

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

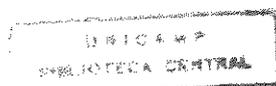
Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor
e
Simulação de Colunas de Destilação Trifásicas

Maria Helena Caño de Andrade †
Orientador: Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA.

CAMPINAS

1997



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	III Unicamp
	An 24m
V. E.	
T. S. B.	29934
PROC.	281197
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	38.11.00
DATA	30/04/97
N.º CPD	

CM-00097271-1

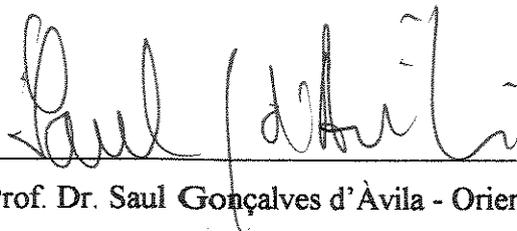
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

An24m Andrade, Maria Helena Caño
Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-
líquido-vapor e simulação de colunas de destilação
trifásicas / Maria Helena Caño Andrade.--Campinas, SP:
[s.n.], 1997.

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

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Equilíbrio líquido-
vapor. 3. Azéotrope. 4. Destilação. I. d'Ávila, Saul
Gonçalves. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

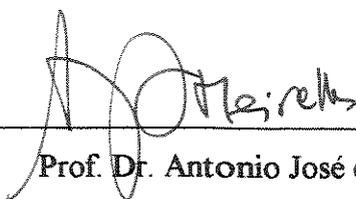
Tese defendida e aprovada em 31 de Janeiro de 1997 pela banca examinadora constituída pelos Professores Doutores:



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila - Orientador



Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas



Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

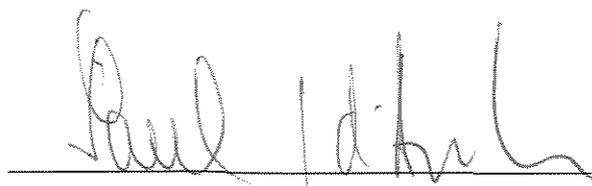


Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Esta versão corresponde à redação final da tese de doutorado defendida pela Engenheira Química Maria Helena Caño de Andrade e aprovada pela comissão julgadora em 31 de janeiro de 1997.



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

Ao meu filho

Vinicius

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Saul Gonçalves d'Ávila pela orientação e auxílio prestados e, sobretudo pelo incentivo e amizade.

Aos colegas professores do Departamento de Engenharia Química da E.E.UFMG pela oportunidade e incentivo.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pela formação.

Aos colegas da UNICAMP Luiz Stagevitch, Maria Ignez Broglio, Romildo Pereira Brito e Vânia Maria Wendhausen pelas valiosas discussões técnicas e pela amizade.

Aos demais colegas da Universidade Estadual de Campinas pela convivência.

As amigas Kátia e Sônia pela boa acolhida.

Aos meus amigos.

Às babás.

Ao meu pai, irmão e irmãs.

RESUMO

Este trabalho é uma contribuição ao estudo de processos de separação de misturas de líquidos onde há a possibilidade de ocorrência do equilíbrio entre duas fases líquidas e uma fase vapor, tal como o que ocorre na separação de misturas azeotrópicas. Três problemas foram abordados:

(1) Cálculo do Equilíbrio Multifásico: é apresentado um programa capaz de calcular o equilíbrio líquido-líquido-vapor ou qualquer combinação destas fases. Não são necessárias estimativas iniciais das variáveis nem o conhecimento prévio do tipo de cálculo de equilíbrio a ser efetuado. Além disso, o algoritmo desenvolvido é aplicável aos seis tipos mais usuais de especificação;

(2) Representação Termodinâmica do Equilíbrio Multifásico: é proposto um algoritmo de tratamento de dados experimentais de equilíbrio, fundamentado no Princípio da Máxima-Verossimilhança, capaz de correlacionar simultaneamente dados de equilíbrio líquido-líquido, equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido-vapor;

(3) Simulação de Colunas de Destilação Trifásicas: foi desenvolvido um programa de simulação de colunas de destilação trifásicas, aplicável à separação de misturas multicomponentes. O programa contém uma metodologia para gerar os perfis iniciais de temperatura, vazão e composição dos componentes e, também, uma metodologia para identificação das regiões de equilíbrio bifásico (equilíbrio líquido-vapor) e de equilíbrio trifásico (equilíbrio líquido-líquido-vapor).

ABSTRACT

This work is a contribution to the study of distillation processes of liquid mixtures where there is the possibility of occurrence of equilibrium between two liquid phases and one vapor phase. Separation of azeotropic mixtures is an example. Three aspects are discussed:

(1) Multi-Phase Equilibrium Calculations: a program to calculate the liquid-liquid-vapor equilibrium or any combination of those phases is presented. Neither the initial estimates of the variables nor the knowledge of the type of equilibrium calculation are necessary. The algorithm is applicable to the six specifications more frequently used;

(2) Thermodynamic Modelling of Multi-Phase Equilibrium: An algorithm for data reduction using the Maximum Likelihood principle has been proposed. The new algorithm is able to simultaneously correlate liquid-liquid equilibrium, liquid-vapor equilibrium and liquid-liquid-vapor equilibrium data;

(3) Simulation of Three-Phase Distillation Columns: a program to simulate three-phase distillation columns of multicomponent mixtures has been developed. The program uses a methodology to generate the initial profiles of temperature, molar flux and composition for all components, and another one to identify the regions of occurrence of two phase equilibrium (liquid-vapor equilibrium) and three phase equilibrium (liquid-liquid-vapor equilibrium).

CONTEÚDO

<u>Capítulo 1: INTRODUÇÃO</u>	1
<u>Capítulo 2: Cálculo do Flash Trifásico</u>	4
2.1 - Introdução.....	4
2.2 - Revisão Bibliográfica.....	6
2.3 - Flash Trifásico.....	10
2.4 - Tratamento Termodinâmico do Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor.....	16
2.4.1 - Critérios de Equilíbrio de Fases.....	16
2.4.2 - Modelos Termodinâmicos das Fases Vapor e Líquida.....	19
2.4.2.1 - Fase Vapor.....	19
2.4.2.2 - Fase Líquida.....	20
2.4.3 - Equações para o Cálculo do Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor.....	22
2.5 - Algoritmo de Cálculo Flash Líquido-Líquido-Vapor.....	24
2.5.1 - Geração de Estimativas Iniciais.....	27
2.5.2 - Determinação do Número e Tipo de Fases em Equilíbrio.....	31
2.5.3 - Procedimento de Convergência.....	37
2.6 - Resultados e Discussão.....	40
2.7 - Conclusões.....	52
<u>Capítulo 3: Correlação Simultânea de Dados de Equilíbrio Multifásico:</u>	
Líquido-Vapor, Líquido-Líquido e Líquido-Líquido-Vapor.....	53
3.1 - Introdução.....	53
3.2 - Revisão Bibliográfica.....	55
3.2.1 - Adequação dos Modelos para a Representação Simultânea do Equilíbrio Multifásico (ELL, ELV, ELLV).....	55
3.2.2 - Regressão de Dados de Equilíbrio de Fases com base no Princípio da Máxima-Verossimilhança.....	68

3.3 - Aplicação do Método da Máxima-Verossimilhança à Correlação	
Simultânea de Dados Bifásicos e Trifásicos.....	73
3.4 - Resultados e Discussão.....	80
3.4.1 - Validação do Algoritmo Desenvolvido.....	80
3.4.2 - Aplicação à Dados de Interesse em Colunas de Destilação.....	88
3.4.2.1 - Destilação Azeotrópica do Sistema SBA-DSBE-Água.....	88
3.4.2.2 - Destilação Azeotrópica do Sistema Etanol-Benzeno-Água.....	89
3.5 - Conclusões.....	92
<u>Capítulo 4: Simulação de Colunas de Destilação Trifásicas.....</u>	<u>93</u>
4.1 - Introdução.....	93
4.2 - Revisão Bibliográfica.....	95
4.3 - Algoritmo de Simulação de Coluna de Destilação Trifásica.....	108
4.3.1 - Descrição do Algoritmo.....	108
4.3.2 - Método dos Flashes Sucessivos.....	112
4.3.3 - Método de Resolução Simultânea.....	117
4.4 - Resultados e Discussão.....	120
4.4.1 - Validação do algoritmo proposto.....	120
4.4.2 - A Coluna de Destilação Azeotrópica do Sistema	
Etanol-Benzeno-Água.....	129
4.5 - Considerações Finais.....	143
<u>Capítulo 5: Conclusões e Sugestões.....</u>	<u>144</u>
Bibliografia.....	146
Apêndice A.....	156
Apêndice B.....	160
Apêndice C.....	163
Apêndice D.....	165

NOMENCLATURA

- A - parâmetro de ajuste do modelo UNIQUAC e NRTL
coeficiente A da equação de pressão de vapor
coeficiente A da equação de calor de vaporização
- B - coeficiente B da equação de pressão de vapor
coeficiente B da equação de calor de vaporização
- C - número de componentes
coeficiente C da equação de pressão de vapor
coeficiente C da equação de calor de vaporização
- CEX - componente principal na fase extrato
- CREF - componente principal na fase refinado
- C_p - capacidade calorífica molar do gás ideal
- C_{pVapA} - coeficiente A para o cálculo da capacidade calorífica do gás ideal
- C_{pVapB} - coeficiente B para o cálculo da capacidade calorífica do gás ideal
- C_{pVapC} - coeficiente C para o cálculo da capacidade calorífica do gás ideal
- C_{pVapD} - coeficiente D para o cálculo da capacidade calorífica do gás ideal
- D - vazão molar de destilado
coeficiente D da equação de calor de vaporização
- EL - equilíbrio líquido
- ELL - equilíbrio líquido-líquido
- ELLV - equilíbrio líquido-líquido-vapor
- ELV - equilíbrio líquido-vapor
- F - vazão molar da alimentação
- f - fugacidade
- FOB - função objetivo
- G - energia livre de Gibbs
- \bar{G} - energia livre de Gibbs parcial molar
- \bar{g} - energia livre de Gibbs parcial molar
- h - entalpia de componente puro
- H - entalpia global da mistura

K - constante de equilíbrio de fases

L - vazão molar da fase líquida

referente a fase líquida

LL - líquido-líquido

LLV - líquido-líquido-vapor

LV - líquido-vapor

MES - referente ao conjunto de equações que consideram o balanço de massa, as relações de equilíbrio e as restrições ao somatório das frações molares

MESH - referente ao conjunto de equações que consideram o balanço de massa e de energia, as relações de equilíbrio e a restrição ao somatório das frações molares

MFS - Método dos Flashes Sucessivos

MRS - Método de Resolução Simultânea

n - número de moles

N - número de pontos experimentais de equilíbrio de fases a serem correlacionados
número de estágios da coluna de destilação

P - pressão

PE - porcentual do coeficiente de atividade na fase extrato

PR - porcentual do coeficiente de atividade na fase refinado

Q - quantidade de calor (energia por tempo)

q - quantidade de calor (energia por mol)

R - constante dos gases

RR - Razão de Refluxo

SL - vazão molar de retirada lateral da fase líquida

SV - vazão molar de retirada lateral da fase vapor

T - temperatura

tp - referente ao tipo de fases

V - vazão molar da fase vapor

referente a fase vapor

W - vazão molar de produto de fundo

x - fração molar da fase líquida

fração molar da fase líquida na iteração corrente

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 - fração molar da alimentação

LETRAS GREGAS

α - fator de separação da fase vapor

parâmetro binário de interação do modelo NRTL

β - fator de separação da fase líquida

ϕ - coeficiente de fugacidade

φ - fração de volume do modelo UNIQUAC

γ - coeficiente de atividade

μ - potencial químico

π - referente a fase

número de fases

σ - desvio padrão

σ^2 - variância

τ - parâmetro binário de interação do modelo UNIQUAC

parâmetro binário de interação do modelo NRTL

θ - fração de área do modelo UNIQUAC

SUPERESCRITOS

calc - referente ao valor calculado

E - excesso

exp - referente ao valor experimental

EXT - referente a fase extrato

F - referente a alimentação

ig - referente ao estado gasoso ideal

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

REF - referente a fase refinado

SAT - referente ao estado saturado

V - referente a fase vapor

^ - referente a propriedade do componente na mistura

° - referente ao estado de referência

SUBSCRITOS

eb - referente ao estado normal de ebulição

i - referente ao componente i

n_i - constância no número de moles do componente i

P - estado de pressão constante

r - referente ao estado reduzido

T - estado de temperatura constante

V - estado de volume constante

LISTA DE TABELAS

Tabela	Descrição	Página
Tabela 2.1	Classificação de Flash Trifásico de Fournier e Boston	11
Tabela 2.2	Ponto de Bolha e de Orvalho no Equilíbrio entre Fases	31
Tabela 2.3	Resultados da Validação do Algoritmo de Cálculo de Flash Trifásico para Seis Especificações.....	41
Tabela 2.4	Reprodução dos Cálculos de ELLV para o terceiro estágio da Coluna de Destilação de Block e Hegner para os Seis Tipos de Flash....	42
Tabela 2.5	Pressão de Vapor em Atmosfera para os Componentes Propanol- Butanol-Água a T=365.35K calculada a partir de duas referências.....	44
Tabela 2.6	Resultados dos Trabalhos de McDonald e Floudas e deste Trabalho.....	47
Tabela 2.7	Resultados dos Trabalhos de McDonald e Floudas e deste Trabalho.....	48
Tabela 2.8	Resultados obtidos pelos Trabalhos de McDonald e Floudas (exemplo 6a), Castillo e Grossmann e este trabalho a 333K e 0.769atm....	49
Tabela 2.9	Resultados obtidos pelos Trabalhos de McDonald e Floudas (exemplo 6b), Castillo e Grossmann e este trabalho a 333K e 1.0atm.....	50
Tabela 2.10	Resultados obtidos pelos Trabalhos de McDonald e Floudas (exemplo 6c), Castillo e Grossmann e este trabalho a 300K e 0.1atm.....	51
Tabela 3.1	Classificação das Variáveis para o Equilíbrio Multifásico.....	76
Tabela 3.2	Equações de Restrição para o Equilíbrio Multifásico.....	76
Tabela 3.3	Resultados do Ajuste Simultâneo de dados de ELL, ELV e ELLV efetuados a partir do exemplo de Henley e Rosen.....	81
Tabela 3.4	Características dos Seis Conjuntos de Dados escolhidos verificar a Potencialidade do Algoritmo de Correlação Simultânea.....	82
Tabela 3.5	Parâmetros e Desvios da Correlação dos Dados de Equilíbrio Multifásico com a equação UNIQUAC.....	86
Tabela 3.6	Parâmetros de Interação A_{ij} (cal/mol) representativos do ELV e ELL.....	89

Tabela	Descrição	Página
Tabela 3.7	Parâmetros de Interação A_{ij} (Kelvin) representativos do ELLV, ELV e ELL.....	91
Tabela 4.1	Características dos Algoritmos de Cálculo de Colunas Trifásicas de Literatura.....	105
Tabela 4.2	Perfil de Temperatura e Vazão da Fase Vapor.....	121
Tabela 4.3	Perfil de Vazão das Fases Líquidas I e II.....	122
Tabela 4.4	Cargas Térmicas do Refervedor e do Condensador.....	122
Tabela 4.5	Perfil de Composição nos Estágios.....	123
Tabela 4.6	Comparação dos Resíduos das Equações MESH.....	126
Tabela 4.7	Perfis de Temperatura e Vazões para os Tipos de Colunas 2 e 3.....	128
Tabela 4.8	Resultado do Cálculo das Cargas.....	128
Tabela 4.9	Perfil Gerado pelo Método de Cálculo dos Flashes Sucessivos.....	131
Tabela 4.10	Perfil Gerado pelo Método de Cálculo de Resolução Simultânea.....	131
Tabela 4.11	Resíduo das Equações MESH nos Estágios pelos MFS e MRS.....	139
Tabela 4.12	Balanço Global de Massa e Energia pelo MFS e MRS.....	140

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descrição	Página
Figura 2.1	Diagrama Esquemático de Flash Trifásico.....	10
Figura 2.2	Fluxograma do Algoritmo de Cálculo Flash Líquido-Líquido-Vapor.....	26
Figura 2.3	Fluxograma do Método de Estimativa Inicial para o Cálculo do Equilíbrio Bifásico.....	30
Figura 2.4	Diagrama Triangular de Fases.....	34
Figura 3.1	Fluxograma Simplificado do Algoritmo de Regressão de dados de Equilíbrio Multifásico.....	79
Figura 4.1	Correntes de Massa e de Energia em um Estágio de Separação LLV.....	108
Figura 4.2	Fluxograma Simplificado do Método dos Flashes Sucessivos.....	116
Figura 4.3	Coluna de Destilação de Magnussem et alii, conforme Liu et alii.....	130
Figura 4.4	Coluna de Destilação de Magnussem et alii simulada neste trabalho.....	130
Figura 4.5	Perfil de Concentração da Fase Líquida em função do Estágio.....	137

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

Misturas de líquidos com acentuado desvio da idealidade que se separam em duas fases líquidas aparecem com frequência em processos industriais e a separação das mesmas, via processo de destilação, tem sido objeto de muitos estudos nos últimos anos. Como exemplo de uma importante ocorrência industrial cita-se o processo de separação via destilação azeotrópica onde um solvente é adicionado à mistura que se deseja separar, de forma a alterar a volatilidade relativa dos componentes, viabilizando a separação. Em muitos casos é comum e desejado que o solvente adicionado seja parcialmente miscível com os componentes da mistura original formando um heteroazeótropo no último prato da coluna, de forma que o solvente possa ser recuperado via processo de decantação. Nestes casos, é possível que ocorra a formação de duas fases líquidas em outros estágios da seção superior da coluna e a simulação efetiva deste processo só pode ser obtida empregando-se modelos de destilação que considerem duas fases líquidas e uma fase vapor nestes estágios.

Este trabalho é uma contribuição ao estudo de processos relacionados com a simulação deste tipo de coluna de destilação, doravante denominada coluna de destilação trifásica. Três problemas, que são interdependentes, foram considerados:

1) Cálculo do Equilíbrio de Fases: Identificação correta dos tipos de fases presentes no equilíbrio, para uma mistura de composição global conhecida e termodinamicamente especificada e, ainda, a quantificação da separação dos componentes nas fases;

2) Representação Termodinâmica do Equilíbrio de Fases: Para o cálculo do equilíbrio de fases é necessária a utilização de modelos termodinâmicos que representem adequadamente a não idealidade das fases. Neste caso, os modelos devem representar simultaneamente o Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) e o Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor (ELLV) que podem ocorrer nos estágios da coluna e, também, o Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL), caso o estágio de topo da coluna seja um condensador total-decantador;

3) Simulação da Coluna de Destilação Trifásica: Há a necessidade de um algoritmo de cálculo robusto que, apenas a partir de especificações completas da coluna, forneça corretamente os perfis de pressão, temperatura, vazão e composição das fases do processo de separação em estudo.

A contribuição deste trabalho centrada nos tópicos acima envolve:

1) a obtenção de um algoritmo capaz de efetuar o cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor ou qualquer combinação destas fases, sendo possível a aplicação para seis tipos de especificações que consideram duas das seguintes variáveis: temperatura, pressão, carga térmica e quantidade de vapor. O algoritmo contém uma metodologia eficiente de determinação de estimativas iniciais das vazões e das composições das fases em equilíbrio e, como consequência, as únicas informações necessárias requeridas, para se efetuar o cálculo, são as condições da alimentação e as especificações citadas. Ainda, não é necessário informar o tipo de cálculo de equilíbrio (ELV, ELL, ELLV) a ser executado, pois esta definição resulta da aplicação da metodologia de determinação do número e tipo de fases em equilíbrio, que se baseia na generalização trifásica dos métodos de ponto de bolha e orvalho, conforme proposta por Nelson (51) e adaptada por Andrade (5). O Capítulo 2 é dedicado a este tópico;

2) A construção de um programa computacional capaz de correlacionar simultaneamente dados de ELL, ELV e de ELLV e gerar parâmetros de modelos de energia livre de Gibbs excedente, em especial dos modelos UNIQUAC e NRTL. Para efetuar a regressão dos dados de equilíbrio de fases foi utilizado o Método da Máxima-Verossimilhança aplicável a um número genérico de restrições implícitas, seguindo a linha proposta por Stragevitch e d'Ávila (74). No capítulo 3, são apresentados a técnica utilizada e os resultados de sua aplicação;

3) O desenvolvimento de um programa de simulação de coluna de destilação trifásica contendo: a) uma metodologia de cálculo da coluna, utilizando a técnica estágio a estágio, que identifica a provável região de equilíbrio trifásico e fornece perfis que são suficientemente precisos para serem utilizados como estimativa inicial no método de cálculo de resolução simultânea; b) uma metodologia de resolução simultânea do

sistema de equações que representam o modelo de coluna trifásica. As equações utilizadas no cálculo da coluna trifásica são análogas às equações utilizadas por Naphitali e Sandholm (49) no cálculo da coluna bifásica, porém modificadas de forma a considerar o ELLV. Além disso, no método de cálculo simultâneo está incluída uma técnica de reavaliação da região trifásica. A descrição do algoritmo e os resultados obtidos com o programa são apresentados no Capítulo 4 deste trabalho.

A revisão bibliográfica pertinente a cada um dos temas desenvolvidos é realizada de forma comentada no respectivo capítulo.

Finalmente, no Capítulo 5, são descritas as conclusões do trabalho e apresentadas as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2: CÁLCULO DO FLASH TRIFÁSICO

2.1 - Introdução

Os algoritmos de cálculo de Equilíbrio de Fases, em especial aqueles referentes ao cálculo do Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor, podem ser classificados em dois grupos. No primeiro grupo se encontram os algoritmos cujo método de resolução utiliza a condição necessária e suficiente de equilíbrio termodinâmico, representada pelo mínimo da energia livre de Gibbs. O segundo grupo abrange os algoritmos de cálculo que satisfazem apenas a condição necessária do equilíbrio termodinâmico e consideram apenas as equações de igualdade de fugacidades no equilíbrio.

Em trabalho recente, McDonald e Floudas (45), apontaram as principais dificuldades na utilização de técnicas de minimização da energia livre de Gibbs para o cálculo do equilíbrio de fases, relatando: “Vários algoritmos têm sido propostos para solucionar o problema do equilíbrio químico e de fases. Nenhum deles garante a convergência à solução ótima real e são altamente dependentes do ponto inicial fornecido. Convergência a soluções locais frequentemente ocorrem, produzindo distribuição de componentes e fases errôneas”.

Na prática, a técnica de minimização da energia livre de Gibbs envolve a resolução de equações mais complexas que aquelas requeridas pela metodologia que se baseia na resolução das equações de igualdade de fugacidades. A existência do mínimo da energia livre de Gibbs garante que o sistema formado por um número de fases previamente estabelecido é termodinamicamente estável. Caso não se encontre o mínimo, o sistema é instável e não há informações sobre o número real de fases presentes. Portanto, é necessário utilizar-se de técnicas de adição e remoção de fases, analisando-se similarmente o sistema até que a estabilidade seja encontrada (1). Além disso, as técnicas de minimização podem conduzir para uma solução que é um mínimo local, a qual, apesar de ser uma solução numericamente correta, não possui significado físico.

Andrade (4), discutiu criticamente as vantagens e desvantagens de se efetuar o cálculo do equilíbrio de fases utilizando a abordagem que soluciona as equações de igualdade de fugacidades. Os algoritmos são mais simples e rápidos e trabalhos encontrados na literatura (29,34,44,83), que contêm bons valores iniciais de partida, têm obtido convergência rápida e valores compatíveis com medidas experimentais.

No presente trabalho foi desenvolvido um algoritmo de cálculo de flash, utilizando a técnica de resolução das equações de igualdade de fugacidades associadas às equações de balanço de massa e de balanço de energia, capaz de calcular o equilíbrio líquido-líquido-vapor ou qualquer combinação destas fases. O algoritmo é auto-iniciante, isto é, contém uma metodologia eficiente de geração de estimativas iniciais dos valores das variáveis a serem calculadas, e se utiliza de uma metodologia de determinação prévia do número de fases em equilíbrio, originalmente proposta por Nelson (51) e adaptada por Andrade (5). O algoritmo se mostrou eficiente quando modelos termodinâmicos adequados ao equilíbrio de fases foram utilizados, o que corresponde, no caso trifásico, à representação simultânea do equilíbrio líquido-líquido, do equilíbrio líquido-vapor e do equilíbrio líquido-líquido-vapor.

2.2 - Revisão Bibliográfica

O trabalho de Andrade (4), apresenta uma extensa revisão dos algoritmos de cálculo de equilíbrio líquido-líquido-vapor. Referências sobre métodos de cálculos que utilizam a técnica de minimização da energia livre de Gibbs são: Gautam e Seider (32), Michelsen (46), Ammar e Renon (1), Castillo e Grossmann(19) McDonald e Floudas (45) e outros. Referências de algoritmos que se baseiam na técnica de resolução das equações de igualdade de fugacidades são: Henley e Rosen (34), Wu e Bishnoi (83), Fournier e Boston (29), Mauri (44), Michelsen (46) e outros. Aqui, são destacados apenas as publicações que possuem características similares ao algoritmo desenvolvido neste trabalho, e a atualização referente ao período 1991 a 1996.

A referência básica do cálculo do equilíbrio trifásico é atribuída a Henley e Rosen (34), em 1969, onde a metodologia de cálculo do equilíbrio bifásico (ELV) foi estendida para o cálculo do equilíbrio trifásico (ELLV). Para isto, utilizaram a técnica de solução das equações de equilíbrio e de balanço de massa seguindo a formulação de Rachford-Rice (57), a qual contém os fatores de separação da fase vapor α e da fase líquida β . A seguinte premissa foi adotada pelos autores: “Se uma solução matemática pode ser encontrada para o equilíbrio 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)”. Desta forma, primeiro efetua-se o cálculo do equilíbrio trifásico, posteriormente o cálculo do equilíbrio bifásico ELL e, por último, o cálculo do equilíbrio bifásico ELV. Apesar de a técnica de resolução ser iterativa, os autores não citaram uma metodologia para gerar estimativas iniciais. Os autores apresentaram parâmetros do modelo de três sufixos de Margules (34) que representaram o ELV e o ELLV para o sistema etanol-benzeno-água. Os exemplos de Henley e Rosen (34) têm sido utilizados na literatura para validação de algoritmos de cálculo multifásico proposto por outros autores (29,74,83).

Mauri em 1980 (44), generalizou os métodos de cálculo de ponto de bolha e de ponto de orvalho para o caso trifásico (ELLV), fazendo um estudo mais detalhado com as equações propostas por Henley e Rosen (34). Mauri (44) verificou todas as condições de fases possíveis (ELLV, ELV, ELL, somente fase vapor (EV), somente fase líquida (EL)), pela análise da função dos fatores de separação das fases vapor, α , e líquida, β , nas regiões de ponto de bolha e orvalho e na região de separação líquido-líquido. Como técnica para gerar estimativa inicial, o autor estabeleceu que a segunda fase líquida era constituída pelo componente mais propenso a gerar a imiscibilidade, isto é, o componente adicionado para promover a separação, denominado solvente em grande parte dos processos industriais.

Em 1987, Nelson (51), seguindo a mesma linha de Mauri (44), estabeleceu critérios matemáticos que identificaram os diferentes tipos de equilíbrios monofásicos (EV, EL^I e EL^{II}) e bifásicos (EL^IV , EL^{IIV} e $EL^I L^{II}$). Convém ressaltar as diferenças relevantes entre o trabalho de Nelson (51) e os anteriores:

1) seguindo direção oposta à de Henley e Rosen (34), Nelson (51) afirmou que na maioria dos casos, somente uma ou duas fases de um sistema potencialmente trifásico está presente. Dessa forma, pode-se reduzir o esforço computacional se o número e a natureza das fases é determinado antes que uma procura por três fases seja iniciada. O algoritmo de Nelson (51) primeiro verifica, por um teste rápido, se a situação é de equilíbrio monofásico. Caso verdadeira, o cálculo está terminado. Posteriormente, verifica a possibilidade de existência dos equilíbrios bifásicos. Caso seja identificado um equilíbrio bifásico, tem-se a distribuição dos componentes nas fases e o cálculo está terminado, do contrário inicia-se o cálculo do equilíbrio trifásico;

2) Nelson (51) utilizou fatores de separação de fases diferentes dos de Henley e Rosen (34) e de Mauri (44). O autor definiu os fatores de separação da fase líquida I ($\psi^I = L^I/F$) e fase líquida II ($\psi^{II} = L^{II}/F$), analisando o comportamento da função que os contém nas diversas regiões de $EL^I L^{II}$, EL^IV e EL^{IIV} ;

3) Nelson (51) apresentou critérios matemáticos necessários para a identificação dos diversos tipos de equilíbrios monofásicos e bifásicos. No trabalho de Mauri (44), os critérios que indicavam a existência de um tipo de equilíbrio bifásico não garantiam a não existência de outro.

Além da metodologia de cálculo de equilíbrio proposta, Nelson (51) ressaltou que a convergência para a solução correta dependia da boa estimativa inicial das composições das fases presentes e, para propósitos de engenharia, sugeriu definir a segunda fase líquida como sendo pura no componente dominante. O algoritmo de Nelson (51) foi intensivamente testado no cálculo de vários equipamentos no Departamento de Sistemas e Cálculos de Engenharia de Processos da Shell, desde 1973, tendo-se confirmado a segurança e eficiência do mesmo.

Em 1991, Bunz, Dohrn e Prausnitz (15) utilizaram com sucesso o algoritmo de cálculo de flash trifásico de Nelson (51), para o cálculo do equilíbrio trifásico a alta pressão.

Michelsen em 1993 (48), escreveu sobre as facilidades e dificuldades existentes nos procedimentos de cálculo do equilíbrio de fases. O relato do autor foi sobre os cálculos em um único estágio por técnica de resolução das equações de igualdade de fugacidades associadas às equações de balanço de massa e energia, enfatizando o procedimento de solução imposto pelas diferentes especificações e pelos diferentes tipos de modelos termodinâmicos. Além disso, abordaram o problema da solução trivial, bastante comum nos casos em que se utiliza o mesmo modelo termodinâmico para o cálculo do equilíbrio nas diferentes fases líquidas ou vapor. A necessidade e as dificuldades de se avaliar a condição de mínimo da energia livre de Gibbs pela utilização do critério do plano tangente, no caso multicomponente e/ou multifásico, foram também discutidas, uma vez que deve-se fazer uma procura extensiva sobre todo o espaço de composições. Como sugestão, o autor propôs a verificação da diminuição da função energia livre de Gibbs a cada iteração como um meio de prevenir a obtenção de soluções falsas e a própria divergência do algoritmo de cálculo. Finalizando seu trabalho, o autor apresentou um algoritmo de cálculo flash

isotérmico-isobárico, por método de resolução por etapas das equações de massa e equilíbrio, verificando a cada passo a diminuição da energia livre de Gibbs.

McDonald e Floudas em 1995 (45), propuseram um algoritmo de otimização global para solucionar o problema do equilíbrio químico e de fases, utilizando a equação NRTL para modelar a fase líquida e considerando a idealidade na fase vapor. O pacote de otimização utiliza a minimização da energia livre de Gibbs e o critério de estabilidade plano-tangente para garantir a solução de equilíbrio encontrada. Os autores apresentaram uma série de exemplos com diferentes graus de dificuldade na procura do mínimo. Alguns exemplos de McDonald e Floudas (45) foram reproduzidos no ítem 2.6 deste Capítulo.

Em 1996, Wasylkiewicz et alii (78), apresentaram um algoritmo que combina o cálculo do equilíbrio de fases com o teste de estabilidade que se baseia no critério do plano tangente de Gibbs. O equilíbrio de fases foi calculado pela técnica de resolução das equações de igualdade de fugacidades utilizando a formulação de Rachford-Rice (4,57) e o método de Newton-Raphson (61,78). Como característica inovadora os autores desenvolveram uma metodologia de localização dos pontos estacionários da função distância plano tangente. Dessa forma, o teste de estabilidade é aplicado somente nos pontos estacionários localizados. O algoritmo foi testado para uma série de exemplos envolvendo misturas ternárias e quaternárias contendo até três fases líquidas em equilíbrio e, em todos os casos, os resultados foram concordantes com o experimental.

2.3 - Flash Trifásico

Em várias etapas de processos industriais químicos 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.

Segundo Smith e van Ness (73), denomina-se flash o fenômeno que ocorre quando um líquido sobre pressão passa através de uma válvula de expansão, de forma que a pressão é suficientemente reduzida, causando a vaporização de uma parte de líquido. Neste trabalho, por falta de melhor denominação sintética, o termo flash é utilizado para designar genericamente as diferentes situações de equilíbrio: EL, EV, ELL, ELV, ELLV.

A Figura 2.1 esquematiza o flash líquido-líquido-vapor multicomponente, também denominado flash trifásico. Para um sistema contendo C componentes, as variáveis envolvidas no cálculo são: $z_i, x_i^I, x_i^{II}, y_i, F, L^I, L^{II}, V, T, P, Q$ e $H^F, H^{LI}, H^{LII}, H^V$, para $i=1, \dots, C$.

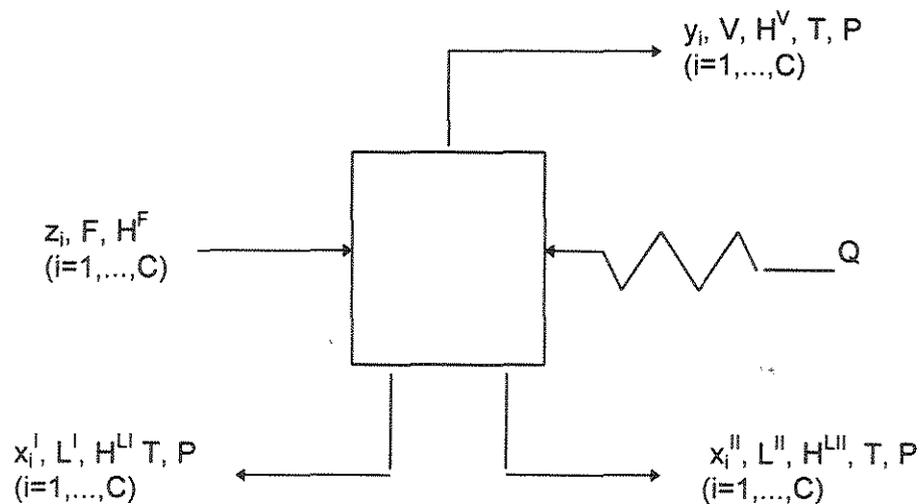


Figura 2.1: Diagrama Esquemático de Flash Trifásico

A Tabela 2.1 apresenta a classificação dos tipos de flash trifásico proposta por Fornier e Boston (29):

Tabela 2.1: Classificação de Flash Trifásico de Fornier e Boston (29)

TIPO DE FLASH	QUANTIDADE ESPECIFICADA	QUANTIDADE CALCULADA
I	Q, P	T, V
II	Q, T	V, P
III	Q, V	T, P
IV	T, V	P, Q
V	V, P	T, Q
VI	T, P	V, Q

OBS: Todos os casos z_i , F , H^F , especificados e x_i^I , x_i^{II} , y_i , L^I e L^{II} calculados

As equações envolvidas no cálculo do flash Líquido-Líquido-Vapor, internacionalmente denominadas equações MESH (“Mass, Equilibrium, Summation of mole fractions and Heat”), são:

1) Equação de Balanço Material Global (1 equação)

$$F = L^I + L^{II} + V \quad (2.1)$$

2) Equações de Balanço Material por componente (C-1 equações independentes)

$$Fz_i = L_i^I x_i^I + L_i^{II} x_i^{II} + Vy_i \quad (i=1, \dots, C) \quad (2.2)$$

3) Equações de Equilíbrio de Fases (2C equações independentes)

$$y_i = K_i^I x_i^I = K_i^{II} x_i^{II} \quad (2.3)$$

4) Somatória das frações molares (3 equações independentes)

$$\sum_{i=1}^C x_i^I = \sum_{i=1}^C x_i^{II} = \sum_{i=1}^C y_i = 1 \quad (2.4)$$

5) Equação de Balanço de Energia (1 equação)

$$FH^F + Q = L^I H^{L^I} + L^{II} H^{L^{II}} + VH^V \quad (2.5)$$

Neste trabalho, foi utilizada a técnica de resolução das equações MESH por etapas para solucionar o problema do flash trifásico. Na técnica de resolução por etapas, normalmente, se empregam 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. Dos fatores de separação mais frequentes na literatura (3,56) foram escolhidos aqueles propostos por Henley e Rosen (34), por relacionarem explicitamente todas as fases envolvidas no ELLV.

Dessa forma, as equações MESH foram expressas em função dos fatores de separação da fase vapor (α) e da fase líquida (β). Além disso, os fatores de separação foram relacionados à composição por meio de funções conforme a proposta de Rachford-Rice (3,57). O Apêndice A apresenta a transformação das equações MESH da forma original (equações 2.1 a 2.5) para as equações finais expressas em função dos fatores de separação, dadas por:

1) Funções dos Fatores de Separação α e β

$$f_1(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i(1 - K_i^I)}{\beta(1 - \alpha) + (1 - \alpha)(1 - \beta) \frac{K_i^I}{K_i^{II}} + \alpha K_i^I} = 0 \quad (2.6)$$

$$f_2(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i(1 - \frac{K_i^I}{K_i^{II}})}{\beta(1 - \alpha) + (1 - \alpha)(1 - \beta) \frac{K_i^I}{K_i^{II}} + \alpha K_i^I} = 0 \quad (2.7)$$

$$f_3(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i(\frac{K_i^I}{K_i^{II}} - K_i^I)}{\beta(1 - \alpha) + (1 - \alpha)(1 - \beta) \frac{K_i^I}{K_i^{II}} + \alpha K_i^I} = 0 \quad (2.8)$$

$$f_4(\alpha, \beta, T) = H^F + q - (1 - \alpha) \cdot \beta \cdot H^{L^I} - (1 - \alpha)(1 - \beta) H^{L^{II}} - \alpha \cdot H^V = 0 \quad (2.9)$$

2) Relações termodinâmicas de Equilíbrio de Fases

$$K_i^I = K_i^I(x_i^I, y_i, T, P) \quad (2.10a)$$

$$K_i^{II} = K_i^{II}(x_i^{II}, y_i, T, P) \quad (2.10b)$$

3) Composições no Equilíbrio de Fases

$$x_i^I = \frac{z_i}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)\frac{K_i^I}{K_i^{II}} + \alpha K_i^I} \quad (2.11)$$

$$x_i^{II} = \frac{z_i}{\beta(1-\alpha)\frac{K_i^{II}}{K_i^I} + (1-\alpha)(1-\beta) + \alpha K_i^{II}} \quad (2.12)$$

$$y_i = \frac{z_i}{\beta(1-\alpha)\frac{1}{K_i^I} + (1-\alpha)(1-\beta)\frac{1}{K_i^{II}} + \alpha} \quad (2.13)$$

onde

$$\alpha = \frac{V}{F} \quad (2.14)$$

$$\beta = \frac{L^I}{L^I + L^{II}} \quad (2.15)$$

$$H^F = \sum_{i=1}^C z_i h_i^F \quad (2.16a)$$

$$H^L = \sum_{i=1}^C x_i^I h_i^L \quad (2.16b)$$

$$H^{L''} = \sum_{i=1}^C x_i^{II} h_i^{L''} \quad (2.16c)$$

$$H^V = \sum_{i=1}^C y_i h_i^V \quad (2.16d)$$

No cálculo da entalpia, efetuado por meio das equações (2.16a) a (2.16d), os efeitos de mistura foram considerados desprezíveis. A entalpia do componente *i* na fase vapor foi calculada com o auxílio da equação de calor específico de gás ideal e coeficientes extraídos da referência de Reid et alii (66). As equações utilizadas foram:

$$C_p^{ig} = (CpVapA) + (CpVapB) * T + (CpVapC) * T^2 + (CpVapD) * T^3 \quad (2.17)$$

$$h_i^V = h_i^{V Ref} + \int_{T^{Ref}}^T C_p^{ig} dT \quad (2.18a)$$

$$h_i^{V Ref} = 0.0 \quad (2.18b)$$

$$T^{Ref} = 298.15K \quad (2.18c)$$

O calor de vaporização foi calculado com a equação e coeficientes extraídos da referência do DIPPR (24):

$$h_i^{vaporizacao} = A(1 - T_r)^{(B+C*T_r+D*T_r^2+E*T_r^3)} \quad (2.19)$$

onde T_r é a temperatura reduzida, calculada pela relação entre a temperatura do sistema e a temperatura crítica do componente *i*.

