b- Verificação da existência de somente duas fases.
- c- Cálculos para o ELLV.

3) Resolução do sistema formado pelas equações IV.8 e IV.9 pelo método numérico de Newton-Raphson , obtendo-se os fatores de separação α e β .

4) Resolução das equações IV.11 , IV.12 e IV.13 , obtendo-se as composições de equilíbrio.

5) Com as novas composições de equilíbrio , verifica-se através de um teste de convergência se a solução obtida é aceitável. Caso seja, os cálculos terminam e o algoritmo fornece os re-

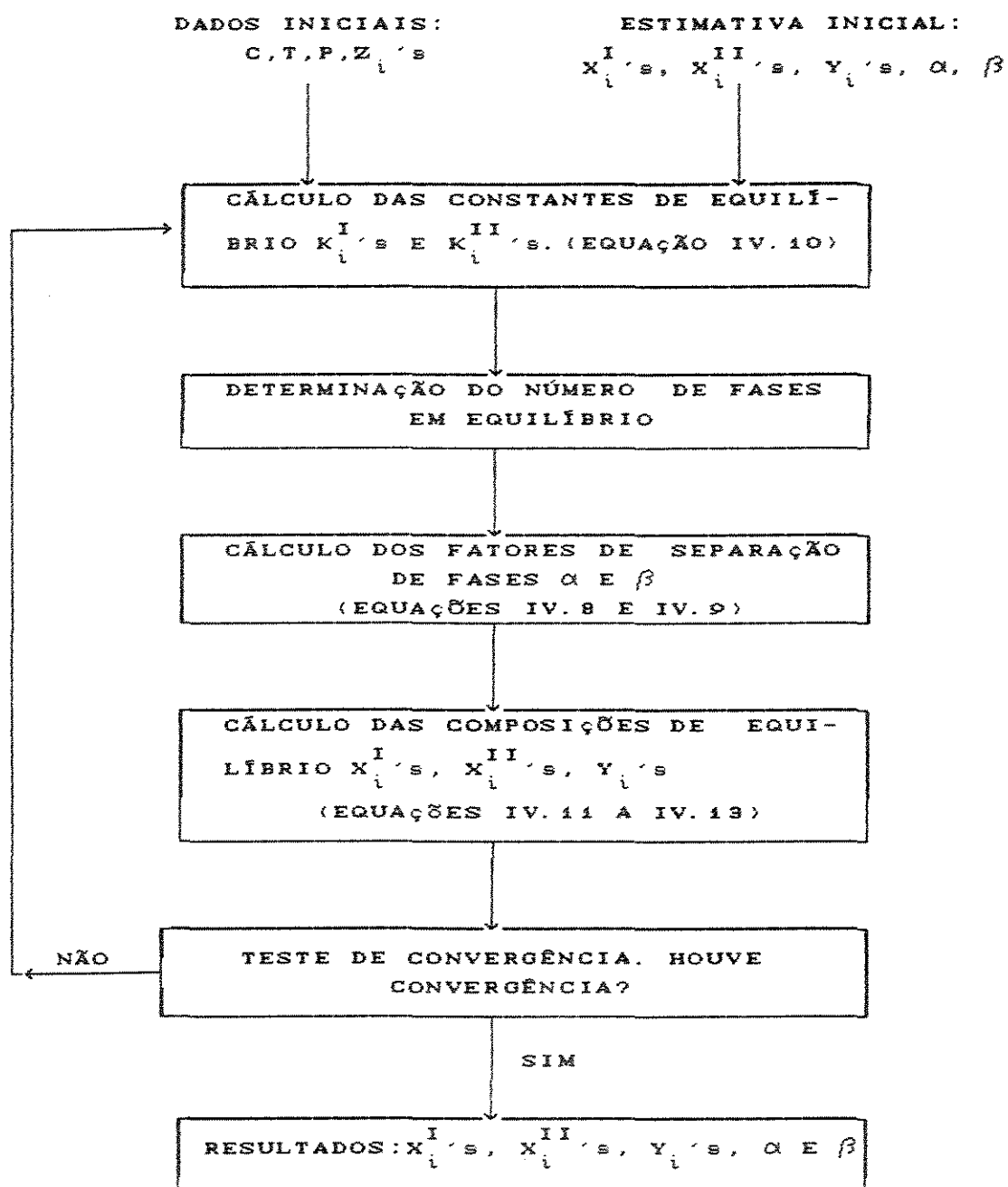


FIGURA IV.2 : FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO PARA O CÁLCULO DE
FLASH TRIFÁSICO

sultados das composições de equilíbrio e dos fatores de separação de fases. Caso contrário, calculam-se novos valores das constantes de equilíbrio, K_i^v , e reiniciam-se os cálculos pelo retorno ao item 2, instituindo-se o procedimento iterativo.

Os cálculos de flash bifásico LV e LL seguem um procedimento iterativo análogo ao utilizado para o flash LLV. As equações do flash bifásico são casos particulares das equações IV.8 a IV.13 e são dadas abaixo para os casos de LV e LL :

A-) Flash Bifásico LV ($L^I=L^{II}=L$)

1-) Função do Fator de Separação

$$f(\alpha) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i (1 - K_i^v)}{1 + \alpha (K_i^v - 1)} \quad \text{[IV.14]}$$

2-) Relação Termodinâmica

$$K_i^v = K_i^v(x_i, y_i, T, P) \quad \text{[IV.15]}$$

3-) Composição no Equilíbrio

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \alpha (K_i^v - 1)} \quad \text{[IV.16]}$$

$$y_i = K_i^v x_i \quad \text{[IV.17]}$$

B-) Flash Bifásico $L^I L^{II}$ ($V=0$)

1-) Função do Fator de Separação

$$f(\beta) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i (1 - K_i^L)}{\beta + (1 - \beta) K_i^L} \quad [\text{IV.18}]$$

2-) Relação Termodinâmica

$$K_i^L = K_i^L (x_i^I, x_i^{II}, T) \quad [\text{IV.19}]$$

3-) Composição no Equilíbrio

$$x_i^I = \frac{z_i}{\beta + (1 - \beta) K_i^L} \quad [\text{IV.20}]$$

$$x_i^{II} = K_i^L x_i^I \quad [\text{IV.21}]$$

IV.3 - DETERMINAÇÃO DE ESTIMATIVAS INICIAIS

O algoritmo de cálculo de ELLV proposto requer a determinação de estimativas iniciais de variáveis independentes, como discriminado a seguir :

1) Composições das fases em equilíbrio, a partir das quais serão calculados os valores das constantes de equilíbrio K_i' s (equação IV.10).

2-) Fatores de separação das fases α e β , que serão utilizados para resolução do sistema formado pelas equações IV.8 e IV.9, através de método de Newton-Raphson.

Propõe-se a seguinte metodologia para a determinação das estimativas iniciais :

1- Realização de um flash bifásico LV a partir da composição global da alimentação gerando valores para a estimativa inicial das composições da fase vapor, y_i' s, e do fator de separação do vapor, α . Equações utilizadas : IV.14 a IV.17.

2- Realização de um flash bifásico LL a partir da composição global da alimentação obtendo-se valores para a estimativa inicial das composições das fases líquidas, x_i^I 's e x_i^{II} 's, e do fator de separação de fases líquidas, β . Equações utilizadas : IV.18 a IV.21.

Os cálculos do flash bifásico LV e do flash bifásico LL , também seguem procedimento iterativo e requerem valores de estimativas iniciais das composições das fases em equilíbrio e dos

fatores de separação . Dessa forma , propõe-se a seguir uma metodologia apropriada à determinação de estimativas iniciais para os cálculo de flash bifásico LV e LL.

Neste trabalho , utilizou-se a denominação de fase extrato para a fase leve no ELL ou para a fase vapor no ELV , e a denominação de fase refinado para se referir à fase pesada no ELL ou à fase líquida no ELV . Ainda , utilizam-se as denominações de componente principal na fase extrato (CEX) e componente principal na fase refinado (CRAF) , cuja identificação será detalhada mais adiante.

Na metodologia proposta, a estimativa inicial dos fatores de separação α ou β no equilíbrio bifásico é adotada como igual a 0.5.

A estimativa inicial das composições das fases no equilíbrio bifásico é determinada de duas maneiras , dependendo do grau de conhecimento sobre a mistura em equilíbrio.

Na primeira maneira , o usuário tem alguma informação sobre as composições de equilíbrio , sendo capaz de gerar estimativas iniciais, através de balanços de massa apropriados.

Na segunda maneira, propõe-se um método de estimativa inicial, cujo fluxograma simplificado é apresentado na Figura IV.3. O método proposto se desenvolve em duas etapas . A primeira etapa envolve a identificação dos componentes principais nas fases extrato e refinado. Se estes são conhecidos pelo usuário , esta informação é fornecida como dado de entrada do programa . Caso contrário,

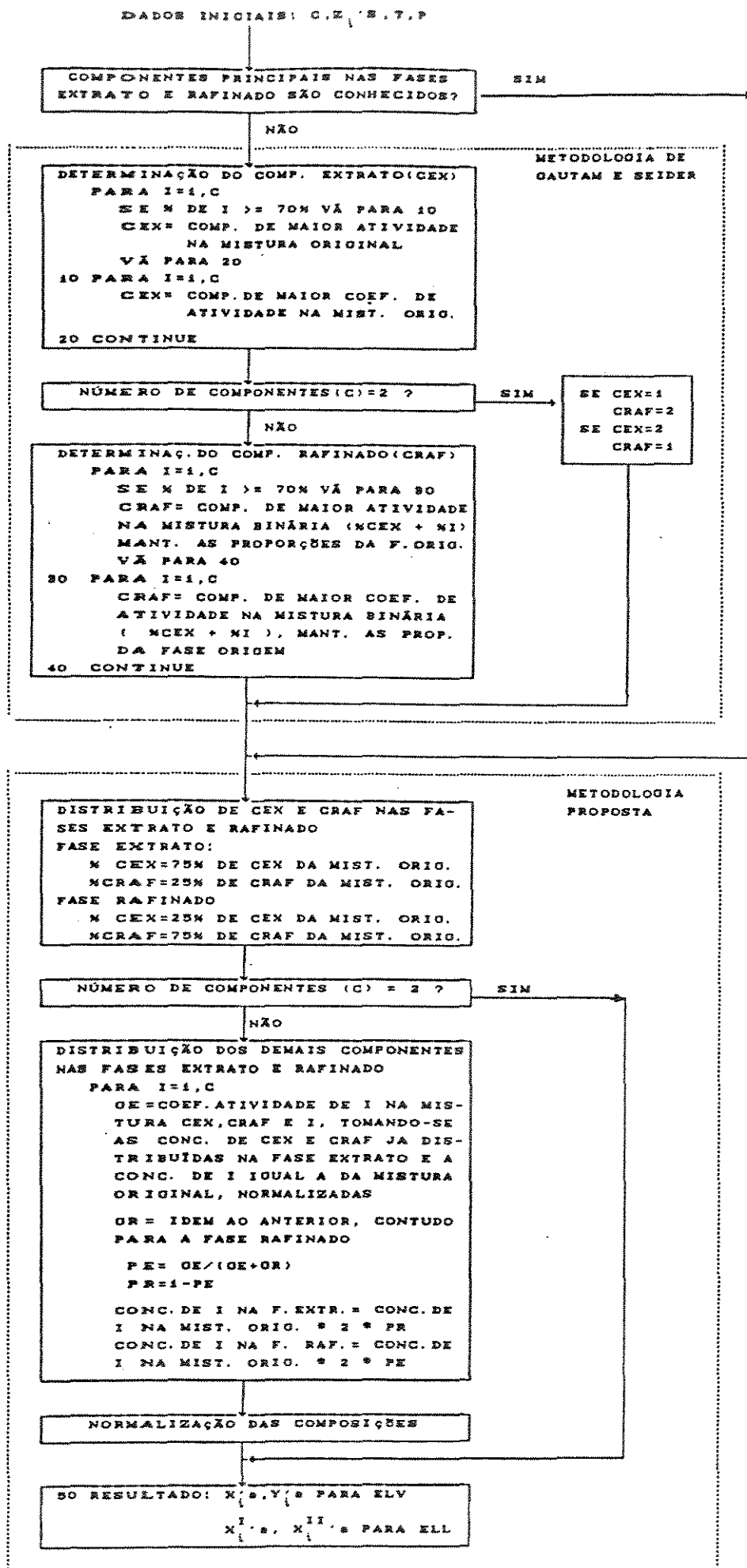


FIGURA IV. 3: ALGORITMO SIMPLIFICADO DO MÉTODO DE ESTIMATIVA

identificam-se os componentes principais na fase extrato e na fase refinado pelo método de Gautam e Seider⁽²⁰⁾. A segunda etapa consiste em distribuir os componentes nas fases extrato e refinado. A seguir, é dada uma descrição mais detalhada de cada uma das etapas.

1^a Etapa : Identificação dos componentes CEX e CRAF

a) Identificar como CEX o componente i (para $i=1, \dots, C$) que possui a maior atividade na fase alimentação, cuja concentração é conhecida.

b) Formar misturas binárias constituídas por CEX e por um componente j (para $j=1, \dots, C$ com $j \neq \text{CEX}$), tomando a concentração de j igual àquela da fase alimentação. As concentrações de CEX e j são a seguir normalizadas. Identificar o componente j que possui a maior atividade nos pares binários possíveis. Este componente será o componente principal da fase refinado, CRAF.

Se a fase de alimentação ou a fase binária caracterizadas acima for constituída por um componente contendo concentrações superiores a 70% molar, utiliza-se o coeficiente de atividade ao invés da atividade na identificação dos componentes principais extrato e refinado. Isto impede que a tendência de cada componente estar em determinada fase seja mascarada pela maior concentração do outro componente⁽²⁰⁾.

2^o Etapa : Distribuição dos componentes nas fases

a) Partindo das concentrações na fase alimentação , a fase extrato será constituída por 75% da concentração original de CEX e 25% da concentração original de CRAF. Similarmente a fase refinado será constituída por 25% da concentração original de CEX e 75% da concentração original de CRAF.

b) Para ambas as fases extrato e refinado, forma-se o par ternário constituído por CEX , CRAF e por um componente i , C_i (para $i=1, \dots, C$ com $i \neq \text{CEX}$ e $i \neq \text{CRAF}$). As concentrações de CEX e CRAF nas duas fases são às determinadas no item a e a concentração do componente i é a mesma da fase alimentação. Realiza-se uma normalização das composições e calcula-se os valores de γ_i^{EXT} e γ_i^{RAF} , conforme definido no apêndice B para fases em ELL e ELV . A partir destes valores calculam-se as grandezas PE e PR definidas por :

$$PE_i = \frac{\gamma_i^{\text{EXT}}}{\gamma_i^{\text{EXT}} + \gamma_i^{\text{RAF}}} \quad [\text{IV.22}]$$

$$PR_i = \frac{\gamma_i^{\text{RAF}}}{\gamma_i^{\text{EXT}} + \gamma_i^{\text{RAF}}} \quad [\text{IV.23}]$$

Conforme mostrado no Apêndice B , para fases equimolares vale as relações abaixo :

$$C_i^{EXT} = 2. PR. z_i \quad [IV.24]$$

$$C_i^{RAF} = 2. PE. z_i \quad [IV.25]$$

As concentrações CEX, CRAF e C_i ,devidamente normalizadas,são estimativas iniciais de composição ao equilíbrio bifásico.

IV. 4 - DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE FASES EM EQUILÍBRIO

A determinação do número de fases em equilíbrio pode ser realizada, estendendo-se o método do ponto de bolha e de orvalho para o caso do equilíbrio trifásico⁽¹⁶⁾. O fluxograma simplificado do método é apresentado na Figura IV.4.

A Tabela IV.2 apresenta a expressão das funções $f_1(\alpha, \beta)$ e $f_2(\alpha, \beta)$ (equações IV.8 e IV.9) nas regiões de ponto de orvalho ($\alpha=1$ e $\beta=0$), de ponto de bolha para o equilíbrio $L^I V$ ($\alpha=0$ e $\beta=1$) e de ponto de bolha para o equilíbrio $L^{II} V$ ($\alpha=0$ e $\beta=0$).

TABELA IV.2: PONTO DE BOLHA E DE ORVALHO NO EQUILÍBRIO ENTRE FASES

TIPO DE EQUILÍBRIO	$EL^I V$	$EL^I L^{II}$	$EL^{II} V$
$\alpha \quad \beta$	$f_1(\alpha, \beta)$	$f_2(\alpha, \beta)$	$f_3(\alpha, \beta) = f_1(\alpha, \beta) - f_2(\alpha, \beta)$
0 0	$\sum_{i=1}^C z_i K_i^{II} / K_i^I - \sum_{i=1}^C z_i K_i^{II}$	$\sum_{i=1}^C z_i K_i^{II} / k_i^I - 1$	$1 - \sum_{i=1}^C z_i K_i^{II}$
1 0	$\sum_{i=1}^C z_i / K_i^I - 1$	$\sum_{i=1}^C z_i / K_i^I - \sum_{i=1}^C z_i / K_i^{II}$	$\sum_{i=1}^C z_i / K_i^{II} - 1$
0 1	$1 - \sum_{i=1}^C z_i K_i^I$	$1 - \sum_{i=1}^C z_i K_i^I / k_i^{II}$	$\sum_{i=1}^C z_i K_i^I / k_i^{II} - \sum_{i=1}^C z_i K_i^I$

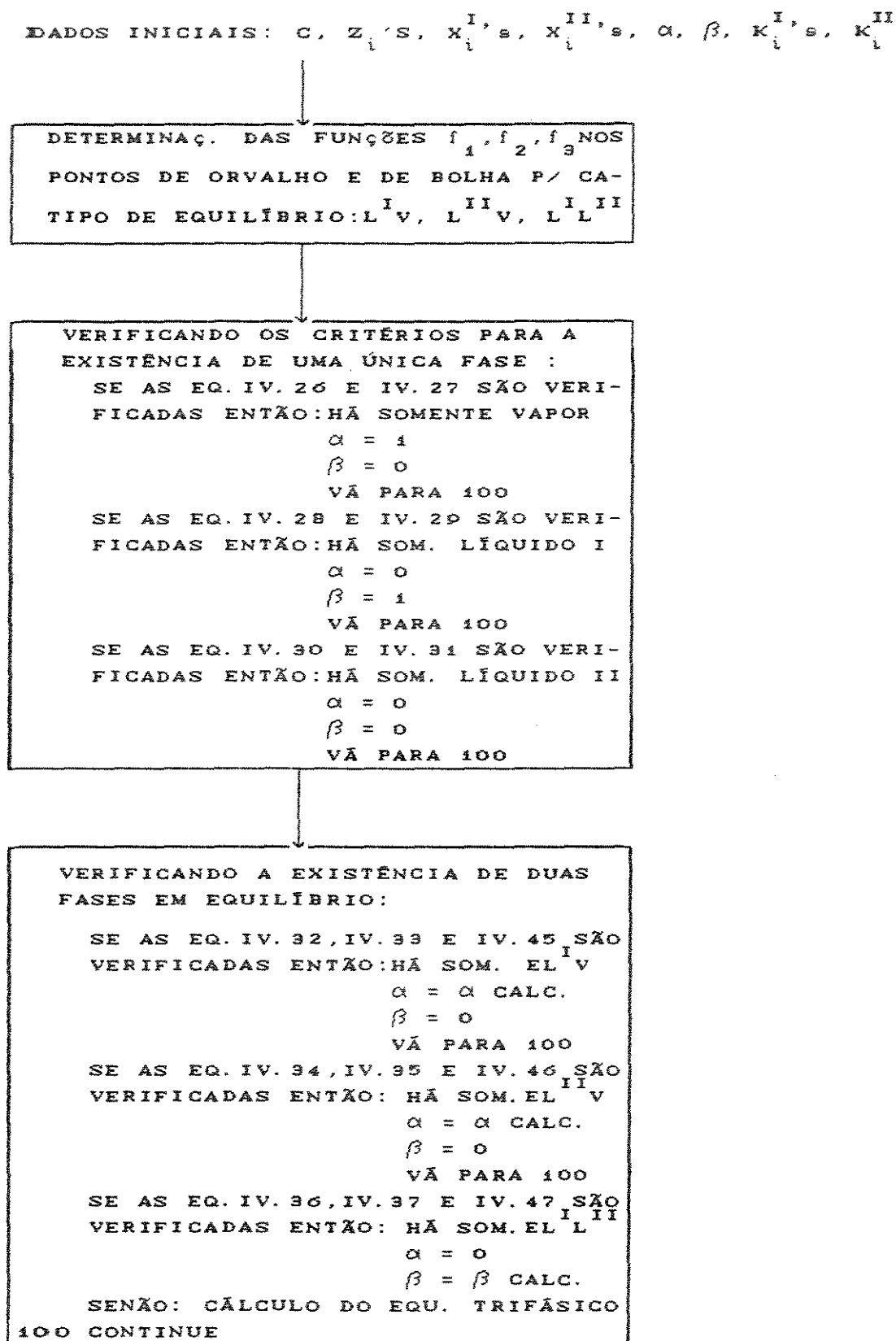


FIGURA IV.4 : FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO MÉTODO DE DETER-
MINAÇÃO DO NÚMERO DE FASES EM EQUILÍBRIO

A análise dos valores das funções f_1, f_2 e f_3 em condições próximas ao equilíbrio e de equilíbrio, tais como às de equilíbrio $L^I V$ ($0 \leq \alpha \leq 1$ e $0 \leq \beta \leq 1$), às de equilíbrio $L^{II} V$ ($0 \leq \alpha \leq 1$ e $\beta = 0$) e às de equilíbrio $L^I L^{II}$ ($\alpha = 0$ e $0 \leq \beta \leq 1$), fornecem as condições necessárias para que ocorra os diversos tipos de equilíbrio monofásico e bifásico. O Apêndice C apresenta a análise das funções f_1, f_2 e f_3 na região próxima ao ponto de orvalho ($\alpha = 1$ e $\beta = 0$). As condições necessárias ao equilíbrio monofásico e bifásico são:

1 - Somente Fase Vapor (V)

$$\sum_{i=1}^c z_i / K_i^I - 1 < 0 \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^c z_i / K_i^{II} - 1 < 0 \quad [\text{IV.26}], [\text{IV.27}]$$

2 - Somente Fase Líquida 1 (L^I)

$$\sum_{i=1}^c z_i K_i^I - 1 < 0 \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^c z_i (K_i^I / K_i^{II}) - 1 < 0 \quad [\text{IV.28}], [\text{IV.29}]$$

3 - Somente Fase Líquida 2 (L^{II})

$$\sum_{i=1}^c z_i K_i^{II} - 1 < 0 \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^c z_i (K_i^{II} / K_i^I) - 1 < 0 \quad [\text{IV.30}], [\text{IV.31}]$$

4 - Equilíbrio Líquido 1 - Vapor ($EL^I V$)

$$\sum_{i=1}^c z_i / K_i^I - 1 > 0 \quad \text{e} \quad 1 - \sum_{i=1}^c z_i K_i^I < 0 \quad [\text{IV.32}], [\text{IV.33}]$$

5- Equilíbrio Líquido 2 - Vapor (EL^{II}V)

$$1 - \sum_{i=1}^c z_i K_i^{II} < 0 \text{ e } \sum_{i=1}^c z_i / K_i^{II} > 0 \quad \text{[IV.34], [IV.35]}$$

6- Equilíbrio Líquido 1 - Líquido 2 (EL^IL^{II})

$$\sum_{i=1}^c z_i (K_i^{II} / K_i^I) - 1 > 0 \text{ e } 1 - \sum_{i=1}^c z_i (K_i^I / K_i^{II}) < 0 \quad \text{[IV.36], [IV.37]}$$

Uma vez que as condições para um tipo de equilíbrio monofásico, se satisfeitas, eliminam a possibilidade de qualquer outro tipo de equilíbrio, obtém-se que as condições acima para equilíbrio monofásico são condições necessárias e suficientes. Contudo, as condições para o equilíbrio bifásico são necessárias, mas não garantem a unicidade do mesmo. Em outras palavras duas das condições referentes aos itens 4, 5 e 6 podem ser satisfeitas simultaneamente, sem contudo identificar inequivocamente qual o tipo das duas fases presentes.

A solução do impasse acima foi dada por Nelson⁽³⁴⁾ ao utilizar o diagrama triangular, apresentado na Figura IV.5, para representar a extensão do método do ponto de bolha e ponto de orvalho. Neste diagrama, os vértices representam as fases homogêneas (V ou L^I ou L^{II}), os lados o equilíbrio bifásico (L^IV, L^{II}V, L^IL^{II}) e o interior o equilíbrio trifásico (L^IL^{II}V).