A entalpia da fase líquida foi calculada pela diferença entre os valores de entalpia da fase vapor e do calor de vaporização:

$$h_i^L = h_i^V - h_i^{vaporizacao} \quad (2.20)$$

Nos cálculos de flash tipos II, III e IV (Tabela 2.1) a pressão é uma variável a ser calculada. Para esta finalidade foram utilizadas as seguintes equações auxiliares:

$$P^I = \sum_{i=1}^C \frac{x_i^I \gamma_i^I P_i^{sat}}{\hat{\phi}_i} \quad (2.21a)$$

$$P^{II} = \sum_{i=1}^C \frac{x_i^{II} \gamma_i^{II} P_i^{sat}}{\hat{\phi}_i} \quad (2.21b)$$

$$P = \frac{P^I + P^{II}}{2} \quad (2.21c)$$

É conveniente ressaltar que P^I e P^{II} correspondem às pressões calculadas a partir das informações de $EL^I V$ e de $EL^{II} V$, respectivamente. Portanto, devem convergir para o mesmo valor numérico ao final do processo de cálculo, satisfazendo o critério de equilíbrio mecânico expresso na equação 2.29.

No presente trabalho, salvo indicação contrária, a pressão de saturação foi calculada utilizando a equação de pressão de vapor e coeficientes extraídos da referência do DECHEMA (22), expressa por:

$$\log(P^V) = A + \frac{B}{T + C} \quad (2.22)$$

onde P^V é a pressão de vapor quantificada em mmHg e T é a temperatura expressa em graus Celsius. Ainda, A , B e C são coeficientes com valores específicos para cada componente.

2.4 - Tratamento Termodinâmico do Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor

2.4.1 - Critérios de Equilíbrio de Fases

Os critérios necessários e suficientes de estabilidade de um sistema deslocado de seu estado de equilíbrio são estabelecidos pela Termodinâmica Clássica, utilizando a condição de minimização ou de maximização da função termodinâmica característica do processo. Uma vez que os sistemas termodinâmicos de maior interesse prático são isobáricos e isotérmicos, a função termodinâmica da energia livre de Gibbs é a mais utilizada nos cálculos de equilíbrio de fases. Neste caso, o processo de recondução do sistema ao estado de equilíbrio ocorre com a diminuição da energia livre de Gibbs, que possui o valor mínimo na condição de equilíbrio, sendo válida a seguinte expressão (60,73):

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (2.23)$$

A condição de mínimo da energia livre de Gibbs é uma condição necessária e suficiente para garantir o estado de equilíbrio e estabilidade do sistema. A condição dada pela igualdade na equação (2.23) é uma condição necessária, mas não suficiente, pois não distingue entre um máximo, um mínimo ou um ponto de inflexão. Contudo, as duas abordagens são utilizadas como método de solução para o problema do equilíbrio de fases.

Na solução de problemas de equilíbrio de fases a aproximação que utiliza a técnica de minimização da energia livre de Gibbs pode ser colocada como segue: dada uma mistura contendo C componentes e π fases sob condições isotérmicas e isobáricas, devemos encontrar um vetor \mathbf{n} , contendo o número de moles de cada componente em cada fase, que minimize a função energia livre de Gibbs e satisfaça o critério de conservação de massa do sistema. Para um sistema multifásico multicomponente o mínimo da função energia livre de Gibbs pode ser expresso por (45):

$$\min G(\mathbf{n}) = \sum_{i=1}^C \sum_{k=1}^{\pi} n_i^k \mu_i^k = \sum_{i=1}^C \sum_{k=1}^{\pi} n_i^k \left\{ \Delta G_i^{k,f} + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^{\circ k}} \right\} \quad (2.24)$$

onde n_i^k é o número de moles da espécie i presente na fase k , μ_i^k é o potencial químico associado, sendo frequentemente expresso pelas fugacidades \hat{f}_i^k para a mistura e $f_i^{o,k}$ para o componente puro no seu estado padrão. $\Delta G_i^{k,f}$ representa a energia livre de Gibbs de formação do componente i na fase k , na temperatura do sistema (45).

A função dada pela equação (2.24) deverá ser minimizada de forma a satisfazer as equações que asseguram a conservação da massa. No caso de equilíbrio de fases sem reação química tem-se :

1) Conservação do número de moles de cada componente

$$\sum_{k=1}^{\pi} n_i^k = n_i^T \quad \text{para } i = 1, \dots, C \quad (2.25)$$

onde n_i^T é o número de moles total do componente i na mistura original.

2) Soluções com significado físico requerem a satisfação simultânea da seguinte restrição de desigualdade:

$$0 \leq n_i^k \leq n_i^T \quad \text{para } i=1, \dots, C \text{ e } k=1, \dots, \pi \quad (2.26)$$

A segunda aproximação utilizada para efetuar o cálculo do equilíbrio de fases se baseia apenas na satisfação do critério necessário ao equilíbrio (60,73):

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (2.27)$$

Da condição acima, surgem as expressões de equilíbrio térmico, mecânico e químico, utilizadas nos cálculos de equilíbrio (60,73):

$$\text{Equilíbrio Térmico: } T^I = T^{II} = \dots = T^{\pi} \quad (2.28)$$

$$\text{Equilíbrio Mecânico: } P^I = P^{II} = \dots = P^{\pi} \quad (2.29)$$

$$\text{Equilíbrio Químico: } \hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} = \dots = \hat{f}_i^{\pi} \quad (i = 1, \dots, C) \quad (2.30)$$

A condição de igualdade de fugacidades do componente i na mistura, dada pela equação (2.30), pode ser utilizada no cálculo do equilíbrio envolvendo qualquer tipo de fase (sólida, líquida e vapor). O interesse deste trabalho se restringe a condição de igualdade de fugacidades da fase vapor com uma ou duas fases líquidas.

A fugacidade do componente i na mistura contida na fase vapor, \hat{f}_i^V , está relacionada às variáveis de temperatura, pressão e composição através da seguinte expressão (60,73):

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (i=1, \dots, C) \quad (2.31)$$

onde $\hat{\phi}_i^V$ é o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura contida na fase vapor, sendo obtido a partir de relações P-V-T- y_i 's (60).

A fugacidade do componente i na mistura contida na fase líquida, \hat{f}_i^L , pode ser relacionada às variáveis de temperatura e composição através das seguintes expressões (60):

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (i=1, \dots, C) \quad (2.32a)$$

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i \quad (i=1, \dots, C) \quad (2.32b)$$

Pela equação (2.32a), a fugacidade do componente i na mistura contida na fase líquida é obtida a partir do respectivo coeficiente de atividade da fase líquida, γ_i , e da respectiva fugacidade líquida de referência, f_i° . O coeficiente de atividade depende da temperatura e composição da fase líquida e pode ser relacionado à energia livre de Gibbs excedente através da expressão (60,73):

$$\left(\frac{\partial(G_i^E)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.33)$$

Considerando como referência o estado do componente i na condição de líquido puro em condições remotas da crítica, o cálculo da fugacidade líquida de referência é efetuado utilizando a seguinte equação (60,73):

$$f_i^\circ = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right) \quad (2.34)$$

Pela equação (2.32b), a fugacidade do componente i na mistura contida na fase líquida é obtida a partir do respectivo coeficiente de fugacidade da fase líquida, $\hat{\phi}_i^L$, que, de forma análoga à obtenção do coeficiente de fugacidade da fase vapor, é quantificado a partir de informações do tipo P-T- x_i 's.

Dessa forma, pode-se calcular o ELV utilizando a condição de igualdade entre as equações (2.31) e (2.32a). Neste caso, o cálculo é efetuado pela denominada abordagem γ - ϕ (60). Outra opção seria a de se efetuar o cálculo do ELV utilizando a condição de igualdade entre as equações (2.31) e (2.32b), o que corresponde a utilização da denominada abordagem ϕ - ϕ (60). Em processos que ocorrem em condições de pressões baixas e moderadas, a abordagem γ - ϕ é a mais empregada e foi escolhida para este trabalho.

2.4.2 - Modelos Termodinâmicos das Fases Vapor e Líquida

2.4.2.1 - Fase Vapor

O coeficiente de fugacidade do componente i na mistura contida na fase vapor, $\hat{\phi}_i^V$, que aparece na expressão 2.31, é facilmente calculado pela equação 2.35, dada a seguir, se se dispõe de uma equação do tipo $P = \text{função}(T, V, n_1, n_2, \dots, n_c)$ (60) :

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (2.35)$$

Muitas relações P-V-T têm sido propostas na literatura (60). 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. Neste trabalho, foram analisadas situações na condição de pressão próxima à atmosférica, condição em que a fase vapor pode ser considerada ideal com $\hat{\phi}_i^V$ assumindo o valor unitário.

2.4.2.2 - Fase Líquida

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, conforme a equação 2.33. 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, distinguindo-se dois tipos:

1) modelos que contêm parâmetros obtidos do ajuste de dados experimentais de equilíbrio do sistema em estudo. Exemplos destes modelos são as equações de Margules, van Laar, Wilson, NRTL e UNIQUAC (60,22);

2) modelos que contêm parâmetros obtidos do ajuste de dados experimentais de equilíbrio dos grupos presentes nas moléculas que constituem cada componente do sistema em estudo. Exemplos destes modelos são os denominados métodos de contribuição de grupos UNIFAC e ASOG (60).

Neste trabalho utilizamos os modelos UNIQUAC e NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade:

1) Modelo UNIQUAC (60)

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{Combinatorial}} + \ln \gamma_i^{\text{Residual}} \quad (2.36)$$

sendo:

$$\ln \gamma_i^{\text{Combinatorial}} = \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + 5q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^C x_j l_j \quad (2.36a)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{Residual}} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^C \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^C \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^C \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.36b)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{A_{ij}}{RT} \right) \quad (2.36c)$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1 \quad (2.36d)$$

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.36e)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^C q_j x_j} \quad (2.36f)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_{j=1}^C q'_j x_j} \quad (2.36g)$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^C r_j x_j} \quad (2.36h)$$

$$Z = 10 \quad (2.36i)$$

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

2) Modelo NRTL (60)

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^C G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^C \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^C G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^C x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^C G_{lj} x_l} \right) \quad (2.37a)$$

$$\tau_{ji} = \frac{A_{ji}}{RT} \quad (2.37b)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (2.37c)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (2.37d)$$

Neste modelo os parâmetros ajustáveis aos dados experimentais são os parâmetros binários A_{ij} , A_{ji} e α_{ji} contidos nas equações (2.37b) e (2.37c), sendo $0.1 < \alpha_{ij} < 0.5$.

2.4.3 - Equações para o Cálculo do Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor

No caso do ELLV, as equações representativas de equilíbrio entre as fases vapor (V), líquida I (L^I) e líquida II (L^{II}), considerando a abordagem γ - ϕ , tomam a forma (60,73):

$$\text{Equilíbrio } L^I V: \hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i^I x_i^I f_i^{\circ L} \quad (i=1, \dots, C) \quad (2.38a)$$

$$\text{Equilíbrio } L^{II} V: \hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i^{II} x_i^{II} f_i^{\circ L} \quad (i=1, \dots, C) \quad (2.38b)$$

$$\text{Equilíbrio } L^I L^{II}: \gamma_i^I x_i^I f_i^{\circ L} = \gamma_i^{II} x_i^{II} f_i^{\circ L} \quad (i=1, \dots, C) \quad (2.38c)$$

As equações do equilíbrio trifásico multicomponente acima são restringidas pelas equações de normalização das composições (60):

$$\sum_{i=1}^C x_i^I = 1 \quad (0 \leq x_i^I \leq 1) \quad (2.39a)$$

$$\sum_{i=1}^C x_i^{II} = 1 \quad (0 \leq x_i^{II} \leq 1) \quad (2.39b)$$

$$\sum_{i=1}^C y_i = 1 \quad (0 \leq y_i \leq 1) \quad (2.39c)$$

Em cálculos de equilíbrios de fases é comum utilizar as chamadas constantes de equilíbrio de fases, K_i , que no caso do ELLV são expressas por:

$$K_i^{L^I V} = \frac{y_i}{x_i^I} = \frac{\gamma_i^I f_i^{\circ}}{\hat{\phi}_i^V P} \quad (2.40a)$$

$$K_i^{L^{II} V} = \frac{y_i}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II} f_i^{\circ}}{\hat{\phi}_i^V P} \quad (2.40b)$$

No caso do ELV, a constante de equilíbrio é expressa por:

$$K_i^{LV} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^\circ}{\hat{\phi}_i P} \quad (2.41)$$

Para os cálculos de ELL, a constante de equilíbrio tem a forma:

$$K_i^{L'L''} = \frac{x_i^{L''}}{x_i^{L'}} = \frac{\gamma_i^{L'}}{\gamma_i^{L''}} \quad (2.42)$$

2.5 - Algoritmo de Cálculo Flash Líquido-Líquido-Vapor

A Figura 2.2 apresenta o fluxograma simplificado do algoritmo de cálculo flash trifásico. O algoritmo é capaz de quantificar o equilíbrio de fases de uma mistura devidamente especificada, podendo-se obter como solução as situações de equilíbrios monofásicos (EL e EV), equilíbrios bifásicos (ELL e ELV) e equilíbrio trifásico (ELLV). Como forma de cálculo, as equações MESH, na forma descrita pela equações (2.6) a (2.13), são solucionadas por etapas em dois circuitos de iteração. As principais características do algoritmo são:

1) os dados iniciais necessários para se efetuar o cálculo são o número de componentes na mistura (C) e a especificação da alimentação, ou seja os valores de composição (z_i) e os valores de entalpia (H^F), ou de temperatura (T^F) e pressão (P^F). Quantitativamente, o fluxo de alimentação possui valor molar unitário ($F=1\text{mol/tempo}$). Além disso, deve-se fornecer os dados necessários para o cálculo do equilíbrio e do balanço energético, que inclui as propriedades dos componentes puros e os coeficientes das equações utilizados para o cálculo das propriedades de pressão de vapor, volume molar, entalpia, coeficiente de atividade e outras;

2) as especificações necessárias ao cálculo dos diferentes tipos de flash ($tp= I, II, III, IV, V, VI$) seguem a classificação de Fournier e Boston (29), apresentada na Tabela 2.1. Os tipos I, II e III são referenciados como flashes adiabáticos, os tipos IV e V são os comumente denominados ponto de bolha e ponto de orvalho e o flash tipo VI é o caso isotérmico-isobárico;

3) de acordo com a especificação do tipo de flash calculado, em uma primeira etapa são geradas as estimativas iniciais dos valores de temperatura e pressão;

4) no circuito externo de iteração, a primeira etapa é a determinação de estimativas iniciais das composições das fases em equilíbrio trifásico. A metodologia utilizada é descrita no item 2.5.1;

5) o circuito interno de iteração fornecerá os valores das composições nas fases e os valores dos fatores de separação α e β a uma dada temperatura e pressão, seguindo as etapas:

a) cálculo da constante de equilíbrio pela resolução das equações (2.10a) e (2.10b);

b) determinação do número e tipo de fases em equilíbrio pela metodologia de Nelson (51), adaptada por Andrade (5). A metodologia inicialmente verifica a existência ou não do equilíbrio monofásico (EL e EV) e depois do equilíbrio bifásico (ELL ou ELV), caso não se identifique os equilíbrios monofásico e bifásico, realiza-se o cálculo trifásico. Detalhes da metodologia são descritos no item 2.5.2;

c) quantificação dos fatores de separação α e β , para os flashes tipo I, II e VI, e do fator de separação β , para os flashes tipo III, IV e V. Para o cálculo foi utilizado o método numérico de Newton (61) na resolução das equações (2.6) e/ou (2.7);

d) cálculo das composições em equilíbrio pela resolução das equações (2.11), (2.12) e (2.13);

e) teste de convergência dos valores das vazões e composições nas fases em equilíbrio pela metodologia descrita no item 2.5.3;

6) nas etapas contidas no circuito externo, para valores fixos de composição dos componentes nas fases, obtém-se os valores requeridos, em função do tipo de flash, das seguintes variáveis: temperatura, pressão, carga térmica e dos fatores de separação, α e/ou β . Para o cálculo dos flashes tipo I, II, III e V, utilizou-se o método de Newton, extraído da referência do Numerical Recipes (61), para a resolução simultânea das três equações apresentadas na Figura 2.2. A última etapa efetua um teste de convergência, cujos detalhes também estão descritos no item 2.5.3.

Caso o critério de convergência do circuito externo seja satisfeito, o cálculo está terminado, sendo os resultados armazenados em arquivo de dados. Com base no algoritmo descrito, desenvolveu-se um programa em linguagem FORTRAN apto a rodar em computadores da linha PC ou em estações de trabalho de sistema UNIX.

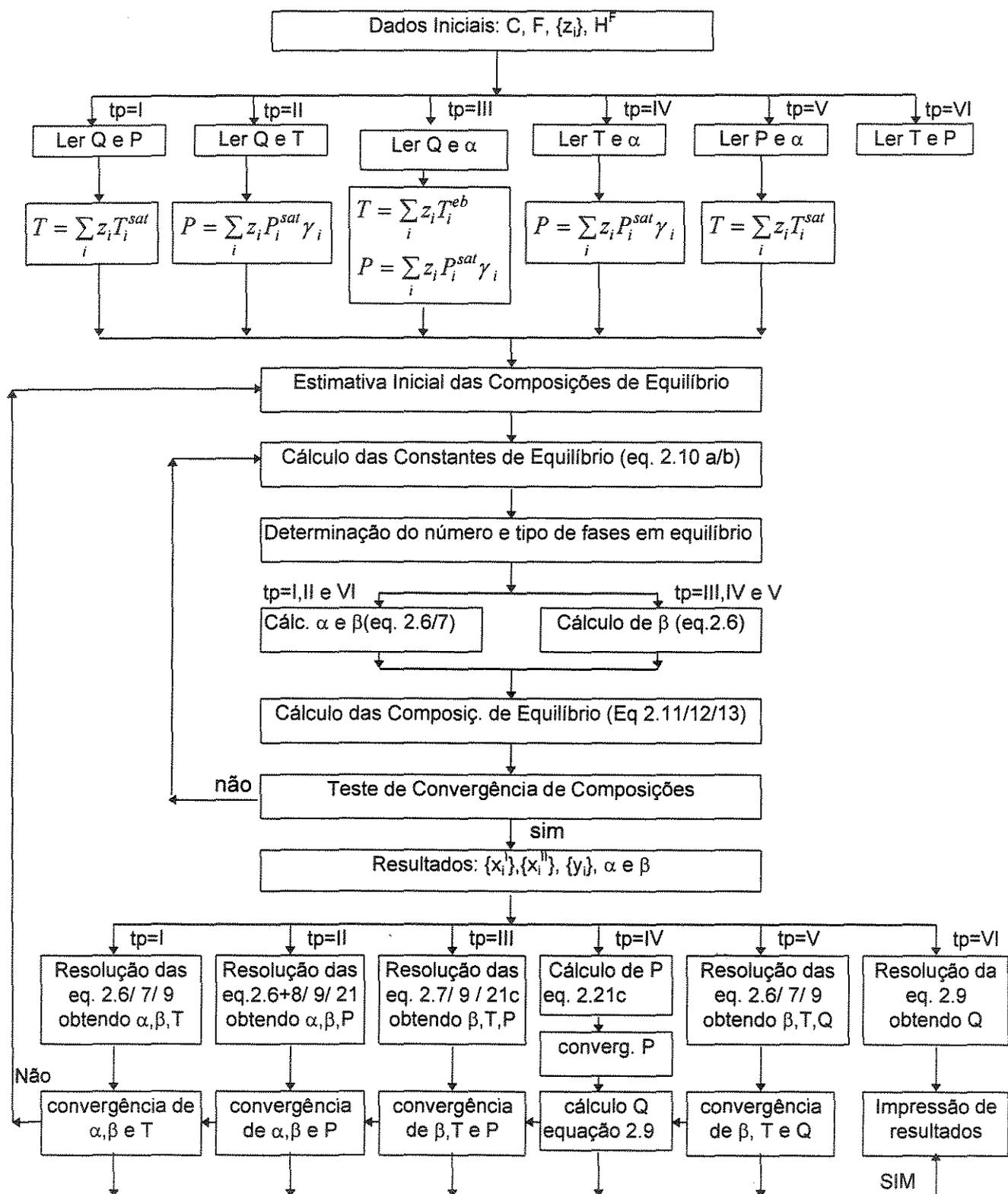


Figura 2.2: Fluxograma do Algoritmo de Cálculo Flash Líquido-Líquido-Vapor

2.5.1 - Geração de Estimativas Iniciais

O algoritmo de cálculo proposto apresenta procedimento de resolução iterativo e, portanto, necessita de valores iniciais para todas as variáveis a serem calculadas, conforme apresentado na Tabela 2.1 para cada tipo de flash. Assim sendo, utilizaram-se regras condizentes com os conceitos termodinâmicos, relativos ao cálculo do equilíbrio de fases, no desenvolvimento de uma metodologia para geração de valores de estimativas iniciais das referidas variáveis. Parte desta metodologia foi detalhadamente descrita na tese de mestrado de Andrade (4), porém, por ser fundamental para a compreensão deste trabalho, a mesma será transcrita incluindo os acréscimos efetuados que tornaram o algoritmo aplicável aos seis tipos de flash trifásico.

Os valores de estimativas iniciais de temperatura para os flashes tipo I e V são a média ponderada das temperaturas de saturação, na pressão especificada, em relação aos valores de concentração da alimentação (z_i). Analogamente, para o flash tipo III, utilizou-se a média ponderada dos valores da temperatura normal de ebulição;

Os valores de estimativas iniciais de pressão nos casos dos flashes tipo II, III e IV foram calculados a partir de uma equação que se assemelha com a equação de igualdade de

fugacidades no ELV. Foi utilizada a seguinte expressão:
$$P = \sum_{i=1}^C z_i \gamma_i P_i^{sat}$$

Os valores de estimativas iniciais das composições das fases em equilíbrio e dos fatores de separação das fases α e β são gerados pela metodologia descrita a seguir (4):

1) cálculo de um flash bifásico LV (isotérmico-isobárico) a partir da composição global da alimentação gerando valores para a estimativa inicial das composições da fase vapor, y_i 's, e para o fator de separação da fase vapor, α ;

2) cálculo de um flash bifásico LL (isotérmico) 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 para o fator de separação das fases líquidas, β .

Os cálculos dos flashes bifásicos LV e 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 cálculos de flash bifásico LV e LL.

Neste trabalho, utiliza-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 a fase pesada no ELL ou à fase líquida no ELV. Além disso, utilizam-se as denominações de componente principal na fase extrato (CEX) e componente principal na fase refinado (CREF), cuja identificação será detalhada mais adiante.

Na presente metodologia, o valor 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 o usuário tem alguma informação sobre as composições em equilíbrio, sendo capaz de gerar valores de estimativas iniciais por meio de balanços de massa apropriados.

Na segunda maneira, propõe-se um método de estimativa inicial em duas etapas. A primeira etapa envolve a identificação dos componentes principais nas fases extrato e refinado, que pode ser fornecida pelo usuário como dado de entrada, ou identificada pelo método de Gautam e Seider (32). A segunda etapa consiste em distribuir os componentes nas fases extrato e refinado de acordo com o valor do coeficiente de atividade dos mesmos em ambas as fases. A seguir, é apresentada uma descrição mais detalhada das duas etapas:

1º Etapa: Identificação dos componentes CEX e CREF

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, CREF.

Se a fase alimentação ou a fase binária caracterizadas acima for constituída por um componente contendo concentrações superiores a 70% molar, utiliza-se o conceito de coeficiente de atividade, ao invés do conceito de 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 (32).

2º Etapa: Distribuição dos componentes nas fases

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

b) Para ambas as fases extrato e refinado, forma-se o par ternário consituído por CEX, CREF e por um componente i (para $i = 1, \dots, C$ com $i \neq \text{CEX}$ e $i \neq \text{CREF}$). As concentrações de CEX e CREF nas duas fases são as determinadas no ítem a) e a concentração do componente i é a mesma da fase alimentação. Efetua-se uma normalização das composições e calcula-se os valores dos coeficientes de atividade do componente i em ambas as fases extrato e refinado $\gamma_i^{\text{extrato}}$ e $\gamma_i^{\text{refinado}}$. A partir destes valores calculam-se as grandezas PE e PR definidas por:

$$PE = \frac{\gamma_i^{\text{extrato}}}{\gamma_i^{\text{extrato}} + \gamma_i^{\text{refinado}}} \quad (2.43a)$$

$$PR = \frac{\gamma_i^{\text{refinado}}}{\gamma_i^{\text{extrato}} + \gamma_i^{\text{refinado}}} \quad (2.43b)$$

Conforme Apêndice B, para fases equimolares vale as relações abaixo:

$$C_i^{\text{extrato}} = 2 \cdot PR \cdot z_i \quad (2.44a)$$

$$C_i^{\text{refinado}} = 2 \cdot PE \cdot z_i \quad (2.44b)$$

As concentrações CEX, CREF e C_i , devidamente normalizadas, são estimativas iniciais das composições para o cálculo do equilíbrio bifásico.

A Figura 2.3 apresenta o fluxograma simplificado do método de obtenção de estimativas iniciais do cálculo do equilíbrio bifásico.

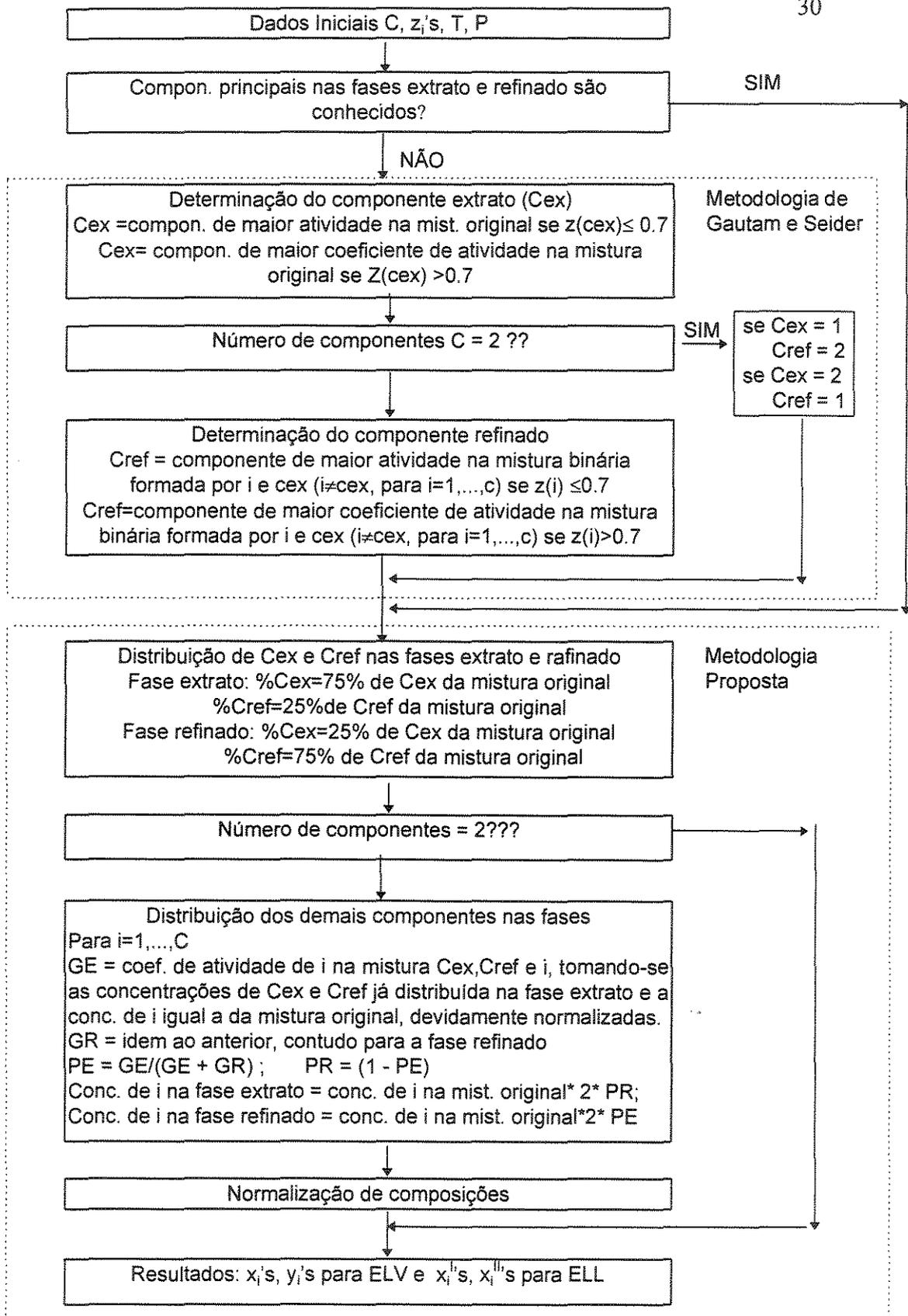


Figura 2.3 Fluxograma do Método de Estimativa Inicial para o Cálculo do Equilíbrio Bifásico

2.5.2 - Determinação do Número e Tipo de Fases em Equilíbrio

A determinação do número e tipo de fases em equilíbrio se baseou na metodologia de Nelson (51) de extensão dos métodos de ponto de bolha e orvalho do equilíbrio bifásico para o equilíbrio trifásico. Em seu trabalho, Nelson (51) utilizou fatores de separação relacionando as quantidades das fases líquidas I e II ($\psi^I = L^I/F$ e $\psi^{II} = L^{II}/F$). Neste trabalho foram empregados os fatores de separação das fases vapor e líquida ($\alpha = V/F$ e $\beta = L^I/(L^I + L^{II})$), conforme descrito no item 2.3. Dessa forma, as equações apresentadas como critérios de identificação do tipo e número de fases presentes no equilíbrio foram deduzidas de maneira análoga à realizada por Nelson (51), porém utilizando os fatores de separação α e β .

A Tabela 2.2 apresenta as expressões finais das funções $f_1(\alpha, \beta)$, $f_2(\alpha, \beta)$ e $f_3(\alpha, \beta)$ (equações (2.7), (2.8) e (2.9)) nas condições de ponto de bolha para o $EL^{II}V$ ($\alpha=0$ e $\beta=0$), de ponto de orvalho para o $EL^{II}V$ ($\alpha=1$ e $\beta=0$) e de ponto de bolha para o EL^IV ($\alpha=0$ e $\beta=1$).

Tabela 2.2: Ponto de Bolha e de Orvalho no Equilíbrio entre Fases

Tipo de Equilíb.	α	β	EL^IV $f_1(\alpha, \beta)$	EL^IL^{II} $f_2(\alpha, \beta)$	$EL^{II}V$ $f_3(\alpha, \beta)$
Bolha p/ $EL^{II}V$	0	0	$\sum_{i=1}^C z_i \frac{K_i^{II}}{K_i^I} - \sum_{i=1}^C z_i K_i^{II}$	$\sum_{i=1}^C z_i \frac{K_i^{II}}{K_i^I} - 1$	$1 - \sum_{i=1}^C z_i K_i^{II}$
Orvalho p/ $EL^{II}V$	1	0	$\sum_{i=1}^C z_i \frac{1}{K_i^I} - 1$	$\sum_{i=1}^C z_i \frac{1}{K_i^I} - \sum_{i=1}^C z_i \frac{1}{K_i^{II}}$	$\sum_{i=1}^C z_i \frac{1}{K_i^{II}} - 1$
Bolha p/ EL^IV	0	1	$1 - \sum_{i=1}^C z_i K_i^I$	$1 - \sum_{i=1}^C z_i \frac{K_i^I}{K_i^{II}}$	$\sum_{i=1}^C z_i \frac{K_i^I}{K_i^{II}} - \sum_{i=1}^C z_i K_i^I$

A análise dos valores das funções expressas na Tabela 2.2 em condições próximas ao equilíbrio e de equilíbrio, fornece as condições necessárias para que ocorram os diversos tipos de equilíbrio monofásico e bifásico. O Apêndice C apresenta a dedução destas condições, que são:

1 - Somente Fase Vapor (V)

$$\sum_{i=1}^C z_i \frac{1}{K_i^I} - 1 < 0 \quad (2.45)$$

$$(f_1(1,0) < 0)$$

$$\sum_{i=1}^C z_i \frac{1}{K_i^{II}} - 1 < 0 \quad (2.46)$$

$$(f_3(1,0) < 0)$$

2 - Somente Fase Líquida I (L^I)

$$\sum_{i=1}^C z_i K_i^I - 1 < 0 \quad (2.47)$$

$$(f_1(0,1) > 0)$$

$$\sum_{i=1}^C z_i \frac{K_i^I}{K_i^{II}} - 1 < 0 \quad (2.48)$$

$$(f_2(0,1) > 0)$$

3 - Somente Fase Líquida II (L^{II})

$$\sum_{i=1}^C z_i K_i^{II} - 1 < 0 \quad (2.49)$$

$$(f_3(0,0) > 0)$$

$$\sum_{i=1}^C z_i \frac{K_i^{II}}{K_i^I} - 1 < 0 \quad (2.50)$$

$$(f_2(0,0) < 0)$$

4 - Equilíbrio Líquido I - Vapor (EL^IV)

$$\sum_{i=1}^C z_i \frac{1}{K_i^I} - 1 > 0 \quad (2.51)$$

$$(f_1(1,0) > 0)$$

$$1 - \sum_{i=1}^C z_i K_i^{II} < 0 \quad (2.52)$$

$$(f_1(0,1) < 0)$$

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

$$1 - \sum_{i=1}^C z_i K_i^{II} < 0 \quad (2.53)$$

$$(f_3(0,0) < 0)$$

$$\sum_{i=1}^C z_i \frac{1}{K_i^{II}} - 1 > 0 \quad (2.54)$$

$$(f_3(1,0) > 0)$$

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

$$\sum_{i=1}^C z_i \frac{K_i^{II}}{K_i^I} - 1 > 0 \quad (2.55)$$

$$(f_2(0,0) > 0)$$

$$1 - \sum_{i=1}^C z_i \frac{K_i^I}{K_i^{II}} < 0 \quad (2.56)$$

$$(f_2(0,1) < 0)$$

As condições necessárias ao equilíbrio monofásico, expressas pelas equações (2.45) a (2.50), são condições necessárias e suficientes, contudo as condições apresentadas para o equilíbrio bifásico, expressas pelas equações (2.51) a (2.56), são condições necessárias, mas não suficientes, para garantir a unicidade do mesmo, uma vez que duas destas condições podem ser satisfeitas simultaneamente.

Analogamente ao que foi feito por Nelson (51), foi utilizada a figura de um diagrama triangular para estabelecer condições adicionais que garantam a unicidade dos diversos tipos de equilíbrio bifásico. Neste diagrama, figura 2.4, os vértices representam as fases homogêneas, os lados os equilíbrios bifásicos e o interior o equilíbrio trifásico, que resulta da existência simultânea dos equilíbrios bifásicos.

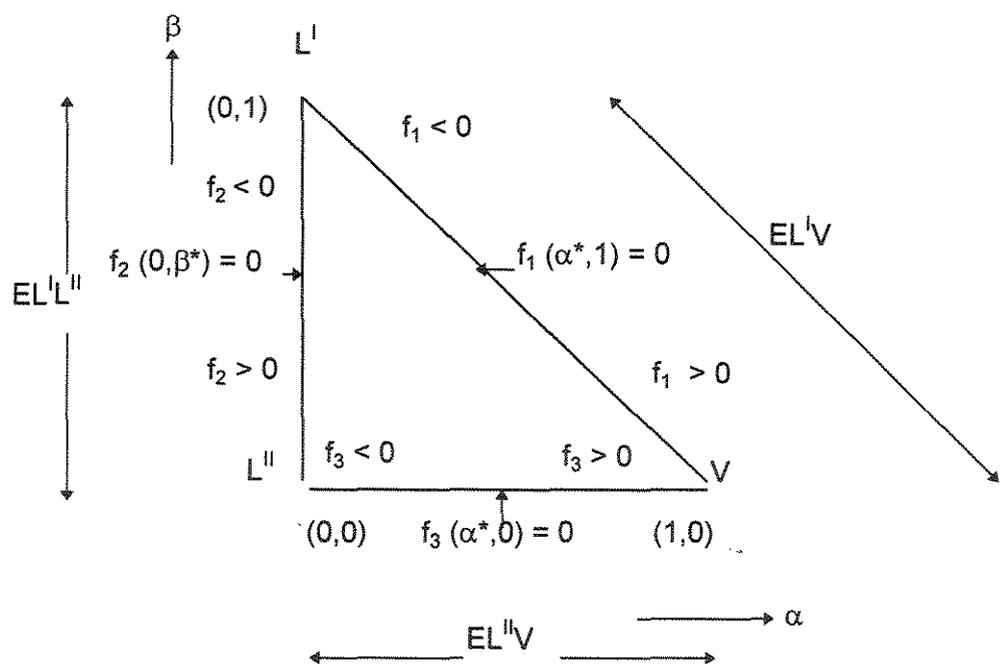


Figura 2.4: Diagrama Triangular de Fases

Na figura 2.4 destacam-se as condições necessárias para que haja os diversos tipos de equilíbrio bifásico. É da análise destas condições que estabelecem-se os critérios adicionais que garantem a unicidade dos equilíbrios bifásicos:

1) Equilíbrio Líquido^{II} - Vapor

- a) Fator de separação $\beta = 0$;
- b) existe uma raiz α^* que satisfaz a equação $f_3(\alpha^*, 0) = 0$;
- c) a condição $f_2 > 0$ é favorável ao surgimento do EL^IL^{II}. Dessa forma, $f_2(\alpha^*, 0)$ deve ser < 0 para garantir a não existência simultânea do EL^IL^{II};
- d) a condição $f_1 > 0$ é favorável ao surgimento do EL^IV. Dessa forma, $f_1(\alpha^*, 0)$ deve ser < 0 para garantir a não existência simultânea do EL^IV;

Os critérios c) e d) são dependentes entre si, portanto, apenas um deles necessita ser verificado.