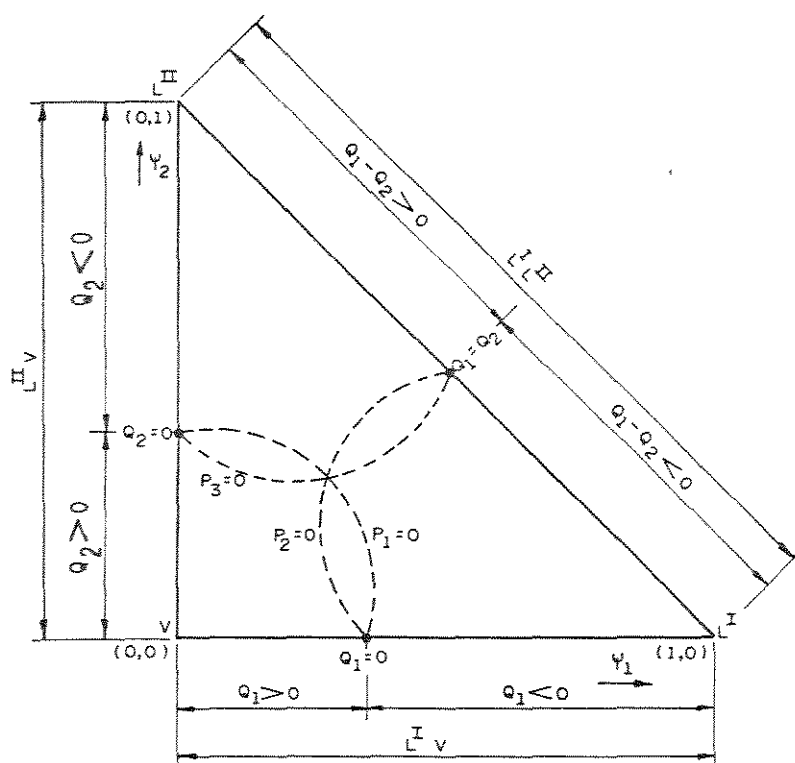


FIG. (IV.5) DIAGRAMA TRIANGULAR DE NELSON. LOCALIZAÇÃO DOS ZEROS NAS FUNÇÕES P_1 , P_2 E P_3 PARA O EQUILÍBRIO TRIFÁSICO

Na construção do diagrama, Nelson utilizou funções do tipo Rachford-Rice, $Q_1(\psi_1, \psi_2)$ e $Q_2(\psi_1, \psi_2)$, representando as laterais do diagrama e utilizando-as para análise do equilíbrio monofásico e bifásico semelhante à realizada neste trabalho com as funções f_1 e f_2 anteriormente descrita. As funções Q_1 e Q_2 utilizadas são expressas por :

$$Q_1(\psi_1, \psi_2) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i K_i^{II} (1 - K_i^I)}{K_i^I K_i^{II} + \psi_1 K_i^{II} (1 - K_i^I) + \psi_2 K_i^I (1 - K_i^{II})} \quad [\text{IV. 38}]$$

$$Q_2(\psi_1, \psi_2) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i K_i^I (1 - K_i^{II})}{K_i^I K_i^{II} + \psi_1 K_i^{II} (1 - K_i^I) + \psi_2 K_i^I (1 - K_i^{II})} \quad [\text{IV. 39}]$$

ψ_1 e ψ_2 são os fatores de separação de Nelson, definidos por :

$$\psi_1 = \frac{L^I}{F} \quad [\text{IV. 40}]$$

$$\psi_2 = \frac{L^{II}}{F} \quad [\text{IV. 41}]$$

Para análise do interior do diagrama Nelson fez uso de outras funções, P_1, P_2 e P_3 , definidas por⁽³⁴⁾:

$$P_1(\psi_1, \psi_2) = -\psi_1 Q_1(\psi_1, \psi_2) - \psi_2 Q_2(\psi_1, \psi_2) \quad [\text{IV. 42}]$$

$$P_2(\psi_1, \psi_2) = (1-\psi_1) Q_1(\psi_1, \psi_2) - \psi_2 Q_2(\psi_1, \psi_2) \quad [\text{IV. 43}]$$

$$P_3(\psi_1, \psi_2) = -\psi_1 Q_1(\psi_1, \psi_2) + (1-\psi_2) Q_2(\psi_1, \psi_2) \quad [\text{IV. 44}]$$

Nelson analisou o comportamento das funções, P_1, P_2 e P_3 , no interior do diagrama triangular verificando que a função P_1 liga as duas laterais do triângulo que contém informações sobre a fase vapor, portanto L^{IV} e L^{IIIV} , analogamente P_2 está relacionada a L^{IV} e L^{ILII} e P_3 a L^{IIIV} e L^{ILII} . Ainda, verificou que o cruzamento ou não entre as funções P_1, P_2 e P_3 no interior do diagrama se relaciona com a existência de equilíbrio entre as fases. Nelson demonstrou que se P_1 e P_2 se cruzam sobre o eixo ψ_1 e o cruzamento das três funções (P_1, P_2 e P_3) ocorre fora do diagrama triangular, não há tendência para a formação da fase líquida II e a situação é de EL^{IV} . Analogamente, se P_1 e P_3 se cruzam sobre o eixo ψ_2 e o cruzamento das três funções ocorre fora do diagrama triangular, não há tendência para a formação da fase líquida I e a situação é de EL^{IIIV} . Finalmente, o EL^{ILII} ocorre com P_2 e P_3 se cruzando sobre o terceiro lado do triângulo e com o cruzamento das três funções ocorrendo fora do diagrama triangular. No entanto, se as três funções se cruzam no interior do diagrama triangular a situação é de E^{ILIIIV} .

Nelson deduz, então, os seguintes critérios para estabelecer a unicidade dos equilíbrios bifásicos:

1- Equilíbrio Líquido 1 - Vapor (EL^{IV})

$$Q_2(\psi_1, 0) < 0 \text{ na raiz de } Q_1(\psi_1, 0) = 0 \quad [IV.45]$$

2- Equilíbrio Líquido 2 - Vapor (EL^{IIIV})

$$Q_1(0, \psi_2) < 0 \text{ na raiz de } Q_2(0, \psi_2) = 0 \quad [IV.46]$$

3- Equilíbrio Líquido 1 - Líquido 2 (EL^{ILII})

$$Q_1(\psi_1, 1-\psi_1) > 0 \text{ ou } Q_2(\psi_1, 1-\psi_1) > 0, \quad [IV.47]$$

$$\text{na raiz de } Q_1(\psi_1, 1-\psi_1) - Q_2(\psi_1, 1-\psi_1) = 0$$

Os detalhes e deduções do método de Nelson são encontrados na referência original⁽³⁴⁾.

Tentou-se, sem sucesso, adaptar a metodologia de Nelson utilizando os fatores de separação α e β e as funções dadas pelas equações IV.8 e IV.9 deste trabalho. Optou-se, então, por utilizar os critérios estabelecidos com as funções de Nelson para verificar a unicidade do equilíbrio bifásico.

Assim, no algoritmo proposto neste trabalho a determinação do número de fases foi realizada satisfazendo os critérios necessários ao equilíbrio monofásico e bifásico (equações IV.26 a

V.37), e, utilizando os critérios de unicidade proposto por Nelson (equações IV.45 a IV.47), para definir a existência de duas fases. Caso as condições monofásica e bifásica não sejam satisfeitas, tem-se o caso do equilíbrio trifásico.

IV.5 - CRITÉRIOS DE CONVERGÊNCIA

Os critérios de convergência ou critérios para a parada do processo iterativo do algoritmo de flash trifásico desenvolvido possuem as seguintes características :

a) Avaliação das composições das fases em equilíbrio entre duas iterações sucessivas:

$$Mx^I = \max |(x_i^I - xx_i^I)/x_i^I| \leq \epsilon \quad [IV.48]$$

$$Mx^{II} = \max |(x_i^{II} - xx_i^{II})/x_i^{II}| \leq \epsilon \quad [IV.49]$$

$$My = \max |(y_i - yy_i)/y_i| \leq \epsilon \quad [IV.50]$$

A ordem de grandeza esperada para todos os ϵ é de 10^{-4} .

b) Avaliação de uma função objetivo (FOB) constituída pela somatória dos resíduos de todas as equações envolvidas no cálculo de flash trifásico, conforme sugerido por Mauri⁽²⁹⁾:

1-) Balanço global do componente:

$$G_1 = \left\{ \sum_{i=1}^c \left[z_i - \beta(1-\alpha)x_i^I + (1-\alpha)(1-\beta)x_i^{II} + \alpha y_i \right]^2 \right\}^{1/2} \quad [\text{IV.51}]$$

Ordem de grandeza esperada de $G_1 \cong 10^{-4}$

2-) Balanço do componente da fase vapor no EL^IV:

$$G_2 = \left\{ \sum_{i=1}^c (y_i - K_i^I x_i^I)^2 \right\}^{1/2} \quad [\text{IV.52}]$$

Ordem de grandeza esperada de $G_2 \cong 10^{-4}$

3-) Balanço do componente da fase vapor no EL^{II}V:

$$G_3 = \left\{ \sum_{i=1}^c (y_i - K_i^{II} x_i^{II})^2 \right\}^{1/2} \quad [\text{IV.53}]$$

Ordem de grandeza esperada de $G_3 \cong 10^{-4}$

4-) Balanço da somatória das frações molares no EL^IV:

$$G_4 = \left| \sum_{i=1}^c (y_i - x_i^I) \right| \quad [\text{IV.54}]$$

Ordem de grandeza esperada de $G_4 \cong 10^{-8}$

5-) Balanço da somatória das frações molares no EL^{II}V:

$$G_5 = \left| \sum_{i=1}^C (y_i - x_i^{II}) \right| \quad \text{[IV.55]}$$

Ordem de grandeza esperada de $G_5 \cong 10^{-8}$

6-) Balanço por componente no equilíbrio L^IL^{II} ou L^IL^{II}V

$$G_6 = \left\{ \sum_{i=1}^C \left[(x_i^I/x_i^{II}) - (K_i^{II}/K_i^I) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad \text{[IV.56]}$$

Ordem de grandeza esperada de $G_6 \cong 10^{-4}$

$$FOB = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 + G_6 \quad \text{[IV.57]}$$

Ordem de grandeza esperada de $FOB \cong 10^{-4}$

Uma vez que o método de cálculo de flash trifásico é solucionado por etapas, utiliza-se o critério descrito no item a para verificar a aproximação dos valores das composições de equilíbrio entre duas iterações sucessivas e, utiliza-se o critério descrito no item b para verificar a convergência dos cálculos no algoritmo global. A parada do procedimento iterativo é efetuada quando satisfeitos ambos os critérios descritos nos itens a e b.

O critério descrito se mostrou eficiente na maioria dos resultados. Contudo, observou-se que nos casos em que os cálculos de equilíbrio conduziam a solução bifásica de ELV, isto é $x_i^I \cong x_i^{II}$,

com um dos componentes da fase líquida contendo concentração de equilíbrio tendendo a zero o termo referente a G_6 na função objetivo resultava em valor da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} , observando-se que se prosseguíssemos com o processo iterativo o programa divergia, após dar como solução durante algumas iterações resultados bastante próximos para os vetores K^I 's e K^{II} 's. Com a finalidade de evitar este inconveniente criou-se um critério de parada paralelo, relaxando os critérios anteriormente estabelecidos e acrescentando outro item:

- 1) Mx^I, Mxx^{II} e $My \leq 10^{-3}$
- 2) $10^{-2} < FOB \leq 10^{-3}$
- 3) $|K_l^I - K_l^{II}| \leq 10^{-8}$

Assim, como critério final de parada ou se verificam as condições descritas nos itens a e b simultaneamente, ou se verificam as condições descritos nos itens 1,2,3 acima.

IV.6 - CARACTERÍSTICAS DO PROGRAMA FLASHTRI

A Figura IV.6 apresenta o fluxograma simplificado do programa FLASHTRI que calcula o flash LLV.

O programa foi escrito em linguagem FORTRAN e está apto para rodar em computadores de porte maior ou equivalente ao micro-computador PC-XT com processador aritmético. O tempo de com-

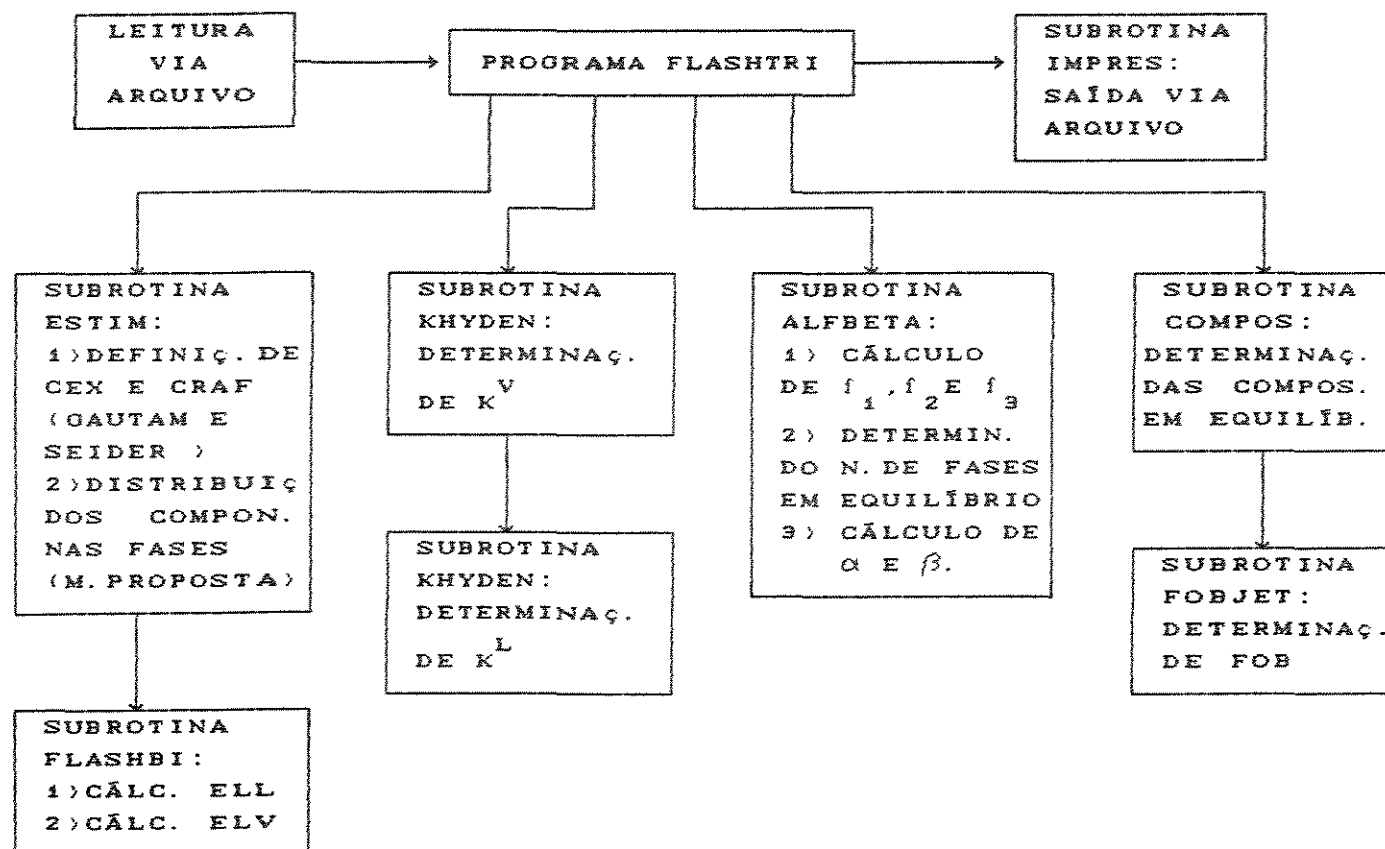


FIGURA IV.6: FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROGRAMA FLASHTRI

putação gasto tende a ser maior no cálculo do equilíbrio próximo à região de transição de fases, consumindo, em situações normais, um tempo menor do que 2 minutos no PC-XT.

O programa é constituído por um programa principal e 23 subrotinas, contendo cerca de 3500 linhas entre comentários explicativos e operações para cálculos. O programa principal contém informações sobre as variáveis de entrada, que são lidas via arquivo de dados. Os resultados dos cálculos que são a saída do programa, também são guardados em arquivo.

IV.7 - DESEMPENHO DO PROGRAMA FLASHTRI

O desempenho do programa de flash trifásico foi avaliado utilizando dados e/ou exemplos de literatura para sistema binário e ternário.

IV.7.1 - SISTEMA BINARIO

A partir dos dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário butanol-água extraídos do DECHEMA^(7*), obtiveram-se os parâmetros necessários ao cálculo de equilíbrio de fases através do programa de ajuste de dados de ELV de Prausnitz et alii⁽⁴²⁾, sendo a não idealidade da fase vapor representada pela correlação de Hayden O'Connell⁽²⁴⁾ e a não idealidade da fase líquida pelo modelo UNIQUAC⁽¹⁾.

As condições de temperatura e pressão dos dados, assim como os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela IV.2.

Os parâmetros foram utilizados no programa FLASHTRI para gerar o diagrama de fases do sistema butanol-água, comparando-se a curva predita com os dados experimentais, conforme apresentado na Figura IV.7 . Os pontos que geraram a curva são apresentados no Apêndice D. A Tabela IV.3 apresenta a comparação entre dados experimentais e calculados. A Tabela IV.4 apresenta os dados de ELL experimental e calculado a temperatura de $80^{\circ}\text{C}^{(8*)}$.

Na Figura IV.7 , observa-se que o equilíbrio de fases representa qualitativamente as regiões de equilíbrio líquido-vapor e as proximidades da região de equilíbrio líquido-líquido-vapor , e que não representa bem a região de equilíbrio líquido-líquido. O resultado obtido é o esperado, uma vez que os parâmetros do modelo UNIQUAC foram obtidos a partir de dados de ELV exclusivamente.

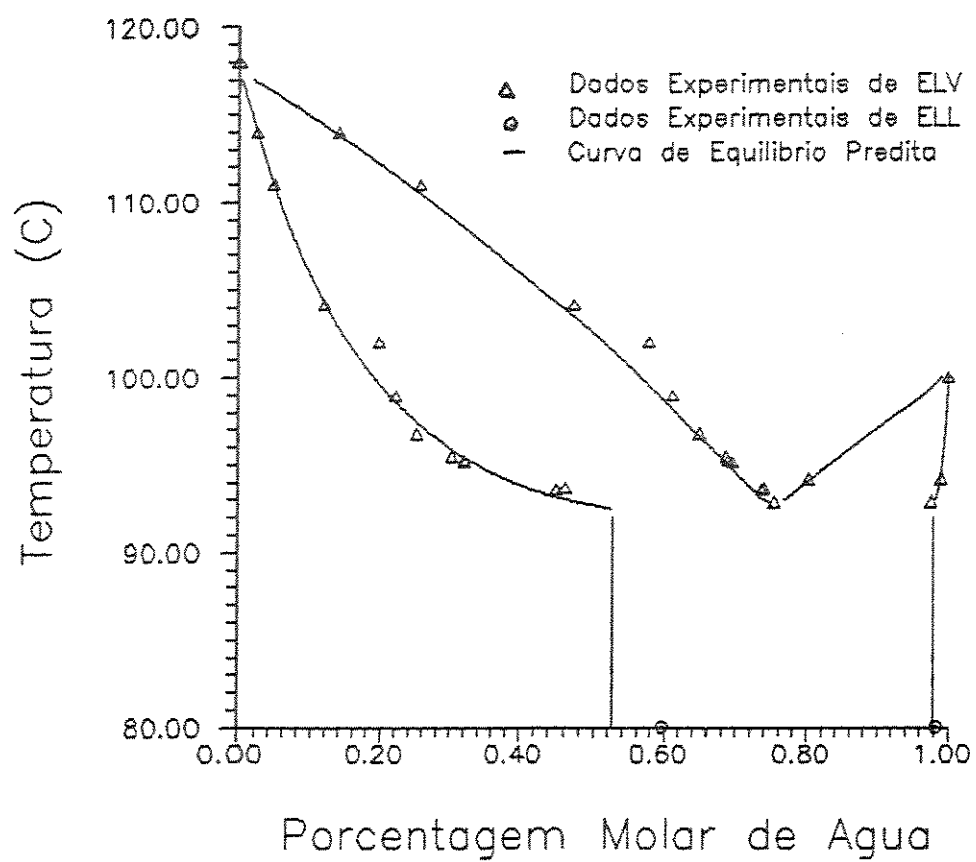


FIGURA IV.7 : Diagrama de Fases Predito versus Dados Experimentais para o Sistema Butanol-Agua

TABELA IV.2 - PARAMETROS UNIQUAC DO SISTEMA BINARIO BUTANOL-ÁGUA

TIPO DE DADO EXPERIMENTAL	REFER.	PRESSÃO (MMHG)	TEMPERAT. (C)	PARÂM. DO MOD. UNIQUAC A(1,2)	A(2,1)
ELL	(8*)	----	80.0	----	----
ELV	(7*)	760.	92.9-118.0	48.044	1154.4

TABELA IV.3 - SISTEMA BUTANOL-ÁGUA. EXPERIMENTAL VERSUS CALCULADO

TEMP (C)	F. LIQ. (F. MOLAR ÁGUA) EXP.	DESvio CALC.	DESvio ABS	F. VAP. (F. MOLAR ÁGUA) EXP.	DESvio CALC.	DESvio ABS
114.0	.02300	.02282	.00018	.14000	.13498	.00020
111.0	.04700	.04654	.00046	.25700	.24242	.01458
104.2	.12000	.12000	.00000	.47200	.45491	.01709
102.0	.19800	.15474	.04326	.57700	.51554	.06146
99.0	.22200	.21430	.00770	.61100	.59305	.01795
96.8	.25200	.27435	.02235	.64900	.64708	.00192
95.5	.30300	.32177	.01877	.68600	.67852	.00748
95.3	.32100	.33023	.00923	.68800	.68337	.00463
95.2	.32200	.33460	.01260	.69500	.68580	.00920
93.6	.45000	.42410	.02590	.73600	.72574	.01026
93.7	.46100	.41700	.04400	.73900	.72314	.01586
92.9	.97600	.98137	.00537	.75300	.76319	.01019
94.2	.99000	.98812	.00188	.80200	.80373	.00173

TABELA IV.4 - SISTEMA BUTANOL-ÁGUA. EXPERIMENTAL VERSUS CALCULADO

TEMP (C)	FASE I (F. MOLAR ÁGUA) EXP.	DESvio CALC.	DESvio ABS	FASE II (F. MOLAR ÁGUA) EXP.	DESvio CALC.	DESvio ABS
80.0	0.9823	0.9791	0.0032	0.5970	0.5254	0.0716

IV. 7.2 - SISTEMA TERNARIO

Para sistema ternário testou-se o desempenho do programa FLASHTRI reproduzindo o exemplo de Henley e Rosen⁽²⁵⁾ exatamente nas mesmas condições e modelos das fases líquidas e vapor, referente ao sistema etanol-benzeno-água.

Em seu exemplo, os autores utilizaram o modelo de fase vapor ideal e o modelo de Margules de três sufixos para representar a não idealidade da fase líquida. A composição global da alimentação expressa em fração molar foi de 23% para o etanol(1), 27% para o benzeno(2) e 50% para a água(3). Os cálculos foram realizados a pressão de 1 atm e temperatura de 63.7°C e 79.0°C. Os resultados obtidos pelo autor e pelo programa FLASHTRI são apresentados na Tabela IV.5.

De acordo com os resultados da Tabela IV.5, verifica-se a excelente reprodução do exemplo de Henley e Rosen⁽²⁵⁾. As pequenas discrepâncias podem ser atribuídas a diferenças de aproximação numérica entre o algoritmo do autor e o algoritmo desenvolvido.

TABELA IV.5 : SISTEMA ETANOL-BENZENO-ÁGUA. COMPARAÇÃO COM RESULTADOS DE HENLEY E ROSEN

COMPO- NENTE	TEMP. (C)	L1 LIT.	L1 CALC.	DESVIO ABSOL.	L2 LIT.	L2 CALC.	DESVIO ABSOL.	V. LIT.	V. CALC.	DESVIO ABSOL.	α LIT.	α CALC.	β LIT.	β CALC.
ETANOL	63.70	.22451	.22454	.00003	.09664	.09649	.00015	.25994	.25992	.00002	.38894	.38893	.89389	.89393
BENZENO		.00422	.00422	.00000	.89016	.89027	.00011	.53989	.53991	.00002				
ÁGUA		.77127	.77124	.00003	.01320	.01324	.00004	.20017	.20071	.00054				

ETANOL	79.00	.06830	.06885	.00055	----	----	----	.25888	.25882	.00006	.84840	.84830		
BENZENO		.00047	.00048	.00001	----	----	----	.31814	.31820	.00006				
ÁGUA		.93123	.93068	.00055	----	----	----	.42298	.42299	.00001				

IV.7.3 - CONCLUSÃO

A partir das análises descritas nos itens acima, conclui-se que:

1) para sistema binário, o algoritmo de flash trifásico reproduziu qualitativamente o diagrama de fases, ao se utilizar o sistema butanol-água.

2) para sistema ternário, o algoritmo de flash trifásico reproduziu com bastante exatidão o exemplo de Henley e Rosen.⁽²⁵⁾

Em ambos os casos, o algoritmo foi utilizado sem o fornecimento de qualquer estimativa inicial como dado de entrada, ou seja, utilizando a metodologia proposta para a determinação das estimativas iniciais para as variáveis de composição de equilíbrio e dos fatores de separação.

CAPÍTULO V

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

V.1 - INTRODUÇÃO

Realizaram-se medidas de ELL de sistemas do tipo água-álcool-acetato e água-álcool-éter em faixas de temperatura conforme apresentado na Tabela V.1. Estes sistemas são constituídos por substâncias fortemente polares que apresentam grandes desvios da idealidade devido a presença de ligações de hidrogênio e de átomos fortemente eletronegativos.

Os sistemas observados são de interesse da indústria petroquímica e o estudo cobre falta de dados da literatura. Misturas destes componentes aparecem em equipamentos de separação onde é provável a ocorrência de duas fases líquidas em equilíbrio com uma fase vapor.

Os dados de ELL foram correlacionados utilizando o modelo UNIQUAC para a energia livre de Gibbs excedente na representação das fases líquidas.

TABELA V.1 : TIPOS DE SISTEMAS E TEMPERATURAS DETERMINADAS

TIPO	N.	SISTEMA	TEMPERATURA(°C)
ÁGUA-ÁLCOOL-ACETATO	1	ÁGUA-BUTANOL-AC. ETILA	20,30,40
	2	ÁGUA-BUTANOL-AC. BUTILA	30,50,70
	3	ÁGUA-BUTANOL-AC. AMILA	20,30,40

ÁGUA-ÁLCOOL-ÉTER	4	ÁGUA-METANOL-MTBE*	10,30,40
	5	ÁGUA-ETANOL-MTBE*	10,40

* MTBE = Metil-Terbutil-Éter

V.2 - MÉTODOS DE MEDIDA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A literatura cita dois métodos clássicos para a realização de medidas experimentais de ELL: o Método de Titulação e o Método de Análise^(2,41,54,55,57).

O Método de Titulação determina somente a curva binodal, sendo necessário o conhecimento da composição de equilíbrio de um componente em cada fase para estabelecer a linha de amarração. O procedimento experimental é descrito em detalhes nas referências [2,9].

O Método de Análise foi utilizado neste trabalho e seu procedimento consiste em homogenizar, a uma temperatura constante e pré-estabelecida, a mistura multicomponente e deixá-la separar em duas fases, por decantação natural da fase mais pesada. Posteriormente, a composição das fases em equilíbrio é determinada pela análise dos componentes em ambas as fases. O Método de Análise fornece diretamente as linhas de amarração e a curva binodal pode ser construída a partir das mesmas.

V.3 - TÉCNICA EXPERIMENTAL

V.3.1 - DESCRIÇÃO DA APARELHAGEM

O esquema geral da aparelhagem é apresentado na Figura V.1 . As especificações técnicas dos equipamentos utilizados são apresentadas no Apêndice E.

De acordo com a Figura V.1 , a determinação experimental dos dados de ELL utiliza os seguintes equipamentos : (1) célula de equilíbrio líquido-líquido , (2) termômetro de mercúrio, (3) sistema de agitação magnética e (4) banho termostático.

A célula de equilíbrio líquido-líquido (1) foi projetada e construída em conjunto com Bueno⁽⁹⁾ , para obtenção de dados experimentais de ELL em condições de pressão ambiente. As Figuras V.2.a/b/c apresentam a célula construída em vidro pirex e projetada para conter cerca de 200 ml da mistura , quantidade considerada adequada para que as concentrações das fases não sofram alterações,tanto com a retirada de amostras como por evaporação durante o ensaio. O projeto previu a operação da célula quase que completamente cheia, deixando-se apenas um pequeno volume livre para a acomodação dos vapores da mistura.