2) Equilíbrio Líquido^I - Líquido^{II}

- a) Fator de separação $\alpha = 0$;
- b) existe uma raiz β^* que satisfaz a equação $f_2(0, \beta^*) = 0$;
- c) a condição $f_3 < 0$ é favorável ao surgimento do EL^{II}V. Dessa forma, $f_3(0, \beta^*)$ deve ser > 0 para garantir a não existência simultânea do EL^{II}V;
- d) a condição $f_1 < 0$ é favorável ao surgimento do EL^IV. Assim, $f_1(0, \beta^*)$ deve ser > 0 para garantir a não existência simultânea do EL^IV;

Os critérios c) e d) são dependentes entre si, portanto, apenas um deles necessita ser verificado.

3) Equilíbrio Líquido^I - Vapor

- a) Fator de separação $\beta = 1$;
- b) existe uma raiz α^* que satisfaça a equação $f_1(\alpha^*, 1) = 0$;
- c) A condição $f_2 < 0$ é favorável ao surgimento do EL^IL^{II}. Dessa forma, $f_2(\alpha^*, 1)$ deve ser > 0 para garantir a não existência simultânea do EL^IL^{II};
- d) A condição $f_3 > 0$ é favorável ao surgimento do EL^{II}V. Dessa forma, $f_3(\alpha^*, 1)$ deve ser < 0 para garantir a não existência simultânea do EL^{II}V;

Os critérios c) e d) são dependentes entre si, portanto, apenas um deles necessita ser verificado.

Como enfatizado por Nelson (51), consegue-se economizar tempo computacional se o número e o tipo de fase é determinado previamente ao cálculo do equilíbrio trifásico. Dessa forma, no algoritmo proposto, primeiro verifica-se a possibilidade de existência de uma única fase. Posteriormente, verifica-se a existência de duas fases em equilíbrio, cujo processo de verificação fornece os valores dos fatores α , β e composições. Caso as condições monofásicas e bifásicas não sejam satisfeitas, efetua-se o cálculo do equilíbrio trifásico.

2.5.3 - Procedimento de Convergência

De acordo com o fluxograma apresentado na Figura 2.2, o algoritmo de cálculo de equilíbrio multifásico é constituído por dois circuitos de iteração. No circuito interno, pela resolução das equações MES, determinam-se as composições de equilíbrio nas fases e os fatores de separação das fases vapor (α) e líquida (β) para condições fixas de temperatura e pressão. No circuito externo, obtém-se os valores de temperatura, pressão ou carga térmica, dependendo do tipo de flash em estudo, juntamente com novos valores dos fatores de separação das fases, α e β , por meio da resolução simultânea das equações $f_1(\alpha, \beta)$, $f_2(\alpha, \beta)$ e $f_4(\alpha, \beta, T)$.

Os critérios de convergência do circuito interno foram descritos em trabalho de Tese de Mestrado (4) e são transcritos a seguir:

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

$$Mx^I = \maximo(abs(x_i^I - xx_i^I) / x_i^I) \leq Errol \quad (2.57a)$$

$$Mx^{II} = \maximo(abs(x_i^{II} - xx_i^{II}) / x_i^{II}) \leq Errol \quad (2.57b)$$

$$My = \maximo(abs(y_i - yy_i) / y_i) \leq Errol \quad (2.57c)$$

b) Avaliação de uma função objetivo (FOB) constituída pelo somatório dos resíduos de todas as equações envolvidas no cálculo, proposta por Mauri (44):

1) Balanço global do componente

$$E_1 = \left\{ \sum_{i=1}^c \left[z_i - \beta(1 - \alpha)x_i^I + (1 - \alpha)(1 - \beta)x_i^{II} + \alpha y_i \right]^2 \right\}^{0.5} \quad (2.58a)$$

2) Balanço do componente de fase vapor no EL^IV

$$E_2 = \left\{ \sum_{i=1}^C (y_i - K_i^I x_i^I)^2 \right\}^{0.5} \quad (2.58b)$$

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

$$E_3 = \left\{ \sum_{i=1}^C (y_i - K_i^{II} x_i^{II})^2 \right\}^{0.5} \quad (2.58c)$$

4) Balanço do somatório das frações molares no EL^IV

$$E_4 = abs \left\{ \sum_{i=1}^C (y_i - x_i^I) \right\} \quad (2.58d)$$

5) Balanço do somatório das frações molares no EL^{II}V

$$E_5 = abs \left\{ \sum_{i=1}^C (y_i - x_i^{II}) \right\} \quad (2.58e)$$

6) Balanço por componente no EL^IL^{II} ou EL^IL^{II}V

$$E_6 = \left\{ \sum_{i=1}^C \left(\frac{x_i^I}{x_i^{II}} - \frac{K_i^{II}}{K_i^I} \right)^2 \right\}^{0.5} \quad (2.58f)$$

A Função objetivo resultante é expressa pela equação (2.59):

$$FOB = E_1 + Qsi * E_2 + Psi * E_3 + Om * E_6 + Qsi * E_4 + Psi * E_5 \quad (2.59)$$

onde Qsi e Psi assumem o valor unitário ou nulo caso exista ou não o EL^IV e o EL^{II}V, respectivamente. A convergência é obtida quando $Erro1 < 1.E-04$ e $FOB < 1.E-03$.

O critério de convergência acima se mostrou eficiente na maioria das situações. Contudo, observou-se que nos casos em que o cálculo 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 E_6 na função objetivo resultava em um valor da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} e com valores de K^I 's e K^{II} 's bastante próximos. Assim, neste caso, passamos a adotar um critério de convergência alternativo:

$$dabs(K_i^I - K_i^{II}) < 1.E^{-06} \text{ e } FOB < 1.E^{-02}$$

O critério de convergência do circuito externo avalia valores das variáveis T , P , Q , α e β , entre duas iterações consecutivas (r e $r-1$), conforme o tipo de cálculo flash diferenciado no fluxograma da figura 2.2. Os referidos valores são obtidos pela resolução simultânea das equações (2.6), (2.7) e (2.9) e da equação de cálculo de pressão total, equação (2.21c), que considera a condição de igualdade de fugacidades no $EL^I V$ e $EL^{II} V$, por meio das equações (2.21a) e (2.21b). O método de resolução simultânea utilizado foi o de Newton, extraído da referência do Numerical Recipes (61). O cálculo é finalizado quando a diferença entre os valores das variáveis obtidos em duas iterações consecutivas está de acordo com os critérios abaixo:

$$1) \text{abs}(T^r - T^{r-1}) < 0.05$$

$$2) \text{abs}(P^r - P^{r-1}) < 0.0001$$

$$3) \text{abs}(Q^r - Q^{r-1}) < 0.0001$$

$$4) \text{abs}(\alpha^r - \alpha^{r-1}) < 0.0005$$

$$5) \text{abs}(\beta^r - \beta^{r-1}) < 0.0005$$

2.6. Resultados e Discussão

O algoritmo desenvolvido inclui o cálculo de flash trifásico tipo VI, estudado e validado por Andrade em trabalho de Tese de Mestrado (4). Os resultados de Andrade foram reproduzidos, destacando-se alguns casos:

1) a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor extraídos da referência do DECHEMA (22), construiu-se o diagrama de fases para o sistema binário butanol-água, observando-se uma boa concordância entre a curva calculada e os valores experimentais nas regiões de ELV e de ELLV;

2) os resultados do exemplo de Henley e Rosen (34) foram reproduzidos com excelente precisão numérica;

3) reprodução de dados experimentais de ELL e de ELV extraídos da referência do DECHEMA (22) para os sistemas etanol-benzeno-água e água-acetato de butila-butanol, com boa concordância.

A validação do algoritmo deste trabalho para os seis tipos de flash trifásico foi efetuada utilizando o clássico exemplo trifásico de Henley e Rosen (34), cujas características são: idealidade da fase vapor e não idealidade da fase líquida representada pelo modelo de coeficiente de atividade de Margules (34). Os coeficientes da equação de Margules, bem como a equação e os respectivos coeficientes necessários para o cálculo da pressão de vapor, foram fornecidos pelos autores. Os cálculos de entalpia foram efetuados conforme descrito no item 2.3 deste trabalho. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas (2.3a) e (2.3b), observando-se excelente concordância entre os valores de Henley e Rosen (34) e os obtidos com o presente algoritmo.

Tabela 2.3a: Resultados da Validação do Algoritmo de Cálculo de Flash Trifásico para Seis Especificações

Tipo	T(K)	P(atm)	Q(J/mol)	α	β	z(1)	z(2)
H-R(34)	336.85	1.000	0.0000	0.38894	0.89394	0.23	0.27
I	336.85	1.000	0.0000	0.38971	0.89457	0.23	0.27
II	336.85	1.001	0.0000	0.36514	0.87470	0.23	0.27
III	336.85	1.000	0.0000	0.38894	0.89392	0.23	0.27
IV	336.85	1.000	-0.0004	0.38894	0.89393	0.23	0.27
V	336.85	1.000	0.0038	0.38894	0.89393	0.23	0.27
VI	336.85	1.000	0.0000	0.38891	0.89390	0.23	0.27

Tabela 2.3b: Resultados da Validação do Algoritmo de Cálculo de Flash Trifásico para Seis Especificações

Tipo	$x^I(1)$	$x^I(2)$	$x^{II}(1)$	$x^{II}(2)$	y(1)	y(2)
H-R(34)	0.22451	0.00422	0.09664	0.89016	0.25994	0.53989
I	0.22435	0.00422	0.09640	0.89036	0.25982	0.53996
II	0.22847	0.00435	0.09648	0.88910	0.26118	0.53914
III	0.22454	0.00422	0.09648	0.89028	0.25992	0.53991
IV	0.22454	0.00422	0.09648	0.89028	0.25992	0.53991
V	0.22454	0.00422	0.09648	0.89028	0.25992	0.53991
VI	0.22454	0.00422	0.09649	0.89027	0.25992	0.53991

Em uma segunda etapa de validação do algoritmo, foi escolhido reproduzir o terceiro estágio, que é trifásico, da coluna de destilação de Block e Hegner (10) envolvendo o sistema propanol(1)-butanol(2)-água(3). No cálculo do equilíbrio, a fase vapor foi considerada ideal e a não idealidade da fase líquida foi calculada utilizando o modelo NRTL com parâmetros do trabalho original. Como os autores não apresentaram as equações para os cálculos de pressão de vapor e de entalpia, neste trabalho utilizamos as equações apresentadas no item 2.3. As Tabelas (2.4a) e (2.4b) apresentam os resultados obtidos:

Tabela 2.4a: Reprodução dos Cálculos de ELLV para o Terceiro Estágio da Coluna de Destilação de Block e Hegner (10) para os Seis Tipos de Flash.

Tipo	T(K)	P(atm)	Q(J/mol)	α	β	z(1)	z(2)
B-H(10)	365.35	1.0000	0.0000	0.45867	0.81029	0.0827	0.17839
I	365.35	1.0000	0.0000	0.36254	0.80385	0.0827	0.17839
II	365.35	1.0058	0.0000	0.01526	0.83311	0.0827	0.17839
II(*)	365.35	1.0000	0.0000	0.36246	0.80385	0.0827	0.17839
III	365.35	0.9987	0.0000	0.45867	0.79800	0.0827	0.17839
IV	365.35	0.9987	0.0000	0.45867	0.79802	0.0827	0.17839
V	365.38	1.0000	-0.0006	0.45867	0.79792	0.0827	0.17839
VI	365.35	1.0000	0.0000	0.36245	0.80386	0.0827	0.17839
VI(**)	365.35	1.0000	0.0000	0.45858	0.79802	0.0827	0.17839

Tabela 2.4b: Reprodução dos Cálculos de ELLV para o Terceiro Estágio da Coluna de Destilação de Block e Hegner (10) para os Seis Tipos de Flash.

Tipo	$x^I(1)$	$x^I(2)$	$x^{II}(1)$	$x^{II}(2)$	$y(1)$	$y(2)$
B-H(10)	0.07386	0.24386	0.01478	0.02277	0.08775	0.17625
I	0.08470	0.22587	0.01824	0.02342	0.10198	0.16473
II	0.09422	0.20973	0.02175	0.02407	0.11683	0.15532
II(*)	0.08470	0.22586	0.01824	0.02342	0.10198	0.16472
III	0.08236	0.22977	0.01745	0.02327	0.09847	0.16697
IV	0.08236	0.22977	0.01745	0.02327	0.09847	0.16697
V	0.08237	0.22977	0.01745	0.02327	0.09848	0.16699
VI	0.08470	0.22586	0.01824	0.02342	0.10198	0.16472
VI(**)	0.08237	0.22977	0.01747	0.02327	0.09847	0.16697

Nos cálculos dos estágios internos da coluna de destilação, Block e Hegner (10) especificou as variáveis de pressão e carga térmica, o que é equivalente a se efetuar um cálculo flash tipo I, porém os resultados dos cálculos para os diferentes tipos de especificação devem concordar. Da Tabela 2.4a observamos que as variáveis temperatura e carga térmica para todos os tipos de flash concordaram com o valor calculado por Block e Hegner (10).

A maior discrepância entre o resultado obtido por Block e Hegner(10) e os resultados obtidos no presente trabalho se encontra no valor do fator de separação da fase vapor, α , para os flashes do tipo I, II e VI. As prováveis causas de discrepância são a utilização de diferentes equações no cálculo das propriedades de pressão de vapor, de entalpia e, em menor peso, nas diferenças relativas ao procedimento de cálculo e convergência dos algoritmos de Block e Hegner (10) e deste trabalho.

A influência dos valores de pressão de vapor nos resultados do cálculo flash foi investigada, encontrando-se que, para uma pressão de vapor de 0.1345% maior que a fornecida pela equação utilizada neste trabalho, cuja referência é o DECHEMA(22), obtém-se resultados concordantes entre os valores dos fatores de separação do trabalho

de Block e Hegner e os valores calculados com o presente algoritmo. Tal cálculo flash é identificado como flash tipo VI(**) nas Tabelas 2.4a e 2.4b.

Para comprovar a possibilidade descrita acima, foi realizada uma comparação entre os valores de pressão de vapor, para os componentes propanol(1), butanol(2) e água(3) a temperatura de 365.35K, calculados utilizando as equações e os coeficientes extraídos das referências do DECHEMA(22) e de Reid et alii (66). Os resultados mostrados na Tabela 2.5 confirmam as desigualdades nos valores da propriedade pressão de vapor quando calculada pelas duas referências.

Tabela 2.5: Pressão de Vapor em Atmosfera para os Componentes Propanol-Butanol-Água a $T = 365.35K$ calculada a partir de dados de duas referências.

Componente	Referência		Relação	Porcentagem
	DECHEMA (D)	Reid(R)	R/D	%
propanol	0.801809	0.825527	1.029581	2.958
butanol	0.368850	0.369185	1.000908	0.091
água	0.750853	0.751837	1.001311	0.131

Outra diferença significativa nos resultados apresentados na Tabelas 2.4a e 2.4b é referente ao cálculo do flash tipo II, flash com Q e T especificado. Foi observado, para este exemplo específico, haver diferentes soluções para o cálculo flash tipo II ao se utilizar diferentes valores de estimativas iniciais de pressão. As Tabelas 2.4a e 2.4b, apresentam duas soluções: a primeira (II), se refere ao valor inicial de pressão calculado por meio da metodologia descrita no item 2.3 e apresentada na Figura 2.2, obtendo-se como resultado uma situação de equilíbrio totalmente diferente da obtida pelos demais tipos de flash. A segunda (II*), é o resultado obtido ao se utilizar o valor inicial de pressão igual a uma atmosfera, o qual concorda com os resultados obtido pelos demais tipos de flash. Dessa forma, verifica-se uma alta sensibilidade dos fatores de separação em relação a variável pressão. As simplificações consideradas neste exemplo foram:

1) no modelo de Block e Hegner (10), o coeficiente de atividade da fase líquida foi considerado ser independente da temperatura, sendo função apenas da composição. Portanto, para uma dada especificação global da fase líquida (vazão e composição), o fator de separação β e a distribuição dos componentes nas duas fases líquidas independem da temperatura e da pressão;

2) como a fase vapor foi assumida ser ideal, o coeficiente de fugacidade da fase vapor é unitário, sendo independente da pressão;

3) as propriedades de entalpia das fases líquidas e vapor foram assumidas serem independentes da pressão. Assim sendo, para uma temperatura especificada e quantidades nas fases estabelecidas, obtém-se os valores de entalpia H^{LI} , H^{LII} e H^V independentes da variável pressão.

A eliminação das simplificações descritas, aumentariam as restrições em relação as variáveis de temperatura e pressão, fato este, que poderia eliminar a multiplicidade de soluções obtida na pequena faixa de variação de pressão (1.0000-1.0058atm). Os cálculos de equilíbrio de fases em condições isotérmicas não são de grande interesse prático para os processos industriais químicos, porém, na utilização do presente algoritmo para o cálculo do flash tipo II, fica a recomendação de não utilização de modelos simplificados para o cálculo do equilíbrio e da entalpia.

Com os resultados apresentados considerou-se validado o algoritmo de cálculo flash para as seis especificações.

Para efeito de verificação de desempenho, efetuou-se a comparação de resultados de cálculos de ELL, ELV e de ELLV obtidos pelo presente algoritmo com os resultados obtidos por McDonald e Floudas em 1995 (45). Os autores desenvolveram um algoritmo de cálculo do equilíbrio multifásico por técnicas de minimização de energia livre de Gibbs. Além da comparação dos valores das concentrações dos componentes nas fases e do número de moles totais presentes em cada fase, comparou-se, também, o valor da energia livre de Gibbs calculada pela seguinte expressão (45):

$$G = \sum_{i=1}^C \sum_{k=1}^{\pi_i} n_i^k \ln P_i^{sat} + \sum_{i=1}^C \sum_{k=1}^{\pi} n_i^k \left\{ \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^{k,0}} \right\} \quad (2.60)$$

onde o primeiro termo é referente apenas às fases líquidas presentes. No segundo termo, se a fase π corresponde a uma fase líquida, a relação entre as fugacidade é dada por:

$$\frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{\circ L}} = \gamma_i^L x_i^L \quad (2.61a)$$

e, se a fase π corresponde a uma fase vapor, a relação entre as fugacidades é dada por:

$$\frac{\hat{f}_i^V}{f_i^{\circ L}} = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (2.61b)$$

A equação (2.60) deriva da equação (2.24) que foi a equação utilizada por McDonald e Floudas (45), como função objetivo de minimização. É importante ressaltar que o valor da energia livre de Gibbs a ser calculado pela equação acima é relativo a um mesmo estado de referência, sendo útil para efeito de comparação entre duas situações de equilíbrio de fases.

Em todos os cálculos efetuados com o presente algoritmo foi utilizado o cálculo de flash tipo VI e os modelos de fase vapor e de fase líquida fornecido por McDonald e Floudas. Porém, uma vez que os autores não citaram as referências sobre o modelo de pressão de vapor, utilizou-se a referência do Dechema (22), conforme descrito no item 2.3, salvo indicação contrária.

1) Reprodução do exemplo 3 de McDonald e Floudas(45): os autores utilizaram o exemplo de Block-Hegner (10) envolvendo o sistema propanol-butanol-água para duas condições diferenciadas de alimentação. No exemplo de Block e Hegner (10), os parâmetros do modelo NRTL são independentes da temperatura, dessa forma, nos cálculos de ELL o resultado é o mesmo para diferentes temperaturas. Apenas para efeito de cálculo considerou-se a temperatura de 30°C. A Tabela 2.6 apresenta os resultados de McDonald e Floudas (10) e os obtidos por este trabalho.

Tabela 2.6: Resultados dos Trabalhos de McDonald e Floudas (10) e deste Trabalho.

Exemplo	T (K)	Pressão (atm)	Compo- nente	Z_i n^F	Fase Líquida I-x ^I		Fase Líquida II-x ^{II}	
					Floudas	E.Trab.	Floudas	E. Trab.
(3a)	303.	1.0	propanol	0.040	.01140	.01141	.06155	.06154
			butanol	0.160	.02211	.02214	.26389	.26389
			água	0.800	.96649	.96645	.67456	.67456
moles totais				1.000	0.4297	0.4297	0.5703	0.5703
energia livre de Gibbs					2.6083	2.60845		
(3b)	303.	1.0	propanol	0.148	.15450	.16739	.11662	.11108
			butanol	0.052	.05504	.06125	.03732	.03439
			água	0.800	.79046	.77136	.84606	.85453
moles totais				1.000	0.8285	0.6557	0.1715	0.3443
energia livre de Gibbs					2.61631	2.57782		

Segundo McDonald e Floudas (45), a composição global utilizada no exemplo (3a) está no meio da região de imiscibilidade, não havendo dificuldades em se encontrar o ótimo global pelas técnicas de minimização. Com o presente algoritmo foram obtidos resultados praticamente iguais aos encontrados pelo autores.

No exemplo (3b), McDonald e Floudas (45) obtiveram dois resultados diferentes. O primeiro resultado obtido foi de uma única fase líquida (solução trivial). Posteriormente, a partir da estimativa inicial da solução trivial, os autores obtiveram a solução global, porém com maior esforço computacional. Os autores relataram que a composição global da mistura está bastante próxima ao término da região de imiscibilidade e que a diferença entre valores de energia livre de Gibbs da solução global e da solução trivial é da ordem de $1.1 \cdot 10^{-6}$.

Com o algoritmo desenvolvido, utilizando-se as estimativas iniciais geradas pelo mesmo, obteve-se resultados de composições próximas às encontradas por McDonald e Floudas (45), porém as quantidades em moles totais das fases líquidas I e II foram marcadamente

diferentes. Neste caso, o valor calculado da energia livre de Gibbs pelas condições de separação de fases encontrada com o presente algoritmo é menor que o valor obtido pelas condições de separação de fases dos resultados de McDonald e Floudas (45).

2) Reprodução do Exemplo 4 de McDonald e Floudas (45): Cálculo do ELL para o sistema etanol-acetato de etila-água com parâmetros do modelo NRTL fornecidos por Zandijcke e Verhoeve (84). Os resultados são mostrados na Tabela 2.7

Tabela 2.7: Resultados dos trabalhos de McDonald e Floudas(45) e deste Trabalho.

Tem (K)	Pressão (atm)	Compo-nente	Z_i n^F	Fase Líquida I(x^I)		Fase Líquida II(x^{II})	
				Floudas	E. Trab.	Floudas	E. Trab.
343.0	1.0	etanol	0.040	.02813	.02814	.05685	.05683
		ac. etila	0.300	.06512	.06505	.63328	.63329
		água	0.660	.90675	.90681	.30987	.30988
moles totais			1.000	0.5866	0.5865	0.4134	0.4135
energia livre de Gibbs					3.31838	3.31854	

Segundo os autores, este sistema é bastante estável com respeito ao potencial de formação de fase vapor e não há dificuldades no cálculo. Os resultados obtidos com o algoritmo desenvolvido foi praticamente o mesmo encontrado por McDonald e Floudas (45).

3) Reprodução do exemplo 6 de McDonald e Floudas (45): neste caso, os autores utilizaram o exemplo de Castillo e Grossman (19) para o sistema benzeno-acetonitrila-água em três condições de temperatura e pressão. Ressalta-se que o algoritmo de Castillo e Grossmann (19), também, se baseia em técnicas de minimização da energia livre de Gibbs. Os resultados e condições são apresentados nas Tabelas 2.8, 2.9 e 2.10.

Tabela 2.8: Resultados obtidos pelos trabalhos de McDonald e Floudas (exemplo 6a) (45), Castillo e Grossmann(19) e este trabalho a 333K e 0.769atm.

Compo- nente	Z_i n_i^F	Fase Líquida I (x^I)			Fase Líquida II (x^{II})		
		Floudas	Castillo	E.Trab.	Floudas	Castillo	E.Trab.
benzeno	0.34359	0.47880	0.45336	0.44850	0.00256	0.00268	0.00270
acetonit.	0.30923	0.45391	0.47092	0.47408	0.07617	0.08008	0.08082
água	0.34718	0.06728	0.07572	0.07742	0.92127	0.91724	0.91648
moles totais	1.00360	0.50010	0.40446	0.38790	0.28480	0.25661	0.25180

Componente	Z_i n_i^F	Fase Vapor (y)		
		Floudas	Castillo	E.Trab.
benzeno	0.34359	0.47849	0.46937	0.46765
acetonitrila	0.30923	0.28181	0.28997	0.29155
água	0.34718	0.23970	0.24066	0.24080
moles totais	1.00360	0.21870	0.34253	0.36390
energia livre de Gibbs		6.14719	6.08192	6.06919

Na temperatura de 333K e pressão de 0.769atm, McDonald e Floudas (45) encontraram duas soluções: uma local de ELV e uma global de ELLV. Na solução global dos autores as composições dos componentes em cada fase concordaram com as encontradas por Castillo e Grossmann (19), porém as quantidades de moles de cada fase foram significativamente diferentes. Com o presente algoritmo obteve-se uma solução de ELLV que concordou em maior grau com os resultados de Castillo e Grossmann (19), tanto no que se refere às composições das fases, como no número de moles de cada fase. McDonald e Floudas (45) relataram que a discordância entre o seu resultado e o resultado obtido por Castillo e Grossmann (19) é devido à fase vapor. Neste trabalho, nos resultados apresentados nas Tabelas 2.4a e 2.4b, verificamos que pequenas diferenças em valores de pressão de vapor causam diferenças relativas grandes no cálculo das quantidades presentes em cada fase. Castillo e Grossmann (19) calcularam a pressão de vapor a partir da equação

extraída da referência de Reid e Sherwood (66), McDonald e Floudas (45) não citaram a referência da equação utilizada e, no presente trabalho, foi utilizada a referência citada por Castillo e Grossmann (19).

A discrepância entre o resultado obtido com o presente algoritmo e o resultado obtido por Castillo e Grossmann (19) pode ser atribuída às diferenças no procedimento de cálculo e nas características de convergência adotadas. Além disso, com os resultados deste trabalho, obteve-se um menor valor da energia livre de Gibbs comparado com os valores obtidos pelos outros dois autores.

Tabela 2.9: Resultados obtidos pelos trabalhos de Mc Donald e Floudas (exemplo 6b) (45), Castillo e Grossmann (19) e por este trabalho a 333K e 1.0atm

Componente	Z_i n_i^F	Fase Líquida I (x^I)			Fase Líquida II (x^{II})		
		Floudas	Castillo	E.Trab.	Floudas	Castillo	E.Trab.
benzeno	.34359	0.51470	0.51472	0.51472	0.00245	0.00244	0.00244
acetonitrila	.30923	0.42867	0.42864	0.42864	0.07109	0.07118	0.07118
água	.34718	0.05663	0.05664	0.05664	0.92647	0.92638	0.92638
moles totais	1.0036	0.66840	0.66834	0.66834	0.33520	0.33526	0.33526
energia livre de Gibbs		5.10958	5.10603	5.10618			

Nas condições de temperatura de 333K e de pressão de 1.0atm, as soluções encontradas pelos diferentes trabalhos foram concordantes nas composições das fases e nos respectivos números de moles. Além disso, os resultados obtidos com o presente algoritmo foram numericamente idênticos aos resultados obtidos por Castillo e Grossmann (19).

Tabela 2.10: Resultados obtidos pelos trabalhos de McDonald e Floudas (exemplo 6c) (45), Castillo e Grossmann(19) e este trabalho a 300K e 0.1atm.

Component e	Z_i n_i^F	Fase Líquida I (x^I)			Fase Vapor (y)		
		Floudas	Castillo	E.Trab.	Floudas	Castillo	E.Trab.
benzeno	0.34359	0.00018	0.00019	0.00019	0.34928	0.34756	0.34756
acetoneit.	0.30923	0.02997	0.02958	0.02959	0.31385	0.31246	0.31246
água	0.34718	0.96985	0.97023	0.97022	0.33687	0.33998	0.33998
moles totais	1.0036	0.01640	0.01146	0.01146	0.98720	0.99214	0.99214
energia livre de Gibbs		1.57700	1.57682	1.57682			

Na temperatura de 300K e pressão de 0.1atm, McDonald e Floudas (45) relataram a existência de uma solução local de ELL e uma solução global de ELV. Com o presente algoritmo, encontrou-se resultados concordantes com a solução global dos autores. Mais uma vez, os resultados obtidos com o algoritmo desenvolvido neste trabalho e os obtidos por Castillo e Grossmann (19) foram praticamente os mesmos.

Com as comparações efetuadas acima, pode-se dizer que o algoritmo desenvolvido foi eficiente em encontrar a solução correta por técnicas que não envolvem encontrar o mínimo da energia livre de Gibbs.

Reitera-se que na reprodução dos exemplos acima as únicas informações fornecidas foram as condições da alimentação, especificações necessárias para o cálculo flash, propriedades de componentes puros e equações e constantes associadas para obtenção de propriedades necessárias para solucionar as equações de equilíbrio e de energia. Assim as estimativas iniciais de composições e quantidades de cada fase, bem como a identificação do tipo e número de fases em equilíbrio foram sempre obtidos pelas metodologias anteriormente descritas.

2.7 - Conclusões

Os resultados apresentados e comentários efetuados no item 2.6 levam à conclusão de que a contribuição pretendida referente ao cálculo do equilíbrio multifásico foi atingida. Isto é, foi desenvolvido um algoritmo de cálculo de flash trifásico capaz de calcular eficientemente as seguintes situações de equilíbrio de fases: EL, EV, ELL, ELV e ELLV. O algoritmo identifica o tipo de equilíbrio e quantifica as vazões e composições das fases presentes no equilíbrio, sem que haja a necessidade de fornecer qualquer tipo de estimativa inicial das variáveis a serem calculadas. Além disso, o algoritmo é aplicável a seis tipos de especificação que consideram duas das variáveis: temperatura, pressão, carga térmica e quantidade da fase vapor.

Todos os testes realizados com o algoritmo desenvolvido foram em condições de pressão próximas à atmosférica. Dessa forma, pode-se afirmar que, nestas condições as metodologias de geração de estimativas iniciais, de determinação prévia do número e tipo de fases presentes no equilíbrio, assim como a forma de resolução do sistema de equações e os critérios de convergência tornaram o algoritmo capaz de calcular o equilíbrio multifásico, produzindo resultados coerentes com valores experimentais.

Capítulo 3: CORRELAÇÃO SIMULTÂNEA DE DADOS DE EQUILÍBRIO MULTIFÁSICO: LÍQUIDO-VAPOR, LÍQUIDO-LÍQUIDO E LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

3.1 - Introdução

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio líquido-líquido-vapor é efetuado utilizando os modelos termodinâmicos descritos no item 2.4. Estes modelos contêm parâmetros binários de interação que são obtidos do ajuste de dados experimentais. A princípio, não tem havido problemas para a obtenção dos parâmetros de interação que representem separadamente as situações de ELL e de ELV.

As dificuldades surgem na simulação de processos que contêm regiões de ELV, ELLV e ELL, tais como alguns processos de destilação azeotrópica onde ocorre o ELV em grande parte dos estágios internos da coluna, pode ocorrer o ELLV nas regiões central e superior da coluna e o ELL no estágio referente ao condensador-decantador. Desta forma, para simular corretamente este processo é necessário que os parâmetros de interação contidos no modelo termodinâmico utilizado para o cálculo seja capaz de representar adequadamente a situação específica de equilíbrio em cada estágio da coluna.

Neste capítulo descreve-se o desenvolvimento de um algoritmo que efetua a correlação simultânea de conjuntos de dados experimentais em diferentes situações de equilíbrio: equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio líquido-líquido-vapor, considerados simultaneamente ou não. No presente algoritmo nos restringimos a calcular o equilíbrio utilizando o modelo termodinâmico pela abordagem γ - ϕ , obtendo-se os parâmetros de interação binários referentes ao cálculo das fugacidades da fase líquida, conforme descrito no item 2.4.

Além do modelo termodinâmico de equilíbrio, o método matemático de correlação de dados experimentais de equilíbrio de fases necessita da definição de uma função objetivo de minimização e de uma técnica de regressão.

A função objetivo utilizada neste trabalho é aquela resultante do emprego do Princípio da Máxima-Verossimilhança, que considera a soma dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e os calculados de todas as variáveis envolvidas no ajuste e, ainda, associa a cada variável um peso que é obtido a partir da avaliação experimental dos erros estatísticos nas variáveis medidas.

A técnica de regressão utilizada foi a desenvolvida por Stragevitch e d'Ávila (74), que é aplicável ao tratamento de dados experimentais por modelos contendo qualquer número de restrições explícitas ou implícitas e, portanto, é passível de aplicação ao tratamento simultâneo de dados de ELL, ELV e ELLV multicomponente.

Com as características descritas, construiu-se um programa computacional de correlação de dados de ELL, ELV e ELLV de sistema multicomponentes. O programa foi testado com êxito para vários conjuntos de dados experimentais da literatura, incluindo exemplos onde outros autores não foram bem sucedidos.

3.2 - Revisão Bibliográfica

3.2.1 - Adequação dos Modelos para a Representação Simultânea do Equilíbrio Multifásico (ELV, ELL, ELLV)

A base teórica dos modelos termodinâmicos de não idealidade da fase líquida, dentro da abordagem $\gamma\text{-}\phi$, descritos no item 2.4.2.2, permite o seu emprego na representação do equilíbrio envolvendo fases líquidas e vapor, a pressões baixas e moderadas. Na sua estrutura, estes modelos contêm parâmetros binários, cujos valores têm de ser obtidos de informações experimentais de equilíbrio do tipo P-T-x-y, P-T-x^I-x^{II}-y e T-x^I-x^{II}, que tornam os modelos de coeficiente de atividade semi-empíricos, apesar do bom embasamento teórico.

Dados de equilíbrio líquido-líquido-vapor são raros na literatura e só recentemente a sua determinação experimental vem merecendo maior atenção. A prática usual tem sido a de se predizer os dados da região trifásica usando os modelos de coeficiente de atividade com parâmetros determinados a partir de informações bifásicas de ELV ou de ELL, ou de conjunto de dados envolvendo os dois tipos de equilíbrio.

A abordagem acima descrita, no entanto, não tem sido satisfatória em grande parte dos casos. Uma das causas apontada por Andrade (4) é que os dados bifásicos empregados no ajuste não são, normalmente, obtidos na faixa de temperatura próxima da região onde ocorre a separação das fases líquidas na presença da fase vapor. Geralmente, os dados de ELL são medidos a temperaturas próximas a do ambiente, enquanto que o ELV ocorre a temperaturas bem mais elevadas. Por outro lado, os equipamentos de medidas de ELV não são, na grande maioria dos casos, projetados para operar com três fases, de modo que a região trifásica é sempre evitada.

Pelo exposto acima, é natural que, ao pretender realizar a simulação de uma coluna de destilação potencialmente trifásica, surja ao engenheiro de processos as seguintes dúvidas:

- 1) os modelos termodinâmicos da literatura são adequados para a representação simultânea de tipos diferentes de equilíbrio?
- 2) Como tratar dados de ELL, ELV e ELLV considerados simultaneamente ou não?
- 3) Como pesquisadores têm abordado as questões acima?

Uma das referências pioneiras na literatura, no que se refere a tomada de dados experimentais de equilíbrio de fases incluindo dados de ELLV, é atribuída a Bowden, Staton e Smith em 1966 (14). Os autores obtiveram dados experimentais bifásicos e trifásicos, binários e ternários, a 0°F e 60.8°F, envolvendo os componentes pentano-dióxido de enxofre-benzeno, e dados experimentais quaternários do sistema pentano-dióxido de enxofre-benzeno-hexano a 0°F. Os dados experimentais binários e ternários foram regredidos pelo método dos mínimos quadrados, utilizando os modelos de fase vapor ideal e o modelo de Redlich-Kister para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida, obtendo-se resultados considerados aceitáveis. A correlação dos dados experimentais quaternários não apresentou resultados satisfatórios e os autores citaram que os modelos disponíveis na época (Redlich-Kister, Margules, van Laar) não eram suficientemente adequados.

Em 1972 Palmer e Smith (58) realizaram medidas de dados experimentais de ELV e de ELLV de misturas binárias e ternárias compostas por acetonitrila, benzeno e heptano a 45°C. Os autores não correlacionaram os dados por modelos de não idealidade, porém estes dados têm sido utilizados em testes de algoritmos de correlação simultânea por outros autores (2,20,59,71). Neste trabalho, os dados de Palmer e Smith (58) foram correlacionados simultaneamente obtendo-se parâmetros do modelo UNIQUAC que representaram as três situações de equilíbrio: ELV, ELL e ELLV.

Em 1974, van Zandijcke e Verhoeve (84) realizaram medidas experimentais de ELL e ELV no ponto de bolha de misturas binárias e ternárias formadas pelos componentes de dois sistemas ternários: metanol-acetato de etila-água e etanol-acetato de etila-água. Em seguida, utilizaram os dados de ELV binários para gerarem parâmetros binários de interação do modelo NRTL, através da minimização da função objetivo de pressão pelo

método de Newton-Raphson. Com os parâmetros do modelo NRTL, dados de ELV ternários foram preditos, obtendo-se resultados de temperatura de ponto de bolha e composição da fase vapor comparáveis com os dados experimentais. Os dados de ELL foram preditos por método gráfico e qualitativamente representaram os dados experimentais.

Newsham e Vahdat em 1977 (53) realizaram a predição do ELV e do ELLV a partir de parâmetros de modelos de energia livre de Gibbs excedente obtidos da correlação de dados de ELL nas condições de ponto de bolha. Em um primeiro momento, os autores realizaram medidas experimentais termodinamicamente consistentes de dados de ELV e de ELLV para os sistemas metanol-água-butanol, etanol-água-butanol e propanol-água-butanol. Posteriormente, os dados de ELL dos três sistemas foram correlacionados através da minimização de uma função objetivo que considera duas equações: a equação de igualdade da composição do vapor no ponto de bolha considerando os equilíbrios $L^I V$ e $L^{II} V$ e a equação de restrição ao somatório das frações molares da fase vapor no ponto de bolha, também para os equilíbrios $L^I V$ e $L^{II} V$. Os dados de ELL foram diretamente relacionados com a composição da fase vapor pela condição de igualdade de fugacidades tomando-se a fase vapor como sendo ideal e utilizando os modelos de não idealidade da fase líquida de Black e NRTL. Com os parâmetros obtidos do ajuste efetuou-se a predição do ELLV obtendo-se resultados razoáveis nos desvios em relação ao experimental. Contudo, a predição de forma análoga da região bifásica de ELV só foi possível para os sistemas etanol-água-butanol e propanol-água-butanol pelo modelo NRTL. Os autores destacam a importância de se obter bons resultados de ajuste que cubra toda a região heterogênea. Os autores não publicaram os parâmetros obtidos nas correlações.

Anderson et alii em 1978 (2,3), desenvolveram uma metodologia para predizer o ELL ternário a partir de parâmetros binários de interação obtidos do ajuste simultâneo de dados experimentais binários de ELV dos pares miscíveis, de dados binários de ELL dos pares parcialmente miscíveis e de um ou mais dados experimentais ternários de ELL. Os autores alegaram que para sistemas do tipo II, isto é, com dois pares binários parcialmente miscíveis, a predição do ELL ternário a partir de dados binários somente apresenta bons

resultados. Contudo, para sistemas tipo I, contendo apenas um par binário parcialmente miscível, é necessário no mínimo uma linha de amarração ternária. O ajuste foi realizado utilizando o método de regressão de Anderson et alii (2,3), baseado no Princípio da Máxima-Verossimilhança. Na regressão, os autores ajustaram simultaneamente os dados binários de ELV mais uma linha de amarração ternária de ELL, fixando o parâmetro binário do par parcialmente miscível e obtendo os dois parâmetros binários do pares miscíveis. Comparando-se os resultados obtidos pela metodologia proposta com resultados da predição do ELL obtidos somente a partir das informações dos binários, foi observado que o ELL ternário foi melhor predito, mas houve perda de precisão na representação do ELV dos binários miscíveis. A metodologia foi aplicada a dez sistemas ternários, entre eles o sistema etanol-benzeno-água cujos dados de ELL ternário estão a 25°C e os dados dos binários miscíveis benzeno-etanol e etanol-água estão a 40°C e 45°C, respectivamente. A coluna de destilação azeotrópica deste sistema é uma das colunas mais estudadas na literatura e os parâmetros gerados no trabalho destes autores são os mais utilizados (37,39,62,63,70).