O contato entre as fases , para favorecer a transferência de massa é intensificado por uma agitação vigorosa do líquido no interior da célula, provocado pelo agitador magnético (3).

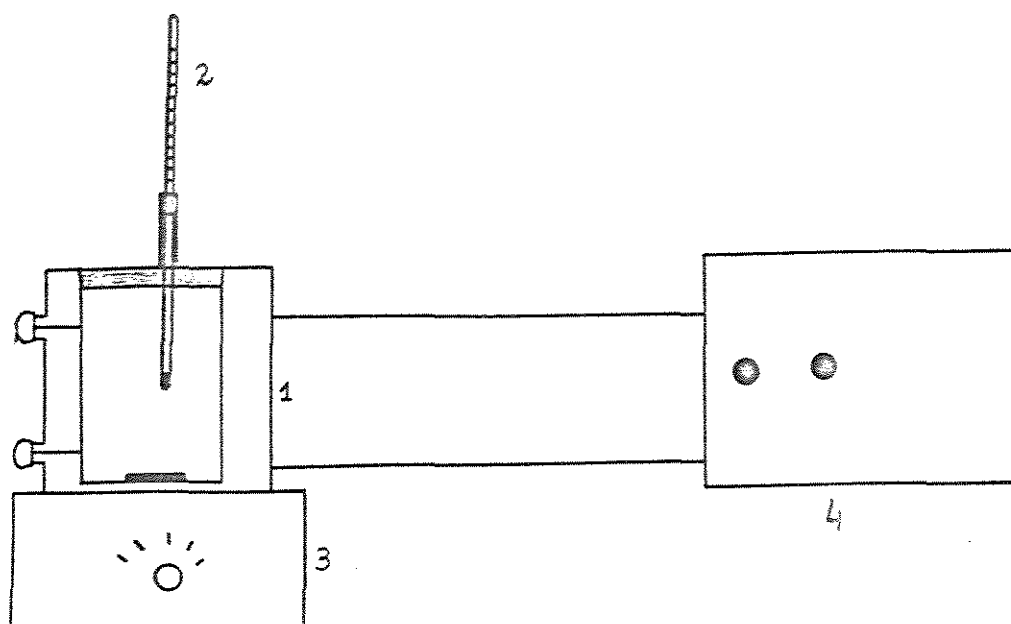


FIGURA V.1: Esquema da Aparentagem

Legenda da Figura V.1

- (1) célula de equilíbrio líquido-líquido
- (2) termômetro
- (3) agitador magnético
- (4) banho termostático

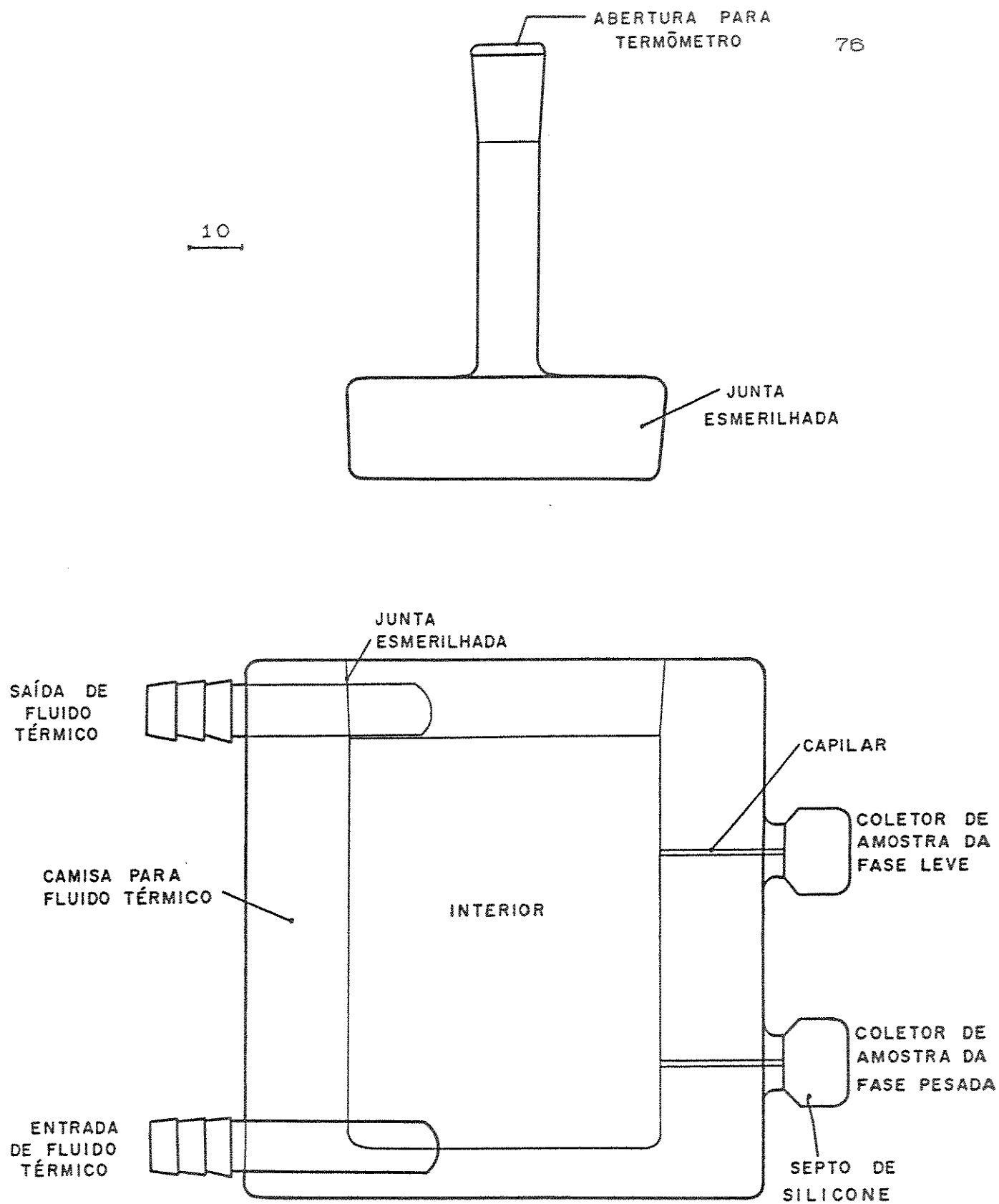


Fig. V.2a Vista frontal da Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido

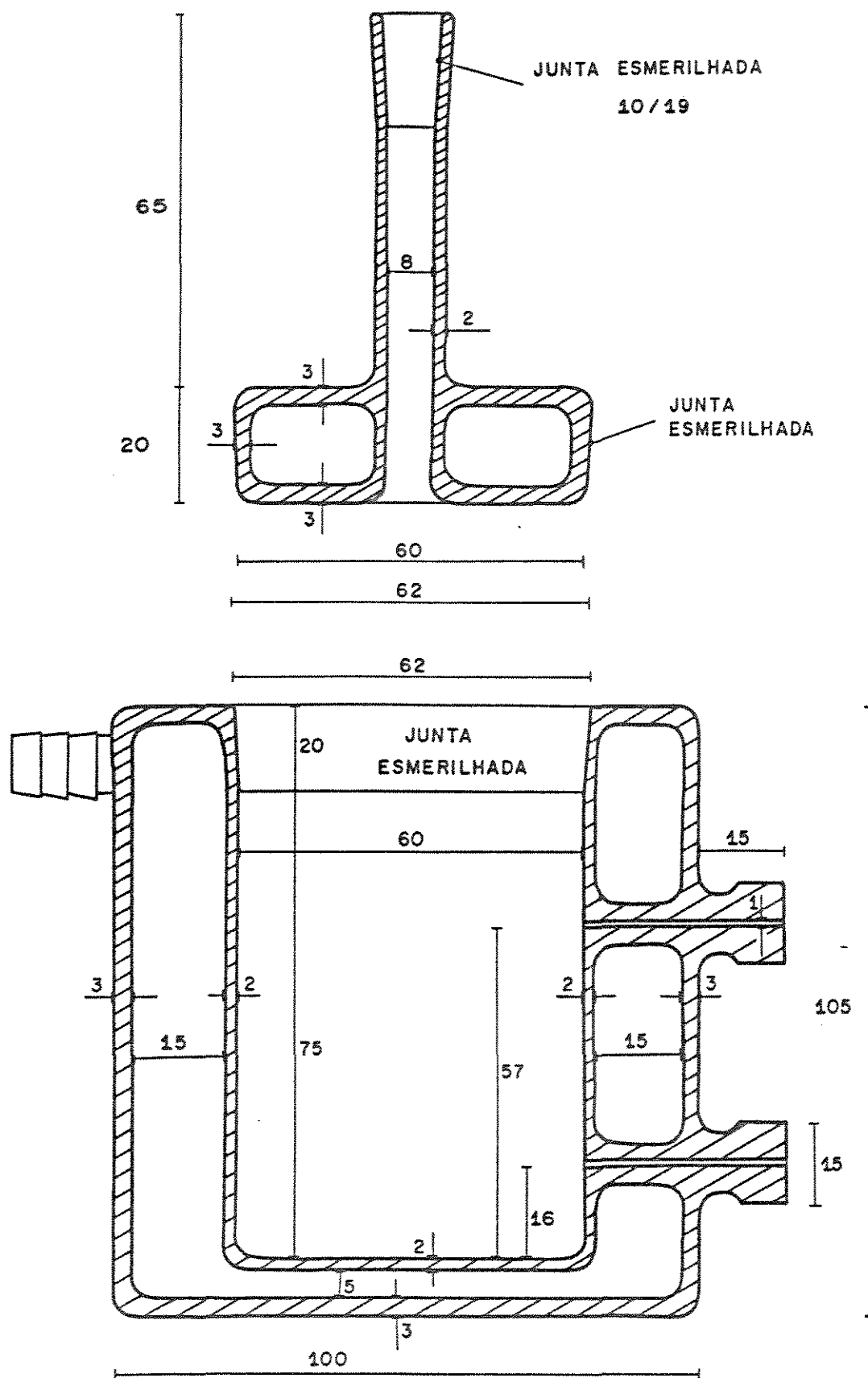


Fig. V.2b Corte longitudinal da Célula de Equilíbrio
Líquido-Líquido

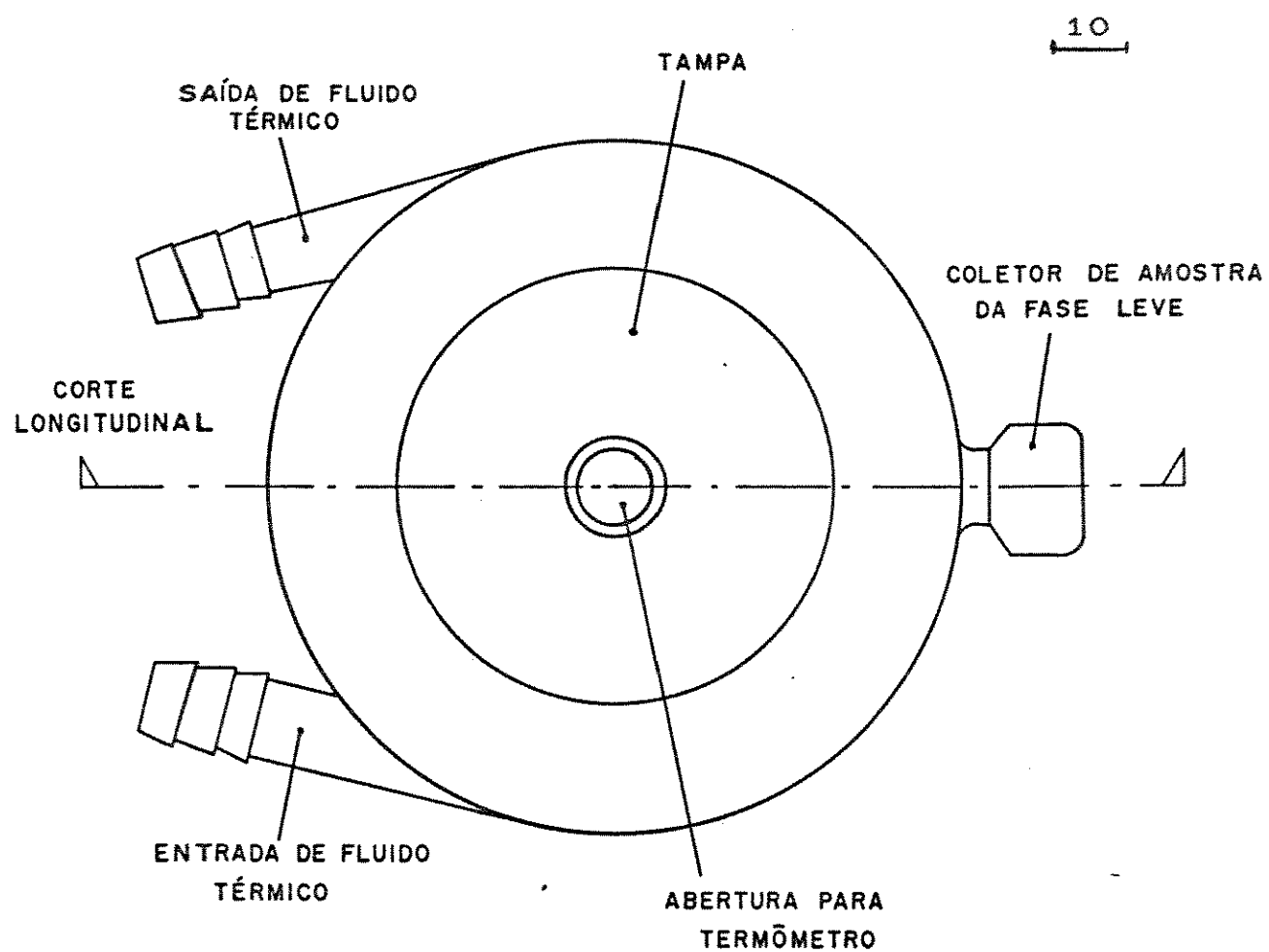


Fig. V.2c Planta da Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido

As amostras para análise, contendo 5 μ l da mistura em equilíbrio, foram retiradas com auxílio de microseringas de 10 μ l pelos capilares de 1mm de diâmetro existentes no costado da célula. A agulha da microseringa penetrava através do septo de silicone devidamente adaptado no bocal externo envolvendo os capilares de forma a contactar apenas a fase em amostragem.

A análise de concentração das fases líquidas em equilíbrio foi realizada em um cromatógrafo de fase gasosa com detector de condutividade térmica, acoplado a um integrador. Foi usado hidrogênio como gás de arraste. As colunas de análise cromatográfica utilizadas e as condições de operação são específicas a cada sistema estudado, conforme apresentado na Tabela V.2.

A célula possui ainda uma camisa externa onde circula o fluido térmico, que é mantido a temperatura constante pelo banho termostático (4). Para todos os sistemas estudados a água foi escolhida como fluido térmico. A temperatura no interior da célula foi medida com o auxílio de um termômetro de mercúrio (2), com graduação de -10°C a 150°C e precisão de 0.5°C . O termômetro utilizado foi previamente calibrado com termômetro padrão com precisão de 0.1°C .

TABELA V.2 : CONDIÇÕES DAS ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA GASOSA

SISTEMA (*)	COLUNA CROMATOGRÁFICA	(**) CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO CROMATÓGRAFO			
		TEMP DA COLUNA (C)	TEMP DO VAPORIZ. (C)	TEMP DO DETECTOR (C)	VAZÃO DE GÁS (ML/MIN)
(1)	CARBOWAX-20M S/ CHROMOSSORB-W	90-100	150-155	170-172	65-70
(2)	PORAPAK-A	188-190	150-155	216-217	55-70
(3)	PAC	102-103	166-168	174-175	68-70
(4)	CARBOWAX-20M S/ CHROMOSSORB-W	82-84	116-120	170-171	29-31
(5)	CARBOWAX-20M S/ CHROMOSSORB-W	82-84	114-119	170-171	28-30

- * Sistemas: (1) Água-Butanol-Acetato de Etila
 (2) Água-Butanol-Acetato de Butila
 (3) Água-Butanol-Acetato de Amila
 (4) Água-Metanol-MTBE
 (5) Água-Etanol-MTBE

V.3.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A primeira etapa do procedimento experimental consiste no preparo da mistura dos três líquidos, cujo diagrama de ELL se se pretende determinar . A concentração global que irá fornecer a primeira linha de amarração é determinada por tentativa e erro, primeiramente utilizando volumes semelhantes do par imiscível e, em seguida, adicionando-se o terceiro componente . As quantidades adicionadas devem proporcionar não só o preenchimento do volume da célula, como também a obtenção de cerca de 50% em volume de cada fase, assegurando que os capilares de amostragem no costado da célula estejam alinhados aproximadamente com meia altura de cada fase.

Uma vez determinada a primeira linha de amarração , o preparo das demais misturas é realizado com o auxílio de um diagrama ternário de composições para visualização da forma da curva de equilíbrio. No diagrama determina-se de forma aproximada a composição global e os volumes das fases associado à linha de amarração pretendida.

Após o preparo da mistura de líquidos, fixa-se a temperatura de operação , que é controlada e mantida constante durante todo o ensaio dentro da faixa de precisão de 0.5°C . Posteriormente, provoca-se a agitação da mistura por um certo período de modo a facilitar a transferência de massa . Supondo ter sido atingido o equilíbrio cessa-se a agitação e deixa-se a mistura decantar, ocorrendo, então a separação entre as fases.

O tempo de agitação é variável conforme a potência do equipamento de agitação magnética, o grau de viscosidade e a solubilidade mútua dos constituintes do sistema. O tempo necessário para garantir o alcance do equilíbrio é determinado, realizando-se análises sucessivas das fases a cada 2:00 horas. A reprodutibilidade das concentrações estabelece o tempo de agitação necessário. Para a maioria dos sistemas estudados o tempo mínimo foi superior a 6:00 horas, optando-se, então por promover a agitação durante o período noturno, ou seja cerca de 10:00 a 12:00 horas.

Analogamente, o tempo de decantação é estabelecido pela reprodutibilidade de concentrações obtidas por análises sucessivas no período de 2:00 horas. Para a maioria dos sistemas estudados, verificou-se ser necessário um tempo de decantação de 4:00 horas para se garantir o alcance do equilíbrio.

As concentrações da mistura das fases líquidas em equilíbrio são quantificadas por análise cromatográfica. No mínimo são realizadas três análises consecutivas para cada fase em equilíbrio, considerando o valor médio das análises como o valor experimental da concentração.

V.3.3 - DESEMPENHO DA CÉLULA DE ELL

Os testes para verificar o desempenho da célula de ELL, assim como dos demais equipamentos e da metodologia experimental foram realizados por Bueno⁽⁹⁾ com o sistema ternário água(1)-etanol(2)-hexano(3) a 25° C em seu trabalho de Tese de Mestrado no Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas, sendo o equipamento considerado adequado para a determinação de dados de ELL. A Tabela V.3, extraída da Tese de Bueno, apresenta os desvios obtidos entre a composição de equilíbrio experimental e a literatura⁽⁶⁰⁾, ambas expressas em fração molar (x_i) :

TABELA V.3 : DESVIOS ENTRE DADOS EXPERIMENTAIS E DE LITERATURA
PARA O SISTEMA ÁGUA(1)-ETANOL(2)-HEXANO(3) A 25°C

FASE RICA EM ÁGUA			FASE RICA EM HEXANO		
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}
-----	0.0057	0.0057	0.0016	0.0144	0.0128
-----	0.0070	0.0070	0.0027	0.0142	0.0115
-----	0.0051	0.0051	0.0018	0.0095	0.0077
-----	0.0055	0.0055	0.0000	0.0012	0.0012
-----	0.0053	0.0053	0.0025	0.0093	0.0118
-----	0.0068	0.0068	0.0007	0.0220	0.0227

As composições de equilíbrio utilizadas na comparação são , na realidade , resultantes da interpolação dos dados da literatura, partindo-se da concentração do componente 1 na fase rica em água, x_1^I .

V.4 - RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL

A seguir, apresentam-se sob a forma de Tabelas os dados experimentais das medidas de ELL obtidos, para os sistemas e condições de temperatura conforme explicitados na Tabela V.1. As propriedades dos componentes puros, assim como a pureza e a marca dos reagentes são apresentadas no Apêndice F.

TABELA V.4 : SISTEMA ÁGUA-BUTANOL-ACETATO DE ETILA

TEMP (°C)	F. MOLAR ÁGUA		F. MOLAR BUTANOL		F. MOLAR AC. ETILA	
	FASE I	FASE II	FASE I	FASE II	FASE I	FASE II
20	.1784	.9718	.0000	.0000	.8216	.0282
	.1977	.9688	.0687	.0041	.7336	.0271
	.2611	.9666	.1265	.0067	.6124	.0267
	.3273	.9667	.1875	.0091	.4852	.0242
	.4023	.9671	.2303	.0114	.3674	.0215
	.4177	.9690	.2662	.0120	.3161	.0190
	.4590	.9702	.3145	.0142	.2265	.0156
	.4633	.9713	.3658	.0159	.1709	.0128
	.4992	.9745	.4194	.0176	.0814	.0079
	.5138	.9797	.4862	.0203	.0000	.0000
30	.1821	.9720	.0000	.0000	.8179	.0280
	.2109	.9714	.0723	.0037	.7168	.0249
	.2653	.9685	.1318	.0064	.6029	.0251
	.3266	.9689	.1945	.0085	.4789	.0226
	.3989	.9706	.2367	.0101	.3644	.0193
	.4149	.9713	.2654	.0109	.3197	.0178
	.4388	.9723	.3192	.0131	.2420	.0146
	.4658	.9747	.3663	.0139	.1679	.0114
	.5013	.9765	.4175	.0161	.0812	.0074
	.5159	.9809	.4841	.0191	.0000	.0000
40	.1941	.9749	.0000	.0000	.8059	.0251
	.2128	.9734	.0678	.0034	.7194	.0232
	.2513	.9733	.1121	.0047	.6366	.0220
	.3371	.9708	.1905	.0081	.4724	.0211
	.4031	.9727	.2347	.0093	.3622	.0180
	.4215	.9729	.2601	.0103	.3184	.0168
	.4407	.9745	.3160	.0120	.2433	.0135
	.4771	.9759	.3603	.0133	.1626	.0108
	.5120	.9773	.4087	.0154	.0793	.0073
	.5244	.9832	.4756	.0168	.0000	.0000

TABELA V.5 : SISTEMA ÁGUA-BUTANOL-ACETATO DE BUTILA

TEMP (°C)	F. MOLAR FASE I	ÁGUA FASE II	F. MOLAR FASE I	BUTANOL FASE II	F. MOLAR AC. FASE I	BUTILA FASE II
30	.0612	1.0000	.0000	.0000	.9388	.0000
	.0986	1.0000	.0707	.0000	.8307	.0000
	.1372	.9952	.1446	.0041	.7182	.0007
	.2160	.9931	.2611	.0067	.5229	.0002
	.3154	.9903	.3695	.0095	.3151	.0002
	.3607	.9915	.4060	.0084	.2333	.0001
	.3713	.9900	.4155	.0099	.2132	.0001
	.3936	.9903	.4331	.0091	.1733	.0000
	.4547	.9895	.4729	.0105	.0724	.0000
50	.0848	1.0000	.0000	.0000	.9152	.0000
	.1037	.9978	.0861	.0020	.8102	.0002
	.1471	.9965	.1465	.0032	.7064	.0003
	.2306	.9958	.2506	.0040	.5188	.0002
	.3490	.9926	.3902	.0073	.2608	.0001
	.3252	.9922	.3627	.0078	.3121	.0000
	.3037	.9930	.4435	.0070	.2528	.0000
	.3877	.9907	.4169	.0093	.1954	.0000
	.4692	.9887	.4573	.0112	.0735	.0001
	.5850	.9844	.4150	.0156	.0000	.0000
70	.1052	.9996	.0000	.0000	.8948	.0004
	.1256	.9987	.0719	.0012	.8025	.0001
	.1338	.9966	.1404	.0034	.7258	.0000
	.1929	.9957	.2280	.0043	.5790	.0000
	.2654	.9942	.3170	.0058	.4176	.0000
	.3131	.9927	.3543	.0073	.3326	.0000
	.3829	.9906	.4000	.0094	.2171	.0000
	.4072	.9880	.4477	.0120	.1451	.0000
	.5355	.9840	.4645	.0160	.0000	.0000

TABELA V.6 : SISTEMA ÁGUA-BUTANOL-ACETATO DE AMILA

TEMP. (°C)	F. MOLAR FASE I	ÁGUA FASE II	F. MOLAR FASE I	BUTANOL FASE II	F. MOLAR FASE I	AC. AMILA FASE II
20	.3641	.9816	.5780	.0184	.0579	.0000
	.2853	.9836	.5414	.0164	.1733	.0000
	.2426	.9856	.4881	.0144	.2693	.0000
	.1992	.9888	.3605	.0112	.4403	.0000
	.1828	.9886	.3072	.0114	.5100	.0000
	.1602	.9904	.2730	.0096	.5668	.0000
	.1539	.9926	.1824	.0074	.6637	.0000
30	.3689	.9825	.5739	.0175	.0572	.0000
	.2807	.9840	.5462	.0160	.1731	.0000
	.2378	.9871	.4928	.0129	.2694	.0000
	.2041	.9898	.3026	.0102	.4933	.0000
	.1972	.9891	.3684	.0109	.4344	.0000
	.1801	.9902	.3134	.0098	.5065	.0000
	.1570	.9939	.1908	.0061	.6522	.0000
40	.3701	.9833	.5733	.0167	.0566	.0000
	.2761	.9864	.5518	.0136	.1721	.0000
	.2348	.9883	.4944	.0117	.2708	.0000
	.1920	.9913	.3123	.0087	.4957	.0000
	.1886	.9907	.3727	.0093	.4387	.0000
	.1808	.9915	.3136	.0085	.5056	.0000
	.1533	.9938	.1925	.0062	.6542	.0000

TABELA V.7 : SISTEMA MTBE-METANOL-ÁGUA

TEMP (°C)	F. MOLAR FASE I	MTBE FASE II	F. MOLAR FASE I	METANOL FASE II	F. MOLAR FASE I	ÁGUA FASE II
10	.9759	.0148	.0000	.0000	.0241	.9852
	.9256	.0164	.0310	.0520	.0434	.9316
	.8635	.0176	.0707	.0942	.0658	.8882
	.7531	.0237	.1380	.1489	.1089	.8274
	.6611	.0301	.1750	.1716	.1639	.7983
	.4930	.0496	.2352	.2117	.2718	.7387
	.4385	.0556	.2502	.2199	.3113	.7245
	.3589	.0705	.2661	.2368	.3750	.6927
30	.9673	.0083	.0000	.0000	.0327	.9917
	.9096	.0099	.0397	.0511	.0507	.9390
	.8460	.0125	.0815	.0944	.0725	.8931
	.7141	.0190	.1567	.1490	.1292	.8320
	.5892	.0286	.2127	.1887	.1981	.7827
	.5274	.0336	.2306	.2011	.2420	.7653
	.4310	.0537	.2676	.2324	.3014	.7139
	.2795	.0862	.2857	.2595	.4348	.6543
40	.9609	.0059	.0000	.0000	.0391	.9941
	.9055	.0082	.0390	.0477	.0555	.9441
	.8610	.0114	.0807	.0888	.0583	.8998
	.7196	.0168	.1602	.1480	.1202	.8352
	.5935	.0262	.2165	.1850	.1900	.7888
	.5458	.0302	.2343	.1976	.2199	.7722
	.4431	.0451	.2678	.2231	.2891	.7318
	.2944	.0770	.2920	.2573	.4136	.6657

TABELA V.8 : SISTEMA MTBE-ETANOL-ÁGUA

TEMP. (°C)	F. MOLAR MTBE FASE I	FASE II	F. MOLAR ETANOL FASE I	FASE II	F. MOLAR ÁGUA FASE I	FASE II
10	.9664	.0157	.0000	.0000	.0336	.9843
	.9202	.0156	.0344	.0265	.0454	.9579
	.8587	.0171	.0659	.0437	.0754	.9392
	.7771	.0162	.1117	.0620	.1112	.9218
	.6331	.0202	.1682	.0816	.1987	.8982
	.5284	.0209	.2024	.0936	.2692	.8855
	.3522	.0301	.2384	.1165	.4094	.8534
	.1615	.0683	.2056	.1555	.6329	.7762
40	.9494	.0071	.0000	.0000	.0506	.9929
	.8064	.0082	.0834	.0373	.1102	.9545
	.6957	.0102	.1548	.0590	.1495	.9308
	.5688	.0139	.2006	.0757	.2306	.9104
	.4066	.0189	.2425	.0961	.3509	.8850
	.3139	.0230	.2490	.1106	.4371	.8664
	.2439	.0328	.2468	.1276	.5093	.8396
	.2085	.0397	.2380	.1361	.5535	.8242

V.5 - CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

V.5.1 - INTRODUÇÃO

Na correlação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido procura-se minimizar uma função objetivo ajustando-se os parâmetros binários dos modelos de coeficiente de atividade, que para o modelo UNIQUAC estão contidos na expressão III.20.c, sendo expresso por A_{ij} 's :

$$\tau_{ij} = \exp \left(- A_{ij} / RT \right) \quad \begin{array}{l} (i=1, \dots, C) \\ (j=1, \dots, C) \end{array} \quad \text{[III.20.c]}$$

No caso de ELL, de acordo com a literatura⁽⁵⁵⁾ os tipos de função objetivo mais empregados são :

(1) Função Objetivo de Isoatividade:

$$F(A) = \sum_i \sum_k \left(x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II} \right) \quad \begin{array}{l} (i = 1, \dots, C) \\ (k = 1, \dots, N) \end{array} \quad \text{[V.1]}$$

Na equação V.1 os coeficientes de atividade são calculados usando as frações molares experimentais e os parâmetros estimados A_{ij} 's .