Com o objetivo de melhorar os resultados obtidos pela metodologia descrita acima, em 1985, Cha e Prausnitz (20) propuseram a adição de um fator de correção C aos modelos UNIQUAC e NRTL. A regressão dos dados experimentais é efetuada em duas etapas. Na primeira etapa, obtêm-se os parâmetros do modelo de energia livre de Gibbs excedente a partir do ajuste de dados binários de ELV para os pares miscíveis e dados binários de ELL para o par parcialmente miscível. Na segunda etapa, mantendo-se fixos os parâmetros obtidos na primeira etapa, obtêm-se os quatro parâmetros contidos no fator de correção C pelo ajuste de dados ternários de ELL. A inclusão do fator C aos modelos originais de g^E , tornou mais precisa a predição do ELV e ELL ternário de sistemas tipos I. O novo modelo foi aplicado a dezenove sistemas com resultados considerados satisfatórios.

Em 1983, Fuchs, Gipser e Gaube (30) discutiram sobre erros grosseiros obtidos nas tentativas de predição do ELL ternário a partir de parâmetros obtidos do ajuste de dados binários de ELV e, no caminho oposto, relataram que a predição do ELV é ruim, se os parâmetros da energia livre de Gibbs excedente são obtidos do mero ajuste de dados de

ELL. Dessa forma, objetivando obter parâmetros que representassem simultaneamente o ELL e o ELV de sistemas ternários para uso em cálculos de colunas de destilação azeotrópica, os autores apresentaram uma metodologia na qual é necessária o conhecimento da curva de coexistência experimental e um modelo de g^E capaz de representar o ELL e o ELV, tais como os modelos NRTL e UNIQUAC. Na metodologia os parâmetros dos modelos de g^E foram obtidos do ajuste de dados experimentais de ELV. A curva de coexistência foi aproximada por um ajuste polinomial. O ELL ternário a cada ponto foi construído aproximando a restrição de isoatividade ao longo da curva de coexistência. Dessa forma, os autores alegaram que ambos, os ELV e o ELL ternários podem ser representados.

Um trabalho que abrange a predição e a correlação de dados experimentais de equilíbrio multifásico (ELL, ELV e ELLV) foi publicado por Zheng et alii em 1985 (85). Utilizando três modelos de energia livre de Gibbs excedente (NRTL, Wilson modificado e UNIQUAC) e efetuando a minimização de funções objetivos típicas a cada classe de equilíbrio, diferenciadas por se associar pesos baseados em erros estatísticos ou não a cada termo, os autores compararam resultados de correlações e efetuaram predições de cada tipo de equilíbrio a partir de parâmetros obtidos pelos demais, obtendo-se os seguintes resultados:

1) ELL: como esperado, a predição a partir da correlação direta dos dados de ELL foi muito superior as demais, sendo que, a pior predição foi a obtida a partir de informações binárias de ELV;

2) ELV: analogamente ao ELL, a predição efetuada a partir da correlação direta de dados ternários de ELV foi superior as demais, porém a predição a partir de dados binários de ELV foi aceitável. O pior resultado foi obtido na utilização de parâmetros gerados de dados ternários de ELL;

3) ELLV: A melhor predição do equilíbrio das fases líquidas foi obtida utilizando os parâmetros gerados a partir das informações ternárias de ELL enquanto que a melhor predição da fase vapor foi obtida utilizando os parâmetros gerados a partir de informações de dados binários de ELV. Na correlação direta dos dados de ELLV, a fase vapor foi bem predita, porém a fase líquida não foi bem ajustada. Os autores sugerem que

um melhor resultado poderia ser obtido por um método que correlacionasse simultaneamente dados binários de ELV e dados ternários de ELL.

Com relação aos diferentes modelos utilizados, não houve um direcionamento favorável a um modelo ou outro.

Em 1986, Salazar-Sotelo et alii(71) seguiram a mesma direção de Anderson et alii (2,3) e apresentaram um algoritmo para a regressão simultânea de dados binários e ternários de ELV e de ELL utilizando o método fundamentado no Princípio da Máxima-Verossimilhança. Como exemplo os autores trataram dois sistemas e compararam resultados obtidos pelos modelos NRTL e UNIQUAC. Na correlação de dados do sistema acetonitrila-benzeno-heptano os autores utilizaram dados binários de ELV dos pares miscíveis e dados ternários de ELL. No segundo exemplo foram correlacionados dados binários de ELV dos pares miscíveis, dados binários de ELL do par parcialmente miscível e dados ternários de ELL. Nos dois casos, os resultados foram considerados aceitáveis ao serem comparados com os dados experimentais, sendo que houve uma maior precisão no ajuste com o modelo NRTL, resultado este atribuído ao ajuste de três parâmetros por par binário.

Em 1987 Zou e Prausnitz (86) correlacionaram simultaneamente dados de ELV e ELL dos sistemas binários 2-pentanol-água e 2-butanona-água para doze modelos de energia livre de Gibbs excedente, incluindo os modelos NRTL e UNIQUAC. Os dados de ELV foram obtidos experimentalmente e os dados de ELL foram extraídos da referência do DECHEMA (22). Os autores não obtiveram êxito na correlação simultânea dos dados de equilíbrio e concluíram pela impossibilidade de realizar esta tarefa com os modelos de energia livre de Gibbs excedente existentes na sua forma original, isto é, contendo dois ou três parâmetros por par binário. Posteriormente, os autores efetuaram uma modificação do modelo de van Laar (60,86) acrescentando mais dois parâmetros por par binário e ajustaram com sucesso os dados de ELV e de ELL simultaneamente. O método da Máxima-Verossimilhança foi utilizado na regressão.

Em 1987 Gaube et alii (31) utilizaram o Método da Pressão Total para obter dados de ELV do tipo P-T-x para três sistemas binários até as proximidades da região de separação líquido-líquido. Em uma segunda etapa utilizaram o método de Barker (7) para gerar parâmetros de interação do modelo Redlich-Kister de quatro parâmetros (60). Em uma última etapa, com o modelo obtido, realizaram a predição de dados de ELL. Os autores consideraram seus resultados aceitáveis e enfatizaram a necessidade da tomada de dados de ELV até a proximidade da região de separação líquido-líquido para se obter precisão na predição do ELL.

Em 1990 Connemann et alii (21) estudaram a representação simultânea de dados de ELV e ELL para o sistema etanol-ciclohexano-água, obtendo-se dados P(x,t) de ELV nas regiões homogêneas e heterogêneas pelo método da pressão total e dados de ELL medidos por célula de ELL. Partindo da alegação de impossibilidade de representação simultânea pelos modelos originais de energia livre de Gibbs excedente os autores utilizaram dois modelos NRTL modificados. No primeiro modelo, acrescentaram um termo sem significado físico ao parâmetro τ_{ij} . O segundo modelo utilizado foi o proposto por Chausnitz em 1985 (20). Referente ao ELV, os autores utilizaram a função objetivo de pressão. Referente ao ELL avaliaram-se as funções objetivos de concentração e de isoatividade. O método de regressão utilizado foi o método de Barker (7). O ajuste dos dados foi realizado em sequência, iniciando-se com os dados de ELV e, posteriormente, com os dados de ELL utilizando as funções objetivo de isoatividade e de concentração. Como resultado, os autores consideraram que a aplicação dos modelos modificados conduziu a melhores resultados quando comparados com a utilização do modelo NRTL original. Contudo, foram encontrados altos valores de pressões de vapor ao longo da curva de coexistência e valores concordantes com o experimental na região homogênea.

Englezos et alii (25) em 1990 apresentaram um algoritmo de regressão simultânea de dados de ELV e de ELLV restrito à sistema binários. O algoritmo realiza a regressão em duas etapas: na primeira o método dos mínimos quadrados implícito é utilizado, na segunda, se os dados não apresentam qualquer desvio sistemático, a regressão pelo método da Máxima-Verossimilhança é acionada. Os autores minimizaram a função objetivo de

igualdade de fugacidades somando os efeitos dos equilíbrios líquidoI-vapor e líquidoII-vapor. No processo de minimização os métodos de Gauss-Newton e Marquardt's modificado foram utilizados na determinação do tamanho de passo adequado e no asseguramento da convergência, respectivamente. No teste de desempenho de seu algoritmo os autores obtiveram dois parâmetros binários de uma equação de estado que reproduziu o equilíbrio do sistema sulfeto de hidrogênio- água com boa precisão. Seguem outras observações:

1) o método da Máxima-Verossimilhança forneceu desvio-padrão médio bem inferior ao obtido com o método dos mínimos quadrados;

2) com a incorporação de dados de ELLV à regressão houve uma melhora na predição da composição da fase líquida e uma constância ou uma pequena deterioração na predição da composição da fase vapor, o que acarretou em uma diminuição significativa no valor do desvio padrão médio;

3) os autores não citaram a possibilidade de extensão à misturas com mais de dois componentes.

Hai Huang (35) em 1991 demonstrou a possibilidade de predição do ELV e ELLV de sistemas ternários a alta pressão utilizando a equação de estado Patel-Teja (35) com parâmetros ajustados a partir de dados experimentais. Para esta finalidade o autor seguiu o caminho sugerido por Anderson et alii (2,3), ajustando simultaneamente dados de ELV dos binários miscíveis e dados de ELL do sistema ternário. Como método de minimização foi utilizado o método simplex de Nelder-Mead (50), considerando sequencialmente as funções objetivo de fugacidades e de concentração. Hai Huang (35) comparou resultados de oito sistemas estudados por Anderson et alii (2,3), obtendo resultados melhores ou piores, mas coerentes ao encontrado pelo autor original. Na última etapa de seu trabalho o autor conseguiu resultados não muito discordantes do experimental ao predizer o ELLV do sistema $H_2S-CO_2-CH_4$ utilizando a metodologia descrita.

Em 1992, Raal e Brouckaert (65) mediram dados experimentais de ELV e de ELL para o sistema metil-butenol e tentaram a representação simultânea dos dados pelos modelos de Margules de três parâmetros (60) e NRTL, sem sucesso.

Noda et alii em 1992 (55), efetuaram medidas experimentais de ELV pelo método estático para os sistemas binários propano-furfural e propileno-furfural nas temperaturas de 20°C e 40°C. Dados P-T-x de ELV, incluindo o ponto trifásico, foram regredidos pelo método baseado no Princípio da Máxima-Verossimilhança utilizando programa similar ao descrito por Anderson et alii (2,3). Na regressão dos dados de cada sistema foi utilizado o modelo UNIQUAC, obtendo-se um conjunto de parâmetros para cada conjunto isotérmico de dados. Os autores também realizaram medidas experimentais de ELL por método analítico nas temperaturas de 20°C, 30°C, 40°C e 50°C, obtendo-se, a cada temperatura, parâmetros do modelo UNIQUAC pela resolução das equações de isoatividade. Noda et alii (55) não efetuaram a correlação simultânea dos dados de ELV e de ELL, mas utilizaram cada conjunto de parâmetros, obtidos dos ajustes separados dos dados de ELV e de ELL, para verificar a representação do ELLV nas diferentes temperaturas. O sistema propano-furfural foi bem representado, contudo os desvios obtidos com o sistema propileno-furfural indicaram a necessidade de melhorias na forma de tratamento simultâneo de dados de ELV, ELL e ELLV.

Fele et alii em 1994 (27) utilizaram técnicas diferenciadas para medir dados experimentais de ELL, ELV e ELLV para o sistema tolueno-1,2propanediol-água sobre uma extensa faixa de temperatura. Utilizando o método de regressão de dados experimentais de equilíbrio de fases contido no simulador comercial Aspen, os autores, em uma primeira etapa, regrediram dados de solubilidade mútua dos binários água-tolueno e 1,2-propanediol-tolueno, obtendo-se parâmetros do modelo UNIQUAC. Em uma segunda etapa, os autores, mantendo fixos os parâmetros gerados na etapa anterior, correlacionaram os dados experimentais ternários de ELV, obtendo-se os parâmetros referentes ao par 1,2propanediol-água. Posteriormente, com os parâmetros gerados, verificaram ser possível representar razoavelmente os dados ternários de ELL e de ELLV. Em uma última etapa, os autores realizaram a simulação da coluna trifásica também com o auxílio do simulador Aspen.

Conclui-se do exposto acima, que apesar do esforço traduzido nos vários trabalhos publicados, ainda não há uma convergência de opiniões quanto às respostas das questões 1) e 2) anteriormente colocadas (página 56).

A motivação dos trabalhos de ELLV, como se verifica dos artigos de literatura, tem sido a simulação de colunas de separação por destilação azeotrópica onde a ocorrência de três fases no interior dos equipamentos é bastante provável. No entanto, a aplicação dos resultados em simulação de processos é normalmente efetuada por outros grupos de pesquisadores, cujo interesse está mais centrado nos aspectos computacionais associados à solução das equações que expressam o modelo de estágio de equilíbrio para o caso trifásico.

Surgem, então, outras questões, tais como: (1) que modelo vem sendo preferido para modelar o equilíbrio de fases nos trabalhos de simulação de colunas trifásicas?; (2) qual o tipo de algoritmo utilizado no cálculo do equilíbrio multifásico?; (3) qual a origem dos parâmetros do modelo termodinâmico empregado?. As perguntas procedem, pois o sucesso da simulação, ou seja, a boa representação do que ocorre na planta industrial, é diretamente dependente dos três fatores acima.

Na proposta de seu algoritmo de cálculo de flash trifásico, Henley e Rosen (34) consideraram a fase vapor ideal e utilizaram parâmetros do modelo de três sufixos de Margules (34) para calcular o ELV e o ELLV do sistema etanol-benzeno-água, porém não informaram como obtiveram os parâmetros de interação.

Block e Hegner (10) ao simularem uma coluna de destilação trifásica, apresentaram parâmetros do modelo NRTL para os sistemas butanol-acetato de butila-água e propanol-butanol-água, contudo, também, não forneceram informações sobre que tipo de dados de equilíbrio geraram tais parâmetros.

Mauri (44) avaliou os sistemas 1-butanol-água, 3-butanol-água e etanol-benzeno-água nas regiões de ELL, ELV e ELLV, relatando genericamente que utilizou parâmetros do modelo NRTL em condições de ELV isobáricas ou isotérmicas ou em condições de ELL.

Nelson (51) utilizou a equação de estado de Redlich-Kwong (73) para calcular a constante de equilíbrio das fases do sistema etano-octano-água, porém não apresentaram os parâmetros da equação.

Bunz et alii (15) efetuaram o cálculo do ELLV em condições de alta pressão, utilizando as equações de estado de Redlich-Kwong-Herderer (15) e de Peng-Robson (73),

para o primeiro e segundo exemplos, respectivamente. Os autores também não forneceram informações sobre os parâmetros contidos nestas equações de estado.

Ross (67) desenvolveu um algoritmo de cálculo de coluna de destilação trifásica. O primeiro exemplo apresentado reproduziu a simulação de Block e Hegner (10) para o sistema propanol-butanol-água utilizando os parâmetros fornecidos pelo autor original. Em outro exemplo, a coluna de destilação envolvendo o sistema etanol-água-butanol é simulada com parâmetros do modelo van Laar (60,73) obtidos do ajuste de dados experimentais de ELV.

Ferraris e Morbidelli (28) também desenvolveram um algoritmo de cálculo de coluna de destilação trifásica exemplificando com o sistema propanol-butanol-água de Block e Hegner (10).

Pucci et alii (64) ao testarem seu algoritmo de cálculo de coluna de destilação trifásica utilizaram parâmetros do modelo NRTL para o sistema butanol-acetona-água. A informação fornecida pelos autores é que os parâmetros reproduzem com precisão as linhas de amarração do diagrama ternário de fases apresentado.

Kovach (38) simulou uma coluna experimental contendo refeedor e condensador-decantador. Em uma primeira etapa, utilizou parâmetros provenientes da regressão de dados de ELV somente e relatou que não obteve resultados aceitáveis de simulação. Posteriormente, os parâmetros foram, segundo o autor, “relaxados” de forma que o condensador em ELL foi razoavelmente predito e o cálculo do ELV nos estágios não foram muito degradados. O método de relaxação dos parâmetros não ficou claramente descrito em seu trabalho.

Outros autores relataram a importância da utilização de parâmetros adequados ao tipo de equilíbrio em estudo.

Prokopakis e Seider em 1983 (62), simularam a coluna de destilação azeotrópica envolvendo o sistema etanol-benzeno-água utilizando parâmetros do modelo UNIQUAC gerados pelo trabalho, anteriormente citado, de Anderson et alii (3). Apesar da boa concordância na reprodução dos dados ternários de ELL, os autores ressaltaram que a inclusão de dados ternários de ELV e de dados de ELLV melhoraria a predição na região próxima ao azeótropo heterogêneo ternário, que é uma região importante na análise das

torres azeotrópicas. A coluna estudada pelos autores havia sido simulada por Magnussen e Michelsen (43) que, em seu trabalho, utilizou o modelo UNIQUAC com parâmetros obtidos do ajuste de dados ELV somente.

Em 1988, Kingsley e Lucia (37), ao estudarem a separação azeotrópica envolvendo o sistema etanol-benzeno-água, também utilizaram o modelo UNIQUAC com parâmetros gerados por Anderson et alii (3,59) para prever a não idealidade das fase líquida.

Após dez anos da publicação de Prokopakis e Seider (62), Liu et alii em 1993 (42) relataram que a utilização de parâmetros de ELV é inadequada ao cálculo de colunas de destilação azeotrópica e, ainda, ao estudarem o sistema etanol-benzeno-água, mostraram a inadequação da utilização dos parâmetros de Anderson et alii (3,59) para representar o ELL e o ELV ternários em condições próximas do ponto de azeotropia. Para solucionar o problema da falta de parâmetros adequados, os autores propuseram um algoritmo que efetua cálculos separados de ELL e de ELV e, portanto, utilizam parâmetros do modelo NRTL diferenciados para cada tipo de equilíbrio.

Em 1990 Cairns e Furzer (16,17,18) publicaram um artigo em três partes. Na primeira e terceira parte o problema da escolha do modelo termodinâmico foi intensivamente abordado. Na primeira parte, ao compararem dados experimentais e dados simulados, os autores fizeram uma avaliação crítica de diferentes métodos de contribuição de grupo (UNIFAC-VLE, UNIFAC modificado, ASOG e ASOG modificado) na predição do ELV e do ELLV. No geral, o modelo UNIFAC-VLE representou melhor a região de topo da coluna (próxima ao heteroazeótropo), enquanto que o modelo UNIFAC modificado representou melhor a região de base da coluna. Além disso, estes modelos conduziram a resultados melhores que os modelos ASOG e ASOG modificado. Finalizando, os autores concluíram que há uma real necessidade de predizer com precisão o ELLV na modelagem deste tipo de coluna.

Na terceira parte, Cairns e Furzer (18) utilizaram dez exemplos de literatura de sistemas potencialmente trifásicos e compararam os resultados da simulação destas colunas utilizando parâmetros do modelo UNIFAC-VLE com os resultados dos trabalhos originais, encontrando diferenças significativas no número de estágios trifásicos. Os autores observaram que a solução bifásica sempre existe para a coluna trifásica e que, dependendo

do modelo termodinâmico, a pseudo solução bifásica não é muito diferente da real solução trifásica. Contudo, em outros casos, pode ser marcadamente diferente e cuidados devem ser tomados ao se aceitar a solução bifásica.

O exemplo mais discrepante apresentado pelos autores foi encontrado na simulação da coluna de destilação azeotrópica investigada por Baden (6) para o sistema etanol-benzeno-água. Na solução de duas fases somente no estágio de topo ocorre a separação líquido-líquido. Com a utilização do algoritmo trifásico, os dezessete estágios do topo estavam na região de ELLV. Além disso a temperatura de topo encontrada na solução bifásica é impraticável, pois está abaixo da temperatura mínima de azeotropia do sistema.

Os autores investigaram também a influência do modelo termodinâmico para o exemplo de Block-Hegner (10) envolvendo o sistema propanol-butanol-água com parâmetros do modelo NRTL. Foram investigados os modelos UNIFAC-VLE, UNIFAC-LLE, UNIFAC modificado, ASOG, ASOG modificado, UNIQUAC e NRTL. Com o modelo UNIQUAC-LLE obteve-se resultados não satisfatórios. Os demais modelos conduziram a resultados aproximados nos perfis de composição e desvios maiores nos perfis de temperatura. No que se refere a definição da região trifásica, os modelos NRTL, UNIQUAC, ASOG e ASOG modificado indicaram de nove a onze estágios trifásicos. UNIFAC-VLE e UNIFAC modificado indicaram seis e quatro estágios, respectivamente. O modelo UNIFAC-LLE resultou em uma coluna totalmente homogênea. Como conclusão, os autores observaram que, embora os modelos termodinâmicos forneçam boas estimativas da composição do vapor e do ponto de bolha, a extensão da região trifásica é pobremente predita. Convém ressaltar que, no trabalho original, Block e Hegner (10) encontraram cinco estágios trifásicos.

Pela análise dos trabalhos publicados pode-se então concluir:

- 1) a escolha de um modelo não é uma tarefa fácil devido à grande variedade de modelos existentes na literatura. A utilização de diferentes modelos, que não representem adequadamente os tipos de equilíbrio, podem prever uma mesma mistura em diferentes condições de equilíbrio para uma mesma especificação e/ou condição de operação. Além disso, existe o problema maior do grau de adequabilidade dos modelos de energia livre de Gibbs excedente, atualmente disponíveis, na representação de um determinado conjunto de dados;

2) A representação da situação de equilíbrio trifásico é dependente da disponibilidade de bons dados experimentais bifásicos e trifásicos e de uma boa técnica de tratamento dos respectivos dados de equilíbrio.

3.2.2 - Regressão de Dados de Equilíbrio de Fases com base no Princípio da Máxima-Verossimilhança

Não se pretende fazer uma revisão bibliográfica extensiva sobre o Princípio da Máxima-Verossimilhança, embora, por cruzamento de referências, seja possível recuperar as informações sobre os artigos fundamentais e relevantes sobre o tema. A seguir são destacados cronologicamente, apenas, os trabalhos publicados que conduziram à técnica de regressão utilizada no presente trabalho para a correlação simultânea de dados de ELL, ELV e ELLV.

Fabries e Renon em 1975 (26) apresentaram um método de redução de dados experimentais de ELV de sistemas binários, que é útil para gerar os parâmetros dos modelos termodinâmicos de energia livre de Gibbs excedente e, simultaneamente, avaliar a qualidade dos dados experimentais e a adequabilidade do modelo na representação de dados. O método aplica o Princípio da Máxima-Verossimilhança a uma função objetivo que considera a diferença entre valores experimentais e calculados do coeficiente de atividade. Como resultado o método forneceu:

1) valores de parâmetros de um determinado modelo de energia livre de Gibbs excedente, assim como a estimativa do erro sobre os valores dos parâmetros e a independência entre os parâmetros, cujos valores são encontrados nas matrizes variância-covariância e coeficiente de correlação. A matriz variância-covariância apresenta, na diagonal principal, os erros nos parâmetros e, nas demais diagonais, a correlação entre os erros de dois parâmetros. A diagonal principal da matriz coeficiente de correlação é unitária e as demais diagonais fornecem a correlação entre dois parâmetros, sendo que valores próximos a unidade indicam redundância nos respectivos parâmetros;

2) desvios individuais entre valores experimentais e calculados de todas as variáveis. Os autores observaram que um bom ajuste é obtido quando os desvios nas variáveis são distribuídos aleatoriamente em torno do valor zero, caso contrário, ou o modelo não é adequado, ou há erros sistemáticos nos valores das variáveis. Quando os desvios são aleatórios, porém seus valores são superiores aos valores das incertezas experimentais inicialmente assumidas, ou os valores assumidos foram incorretos, ou o modelo não ajusta perfeitamente os dados experimentais, o que é comum. Além disso, pela análise dos desvios é possível detectar por comparação pontos experimentais ruins;

Os autores sugerem que é importante a disponibilidade de bons dados, a avaliação correta das incertezas experimentais e modelos adequados aos sistemas em estudo. Caso as condições citadas sejam satisfeitas, não há necessidade de disponibilidade de um grande número de dados experimentais.

Em 1978, Anderson, Abrams e Grens (2) apresentaram um procedimento de estimativas de parâmetros, fundamentado no Princípio da Máxima-Verossimilhança, aplicável aos casos onde há duas equações de restrição relacionando as variáveis medidas. Analogamente ao trabalho de Fabries e Renon (26), o método produz informações úteis na análise de ambos o modelo e os dados através da análise da matriz variância-covariância e da análise dos residuais. Uma característica inovadora é a utilização do procedimento do passo limite, conforme descrito por Law e Bailey (40), que, na maioria dos casos, assegura a convergência para estimativas iniciais bem diferentes do valor final.

A metodologia apresentada pelos autores é uma das mais utilizadas nos trabalhos de tratamento de dados experimentais de equilíbrio de fases apresentados na literatura (2,20,59,71). Ainda, foi a base para o desenvolvimento da técnica de regressão para um número genérico de restrições proposta por Stragevitch e d'Ávila (74), que foi a utilizada neste trabalho.

Sinteticamente, a metodologia de Anderson et alii (2) minimiza a função objetivo dada pela equação (3.1), sujeita às restrições na forma das equações (3.2) e (3.3). O método distingue as variáveis medidas experimentalmente em variáveis dependentes e independentes. As variáveis dependentes são obtidas a partir da resolução das equações de

restrição e a variáveis independentes, bem como os parâmetros, são obtidos por minimização da função objetivo. O vetor \mathbf{X} contém valores correspondentes às variáveis independentes e os vetores \mathbf{Y} e \mathbf{Z} contêm os valores correspondentes às variáveis dependentes. O vetor θ contém os valores dos parâmetros a serem ajustados.

$$S = (\mathbf{X} - \mathbf{X}^m)^T \lambda (\mathbf{X} - \mathbf{X}^m) + (\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^m)^T \gamma (\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^m) + (\mathbf{Z} - \mathbf{Z}^m)^T \delta (\mathbf{Z} - \mathbf{Z}^m) \quad (3.1)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{f}(\mathbf{X}, \theta) \quad (3.2)$$

$$\mathbf{Z} = \mathbf{f}(\mathbf{X}, \theta) \quad (3.3)$$

Os autores aplicaram a técnica desenvolvida na análise de dados isobáricos de ELV para o sistema binário acetona-metanol, utilizando o modelo de fase vapor ideal e o modelo de van Laar (60) para expressar a energia livre de Gibbs excedente, obtendo-se os parâmetros ajustáveis A_{12} e A_{21} . Para efeito de análise de desempenho, os autores compararam o método proposto com o método de Barker (7) avaliando a diferença absoluta média entre as fugacidades das fases líquida e vapor (considerada sobre todos os pontos e ambos os componentes). Com os parâmetros obtido pelo método de Barker (7) foi encontrado um desvio médio de 12.2mmHg, ao passo que, com os parâmetros obtidos com a técnica desenvolvida os autores encontraram o desvio médio de 10.0mmHg. A diminuição do desvio foi considerada, pelos autores, uma melhora significativa na representação de dados.

Niesen e Yesavage em 1990 (54) ressaltaram a utilidade do método da Máxima-Verossimilhança na obtenção de parâmetros de modelos representativos de dados experimentais de equilíbrio de fases: o método utiliza todas as variáveis medidas e o erros experimentais a elas associados, além disso, fornece informações úteis da análise estatística do modelo e dos dados. Contudo, observaram que o método, na maneira descrita por Anderson et alii (2), possui uma grande limitação uma vez que requer que as variáveis dependentes, contidas nos vetores \mathbf{Y} e \mathbf{Z} , sejam escritas explicitamente em função das variáveis independentes, contidas no vetor \mathbf{X} , e dos parâmetros. Consequentemente, sua aplicação só é possível com simplificações drásticas. Na aplicação ao tratamento de dados de equilíbrio de fases a simplificação introduzida é relativa a idealidade das fases em equilíbrio.

Assim, objetivando ampliar a aplicação da técnica de regressão de Anderson et alii (2) a problemas que envolvam até duas restrições com relações implícitas entre as variáveis, os autores apresentaram um algoritmo aplicável aos casos em que as equações de restrição são da forma:

$$F(X, Y, Z, \theta) = 0 \quad (3.4)$$

$$G(X, Y, Z, \theta) = 0 \quad (3.5)$$

Para eliminar Y e Z das equações acima, as duas equações foram linearizadas por expansão em série de Taylor de primeira ordem e, posteriormente, solucionadas por método de substituição sucessiva. Ao final do tratamento matemático os autores obtiveram uma sequência de cálculo e um conjunto de equações análogos ao descrito por Anderson et alii (2), que foram computacionalmente solucionados da mesma forma.

Para ilustrar a utilização do método da Máxima-Verossimilhança modificado, os autores correlacionaram dados experimentais de ELV de sistemas binários utilizando a equação de Soave-Redlich- Kwong (60).

Stragevitch e d'Ávila, em 1993 (74), observaram que tanto os algoritmos de Anderson et alii (2) como o de Niesen e Yesavage (54) são úteis ao tratamento de dados experimentais nos casos em que o modelo é constituído por apenas duas equações de restrição, o que, no caso de equilíbrio de fases, limita a aplicação a sistemas binários. Com o objetivo de correlacionar diferentes conjuntos de dados de equilíbrio líquido-líquido com diferentes números de componentes, os autores estenderam o algoritmo de Anderson et alii (2) para um número genérico de restrições implícitas, efetuando, tal como Niesen e Yesavage (54), a linearização das equações de restrição por expansão em série de Taylor de primeira ordem para obter valores explícitos das variáveis dependentes. No trabalho de Niesen e Yesavage (54) cada variável dependente foi explicitada separadamente em função da outra, das variáveis independentes e dos parâmetros, o que torna difícil a aplicação a um número maior de equações de restrição. Stragevitch e d'Ávila (74) construíram uma matriz de equações de restrição linearizadas, que foram solucionadas simultaneamente em função dos valores mais recentes das variáveis independentes e dos parâmetros, produzindo os

valores das variáveis dependentes. As demais etapas do algoritmo envolvendo a minimização da função objetivo em relação aos parâmetros e às variáveis independentes, assim como a utilização do método de Law e Bailey (40) para assegurar a convergência, foram efetuadas da mesma maneira à utilizada por Anderson et alii (2) e Niesen e Yesavage (54).

Com a técnica de Stragevitch e d'Ávila (74) se tornou possível correlacionar dados por modelos com um número genérico de restrições implícitas. Além disso, os autores construíram seu algoritmo de forma a correlacionar simultaneamente vários conjuntos de dados, constituídos por diferentes números de componentes, equações de restrição e dados experimentais.

Como uma primeira ilustração da técnica generalizada, os autores estimaram parâmetros do modelo UNIQUAC que representaram simultaneamente dados de ELL dos sistemas ciclohexano/acetoneitrila, ciclohexano/tolueno/acetoneitrila, ciclohexano/benzeno/acetoneitrila e ciclohexano/tolueno/benzeno/ acetoneitrila, a 25°C.

Em uma segunda aplicação (75), os autores obtiveram parâmetros do modelo UNIQUAC que representaram dados experimentais de ELV de onze conjuntos de dados, envolvendo dados binários, ternários e quaternários constituídos por benzeno, clorofórmio, metanol e acetato de metila. Em uma primeira etapa, os autores correlacionaram separadamente os sistemas binários clorofórmio-benzeno, acetato de metila/benzeno e metanol/benzeno obtendo-se os respectivos parâmetros de interação binários. Em uma segunda etapa, mantendo-se fixos os parâmetros binários de interação gerados na primeira etapa, os autores correlacionaram simultaneamente os oito sistemas restantes, sendo cinco binários, dois ternários e um quaternário, constituídos por dados isobáricos e isotérmicos do tipo P-T-x-y e P-T-x.

3.3 - Aplicação do Método da Máxima-Verossimilhança à Correlação Simultânea de Dados Bifásicos e Trifásicos

O algoritmo de Stragevitch e d'Ávila (74) se caracteriza por empregar o Princípio da Máxima-Verossimilhança para o ajuste de parâmetros utilizando modelos contendo um número genérico de relações implícitas entre as variáveis experimentais, o que torna possível sua aplicação ao equilíbrio multifásico-multicomponente para um número de conjuntos de dados limitado apenas pela capacidade do computador de trabalho.

Stragevitch e d'Ávila (74,75) aplicaram sua técnica de regressão para obtenção de parâmetros que representaram conjuntos de dados multicomponente de equilíbrio líquido-líquido (74) e de equilíbrio líquido-vapor (75), separadamente. O interesse desta Tese reside em correlacionar conjuntos de dados de ELV, ELL e ELLV, considerados simultaneamente ou não. Dessa forma, estendemos a versão do programa de regressão de dados de equilíbrio líquido-vapor de Stragevitch e d'Ávila (75) de maneira a torná-lo capaz de correlacionar simultaneamente conjuntos de dados de equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor.

O método baseado no Princípio da Máxima-Verossimilhança consiste em minimizar uma função objetivo que considera as diferenças entre valores experimentais e calculados de todas as variáveis medidas experimentalmente e, ainda, associa um peso a cada variável obtido da avaliação experimental dos erros estatísticos da mesmas. A função objetivo aplicada ao caso do equilíbrio líquido-líquido-vapor é expressa por:

$$FO = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\left(P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}} \right)^2}{\sigma_{P_i}^2} + \frac{\left(T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{calc}} \right)^2}{\sigma_{T_i}^2} + \frac{\sum_{j=1}^{c-1} \left(x_{ji}^{\text{exp}} - x_{ji}^{\text{calc}} \right)^2}{\sigma_{x_i'}^2} + \frac{\sum_{j=1}^{c-1} \left(x_{ji}^{\text{II exp}} - x_{ji}^{\text{II calc}} \right)^2}{\sigma_{x_i''}^2} + \frac{\sum_{j=1}^{c-1} \left(y_{ji}^{\text{exp}} - y_{ji}^{\text{calc}} \right)^2}{\sigma_{y_i}^2} \right\} \quad (3.6)$$

Pelo método minimiza-se a função objetivo (equação 3.6), sujeita às restrições dadas pela equações de equilíbrio termodinâmico, que, no caso do ELLV, correspondem as equações (2.38a) a (2.38c).

No método da Máxima-Verossimilhança as variáveis medidas são diferenciadas entre variáveis independentes e variáveis dependentes. A Tabela 3.1 apresenta a identificação das variáveis medidas, bem como das variáveis independentes e dependentes para cada tipo de equilíbrio estudado.

Informações mais detalhadas sobre a técnica de regressão podem ser encontradas no trabalho de Stragevitch e d'Ávila (75). A seguir descreve-se características gerais do algoritmo de regressão, identificando-se os termos segundo a notação vetorial ou matricial utilizada:

d = número de conjuntos de dados a serem correlacionados por um mesmo conjunto de parâmetros;

N = número total de pontos experimentais: $N = N_1 + N_2 + \dots + N_d$;

M = número total de variáveis medidas: $M = M_1 + M_2 + \dots + M_d$;

K = número de variáveis independentes: $K = K_1 + K_2 + \dots + K_d$;

$M-K$ = número de variáveis dependentes: $M-K = M_1-K_1, M_2-K_2, \dots, M_d-K_d$;

As $M_j - K_j$ variáveis dependentes do conjunto de dados j são obtidas através das equações de restrição, que são as equações termodinâmicas do tipo de equilíbrio do conjunto de dados j . As equações de restrição para os diversos tipos de equilíbrio estudados são apresentadas na Tabela 3.2.

Na forma matricial, as equações de restrição são representadas por:

$$F(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \theta) = 0 \quad (3.7)$$

onde:

\mathbf{X} é a matriz que contém os valores verdadeiros das variáveis independentes de dimensão $NK \times 1$;

\mathbf{Y} é a matriz que contém os valores verdadeiros das variáveis dependentes de dimensão $N(M-K) \times 1$;

θ é a matriz que contém os L parâmetros do modelo de energia livre de Gibbs excedente a serem determinados, de dimensão $L \times 1$.

A função objetivo, inicialmente expressa pela equação 3.6, toma a forma matricial:

$$S = (\mathbf{X} - \mathbf{X}^m)^T \lambda (\mathbf{X} - \mathbf{X}^m) + (\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^m)^T \delta (\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^m) \quad (3.8)$$

onde o sobrescrito m indica variável medida experimentalmente, λ é a matriz diagonal de dimensões NK x NK, cujos valores são os inversos das varianças para as variáveis independentes, e δ é a matriz diagonal de dimensões N(M-K) x N(M-K), cujos valores são os inversos das varianças para as variáveis dependentes.

Antes de aplicar as condições de minimização à equação 3.8, obtém-se os valores das variáveis dependentes contidos no vetor \mathbf{Y} , por meio das equações de restrição linearizadas por expansão em série de Taylor de primeira ordem, de acordo com a seguinte expressão:

$$\mathbf{F} \approx \mathbf{F}^{(r)} + \mathbf{F}_X^{(r)} (\mathbf{X} - \mathbf{X}^{(r)}) + \mathbf{F}_Y^{(r)} (\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^{(r)}) + \mathbf{F}_\theta^{(r)} (\theta - \theta^{(r)}) \quad (3.9)$$

O sobrescrito (r) indica os valores das respectivas variáveis obtidos na iteração prévia e \mathbf{F}_X , \mathbf{F}_Y e \mathbf{F}_θ são matrizes esparsas que contêm os valores das derivadas das equações de restrição, \mathbf{F} , em relação as variáveis independentes, dependentes e em relação aos parâmetros, respectivamente.

O sistema de N(M-K) equações (equação 3.9) é resolvido, obtendo-se \mathbf{Y} em termos de \mathbf{X} , θ e dos valores prévios de $\mathbf{F}_X^{(r)}$, $\mathbf{F}_Y^{(r)}$, $\mathbf{F}_\theta^{(r)}$, $\mathbf{Y}^{(r)}$, pois por definição $\mathbf{F} = 0$. Na sequência, após a substituição de \mathbf{Y} na equação 3.8, aplicam-se as condições de minimização:

$$\frac{\partial S}{\partial X} = 0 \quad (3.10a)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = 0 \quad (3.10b)$$

e obtêm-se as quantidades relativas às correções que devem ser efetuadas nos valores dos parâmetros e das variáveis dependentes, $\Delta\theta$ e $\Delta\mathbf{X}$. Em seguida, atualiza-se os valores das variáveis dependentes e avalia-se o novo valor da função objetivo. O procedimento iterativo é cessado quando a diferença entre valores da função objetivo S de duas iterações consecutivas satisfaz o critério de convergência estabelecido pelo usuário. Caso contrário, é aplicado o método do passo limite de Law e Bailey (40), reajustando-se o valores de $\Delta\mathbf{X}$ e

$\Delta\theta$ em sinal e magnitude de forma a acarretar um decréscimo no valor da função objetivo S. Após a reatualização dos valores de \mathbf{X} e θ os cálculos são reiniciados.