(2) Função Objetivo de Concentração

$$F(A) = \sum_i \sum_j \sum_k (x_{ij}^{\text{exp}} - x_{ij}^{\text{calc}})^2 \quad \begin{array}{l} (i = 1, \dots, C) \\ (j = 1, \dots, \pi) \\ (k = 1, \dots, N) \end{array} \quad [V.2]$$

As frações molares calculadas da equação V.2 são obtidas pela resolução do sistema formado pelas equações de equilíbrio e pelas equações de normalização :

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad [V.3]$$

$$\sum_{i=1}^C x_i^I = 1 \quad ; \quad \sum_{i=1}^C x_i^{II} = 1 \quad [V.4]$$

Na equação V.3, os coeficientes de atividade são calculados com estimativas dos valores das frações molares calculadas e dos valores dos parâmetros A_{ij} 's.

Uma forma mais geral de função objetivo é aquela utilizada no Método da Máxima-Verossimilhança^(4,26,42,51), que considera as diferenças entre os valores experimentais e calculados de todas as variáveis envolvidas no equilíbrio e associa a cada valor experimental um peso, que é calculado a partir da avaliação experimental dos erros estatísticos nas variáveis medidas. A função é expressa por⁽⁴⁾:

$$F(A) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{NV} \frac{(z_{ij}^{\text{exp}} - z_{ij}^{\text{calc}})^2}{\sigma_{ij}^2} \quad [V.5]$$

O ajuste de parâmetros usando a função objetivo de isoatividade (equação V.1) converge mais rapidamente, pois, como usa os valores experimentais de x_i , não necessita recalcular as concentrações no equilíbrio a cada linha de amarração, via método iterativo como na equação V.2 e/ou V.5. Contudo, a minimização da equação V.1 não necessariamente conduz a minimização da diferença entre os valores experimentais e os valores calculados das frações molares o que seria desejável.

A prática usual consiste em se utilizar a função de isoatividade (equação V.1) para obter uma primeira estimativa dos parâmetros, que são utilizados na minimização do outro tipo de função objetivo (equação V.2 ou equação V.5), de convergência mais demorada e sensível a estimativa inicial dos parâmetros. Este procedimento foi adotado neste trabalho com a utilização de dois programas de computador: o primeiro, programa NELDER, ajusta dados de ELL utilizando a Função objetivo de isoatividade através do método de Nelder-Mead⁽³³⁾, cuja subrotina foi extraída do livro Vapor Liquid Equilibria Using UNIFAC a Group Contribution Method⁽¹⁸⁾. O segundo, programa ELL, é uma modificação do programa desenvolvido por Prausnitz et alii⁽⁴²⁾, baseado no princípio da Máxima-Verossimilhança, realizada em conjunto com Bueno⁽⁹⁾, que utiliza a forma mais geral da função objetivo de concentração (equação V.5).

V.5.2 - MÉTODO MATEMÁTICO DE CORRELAÇÃO DO PROGRAMA ELL

O Método da Máxima-Verossimilhança aplicado ao equilíbrio de fases é descrito com detalhes na referência [4], sendo aplicado com as seguintes considerações^(4,51):

(1) Os erros experimentais são independentes a cada ponto e a cada variável e possui a mesma distribuição.

(2) Os erros experimentais são pequenos e seguem a função de distribuição normal.

(3) O modelo utilizado na estimativa dos parâmetros não introduz qualquer erro sistemático significativo e é capaz de representar os valores das variáveis experimentais.

Para um sistema em ELL, as variáveis envolvidas são a temperatura e a composição de todos os componentes a cada fase. Assim, a forma final da equação V.5 é dada por⁽⁴²⁾:

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{\left(T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{calc}} \right)^2}{\sigma_{T_i}^2} + \sum_{c=1}^{c-1} \frac{\left(x_{ci}^{\text{Iexp}} - x_{ci}^{\text{Icalc}} \right)^2}{\sigma_{x_{ci}^{\text{I}}}^2} + \sum_{c=1}^{c-1} \frac{\left(x_{ci}^{\text{IIexp}} - x_{ci}^{\text{IIcalc}} \right)^2}{\sigma_{x_{ci}^{\text{II}}}^2} \quad [\text{V.6}]$$

Neste trabalho assumiu-se os valores de 0.5 e 0.001 para as variáveis de $\sigma_{T_i}^2$ e $\sigma_{x_{ci}^{\text{I}}}^2$ ou $\sigma_{x_{ci}^{\text{II}}}^2$, respectivamente.

O Método da Máxima-Verossimilhança distingue variáveis independentes e variáveis dependentes, de acordo com as restrições da Regra das Fases. Os valores das variáveis independentes $\{u_{ij}(j=1, \dots, \mu)\}$ são obtidos por minimização e os valores das variáveis dependentes $\{v_{ij}(j=1, \dots, m_v)\}$, são calculados utilizando as equações de restrição (equações IV.3 e IV.4).

Conforme Salazar-Sotelo et alii⁽⁴⁸⁾ a Tabela V.9 apresenta a escolha das variáveis dependentes e independentes normalmente utilizada na determinação do equilíbrio termodinâmico de fases de sistemas binários e ternários:

TABELA V.9 :

VARIÁVEIS DEPENDENTES E INDEPENDENTES PARA O ELL

TIPO DE MISTURA	TIPO DE DADOS	VAR. INDEP. $u_j (j=1, \dots, \mu)$	VAR. DEPENDENTE $v_j (j=1, \dots, m_v)$
BINÁRIO	ELL	T	$x_1^I, x_2^I, x_1^{II}, x_1^{II}$
TERNÁRIO	ELL	T, x_1^I	$x_2^I, x_3^I, x_1^{II}, x_2^{II}, x_3^{II}$

Uma característica do Método da Máxima-Verossimilhança proposto por Prausnitz et alii e utilizado neste trabalho é a necessidade das variáveis dependentes serem explícitas em termos das variáveis independentes e dos parâmetros. Contudo no ELL, para minimizar a equação V.6, utilizando-se as restrições V.3 e V.4, as variáveis dependentes não podem ser obtidas explicitamente uma vez que:

$$x_i^{calc} = x_i^{calc}(\gamma_i) \quad [V.7]$$

e

$$\gamma_i = \gamma_i(x_i^{calc}, A_{ij}, s) \quad [V.8]$$

Para resolver este problema pode-se recorrer a aproximações tal como a que considera, na equação V.8, $x_i^{calc} = x_i^{exp}$. Neste trabalho optou-se pela utilização de um método matemático iterativo de resolução do sistema formado pelas equações V.3 e V.4, para $i=1, \dots, C$, onde a estimativa inicial para os valores de x_i^{calc} é o valor de x_i^{exp} . Foi escolhido o Método de Brown⁽¹¹⁾, que é um método eficiente quando as equações são fortemente não lineares e possui a vantagem de não requerer derivadas. A subrotina do método de Brown foi adaptada do programa contido no livro Numerical Solution of Systems of Nonlinear Algebraic Equations⁽¹¹⁾.

A Figura V.3 apresenta o fluxograma simplificado do método de estimativa de parâmetros para o equilíbrio de fases pelo princípio da Máxima-Verossimilhança, onde a minimização da função $F(A)$ é realizada de acordo com as seguintes etapas⁽⁴⁾:

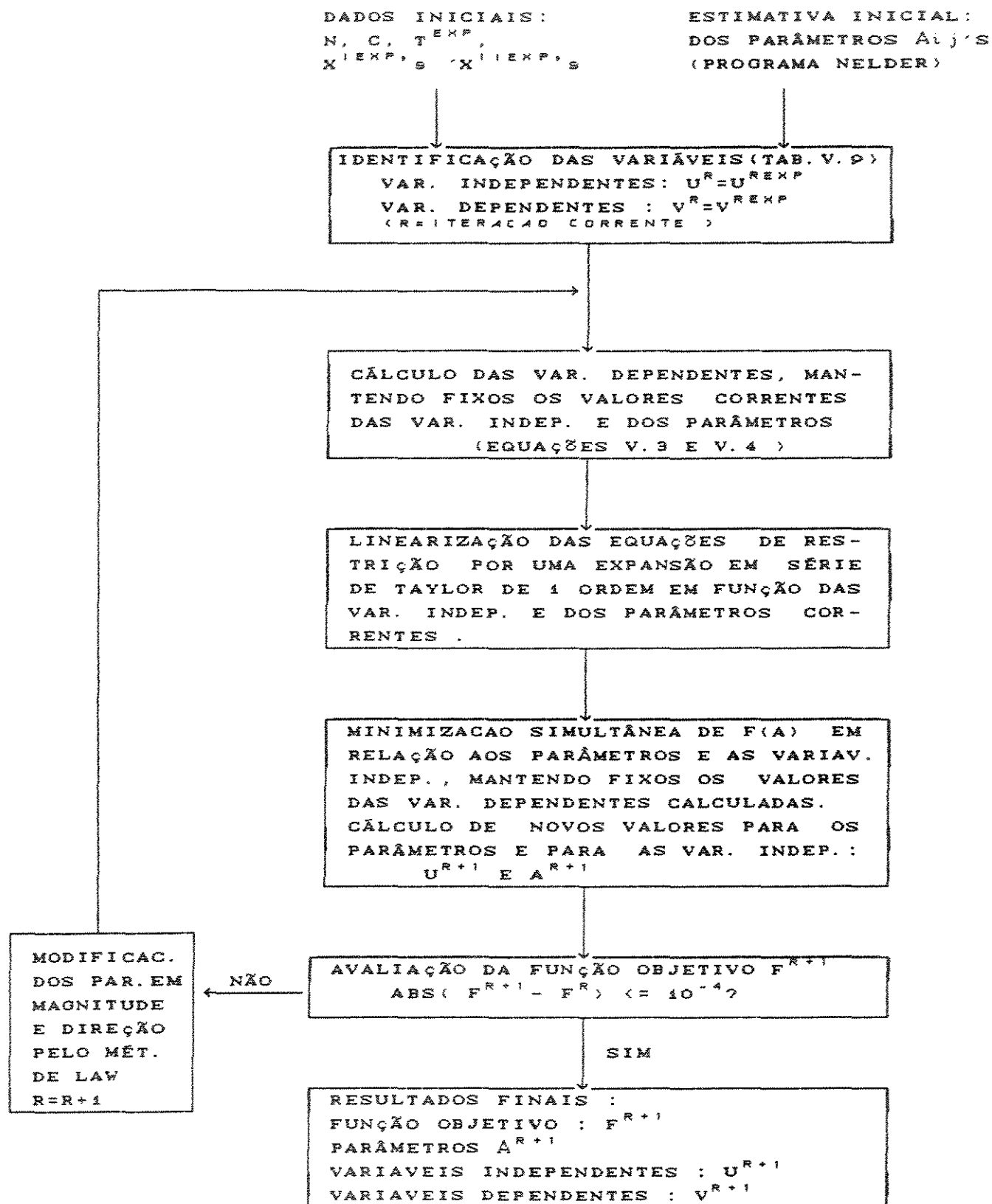


FIGURA V.3: FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROGRAMA DE REGRES-
 SÃO DE DADOS EM EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

(1) A partir de estimativa prévia dos valores dos parâmetros e de valores estabelecidos das variáveis independentes, obtém-se os valores das variáveis dependentes, solucionando o sistema de equações de restrição e de normalização, pelo método de Brown⁽¹¹⁾.

(2) Antes de aplicar as condições de minimização, primeiro se lineariza a equação de restrição ao equilíbrio de fases, equação V.3, por uma expansão em série de Taylor de 1.^o ordem em função das variáveis independentes e dos parâmetros da estimativa mais recente.

(3) Assumindo-se valores constantes para as variáveis dependentes, os parâmetros e os valores das variáveis independentes são obtidos pela resolução do sistema de equações relativas a minimização de $F(A)$: $\partial(F(A))/\partial A = 0$ e $\partial(F(A))/\partial u_{ij} = 0$

(4) Avalia-se o valor da função objetivo $F(A)$. Em seguida, os valores dos parâmetros A_{ij} 's e os valores das variáveis independentes são modificados em uma dada direção e por uma magnitude segundo o método do passo limitante descrito por Law e Bailey.⁽²⁸⁾

(5) Repete-se o procedimento descrito acima até que o mínimo da função da função objetivo $F(A)$ seja alcançado. Interrompe-se o procedimento iterativo se em duas iterações consecutivas a diferença entre os valores de $F(A)$ for menor ou igual a uma tolerância usualmente tomada dentro da faixa de 10^{-4} a 10^{-7} .

O programa de Prausnitz⁽⁴²⁾, em sua versão original ajusta dados de ELV de sistema binários. Para utilizá-lo no ajuste de dados de ELL de sistemas ternários, as seguintes modificações foram introduzidas :

(1) Aumento das dimensões originais do programa, prevendo a possibilidade do ajuste de dados ternários em ELL.

(2) Aumento do número de variáveis dependentes do programa, de acordo com a Tabela V.9.

(3) Alteração das equações de restrição de ELV para as equações de restrição [V.3] e [V.4] de ELL, no cálculo das variáveis dependentes.

(4) Utilização do Método de Brown⁽⁴¹⁾ para a resolução do sistema de equações não lineares na avaliação das variáveis dependentes.

Dos itens descritos, o de número 4 requer uma análise mais detalhada :

O método de resolução do sistema de equações não lineares, equações V.3 e V.4, é iterativo e requer estimativa prévia dos valores a serem calculados, ou seja os valores das variáveis dependentes, considerando-se fixos os valores das variáveis independentes e a estimativa corrente dos parâmetros.

Ressalta-se que os fatores envolvidos, ou seja a adequação do modelo termodinâmico para a energia livre de Gibbs excedente aos dados experimentais, a estimativa corrente dos parâmetros A_{ij} 's, o valor da variável independente calculada na iteração ante-

rior e a estimativa dos valores das variáveis dependentes podem conduzir a não convergência do método iterativo, ou a convergência para valores irreais que certamente conduzem a divergência do programa global.

No cálculo do ELL verificou-se haver a possibilidade de ocorrência de quatro tipos de soluções que, neste trabalho foram denominadas de Raiz Esperada, Raiz Falsa, Raiz Trivial e Raiz Inválida. Assim, a partir do método de Brown desenvolveu-se uma sistemática computacional capaz de analisar a resposta obtida e tomar decisões no sentido de procurar uma solução mais coerente, ou mais próxima ao valor esperado tomando como referência o valor experimental.

As soluções possíveis e o método de tomada de decisões são :

(a) Raiz Esperada : O valor numérico desta raiz é, dentro de uma tolerância, próximo ao valor experimental, significando que a estimativa dos parâmetros é boa. Neste caso, o valor obtido é aceito, prosseguindo-se com o programa.

(b) Raiz Falsa : O valor numérico desta raiz não é próximo ao valor experimental, dentro de uma tolerância. Quando obtida uma raiz falsa, procura-se por outras soluções partindo-se de diferentes estimativas iniciais das variáveis dependentes nos limites de composição entre 0 e 1, respeitando-se as restrições de normalização (equação V.4). Os resultados das diferentes estimativas iniciais são armazenados, tomando-se como solução para a continuidade do programa o valor mais próximo ao valor experimental.

(c) Raiz Trivial : O valor numérico das composições de equilíbrio do componente i é o mesmo em ambas as fases, isto é , $x_i^I = x_i^{II}$. Quando obtida a resposta trivial , procura-se por outras soluções segundo o procedimento análogo ao item b.

(d) Raiz Inválida : O valor numérico obtido como raiz não está dentro dos limites de concentração aceitáveis ($0 < x < 1$). Neste caso, também procede-se como no item b . Caso não haja a possibilidade de obtenção de raiz aceitável adota-se, para a continuidade do programa , um conjunto de raízes que diferencia do valor experimental dentro de um percentual pré-estabelecido.

V.5.3 - RESULTADOS DO AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais de ELL dos sistemas ternários foram correlacionados pelo ajuste simultâneo dos seis parâmetros contidos no modelo UNIQUAC.

A Tabela V.10 apresenta o melhor conjunto de parâmetros obtido nos ajustes dos sistemas estudados em todas as temperaturas. Mostra também o desvio quadrático médio conforme definido em DECHEMA⁽⁵³⁾:

$$DD = \left[\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^C \left(x_{ij}^{calc} - x_{ij}^{exp} \right)^2}{N M} \right]^{1/2} + \left[\frac{\sum_{i=1}^N \left(T_i^{calc} - T_i^{exp} \right)^2}{N} \right]^{1/2}$$

Para o sistema água-etanol-MTBE houve dificuldades em se conseguir um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo UNIQUAC, provavelmente devido a assimetria entre as fases rica em água e rica em MTBE, conforme pode ser visualizado nas figuras V.16 e V.17. Para os demais sistemas em ELL avaliados o ajuste dos dados experimentais ao modelo UNIQUAC foi considerado bom. Os desvios entre resultados calculados e experimentais foram menores que 0.5°C para valores de temperatura e menores que 0.01 para a maioria dos valores de concentração.

As Figuras V.4 a V.17, mostram as curvas binodais obtidas com os parâmetros ajustados da Tabela V.10. Nestas figuras

obtém-se uma visão qualitativa da boa reprodução dos dados experimentais com os parâmetros ajustados. Para construir as curvas binodais, usou-se o programa extraído do DECHEMA : Binodal Curve Construction⁽⁵³⁾.

TABELA V.10: PARÂMETROS E DESVIOS DO AJUSTE DE DADOS EXPERIMENTAIS

SIST. TEMP.		PARÂMETROS DO MODELO UNQUAC						DD
(*)	(C)	A(1,2)	A(2,1)	A(1,3)	A(3,1)	A(2,3)	A(3,2)	
(1)	20	-232.92	337.32	450.75	15.65	104.69	128.05	0.87
	30	-211.62	315.26	414.84	38.76	112.95	123.15	0.73
	40	-0.15494	123.42	347.47	88.14	94.56	145.10	1.04
(2)	30	-210.54	14.64	574.66	98.21	-50.97	270.63	0.62
	50	-203.13	9.12	554.05	107.41	-51.06	311.93	0.88
	70	110.53	-35.21	503.03	146.95	2.11	271.86	0.77
(3)	20	-52.79	-247.55	433.93	25.06	85.38	141.54	0.79
	30	-37.51	87.15	159.32	974.19	-0.2463	258.23	0.97
	40	-176.26	-22.88	165.11	660.83	87.25	145.13	0.74
(4)	10	444.09	-518.86	304.14	551.81	-220.63	144.68	0.78
	30	451.64	-502.56	286.99	641.96	-220.25	156.59	0.92
	40	416.86	-491.24	314.01	623.34	-220.39	143.93	1.12
(5)	10	-175.68	-54.375	36.641	712.14	1464.3	-597.38	1.75
	40	-62.939	-103.69	113.08	609.27	1484.8	-593.49	1.26

- * Sistemas: (1) Acetato de Etila-Butanol-Água
 (2) Acetato de Butila-Butanol-Água
 (3) Acetato de Amila-Butanol-Água
 (4) Água-Metanol-MTBE
 (5) Água-Etanol-MTBE

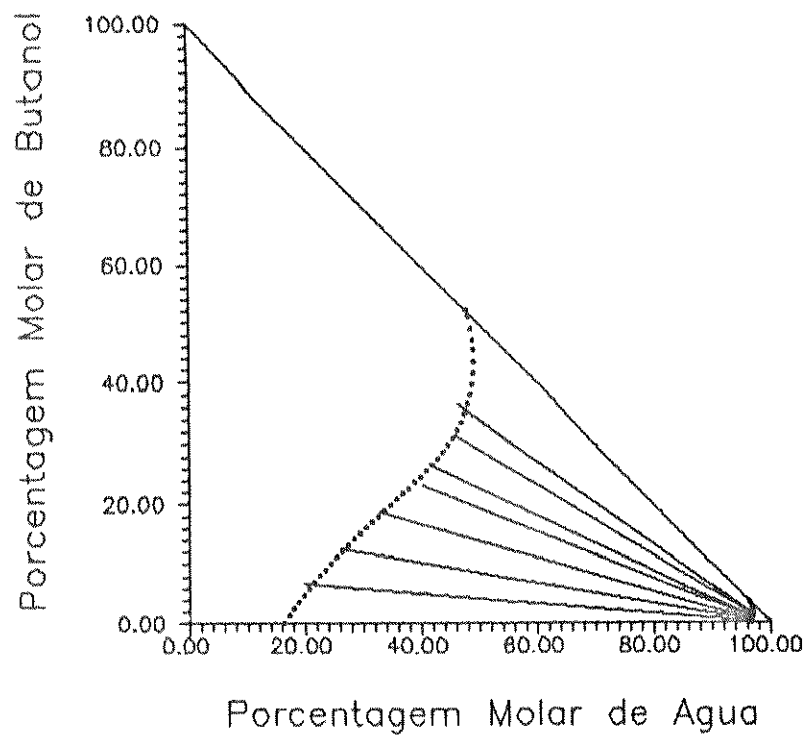


FIGURA V.4 : Curva Binodal Calculada e Linhas de Amarração do Sistema Água-Butanol-Acetato de Etila a temperatura de 20 °C

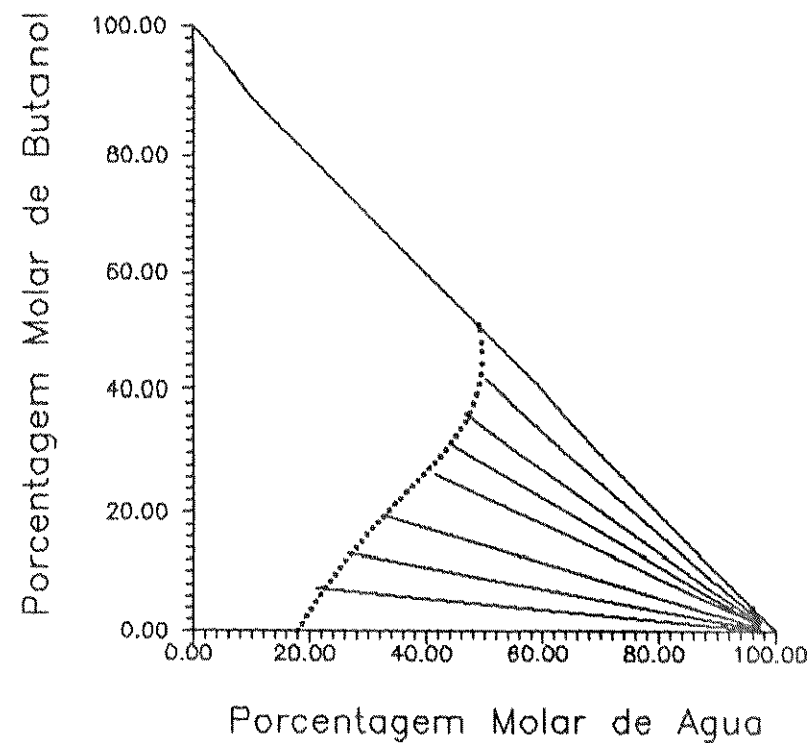


FIGURA V.5 : Curva Binodal Calculada e Linhas de Amarração do Sistema Água-Butanol-Acetato de Etila a temperatura de 30 °C