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam as informações necessárias à aplicação da técnica de regressão de Stragevitch e d'Ávila (74) aos diversos tipos de ELL, ELV e ELLV de interesse deste trabalho:

Tabela 3.1: Classificação das Variáveis para o Equilíbrio Multifásico

Tipos de Equilíbrio	ELV	ELV	ELLV	ELLV	ELL
Tipo de dados	P-T-x-y	P-T-x	P-T-x ^I -x ^{II} -y	P-T-x ^I -x ^{II}	T-x ^I -x ^{II}
Variáveis experimentais	2C	C+1	3C-1	2C	2C
Número de var. independentes	C	C	C-1	C-1	C
Variáveis independentes	T, x _i (i=1, ..., C-1)	T, x _i (i=1, ..., C-1)	T, x ^I _i (i=1, C-2)	T, x ^I _i (i=1, C-2)	T, x ^I _i (i=1, ..., C-2)
Número de var. dependentes	C	1	2C	C+1	C
Variáveis dependentes	P, y _i (i=1, ..., C-1)	P	P, x ^I _{C-1} , x ^{II} _i , y _i (i=1, ..., C-1)	P, x ^I _{C-1} , x ^{II} _i (i=1, ..., C-1)	x ^I _{C-1} , x ^{II} _i (i=1, ..., C-1)

Tabela 3.2: Equações de Restrição para o Equilíbrio Multifásico

Tipo de Equilíbrio	Equações de restrição
ELV / P-T-x-y	$P y_i \hat{\phi}_i - x_i \gamma_i f_i^\circ = 0$ para i=1, ..., C
ELV / P-T-x	$P - \sum_{i=1}^C \frac{x_i \gamma_i f_i^\circ}{\hat{\phi}_i} = 0$..
ELLV / P-T-x ^I -x ^{II} -y	$P y_i \hat{\phi}_i - x_i^I \gamma_i^I f_i^\circ = 0$ para i=1, ..., C $P y_i \hat{\phi}_i - x_i^{II} \gamma_i^{II} f_i^\circ = 0$ para i=1, ..., C
ELLV / P-T-x ^I -x ^{II}	$x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II} = 0$ para i=1, ..., C $P - \sum_{i=1}^C \frac{x_i^I \gamma_i^I f_i^\circ}{\hat{\phi}_i} = 0$
ELL / T-x ^I -x ^{II}	$x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II} = 0$ para i=1, ..., C

A Figura 3.1 apresenta o Fluxograma simplificado do algoritmo de regressão de dados experimentais de equilíbrio multifásico.

As principais características do algoritmo são:

1) os dados iniciais necessários são as propriedades dos componentes puros e as equações e respectivos coeficientes necessários para a obtenção das propriedades utilizadas no cálculo de equilíbrio. É fornecido o número de conjuntos de dados e, para cada conjunto de dados, o tipo de equilíbrio, o número de pontos experimentais e os dados experimentais de equilíbrio, de acordo com a Tabela 3.1. O usuário deve fornecer, também, valores de estimativas iniciais dos parâmetros a serem ajustados;

2) opção de utilização do método Simplex de Nelder-Mead (50), que utiliza a função objetivo de concentração para gerar valores de parâmetros que serão utilizados como estimativa inicial para o método que se baseia no Princípio da Máxima-Verossimilhança;

3) a identificação do número de variáveis dependentes e independentes é inerente ao tipo de equilíbrio do conjunto de dados, conforme apresentado na Tabela 3.1;

4) a etapa de cálculo das variáveis dependentes, em função dos valores das variáveis independentes e dos parâmetros, é diferenciada para cada tipo de equilíbrio. Para o ELV é realizado um cálculo de ponto de bolha (73). Nos casos de ELL e de ELLV, soluciona-se o sistema de equações de equilíbrio formado pelas equações (2.38c) e pelas equações (2.38a) e (2.38b), respectivamente. Para solucionar o sistema de equações não lineares utilizou-se o método de Powell (61). O sistema de equações é solucionado para cada ponto experimental, porém, antes de solucionar as equações de equilíbrio, é efetuada uma identificação do número e tipo de fases em equilíbrio de acordo com o metodologia de Nelson (51) adaptada por Andrade (4). Com este procedimento é certificado que, a medida que o algoritmo se aproxima da convergência, tem-se a situação correta de equilíbrio, principalmente nos casos de ELL e de ELLV, onde a convergência para a solução de uma única fase líquida é uma solução matematicamente correta do sistema de equações de equilíbrio;

5) na construção do sistema de equações de restrição linearizadas, de acordo com a equação (3.9), os Jacobianos de derivadas parciais das restrições em relação as variáveis (F_x , F_y , F_θ) foram calculados numericamente pelo método de diferenças centrais;

6) o procedimento matemático de resolução simultânea das equações de minimização, equações (3.10a) e (3.10b), é realizado rearranjando-se as equações da maneira descrita por Anderson et alii (2);

7) utilização do método de Law e Bailey (40) para prevenir oscilações e acelerar a convergência;

Dessa forma, de acordo com o Fluxograma da Figura 3.1 e com as características descritas acima, construiu-se o programa de regressão aplicável ao tratamento simultâneo de dados de ELL, ELV e ELLV. O programa foi escrito em linguagem FORTRAN, podendo ser executado em computadores com sistema DOS e UNIX. A interação com o usuário é realizada via arquivos de entrada de dados e saída de resultados.

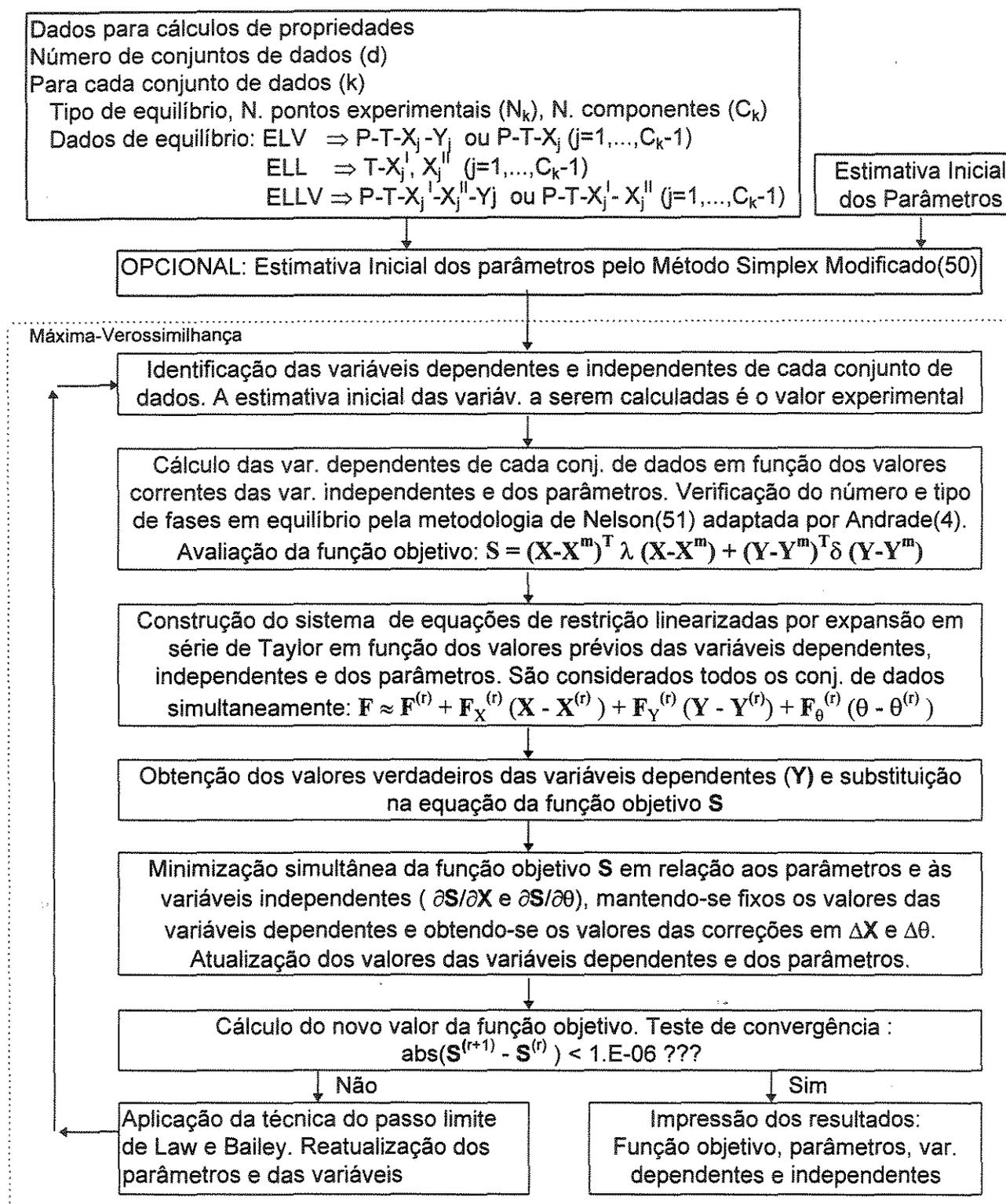


Figura 3.1: Fluxograma Simplificado do algoritmo de Regressão de dados de Equilíbrio Multifásico

3.4 - Resultados e Discussão

3.4.1 - Validação do Algoritmo

Os testes iniciais com o programa, que serviram para verificar as interações entre as diferentes subrotinas, o correto equacionamento dos diferentes tipos de equilíbrio, as subrotinas de cálculo de ponto de bolha, de cálculo de derivadas numéricas e etc, foram efetuados utilizando o exemplo clássico de Henley e Rosen (34) para o sistema etanol-benzeno-água. A fase vapor foi assumida ideal e a não idealidade da fase líquida foi calculada a partir do modelo de coeficiente de atividade de Margules (34) contendo doze parâmetros, que foram fornecidos pelos autores. A equação e os respectivos coeficientes utilizados no cálculo da pressão de vapor foram aqueles utilizados por Henley e Rosen (34). Assim, para diferentes valores de temperatura foram gerados dados de ELL, ELV e ELLV à pressão de 760mmHg. Posteriormente, procedeu-se ao ajuste de seis dos doze parâmetros do modelo de Margules (34), obtendo-se um novo conjunto de parâmetros. A seguinte sequência de ajuste foi utilizada:

- 1) a partir dos valores iniciais dos parâmetros fornecidos por Henley e Rosen (34) ajustou-se os dados de ELL, obtendo-se novos valores dos parâmetros;
- 2) a partir dos valores dos parâmetros gerados em 1) ajustou-se simultaneamente os dados de ELL e de ELV, obtendo-se um novo conjunto de parâmetros;
- 3) a partir dos valores dos parâmetros gerados em 2) ajustou-se somente os dados de ELLV;
- 4) a partir dos valores dos parâmetros gerados em 3) ajustou-se simultaneamente os conjuntos de dados de ELLV e de ELV;
- 5) a partir dos valores dos parâmetros gerados em 4) ajustou-se simultaneamente os conjuntos de dados de ELLV, de ELV e de ELL.

Nos testes iniciais houve a necessidade de termos uma metodologia de ajuste gradual dos parâmetros, pois, mesmo inicializando com os parâmetros fornecidos por Henley e Rosen (34), não foi possível realizar diretamente o ajuste simultâneo de todos os dados.

A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros obtidos do ajuste de todos os conjuntos de dados, ELL, ELV e ELLV, de acordo com item 5. São apresentados, também, os valores dos desvios, δV , para os diferentes tipos de dados, calculados a partir da expressão:

$$\delta Var = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Var^{exp} - Var^{calc})^2}{N-1}} \quad (3.11)$$

onde Var se refere aos valores experimentais e calculados das variáveis independentes e dependentes e o somatório engloba todos os N pontos experimentais. As incertezas experimentais consideradas foram de 0.1K para a temperatura, 0.1mmHg para a pressão, e 0.001molar para as frações molares das fases líquidas e vapor.

Tabela 3.3: Resultados do Ajuste Simultâneo de dados de ELL, ELV e de ELLV efetuados a partir do exemplo de Henley e Rosen (34)

	Parâmetros de Margules			desvios entre variáveis no		
	valor inicial	valor final		ELL	ELV	ELLV
A12	1.60000	1.6728 +/- 0.0429	δT	0.15	0.02	0.13
A21	3.12500	2.8941 +/- 0.0889	δP	-	0.05	0.02
A13	0.63000	0.5203 +/- 0.0506	δX_1	0.0187/ 0.0008	0.0068/ 0.003	0.0107 / 0.0010
A31	0.33000	0.5092 +/- 0.0930	δX_2	0.0053/ 0.0064		0.0049 / 0.0065
A23	1.54128	1.6511 +/- 0.6545	δY		0.0015/ 0.0065	0.0063 / 0.0016
A32	-2.2534	-2.3252 +/- 0.2436				

Na Tabela 3.3 observa-se que os valores dos desvios nas variáveis são, na maior parte, superiores ao desvio experimental. Contudo, os valores encontrados são de magnitude comparáveis aos encontrados no ajuste de dados experimentais de ELV e de ELL de literatura (22), quando se realiza o ajuste de dados em uma faixa ampla de pressão e/ou de temperatura e envolvendo grande quantidade de dados experimentais. Dessa forma, o presente programa de regressão de dados de equilíbrio multifásico foi considerado validado.

Após a validação, a potencialidade do algoritmo de correlação simultânea foi verificada com exemplos de literatura contendo dados experimentais bifásicos e trifásicos. Foram selecionados seis sistemas e, para cada sistema, efetuou-se a correlação simultânea de conjuntos de dados em diferentes situações de equilíbrio e em condições variadas de pressão e temperatura, conforme apresentado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Características dos Seis Conjuntos de Dados escolhidos para verificar a Potencialidade do Algoritmo de Correlação Simultânea.

Sistemas	Tipo de dados/ tipo de equilíbrio	N. de dados	Pressão (atm)	Temp (°C)	Referência
1. Propano/ Furfural	{P-T-x} /ELV	24	0.9 a 12.0	20	Noda et alii(55)
	{P-T-x ^I -x ^{II} -y}/ELLV	02		30	
2. Propileno/ Furfural	{P-T-x} /ELV	30	1.8 a 9.0	20	Noda et alii(55)
	{P-T-x ^I -x ^{II} -y}/ELLV	04		30	
3. 2-Pentanol/ Água	{P-T-x} /ELV	45	0.16 a 1.0	70	Zhou e Prausnitz (86)
	{T-x} /ELL	03		80	
	{P-T-x ^I -x ^{II} } /ELLV	02		90	
4. Metanol/ Acetato de Etila/ Água	{P-T-x-y} /ELV	39	1.0	65 a 72	Zandijck & Verhoeve (84)
	{P-T-x ^I -x ^{II} -y}/ELLV	05			
5. Etanol/ Acetato de Etila/ Água	{P-T-x-y} /ELV	43	1.0	71 a 75	Zandijck & Verhoeve (84)
	{P-T-x ^I -x ^{II} -y}/ELLV	03			
6. Acetonitrila/ Benzeno/ Heptano	{P-T-x-y} /ELV	60	0.15 a 0.45	45	Palmer & Smith(58)
	{P-T-x ^I -x ^{II} -y}/ELLV	08			

Na correlação dos dados experimentais dos sistemas mostrados na Tabela 3.4, utilizou-se para o cálculo do equilíbrio o modelo de fase vapor ideal e o modelo UNIQUAC para representar a não idealidade da fase líquida. O modelo UNIQUAC contém dois parâmetros ajustáveis, A_{ij} e A_{ji} (equação (2.36c)), para cada par de componentes binários i-j, dos sistemas selecionados. As incertezas experimentais, inerentes ao Princípio da Máxima-Verossimilhança, foram consideradas na forma de desvios padrão de 0.1mmHg

para a pressão, 0.05K para a temperatura, 0.001molar para as frações molares das fases líquidas e 0.003molar para as frações molares da fase vapor. Os parâmetros r e q do modelo UNIQUAC e as constantes de Antoine para o cálculo da pressão de vapor foram extraídos da referência do DECHEMA(22).

Conforme constatado na etapa de validação do presente algoritmo, foi impossível ajustar diferentes conjuntos de dados de uma só vez, a partir de valores iniciais aleatórios de parâmetros, mesmo sendo o algoritmo capaz de gerar estimativas iniciais usando o método de Nelder-Mead (50). Dessa forma, para se obter um bom ajuste, mostrou-se ser necessário estabelecer um procedimento de refinamento gradual dos parâmetros, ajustando-se inicialmente os dados de ELV e incluindo-se, em várias etapas, os demais conjuntos de dados. Os valores iniciais em uma dada etapa são os parâmetros ótimos da etapa anterior. Desta maneira, ao fim do processo, todos os conjuntos de dados são considerados simultaneamente, obtendo-se um único conjunto de parâmetros ótimos. Da experiência conseguida com estes sistemas e outros, propõe-se a seguinte sequência de ajustes para se chegar ao conjunto de parâmetros ótimos:

- (1) gerar parâmetros iniciais a partir do ajuste de um conjunto de dados de ELV, e, sucessivamente incluir os demais conjuntos de ELV, um a um, reajustando-se os parâmetros. Não há uma recomendação rígida para se iniciar com dados de menor número de componentes e posteriormente incluir os demais;

- (2) incluir o conjunto de dados de ELL;

- (3) incluir sequencialmente os conjuntos de dados de ELV e de ELL extraídos do conjunto de dados de ELLV. Neste caso, considera-se apenas a existência de duas fases;

- (4) adicionar, finalmente, os dados completos de ELLV, obtendo-se parâmetros válidos para todos os conjuntos;

- (5) caso não haja convergência no item (4), sugere-se regredir somente os dados de ELLV, tendo como valores iniciais de parâmetros aqueles gerados no item (3). Em seguida, refazer os ajustes incluindo sucessivamente os dados de ELL e de ELV.

Usando o procedimento acima descrito foi possível, na quase totalidade dos casos estudados, conseguir a convergência com o algoritmo e obter um só conjunto de parâmetros capaz de representar os equilíbrios LV, LL e LLV pelo modelo UNIQUAC. Algumas vezes, no entanto, a metodologia tem de ser ligeiramente modificada, o que impede a automatização completa do procedimento de ajuste. Por exemplo, quando são considerados conjuntos de dados binários e ternários em ELL e ELV, recomenda-se começar com o ajuste de dados de ELV, de convergência mais rápida, e em seguida, adicionar os dados de ELL. No entanto, em alguns casos só se consegue a convergência invertendo-se a ordem. Na realidade, os modelos termodinâmicos de equilíbrio, existentes na literatura, não são altamente precisos para representar vários conjuntos de dados em ampla faixa de temperatura, pressão e concentração. Dessa forma, tanto para a correlação de dados bifásicos (ELL ou ELV), como para a correlação de dados multifásicos (ELL + ELV e/ou ELLV), a técnica requer sequências de tentativa e erro, cujo objetivo é obter desvios entre os valores experimentais e calculados das variáveis que sejam adequados para a aplicação pretendida.

Ao fim do processo, o algoritmo sempre indicou corretamente o número e o tipo de fases em equilíbrio determinados pelo método de Nelson (51), modificado por Andrade (5). Porém, nos cálculos intermediários do processo de convergência, o algoritmo indicava frequentemente a existência de soluções triviais quando duas fases líquidas deveriam estar presentes. No entanto, o algoritmo se mostrou eficiente para gerar novos parâmetros que possibilitaram convergências bem sucedidas, como se conclui dos resultados mostrados na Tabela 3.5.

A Tabela 3.5 apresenta os parâmetros e os desvios nas variáveis. Observa-se nos seis casos que, os desvios possuem, em sua grande maioria, valores numéricos superiores às incertezas experimentais inicialmente assumidas. Contudo, conforme já citado, os desvios não são elevados e são da ordem de magnitude normalmente encontrada em ajuste de dados de equilíbrio bifásico (22). Esta Tese contém um Anexo, que está disponível para

consulta no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas do Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. O Anexo apresenta os resultados finais completos de todas as regressões efetuadas no presente trabalho, que inclui os erros nos parâmetros, as correlações entre os mesmos e os desvios de todos os pontos experimentais.

Um fato importante verificado na técnica de ajuste gradual é que o valor dos desvios entre as variáveis experimentais e calculadas apresentados no ajuste final é maior ou de igual magnitude ao encontrado nas etapas anteriores. Porém, os erros em relação aos parâmetros e a correlação entre os mesmos diminui à medida que se aumenta o número de conjunto de dados simultaneamente avaliados.

Tabela 3.5 - Parâmetros e Desvios da Correlação dos Dados de Equilíbrio Multifásico com a Equação UNIQUAC

SISTEMA	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Parâmetro	Kelvin	Kelvin	Kelvin	Kelvin	Kelvin	Kelvin
Pressão	kPa	kPa	bar	mmHg	mmHg	atm
Temperatura	Kelvin	Kelvin	Celsius	Celsius	Celsius	Kelvin
Composição.	fração molar	fração molar	fração molar	fração molar	fração molar	fração molar
A(1,2)	450.65 +/- 34.172	329.91 +/- 5.4799	134.62 +/- 6.8993	-116.48 +/- 20.144	-128.81 +/- 22.412	-29.815 +/- 20.052
A(2,1)	64.825 +/- 10.136	9.4297 +/- 3.3568	881.01 +/- 31.198	476.79 +/- 46.113	335.01 +/- 46.636	229.88 +/- 32.200
A(1,3)				-156.92 +/- 35.029	423.17 +/- 125.58	22.655 +/- 4.9585
A(3,1)				331.36 +/- 71.885	-147.39 +/- 49.939	535.94 +/- 7.4742
A(2,3)				434.43 +/- 19.063	449.48 +/- 21.827	-171.22 +/- 13.023
A(3,2)				29.598 +/- 8.4360	20.657 +/- 10.827	319.45 +/- 28.370
δT (ELL)			0.03			
$\delta x^I(1)$			0.0047			
$\delta x^I(2)$						
$\delta x^{II}(1)$			0.0139			
$\delta x^{II}(2)$						
δP (ELV)	0.02	0.04	0.0016	0.03	0.027	0.0162
δT	0.08	0.24	0.09	0.24	0.17	0.02
$\delta x(1)$	0.0086	0.0055	0.0014	0.0023	0.0032	0.0040
$\delta x(2)$				0.0030	0.0031	0.0017
$\delta y(1)$	0.0017	0.0010		0.0124	0.0200	0.0185
$\delta y(2)$				0.0165	0.0240	0.0086
δP (ELLV)	0.06	0.06	0.0017	0.03	0.08	0.0043
δT	0.34	0.37	0.10	0.18	0.54	0.05
$\delta x^I(1)$	0.0147	0.0183	0.0034	0.0052	0.0162	0.0089
$\delta x^I(2)$				0.0072	0.0133	0.0086
$\delta x^{II}(1)$	0.0059	0.0179	0.0084	0.0104	0.0186	0.0052
$\delta x^{II}(2)$				0.0048	0.0047	0.0031
$\delta y(1)$		0.0008		0.0189	0.0143	0.0078
$\delta y(2)$				0.0101	0.0165	0.0037

Os sistemas considerados neste trabalho, relacionados na Tabela 3.5, foram tratados na literatura empregando-se algoritmos aparentemente de alcance mais limitado do que este do presente trabalho. Por exemplo, Noda et alii (55) reportam um conjunto de parâmetros para cada temperatura quando tratam os dados bifásicos e trifásicos do sistema propano-furfural e propileno-furfural, obtidos por um método estatístico, na faixa de temperatura de 293.15K a 323.15K. Nos ajustes os dados trifásicos são separados em dois conjuntos bifásicos de ELV. Com o presente algoritmo foi possível ajustar simultaneamente todos os dados, bifásicos e trifásicos, nas diferentes temperaturas, obtendo-se desvios em pressão sensivelmente menores do que aqueles da referência original.

No caso da correlação dos dados do sistema binário 2-pentanol-água, Zou e Prausnitz (86), considerando os modelos mais utilizados, entre eles o modelo UNIQUAC, relatam que, usando seu algoritmo, nenhum destes modelos é capaz de representar simultaneamente o ELL e o ELV utilizando somente dois ou três parâmetros ajustáveis. Contrariamente, o algoritmo deste trabalho mostrou-se eficiente para obter parâmetros do modelo UNIQUAC, que ajustaram os mesmos dados de ELV, ELL e ELLV publicados pelos referidos autores.

Zandijcke e Verhoeve (84) correlacionaram os dados binários de ELV relativos aos sistemas metanol-acetato de etila-água e etanol-acetato de etila-água e com os parâmetros obtidos conseguiram representar os dados ternários de ELV e de ELL. Neste trabalho conseguiu-se, para cada mistura, um único conjunto de parâmetros da equação UNIQUAC que representaram simultaneamente os dados de ELV e de ELLV.

Para o sistema acetonitrila/benzeno/heptano, os parâmetros existentes na literatura não pertencem aos autores originais e se referem a ajustes de dados de ELV para os pares miscíveis em conjunto com alguns dados ternários de ELL (2,20,71). Com o presente algoritmo, foi possível regressir simultaneamente todos os conjuntos de dados com bons desvios nas variáveis.

Ao correlacionar dados binários de ELV e dados ternários trifásicos do sistema acetonitrila-benzeno-heptano pela equação UNIQUAC, Salazar-Sotelo et alii (71) separaram os dados ternários trifásicos em conjuntos de dados de ELL e de ELV. Os conjuntos foram ajustados simultaneamente usando um algoritmo fundamentado no Princípio da Máxima-Verossimilhança. Resultados equivalentes foram conseguidos com o algoritmo deste trabalho, sem ser necessário fazer qualquer partição de dados.

Do que foi descrito acima, podemos concluir que o algoritmo com base no Princípio da Máxima-Verossimilhança para múltiplas restrições implícitas, proposto por Stragevitch e d'Ávila (74), mostrou-se eficiente para ser aplicado ao ajuste simultâneo de vários conjuntos de dados binários e/ou ternários de equilíbrio de fases LV, LL e LLV, em diferentes condições de temperatura e de pressão, seguindo-se um procedimento sequencial de refinamento gradual dos parâmetros. O algoritmo é uma ferramenta adequada para fornecer parâmetros de modelos termodinâmicos bifásicos e trifásicos para emprego em estudos de simulação de processos químicos.

3.4.2 - Aplicação à Dados de Interesse em Colunas de Destilação

3.4.2.1 - Destilação Azeotrópica do sistema SBA-DSBE-Água

Em 1986, Kovach (38) simulou a coluna de destilação azeotrópica envolvendo o sistema Sec-Butil-Álcool (SBA)/ Di-Sec-Butil-Éter (DSBE)/ Água utilizando parâmetros que foram gerados a partir da regressão de dados de ELV e, posteriormente, “relaxados” de forma a poderem representar o ELL. Os autores alegaram a impossibilidade de modelar dados de ELL e de ELV pelo modelo UNIQUAC com um único conjunto de parâmetros. Com o presente algoritmo realizou-se a correlação simultânea dos seguintes dados apresentados no trabalho do autor: dados binários de ELV, tomados da literatura (38) para os sistemas SBA-DSBE e SBA-água, e dados experimentais ternários de ELL e de ELV. Na regressão a fase vapor foi assumida ideal e a não idealidade da fase líquida foi calculada

utilizando o modelo UNIQUAC. Os parâmetros de área (r) e volume (q e q'), assim como os coeficientes e o modelo de pressão de vapor utilizados foram os citados pelo autor. O resultado da correlação simultânea foi satisfatório, uma vez que obteve-se erros razoáveis nos parâmetros, pouca correlação entre os parâmetros e desvios entre valores experimentais e calculados de magnitude igual aos normalmente encontrados no ajuste de dados de ELV somente. Cópia do arquivo de saída da regressão final é apresentada no Anexo desta Tese. A Tabela 3.6 apresenta os valores dos parâmetros “relaxados” utilizados por Kovach e os valores encontrados com o presente algoritmo.

Tabela 3.6: Parâmetros de interação A_{ij} (cal/mol) representativos do ELV e ELL

	SBA		DSBE		Água	
	Kovach	Este trabalho	Kovach	Este trabalho	Kovach	Este trabalho
SBA	0.00	0.00	-193.41	-159.80 +/-46.87	424.025	563.85 +/-28.897
DSBE	415.855	349.20 +/-68.887	0.00	0.00	315.312	2303.4 +/-266.29
Água	103.810	71.090 +/-20.621	3922.50	9.5728 +/-48.748	0.00	0.00

Embora valores de parâmetros obtidos por diferentes técnicas de correlação possam ser marcadamente diferentes sem apresentarem diferenças significativas na predição dos dados, observamos na Tabela 3.6 que os valores dos parâmetros de Kovach para os binários miscíveis estão na faixa de confiança obtida com o resultado da regressão com o presente algoritmo e que os valores relativos ao par binário parcialmente miscível obtidos por Kovach e por este trabalho são marcadamente diferentes.

3.4.2.2 - Destilação Azeotrópica do Sistema Etanol-Benzeno-Água

A coluna de destilação azeotrópica envolvendo o sistema etanol-benzeno-água é uma coluna de destilação bastante estudada na literatura (6,37,39,42,43,61,69,70). Na simulação desta coluna, os primeiros trabalhos publicados (43) consideraram o ELV nos estágios internos e o ELL ocorrendo apenas no decantador (43,69). Mais recentemente,

surgiram algoritmos que prevêem o ELLV nos estágios internos da coluna (37,38,62,63), porém no tratamento termodinâmico do equilíbrio trifásico são utilizados modelos contendo parâmetros de interação binários gerados a partir de dados de ELV somente ou são utilizados os parâmetros obtidos por Anderson et alii (2,3,59), os quais foram obtidos da regressão simultânea de dados experimentais de ELV do binário benzeno-etanol a 45°C, de ELV do binário etanol-água a 40°C e de dados de ELL do sistema ternário a 25°C. Há, ainda, o trabalho de Liu et alii (42) que utilizou parâmetros diferenciados para o cálculo do ELL e do ELV.

No capítulo 4 deste trabalho, é apresentada a simulação desta coluna utilizando parâmetros do modelo NRTL gerados a partir da regressão simultânea dos seguintes conjuntos de dados de equilíbrio:

1) dois conjuntos de dados experimentais de ELV binário para o sistema etanol-água a pressão de 760mmHg. Os dados foram extraídos da compilação DECHEMA (22), cujas respectivas referências são: Jones et alii (3*) (19 pontos experimentais) e Kojima et alii (4*) (11 pontos experimentais);

2) dois conjuntos de dados de ELV binário para o sistema etanol-benzeno a pressão de 760mmHg. Os dados foram extraídos da compilação DECHEMA (22), cujas respectivas referências são: Ellis et alii (1*) (13 pontos experimentais) e Wehe et alii (6*)(9 pontos experimentais);

3) dados de ELL ternários a temperatura de 60°C, extraídos da referência do DDB Software, número de referência 870 (23) (7 pontos experimentais);

4) dados de ELL ternário a temperatura de 64°C, extraídos da compilação DECHEMA (22), cuja referência é: Morachevskii A.G. & Belosouv V.P. (5*) (5 pontos experimentais);

5) dados de ELV ternário a temperatura de 64°C, extraídos da compilação DECHEMA (22), cuja referência é Morachevskii A.G. & Belosouv V.P. (5*) (10 pontos experimentais);

6) dados de ELLV ternário a temperatura de 64°C, constituídos pelos dados dos itens 4 e 5 acima (5 pontos experimentais);

7) dados de ELV do sistema ternário a pressão de 760mmHg, extraídos da compilação DECHEMA (22), cuja referência é Hands, C.H.G. e Norman, W.S. (2*) (39 pontos experimentais)

Para todos os conjuntos de dados foram considerados os seguintes desvios padrões: $\delta P = 0.1$ mmHg, $\delta T = 0.05^\circ\text{C}$, $\delta x^I = 0.0010$ molar, $\delta x^{II} = 0.0010$ molar e $\delta y = 0.0015$ molar. Na regressão dos dados os parâmetros de aleatoriedade do modelo NRTL, α_{ij} , foram mantidos fixos no valor de 0.3.

O arquivo de saída com os resultados completos da regressão são apresentados no Anexo da Tese. Os parâmetros da regressão simultânea são apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Parâmetros de interação A_{ij} (Kelvin) representativos do ELLV, ELV e ELL

	ETANOL	BENZENO	ÁGUA
ETANOL	0.00	273.58 +/- 34.908	13.884 +/- 24.236
BENZENO	300.47 +/- 34.438	0.00	1365.2 +/- 120.57
ÁGUA	523.72 +/- 39.061	1669.3 +/- 104.0	0.00

3.5 - Conclusões

Como conclusão do presente Capítulo pode-se, a partir dos resultados apresentados, responder as questões 1 e 2 colocadas na Revisão Bibliográfica na página 56.

A primeira questão é uma dúvida em relação à adequabilidade dos modelos termodinâmicos de energia livre de Gibbs excedente existentes na literatura para a representação simultânea de dados de ELL, ELV e de ELLV. Embora, este trabalho tenha sido restrito à utilização dos modelos UNIQUAC e NRTL, os resultados sintéticos, apresentados nas Tabelas 3.5 a 3.7, levam a concluir que tais modelos podem ser utilizados para a representação simultânea de dados de equilíbrio multifásico, sendo o nível de adequação dos modelos aos dados semelhantes aos encontrados no tratamento de dados de ELL ou de ELV somente, uma vez que os valores dos desvios entre variáveis experimentais e calculados são de igual magnitude. Porém, é conveniente ressaltar que o ajuste de dados ou de conjunto de dados de equilíbrio de fases, regredidos simultaneamente ou não, pressupõe dados experimentais de boa qualidade.

Como resposta à segunda questão, o algoritmo deste trabalho, que se baseia na utilização do Princípio da Máxima-Verossimilhança com a técnica de regressão de Stragevitch e d'Ávila (74) aplicável ao tratamento de modelos com um número de restrições implícitas limitado apenas pela capacidade de trabalho do computador, mostrou ser uma excelente ferramenta para o tratamento simultâneo de dados experimentais de ELL, ELV e de ELLV de sistemas multicomponentes.

Finalizando, ressalta-se que o objetivo do Capítulo foi atingido, isto é, desenvolveu-se um algoritmo eficiente de correlação simultânea de dados de ELL, ELV e de ELLV.

Capítulo 4: SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO TRIFÁSICA

4.1 - Introdução

Na grande maioria dos casos não existem grandes dificuldades em se efetuar a simulação de colunas de destilação bifásicas, por modelos de estágios em equilíbrio. Os algoritmos solucionam simultaneamente as equações de balanço de massa, energia, equilíbrio e somatório das frações molares (equações MESH). No tocante a simulação de colunas trifásicas, isto é colunas contendo pratos com duas fases líquidas e uma fase vapor em equilíbrio, vários algoritmos de cálculo foram publicados na literatura (10,28,37,38,42,64,67), porém, apesar dos avanços nas técnicas computacionais e nos métodos numéricos, ainda restam questões a serem resolvidas para se chegar a um algoritmo robusto. O problema principal reside na identificação do número de fases em equilíbrio em cada prato e na determinação da correta distribuição dos componentes nas fases. Dessa forma, os algoritmos de colunas trifásicas, além de resolverem as equações MESH, por um método numérico apropriado, têm de incorporar procedimentos de cálculo de flash trifásico, análogos ao que foi mostrado no Capítulo 2, de modo a garantir a convergência em um tempo de computação adequado.

A utilização de um algoritmo de resolução simultânea para o caso trifásico é crítica, pois pressupõe o conhecimento prévio do número de fases em equilíbrio, de modo que se possa definir as equações representativas dos modelos trifásicos e bifásicos nos respectivos pratos. Ainda, pressupõe a existência de perfis iniciais contendo valores das variáveis a serem calculadas não muito discordantes dos valores da solução final. A experiência tem mostrado que a utilização de perfis iniciais bifásicos (ELV) dificilmente levam à convergência para a solução trifásica (ELLV), pois matematicamente a solução bifásica é uma solução correta do sistema de equações de equilíbrio.

Neste trabalho, é proposto um algoritmo de cálculo de coluna de destilação trifásica, cujo procedimento é dividido em duas etapas:

1) o cálculo da coluna de destilação devidamente especificada é efetuado pelo Método dos Flashes Sucessivos (MFS), isto é, método de cálculo prato a prato, empregando-se o algoritmo de cálculo de flash trifásico desenvolvido no Capítulo 2. Nesta etapa admite-se um critério relaxado de convergência das equações MESH, porém ao final dos cálculos a definição da região trifásica e os perfis de temperatura, vazões e composições, estão bem próximos da solução correta;

2) os valores gerados na etapa anterior são utilizados como estimativas iniciais para o Método de Resolução Simultânea (MRS). Este método efetua o cálculo simultâneo de todas as equações do modelo da coluna, de forma a obter valores residuais de todas as equações MESH menores ou iguais a uma tolerância pré estabelecida. Nesta etapa, o algoritmo de flash trifásico é novamente acionado para reavaliar a definição da região trifásica e realizar, quando necessário, as devidas correções.

Outras duas características relevantes do algoritmo são:

1) o algoritmo é auto-iniciante, isto é, a partir das especificações básicas necessárias ao cálculo da coluna o algoritmo gera valores iniciais dos perfis de pressão, temperatura, vazões e composições nas fases;

2) não há a necessidade de se especificar previamente a região trifásica. A mesma é definida no decorrer dos cálculos utilizando a metodologia de determinação do número de fases proposta por Nelson (51) e modificada por Andrade (5).

4.2 - Revisão Bibliográfica

Os trabalhos pioneiros referentes ao cálculo de coluna de destilação multicomponente surgiram na década de trinta com os métodos de Lewis-Matheson (41) e Thiele-Geddes (76), onde os cálculos eram efetuados analiticamente estágio a estágio, iniciando do topo ou da base da coluna e caminhando para o lado oposto, ou, de outra forma, começando da base e do topo e caminhando em direção ao prato de alimentação. A técnica iterativa requer valores apenas razoáveis de estimativas iniciais dos perfis de composição e temperatura para tornar o método estável em alcançar a solução.

Posteriormente, surgiram os métodos de resolução simultânea, que consideram o sistema de equações que descrevem o modelo, como um sistema de equações não lineares solucionado pela aplicação da aproximação de Taylor truncada após o primeiro termo. O método mais comumente utilizado é o método de Newton-Raphson (61), onde a técnica de resolução é matricial sendo eficiente em grau de precisão e rapidez quando bons valores de estimativas iniciais dos perfis de composição e temperatura são disponíveis. Caso contrário a convergência dificilmente é encontrada. Entre as referências de literatura destacamos os algoritmos de Goldstein-Stanfied (33), Naphtali-Sandholm (49) e Ishii-Otto (36).

Em paralelo aos métodos de resolução simultânea, surgiram as técnicas de resolução por etapas, onde as equações que descrevem o modelo são agrupadas em subsistemas de equações e solucionados sequencialmente. Estes métodos também utilizam métodos numéricos, tais como o método de Newton-Raphson (61). Como referência destacamos os algoritmos de Wang-Henke (81), Tomich (77) e Boston e Sullivan (13).

Uma boa revisão de literatura sobre os métodos de cálculo de coluna de destilação envolvendo uma fase líquida e fase vapor em equilíbrio foi apresentada por Ross (67). Por adaptação ou extensão destes métodos, surgiram os algoritmos de cálculo de colunas de destilação envolvendo duas fases líquidas e uma fase vapor. O surgimento destes algoritmos se deu em paralelo com o desenvolvimento dos modelos termodinâmicos de predição do equilíbrio trifásico, sendo sua maior eficiência relacionada aos avanços

tecnológicos no setor de informática. A presente revisão trata apenas de algoritmos de cálculo de colunas de destilação trifásica.