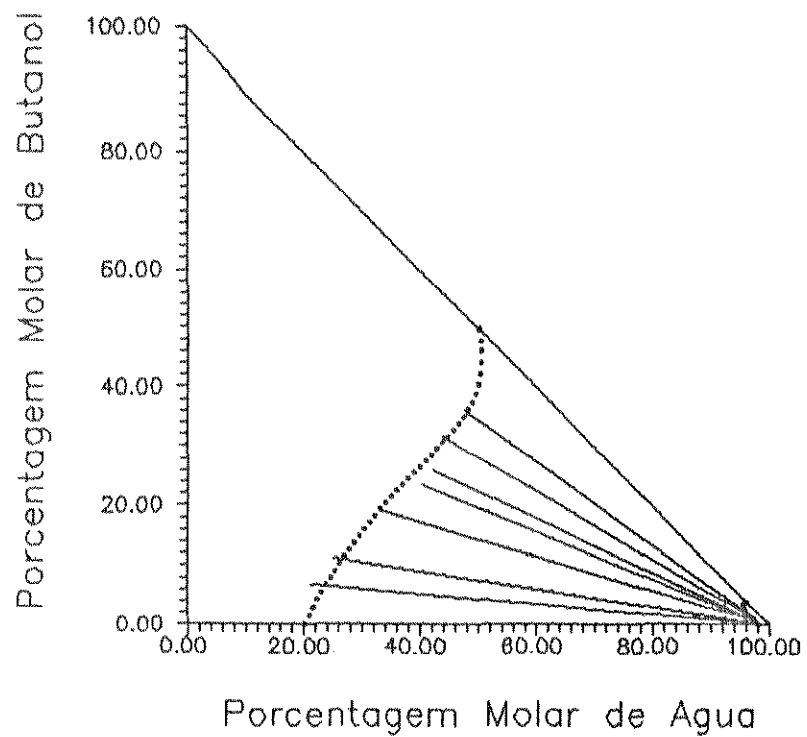


FIGURA V.6 : Curva Binodal Calculada e Linhas de Amarração do Sistema Água-Butanol-Acetato de Etila a temperatura de 40 C

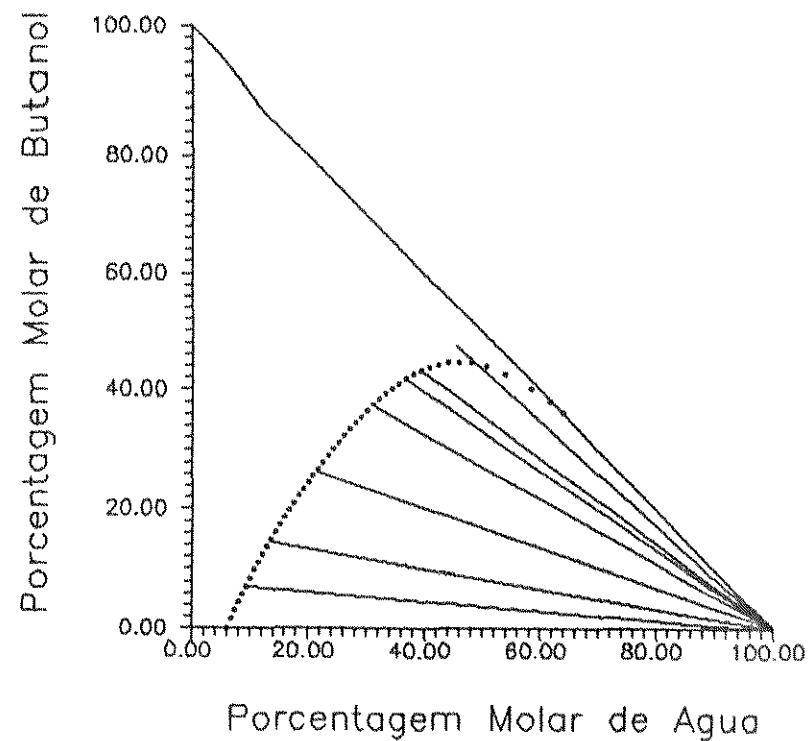


FIGURA V.7 : Curva Binodal Calculada e Linhas de Amarração do Sistema Água-Butanol-Acetato de Butila a temperatura de 30 C

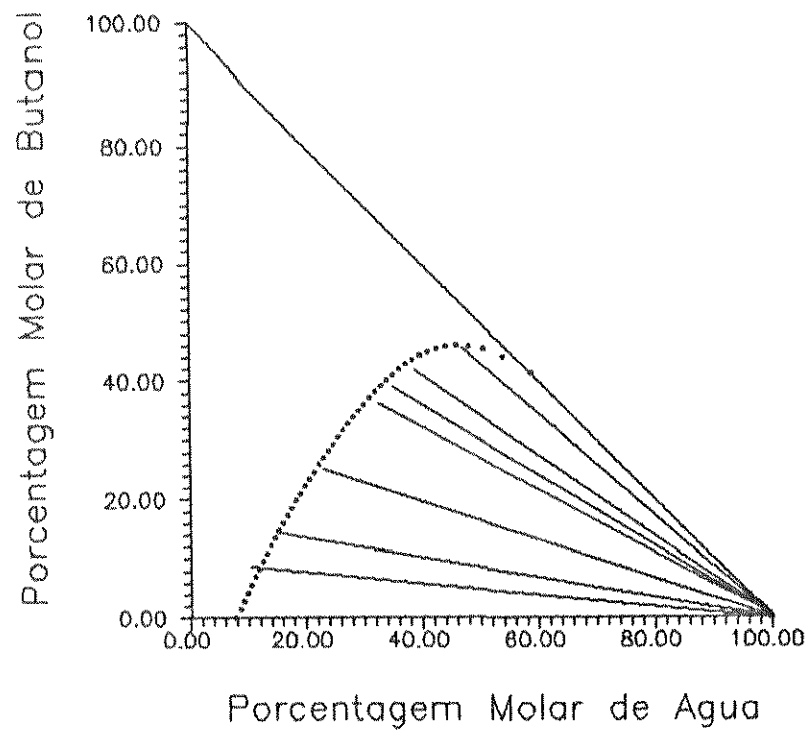


FIGURA V.8 : Curva Binodal Calculada e
Linhas de Amarração do Sistema
Água-Butanol-Acetato de Butila a
temperatura de 50 C

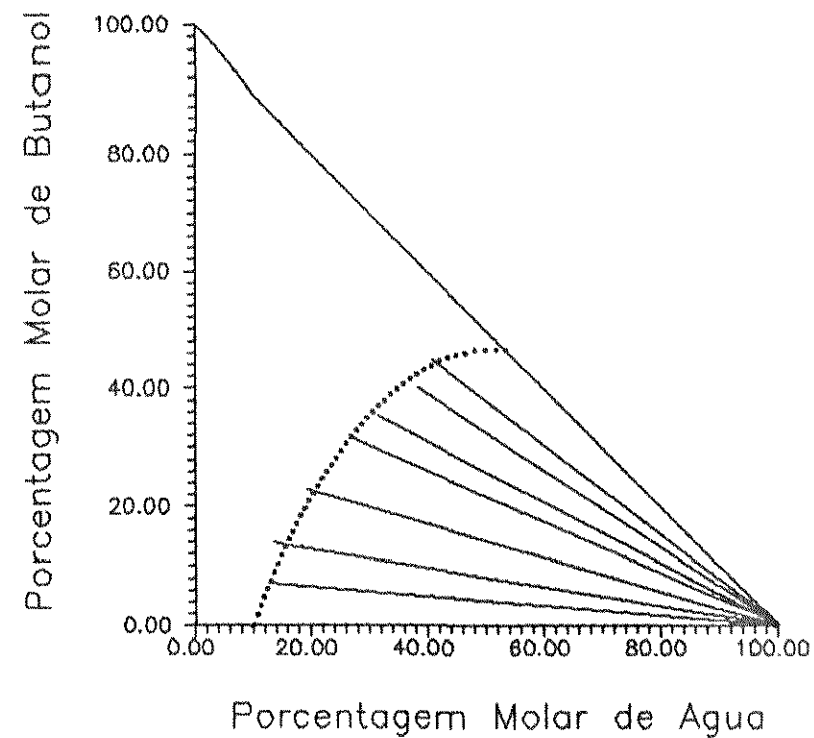


FIGURA V.9 : Curva Binodal Calculada e
Linhas de Amarração do Sistema
Água-Butanol-Acetato de Butila a
temperatura de 70 C

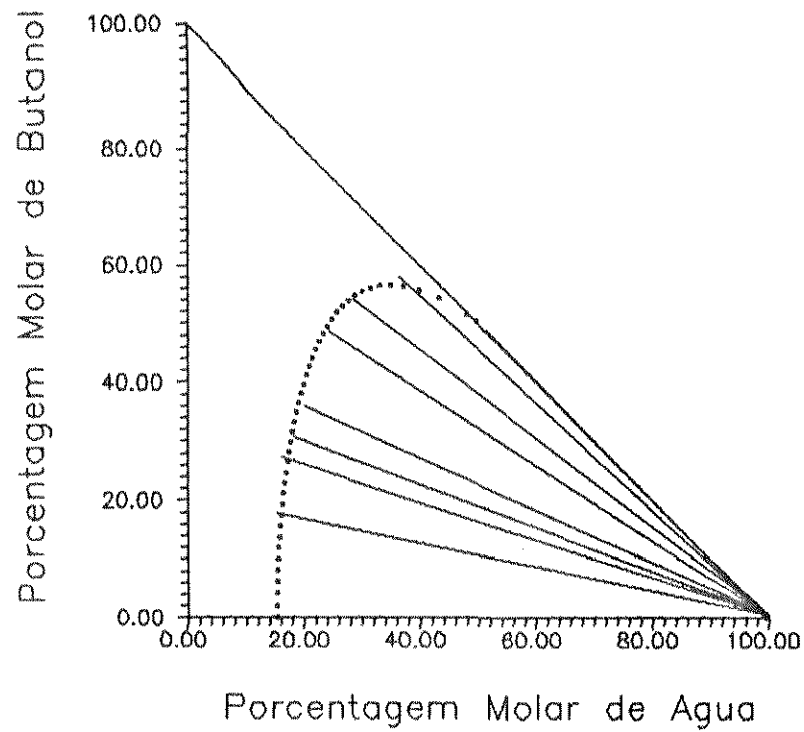


FIGURA V.10 : Curva Binodal Calculada e Linhas de Amarração do Sistema Água-Butanol-Acetato de Amila a temperatura de 20 C

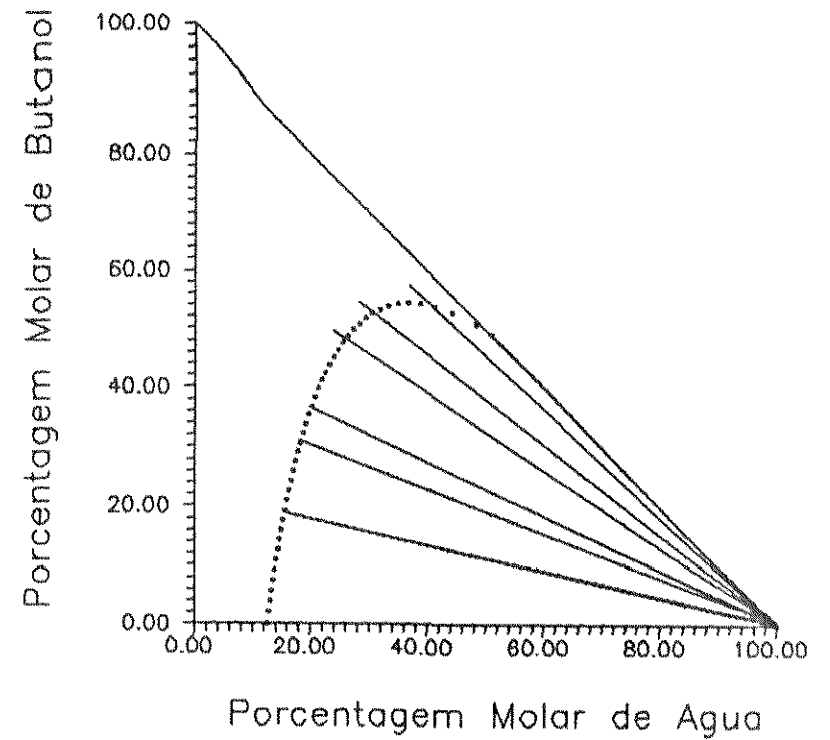


FIGURA V.11 : Curva Binodal Calculada e Linhas de Amarração do Sistema Água-Butanol-Acetato de Amila a temperatura de 30 C

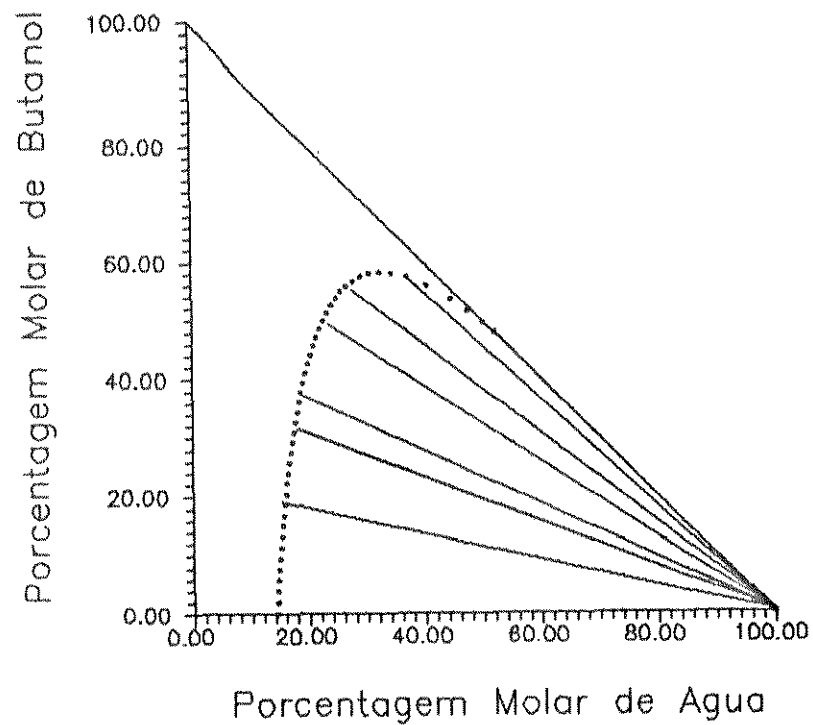


FIGURA V.12 : Curva Binodal Calculada e
Linhas de Amarração do Sistema
Água-Butanol-Acetato de Amila a
temperatura de 40 °C

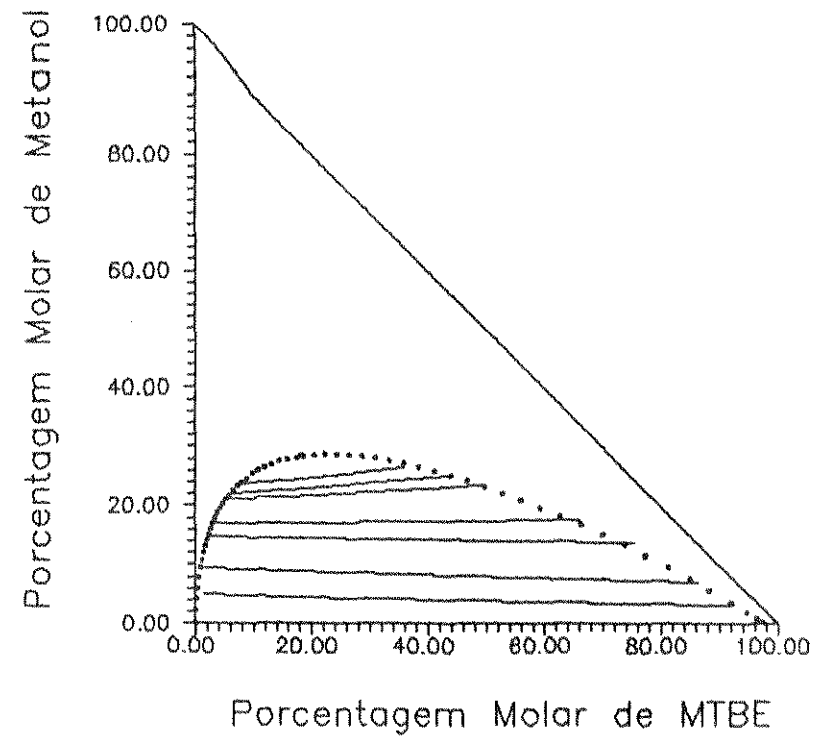


FIGURA V.13 : Curva Binodal Calculada e
Linhas de Amarração do Sistema
Água-Metanol-MTBE a temperatura
de 10 °C

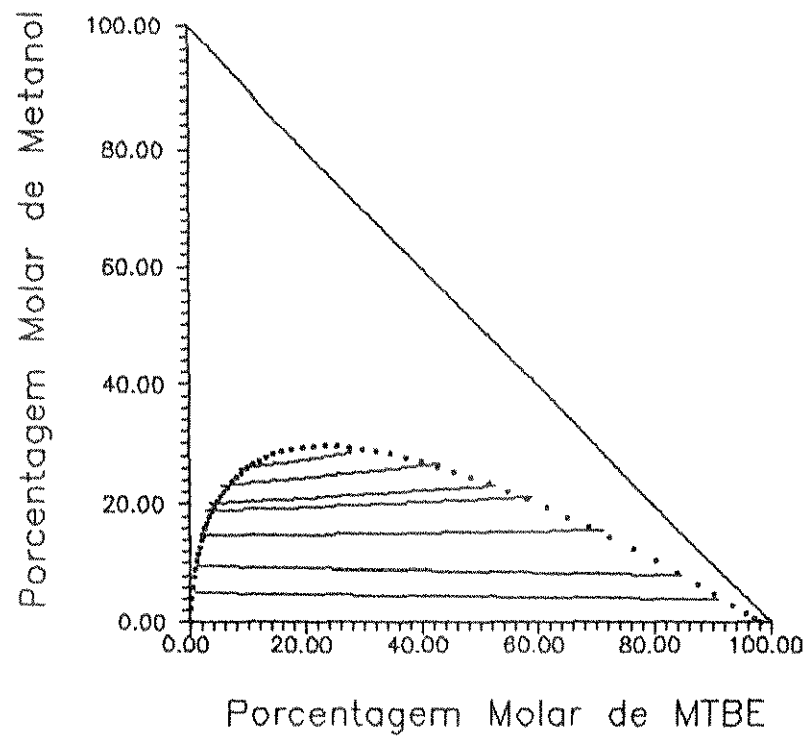


FIGURA V.14 : Curva Binodal Calculada e
Linhas de Amarração do Sistema
Água-Metanol-MTBE a temperatura
de 30 °C

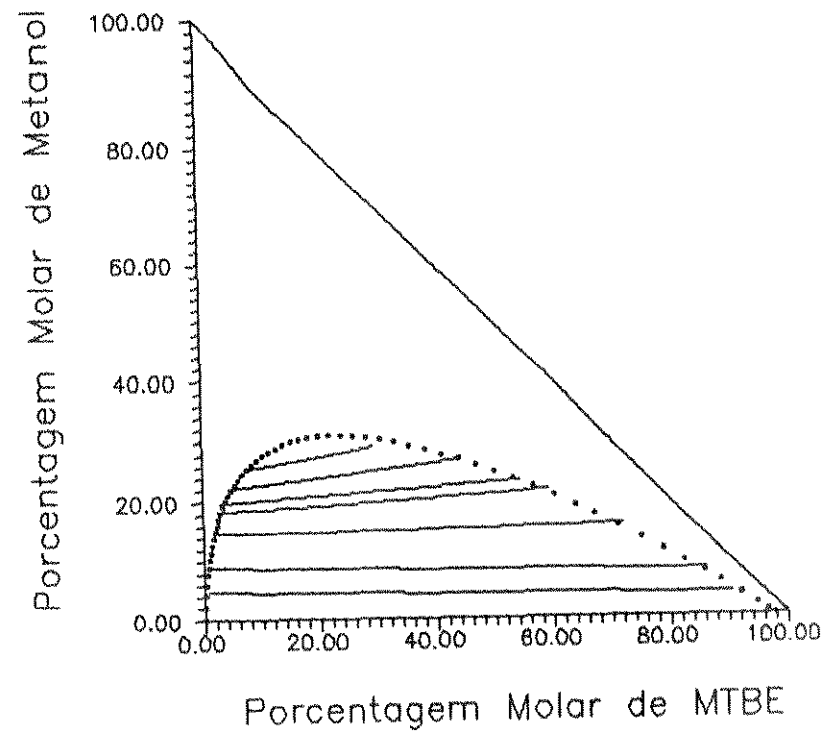


FIGURA V.15 : Curva Binodal Calculada e
Linhas de Amarração do Sistema
Água-Metanol-MTBE a temperatura
de 40 °C

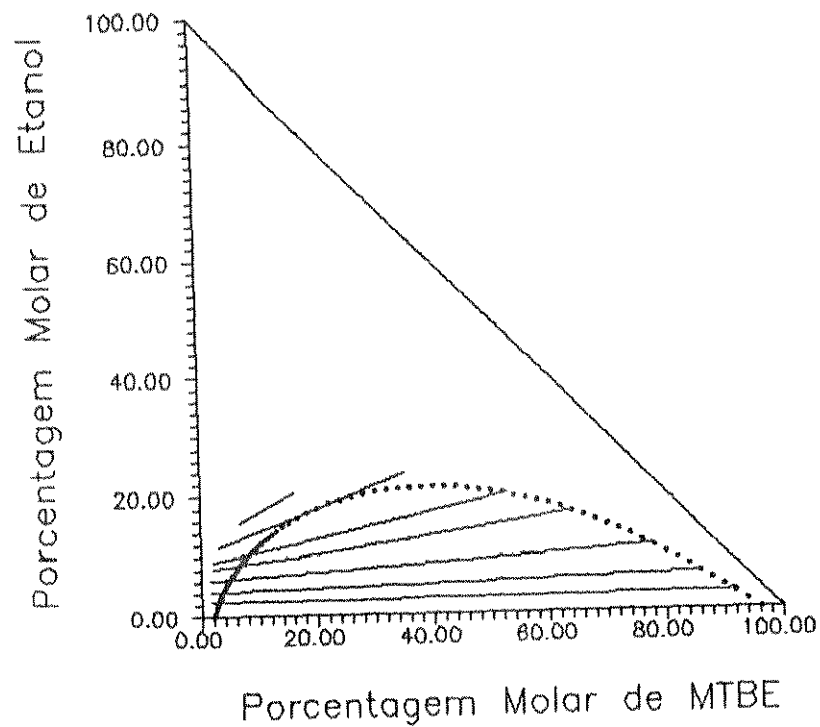


FIGURA V.16 : Curva Binodal Calculada e Linhas de Amarração do Sistema Água-Etanol-MTBE a temperatura de 10 °C

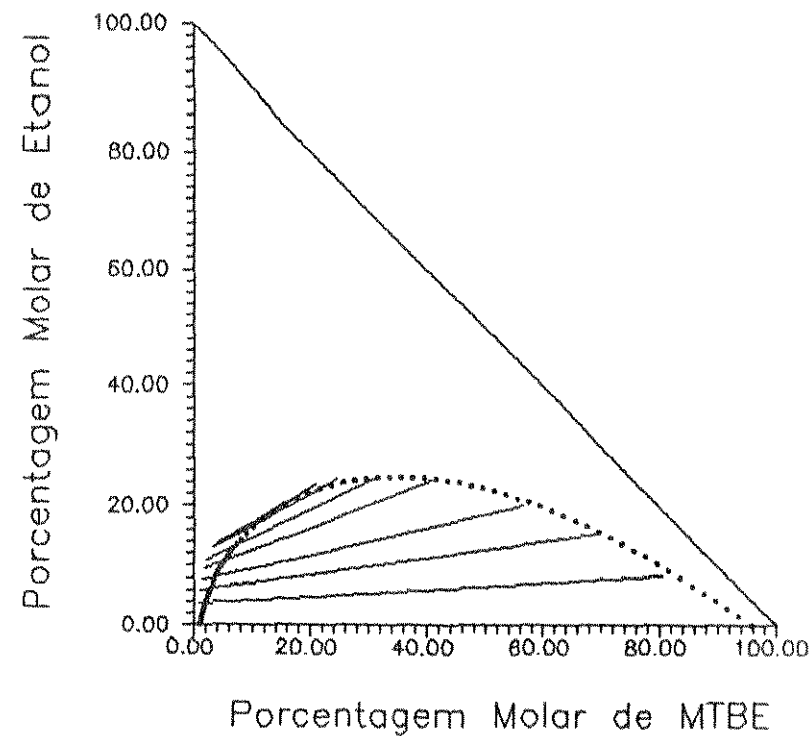


FIGURA V.17 : Curva Binodal Calculada e Linhas de Amarração do Sistema Água-Etanol-MTBE a temperatura de 40 °C

V. 5. 4 - TRABALHOS MAIS RECENTES DE CORRELAÇÃO
DE DADOS DE ELL

Em 1990 , Niesen e Yesavage⁽³⁸⁾ propõem uma modificação ao Método da Máxima-Verossimilhança de Prausnitz et alii⁽⁴²⁾, tornando-o aplicável para os casos em que as variáveis dependentes não são funções explícitas das variáveis independentes e dos parâmetros , com até duas restrições , portanto aplicável ao equilíbrio de sistemas binários.

Vianna⁽⁵⁹⁾ , recentemente , em trabalho de tese junto ao Laboratório de Propriedades Termodinâmicas da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, utilizou a metodologia proposta por Niesen e Yesavage⁽³⁸⁾ e estendeu a utilização do Método da Máxima-Verossimilhança com relações implícitas para o cálculo com até quatro restrições , aplicando-o ao cálculo do ELL de sistemas com até quatro componentes.

CAPÍTULO VI

CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

VI.1 - INTRODUÇÃO

Neste Capítulo são avaliadas sistemáticas de utilização de parâmetros binários do modelo UNIQUAC obtidos a partir de dados de ELL e de ELV em cálculos de ELLV. No estudo que é centrado em dois sistemas ternários, um do tipo I (água-benzeno-etanol) e o outro do tipo II (água-acetato de butila-butanol) , fez-se uso do programa FLASHTRI.

Na avaliação das diversas sistemáticas foram utilizados parâmetros oriundos de ajuste de dados experimentais binários e/ou ternários de ELV ou de ELL , determinados neste trabalho ou extraídos do DECHEMA^(22,53).

A definição das sistemáticas é realizada em função da origem dos dados de equilíbrio que geraram os parâmetros binários. A Tabela VI.1 apresenta as cinco sistemáticas avaliadas (SIST1 A SIST5) :

TABELA VI.1 : SISTEMÁTICAS DE UTILIZAÇÃO DE PARÂMETROS
BINÁRIOS DO MODELO UNIQUAC

SISTEMÁTICAS	PARÂMETROS BINÁRIOS OBTIDOS A PARTIR DE :			
	DADOS BINÁRIOS DE :		DADOS TERNÁRIOS DE :	
	ELV	ELL	ELV	ELL
SIST1 (CHA [*])			XX	XX
SIST2 ^{**}	XX	XX		XX
SIST3	XX	XX		
SIST4			XX	XX
SIST5	XX			XX

(*) utilização do modelo Cha-Prausnitz⁽¹⁴⁾ (ver Capítulo II).