De acordo com Ferraris e Morbidelli (28) os métodos de cálculo de colunas de destilação trifásica podem ser classificados em três grupos:

1) Método de Resolução por Etapas: também denominado de Método de Ponto de Bolha, divide o sistema de equações em três subsistemas. O primeiro soluciona as equações de restrição ao somatório das frações molares de todas as fases e as equações de $EL^I V$, $EL^{II} V$ e $EL^I L^{II}$. O segundo contém as equações de balanço global de massa e os balanços de massa das fases líquidas I e II. No terceiro subsistema, solucionam-se as equações de balanço de massa por componente por prato. Os autores alegam que o método aproxima da solução mesmo a partir de estimativas iniciais pobres;

2) Método de Resolução Simultânea: resolve todo o sistema de equações que descrevem o modelo pelo método de Newton-Raphson (61). Os autores alegam que este procedimento é bastante eficiente quando as estimativas iniciais são próximas das respostas finais. O método requer obrigatoriamente que se conheça a priori o número de fases em equilíbrio;

3) Método dos Flashes Sucessivos: todas as correntes que chegam ao estágio são misturadas com propriedades e composições devidamente ponderadas, constituindo a alimentação do cálculo de flash trifásico. Iniciando-se do topo ou da base estabelece-se uma sequência de entradas e saídas, simulando-se cada estágio da coluna. Os autores alegam que o método é extremamente estável no alcance da solução, porém requer muitas iterações.

Um dos primeiros algoritmos de cálculo de coluna de destilação trifásica apresentado na literatura é atribuído a Block e Hegner no ano de 1976 (10). Utilizando o método de resolução por etapas os autores desenvolveram um algoritmo de cálculo aplicado a qualquer número de alimentações e retiradas laterais, com as seguintes características:

1) a partir de valores de estimativa iniciais das composições globais das fases líquidas em todos os estágios, efetua-se cálculos de ELL, obtendo-se as composições de cada fase líquida e o fator ou porcentagem de separação das mesmas a cada estágio. Os autores não citaram o método de estimativa inicial das composições globais das fases líquidas e do perfil de temperatura, normalmente necessário para executar os cálculos de ELL;

2) os perfis de temperatura e de composição da fase vapor são obtidos a partir de cálculos de ponto de bolha para o EL^1V em todos os estágios;

3) em seguida, as vazões das fases líquidas e a vazão da fase vapor a cada estágio são determinadas pela resolução das equações de balanço das taxas de líquido nas fases I e II e equações de balanço de energia, sendo todas as equações associadas à equação de balanço global de massa;

4) em uma última etapa, verifica-se os resíduos das equações de balanço de massa por componente por estágio. Se o resíduo é aceitável tem-se a solução final, caso contrário utiliza-se o método de Newton-Raphson (61) sobre o sistema de equações de balanço de massa por componente por estágio, para estimar novos valores de composição global das fases líquidas retornando ao passo 1.

Na aplicação de seu algoritmo Block e Hegner (10) apresentaram três exemplos, que são bastante utilizados na literatura para comparações (28,67,72,80). Os exemplos consideram o modelo de não idealidade da fase líquida independente da temperatura, eliminando, assim, a necessidade da estimativa de um perfil inicial de temperatura, conforme descrito no item 1 acima. O exemplo envolvendo a coluna de destilação trifásica para o sistema propanol-butanol-água foi utilizado para validação do algoritmo do presente trabalho.

O algoritmo de Ross, desenvolvido em 1979 (67), também simula uma coluna de destilação trifásica através da técnica de resolução por etapas. O autor apresentou uma metodologia para gerar valores de estimativas iniciais:

1) o perfil de temperatura é obtido por interpolação linear dos valores estimados das temperaturas do condensador e do refeedor. Apesar desta técnica ter se mostrado eficiente, o autor sugeriu a realização de cálculos de ponto de bolha ou de orvalho para sistemas constituído por componentes com ponto de ebulição bastante diferentes evitando, assim, a obtenção de valores não realísticos de propriedades;

2) solucionam-se as equações de balanço de massa e de equilíbrio assumindo perfil de vazões molares constante, uma única fase líquida sob cada estágio e valores de constante de equilíbrio calculados na composição média da alimentação, pressão média e temperatura média entre os valores de topo e base. Os resultados são os valores de estimativas iniciais para as vazões e composições globais das fases líquidas e para a vazão e composição da fase vapor, em todos os estágios.

O algoritmo de Ross (67) possui dois circuitos de iteração. O circuito externo utiliza cálculos precisos de propriedades e constantes de equilíbrio e testa a convergência sobre os valores de temperatura e valores resultantes do cálculo do ELL. O circuito interno considera fixa a temperatura estimada, utiliza modelos simplificados similares ao de Boston e Sullivan (13) no cálculo das propriedades e constantes de equilíbrio, efetua sequencialmente os cálculos de ELL pelo método de Gautam e Seider (32) e de ponto de bolha e, em uma última etapa, testa a convergência pelas equações de ELL. Caso não encontre a convergência, a técnica numérica de Wegstein (67) é utilizada para gerar novos valores. Ainda, os autores utilizaram a definição de eficiência de Murphree (49) associada às equações de equilíbrio e observaram que este fator poderia determinar o aparecimento ou não da segunda fase líquida.

Ferraris e Morbidelli em 1981 (28), desenvolveram um algoritmo utilizando os três métodos de cálculo de colunas de destilação trifásica: resolução simultânea, resolução por etapas e método dos flashes sucessivos, com as seguintes características:

1) os autores partiram da consideração de que a região trifásica é previamente definida e tem-se bons valores de estimativas dos perfis iniciais de temperatura e dos perfis iniciais das vazões e composições em todas as fases;

2) inicia-se os cálculos pelo método de resolução simultânea de Newton-Raphson (61), avaliando a cada iteração os valores das funções residuais de todas as equações envolvidas no modelo da coluna, equações MESH;

3) a cada iteração do método de cálculo de resolução simultânea, a soma dos resíduos das equações MESH é quantificada e comparada com o valor obtido na iteração anterior. Caso seja verificado um aumento do valor da soma dos resíduos na iteração corrente, aciona-se o método de resolução por etapas, que procede até que se verifique o retorno à convergência, indicado pela diminuição no referido valor. Na sequência, aciona-se, novamente, o método de Newton-Raphson (61);

4) no final dos cálculos o método dos flashes sucessivos é acionado com o objetivo de verificar a solução encontrada. Caso um número diferente de fases ao previamente estabelecido seja encontrado, reinicia-se os cálculos retornando ao item 1.

Schuil e Bool em 1985 (72), desenvolveram uma técnica para implementar rapidamente o cálculo do equilíbrio trifásico em algoritmos existentes de cálculos de equilíbrios bifásicos de um estágio (flash) ou multiestágio (colunas de destilação). Para isto os autores utilizaram o conceito de coeficiente de distribuição equivalente (K) em função dos coeficientes de distribuição K' e K'' relativos ao $EL^I V$ e $EL^{II} V$, sendo as fases L^I e L^{II} previamente estabelecidas pela execução de um cálculo de ELL a partir da composição global líquida. Com seu algoritmo os autores reproduziram os exemplos de Block e Hegner (10) e de Ross e Seider (68) com resultados considerados satisfatórios.

Pucci et alii em 1986 (64), apresentaram um algoritmo de cálculo de coluna de destilação trifásica pelo método prato a prato. Os cálculos foram efetuados no sentido refeedor-condensador e condensador-refeedor, sendo o teste de convergência aplicado após o cálculo do condensador. O teste de convergência verificou somente o fechamento do balanço global de massa. No início dos cálculos assumiu-se valores iniciais de vazão, da composição dos componentes e das condições energéticas da fase líquida global ($L = L^I + L^{II}$), para cada estágio da coluna. Os autores não citaram o método de obtenção destes valores. Além disso, foi necessário especificar previamente a região trifásica, pois os cálculos trifásicos se restringem à mesma. Em seguida, a cada estágio foi realizado o

cálculo de flash isobárico-isoentálpico bifásico ou trifásico, de acordo com o tipo de fase pré-especificado, através da técnica de resolução das equações MESH pelo método de Newton-Raphson (61). Os autores alegaram que a solução trivial para o cálculo do ELL na região trifásica foi impedida pela utilização de valores de estimativas iniciais bem ajustados. As estimativas iniciais do ELL foram obtidas a partir da definição dos componentes principais nas fases L^I e L^{II} e da distribuição dos componentes nas fases, sendo esta, relacionada à razão entre valores de coeficiente de atividade a diluição infinita. O desempenho do algoritmo foi verificado pela comparação entre resultados experimentais e calculados para o sistema butanol-acetona-água. Os dados experimentais foram tirados pelos próprios autores com o auxílio de uma coluna de laboratório.

Kovach em 1986 (38), propôs um algoritmo para o cálculo de colunas de destilação heterogênea que utiliza o modelo de solução das equações de balanço de massa, energia e equilíbrio proposto por Naphtali-Sandholm (49), porém modificado para incluir a segunda fase líquida. A estabilidade foi verificada a cada estágio por comparação do valor da composição líquida global em relação a equação da curva binodal obtida por ajuste polinomial. Os autores alegaram que este método é preciso para sistemas ternários e pode ser “extrapolado” para sistemas com maior número de componentes. Quando detectada a instabilidade o método de homotopia-continuação foi utilizado para solucionar o subproblema do ELL. O método da homotopia-continuação foi também utilizado para equacionar o problema de pequenas variações de especificação. O modelo de estado estacionário apresentado pelo autor é bastante genérico incluindo, saídas laterais de todas as fases, trocas de correntes líquidas entre estágios não subsequentes, inclusão de corrente na fase vapor em corrente em fase líquida e vice-versa, possibilidades de especificações absolutas e por componente, inclusão da eficiência de Murphree (49) no ELV e possibilidade de reação química na fase líquida. Os autores não mencionaram os métodos de estimativas das variáveis a serem calculadas, isto é, os perfis iniciais de temperatura, vazões e composições de todas as fases. Com seu algoritmo o autor reproduziu com sucesso resultados experimentais de uma coluna de destilação de cinco componentes.

Com o objetivo de efetuar o cálculo de coluna de destilação trifásica em menor tempo computacional, Walraven e van Rompay em 1987 (80), apresentaram um algoritmo simplificado que desconsidera o balanço de energia, assume idealidade na fase vapor, pressão uniforme pela coluna e eficiência de 100% nos pratos. Os autores utilizaram o método de resolução por etapas, solucionando as equações de balanço material por componente por estágio para obter as composições das fases líquidas. Posteriormente, um cálculo de ponto de bolha fornece valores de temperatura e composições da fase vapor. As diferenças entre o resultado dos autores e o resultado do exemplo dois de Block e Hegner (10) foram consideradas aceitáveis pelos autores.

Kingsley e Lucia em 1988 (37) verificaram a relação entre soluções homogêneas (ELV) e heterogêneas (ELLV) para uma mesma especificação de coluna de destilação. Multiplicidade de soluções homogêneas foram encontradas por vários autores (39,43,62,63) envolvendo separação de misturas potencialmente heterogêneas, tais como as existentes nos processos de separação azeotrópica. Os autores observaram que:

1) existem múltiplas soluções homogêneas para uma mesma especificação de coluna, nos casos de destilação potencialmente trifásicas;

2) apesar de limitada, a experiência dos autores indica que para todas as soluções homogêneas existe uma única solução heterogênea. Além disso, os autores citaram que não foi encontrado multiplicidade de solução heterogênea;

3) não está clara a ligação entre as soluções homogêneas e heterogêneas, uma vez que existem soluções trifásicas fora da região de especificação bifásica.

As características do algoritmo de cálculo de coluna heterogênea utilizado por Kingsley e Lucia (37) são:

1) inicialização e solução do algoritmo de cálculo de destilação homogênea;

2) cálculo do ELL sobre cada estágio homogêneo. Caso não haja estágio com ELL a coluna de destilação é homogênea e o problema está terminado;

3) cálculo do flash trifásico, sendo especificadas a pressão e a vazão e composição da fase vapor, para os estágios onde há dúvidas sobre a existência do ELL;

4) solução da coluna de destilação heterogênea.

No algoritmo proposto os autores apontaram a não necessidade de especificação prévia da região trifásica, utilizaram o método “Quasi-Newton” (61) na solução de todos os subproblemas e relataram dificuldades na inicialização do cálculo homogêneo. No teste do algoritmo foram utilizados os exemplos de Block e Hegner (10) envolvendo o sistema propanol-butanol-água, o de Ross e Seider (68) para o sistema 2-propanol-ciclohexano-água e o exemplo de Ferraris e Morbidelli (28) sobre o sistema acetonitrila, acrilonitrila e água.

Cairns e Furzer (16,17,18) em 1990 apresentaram um extenso trabalho a respeito do problema de colunas de destilação potencialmente trifásicas. Na primeira parte compararam dados experimentais da operação em refluxo total de uma coluna de destilação contendo doze componentes com resultados de simulação. Na segunda parte apresentaram uma extensa revisão bibliográfica a respeito dos métodos de cálculo de colunas de destilação trifásica, enfatizando as dificuldades na realização de testes de estabilidade e no cálculo da separação líquido-líquido. Na terceira parte, relataram sobre a utilização de diferentes modelos termodinâmicos e seus efeitos sobre os resultados e, também, simularam o processo de desidratação de etanol com iso-octano considerando a coluna azeotrópica, o decantador e a coluna de recuperação de álcool. O procedimento de simulação da coluna trifásica dos autores incorpora o cálculo do ELL em um algoritmo de resolução simultânea da coluna bifásica, o qual é similar ao proposto por Naphtali-Sandholm (49), porém desconsidera as equações de energia. O cálculo das equações do ELL, a partir da composição global da fase líquida a cada estágio, é efetuado após a aplicação de um teste de estabilidade que se baseia no critério do plano-tangente. Os autores não mencionaram os métodos de obtenção dos valores da estimativa inicial das variáveis dependentes.

LIU et alii em 1993 (42) desenvolveram um algoritmo de cálculo de coluna de destilação trifásica pelo método prato a prato com as seguintes características:

1) obtenção de estimativas iniciais de temperatura T_i , taxa global de líquido L_i^T , taxa de Vapor V_i e composições das fases líquida global x_{ij}^T e fase vapor y_{ij} (estágio i e componente j). O perfil de temperatura é obtido por interpolação linear das temperaturas de topo e base. Os perfis de vazões de líquido e vapor são calculados a partir da condição

de vazão molar constante. Para a composição da fase líquida global vários perfis estimativas iniciais são utilizados, porém dois são de aplicação geral: perfil gerado a partir da interpolação linear das composições estimadas de topo e base e a utilização da composição global da alimentação como composição líquida inicial sobre todos os estágios;

2) realização de flash isoentálpico-isobárico trifásico no qual é necessário o conhecimento de uma função que represente a curva de solubilidade. Se o valor da composição líquida global estiver abaixo da curva binodal é realizado o cálculo do ELL seguido de um cálculo do ponto de bolha. O cálculo flash é realizado do estágio 1 até o estágio N-1. Para o refeedor utiliza-se um cálculo de flash homogêneo;

3) como critério de convergência do cálculo global da coluna avalia-se apenas o resíduo das equações de balanço global de massa. Caso não haja convergência utiliza-se o método θ (42) para corrigir valores da composição global da fase líquida e uma nova iteração é iniciada.

O desempenho do algoritmo foi avaliado por comparações com um algoritmo de cálculo de resolução pelo método de Newton (61) para o sistema etanol-benzeno-água. Efetuaram-se variações na especificação da vazão de produto de fundo e nos perfis estimativas iniciais da composição líquida global. Os autores encontraram que enquanto seu algoritmo convergiu em quinze situações avaliadas o algoritmo de Newton (61) obteve convergência em apenas quatro situações e com resultados concordantes com o algoritmo prato a prato.

Algumas características específicas dos algoritmos anteriormente citados são apresentadas nas Tabelas 4.1a, 4.1b e 4.1c. O símbolo (*) destaca pontos que podem diminuir a eficiência e a robustez do algoritmo, que são:

1) valores de estimativas iniciais: algoritmos que pressupõem o conhecimento prévio dos perfis iniciais das variáveis a serem calculadas limita a sua utilização à simulação de sistemas conhecidos. Um algoritmo de aplicação ampla deve gerar estes valores a partir apenas das especificações básicas da coluna;

2) região trifásica: na grande maioria das situações não se tem o conhecimento prévio do número de estágios trifásicos. Assim os algoritmos devem eficientemente definir a região trifásica como consequência dos cálculos;

3) o método de cálculo do ELLV: devido a grande sensibilidade dos contornos da região trifásica a pequenas variações de temperatura e composições, deve-se evitar a utilização de modelos simplificados e/ou aproximados nos cálculos das propriedades de entalpia e de equilíbrio, tal como realizado pelo algoritmo de Ross (67). Ainda, algoritmos que necessitam do conhecimento da curva binodal, tais como os de Kovach (38) e Liu et alii (42), têm sua aplicação limitada a sistemas ternários. A possível extrapolação citada por Kovach (38) torna aproximado o cálculo do equilíbrio, sendo válida a observação já descrita. Outro ponto observado é a limitação do algoritmo de Cairns e Furzer (16,17,18) ao fazer a consideração de vazões molares constantes, portanto, não realizando o balanço energético na coluna;

4) o critério de convergência: os algoritmos mais precisos devem verificar os resíduos de todas as equações MESH do modelo da coluna em todos os estágios. O fechamento do balanço global de massa por uma tolerância estabelecida não necessariamente garante que o somatório dos resíduos das equações do balanço de energia e de equilíbrio por componente por prato possuam valor numérico com a mesma ordem de grandeza.

Dessa forma, observa-se que, apesar dos vários algoritmos citados reproduzirem com sucesso exemplos específicos, todos apresentam limitações que impedem de considerá-los de ampla aplicação.

Tabela 4.1a: Características dos Algoritmos de Cálculo de Colunas Trifásicas de Literatura

Autor	Método de Cálculo da Coluna	Valores de estimativas Iniciais	Região Trifásica	Método de Cálculo do ELLV	Crítérios de Convergência
Block-Hegner (10)	Resolução por etapas	É necessário o perfil inicial da composição global da fase líquida em todos os estágios. Não é citado metodologia de obtenção (*)	A definição surge com os cálculos	Separação LL + método de ponto de bolha	Análise dos resíduos das equações de balanço de massa por componente por estágio (*)
Ross (67)	Resolução por etapas	Apresenta metodologia de estimativa inicial dos valores dos perfis de temperatura, da vazão e composição global da fase líquida e da vazão e composic. da fase vapor	A definição é consequência dos cálculos	Separação LL + cálculo de ponto de bolha. Utiliza modelos aproximados no circuito interno para o cálculo das entalpias e constantes de equilíbrio (*)	Análise dos valores de temperatura e composições das fases líquidas entre duas iterações consecutivas (*)
Ferraris e Morbidelli (28)	Resolução simultânea + resolução por etapas + Flashes Sucessivos	Parte da suposição de que o usuário possui bons valores de estimativas iniciais dos perfis de temperatura, vazões e composições de todas as fases em todos os estágios (*). Sugere que o método do ponto de bolha pode ser útil para gerar valores de estimativas iniciais.	Deve ser previamente especificada pelo usuário, contudo é redefinida na última etapa de cálculo pelo método dos flashes sucessivos (*)	Utilização do método de Newton para solucionar simultaneamente as equações MESH. Cálculo do ELL + ponto de bolha para o ELV.	Análise dos resíduos de todas as equações MESH

Tabela 4.1b: Características dos Algoritmos de Cálculo de Colunas Trifásicas de Literatura

Autor	Método de Cálculo da Coluna	Valores de estimativas Iniciais	Região Trifásica	Método de Cálculo do ELLV	CrITÉrios de Convergência
Pucci et alii (64)	Flashes Sucessivos	Assume-se conhecidos os valores globais da fase líquida (vazões, composições e condições entálpicas em todos os estágios)(*). P/ o cálculo do flash trifásico a estimativa inicial das var. dependentes é obtida por cálculos de flash bifásico+cálculo do ELL	Define previamente a provável região trifásica. Fora desta região não se admite a possibilidade de existência do equilíbrio trifásico. (*)	Cálculos de Flash isobárico-isoentálpico, bifásico ou trifásico	Análise do resíduo da equação do balanço global de Massa (*)
Kovach (38)	Resolução simultânea	Não faz referência (*)	É definida nos cálculos	O teste de estabilidade compara a composição global da fase líquida com o ajuste polinomial da curva binodal (*). Os autores citam que este método é exato p/ sistemas ternários e pode ser extrapolado p/ sistemas de maior número de componentes (*). Caso instável o método da homotopia é utilizado para o cálculo do ELL	Análise dos resíduos das equações MESH

Tabela 4.1c: Características dos Algoritmos de Cálculo de Colunas Trifásicas de Literatura

Autor	Método de Cálculo da Coluna	Valores de estimativas Iniciais	Região Trifásica	Método de Cálculo do ELLV	Crterios de Convergência
Kingsley e Lucia (37)	Resolução por etapas	Cálculo simultâneo de uma coluna bifásica. Os autores não citam o método de estimativa inicial do cálculo bifásico, porém alegam dificuldades nesta inicialização(*).	A definição é decorrente dos cálculos	Cálculo do ELL a partir da composição global da fase líquida, seguido da realização de um flash VP trifásico.	As características específicas de convergência de cada etapa não foi citada. Como critério de saída global compara-se o número de pratos trifásicos entre duas iterações sucessivas (*).
Cairns e Furzer (16,17, 18)	Resolução simultânea da coluna bifásica + cálculo do ELL.	Não mencionam (*).	É decorrente dos cálculos	Teste de estabilidade com a composição líquida global de cada estágio, seguindo-se o cálculo do ELL. O algoritmo considera a constância das vazões molares nas fases em equilíbrio (*)	Análise dos resíduos da equações MES(*).
Liu et alii (42)	Flashes Sucessivos	Apresenta metodologia baseada na linearidade dos perfis de temperatura e composição global da fase líquida. Os perfis iniciais de vazão são gerados a partir da consideração de vazões molares constante	É decorrente dos cálculos	Realização de flash isotérmico-isobárico. O ELV é obtido por um cálculo de ponto de bolha. O cálculo do ELL é acionado se a composição líquida global estiver abaixo da curva binodal do sistema (*)	Avaliação do balanço de massa global da coluna (*).

4.3 - Algoritmo de Simulação de Coluna de Destilação Trifásica

4.3.1 - Descrição do Algoritmo

O algoritmo proposto é aplicável ao cálculo de uma coluna de destilação trifásica contendo N estágios de separação onde se admite a possibilidade de coexistência de duas fases líquidas em equilíbrio com uma fase vapor. Em todos os estágios podem ocorrer uma alimentação, retiradas laterais de todas as correntes de saída e, também, a adição ou retirada de calor. Na coluna de destilação distinguem-se os estágios de separação por serem do tipo refeedor (estágio de base ou estágio N), condensador (estágio de topo ou estágio 1) e estágios internos (estágios 2 a $N-1$). Genericamente todos os estágios são igualmente esquematizados conforme apresentado na Figura 4.1

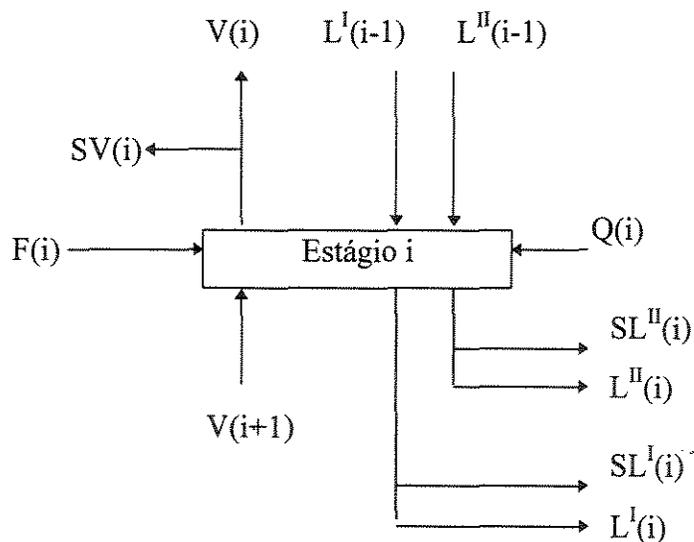


Figura 4.1.: Correntes de Massa e Energia em um Estágio de separação LLV

Uma coluna de destilação é calculada pela resolução do sistema de equações constituído pelos balanços de massa, equilíbrio, somatório das frações molares e calor, ou seja o sistema de equações MESH. As equações são expressas por:

1) Balanço de massa do componente (j) no estágio (i) ,para $i=1,\dots,N$ e $j=1,\dots,C$.

(NC equações)

$$M(i, j) = (V(i) + SV(i))y(i, j) + (L^I(i) + SL^I(i))x^I(i, j) + (L^{II}(i) + SL^{II}(i))x^{II}(i, j) - V(i+1)y(i+1, j) - L^I(i-1)x^I(i-1, j) - L^{II}(i-1)x^{II}(i-1, j) - F(i)z(i, j) = 0 \quad (4.1)$$

2) Balanço de energia no estágio (i) , para $i=1,\dots,N$. (N equações)

$$E(i) = (V(i) + SV(i))Hv(i) + (L^I(i) + SL^I(i))HI^I(i) + (L^{II}(i) + SL^{II}(i))HI^{II}(i) - V(i+1)Hv(i+1) - L^I(i-1)HI^I(i-1) - L^{II}(i-1)HI^{II}(i-1) - F(i)H^F(i, j) - Q(i) = 0 \quad (4.2)$$

3) Equações de Equilíbrio associada ao conceito de eficiência de estágio de Murphree, conforme sugerido por Naphtali-Sandholm (49), para $i=1,\dots,N$ e $j=1,\dots,C$. (2NC equações)

$$\eta^I(i) = \frac{y(i, j) - y(i+1, j)}{K^I(i, j)x^I(i, j) - y(i+1, j)} \quad (4.3a)$$

$$\eta^{II}(i) = \frac{y(i, j) - y(i+1, j)}{K^{II}(i, j)x^{II}(i, j) - y(i+1, j)} \quad (4.3b)$$

$$K^I(i, j) = \frac{y(i, j)}{x^I(i, j)} \quad (4.4a)$$

$$K^{II}(i, j) = \frac{y(i, j)}{x^{II}(i, j)} \quad (4.4b)$$

$$Q^I(i, j) = \eta^I(i)K^I(i, j)V(i)x^I(i, j) - V(i)y(i, j) + (1 - \eta^I(i))V(i)y(i+1, j) = 0 \quad (4.5a)$$

$$Q^{II}(i, j) = \eta^{II}(i)K^{II}(i, j)V(i)x^{II}(i, j) - V(i)y(i, j) + (1 - \eta^{II}(i))V(i)y(i+1, j) = 0 \quad (4.5b)$$

4) Somatório das frações molares dos componentes nas fases a cada estágio, para $i=1, \dots, N$. (3N equações)

$$\sum_{j=1}^C x^I(i, j) = 1 \quad (4.6a)$$

$$\sum_{j=1}^C x^{II}(i, j) = 1 \quad (4.6b)$$

$$\sum_{j=1}^C y(i, j) = 1 \quad (4.6c)$$

Nas simulações efetuadas neste trabalho a eficiência foi sempre considerada igual a 100%.

As equações acima constituem um total de $4N + 3NC$ equações. As variáveis envolvidas são constituídas por N variáveis globais do tipo: $V, L^I, L^{II}, SL^I, SL^{II}, SV, F, Q, T, P$ e NC variáveis por componente do tipo $z(i, j), x^I(i, j), x^{II}(i, j), y(i, j)$, totalizando $10N + 4NC$ variáveis. Portanto $6N+NC$ variáveis devem ser especificadas para que o cálculo possa ser realizado.

As especificações variam de acordo com o tipo de coluna estudada e, neste trabalho, foram classificadas em:

1) Especificações Básicas: independente do tipo de coluna em estudo, essas especificações constituem as variáveis conhecidas. São elas as condições da alimentação (identificação do prato de alimentação, vazão(F), composição ($z_{i,j}$) e condições energéticas (H^F)), as taxas de retiradas laterais (SL^I, SL^{II}, SV) e a pressão (P). Ainda, para os estágios internos da coluna, admite-se conhecer as adições e retiradas de calor (Q). Assim o total de variáveis especificadas é igual a $6N-2 + NC$;

2) Especificações Variáveis: são as duas especificações que devem ser dadas ao condensador ou ao refeedor, dependendo do tipo de coluna em estudo, de forma a integralizar o total de variáveis a serem especificadas. No algoritmo desenvolvido distinguem-se três tipos:

- a) Coluna tipo 1: coluna com condensador e refeedor especificando-se a vazão de produto de topo e a razão de refluxo;
- b) Coluna tipo 2: coluna com condensador e refeedor, sendo especificadas as cargas térmicas do condensador e do refeedor;
- c) Coluna tipo 3: coluna contendo apenas o refeedor, sendo especificada a vazão de produto de topo ou de base.

Em todos os tipos de colunas estudado as variáveis de temperatura (T), vazões (L^I , L^{II} , e V) e composições das fases ($x^I(i,j)$, $x^{II}(i,j)$ e $y(i,j)$) foram consideradas variáveis a serem calculadas. Devido ao cálculo ser iterativo, foi necessário desenvolver uma metodologia para gerar valores de estimativas iniciais destas variáveis.

Conforme descrito anteriormente, o cálculo da coluna de destilação trifásica é realizado em duas etapas. Na primeira etapa utiliza-se o algoritmo de cálculo de flash trifásico desenvolvido no presente trabalho (Capítulo 2), para a realização de cálculos sequenciais de flashes gerando os valores das variáveis calculadas a serem utilizados na segunda etapa. A segunda etapa soluciona simultaneamente o sistema de equações MESH, gerando valores que praticamente tornam nulo os resíduos das equações de balanço de massa, energia e equilíbrio em todos os estágios da coluna.

Com as características descritas desenvolveu-se um programa computacional escrito em linguagem FORTRAN que pode ser executado em microcomputadores com sistema operacional DOS ou em estações de trabalho com sistema UNIX. A entrada de dados e a saída de resultados são realizados via arquivo. A seguir, características específicas das duas etapas de cálculo são detalhadas.

4.3.2 - Método dos Flashes Sucessivos

Por este método, realizam-se cálculos de flashes sucessivos, iniciando do condensador e caminhando em direção ao refeedor. Após o cálculo do refeedor é efetuado um teste de convergência que analisa o somatório dos resíduos do sistema de equações MESH em todos os estágios da coluna. Caso os resíduos estejam dentro da precisão requerida, prossegue-se o cálculo pelo método de resolução simultânea, caso contrário efetua-se o cálculo no sentido refeedor-condensador fechando-se o círculo de cálculo.

O cálculo flash, a cada estágio, é efetuado utilizando-se o algoritmo descrito no Capítulo 2. Comparando as Figuras 2.1 e 4.1, observa-se que, no caso da coluna, a alimentação do flash é constituída pelas seguintes correntes: alimentação do estágio $F(i)$, vapor do estágio inferior, $V(i+1)$, líquido I do estágio superior, $L^I(i-1)$, e líquido II do estágio superior, $L^{II}(i-1)$. As composições de cada componente e as condições entálpicas da alimentação são obtidas ponderando as contribuições de $F(i)$, $V(i+1)$, $L^I(i-1)$, $L^{II}(i-1)$, com os respectivos valores de composição dos componentes e de entalpia. Os produtos resultantes do cálculo flash constituem as correntes de líquidos, $L^I(i)$ e $L^{II}(i)$, e vapor, $V(i)$, e as respectivas retiradas laterais, $SL^I(i)$, $SL^{II}(i)$, $SV(i)$. Ainda, a cada estágio pode-se adicionar ou retirar calor, $Q(i)$.

O Fluxograma simplificado do algoritmo de cálculo pelo método de flashes sucessivos é apresentado na Figura 4.2. As principais características são:

- 1) Perfil de Pressão: o perfil de pressão é fixado, sendo obtido por interpolação linear de valores fornecidos. Deve-se fornecer no mínimo os valores de pressão de topo e de base da coluna;

- 2) Perfil de Temperatura: o perfil de temperatura é obtido por interpolação linear de valores fornecidos. Deve-se fornecer no mínimo os valores de temperatura de topo e de base da coluna. Em todos os tipos de coluna, a variável temperatura é uma variável dependente, portanto o perfil gerado constitui uma estimativa inicial;

3) Perfil estimativa inicial de composições globais: para se efetuar o cálculo pelo método dos flashes sucessivos é necessário conhecer a composição da alimentação por componente a cada estágio, z_{ij} . Para gerar este perfil, primeiramente calculam-se valores estimativas das composições de destilado e de produto de fundo através da realização de balanços de massa por componente e global aplicado à coluna inteira. Em seguida, obtemos z_{ij} para cada estágio por interpolação linear das composições estimadas de destilado e de produto de fundo para cada componente;

4) Perfil estimativa inicial das vazões das fases: as vazões da fase vapor e das fases líquidas I e II são obtidas assumindo a condição de vazão molar constante ao longo da coluna e realizando balanços globais de massa a cada estágio, a partir das especificações variáveis da coluna e dos valores das vazões das alimentações e retiradas laterais. Caso não haja definição da fase líquida II nas correntes que entram e saem, assume-se, inicialmente, que a coluna é homogênea ($L^{\text{II}}(i) = 0.0$, para $i=1, \dots, N$).

5) Perfil estimativa inicial de composições das fases vapor, líquida I e líquida II ao longo da coluna: é obtido por meio de cálculos de flash tipo VI (flash TP), para todos os estágios da coluna. Durante os cálculos, pode-se obter como solução estágios sem fase vapor presente ou sem fase líquida, causados por estimativas iniciais grosseiras de variáveis. Este comportamento é evitado por alterações graduais nos valores de temperatura até que se tenha como solução o ELV ou o ELLV;

6) Cálculo das entalpias nas alimentações: quando não fornecidas o cálculo é efetuado a partir das condições de temperatura, pressão e composição;

7) Refinamento do perfil estimativa inicial de temperatura, vazões e composições das fases líquidas nos estágios: devido a grande sensibilidade de alguns sistemas à variável temperatura, especialmente os sistemas que formam azeótropos, é realizado uma nova sequência de cálculos flash com especificação da pressão e vazão da fase vapor, flash tipo V (flash VP). Ressalta-se aqui, que este tipo de flash já considera as equações de energia;

8) Cálculo de estimativas iniciais das cargas térmicas do condensador e do refeedor: para colunas do tipo 1, calcula-se um valor inicial da carga térmica do condensador considerando-se os balanços de massa e de energia no mesmo. Para colunas do tipo 3, calcula-se um valor inicial da carga térmica do refeedor a partir das equações de balanço de massa e de energia global da coluna;

9) O condensador é quantificado por meio de cálculo flash tipo I (flash QP). Para o tipo de coluna 1 a alimentação do flash é especificada pelos valores de vazão de produto de topo e da razão de refluxo. O cálculo flash fornece os valores de temperatura, fatores de separação das fases líquidas e vapor e as vazões dos produtos e composições nas respectivas fases;

10) Cálculo sequencial dos estágios internos da coluna (estágio 2 até o estágio N-1) através de cálculos flash tipo I, fornecendo os valores de temperatura, dos fatores de separação das fases líquidas e vapor e das vazões e composições nas respectivas fases;

11) Cálculo do refeedor: primeiramente, por um um balanço global de massa na coluna obtém-se a vazão de produto de base. Em seguida obtém-se a quantidade de vapor gerada no refeedor pela diferença entre o valor do somatório das correntes que chegam ao estágio N e o valor da vazão de produto de base. Dessa forma, o cálculo do refeedor é realizado efetuando-se o cálculo de flash tipo V, fornecendo valores de temperatura, carga térmica, fator de separação da fase líquida e composições nas respectivas fases. Posteriormente, para o tipo de coluna 1 é realizado um balanço global de energia obtendo-se o novo valor da carga térmica do condensador. Para o tipo de coluna 2, o valor da carga do refeedor tende a se ajustar no circuito de convergência;

12) Realização de um teste de convergência através da análise dos resíduos das equações MESH. O critério de saída da primeira etapa estabelece que o somatório dos resíduos de todas as equações seja menor que o número de estágios N ou que o número de iterações seja menor que vinte. Atingida a convergência, parte-se para a segunda etapa de

cálculo, caso contrário prossegue-se com o item 13. Para os sistemas estudados o critério adotado foi eficiente em gerar valores de perfis das variáveis calculadas suficientemente bons para a segunda etapa de cálculo;

13) Cálculo da parte interna da coluna através da realização de cálculos sucessivos de flash tipo I, na sequência do estágio N-1 ao estágio 2, obtendo-se novos valores de temperatura, fatores de separação das fases, vazões e composições de todas as fases. Retorno ao item 9.

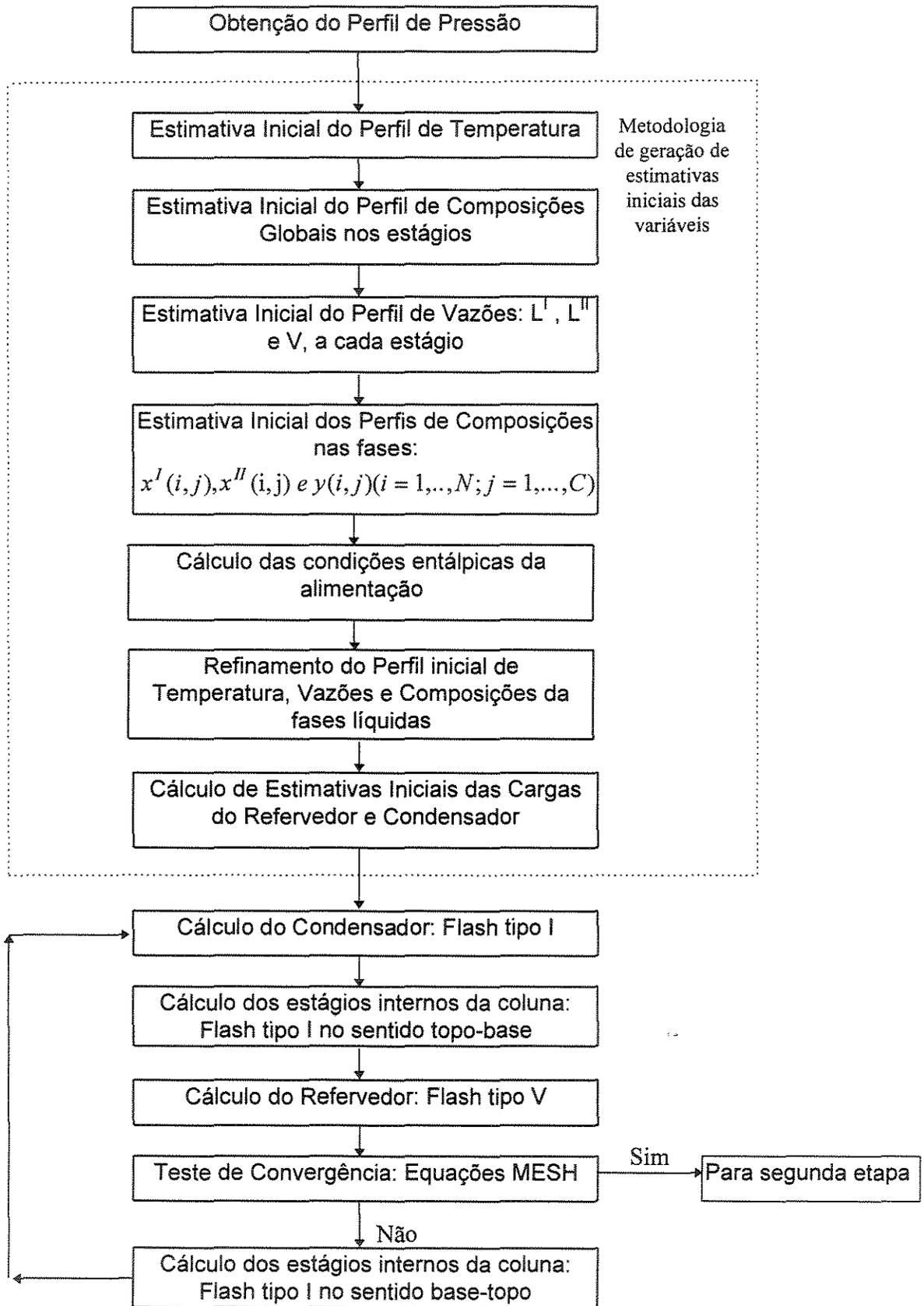


Figura 4.2: Fluxograma Simplificado do Método dos Flashes Sucessivos

4.3.3 - Método de Resolução Simultânea

Nesta etapa de cálculo o sistema de equações MESH associado às equações de restrição, relativas às especificações sobre o condensador e o refeedor e que diferenciam os diferentes tipos de coluna, é solucionado utilizando a rotina do método de Newton globalmente convergente para a resolução de sistemas de equações não lineares extraída do Numerical Recipes (61).

As equações MESH foram definidas conforme proposto por Naphtali e Sandholm (49), que utilizaram como variáveis do método de resolução simultânea as vazões individuais dos componentes nas fases, ao invés das vazões globais associadas às frações molares. Assim, o vetor de variáveis (\mathbf{X}_i) e o vetor de funções residuais (\mathbf{F}_i) para o estágio i são dados por:

$$X_i = \begin{bmatrix} V(i,1) \\ V(i,2) \\ \dots \\ V(i,C) \\ T(i) \\ L'(i,1) \\ L'(i,2) \\ \dots \\ L'(i,C) \\ L''(i,1) \\ L''(i,2) \\ \dots \\ L''(i,C) \end{bmatrix} \quad \text{ou} \quad X_i = \begin{bmatrix} x(i,1) \\ x(i,2) \\ \dots \\ x(i,k) \end{bmatrix} \quad (4.7) \quad \text{e} \quad F_i = \begin{bmatrix} E(i) \\ M(i,1) \\ M(i,2) \\ \dots \\ M(i,C) \\ Q'(i,1) \\ Q'(i,2) \\ \dots \\ Q'(i,C) \\ Q''(i,1) \\ Q''(i,2) \\ \dots \\ Q''(i,C) \end{bmatrix} \quad \text{ou} \quad F_i = \begin{bmatrix} F(i,1) \\ F(i,2) \\ \dots \\ F(i,k) \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

onde $V(i,1)$ corresponde à vazão do componente 1 no estágio i presente na fase vapor, aplicando-se a mesma definição para os demais termos do vetor \mathbf{X}_i . O termo k , referente à quantidade de variáveis nos vetores \mathbf{X}_i e \mathbf{F}_i é dado por $k = 2C+1$ para os estágios bifásicos e $k = 3C+1$ para os estágios trifásicos.

Para utilizar a rotina de cálculo do método de Newton extraída da referência do Numerical Recipes (61) as únicas informações necessárias são o número de equações a serem resolvidas simultaneamente, o vetor contendo os valores das variáveis \mathbf{X} a cada estágio e a construção de uma subrotina que avalia os valores das funções, \mathbf{F} a cada iteração. O número de equações a serem resolvidas simultaneamente é dado pelo somatório dos termos: (número de estágios bifásicos)*(2C+1) + (número de estágios trifásicos)*(3C+1). O método de Newton avalia as derivadas das funções, \mathbf{F} , em relação às variáveis dependentes contidas no vetor \mathbf{X} , que foram, neste trabalho, calculadas numericamente da forma descrita na referência citada. Não houveram problemas na utilização da referida rotina, porém dois cuidados foram tomados:

1) a escolha das unidades de trabalho da propriedade entalpia foi feita de forma que os termos individuais contidos nas equações de cálculo das quantidades $E(i)$, $M(i,1), \dots, M(i, \dots, C)$, $Q^I(i,1), \dots, Q^I(i,C)$, $Q^{II}(i,1), \dots, Q^{II}(i,C)$, resultassem em valores numéricos de dimensões iguais ou próximas. Este cuidado normaliza as correções a serem realizadas em cada variável calculada;

2) os valores das vazões nas fases líquidas e vapor devem ser sempre positivos. Assim, se os cálculos resultam em um valor negativo, o mesmo é corrigido para 1.0×10^{-20} . Ainda, os valores calculados de temperatura nos estágios foram mantidos em regiões fisicamente significante entre um valor máximo e mínimo, evitando problemas de extrapolação nos cálculos das propriedades termodinâmicas.

O critério de convergência desta segunda etapa se baseia na análise dos resíduos de todas as equações contidas no vetor \mathbf{F}_i . Neste trabalho foi adotado como critério a condição deste resíduo ser menor que 10^{-8} .

A primeira etapa de cálculo é fundamental na definição da região trifásica e na geração de bons valores iniciais para a segunda etapa. Contudo, conforme já citado, na maioria dos casos, os contornos da região trifásica são altamente sensíveis à pequenas variações nos valores de temperatura e de composição global das fases. Assim, após a resolução do sistema de equações MESH de acordo com o critério de convergência estabelecido, realiza-se uma verificação do número de fases presentes em todos os estágios

da coluna utilizando a metodologia de Nelson (51), adaptada por Andrade (5). Quando constatado uma diferença no número de fases em um determinado estágio em relação à definição prévia, novos valores das variáveis nas fases, presentes nestes estágios, são gerados. Em seguida efetua-se as correções nos vetores X_i , F_i e no número de equações, prosseguindo-se com novas iterações no método de resolução simultânea. Durante o desenvolvimento e testes com o algoritmo foi verificado que a diferença no número de estágios trifásicos se limitava ao erro de um ou dois estágios. O procedimento descrito se mostrou bastante eficaz e foi observado que quando a região trifásica é redefinida apenas duas ou três iterações a mais no método de Newton (61) são necessárias.

Para diferenciar os vários tipos de coluna são necessárias novas definições de $F(1,1)$ e $F(N,1)$ para os estágios 1 (condensador) e N (refervedor), respectivamente:

1) Colunas tipo 1: a carga do condensador é calculada pela equação $E(1)=0$, equação (4.2), e a nova função residual é definida por: $F(1,1) = \text{dabs}(SV(1)-V(1))+\text{dabs}(L^I(1)+L^{II}(1)-RR*D)+\text{dabs}(V(2)-D*(RR+1))$, onde $D=SL^I(1) + SL^{II}(1) + SV(1)$. RR é a razão de refluxo quantificada pela razão entre a taxa de líquido retornando aos estágios internos da coluna pela taxa de produto de topo;

A carga do refervedor é calculada por um balanço global de energia na coluna e não há modificações na função residual $F(N,1)$;

2) Colunas tipo 2: as cargas do condensador e do refervedor são fornecidas pelo usuário e as funções residuais $F(1,1)$ e $F(N,1)$ são descritas pela equação residual de energia, portanto conforme apresentado na equação (4.7);

3) Colunas tipo 3: há apenas o refervedor, cuja carga é calculada pela equação $E(N) = 0.0$, equação (4.2), e a nova função residual $F(N,1)$ é dada pela soma da equação de balanço global de massa com a equação de balanço de massa no refervedor, fixando-se a taxa de produto de base.

4.4 - Resultados e Discussão

4.4.1 - Validação do Algoritmo proposto

Na análise de desempenho e validação do algoritmo desenvolvido utilizou-se o exemplo número dois de Block e Hegner (10), que trata de um processo de separação bastante comum de uma mistura constituída por componentes parcialmente miscíveis com pontos de ebulição próximos. No exemplo a mistura constituída por propanol(1)-butanol(2)-água(3) é separada obtendo-se uma fase rica em propanol no topo e uma fase rica em butanol na base. As especificações da coluna são:

1) a coluna contém doze estágios incluídos o condensador (primeiro estágio) e o refeedor (décimo segundo estágio);

2) a coluna foi simulada assumindo-se a pressão constante de uma atmosfera;

3) a alimentação ocorre somente no quinto estágio à uma vazão de 50 moles/tempo. As condições consideradas foram a de líquido saturado na temperatura de 90.2°C. As frações molares dos componentes propanol-butanol-água são iguais a 0.22, 0.13 e 0.65, respectivamente;

4) As especificações variáveis foram a vazão de produto de topo, igual a 29.0 moles/tempo, e a razão de refluxo, igual a 3.0. Portanto, de acordo com a classificação do presente trabalho a coluna de Block e Hegner (10) é uma coluna do tipo 1.

No trabalho original os cinco estágios de base foram encontrados ser trifásicos.

Relativo aos dados de propriedades os autores forneceram somente os parâmetros de interação do modelo NRTL e disseram ser a pressão de vapor calculada por Antoine (73). Neste trabalho as propriedades necessárias foram calculadas com as seguintes informações:

1) a fase vapor foi considerada ideal e a não idealidade da fase líquida foi considerada usando o modelo NRTL para calcular o coeficiente de atividade com os parâmetros fornecidos por Block e Hegner (10);

2) Os valores de pressão de vapor, necessários para a resolução das equações de equilíbrio, e as entalpias, necessárias para a realização do balanço energético, foram calculados conforme descrito no Capítulo 2, ítem 2.3, deste trabalho;

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os resultados dos perfis de temperatura e vazões das fases líquida I, líquida II e vapor obtidos por este trabalho, por Block e Hegner (10), por Ferraris e Morbidelli (28) e por Ross (67). As cargas térmicas do refeedor e do condensador encontrada por cada autor aparecem na Tabela 4.4. O perfil de composições expresso em fração molar obtido pelos diferentes trabalhos é mostrado na Tabela 4.5.

Este trabalho e os trabalhos de Block-Hegner (10) e Ross (67) especificaram a coluna conforme especificação da coluna tipo 1, já Ferraris e Morbidelli (28) especificaram a pureza do propanol no destilado, a razão de refluxo e o condensador no ponto de bolha. Com relação aos dados necessários aos cálculos das propriedades, os diferentes trabalhos concordaram apenas na utilização dos parâmetros do modelo NRTL fornecidos por Block e Hegner (10).

Tabela 4.2: Perfil de Temperatura e Vazão Molar da Fase Vapor

Estágio	Temperatura (K)				Vazão da Fase Vapor (V)			
	E. Trab.	Block	Ferraris	Ross	E. Trab.	Block	Ferraris	Ross
1	361.39	361.55	361.80	361.23	0.00	0.00	0.00	0.00
2	362.29	362.05	362.20	361.78	116.00	116.00	115.60	116.00
3	362.86	362.65	362.80	362.40	115.98	116.10	116.10	115.30
4	363.40	363.25	363.30	362.97	115.87	116.22	116.70	114.70
5	363.80	363.65	363.80	363.39	115.79	116.31	117.20	114.30
6	364.18	364.05	364.10	363.02	115.77	116.43	118.10	119.30
7	364.55	364.45	364.50	364.23	115.71	116.56	118.70	118.90
8	364.89	364.85	364.80	364.59	115.64	116.66	119.20	118.40
9	365.18	365.15	365.20	364.90	115.56	116.73	119.70	118.00
10	365.43	365.35	365.40	365.15	115.50	116.79	120.20	117.60
11	365.64	365.55	365.90	365.35	115.42	116.84	120.60	117.30
12	365.81	365.75	365.80	365.51	115.35	116.88	121.00	117.10

Tabela 4.3: Perfil de Vazão Molar das Fases líquidas I e II

Estágio	Vazão da fase Líquida I (L ^h)				Vazão da Fase Líquida II (L ^h)			
	E.Trab.	Block	Ferraris	Ross	E.Trab.	Block	Ferraris	Ross
1	87.00	87.00	87.00	87.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	86.98	87.10	87.56	86.31	0.00	0.00	0.00	0.00
3	86.87	87.22	88.15	85.70	0.00	0.00	0.00	0.00
4	86.79	87.31	88.64	85.26	0.00	0.00	0.00	0.00
5	136.77	137.43	139.50	140.3	0.00	0.00	0.00	0.00
6	136.71	137.56	140.10	139.8	0.00	0.00	0.00	0.00
7	136.64	137.66	140.60	127.8	0.00	0.00	0.00	12.20
8	129.63	128.49	135.00	117.1	6.93	9.25	6.187	21.88
9	119.59	118.88	124.60	100.9	16.90	18.91	17.02	27.75
10	111.99	111.69	116.80	106.2	24.43	26.15	25.21	32.11
11	106.13	106.19	110.90	100.9	30.22	31.68	31.52	37.2
12	19.70	19.11	20.01	17.97	1.30	1.89	1.414	3.03

Tabela 4.4: Cargas Térmicas do Refervedor e do Condensador

Trabalho	Carga Referv. (W)	Carga Cond. (W)
Este Trabalho	1349	1349
Block-Hegner	1392	1393
Ferraris-Morbidelli	1448	1443
Ross	1330	1256

Tabela 4.5a: Perfil de Composições nos Estágios para propanol(1)-butanol(2)-água(3)

Estágio (i)	Trabalho	$Y(i,1)$	$Y(i,2)$	$X^I(i,1)$	$X^I(i,2)$	$X^{II}(i,1)$	$X^{II}(i,2)$
1	E.Trab.	0.376320	0.015350	0.345850	0.029920	0.00	0.00
	Block	0.383460	0.014694	0.349552	0.030840	0.00	0.00
	Ferraris	0.380700	0.013300	0.350000	0.027900	0.00	0.00
	Ross	0.351350	0.031610	0.351920	0.031840	0.00	0.00
2	E.Trab.	0.345850	0.029920	0.293670	0.055830	0.00	0.00
	Block	0.349552	0.030840	0.295123	0.057763	0.00	0.00
	Ferraris	0.350000	0.027900	0.299700	0.052800	0.00	0.00
	Ross	0.351920	0.031840	0.296040	0.059500	0.00	0.00
3	E.Trab.	0.306720	0.049350	0.242970	0.081910	0.00	0.00
	Block	0.308718	0.051038	0.242514	0.084724	0.00	0.00
	Ferraris	0.312100	0.046600	0.249300	0.078600	0.00	0.00
	Ross	0.31009	0.052540	0.242340	0.086810	0.00	0.00
4	E.Trab.	0.268720	0.068900	0.203420	0.104170	0.00	0.00
	Block	0.269224	0.071278	0.201717	0.107482	0.00	0.00
	Ferraris	0.274000	0.066200	0.208600	0.101400	0.00	0.00
	Ross	0.270040	0.072910	0.201090	0.109270	0.00	0.00
5	E.Trab.	0.239100	0.085580	0.183550	0.127320	0.00	0.00
	Block	0.238578	0.088372	0.180495	0.130386	0.00	0.00
	Ferraris	0.243100	0.083400	0.187100	0.125100	0.00	0.00
	Ross	0.239360	0.089620	0.179800	0.131320	0.00	0.00
6	E.Trab.	0.208470	0.101770	0.156390	0.142040	0.00	0.00
	Block	0.205639	0.105757	0.151890	0.145868	0.00	0.00
	Ferraris	0.212600	0.099500	0.159700	0.139900	0.00	0.00
	Ross	0.204770	0.107710	0.150970	0.148310	0.00	0.00

Tabela 4.5b: Perfil de Composições nos Estágios para propanol(1)-butanol(2)-água(3)

Estágio	Trabalho						
(i)		$Y(i,1)$	$Y(i,2)$	$X^I(i,1)$	$X^I(i,2)$	$X^{II}(i,1)$	$X^{II}(i,2)$
7	E.Trab.	0.176390	0.119140	0.130650	0.157090	0.00	0.00
	Block	0.171852	0.124055	0.125485	0.161569	0.00	0.00
	Ferraris	0.180200	0.117000	0.133400	0.155000	0.00	0.00
	Ross	0.170940	0.127610	0.131790	0.170370	0.035280	0.025950
8	E.Trab.	0.145980	0.136910	0.111320	0.179630	0.029670	0.025490
	Block	0.140677	0.142601	0.106984	0.187443	0.027422	0.025094
	Ferraris	0.149000	0.135100	0.113000	0.176600	0.030600	0.025700
	Ross	0.133530	0.147260	0.111990	0.209420	0.026340	0.024990
9	E.Trab.	0.118260	0.154290	0.095130	0.208190	0.022120	0.024130
	Block	0.112534	0.160279	0.090254	0.216519	0.020223	0.023784
	Ferraris	0.120600	0.152800	0.096600	0.205700	0.022700	0.024200
	Ross	0.109330	0.16530	0.091800	0.236680	0.019190	0.023650
10	E.Trab.	0.093340	0.170330	0.078880	0.235590	0.016320	0.023060
	Block	0.087754	0.176248	0.073864	0.243862	0.014782	0.022770
	Ferraris	0.095000	0.169300	0.080000	0.233700	0.016700	0.023100
	Ross	0.084340	0.181350	0.073430	0.261030	0.013930	0.022640
11	E.Trab.	0.071580	0.184670	0.063270	0.261110	0.011850	0.022220
	Block	0.066531	0.190233	0.058475	0.268828	0.010650	0.021992
	Ferraris	0.072700	0.183900	0.064100	0.259700	0.012100	0.022300
	Ross	0.063540	0.195770	0.057570	0.237760	0.010030	0.022150
12	E.Trab.	0.052910	0.197230	0.048690	0.284430	0.008390	0.021570
	Block	0.048634	0.202257	0.044416	0.291195	0.007478	0.021393
	Ferraris	0.053700	0.196700	0.049300	0.283500	0.008500	0.021600
	Ross	0.046030	0.207390	0.042900	0.306710	0.06960	0.021390

Efetuada uma análise nos resultados apresentados acima, verifica-se que:

1) não há diferenças significativas entre os perfis de temperatura nos diferentes trabalhos. O trabalho de Ross (67) é o mais discrepante dos demais;

2) O perfil de vazão da fase líquida I deste trabalho apresenta os menores desvios quando comparado com o trabalho de Block-Hegner (10);

3) Ross (67) encontrou uma região trifásica maior que os demais trabalhos e apresenta maior discrepância em relação aos resultados de Block-Hegner (10);

4) a maior diferença em termos de comportamento entre os trabalhos foi encontrada na análise do perfil de vazão da fase vapor. Conforme já mencionado, nenhum dos autores citou a referência utilizada para o cálculo da propriedade pressão de vapor, ainda, é de conhecimento que a mesma é fator preponderante no cálculo da quantidade da fase vapor. Dessa forma, é provável que a utilização de diferentes fontes de dados de pressão de vapor sejam a causa das discordâncias nos perfis de vazão da fase vapor nos trabalhos comparados. Block-Hegner (10) encontraram um perfil não muito variável, mas com vazões crescentes no sentido condensador-refervedor, este trabalho encontrou um perfil decrescente não muito variável, Ferraris-Morbidelli (28) encontraram um perfil crescente bastante variável e Ross (67) encontrou um perfil decrescente bastante variável;

5) com relação aos perfis de composições não foram encontradas diferenças significativas ou conclusivas entre os diferentes trabalhos.

Devido a dificuldade de análise comparativa entre os resultados dos trabalhos citados, realizamos uma comparação entre os resíduos das equações MESH, utilizando os resultados de perfis de temperatura, vazões e composições de cada trabalho. Os valores das propriedades de pressão de vapor, equilíbrio e entalpia foram calculados conforme este trabalho e em todos os casos considerou-se a alimentação no quinto estágio como um líquido saturado a 90.2°C. Ainda, para evitar erro de comparação devido a aproximação numérica o número de casas decimais de todas as variáveis foi padronizado utilizando para as variáveis temperatura e vazão duas casas decimais e para a variável composição cinco casas decimais. A variável pressão, igual a uma atmosfera, é a mesma para todos os conjuntos de dados. Os resultados são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Comparação dos Resíduos das Equações MESH

Trabalho	Balanço de Massa(Mol)		Balanço de Energia(Joule)		Eq. Equilíbrio
	Global	Σ resíduos/prato	Global	Σ resíduos/prato	Σ resíduos/pr.
E. Trab.	0.0003	0.0350	1.8489	384.60	0.18305
Block	1.18E-05	0.6700	3950.6	320784.4	11.843
Ferraris	0.001	0.4540	15429.47	742581.	2.1300
Ross	0.002	21.440	267893.7	1564301.	37.560

Como critério de convergência, este trabalho estabeleceu que os resíduos de cada equação do sistema de equações MESH fossem menores que 10^{-8} . Os valores superiores apresentados na Tabela 4.6 são resultantes das aproximações numéricas citadas, que afetam em maior grau o balanço de energia.

O critério de convergência do algoritmo de Block e Hegner (10) baseia-se somente na análise dos resíduos das equações de balanço de massa em todos os estágios. Como consequência, verificou-se um desvio maior em relação aos balanços de equilíbrio e energia.

Ferraris e Morbidelli (28), na etapa principal de seu algoritmo, utilizaram metodologia de resolução simultânea das equações do tipo Naphtali-Sandholm (49) e, portanto, avaliaram os resíduos de todas as equações MESH. Dessa forma os resíduos nas variáveis de energia não se justificam por este ângulo e podem ser atribuídos a utilização de modelos de entalpia não adequados ou a falhas no algoritmo dos autores.

Os maiores resíduos das equações MESH foram encontrados com os resultados de Ross (67). Algumas causas podem ser apontadas:

1) Ross (67) utilizou modelos exatos de equilíbrio e entalpia no circuito externo e gerou coeficientes de modelos aproximados que foram utilizados no circuito interno. Os balanços de massa, energia e equilíbrio a uma dada temperatura para obtenção das variáveis de composição e vazões foram calculados no circuito interno;

2) como critério de convergência do circuito interno avaliou-se a separação líquido-líquido entre duas iterações sucessivas. O critério de convergência do circuito externo comparou valores de temperatura e de composições das duas fases líquidas entre duas iterações consecutivas. Portanto, não foi realizada nenhuma verificação a respeito do fechamento das equações de energia. Além disso, Schuil e Bool (72) citou que Ross (67) utilizou dados errados de entalpia.

Das análises efetuadas acima pode-se concluir que o algoritmo reproduziu eficientemente a simulação da coluna de destilação trifásica do sistema propanol-butanol-água originalmente simulada por Block-Hegner (10).

Após termos concluído positivamente sobre a eficiência do algoritmo desenvolvido, continuamos a utilizar o exemplo de Block-Hegner (10) para validar o equacionamento do vetor F_i utilizado na simulação dos diferentes tipos de colunas 2 e 3. As Tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os resultados dos perfis de temperatura e vazões e as cargas do refeedor e condensador para os tipos de colunas 2 e 3, verificando-se que não existem diferenças até a segunda casa decimal. Os perfis de composições também não apresentaram diferenças significativas e são apresentados no Anexo da Tese. Dessa forma, pelos resultados apresentados e comentados, conclui-se que as especificações e as formas de definição das funções residuais utilizadas para diferenciar os tipos de colunas estão corretas.

Com relação à definição da região trifásica, observou-se haver a diferença de um estágio nos cálculos obtidos pelo Método dos Flashes Sucessivos e pelo Método de Resolução Simultânea. O arquivo de saída do programa para todos os casos estudados se encontram no Anexo desta Tese.

Tabela 4.7: Perfis de Temperatura e Vazões Molares para os Tipos de Colunas 2 e 3.

Estágio	Temperatura (K)		Vazão de Líquido I		Vazão de Líquido II		Vazão de Vapor	
	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 2	Tipo 3
1	361.39	0.00	87.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	362.29	362.29	86.98	86.98	0.00	0.00	116.00	116.00
3	362.87	362.87	86.87	86.87	0.00	0.00	115.98	115.98
4	363.40	363.40	86.79	86.79	0.00	0.00	115.87	115.87
5	363.80	363.80	136.77	136.77	0.00	0.00	115.79	115.79
6	364.18	364.18	136.71	136.71	0.00	0.00	115.77	115.77
7	364.55	364.55	136.64	136.64	0.00	0.00	115.71	115.71
8	364.89	364.89	129.63	129.63	6.93	6.93	115.64	115.64
9	365.18	365.18	119.59	119.58	16.90	16.90	115.57	115.57
10	365.44	365.44	111.99	111.99	24.43	24.43	115.49	115.49
11	365.64	365.64	106.13	106.13	30.22	30.22	115.42	115.42
12	365.81	365.81	19.70	19.70	1.30	1.30	115.35	115.35

Tabela 4.8: Resultado do Cálculo das Cargas

Tipo de Coluna	Carga Referv. (Joule)	Carga Cond. (Joule)
2	4855489.24	4855489.24
3	4855488.31	---

4.4.2 - A Coluna de Destilação Azeotrópica do Sistema Etanol-Benzeno-Água

Nas últimas décadas a destilação azeotrópica do sistema etanol-benzeno-água tem sido objeto de estudos de simulação tanto em regime estacionário (11,37,39,42,43,62,69) como em regime dinâmico de operação (11,63,69,70,82). Tendo em vista o interesse industrial, também, neste trabalho, simulou-se uma coluna envolvendo o sistema etanol-benzeno-água utilizando o algoritmo de cálculo de colunas trifásicas desenvolvido. Para efetuar o cálculo do equilíbrio de fases assumiu-se idealidade na fase vapor e a não idealidade da fase líquida foi representada pelo modelo NRTL com o conjunto de parâmetros obtido do ajuste de dados experimentais de ELL, ELV e ELLV, conforme apresentado no Capítulo 3, ítem 3.4.2.2. As demais propriedades necessárias para se efetuar a simulação seguiram o padrão descrito no ítem 2.3.

A coluna foi especificada conforme esquema apresentado na Figura 4.3, extraído do artigo de Liu et alii (42), cuja referência original é de Magnussen et alii (43). Contudo, na coluna de Magnussen et alii (43) não há condensador, havendo, no entanto, uma segunda alimentação no topo, o que foi, também, considerado neste trabalho. A Figura 4.4 apresenta as especificações estabelecidas.

Os resultados da simulação para a mistura etanol-benzeno-água com o presente algoritmo revelam soluções bastante diferentes pelo Método dos Flashes Sucessivos (MFS) e pelo Método de Resolução Simultânea (MRS), o que não ocorreu com as simulações efetuadas anteriormente, descritas neste Capítulo, ítem 4.4.1. Os resultados da simulação pelos métodos MFS e MRS são apresentados nas Tabelas 4.9 e 4.10 e na Figura 4.5. As Tabelas apresentam os perfis de vazão, concentração e temperatura e a Figura apresenta os perfis de concentração da fase líquida em função do estágio. É conveniente lembrar que o algoritmo estabelece um critério de convergência menos rígido para o MFS do que o requerido para a solução pelo MRS para os resíduos das equações MESH, conforme descrito anteriormente no ítem 4.3.

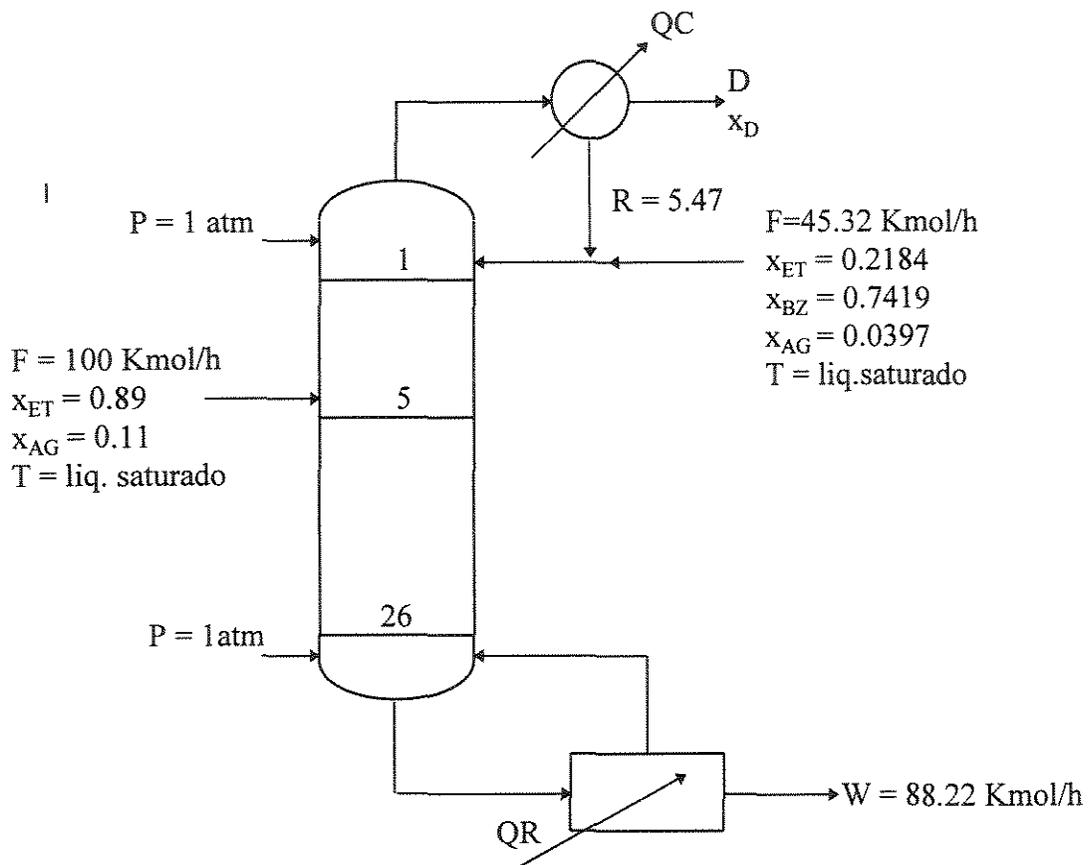


Figura 4.3: Coluna de Destilação de Magnussen et alii (43), conforme Liu et alii (42).

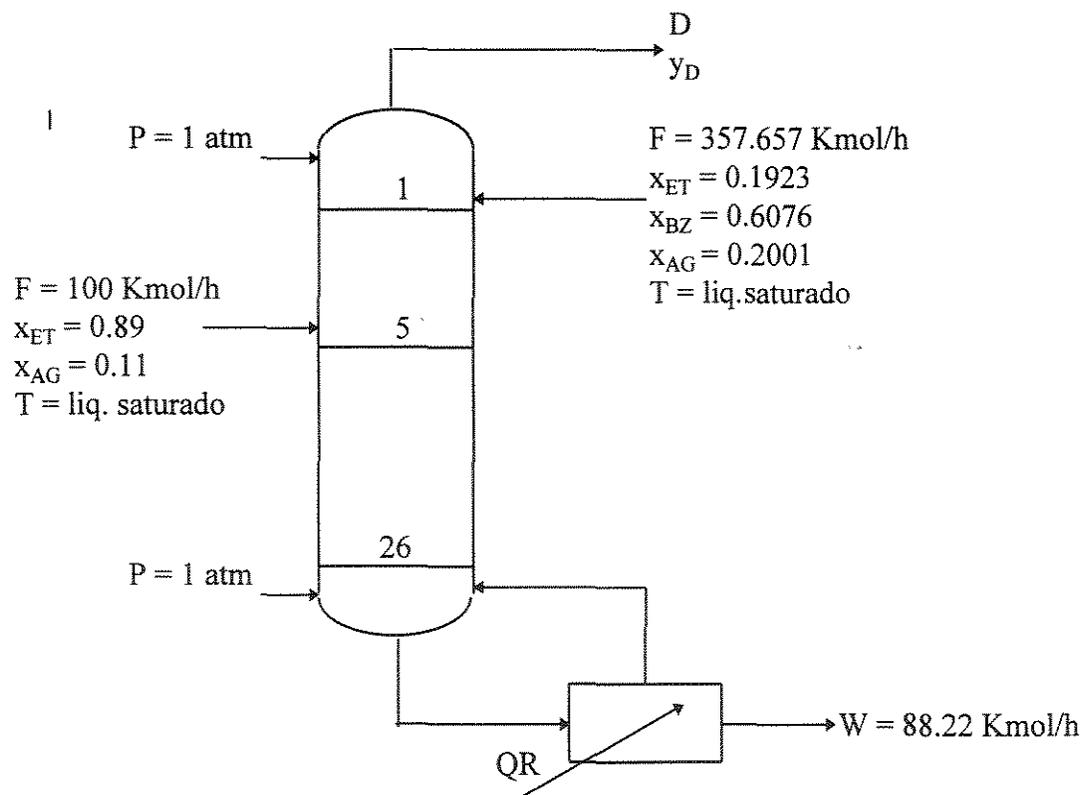


Figura 4.4: Coluna de Destilação de Magnussen et alii (43) simulada neste trabalho

Tabela 4.9: Perfil gerado pelo Método de Cálculo dos Flashes Sucessivos

Está- gio (K)	T (K)	Vazões (Kmol/h)				Fração molar (%)		
		L ^I	L ^{II}	V		x ^I	x ^{II}	y
01	338.40	288.58	42.69	368.44	Etanol	0.2312	0.3489	0.2405
					Benzeno	0.6597	0.1986	0.5377
					Água	0.1091	0.4525	0.2219
02	338.87	317.13	14.60	341.91	Etanol	0.2998	0.3108	0.2905
					Benzeno	0.5945	0.5740	0.5277
					Água	0.1058	0.1152	0.1818
03	339.42	329.66	2.73	342.34	Etanol	0.3388	0.3416	0.3415
					Benzeno	0.5894	0.5854	0.5227
					Água	0.0718	0.0730	0.1358
04	339.82	327.00	3.23	342.94	Etanol	0.3771	0.3794	0.3781
					Benzeno	0.5680	0.5650	0.5185
					Água	0.0549	0.0556	0.1034
05	340.08	425.89	0.00	341.71	Etanol	0.4977	0.0000	0.4152
					Benzeno	0.4359	0.0000	0.4972
					Água	0.0664	0.0000	0.0876

Tabela 4.10: Perfil gerado pelo Método de Cálculo de Resolução Simultânea

Está- gio (K)	T (K)	Vazões (Kmol/h)				Fração molar (%)		
		L ^I	L ^{II}	V		x ^I	x ^{II}	y
01	338.39	297.90	33.53	369.44	Etanol	0.2549	0.2549	0.2394
					Benzeno	0.6019	0.6020	0.5373
					Água	0.1432	0.1431	0.2233
02	339.00	332.27	0.00	343.21	Etanol	0.3074	0.0000	0.3034
					Benzeno	0.5980	0.0000	0.5265
					Água	0.0946	0.0000	0.1701
03	339.58	332.94	0.00	344.05	Etanol	0.3441	0.0000	0.3541
					Benzeno	0.5937	0.0000	0.5228
					Água	0.0622	0.0000	0.1231
04	339.97	331.64	0.00	344.72	Etanol	0.3819	0.0000	0.3894
					Benzeno	0.5710	0.0000	0.5189
					Água	0.0471	0.0000	0.0917
05	340.20	426.27	0.00	343.42	Etanol	0.5054	0.0000	0.4261
					Benzeno	0.4376	0.0000	0.4966
					Água	0.0570	0.0000	0.0773

Tabela 4.9: Perfil gerado pelo Método de Cálculo dos Flashes Sucessivos (cont.)

Está- gio	T (K)	Vazões (Kmol/h)				Fração molar (%)		
		L ^I	L ^{II}	V		x ^I	x ^{II}	y
06	340.09	425.98	0.00	336.33	Etanol	0.4983	0.0000	0.4164
					Benzeno	0.4364	0.0000	0.4971
					Água	0.0652	0.0000	0.0865
07	340.11	426.09	0.00	336.35	Etanol	0.4990	0.0000	0.4177
					Benzeno	0.4370	0.0000	0.4971
					Água	0.0630	0.0000	0.0852
08	340.13	426.22	0.00	336.38	Etanol	0.4998	0.0000	0.4193
					Benzeno	0.4378	0.0000	0.4971
					Água	0.0624	0.0000	0.0835
09	340.15	426.38	0.00	336.43	Etanol	0.5010	0.0000	0.4216
					Benzeno	0.4387	0.0000	0.4971
					Água	0.0603	0.0000	0.0813
10	340.19	426.58	0.00	336.51	Etanol	0.5027	0.0000	0.4246
					Benzeno	0.4397	0.0000	0.4971
					Água	0.0576	0.0000	0.0783

Tabela 4.10: Perfil gerado pelo Método de Cálculo de Resolução Simultânea (cont.)

Está- gio	T (K)	Vazões (Kmol/h)				Fração molar (%)		
		L ^I	L ^{II}	V		x ^I	x ^{II}	y
06	340.27	426.41	0.00	338.05	Etanol	0.5104	0.0000	0.4322
					Benzeno	0.4373	0.0000	0.4962
					Água	0.0523	0.0000	0.0716
07	340.35	426.56	0.00	338.19	Etanol	0.5156	0.0000	0.4386
					Benzeno	0.4371	0.0000	0.4958
					Água	0.0473	0.0000	0.0656
08	340.43	426.71	0.00	338.33	Etanol	0.5208	0.0000	0.4451
					Benzeno	0.4368	0.0000	0.4954
					Água	0.0424	0.0000	0.0594
09	340.51	426.88	0.00	338.49	Etanol	0.5259	0.0000	0.4517
					Benzeno	0.4367	0.0000	0.4951
					Água	0.0374	0.0000	0.0532
10	340.58	427.04	0.00	338.66	Etanol	0.5308	0.0000	0.4582
					Benzeno	0.4365	0.0000	0.4949
					Água	0.0327	0.0000	0.0469

Tabela 4.9: Perfil gerado pelo Método de Cálculo dos Flashes Sucessivos

Tabela 4.10: Perfil gerado pelo Método de Cálculo de Resolução

(cont.)

Está- gio (K)	T (K)	Vazões (Kmol/h)				Fração molar (%)		
		L ^I	L ^{II}	V		x ^I	x ^{II}	y
11	340.24	360.64	66.16	336.66	Etanol	0.5055	0.5040	0.4287
					Benzeno	0.4404	0.4421	0.4970
					Água	0.0541	0.0539	0.0743
12	340.29	329.63	97.44	336.79	Etanol	0.5085	0.5069	0.4335
					Benzeno	0.4414	0.4432	0.4969
					Água	0.0501	0.0498	0.0696
13	340.36	266.16	161.22	336.93	Etanol	0.5120	0.5100	0.4389
					Benzeno	0.4424	0.4447	0.4969
					Água	0.0456	0.0453	0.0641
14	340.43	283.87	143.89	337.08	Etanol	0.5135	0.5161	0.4448
					Benzeno	0.4461	0.4431	0.4969
					Água	0.0404	0.0408	0.0583
15	340.51	428.15	0.00	337.31	Etanol	0.5176	0.0000	0.4512
					Benzeno	0.4469	0.0000	0.4970
					Água	0.0355	0.0000	0.0518

(cont.)