(**) utilização de parâmetros fornecidos por Prausnitz et alii⁽⁴²⁾ para o sistema água-benzeno-etanol (ver Capítulo II).

O modelo Cha-Prausnitz⁽¹⁴⁾ (SIST1) foi utilizado de forma diferente à sugerida pelos autores , baseada nas seguintes constatações :

1) A melhor representação de um sistema ternário em equilíbrio de fases é obtida quando o modelo de g^E utiliza parâmetros binários de interação, todos obtidos simultaneamente por ajuste de dados experimentais ternários , em condições de T e P mais próximas possíveis das condições pretendidas^(42,55).

2) Os valores obtidos para o fator de correção C no modelo Cha-Prausnitz geralmente impõem alterações no valor de g^E menores do que 10% , o que não afeta significativamente a predição

do ELV, que é mais sensível aos dados de pressão de vapor dos componentes puros⁽¹⁴⁾.

Dessa forma, utilizou-se o modelo Cha-Prausnitz constituído da seguinte maneira:

1) A expressão $(g^E/RT)_{123}^\circ$ contém parâmetros binários de interação obtidos da regressão de dados ternários de ELV ;

2) Os quatro parâmetros ajustáveis da função empírica de correção C , são obtidos por regressão simultânea de dados experimentais ternários de ELL nas temperaturas mais elevadas que se encontrou dados disponíveis.

VI.2 - SISTEMA AGUA-BENZENO-ETANOL

O sistema água-benzeno-etanol foi escolhido por ser um sistema industrial grandemente utilizado no processo de destilação azeotrópica para a obtenção do etanol anidro e/ou por ter sido utilizado por vários autores^(17,25,29,63), em testes de algoritmos de cálculo de ELLV.

A Tabela VI.2 contém as sistemáticas avaliadas e as referências dos parâmetros binários utilizados.

TABELA VI.2 : SISTEMÁTICAS E REFERÊNCIA DOS PARÂMETROS BINÁRIOS
UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA-BENZENO-ETANOL

SISTEMÁTICAS	REFERÊNCIAS DOS PARÂMETROS BINÁRIOS DE :			
	DADOS BINÁRIOS DE :		DADOS TERNÁRIOS DE :	
	ELV	ELL	ELV	ELL
SIST1 (CHA)			[7*]	[12*]
SIST2	[42]	[42]		[42]
SIST3	[5* , 10*]	[11*]		
SIST4			[7*]	[12*]
SIST5	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.

N. A. : não avaliado

A Tabela VI.3 apresenta os parâmetros binários de interação do modelo UNIQUAC e a Tabela VI.4 os parâmetros da função de correção C do modelo Cha-Prausnitz.

TABELA VI.3 : PARÂMETROS DA FUNÇÃO DE CORREÇÃO C

PARÂMETROS DE INTERAÇÃO DO MODELO CHA-PRAUSNITZ			
α	β	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$
-3.27680	1.08060	0.40260	0.19923

TABELA VI.4 : PARÂMETROS DO MODELO UNIQUAC PARA g^E PARA
O SISTEMA ÁGUA-BENZENO-ETANOL

SISTE- MÁTICA	A(1,2)	A(2,1)	A(1,3)	A(3,1)	A(2,3)	A(3,2)
SIST1	428.452	1072.79	200.054	110.01	850.609	-156.567
SIST2	115.13	2057.42	573.61	-163.72	1131.13	-149.340
SIST3	358.07	778.41	447.18	-126.58	794.25	-138.650
SIST4(55C)	301.54	642.57	200.054	110.01	850.609	-156.567
SIST4(64C)	309.88	646.08	200.054	110.01	850.609	-156.567

As Tabelas VI.5, VI.6 e VI.7, apresentam os resultados da reprodução dos dados experimentais de ELV a 760mmhg, ELL a 55°C e ELL a 64°C, respectivamente.

A reprodutibilidade dos dados de ELV e de ELL obtida com as sistemáticas da Tabela VI.2 foram comparadas com dados experimentais ternários de ELV a 760 mmhg^(7*), de ELL a 55°C^(12*) e a 64°C^(12*). Os dados experimentais são identificados nas Tabelas por EXP, e os dados calculados com parâmetros do DECHEMA por DELV e DELL.

TABELA VI.5 : COMPARAÇÃO DE DADOS DE ELV PARA O
SISTEMA ÁGUA-BENZENO-ETANOL A 760 mmhg

SISTE- MÁTICA	TEMP (C)	X(AG) MOLAR	X(BZ) MOLAR	X(ET) MOLAR	Y(AG) MOLAR	Y(BZ) MOLAR	Y(ET) MOLAR	Z(AG) MOLAR	Z(BZ) MOLAR
EXP*	66.00	.0756	.5390	.3854	.1320	.5370	.3310	.1123	.5377
DELV**		.0402	.5843	.3755	.1413	.5190	.3397		
SIST1		.0948	.5357	.3695	.1680	.5436	.2944		
SIST2(11)		--	--	--	--	--	--		
SIST3		.0921	.5449	.3630	.1747	.5153	.3100		
SIST4(64C)		.0898	.5484	.3618	.1766	.5071	.3163		
EXP*	66.05	.0730	.5400	.3870	.1290	.5370	.3340	.1121	.5379
DELV**		.0390	.5865	.3745	.1391	.5199	.3410		
SIST1		.0923	.5358	.3719	.1594	.5430	.2976		
SIST2(11)		--	--	--	--	--	--		
SIST3		.0898	.5462	.3640	.1717	.5158	.3125		
SIST4(64C)		.0874	.5500	.3626	.1736	.5079	.3185		
EXP*	69.75	.7080	.0212	.2708	.2490	.4270	.3240	.5636	.1364
DELV**		.7314	.0053	.2633	.2576	.3755	.3669		
SIST1		.6846	.0241	.2913	.2644	.4140	.3216		
SIST2		.6818	.0207	.2975	.2650	.4288	.3062		
SIST3		.6969	.0103	.2928	.2581	.4254	.3165		
SIST4(64C)		.7214	.0102	.2684	.2576	.3810	.3614		
EXP*	70.25	.7100	.0195	.2705	.2610	.4030	.3360	.5075	.1925
DELV**		.7610	.0040	.2350	.2663	.3719	.3618		
SIST1		.7067	.0186	.2747	.2699	.3999	.3302		
SIST2		.6904	.0188	.2908	.2714	.4167	.3119		
SIST3		.7080	.0091	.2829	.2647	.4146	.3207		
SIST4(64C)		.7508	.0079	.2413	.2660	.3757	.3583		
EXP*	75.00	.7458	.0062	.2480	.3600	.1910	.4490	.5500	.1000
DELV**		.7375	.0024	.2601	.3214	.2190	.4596		
SIST1		.6938	.0112	.2950	.3226	.2404	.4370		
SIST2		.6683	.0110	.3207	.3259	.2687	.4055		
SIST3		.6795	.0060	.3145	.3174	.2690	.4136		
SIST4(64C)		.7309	.0045	.2646	.3210	.2209	.4581		
EXP*	76.10	.7518	.0042	.2440	.3590	.1380	.5030	.5911	.0589
DELV**		.7187	.0021	.2792	.3334	.1735	.4931		
SIST1		.6824	.0100	.3076	.3350	.1960	.4690		
SIST2		.6638	.0092	.3270	.3397	.2307	.4296		
SIST3		.6725	.0051	.3224	.3305	.2310	.4385		
SIST4(64C)		.7133	.0038	.2824	.3330	.1752	.4918		

(1) A solução encontrada foi de somente fase vapor.

* dados experimentais^(7*)

** dados calculados com parâmetros ternários do DECHEMA^(7*)

TABELA VI.6 : COMPARAÇÃO DE DADOS DE ELL PARA O
SISTEMA ÁGUA-BENZENO-ETANOL A 55°C

SISTE- MÁTICA	X (AG) MOLAR	X (BZ) MOLAR	X (ET) MOLAR	X (AG) MOLAR	X (BZ) MOLAR	X (ET) MOLAR	Z (AG) MOLAR	Z (BZ) MOLAR
EXP *	. 9550	. 0010	. 0440	. 0050	. 9720	. 0230	. 4000	. 5683
DELL (55C) **	. 9544	. 0021	. 0435	. 0185	. 9579	. 0236		
SIST1	. 9658	. 0006	. 0336	. 0123	. 9572	. 0305		
SIST2	. 9511	. 0050	. 0439	. 0073	. 9697	. 0230		
SIST3	. 9668	. 0010	. 0322	. 0303	. 9383	. 0314		
SIST4 (55C)	. 9665	. 0016	. 0319	. 0465	. 9219	. 0316		
EXP *	. 8730	. 0030	. 1240	. 0290	. 8790	. 0920	. 4000	. 4939
DELL (55C) **	. 8668	. 0063	. 1269	. 0351	. 8751	. 0898		
SIST1	. 8919	. 0026	. 1055	. 0224	. 8711	. 1065		
SIST2	. 8428	. 0125	. 1447	. 0225	. 9043	. 0732		
SIST3	. 8845	. 0027	. 1128	. 0431	. 8558	. 1011		
SIST4 (55C)	. 8983	. 0035	. 0982	. 0604	. 8282	. 1114		
EXP *	. 7950	. 0100	. 1950	. 0470	. 7890	. 1640	. 4000	. 4213
DELL (55C) **	. 7889	. 0137	. 1974	. 0589	. 7789	. 1622		
SIST1	. 8198	. 0078	. 1724	. 0404	. 7755	. 1841		
SIST2	. 7357	. 0263	. 2380	. 0361	. 8494	. 1145		
SIST3	. 7951	. 0067	. 1982	. 0559	. 7825	. 1616		
SIST4 (55C)	. 8393	. 0062	. 1545	. 0778	. 7258	. 1964		
EXP *	. 7280	. 0220	. 2500	. 0740	. 7040	. 2220	. 4000	. 3641
DELL (55C) **	. 7269	. 0232	. 2499	. 0842	. 6933	. 2225		
SIST1	. 6444	. 0601	. 2955	. 0309	. 8232	. 1459		
SIST2	. 6559	. 0426	. 3015	. 0471	. 8075	. 1454		
SIST3	. 7217	. 0125	. 2658	. 0662	. 7289	. 2049		
SIST4 (55C)	. 7953	. 0092	. 1955	. 0957	. 6373	. 2670		
EXP *	. 6530	. 0470	. 3000	. 1360	. 5860	. 2780	. 4000	. 3108
DELL (55C) **	. 6651	. 0369	. 2980	. 1151	. 6051	. 2798		
SIST1	. 5060	. 1553	. 3387	. 0258	. 8597	. 1145		
SIST2	. 5870	. 0624	. 3506	. 0592	. 7636	. 1772		
SIST3	. 6541	. 0209	. 3250	. 0764	. 6800	. 2436		
SIST4 (55C)	. 7568	. 0124	. 2308	. 1183	. 5463	. 3354		

* dados experimentais ^(12*)

** dados calculados com parâmetros extraídos do DECHEMA ^(12*).

TABELA VI.7 : COMPARAÇÃO DE DADOS DE ELL PARA O
SISTEMA ÁGUA-BENZENO-ETANOL A 64°C

SISTE- MÁTICA	X (AG) MOLAR	X (BZ) MOLAR	X (ET) MOLAR	X (AG) MOLAR	X (BZ) MOLAR	X (ET) MOLAR	Z (AG) MOLAR	Z (BZ) MOLAR
EXP *	. 9620	. 0010	. 0370	. 0090	. 9710	. 0200	. 4000	. 5730
DELL (64C) **	. 9635	. 0019	. 0346	. 0194	. 9588	. 0218		
SIST1	. 9710	. 0006	. 0284	. 0129	. 9610	. 0261		
SIST2	. 9583	. 0048	. 0369	. 0065	. 9734	. 0201		
SIST3(1)	--	--	--	--	--	--		
SIST4(64C)(1)	--	--	--	--	--	--		
EXP *	. 8900	. 0020	. 1080	. 0280	. 8730	. 0990	. 4000	. 4971
DELL (64) **	. 8799	. 0057	. 1144	. 0393	. 8665	. 0942		
SIST1	. 8947	. 0025	. 1028	. 0232	. 8739	. 1029		
SIST2	. 8483	. 0121	. 1396	. 0221	. 9059	. 0720		
SIST3	. 8891	. 0027	. 1082	. 0447	. 8562	. 0991		
SIST4(64C)	. 9006	. 0034	. 0960	. 0615	. 8310	. 1075		
EXP *	. 8200	. 0080	. 1720	. 0500	. 7760	. 1740	. 4000	. 4269
DELL (64C) **	. 8086	. 0122	. 1792	. 0661	. 7659	. 1680		
SIST1	. 8223	. 0077	. 1700	. 0397	. 7847	. 1756		
SIST2(2)	--	--	--	--	--	--		
SIST3	. 8032	. 0064	. 1904	. 0572	. 7844	. 1584		
SIST4(64C)	. 8413	. 0061	. 1526	. 0779	. 7341	. 1880		
EXP *	. 7450	. 0200	. 2350	. 0870	. 6850	. 2280	. 4000	. 3686
DELL (64C) **	. 7476	. 0122	. 1792	. 0661	. 7659	. 1680		
SIST1	. 8120	. 0089	. 1791	. 0958	. 6343	. 2699		
SIST2(2)	--	--	--	--	--	--		
SIST3	. 7280	. 0122	. 2598	. 0677	. 7298	. 2025		
SIST4(64C)	. 7946	. 0092	. 1962	. 0955	. 6460	. 2585		
EXP *	. 6780	. 0420	. 2800	. 1530	. 5630	. 2840	. 4000	. 3178
DELL (64C) **	. 6892	. 0335	. 2773	. 1299	. 5834	. 2867		
SIST1	. 5185	. 1467	. 3348	. 0276	. 8557	. 1167		
SIST2(2)	--	--	--	--	--	--		
SIST3	. 6628	. 0200	. 3172	. 0773	. 6837	. 2390		
SIST4(64C)	. 7539	. 0127	. 2334	. 1154	. 5633	. 3213		

(1) A solução encontrada foi de uma única fase líquida

(2) A solução encontrada foi de ELV

* dados experimentais ^(12*)

** dados calculados com parâmetros ternários extraídos do DECHEMA ^(12*).

Das Tabelas VI.5 a VI.7, observa-se que :

1) Os parâmetros binários DELV não reproduzem bem os dados experimentais;

2) Os parâmetros binários DELL reproduzem bem a maioria dos dados experimentais;

3) Dentre todas as sistemáticas avaliadas , SIST3 é a que melhor reproduz , de uma maneira geral , o conjunto dos dados experimentais, embora apresente maus resultados a temperaturas mais elevadas.

O resultado do item 3, provavelmente , é consequência da utilização de parâmetros binários que não representam bem os dados experimentais ternários de ELV, como explicitado no item 1.

Mais estudos devem ser realizados com outros sistemas tipo I para se chegar a conclusões mais seguras quanto às sistemáticas . Dois pontos importantes, no entanto, devem ser sempre levados em conta :

1) Os parâmetros binários que irão compor as sistemáticas devem ser oriundos de um bom ajuste de dados experimentais de ELV e/ou de ELL.

2) A faixa de temperatura nas diversas fontes de dados experimentais a serem utilizadas para compor os modelos deve, se possível, conter a temperatura dos dados que se quer predizer.

VI.3 - SISTEMA ÁGUA-ACETATO DE BUTILA-BUTANOL

O sistema água-acetato de butila-butanol foi também escolhido pelo interesse industrial. Os dados experimentais de ELL nas temperaturas de 30,50 e 70°C foram determinados neste trabalho.

Foram realizadas tentativas no sentido de utilizarmos o modelo Cha-Prausnitz para este sistema (SIST1), sem contudo conseguirmos resultados aceitáveis na regressão dos dados experimentais. A sistemática SIST2, também não foi avaliada devido a falta do conjunto de parâmetros na referência de Prausnitz et alii⁽⁴²⁾.

As sistemáticas avaliadas e as referências dos parâmetros binários utilizados, são apresentados na Tabela VI.8 :

TABELA VI.8 : SISTEMÁTICAS E REFERÊNCIA DOS PARÂMETROS BINÁRIOS UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA-ACETATO DE BUTILA-BUTANOL

SISTEMÁTICAS	REFERÊNCIAS DOS PARÂMETROS BINÁRIOS DE :			
	DADOS BINÁRIOS DE :		DADOS TERNÁRIOS DE :	
	ELV	ELL	ELV	ELL
SIST1	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
SIST2	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.
SIST3	[4*]	[6*, 13*]		
SIST4			[3*]	D. E.
SIST5	[4*]			D. E.

N. A. : não avaliado

D. E. : determinação experimental deste trabalho

Com referência aos parâmetros dos pares imiscíveis (água-acetato de butila e água-butanol) , as sistemáticas SIST4 e SIST5 foram avaliadas com os parâmetros binários obtidos do ajuste dos dados experimentais ternários de ELL nas condições de temperatura reduzida (SIST4(30C) e SIST5(30C)) , de temperatura elevada (SIST4(70C)) e SIST5(70C)) e , condições de ajuste simultâneo das várias temperaturas (SIST4(SM) e SIST5(SM)).

Os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela VI.9 :

TABELA VI.9 : PARAMETROS DO MODELO UNIQUAC PARA O
SISTEMA ÁGUA-ACETATO DE BUTILA-BUTANOL

SISTE- MÁTICA	A(1,2)	A(2,1)	A(1,3)	A(3,1)	A(2,3)	A(3,2)
SIST3	165.40	472.06	244.85	.37406	51.881	20.785
SIST4(30C)	98.210	574.66	270.63	-50.966	220.95	-108.21
SIST4(70C)	146.95	503.03	271.86	2.1148	220.95	-108.21
SIST4(SM)	144.60	529.29	337.97	-51.120	220.95	-108.21
SIST5(30C)	98.210	574.66	270.63	-50.966	51.881	20.785
SIST5(70C)	146.95	503.03	271.86	2.1148	51.881	20.785
SIST5(SM)	144.60	529.29	337.97	-51.120	51.881	20.785

As Tabelas VI.10, VI.11A e VI.11B , apresentam os resultados da reprodução dos dados experimentais de ELV a 760 mmhg e de ELL a 70°C, respectivamente.

TABELA VI.10 : COMPARAÇÃO DE DADOS DE ELV PARA O SISTEMA
ÁGUA-ACETATO DE BUTILA-BUTANOL A 760 mmhg.

SISTE- MÁTICA	TEMP (C)	X(AG) %MOL	X(AC) %MOL	X(BT) %MOL	Y(AG) %MOL	Y(AC) %MOL	Y(BT) %MOL	Z(AG) %MOL	Z(AC) %MOL
EXP*	92.35	.4000	.1200	.4800	.7080	.0920	.2000	.5980	.1020
DELV**		.4113	.1286	.4601	.7042	.0869	.2089		
SIST3		.4750	.1013	.4237	.7265	.1027	.1708		
SIST4(30C)		.5650	.0976	.3374	.7406	.1208	.1386		
SIST4(70C)		.4368	.1077	.4555	.7229	.0976	.1795		
SIST4(SM)		.4713	.1030	.4257	.7324	.1009	.1667		
SIST5(30C)		.5748	.0990	.3262	.7424	.1208	.1368		
SIST5(70C)		.4405	.1079	.4516	.7221	.0974	.1805		
SIST5(SM)		.4807	.1036	.4157	.7338	.1001	.1661		

EXP*	95.10	.2000	.4780	.3220	.6010	.2360	.1630	.4572	.3228
DELV**		.2056	.4772	.3172	.6143	.2264	.1593		
SIST3		.1910	.4779	.3311	.6235	.2259	.1506		
SIST4(30C)		.2241	.4446	.3313	.6262	.2345	.1393		
SIST4(70C)		.1824	.4788	.3388	.6131	.2343	.1526		
SIST4(SM)		.1948	.4670	.3382	.6176	.2347	.1477		
SIST5(30C)		.2295	.4456	.3249	.6352	.2268	.1380		
SIST5(70C)		.1839	.4832	.3329	.6208	.2268	.1524		
SIST5(SM)		.1998	.4686	.3316	.6265	.2269	.1466		

EXP*	96.80	.2000	.3200	.4800	.5800	.1881	.2320	.3993	.2507
DELV**		.1904	.3279	.4817	.5789	.1843	.2368		
SIST3		.2152	.3119	.4729	.5957	.1854	.2189		
SIST4(30C)		.2551	.2906	.4543	.6073	.1931	.1996		
SIST4(70C)		.2043	.3117	.4840	.5887	.1914	.2199		
SIST4(SM)		.2210	.3040	.4750	.5956	.1920	.2124		
SIST5(30C)		.2615	.2922	.4463	.6132	.1863	.2005		
SIST5(70C)		.2061	.3164	.4775	.5923	.1850	.2227		
SIST5(SM)		.2265	.3069	.4666	.6010	.1851	.2139		

EXP*	98.15	.2000	.1600	.6400	.5820	.1110	.3070	.4181	.1319
DELV**		.1853	.1638	.6509	.5669	.1116	.3215		
SIST3		.2496	.1456	.6048	.5932	.1177	.2891		
SIST4(30C)		.2927	.1465	.5608	.6126	.1246	.2628		
SIST4(70C)		.2346	.1480	.6174	.5905	.1169	.2926		
SIST4(SM)		.2523	.1522	.5955	.5975	.1224	.2801		
SIST5(30C)		.2972	.1473	.5555	.6129	.1229	.2642		
SIST5(70C)		.2357	.1487	.6156	.5882	.1163	.2955		
SIST5(SM)		.2562	.1533	.5905	.5971	.1208	.2821		

EXP*	104.20	.1010	.3600	.5390	.4610	.2260	.3130	.3224	.2776
DELV**		.0820	.3720	.5460	.3904	.2509	.3587		
SIST3		.1012	.3643	.5345	.4070	.2444	.3486		
SIST4(30C)		.1201	.3403	.5396	.4142	.2492	.3366		
SIST4(70C)		.0968	.3545	.5487	.4006	.2509	.3485		
SIST4(SM)		.1053	.3488	.5458	.4058	.2502	.3440		
SIST5(30C)		.1221	.3502	.5277	.4193	.2425	.3382		
SIST5(70C)		.0970	.3674	.5356	.4045	.2449	.3506		
SIST5(SM)		.1072	.3601	.5327	.4107	.2438	.3455		

* dados experimentais (3*)

** dados calculados com parâmetros ternários do DECHEMA (3*)

TABELA VI.11A : COMPARAÇÃO DE DADOS DE ELL PARA O SISTEMA
ÁGUA-ACETATO DE BUTILA-BUTANOL A 70°C

SISTE- MÁTICA	X (AG) %MOL	X (AC) %MOL	X (BT) %MOL	Y (AG) %MOL	Y (AC) %MOL	Y (BT) %MOL	Z (AG) %MOL	Z (AC) %MOL
EXP *	. 1257	. 8025	. 0718	. 9987	. 0000	. 0013	. 5000	. 4584
DELL **	. 1276	. 8014	. 0710	. 9960	. 0016	. 0024		
SIST3	. 1340	. 7960	. 0700	. 9955	. 0014	. 0031		
SIST4 (30C)	. 1279	. 8023	. 0698	. 9932	. 0026	. 0042		
SIST4 (70C)	. 1281	. 8011	. 0708	. 9957	. 0016	. 0027		
SIST4 (SM)	. 1233	. 8053	. 0714	. 9961	. 0015	. 0024		
SIST5 (30C)	. 1281	. 8017	. 0702	. 9937	. 0025	. 0038		
SIST5 (70C)	. 1277	. 8013	. 0710	. 9960	. 0016	. 0024		
SIST5 (SM)	. 1237	. 8048	. 0715	. 9964	. 0015	. 0021		

EXP *	. 1338	. 7258	. 1404	. 9966	. 0000	. 0034	. 5000	. 4178
DELL **	. 1567	. 7071	. 1362	. 9939	. 0015	. 0046		
SIST3	. 1627	. 7029	. 1344	. 9926	. 0014	. 0060		
SIST4 (30C)	. 1702	. 6974	. 1324	. 9896	. 0027	. 0077		
SIST4 (70C)	. 1580	. 7063	. 1357	. 9935	. 0016	. 0049		
SIST4 (SM)	. 1584	. 7056	. 1360	. 9942	. 0015	. 0043		
SIST5 (30C)	. 1709	. 6965	. 1326	. 9902	. 0026	. 0072		
SIST5 (70C)	. 1573	. 7067	. 1360	. 9938	. 0016	. 0046		
SIST5 (SM)	. 1593	. 7046	. 1361	. 9945	. 0015	. 0040		

EXP *	. 1930	. 5790	. 2280	. 9957	. 0000	. 0043	. 5000	. 3576
DELL **	. 2036	. 5724	. 2240	. 9911	. 0015	. 0074		
SIST3	. 2100	. 5689	. 2211	. 9886	. 0014	. 0100		
SIST4 (30C)	. 2379	. 5493	. 2128	. 9852	. 0027	. 0121		
SIST4 (70C)	. 2054	. 5712	. 2234	. 9909	. 0015	. 0076		
SIST4 (SM)	. 2136	. 5650	. 2214	. 9919	. 0015	. 0066		
SIST5 (30C)	. 2401	. 5476	. 2123	. 9854	. 0027	. 0119		
SIST5 (70C)	. 2049	. 5716	. 2235	. 9909	. 0015	. 0076		
SIST5 (SM)	. 2163	. 5629	. 2208	. 9920	. 0015	. 0065		

EXP *	. 2654	. 4176	. 3170	. 9942	. 0000	. 0058	. 5000	. 2832
DELL **	. 2661	. 4182	. 3157	. 9881	. 0014	. 0105		
SIST3	. 2752	. 4140	. 3108	. 9843	. 0014	. 0143		
SIST4 (30C)	. 3256	. 3850	. 2894	. 9804	. 0027	. 0169		
SIST4 (70C)	. 2677	. 4173	. 3150	. 9881	. 0015	. 0104		
SIST4 (SM)	. 2847	. 4071	. 3082	. 9896	. 0014	. 0090		
SIST5 (30C)	. 3315	. 3816	. 2869	. 9801	. 0027	. 0172		
SIST5 (70C)	. 2687	. 4168	. 3145	. 9878	. 0014	. 0108		
SIST5 (SM)	. 2908	. 4037	. 3055	. 9894	. 0014	. 0092		

* dados determinados experimentalmente

** dados calculados com parâmetros ajustados neste trabalho.

TABELA VI.11B : COMPARAÇÃO DE DADOS DE ELL PARA O SISTEMA
ÁGUA-ACETATO DE BUTILA-BUTANOL A 70°C

SISTE- MÁTICA	X (AG) %MOL	X (AC) %MOL	X (BT) %MOL	Y (AG) %MOL	Y (AC) %MOL	Y (BT) %MOL	Z (AG) %MOL	Z (AC) %MOL
EXP *	. 3131	. 3326	. 3543	. 9927	. 0000	. 0073	. 5000	. 2339
DELL **	. 3097	. 3249	. 3654	. 9862	. 0013	. 0125		
SIST3	. 3224	. 3196	. 3580	. 9816	. 0013	. 0171		
SIST4 (30C)	. 3857	. 2893	. 3250	. 9771	. 0027	. 0202		
SIST4 (70C)	. 3106	. 3244	. 3650	. 9863	. 0014	. 0123		
SIST4 (SM)	. 3326	. 3137	. 3537	. 9881	. 0013	. 0106		
SIST5 (30C)	. 3951	. 2848	. 3201	. 9767	. 0026	. 0207		
SIST5 (70C)	. 3135	. 3231	. 3634	. 9859	. 0013	. 0128		
SIST5 (SM)	. 3416	. 3094	. 3490	. 9878	. 0013	. 0109		
EXP *	. 3829	. 2171	. 4000	. 9904	. 0000	. 0096	. 7000	. 1037
DELL **	. 3693	. 2253	. 4114	. 9840	. 0012	. 0148		
SIST3	. 3808	. 2211	. 3981	. 9786	. 0012	. 0202		
SIST4 (30C)	. 4515	. 1959	. 3526	. 9727	. 0025	. 0248		
SIST4 (70C)	. 3693	. 2252	. 4115	. 9841	. 0012	. 0147		
SIST4 (SM)	. 3901	. 2148	. 3951	. 9860	. 0012	. 0128		
SIST5 (30C)	. 4630	. 1918	. 3452	. 9721	. 0025	. 0254		
SIST5 (70C)	. 3682	. 2236	. 4082	. 9837	. 0012	. 0151		
SIST5 (SM)	. 4007	. 2111	. 3882	. 9858	. 0011	. 0131		
EXP *	. 4072	. 1451	. 4477	. 9880	. 0000	. 0120	. 7000	. 0719
DELL **	. 4199	. 1440	. 4421	. 9817	. 0010	. 0173		
SIST3	. 4393	. 1390	. 4217	. 9754	. 0011	. 0235		
SIST4 (30C)	. 5170	. 1196	. 3634	. 9675	. 0022	. 0303		
SIST4 (70C)	. 4124	. 1443	. 4433	. 9819	. 0010	. 0171		
SIST4 (SM)	. 4417	. 1364	. 4219	. 9840	. 0010	. 0150		
SIST5 (30C)	. 5299	. 1163	. 3538	. 9669	. 0023	. 0308		
SIST5 (70C)	. 4192	. 1427	. 4381	. 9815	. 0010	. 0175		
SIST5 (SM)	. 4541	. 1333	. 4126	. 9840	. 0010	. 0150		

* dados determinados experimentalmente

** dados calculados com parâmetros ajustados neste trabalho.

Das Tabelas VI.10, VI.11A e VI.11B observa-se que:

1- Os parâmetros DELV e DELL(70C) representam bem a maioria dos dados experimentais.

2- As melhores predições foram obtidas com as sistemáticas SIST4(70C) e SIST5(70C).

3- A comparação dos resultados obtidos entre a sistemáticas SIST3 com as sistemáticas SIST4(30C) e SIST5(30C) , sugere que na falta de informações ternárias de ELL a altas temperaturas é preferível utilizar as informações binárias de ELL e de ELV , que contenham a faixa de temperatura que se quer predizer.

Assim , das diversas sistemáticas avaliadas , recomenda-se a utilização dos parâmetros obtidos pela sistemática SIST4(70C) .

VI. 4 - DIAGRAMAS DE FASES DE SISTEMAS TERNARIOS

Cálculos de flash podem ser utilizados para gerar diagramas de fases para sistemas ternários. Do ponto de vista prático, tendo-se o diagrama de fases de um sistema ternário a determinadas temperatura e pressão, a partir da composição de uma das fases pode-se conhecer o número e o tipo de fases em equilíbrio. Ainda, caso o sistema esteja em equilíbrio trifásico determinam-se as composições de equilíbrio em todas as fases. Caso o sistema esteja em equilíbrio bifásico pode-se chegar a um resultado bastante próximo das composições de equilíbrio se se conhece as linhas de equilíbrio no diagrama. Dessa forma, é possível determinar com poucos dados quais os pratos da coluna de destilação que apresentam imiscibilidade na fase líquida e qual sua composição de equilíbrio.

A Figura VI.1 apresenta o diagrama de fases para o sistema água-acetato de butila-butanol a pressão de 760 mmHg e a temperatura de 90.6°C. Para uma melhor visualização, as concentrações das linhas de amarração não aparecem no diagrama e são dadas no Apêndice G.

Durante os testes com o algoritmo verificou-se que os cálculos de equilíbrio perto da região de transição de equilíbrio trifásico-bifásico e/ou ao se adotar uma composição global próxima a uma das composições de equilíbrio, conduziām a uma solução numérica que não era necessariamente correta, obtendo-se soluções bifásicas de ELV, ELL ou a solução trifásica de ELLV. Para evitar erros

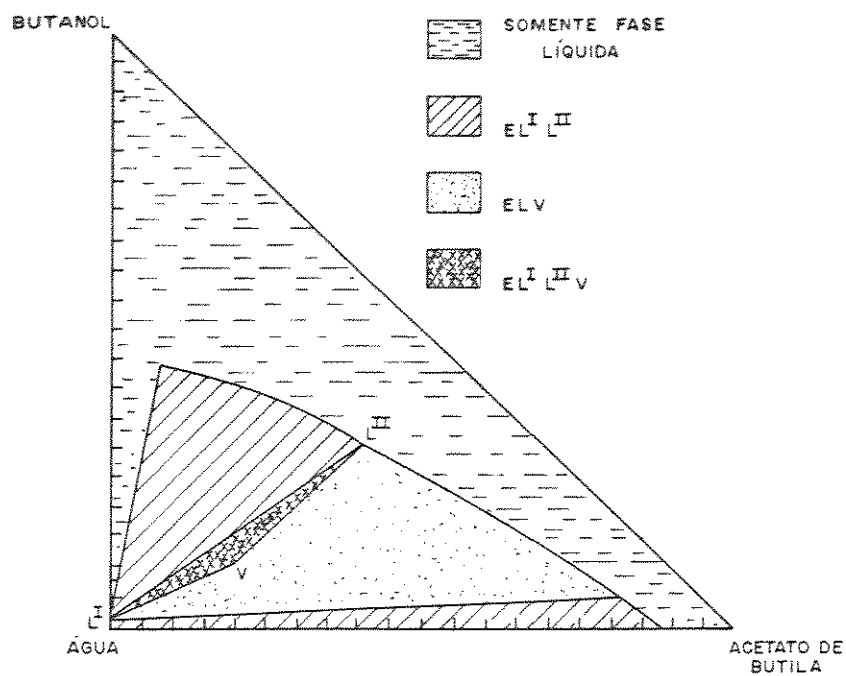


FIG. (VI.1) DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA ÁGUA-ACETATO DE BUTILA-BUTANOL. (TEMPERATURA 90.6°C, PRESSÃO 760mmHg)

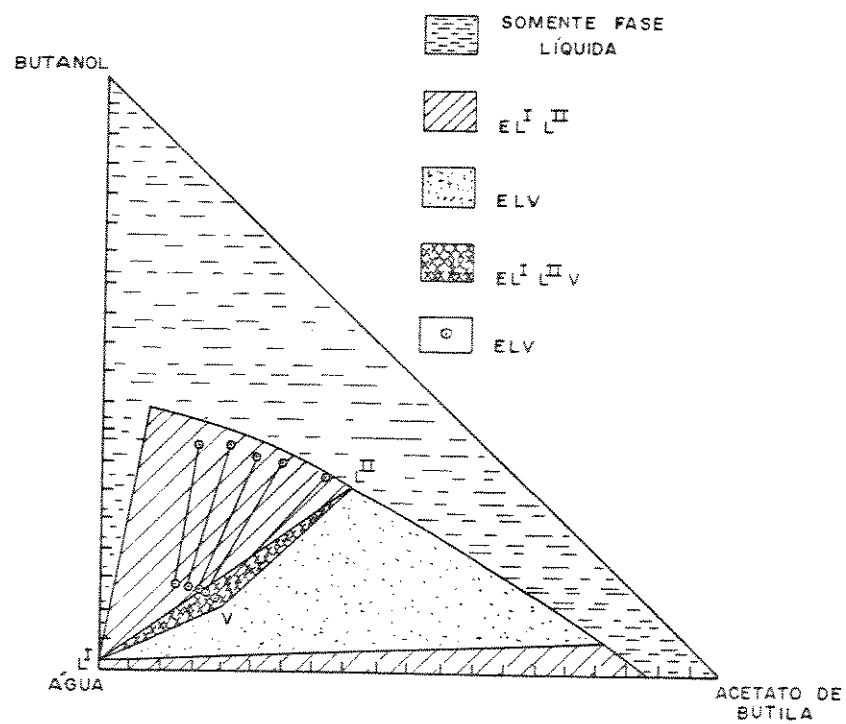


FIG. (VI.2) DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA ÁGUA-ACETATO DE BUTILA-BUTANOL COM RESULTADOS DE ELV EM REGIÃO DE EL^I , EL^II E $EL^I L^II V$ (TEMPERATURA 90.6°C, PRESSÃO 760mmHg)

o usuário do programa deve observar se as concentrações de equilíbrio calculadas de uma das fases são próximas ao valor da alimentação. Em caso afirmativo, deve tentar outra composição global mais afastada daquelas de equilíbrio obtida anteriormente. Quando da obtenção de duas soluções distintas, pode-se realizar um cálculo de estabilidade, verificando qual solução que conduz ao menor valor da energia livre de Gibbs. A versão atual do programa FLASHTRI não possui esta possibilidade.

A Figura VI.2 apresenta o mesmo diagrama de fases da Figura VI.1, porém com algumas linhas de ELV obtidas na região onde a solução verdadeira é de ELLV ou de ELL. Observando no Apêndice G os pontos que geraram essas linhas de equilíbrio, pontos 23 a 27, verificamos que a composição global que gerou estes pontos é bastante próxima a da fase líquida de equilíbrio obtida. Ao se repetir os cálculos com composições globais mais afastadas às de equilíbrio, a solução encontrada foi de ELL ou ELLV.

VI.5 - APLICAÇÃO A COLUNAS DE DESTILAÇÃO

Uma coluna de destilação operando no estado estacionário pode ser simulada como sendo uma sequência descontínua de flashes. Neste caso, as fases líquidas e vapor calculadas para um determinado prato entram na composição da alimentação para os pratos sequencialmente inferior e superior, respectivamente. Este método, embora extremamente estável na obtenção da solução, requer muitas iterações e consome grande tempo de computação⁽¹⁶⁾.

Não é intenção deste trabalho realizar um cálculo de coluna de destilação com o algoritmo desenvolvido. Contudo, citamos um exemplo com dados industriais de uma coluna de destilação para concentração de acetato de butila envolvendo o sistema ternário água-acetato de butila-butanol. Com o programa FLASHTRI e com o conjunto de parâmetros binários utilizados na sistemática SIST4(70C), foram reproduzidos dados reais da planta no conjunto formado pelo último prato da coluna industrial e pelo decantador. A etapa do processo reproduzida é apresentada na Figura VI.3.

Os resultados foram obtidos pela seguinte metodologia:

1) Através das composições de equilíbrio à saída do decantador, obtém-se a linha de amarração do ponto em equilíbrio.

2) Variando-se a temperatura e a composição global da linha de equilíbrio obtida no item anterior, procura-se por uma solução de equilíbrio que reproduza a concentração da fase vapor a saída do prato 10. Dessa forma, determina-se a composição global do prato 10.

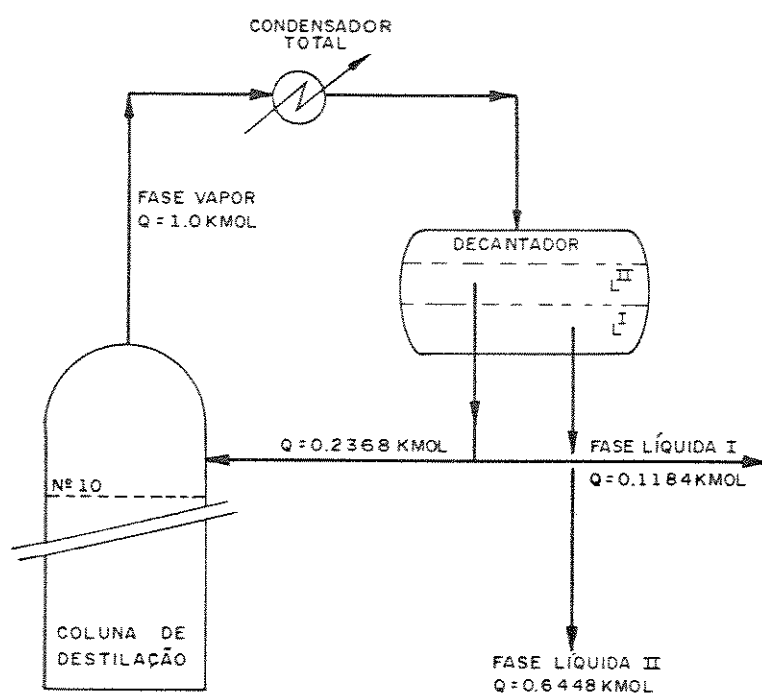


FIG. (VI.3) COLUNA CONCENTRADORA DE ACETATO DE BUTILA

3) Com a composição do vapor obtida, calcula-se o equilíbrio do decantador.

A Tabela VI.12 apresenta os dados de processo e os resultados obtidos. A diferença na temperatura de equilíbrio do prato 10 é atribuída ao fato de não considerarmos a eficiência de prato na destilação.

TABELA VI.12 : COLUNA INDUSTRIAL PARA O SISTEMA
ÁGUA-ACETATO DE BUTILA-BUTANOL

		PRATO 10		DECANTADOR					
		F. VAPOR(%M)		F. RICA ÁGUA(%M)		F. RICA ACET(%M)		β	
		PROC.	CALC.	PROC.	CALC.	PROC.	CALC.	PROC.	CALC.
TEMP(C)	88.0	90.0	ND	88.0	ND	88.0	.6448	.6513	
%AGUA	.70314	.70599	.99457	.99300	.17300	.17006			
%ACET.	.25463	.24687	.00270	.00187	.71242	.70437			
%BUT.	.04223	.04714	.00273	.00514	.11458	.12557			

* ND = NÃO DISPONÍVEL

VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O algoritmo de equilíbrio líquido-líquido-vapor de misturas multicomponentes desenvolvido neste trabalho se mostrou adequado ao cálculo flash em sistemas ternários com uma, duas ou três fases coexistindo em equilíbrio, dadas as concentrações de alimentação, de temperatura e pressão.

O algoritmo desenvolvido não exige tanto o conhecimento prévio do número de fases presentes como o da estimativa inicial das composições em equilíbrio, o que caracteriza sua superioridade sobre os demais existentes na literatura. Ainda, devido a sequência de cálculo (monofásico, bifásico e trifásico) na determinação do número de fases, o algoritmo é econômico no que se refere ao tempo computacional.

Do presente trabalho, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

1) O algoritmo de cálculo de flash trifásico reproduziu qualitativamente a curva de equilíbrio de fases para o sistema binário butanol-água;

2) Os exemplos de equilíbrio bifásico e trifásico do sistema água-benzeno-etanol foram reproduzidos com fidelidade pelo algoritmo de cálculo de flash trifásico;

3) A partir de parâmetros binários obtidos de dados binários e/ou ternários de ELV e/ou ELL, o algoritmo desenvolvido reproduziu dados bifásicos de ELV e de ELL dos sistema água-benzeno-

etanol e água-acetato de butila-butanol com apenas um conjunto de parâmetros;

4) Com apenas um conjunto de parâmetros o algoritmo mostrou-se adequado à predição da ocorrência de três fases , como exemplificado para o sistema água-acetato de butila-butanol.

5) Com um conjunto de parâmetros do sistema água-acetato de butila-butanol , o programa FLASHTRI reproduziu dados industriais do último prato da coluna e do decantador de uma coluna de destilação de concentração de acetato de butila.

Como sugestões para trabalhos futuros , pode-se relacionar :

(A) Em relação ao algoritmo de cálculo de flash trifásico :

1) criação de uma subrotina para a realização de um teste de estabilidade das fases em equilíbrio através do cálculo da energia livre de Gibbs excedente;

2) extensão do algoritmo desenvolvido aos vários outros tipos de flash, conforme Tabela IV.1;

(B) Em relação a representação termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido-vapor :

1) determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor nas condições desejadas de pressão e de temperatura próximas à condição de bolha da mistura . A determinação experimental pode ser feita separadamente em células de equilíbrio líquido-líquido e em ebuliômetros de equilíbrio líquido-

vapor, ou pode ser realizada em equipamento para a determinação do equilíbrio líquido-líquido-vapor;

2) o desenvolvimento de um algoritmo de correlação simultânea de dados de ELL e ELV para sistemas multicomponente. Para isto sugere-se utilizar a proposta de Niesen e Yesavage⁽³⁸⁾.

(C) Em relação à aplicação do algoritmo proposto :

1) incorporar o algoritmo a programas de cálculo de destilação existentes, como por exemplo os propostos por Boston e Sullivan⁽⁸⁾, Wang e Henke⁽⁶²⁾ e Naphtali e Sandholm⁽³²⁾.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ABRAMS, D. S. & PRAUSNITZ, J. M. - Statistical Thermodynamics of liquids mixtures. A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems; AICHE J. , 21(1):116-128, 1975
- [2] ALDERS, L. - Liquid-Liquid Extraction. Theory and laboratory experiemnts. - Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1955.
- [3] AMMAR, M. N. & RENON, H. ; The isothermal flash problem : new methods for phase split calculations ; AICHE Journal, 33(6):926-939, 1987.
- [4] ANDERSON, T. F. ; ABRAMS, D. S. & GRENS II, E. A. - Evaluation of parameters for nonlinear thermodynamics models. AICHE J., 24(1):20-29, 1978.
- [5] BLACK, C. ; AICHE J. ; 5:249, 1959
- [6] BLOCK, U. & HEGNER, B. ; - Development and application of a simulation model for three-phase distillation; AICHE J., 22:582-589, 1976.
- [7] BOSTON , J. F. ; BRITT, H. I. ; A radically diferent formulation and solution of the single-stage flash problem ; Comput. Chem. Eng , 2: 109, 1978
- [8] BOSTON , J. F. & SULLIVAN, S. L. Jr. ; A new class of solution methods for multicomponent, multistage separation processes; The Canadian Journal of Chemical Engineering, 52:52-63, 1974.

- [9] BUENO, S.M.A. - Tese de mestrado: Equilibrio Liquido-Liquido de Misturas Ternarias Agua-Etanol-Solvente - Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, S.P., 1990.
- [10] BUNZ, A.P.; DOHRN, R.; PRAUSNITZ, J.M. ; Three-phase flash calculations for multicomponent systems ; Computers Chem. Engng., 15(1): 47-51, 1991.
- [11] BYRNE, G.D. & HALL, C.A. - Numerical Solution of systems of nonlinear algebraic equations; Academic Press , New York and London, 1973.
- [12] CAIRNS B. P. & FURZER, I.A. - Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 3. Modern Thermodynamic Models and Multiple Solutions - Ind. Eng. Chem. Res. , 29: 1383-1395, 1990.
- [13] CASTILHO, J. & GROSSMANN, I.E. ; Computation of phase and chemical equilibria; Comput. Chem. Engng , 5: 99-108, 1981.
- [14] CHA, T.H. & PRAUSNITZ, J.M. - Thermodynamic method for simultaneous representation of ternary vapor-liquid and liquid-liquid equilibria ; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. , 24(3):551-555, 1985.
- [15] DLUZNIIEWSKI, J. H.; ADLER, S. B.; OZKARDESH , H. & BARNER, H.E. ; Aid to correlation of complex equilibria; Chem. Eng. Prog. , 69(11): 79-80, 1973.
- [16] FERRARIS, G.B.; MORBIDELLI, M.; - Distillation models for two partially immiscible liquids; AIChE J., 22(6):881-888, 1981.

- [17] FOURNIER, R.L. & BOSTON, J.F. ; - A Quasi-Newton algorithm for solving multiphase equilibrium flash problems; Chem. Eng. Commun., 8 : 305-326, 1981.
- [18] FREDENSLUND , A. ; GMEHLING, J. & RASMUSSEN, P. ; Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC - A Group contribution method. New York , Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.
- [19] GAUTAM, R. & SEIDER, W.D. ; - Computation of phase and chemical equilibrium. Part I: Local and constrained minima in Gibbs free energy ; AIChE J. 25(6): 991-999, 1979.
- [20] GAUTAM, R. & SEIDER, W.D. ; - Computation of phase and chemical equilibrium. Part II:Phase splitting; AIChE J. 25(6): 999-1006, 1979.
- [21] GEORGE,B. ; BROWN, L.P. ; FARMER, C.H. ; BUTHOD, P. ; MANNING, F. S. ; Computation of multicomponent , multiphase equilibrium ;Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. , 15(3): 372-377, 1976.
- [22] GMEHLING,J. & ONKEN,U. ; Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection I-1 - I-7 & supplements - DECHEMA, Frankfurt,1977.
- [23] HALA; PICK ; FRIED; VILIM; Vapor-Liquid Equilibrium ; Pergamon Press Ltd. , 1967.
- [24] HAYDEN, J.G. ; O'CONNELL, J.P. ; A generalized method for predicting second virial coefficients ; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. ; 14: 209-216, 1975.
- [25] HENLEY, E.J. & ROSEN, E.M. ; Material and Energy Balance Computations; John Wiley & Sons, 1969.

- [26] KEMENY, S. ; MANCZINGER, J. ; SKJOLD-JORGENSEN, S. ; TOTH, K. ; Reduction of thermodynamic data by means of the multi-response maximum likelihood principle; AICHE Journal , 28 (1) : 20-30, 1982.
- [27] KING, C. J. ; SEPARATION PROCESSES ; Mc-Graw-Hill Book Company - 2^{ed.}, 1980.
- [28] LAW, V. J. & BAILEY, R. V. ; - A method for determination of approximate system transfer functions; Chemical Engineering Science 18: 189-202, 1963.
- [29] MAURI, C. ; Unified procedure for solving multiphase-multi-component vapor-liquid equilibrium calculation ; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. , 19: 482-489, 1980.
- [30] MICHELSEN, M. L. ; - The isothermal flash problem. Part I : Stability -; Fluid Phase Equilibria 9: 1-19, 1982.
- [31] MICHELSEN, M. L. ; - The isothermal flash problem. Part II: Phase split calculation ; Fluid Phase Equilibria 9: 21-40, 1982.
- [32] NAPTHALI, L. M. & SANDHOLM, D. P. ; Multicomponent separation calculations by linearization ; AICHE Journal , 17(1):148-153, 1971.
- [33] NELDER, J. A. & MEAD, R. - A simplex method for function minimization. - Computer Journal , 7: 308-313, 1965.
- [34] NELSON, P. A. ; Rapid phase determination in multiple-phase flash calculations; Computers Chem. Engng. 11: 581-591, 1987.

- [35] NEWSHAM , D.M.T. & VAHDAT, N. ; - Prediction of Vapor-Liquid Equilibria from Liquid-Liquid-Equilibria . Part I : Experimental Results for the Systems Methanol-Water-n-Butanol , Ethanol-Water-n-Butanol e n-Propanol-Water-n-Butanol- The Chemical Engineering Journal,13:27-31,1977.
- [36] NEWSHAM , D.M.T. & VAHDAT, N. ; - Prediction of Vapor-Liquid Equilibria from Liquid-Liquid-Equilibria. Part II : Computational Procedures-The Chemical Engineering Journal, 13: 33-39, 1977.
- [37] NIEDERBERGER, J. - Tese de mestrado : Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor : Determinação Experimental e Cálculo Computacional ; Faculdade de Engenharia Química , Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J., 1991.
- [38] NIESEN, V.G. & YESAVAGE, V.F. ; - Application of a maximum likelihood method using implicit constraints to determine equation of state parameters from binary phase behavior data; Fluid phase equilibria, 50: 249-266, 1989.
- [39] OHANOMAH, M.O. ; THOMPSON, D.W.;- Computation of multicomponent phase equilibria. Part I: Vapor-Liquid Equilibria ; Computers and Chemical Engineering, 8(3/4):147-156, 1984.
- [40] OHANOMAH, M.O. ; THOMPSON, D.W.;- Computation of multicomponent phase equilibria. Part III : Multiphase Equilibria; Computers and Chemical Engineering, 8(3/4): 163-170, 1984.
- [41] OTHMER, D.F. & TOBIAS, P.E. ; - Tie line correlation-; Ind. Eng. Chem., 34(6) 693-696, 1942.

- [42] PRAUSNITZ, J.M. ; ANDERSON, T.F. ; GRENS, E.A. ; ECKERT, C.A. ;
HSIEH, R. & O'CONNELL, J.P. - Computer Calculation for multi-
component vapor-liquid and liquid-liquid equilibria - New
Jersey, Prentice Hall, 1980.
- [43] PRAUSNITZ, J.M. ; LICHTENTHALER, R.M. & AZEVEDO, E.G. -
Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, second
edition, New Jersey, Prentice Hall, 1986.
- [44] REID, R.C. ; PRAUSNITZ, J.M. & POLING, B.E. - The Properties
of Gases and Liquids, 4. ed., Mc-Graw-Hill, 1987
- [45] RENON, H. ; ASSELINEAU, L. ; COHEN, G. & RAIMBAULT, C. -
Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquid-Vapeur et
Liquide-Liquide, Paris, Editions Technip, 1971.
- [46] RENON, H. & PRAUSNITZ, J.M. ; AIChE J. , 14:135, 1968.
- [47] ROSS, B.A. & SEIDER, W.D. ; Simulation of three-phase dis-
tillation towers; Computers and Chemical Engineering ; 5 :
7-20, 1980.
- [48] SALAZAR-SOLTELO, D. ; BOIVEAUT, A.B. & RENON, H. - Computer
calculation of the optimal parameters of a model for the
simultaneous representation of experimental binary and
ternary vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium data.
Fluid Phase Equilibria, 27:383-403, 1986.
- [49] SCHUIL, J.A. ; BOOL, K.K. ; Three-phase flash and distilla-
tion; Computers & Chemical Engineering, 9(3):295-300, 1985.
- [50] SMITH, J.M. & VAN NESS, H.C. - Introduction to Chemical En-
gineering Thermodynamics - 4. ed., Mc Graw Hill, 1987.

- [51] SKJOLD-JORGENSEN, S. ; Tese de doutorado: On the UNIFAC and UNIQUAC models , 1980.
- [52] SOARES, M.E. ; MEDINA, A.G. ; McDERMOTT, C. ; ASHTON, N. ;
Three phase flash calculations using free energy minimisation; Chemical Engineering Science, 37: 521-528, 1982.
- [53] SORENSEN, J.M. & ARTL, W. - Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection-Binary systems part 1, 2. Binary and Ternary systems. Binary and ternary supplements. DECHEMA, 1979.
- [54] SORENSEN, J.M. ; MAGNUSSEN, T. ; RAMUSSEN, P. & FREDENSLUND, A.-Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. Part I: Retrieval. Fluid-Phase Equilibria, 2: 297-309, 1979.
- [55] SORENSEN, J.M. ; MAGNUSSEN, T. ; RAMUSSEN, P. & FREDENSLUND, A.-Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. Part II: Correlation. Fluid-Phase Equilibria, 3: 47-82, 1979.
- [56] SORENSEN, J.M. ; MAGNUSSEN, T. ; RAMUSSEN, P. & FREDENSLUND, A.-Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. Part III: Prediction . Fluid-Phase Equilibria, 4: 151-163, 1980.
- [57] TREYBAL, R.E. ; - Extraction Liquid 2.ed., New York, McGraw Hill, 1963.
- [58] TSONOPOULOS, C. ; An empirical correlation of second virial coefficients ; AIChE Journal, 20(2): 263-271, 1974.

- [59] VIANNA, R. F. ; Tese de Mestrado em Andamento. Informações particulares.
- [60] VOROBEVA, A. I. & KARAPET'YANTS, M. Kh. ; Miscibility in systems water-aliphatic alcohol-n-alkane. I: Systems water-ethanol- $n\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 6, 7, 8, 9$) . Russ. J. Phys. Chem. , 40(12) : 1619-1622, 1966.
- [61] WALRAVEN, F.F.Y. & ROMPAY, P.V. ; A fast algorithm for three-phase distillation towers; Chem. Eng. Process , 24: 133-143, 1988.
- [62] WANG, J.C. & HENKE, G.E. ; Tridiagonal matrix for distillation; Hydrocarbon Processing , 45(8): 155-169, 1966.
- [63] WU, J.S. & BISHNOI, P.R. ; An algorithm for three-phase equilibrium calculations; Comput. Chem. Engng. 10(3): 269-276, 1986.
- [64] ZANDIJCKE, F. ; VERHOEYE, L. ; The vapour-liquid equilibrium of ternary systems with limited miscibility at atmospheric pressure; J. Appl. Chem. Biotechnol. 24 : 709-729, 1974.

BIBLIOGRAFIA DECHEMADeutsche Gesellschaft für Chemisches ApparatewesenVapor-Liquid Equilibrium Data & Liquid-LiquidEquilibrium Data Collection

- [1*] BEECH, D.G. ; GASSTONE, S. ; Journal of the Chemical Society; 67,1938.
- [2*] BEVIA, F.R. ; RICO, D.P. ; YAGUES, V.G. ; GALVAN, P.V. ; Fluid Phase Equilibria; 18,171,1984.
- [3*] BEREGOVYKH, V.V. ; TIMOFEEV, V.S. ; LUKYANOVA, R.N. ; Uch. Zap. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol.; 1, 31, 1971.
- [4*] BRUNJES, A.S. , FURNAS, C.C. , Ind. Eng. Chem.; 27,396,1935.
- [5*] ELLIS, S.R.M. ; THWAITES, J.M. ; Birmingham Univ. Chem. Engr; 6,78, 1955.
- [6*] FUEHNER, H. ; Ber. Dtsch. Chem. Ges ; 57,510, 1924.
- [7*] HANDS, C.H.G. ; NORMAN, W.S. ; Trans. Inst. Chem. Eng.; 23, 66,1945.
- [8*] HESSEL, D. ; GEISELER, G. ; Z. Phys. Chem. (Leipzig), 229, 199,(1965).
- [9*] HILL, A.E. ; MALISOFF, W.M. ; J. Am. Chem. Soc.; 48,918,1926.
- [10*] JONES, C.A. ; SCHOENBORN E.M. ; COLBURN, A.P. ; Ind. Eng. Chem.; 35,666, 1943.
- [11*] SORENSEN, J.M. ; ARTL, W. ; Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection- Binary Systems; 341,1979.
- [12*] MORACHEVSKII, A.G. ; BELOUSOV, V.P. ; Vestn. Leningr. Univ. Fiz. Khim.; 13,4,117,1958.
- [13*] SKRZECZ, A. ; Pol. J. Chem. ; 54,1101,1980.

BIBLIOGRAFIA CHEMICAL ABSTRACTS

- [1**] FU, W. ; ZHANG, S. ; LU, W. ; Shiyou Jiagong ; 2(3), 69-78, 1986
- [2**] GAO, G. G ; WANG, D. ; TONG, J. ; Shiyou Huagong; 15(11), 686-691 ; 1986
- [3**] LIU, J. ; ZHANG, J. ; Huagong Xuebao; 39(3), 266-275, 1988
- [4**] SPOTKKE, L. ; BIEORMANN, W. ; MARTIN, S. ; Chem. Ing. Tech ; 60(8), 633-635, 1988
- [5**] ZONG, Z. ; YANG, X. ; ZHENG, X. ; Ranliao Huaxue Xuebao; 15(1), 32-41, 1987

APÊNDICE A : EQUAÇÕES DE BALANÇO MATERIAL E EQUILÍBRIO
TERMODINÂMICO PARA O CÁLCULO DO ELLV

$$\text{Balanço Global:} \quad F = L^I + L^{II} + V \quad (1)$$

$$\text{Balanço Material:} \quad F z_i = L^I x_i^I + L^{II} x_i^{II} + V y_i \quad (2)$$

(para $i = 1, \dots, C$)

Definindo-se:

$$\alpha = V/F \quad ; \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (3)$$

$$\beta = L^I / (L^I + L^{II}) \quad ; \quad 0 \leq \beta \leq 1 \quad (4)$$

$$K_i^I = y_i / x_i^I \quad (5)$$

$$K_i^{II} = y_i / x_i^{II} \quad (6)$$

Rearranjo das equações :

$$\text{da equação (4) : } L^I = \beta (L^I + L^{II}) \quad (7)$$

$$\text{da equação (4) : } L^{II} = (1 - \beta) (L^I + L^{II}) \quad (8)$$

$$\text{da equação (1) : } L^I + L^{II} = F - V \quad (\div F)$$

$$(\div F) \quad : \quad (L^I + L^{II}) / F = (1 - \alpha)$$

$$L^I + L^{II} = F(1 - \alpha) \quad (9)$$

Substituindo as equações (7), (8) e (9) na equação (2):

$$F z_i = \beta(1 - \alpha)F x_i^I + (1 - \beta)(1 - \alpha)F x_i^{II} + V y_i$$

dividindo a equação acima por F, tem-se :

$$z_i = \beta(1 - \alpha)x_i^I + (1 - \beta)(1 - \alpha)x_i^{II} + \alpha y_i \quad (10)$$

Expressando a equação (10) em termos de:

$$1 \rightarrow x_i^I \in K_i^I, K_i^{II} :$$

$$z_i = \beta(1 - \alpha)x_i^I + (1 - \beta)(1 - \alpha)(K_i^I/K_i^{II})x_i^I + \alpha K_i^I x_i^I$$

$$z_i = x_i^I \left[\beta(1 - \alpha) + (1 - \beta)(1 - \alpha)(K_i^I/K_i^{II}) + \alpha K_i^I \right]$$

$$x_i^I = \frac{z_i}{\beta(1 - \alpha) + (1 - \beta)(1 - \alpha)(K_i^I/K_i^{II}) + \alpha K_i^I} \quad (11)$$

$$2 \rightarrow x_i^{II} \in K_i^I, K_i^{II} :$$

$$z_i = \beta(1 - \alpha)(K_i^{II}/K_i^I)x_i^{II} + (1 - \beta)(1 - \alpha)x_i^{II} + \alpha K_i^{II}x_i^{II}$$

$$z_i = x_i^{II} \left[\beta(1 - \alpha)(K_i^{II}/K_i^I) + (1 - \beta)(1 - \alpha) + \alpha K_i^{II} \right]$$

$$x_i^{II} = \frac{z_i}{\beta(1 - \alpha)(K_i^{II}/K_i^I) + (1 - \beta)(1 - \alpha) + \alpha K_i^{II}} \quad (12)$$

$$3 \rightarrow y_i \in K_i^I, K_i^{II} :$$

$$z_i = \beta(1 - \alpha)(y_i/K_i^I) + (1 - \beta)(1 - \alpha)(y_i/K_i^{II}) + \alpha y_i$$

$$z_i = y_i \left[\beta(1 - \alpha)/K_i^I + (1 - \beta)(1 - \alpha)/K_i^{II} + \alpha \right]$$

$$y_i = \frac{z_i}{\beta(1 - \alpha)/K_i^I + (1 - \beta)(1 - \alpha)/K_i^{II} + \alpha} \quad (13)$$

No equilíbrio tem-se :

$$\sum_{i=1}^c x_i^I = 1 \quad ; \quad \sum_{i=1}^c x_i^{II} = 1 \quad ; \quad \sum_{i=1}^c y_i = 1$$

$$\text{Portanto } \sum_{i=1}^c x_i^I - \sum_{i=1}^c y_i = 0 \quad ;$$

das equações (11) e (13) tem-se :

$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i}{\beta(1 - \alpha) + (1 - \alpha)(1 - \beta)(K_i^I/K_i^{II}) + \alpha K_i^I} - \sum_{i=1}^c \frac{z_i}{\beta(1 - \alpha)/K_i^I + (1 - \beta)(1 - \alpha)/K_i^{II} + \alpha} = 0$$

Multiplicando e dividindo o 2º termo por K_i^I e ajustando temos:

$$f_2(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i (1 - K_i^I)}{\beta(1 - \alpha) + (1 - \alpha)(1 - \beta)(K_i^I/K_i^{II}) + \alpha K_i^I} = 0 \quad (14)$$

Analogamente : $\sum_{i=1}^c x_i^I - \sum_{i=1}^c x_i^{II} = 0$;

das equações (11) e (12), tem-se :

$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i}{\beta(1 - \alpha) + (1 - \alpha)(1 - \beta)(K_i^I/K_i^{II}) + \alpha K_i^I} - \sum_{i=1}^c \frac{z_i}{\beta(1 - \alpha)K_i^{II}/K_i^I + (1 - \beta)(1 - \alpha) + \alpha K_i^{II}} = 0$$

Multiplicando e dividindo o 2º termo por (K_i^I/K_i^{II}) e ajustando tem-se :

$$f_2(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i (1 - K_i^I/K_i^{II})}{\beta(1 - \alpha) + (1 - \alpha)(1 - \beta)(K_i^I/K_i^{II}) + \alpha K_i^I} = 0 \quad (15)$$

As equações (11), (12), (13), (14) e (15) acima correspondem as equações IV.11, IV.12, IV.13, IV.8 e IV.9 deste trabalho.

APÊNDICE B : DISTRIBUIÇÃO DOS COMPONENTES NAS FASES
EXTRATO E RAFINADO

Da equação de isoatividade para o ELL tem-se :

$$\gamma_i^{\text{EXT}} x_i^{\text{EXT}} = \gamma_i^{\text{RAF}} x_i^{\text{RAF}} \quad (1)$$

$$\frac{\gamma_i^{\text{EXT}}}{\gamma_i^{\text{RAF}}} = \frac{x_i^{\text{RAF}}}{x_i^{\text{EXT}}}$$

A equação acima pode ser escrita por :

$$\frac{\gamma_i^{\text{EXT}}}{\gamma_i^{\text{RAF}}} + \frac{\gamma_i^{\text{RAF}}}{\gamma_i^{\text{RAF}}} = \frac{x_i^{\text{RAF}}}{x_i^{\text{EXT}}} + \frac{x_i^{\text{EXT}}}{x_i^{\text{EXT}}}$$

$$\frac{\gamma_i^{\text{EXT}} + \gamma_i^{\text{RAF}}}{\gamma_i^{\text{RAF}}} = \frac{x_i^{\text{RAF}} + x_i^{\text{EXT}}}{x_i^{\text{EXT}}}$$

Invertendo a equação acima, tem-se :

$$\frac{\gamma_i^{\text{RAF}}}{\gamma_i^{\text{EXT}} + \gamma_i^{\text{RAF}}} = \frac{x_i^{\text{EXT}}}{x_i^{\text{RAF}} + x_i^{\text{EXT}}}$$

o termo à esquerda da equação acima foi definido como sendo a grandeza PR (equação IV.23). Assim :

$$PR = \frac{x_i^{\text{EXT}}}{x_i^{\text{RAF}} + x_i^{\text{EXT}}} \quad (2)$$

Considerando fase vapor ideal, da equação da igualdade de fugacidades para o ELV tem-se:

$$P x_i^{\text{EXT}} = \gamma_i^{\text{RAF}} x_i^{\text{RAF}} P_i^{\text{sat}}$$

$$\frac{P}{\gamma_i^{\text{RAF}} P_i^{\text{sat}}} = \frac{x_i^{\text{RAF}}}{x_i^{\text{EXT}}}$$

$$\text{Denominando } P/P_i^{\text{sat}} = \gamma_i^{\text{EXT}}:$$

$$\frac{\gamma_i^{\text{EXT}}}{\gamma_i^{\text{RAF}}} = \frac{x_i^{\text{RAF}}}{x_i^{\text{EXT}}} \quad \therefore \quad \frac{\gamma_i^{\text{EXT}}}{\gamma_i^{\text{RAF}}} + \frac{\gamma_i^{\text{RAF}}}{\gamma_i^{\text{RAF}}} = \frac{x_i^{\text{RAF}}}{x_i^{\text{EXT}}} + \frac{x_i^{\text{EXT}}}{x_i^{\text{EXT}}}$$

$$\frac{\gamma_i^{\text{EXT}} + \gamma_i^{\text{RAF}}}{\gamma_i^{\text{RAF}}} = \frac{x_i^{\text{RAF}} + x_i^{\text{EXT}}}{x_i^{\text{EXT}}}$$

Invertendo a equação acima tem-se o termo definido como PR (equação IV.23):

$$\frac{\gamma_i^{\text{RAF}}}{\gamma_i^{\text{EXT}} + \gamma_i^{\text{RAF}}} = \frac{x_i^{\text{EXT}}}{x_i^{\text{RAF}} + x_i^{\text{EXT}}} = \text{PR} \quad (2)$$

O balanço global e o balanço por componente do número de moles em cada fase resulta nas expressões :

$$n_T^{\text{GLOB}} = n_T^{\text{EXT}} + n_T^{\text{RAF}} \quad (3)$$

$$n_i^{\text{GLOB}} = n_i^{\text{EXT}} + n_i^{\text{RAF}} \quad (4)$$

Rearranjando tem-se :

$$\frac{n_i^{GLOB}}{n_T^{GLOB}} = \frac{n_i^{EXT} + n_i^{RAF}}{n_T^{GLOB}} = \frac{n_i^{EXT}}{n_T^{GLOB}} + \frac{n_i^{RAF}}{n_T^{GLOB}}$$

Assim :

$$x_i^{GLOB} = \frac{n_i^{EXT}}{n_T^{EXT} + n_T^{RAF}} + \frac{n_i^{RAF}}{n_T^{EXT} + n_T^{RAF}}$$

Assumindo que as fases são equimolares tem-se :

$$x_i^{GLOB} = \frac{n_i^{EXT}}{2 * n_T^{EXT}} + \frac{n_i^{RAF}}{2 * n_T^{RAF}}$$

ou seja :

$$x_i^{GLOB} = 0.5 * (x_i^{EXT} + x_i^{RAF}) \quad (5)$$

substituindo a equação (5) na equação (2) , e identificando x_i^{GLOB} como a fração molar do componente i na alimentação, z_i , tem-se :

$$PR = \frac{x_i^{EXT}}{2 * z_i}$$

ou seja :

$$x_i^{EXT} = 2 * PR * z_i \quad (6)$$

A equação (6) acima é a equação IV.25.

APÊNDICE C : CONDIÇÕES NECESSÁRIAS AO EQUILÍBRIO
MONOFÁSICO E BIFÁSICO

A análise dos valores das funções f_1 , f_2 e f_3 em condições próximas ao equilíbrio e de equilíbrio, fornecem as condições necessárias para que se identifique o equilíbrio monofásico e o equilíbrio bifásico. A dedução a seguir se refere a análise dos valores das funções f_1 , f_2 e f_3 na região próxima ao ponto de orvalho ($\alpha=1$ e $\beta=0$). Análise similar pode ser realizada nas regiões próximas ao ponto de bolha para $L^I V$ ($\alpha=0$ e $\beta=1$) e para $L^{II} V$ ($\alpha=0$ e $\beta=0$).

1- A análise de $f_1(\alpha, \beta)$:

$$a) f_1(\alpha, \beta) < 0: \sum_{i=1}^c z_i / K_i^I - 1 < 0$$

$$0 < z_i < 1: 1/K_i^I < 1 \Rightarrow K_i^I > 1$$

$$\text{Para } K_i^I > 1 \Rightarrow y_i > x_i$$

A situação acima não favorece ao surgimento do equilíbrio $L^I V$. Nesta condição teremos apenas fase vapor.

b) $f_1(\alpha, \beta) = 0$: ponto de orvalho para o $EL^I V$.

c) $f_1(\alpha, \beta) > 0$: $\sum_{i=1}^C z_i / K_i^I - 1 > 0$; $0 < z_i < 1$

$$\Rightarrow 1/K_i^I > 1 \Rightarrow K_i^I < 1$$

Para $K_i^I < 1 \Rightarrow y_i < x_i$

Esta condição favorece ao surgimento do equilíbrio $L^I V$.

2- Análise de $f_2(\alpha, \beta)$:

a) $f_2(\alpha, \beta) < 0$: $\sum_{i=1}^C z_i / K_i^I - \sum_{i=1}^C z_i / K_i^{II} < 0$

$$0 < z_i < 1 : \left[1/K_i^I - 1/K_i^{II} \right] < 0 \Rightarrow K_i^{II} < K_i^I$$

$$x_i^I < x_i^{II}$$

b) $f_2(\alpha, \beta) = 0$: $K_i^I = K_i^{II}$

c) $f_2(\alpha, \beta) > 0$: $x_i^{II} > x_i^I$

A análise de $f_2(\alpha, \beta)$, relativo ao $EL^I L^{II}$ na região próxima a $\alpha=1$ e $\beta=0$, não conduz a conclusões significativas com respeito ao surgimento do equilíbrio entre a fase vapor e as fases líquidas L^I e L^{II} .

3- Análise de $f_1(\alpha, \beta) - f_2(\alpha, \beta) = f_3(\alpha, \beta)$

$$a) f_3(\alpha, \beta) < 0: \sum_{i=1}^C z_i / K_i^{II} - 1 < 0$$

$$0 < z_i < 1 : 1/K_i^{II} < 1 \Rightarrow K_i^{II} > 1$$

$$\text{Para } K_i^{II} > 1 \Rightarrow y_i > x_i$$

A situação acima não favorece ao surgimento do equilíbrio $L^{II}V$. Nesta condição teremos apenas fase vapor.

$$b) f_3(\alpha, \beta) = 0 : \text{ponto de orvalho para o } EL^{II}V.$$

$$c) f_3(\alpha, \beta): \sum_{i=1}^C z_i / K_i^{II} - 1 > 0 ; 0 < z_i < 1$$

$$\Rightarrow 1/K_i^{II} - 1 > 0 \Rightarrow K_i^{II} < 1$$

$$\text{Para } K_i^{II} < 1 \Rightarrow y_i < x_i$$

Esta condição favorece ao surgimento do equilíbrio $L^{II}V$.

APÊNDICE D : DIAGRAMA BINARIO DE FASES PARA BUTANOL-ÁGUAPONTOS CALCULADOS

TEMP(C)	X ^I	X ^{II}	Y
80.0	.52538	.97910	--
85.0	.52538	.97910	--
88.0	.52538	.97910	--
90.0	.52538	.97910	--
92.0	.52538	.97910	--
92.5	.52391	--	.52391
92.7	.50273	--	.74780
92.8	.48999	--	.74707
93.0	.46851	--	.73934
93.5	.42618	--	.72585
94.0	.39264	--	.71303
94.5	.36473	--	.70058
95.0	.34031	--	.68834
96.0	.29986	--	.66415
97.0	.26646	--	.63999
98.0	.23777	--	.61561
99.0	.21304	--	.59086
100.0	.19121	--	.56563
102.0	.15404	--	.51343
104.0	.12329	--	.45854
106.0	.09728	--	.40064
108.0	.07487	--	.33946
110.0	.05533	--	.27477
112.0	.03810	--	.20639
114.0	.02279	--	.13413
116.0	.00907	--	.05785
117.0	.00274	--	.01815
93.0	.98255	--	.76799
93.5	.98758	--	.78339
94.0	.98758	--	.79893
94.5	.98944	--	.81463
95.0	.99102	--	.83049
96.0	.99361	--	.86277
97.0	.99566	--	.89583
98.0	.99735	--	.92972
99.0	.99877	--	.96477
100.0	.99967	--	.99000

APENDICE E : ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DOS EQUIPAMENTOS PARA
A DETERMINAÇÃO DO ELL

1 - AGITADOR MAGNÉTICO

Fabricante : FANEM

Modelo : 258 (110V)

Tipo : Magnético

2 - BANHO TERMOSTÁTICO

Fabricante : FANEM

Modelo : C-111

Tipo : Ultra-termostático com aquecimento e
refrigeração

Precisão : 0.1 °C

Faixa : 0°C a 200°C

3 - CROMATÓGRAFO

Fabricante : CG-Instrumentação Analítica S.A.

Modelo : CG-35

Tipo : Condutividade térmica

Gás de arraste : Hidrogênio

4 - INTEGRADOR

Fabricante : Varian

Modelo : CDS 111

Tipo : Eletrônico

APÊNDICE F : PROPRIEDADES DOS COMPONENTES PUROS

PROPRIEDADES	ÁGUA	METANOL	ETANOL	ACET. ETILA
FÓRMULA	H_2O	CH_4O	C_2H_6O	$C_4H_8O_2$
FABRICANTE	LABORATÓRIO	MERCK	MERCK	MERCK
PUREZA (%MOLAR)	100.00 ^(a)	99.50	99.80	99.50
MW (KG/KGMOL)	18.015	32.042	46.069	88.106
TC (K)	647.13	512.58	516.25	523.25
PC (ATM)	217.67	79.90	63.00	37.80
VC (M3/KMOL)	0.0560	0.1178	0.1669	0.2860
TB (K)	373.15	337.85	351.44	350.21
OMEGA	0.3449	0.5656	0.6370	0.3611
DM (DEBYE)	1.83	1.71	1.69	1.78
RD (°A)	0.615	1.536	2.250	3.348
ZRA	0.2380	0.2318	0.2520	0.2538
RU	0.92	1.43	2.11	3.48
QU	1.40	1.43	1.97	3.12
QP	1.00	0.96	0.92	3.12

PROPRIEDADES	BUTANOL	MTBE	BENZENO	AC. BUTILA	AC. AMILA
FÓRMULA	$C_4H_{10}O$	$C_5H_{12}O$	C_6H_6	$C_6H_{12}O_2$	$C_7H_{14}O_2$
FABRICANTE	MERCK	COPENE	---	ECIBRA	OXITENO
PUREZA	99.50	99.39	---	99.50	99.40 ^(b)
MW (KG/KGMOL)	74.123	88.150	78.110	116.16	130.187
TC (K)	562.93	--	562.16	579.15	599.00
PC (ATM)	43.55	--	48.34	30.69	28.03
VC (M3/KMOL)	0.2745	--	0.2589	0.3890	0.4420
TB (K)	390.81	53-56	353.54	399.15	415.25
OMEGA	0.5945	--	0.2108	0.4100	0.4140
DM (DEBYE)	1.66	--	0.00	1.90	--
RD (°A)	3.225	--	3.004	4.170	--
ZRA	0.2590	--	0.2696	0.2570	--
RU	3.45	3.17	3.19	4.83	5.27
QU	3.05	2.78	2.40	4.20	4.42
QP	0.80	2.78	2.40	4.20	4.42

(a) água destilada e deionizada

(b) % peso

APÊNDICE G : DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMAAGUAC(1)-ACETATO DE BUTILAC(2)-BUTANOL(3)PONTOS CALCULADOS

PONTO N ^o	%M ALIMENTAÇ.		FASE LÍQUIDA I		FASE LÍQUIDA II		FASE VAPOR	
	Z(2)	Z(3)	X ^I (2)	X ^I (3)	X ^{II} (2)	X ^{II} (3)	Y(2)	Y(3)
1	.3950	.0050	.8689	.0105	.0019	.0005	.0000	.0000
2	.3450	.0050	.8670	.0118	.0019	.0005	.0000	.0000
3	.3900	.0100	.8543	.0208	.0019	.0009	.0000	.0000
4	.3800	.0200	.8252	.0414	.0019	.0018	.0000	.0000
5	.3750	.0250	.8127	.0500	.0019	.0022	.2711	.0246
6	.1450	.0050	.0000	.0000	.0019	.0079	.2856	.0091
7	.1800	.0200	.0000	.0000	.0019	.0026	.2673	.0285
8	.1300	.0200	.0000	.0000	.0019	.0034	.2596	.0368
9	.1600	.0400	.0000	.0000	.0019	.0056	.2402	.0575
10	.1400	.0600	.0000	.0000	.0018	.0091	.2128	.0868
11	.5500	.0500	.7906	.0658	.0000	.0000	.2665	.0314
12	.5000	.1000	.6934	.1330	.0000	.0000	.2475	.0569
12	.4500	.1500	.5944	.1976	.0000	.0000	.2293	.0772 4
14	.5000	.2000	.5542	.2225	.0000	.0000	.2220	.0844
15	.4500	.2000	.5289	.2378	.0000	.0000	.2174	.0886
16	.4000	.2200	.4758	.2685	.0000	.0000	.2075	.0969
17	.3500	.2000	.4608	.2769	.0000	.0000	.2046	.0992
18	.2000	.1200	.4072	.3054	.0018	.0120	.1941	.1070
19	.0500	.1500	.1516	.4222	.0013	.0195	.0000	.0000
20	.0500	.2000	.1136	.4327	.0011	.0213	.0000	.0000
21	.0500	.2500	.0908	.4395	.0010	.0228	.0000	.0000
22	.0500	.2700	.0840	.4406	.0010	.0238	.0000	.0000
23	.3500	.3000	.3704	.3234	.0000	.0000	.1865	.1119
24	.3000	.3500	.3016	.3528	.0000	.0000	.1709	.1209
25	.2500	.3500	.2571	.3676	.0000	.0000	.1597	.1264
26	.2000	.3500	.2070	.3785	.0000	.0000	.1457	.1322
27	.1500	.3300	.15502	.3775	.0000	.0000	.1296	.1373