Simultânea

Está- gio (K)	T (K)	Vazões (Kmol/h)				Fração molar (%)		
		L ^I	L ^{II}	V		x ^I	x ^{II}	y
11	340.66	364.29	62.91	338.81	Etanol	0.5354	0.5354	0.4644
					Benzeno	0.4364	0.4364	0.4946
					Água	0.0282	0.0282	0.0409
12	340.73	337.08	95.29	338.99	Etanol	0.5396	0.5396	0.4702
					Benzeno	0.4363	0.4363	0.4945
					Água	0.0241	0.0241	0.0353
13	340.79	265.67	161.74	339.14	Etanol	0.5434	0.5434	0.4756
					Benzeno	0.4363	0.4363	0.4944
					Água	0.0203	0.0203	0.0300
14	340.85	288.90	138.74	339.29	Etanol	0.5468	0.5468	0.4804
					Benzeno	0.4363	0.4363	0.4943
					Água	0.0169	0.0169	0.0253
15	340.91	427.77	0.00	339.42	Etanol	0.5497	0.0000	0.4846
					Benzeno	0.4363	0.0000	0.4943
					Água	0.0140	0.0000	0.0211

Tabela 4.9: Perfil gerado pelo Método de Cálculo dos Flashes Sucessivos (cont.)

Está- gio (K)	T	Vazões (Kmol/h)				Fração molar (%)		
		L ^I	L ^{II}	V		x ^I	x ^{II}	y
16	340.59	428.56	0.00	337.53	Etanol	0.5206	0.0000	0.4575
					Benzeno	0.4489	0.0000	0.4972
					Água	0.0305	0.0000	0.0453
17	340.66	428.96	0.00	337.75	Etanol	0.5233	0.0000	0.4635
					Benzeno	0.4509	0.0000	0.4975
					Água	0.0258	0.0000	0.0390
18	340.74	429.36	0.00	337.98	Etanol	0.5255	0.0000	0.4692
					Benzeno	0.4530	0.0000	0.4979
					Água	0.0214	0.0000	0.0329
19	340.81	429.74	0.00	338.20	Etanol	0.5274	0.0000	0.4743
					Benzeno	0.4550	0.0000	0.4983
					Água	0.0176	0.0000	0.0274
20	340.87	430.06	0.00	338.41	Etanol	0.5291	0.0000	0.4790
					Benzeno	0.4567	0.0000	0.4986
					Água	0.0142	0.0000	0.0224

Tabela 4.10: Perfil gerado pelo Método de Cálculo de Resolução Simultânea (cont.)

Está- gio (K)	T	Vazões (Kmol/h)				Fração molar (%)		
		L ^I	L ^{II}	V		x ^I	x ^{II}	y
16	340.96	427.87	0.00	339.55	Etanol	0.5522	0.0000	0.4884
					Benzeno	0.4363	0.0000	0.4942
					Água	0.0115	0.0000	0.0174
17	340.99	427.97	0.00	339.65	Etanol	0.5544	0.0000	0.4915
					Benzeno	0.4363	0.0000	0.4942
					Água	0.0093	0.0000	0.0142
18	341.03	428.05	0.00	339.75	Etanol	0.5561	0.0000	0.4942
					Benzeno	0.4364	0.0000	0.4942
					Água	0.0075	0.0000	0.0116
19	341.06	428.11	0.00	339.82	Etanol	0.5577	0.0000	0.4966
					Benzeno	0.4363	0.0000	0.4942
					Água	0.0060	0.0000	0.0092
20	341.08	428.17	0.00	339.89	Etanol	0.5589	0.0000	0.4984
					Benzeno	0.4363	0.0000	0.4943
					Água	0.0048	0.0000	0.0073

Tabela 4.9: Perfil gerado pelo Método de Cálculo dos Flashes Sucessivos

Tabela 4.10: Perfil gerado pelo Método de Cálculo de Resolução

(cont.)

Estágio	T (K)	Vazões (Kmol/h)				Fração molar (%)		
		L ^I	L ^{II}	V		x ^I	x ^{II}	y
21	340.92	430.21	0.00	338.55	Etanol	0.5317	0.0000	0.4833
					Benzeno	0.4569	0.0000	0.4986
					Água	0.0114	0.0000	0.0181
22	340.98	429.44	0.00	338.54	Etanol	0.5427	0.0000	0.4888
					Benzeno	0.4481	0.0000	0.4968
					Água	0.0092	0.0000	0.0144
23	340.96	423.18	0.00	337.87	Etanol	0.5969	0.0000	0.5041
					Benzeno	0.3948	0.0000	0.4843
					Água	0.0083	0.0000	0.0116
24	341.67	408.74	1.77	331.22	Etanol	0.7135	0.7134	0.5432
					Benzeno	0.2767	0.2768	0.4458
					Água	0.0098	0.0098	0.0110
25	344.46	396.99	0.61	320.89	Etanol	0.8702	0.8702	0.6708
					Benzeno	0.1175	0.1175	0.3172
					Água	0.0123	0.0123	0.0120

(cont.)

Simultânea

Está- gio	T (K)	Vazões (Kmol/h)				Fração molar (%)		
		L ^I	L ^{II}	V		x ^I	x ^{II}	y
21	341.10	428.21	0.00	339.95	Etanol	0.5600	0.0000	0.5000
					Benzeno	0.4363	0.0000	0.4942
					Água	0.0037	0.0000	0.0058
22	341.12	428.25	0.00	339.99	Etanol	0.5608	0.0000	0.5013
					Benzeno	0.4363	0.0000	0.4942
					Água	0.0029	0.0000	0.0045
23	341.13	428.24	0.00	340.02	Etanol	0.5619	0.0000	0.5025
					Benzeno	0.4359	0.0000	0.4942
					Água	0.0022	0.0000	0.0033
24	341.15	428.05	0.00	340.02	Etanol	0.5644	0.0000	0.5038
					Benzeno	0.4340	0.0000	0.4937
					Água	0.0016	0.0000	0.0025
25	341.17	426.87	0.00	339.83	Etanol	0.5757	0.0000	0.5069
					Benzeno	0.4231	0.0000	0.4913
					Água	0.0012	0.0000	0.0018

Tabela 4.9: Perfil gerado pelo Método de Cálculo dos Flashes Sucessivos (cont.)

Está- gio (K)	T	Vazões (Kmol/h)				Fração molar (%)		
		L ^I	L ^{II}	V		x ^I	x ^{II}	y
26	348.53	395.53	0.00	309.27	Etanol	0.9518	0.0000	0.8486
					Benzeno	0.0346	0.0000	0.1372
					Água	0.0136	0.0000	0.0142
27	350.56	88.22	0.00	307.31	Etanol	0.9782	0.0000	0.9442
					Benzeno	0.0091	0.0000	0.0419
					Água	0.0127	0.0000	0.0139

Tabela 4.10: Perfil gerado pelo Método de Cálculo de Resolução (cont.) Simultânea

Está- gio (K)	T	Vazões (Kmol/h)				Fração molar (%)		
		L ^I	L ^{II}	V		x ^I	x ^{II}	y
26	341.30	420.75	0.00	338.65	Etanol	0.6300	0.0000	0.5210
					Benzeno	0.3690	0.0000	0.4778
					Água	0.0010	0.0000	0.0012
27	342.47	88.22	0.00	332.53	Etanol	0.7859	0.0000	0.5886
					Benzeno	0.2132	0.0000	0.4104
					Água	0.0009	0.0000	0.0010

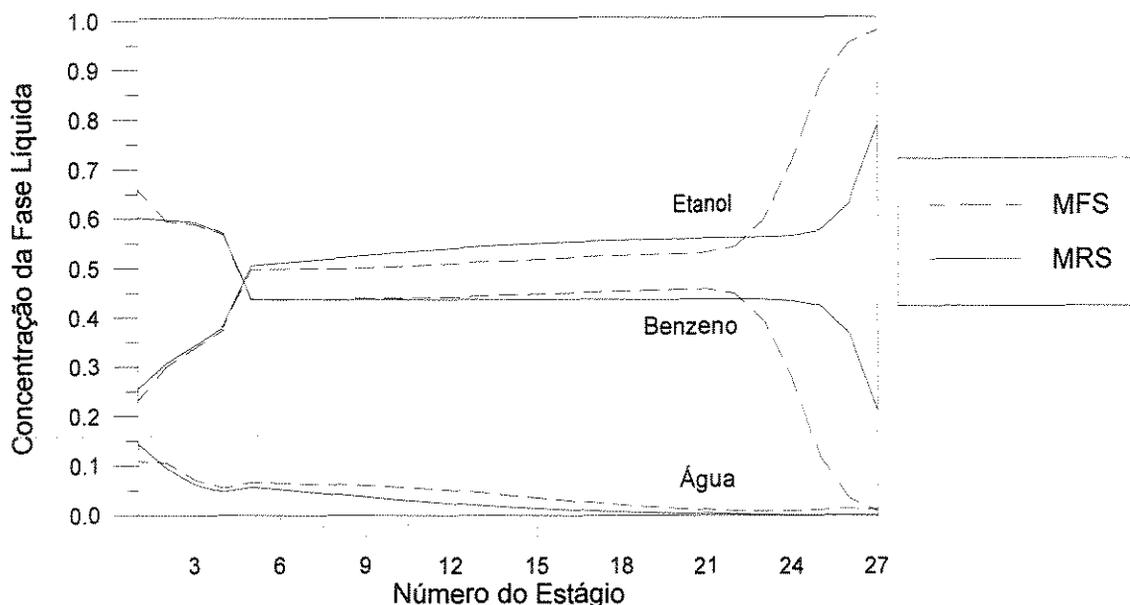


Figura 4.5: Perfil de Concentração da Fase Líquida em função do Estágio

Aspectos relevantes destacados entre os resultados obtidos pelo MFS e MRS são:

a) pelo MFS foi encontrado que os quatro estágios de topo se encontram em condições de ELLV, enquanto que, pelo MRS apenas o estágio de topo é trifásico e, além disso, está em condições de transição de equilíbrio trifásico-bifásico;

b) para os dois métodos encontrou-se a situação de transição LLV-LV entre os estágios 11 a 14. Também, pelo MFS, região similar foi encontrada nos estágios 24 e 25;

c) os perfis de concentração da mistura na fase líquida I obtidos pelos dois métodos de cálculo, apresentado na Figura 4.5, possuem comportamento qualitativo semelhante, porém são quantitativamente diferentes, principalmente nos estágios de base da coluna. A simulação pelo MFS gerou um produto de base constituído por 97.82% de etanol, 0.91% de benzeno e 1.27% de água. Pelo MRS, o produto de base contém 78.59% de etanol, 21.32% de benzeno e 0.09% de água.

Encontram-se na literatura vários trabalhos que, apesar de tomarem como base o trabalho de Magnussem et alii (43), utilizaram outras especificações, podendo-se citar as publicações de Prokopakis e Seider (62,63), Kovach e Seider (39), Kingsley e Lucia (37),

Rovaglio e Doherty (69) e Liu et alii (42). Devido as diferenças nas especificações não cabem comparações entre os resultados desta Tese e os resultados publicados nos trabalhos citados. Porém os perfis de concentração da fase líquida resultante da simulação pelo MFS apresentados na Figura 4.5 são qualitativamente semelhantes aos perfis de concentração publicados por Prokopakis e Seider (62,63), Kovach e Seider (39) e Liu et alii (42). Por outro lado, o perfil obtido na simulação pelo MRS é qualitativamente semelhante a um dos múltiplos perfis apresentado no trabalho de Kovach e Seider (39).

Como o resultado do MFS é obtido com uma tolerância maior dos resíduos das equações MESH, o balanço global de massa na coluna apresentou um resíduo de valor absoluto de 0.9925Kmoles/hora. Por outro lado, o MRS utiliza como perfis iniciais o resultado do MFS e, neste caso, o balanço global de massa resultou em um resíduo próximo ao valor nulo. Além disso, pelo MRS, todos os residuais das equações MESH são menores ou da ordem de magnitude de $1.E-04$. A Tabela 4.11 apresenta os valores dos somatórios, em relação aos componentes de cada estágio, dos residuais das equações de balanço de massa (moles), de energia (kJoules) e de equilíbrio, obtidos com o MFS e com o MRS. A Tabela 4.12 contém os valores residuais dos balanços globais de massa (moles), energia (kJoules) resultante dos cálculos pelos dois métodos.

Tabela 4.11: Resíduos das Equações MESH nos estágios pelo MFS e MRS

Estágio	Método dos Flashes Sucessivos			Método de Resolução Simultânea		
	Massa	Energia	Equilíbrio	Massa	Energia	Equilíbrio
01	4.052	0.062	3.510	<1.E-10	3.0E-07	1.6E-03
02	1.000	0.219	1.001	<1.E-10	2.0E-06	1.2E-04
03	0.739	0.109	0.377	<1.E-10	1.8E-06	1.3E-04
04	0.366	0.051	0.341	<1.E-10	3.4E-08	1.1E-04
05	0.365	0.038	0.002	<1.E-10	6.8E-07	8.3E-05
06	0.418	0.031	0.004	<1.E-10	9.4E-10	1.1E-04
07	0.580	0.019	0.003	<1.E-10	9.5E-07	1.5E-04
08	0.744	0.013	0.002	<1.E-10	9.0E-07	1.7E-04
09	1.014	0.008	0.004	<1.E-10	7.7E-06	2.0E-04
10	1.294	0.004	0.004	<1.E-10	5.7E-07	2.0E-04
11	1.016	0.013	0.156	<1.E-10	3.3E-07	4.5E-04
12	1.150	0.030	0.117	<1.E-10	8.0E-08	4.4E-04
13	1.336	0.053	0.053	<1.E-10	1.4E-07	4.3E-04
14	1.590	0.064	0.080	<1.E-10	3.3E-07	4.0E-04
15	1.478	0.076	0.038	<1.E-10	4.6E-07	1.8E-04
16	1.470	0.086	0.003	<1.E-10	5.4E-07	1.6E-04
17	1.500	0.090	0.033	<1.E-10	5.8E-07	1.4E-04
18	1.524	0.094	0.040	<1.E-10	5.7E-07	1.2E-04
19	1.533	0.087	0.063	<1.E-10	5.5E-07	1.0E-04
20	1.396	0.092	0.084	<1.E-10	5.0E-07	8.0E-05
21	1.432	0.078	0.062	<1.E-10	4.5E-07	6.6E-05
22	0.980	0.006	0.071	<1.E-10	4.0E-07	5.0E-05
23	19.472	0.090	1.841	<1.E-10	3.6E-07	4.0E-05
24	12.827	0.261	0.655	<1.E-10	4.0E-07	3.0E-05
25	13.795	0.110	0.219	<1.E-10	1.0E-06	2.6E-05
26	6.845	0.023	0.013	<1.E-10	5.0E-06	5.0E-05
27	5.E-07	4.E-9	0.002	<1.E-10	<1.E-10	4.0E-04

Tabela 4.12: Balanço Global de Massa e Energia pelo MFS e MRS

Balanço Global	MFS	MRS
Massa	0.9925	<1.0E-10
Energia	0.5745	3.6E-06

Da análise das Tabelas 4.11 e 4.12, conclui-se que o perfil obtido com a simulação pelo MRS é o perfil correto de concentrações e temperatura da coluna especificada de acordo com a Figura 4.4.

Poder-se-ia, ainda, argumentar que a grande discrepância entre as soluções obtidas na simulação pelos métodos MFS e MRS fosse um caso de multiplicidade de soluções, conforme tem sido relatado na literatura em vários trabalhos de simulação de colunas de destilação azeotrópica (37,38,39,42,43,63,69). A maior parte destes trabalhos se referem a múltiplas soluções como sendo a obtenção de diferentes perfis finais de temperatura, vazões e composições, com a simulação sendo efetuada com a mesma especificação fixa da coluna, porém utilizando diferentes algoritmos de cálculo e/ou diferentes perfis iniciais de cálculo. Também é considerada a situação em que pequenas variações de especificações conduzem à obtenção de soluções bastante diferenciadas. É provável que a instabilidade numérica do algoritmo de cálculo nas regiões de proximidade de separação líquido-líquido, conduzam a solução para o $EL^I V$ ou para o $EL^{II} V$, ou, ainda, para o $EL^I L^{II} V$, o que direciona uma rota de solução para os estágios subsequentes. Dessa forma, pequenas variações de especificações iniciais ou características do algoritmo podem gerar soluções diferenciadas para uma mesma especificação fixa da coluna.

As publicações de Bekiaris et alii (8,9), em 1995 e 1996, contêm informações úteis que podem ser o caminho para identificar a possibilidade de obtenção de múltiplas soluções e readaptar os algoritmos de cálculo de colunas de destilação azeotrópica para a obtenção da solução mais próxima à realidade prática. Bekiaris et alii (8,9) efetuaram um estudo que se baseia na construção do diagrama ternário de fases contendo: as linhas de destilação a partir do heteroazeótropo em direção aos componentes puros, os contornos que separam os diferentes azeótropos binários e a linha do vapor. A partir deste diagrama, os

autores derivaram condições geométricas necessárias e suficientes que asseguram a existência de múltiplos estados estacionários em uma faixa de especificação de destilado para uma dada condição de alimentação. Além disso, foi constatado que as múltiplas soluções se referem à produção de produtos finais com alta, média e baixa pureza. Também, os autores identificaram no diagrama triangular de fases a região de concentração em que se tem uma determinada alimentação capaz de produzir múltiplas soluções.

Além de Bekiaris et alii (8,9), Kingsley e Lucia (37) também associaram a obtenção de múltiplas soluções às condições da alimentação e a especificação do produto de base.

A questão da multiplicidade de soluções na simulação de colunas de destilação azeotrópicas é um problema ainda em aberto e que deve gerar muita pesquisa, não sendo o objetivo imediato deste trabalho. Porém, a título de ilustração, variou-se a especificação da taxa de produto de fundo da coluna esquematizada na Figura 4.4 e efetuou-se a simulação. A Tabela 4.13 apresenta a solução diferenciada da simulação pelos métodos MFS e MRS, destacando os resíduos dos balanços globais de massa (moles) e energia (kJoules), bem como a composição de produto de fundo.

Tabela 4.13: Comparação de Resultados pelo MFS e MRS variando-se a taxa de produto de fundo para o sistema Etanol(1)-Benzeno(2)-Água(3)

W (Mol/ tempo)	Método dos Flashes Sucessivos					Método de Resolução Simultânea				
	Balanços Globais		Frações Molares			Balanços Globais		Frações Molares		
	Massa	Energia	$x^1(1)$	$x^1(2)$	$x^1(3)$	Massa	Energia	$x^1(1)$	$x^1(2)$	$x^1(3)$
88.22	0.99	.5745	.9782	.0091	.0127	1E-10	4E-07	.7859	.2132	.0009
87.22	2.54	.4500	.9806	.0055	.0139	2E-10	2E-07	.7890	.2102	.0008
86.22	2.40	.3850	.9754	.0080	.0166	2E-10	6E-05	.7907	.2086	.0007
84.22	0.85	.1642	.9792	.0009	.0198	1E-10	2E-03	.7990	.2004	.0006
83.22	4.03	1.45	.9817	.0007	.0176	3E-09	5E-05	.8018	.1976	.0006

O resultado da simulação especificando-se a vazão de produto de fundo igual a 85.22Kmoles/h não foi apresentada na Tabela 4.13, pois, para este caso, não se obteve convergência na simulação efetuada pelo MRS.

Os resultados apresentados na Tabela 4.13 reproduziram a tendência de se obter como produto de fundo uma mistura contendo cerca de 80% molar de Etanol e 20% molar de Benzeno. Ressaltamos que o somatório dos resíduos por componente por estágio dos balanços de massa, energia e equilíbrio, embora não apresentados, seguiram o mesmo comportamento dos resultados apresentados na Tabela 4.11, isto é, os somatórios somente são próximos ao valor nulo quando o cálculo é realizado pelo MRS. Dessa forma, utilizando o presente algoritmo, pode-se concluir que: 1) não houve multiplicidade de soluções; 2) houve uma dificuldade de convergência pelo MFS, inclusive observando-se, em alguns casos, oscilações no processo de convergência; 3) o resultado apresentado pelo MRS é a solução final correta e, se existe outra solução, esta solução não foi obtida.

O objetivo do processo industrial de produção de álcool anidro, via destilação azeotrópica utilizando o benzeno como solvente, é a obtenção de um produto de fundo contendo concentrações de álcool superiores a 99.9%. Portanto, nenhuma das soluções obtidas satisfizeram a meta industrial. Não se pretendeu reproduzir a prática industrial, cuja especificação não temos conhecimento, mas que certamente são diferentes daquelas empregadas neste trabalho, tais como o número de estágios, a especificação da taxa de destilado ou de produto de fundo e, também, a quantidade adequada de benzeno para promover a separação pretendida.

4.5 - Considerações Finais

1) A importância do MFS desenvolvido no presente trabalho reside na eficácia e estabilidade do algoritmo em se aproximar da solução correta no que se refere à identificação do tipo de equilíbrio no estágio e à distribuição dos componentes nas fases. Contudo, com a aproximação da solução foi observado uma diminuição na velocidade de convergência e, posteriormente, uma provável divergência, não atingindo uma precisão razoável sobre os resíduos das equações de balanço de massa, energia e de equilíbrio;

2) A importância do MRS reside na facilidade de obtenção de valores residuais praticamente nulos para as equações de balanço de massa, energia e equilíbrio. Porém, foi confirmada a constatação da literatura (28,37,49) referente a necessidade de se ter bons valores de estimativas iniciais dos perfis de temperatura, vazão e composição em todas as fases, sem a qual o algoritmo não converge, ou converge para a solução errônea, o que, na maioria dos casos, corresponde à solução bifásica onde a solução real é trifásica. Com bons perfis iniciais, gerados pelo MFS, o algoritmo convergiu rapidamente mesmo quando a definição inicial da região trifásica foi diferente da solução final pelo MRS;

3)

Na utilização do presente algoritmo para a simulação da coluna de destilação azeotrópica para o sistema etanol-benzeno-água, encontrou-se que a etapa inicial de cálculo, que utiliza o MFS, gera em algumas situações, perfis de composição e vazões bastante diferenciados dos perfis gerados pelo MRS. Tal comportamento não foi observado nas simulações de colunas trifásicas de sistemas que não envolvam misturas que formam azeótropos. A conclusão do presente trabalho é que a solução correta é a obtida pelo MRS, porém fica evidente a necessidade de se verificar o comportamento da simulação de outros sistemas analisando o problema da multiplicidade de soluções.

Capítulo 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O algoritmo de cálculo de equilíbrio multicomponente-multifásico (EL, EV, ELL, ELV, ELLV) desenvolvido no Capítulo 2 foi eficiente para identificar o tipo e o número de fases em equilíbrio e, ainda, para quantificar as composições dos componentes nas fases em equilíbrio, sem que houvesse a necessidade do conhecimento de estimativas iniciais das variáveis a serem calculadas. Os seis tipos mais usuais de cálculo de flash foram considerados. Além disso, para alguns casos existentes na literatura, o algoritmo do presente trabalho apresentou resultados comparáveis ou superiores em relação a outros algoritmos de cálculo fundamentados na técnica de minimização da energia livre de Gibbs.

Como o presente algoritmo não testa verdadeiramente a estabilidade das fases, apesar de ter sido sempre eficiente na identificação do número de fases presentes, sugere-se incluir no algoritmo um teste de estabilidade das fases identificadas após a convergência. Para dar maior amplitude de aplicação ao algoritmo de cálculo multifásico, faz-se a sugestão adicional de extensão para o caso de sistemas multifásicos com reação química.

O algoritmo de Stragevitch e d'Ávila (74) aplicado à correlação de dados de ELV foi ampliado para tratar simultaneamente vários conjuntos de dados de equilíbrio multifásico (ELL, ELV e ELLV). Os testes realizados comprovaram a eficiência da ampliação, caracterizando a singularidade deste algoritmo entre aqueles existentes na literatura, uma vez que, até o presente, é o único conhecido capaz de processar grande número de dados experimentais envolvendo diferentes tipos de equilíbrio e de componentes.

A versão atual do algoritmo restringe-se ao ajuste de parâmetros dos modelos UNIQUAC e NRTL. A sua extensão para englobar outros modelos é imediata e está em andamento, podendo, num futuro próximo, se constituir em uma boa ferramenta para estudos de discriminação de modelos.

O programa de simulação de colunas de destilação trifásicas é capaz de gerar os perfis iniciais de temperatura, vazão e composição de todos os componentes e, além disso, de identificar o tipo e o número de fases presentes nos estágios. A utilização em série do MFS e do MRS mostrou ser eficiente para se atingir a convergência nos casos estudados. Na presente forma, o programa pode ser empregado em estudos de simulação de sistemas de destilação complexos, como aqueles que ocorrem em separação de misturas azeotrópicas. Também, o uso do programa pode propiciar a identificação de múltiplas soluções.

Os três tópicos abordados (cálculo do equilíbrio trifásico, a representação termodinâmica do equilíbrio multifásico e a simulação da destilação trifásica), em seu conjunto, delineam claramente a metodologia a ser seguida no tratamento da simulação da separação de misturas multicomponentes e multifásicas por destilação. Os algoritmos desenvolvidos constituem ferramentas úteis, seja para a aplicação em trabalhos de natureza acadêmica, seja para auxiliar o engenheiro no desenvolvimento de novos processos de separação.

BIBLIOGRAFIA

- [1] AMMAR, M.N. & RENON, H.; "The Isothermal Flash problem: New Methods for Phase Split Calculations"; AICHE Journal; 33(6), 926-939, 1987.
- [2] ANDERSON, T.F.; ABRAMS, D.S.; GRENS II, E.A.; "Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models"; AICHE Journal; 24(1), 20-29; 1978.
- [3] ANDERSON, T.F. & PRAUSNITZ, J.M.; "Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase equilibria. 2. Liquid-Liquid-Equilibria"; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.; 17(4), 561-567; 1978.
- [4] ANDRADE, M.H.C.; Tese de Mestrado: "Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor de Misturas Ternárias: Algoritmo de Cálculo e Aspectos Termodinâmicos"; UNICAMP, SP-BRASIL, 1991.
- [5] ANDRADE, M.H.C. & d'ÁVILA, S.G.; "Algoritmo de Cálculo para as seis Especificações de Flash Trifásico"; Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química; 1, 132-137, 1994.
- [6] BADEN, N.; Tese de Doutorado; Danmarks Tekniske Hojskole, 1984.
- [7] BARKER, J.A.; "Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements"; Austral. J. Chem.; 6, 207, 1953.
- [8] BEKIARIS, N.; MESKI, G.A.; MORARI, M.; "Multiple Steady States in Heterogeneous Azeotropic Distillation"; Computers Chem. Engng; 19, Suppl, S21-S26, 1995.
- [9] BEKIARIS, N.; MESKI, G.A.; MORARI, M.; "Multiple Steady States in Heterogeneous Azeotropic Distillation"; Ind. Eng. Chem. Res.; 35, 207-227, 1996.
- [10] BLOCK, U. & HEGNER, B.; "Development and Application of a Simulation Model for Three-Phase Distillation"; AICHE Journal; 22(3), 582-589, 1976.
- [11] BOSSEN, B.S.; JORGENSEN, S.B.; GANI, R.; "Simulation, Design, and Analysis of Azeotropic Distillation Operations"; Ind. Eng. Chem. Res.; 32, 620-633, 1993.

[12] BOSTON, J.F. & BRITT, H.I.; "A radically different formulation and solution of the single-stage flash problem", Computers and Chemical Engineering; 2, 109, 1978

[13] BOSTON, J.F. & SULLIVAN, S.L. Jr; "A New Class of Solution Methods for Multicomponent, Multistage Separation Process", The Canadian Journal of Chemical Engineering; 52, 52-63, 1974

[14] BOWDEN, W.W.; STATON, J.C.; SMITH, B.D.; "Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium of the n-Pentane-Sulfur Dioxide-Benzene System at 0°F"; Journal of Chemical Engineering Data; 11(3), 296-303, 1966.

[15] BUNZ, A.P.; DOHRN, R.; PRAUSNITZ, J.M.; "Three-Phase Flash Calculations for Multicomponent Systems"; Computers and Chemical Engineering; 15(1), 47-51, 1991.

[16] CAIRNS, B.P. & FURZER, I.A.; "Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 1. Extensive Experimental Data and Simulation Results"; Ind. Eng. Chem. Res.; 29, 1349-1363, 1990.

[17] CAIRNS, B.P. & FURZER, I.A.; "Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 2. Phase-Stability and Phase-Splitting Algorithms"; Ind. Eng. Chem. Res.; 29, 1364-1382, 1990.

[18] 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.

[19] CASTILHO, J. & GROSSMANN, I.E.; "Computation of phase and chemical equilibria"; Computers and Chemical Engineering; 5, 9-108, 1981.

[20] 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.

- [21] CONNEMANN, M.; GAUBE, J.; KARRER, L.; PFENNING, A.; REUTER, U.; "Measurement and Representation of Ternary Vapour-Liquid-Liquid Equilibria"; Fluid Phase Equilibria; 60, 99-118, 1990.
- [22] DECHEMA - Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen Vapor-Liquid Equilibrium Data & Liquid-Liquid equilibrium Data Collection.
- [23] Diplomarbeit Dortmund
- [24] DIPPR - Data Compilation of Properties of Pure Components - American Institute of Chemical Engineering, New York, 1985.
- [25] ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, N.; BISHNOI, P.R.; "Simultaneous Regression of Binary VLE and VLLE Data"; Fluid-Phase Equilibria; 61, 1-15, 1990.
- [26] FABRIES, J.F. & RENON, H.; "Method of Evaluation and Reduction of Vapor-Liquid Equilibrium Data of Binary Mixtures"; AIChE Journal; 21(4), 735-743, 1975.
- [27] FELE, L.; FERMEGLIA, M.; ALESSI, P.; RAREY, J.R.; GOLOB, J.; "Vapor-Liquid and liquid-Liquid Equilibria for the Toluene + 1,2-Propanediol + Water System"; Journal Chemical Eng. Data; 39, 735-741, 1994.
- [28] FERRARIS, G.B. & MORBIDELLI, M.; "Distillation Models for Two Partially Immiscible Liquids"; Aiche Journal; 27(6), 881-888, 1981.
- [29] FOURNIER, R.L. & BOSTON, J.F.; "A Quasi-Newton algorithm for solving multiphase equilibrium flash problems"; Chem. Eng. Commun.; 8, 305-326, 1981.
- [30] FUCHS, R.; GIPSER, M.; GAUBE, J.; "Calculation of ternary vapor-liquid-liquid-equilibria for design of three phase distillation"; Fluid Phase Equilibria; 14, 325-334, 1983.
- [31] GAUBE, J.; KRENZER, L.; OLF, G. WENDEL, R.; "Vapour-Liquid Equilibria Measurements for some binary mixtures showing partial miscibility"; Fluid Phase Equilibria; 35, 279-289, 1987.
- [32] GAUTAM, R. & SEIDER, W.D.; "Computation of phase and chemical equilibrium. Part II: Phase Splitting"; AIChE Journal; 25(6), 999-1006, 1979.

- [33] GOLDSTEIN,R.P. & STANFIELD; “Flexible Method for the Solution of Distillation Design Problems Using the Newton-Raphson Technique”; IEC Proc. Des. Dev.; 9(1), 1970.
- [34] HENLEY, E.J. & ROSEN, E.M.; “Material and Energy Balance computations”; John Wiley & Sons, 1969.
- [35] HUANG,H.; “Study of Ternary liquid-liquid Equilibria and of multiphase equilibria”; Fluid-Phase Equilibria; 65, 181-207, 1991.
- [36] ISHII,Y. & OTTO,F.D.; “A General Algorithm for Multistage Multicomponent Separation Calculations”; Can. Journ. Chem. Eng.; 51, 601, 1973.
- [37] KINGSLEY,J.P. & LUCIA,A.; “Simulation and Optimization of Three-Phase Distillation Processes”; American Chemical Society; 27, 1900-1909, 1988.
- [38] KOVACH, J.W.; Tese de Doutorado: Heterogeneous Azeotropic Distillation - An Experimental and Theoretical Study; University of Pennsylvania; 1986.
- [39] KOVACH,J.W. & SEIDER,W.D.; “Heterogeneous Azeotropic Distillation Homotopy-Continuation Methods”; Computers and Chemical Engineering; 11(6), 593-605,1987.
- [40] LAW V.J. & BAILEY,R.V.; “A method for determination of approximate system transfer functions”; Chemical Engineering Science; 18, 189-202, 1963.
- [41] LEWIS,W.K. & MATHESON; “Studies in Distillation Design of Rectifying Columns for Natural and Refinery Gasoline”; I.E.C.; 24 (5), 1932
- [42] LIU,F.Z.; MORI,H.; HIRAOKA,S.; YAMADA,I.; “Phase Equilibria and Simulation Method for Heterogeneous Azeotropic Distillation”; Journal of Chemical Engineering of Japan; 26, 41-47,1993.
- [43] MAGNUSSEM, T.M.; MICHELSEN, M.L.; FREDESLUND, A.; “Azeotropic Distillation Using UNIFAC”; Inst. Chem. Eng. Symp. Series; 56, 1979.
- [44] MAURI C.; “Unified Procedure for Solving Multiphase-Multicomponent Vapor-Liquid Equilibrium Calculation; American Chemical Society; 19(3), 482-489, 1980.

[45] McDONALD, M.C. & FLOUDAS, C.A.; "Global Optimization for the Phase and Chemical Equilibrium Problem: application to the NRTL equation"; Computers and Chemical Engineering; 19 (11), 1111-1139, 1995.

[46] MICHELSEN M.L.; "The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability"; Fluid Phase Equilibria; 9, 21-40, 1982.

[47] MICHELSEN M.L.; "The Isothermal Flash Problem. Part II: Phase Split Calculations"; Fluid Phase Equilibria; 9, 1-19, 1982.

[48] MICHELSEN M.L.; "Phase Equilibrium Calculations. What is easy and what is difficult?"; Computers Chem. Engng.; 17(5/6), 431-439, 1993.

[49] NAPHTALI, L. M. & SANDHOLM, P. D.; "Multicomponent Separation Calculations by Linearization"; AIChE Journal; 17(1), 148-153, 1971.

[50] NELDER, J.A. & MEAD, R.; "A simplex method for function minimization"; Computer Journal; 11, 581-591, 1968.

[51] NELSON, P.A.; "Rapid phase determination in multiple-phase flash calculations"; Computers and Chemical Engineering; 11, 581-591, 1987.

[52] NEWSHAM, D.M.T. & VAHDAT, N.; "Prediction of Vapour-Liquid-Liquid Equilibria from Liquid-Liquid Equilibria. Part I: Experimental Results for the Systems Methanol-Water-n-Butanol, Ethanol-Water-n-Butanol and n-Propanol-Water-n-Butanol"; The Chemical Engineering Journal; 13, 27-31, 1977.

[53] NEWSHAM, D.M.T. & VAHDAT, N.; "Prediction of Vapour-Liquid-Liquid Equilibria from Liquid-Liquid Equilibria. Part II: Computational Procedures"; The Chemical Engineering Journal; 13, 27-31, 1977.

[54] NIESEN, G.V. & 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.

[55] NODA, K. WATANABE, H. & IWAMOTO,S.; “Vapor-Liquid-Liquid Equilibria for the propane-furfural and propylene-furfural systems”; Fluid Phase Equilibria; 81, 205-215, 1992.

[56] 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.

[57] OHANOMAH,M.O. & THOMPSON,D.W.; “Computation of multicomponent phase equilibria. Part III: Multiphase Equilibria” ; Computers and Chemical Engineering; 8(3/4), 147-156, 1984.

[58] PALMER, D.A. & SMITH,B.D.; “Thermodynamic Excess Property Measurements for Acetonitrile-Benzene-n-Heptane System at 45°C”; Journal of Chemical Engineering Data; 17(1),71-76,1972.

[59] PRAUSNITZ, J.M; ANDERSON, T.; GRENS, E.; ECKERT, C.; HSIEH, R. & O’CONNELL, J.; “Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria”; New Jersey, Prentice Hall, 1980.

[60] PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.M.; AZEVEDO, E.G.; “Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria” second edition, New Jersey, Prentice Hall , 1986.

[61] PRESS, W.H.; FLANNERY, B.P.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T.; “Numerical recipes in FORTRAN- The Art os Scientific Computing”; Cambridge University press, cambridge, U.S.A., second edition, 1992.

[62] PROKOPAKIS,G.J. & SEIDER,W.D.; “Feasible Specifications in Azeotropic Distillation”; AICHE Journal; 29, 49-60, 1983.

[63] PROKOPAKIS,G.J. & SEIDER,W.D.; “Dynamic Simulation of Azeotropic Distillation Towers”; Aiche Journal; 29, 1017-1028, 1983.

[64] PUCCI, A.; MIKITENKO, L.; ASSELINEAU, L.; "Three-Phase Distillation. Simulation and Application to the Separation of Fermentation Products"; Chemical Engineering Science; 41(3), 485-494, 1986.

[65] RAAL, J.D. & BROUCKAERT, C.J.; "Vapour-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria in the system methyl butenol-water"; Fluid Phase Equilibria, 74, 253-270, 1992.

[66] REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.;SHERWOOD; "The Properties and gases and Liquids"; third edition, McGraw-Hill,.....

[67] ROSS, B.A. "Tese de Doutorado: Simulation of Three-Phase Distillation Towers"; University of Pennsylvania, USA; 1986.

[68] ROSS, B.A. & SEIDER, W.D.; "Simulation of Three-Phase Distillation Towers"; Computers and Chemical Engineering; 5, 7-20, 1980.

[69] ROVAGLIO, M. ; DOHERTY, M.F.; "Dynamics of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns"; AIChE Journal; 36(1), 39-52, 1990.

[70] ROVAGLIO, M.; FARAVELLI, T.; BIARDI, G.; GAFFURI, P. & SOCCOL, S.; "The Key Role of Entrainer Inventory for Operation and Control of Heterogeneous Azeotropic Distillation Towers"; Computers Chemical Engineering; 17(5/6), 535-547, 1993.

[71] SALAZAR-SOTELO, 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.

[72] SCHOOL, J.A. & BOOL, K.K.; "Three Phase Flash and Distillation"; Computers & Chemical Engineering; 295-300, 1985.

[73] SMITH J.M.; VAN NESS, H.C.; "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics"; McGraw-Hill- International Editions/ Chemical Engineering Series; fourth edition, 1987.

[74] STRAGEVITCH,L. & d'ÁVILA,S.G.; “Aplicação do Princípio da Máxima-Verossimilhança na Estimativa de Parâmetros de Modelos não-Lineares envolvendo Simultaneamente diferentes números de Restrições Implícitas”. XIV Congresso Ibero Latino-Americano de Métodos Computacionais em Engenharia, IPT, São Paulo, SP, Vol.II, 987-996, 1993.

[75] STRAGEVITCH,L. & d'ÁVILA,S.G.; “Aplicação do Princípio da Máxima-Verossimilhança Generalizado na Correlação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor Multicomponente”; 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo, Vol I, 162-167, 1994.

[76] THIELE, E.W. & GEDDES,R.L.; “Computation of Distillation Apparatus for Hydrocarbon Mixtures”; I.E.C.; 25,3,1946.

[77] TOMICH,J.F.; “A New Simulation Method for equilibrium Stage Processes”; AIChE Journal; 16(2), 1970.

[78] WASYLKIEWICZ, S.K.; SRIDHAR, L.N.; DOHERTY, M.F.; MALONE, M.F.; “Global Stability Analysis and Calculation of Liquid-Liquid Equilibrium in Multicomponent Mixtures”; Ind. Eng. Chem. Res; 35, 1395-1408, 1996.

[79] WAVLRAVEN, F.F.Y & VAN ROMPAY P.V. ; “An Improved Phase-Splitting Algorithm”; Computers & Chemical Engineering, 12(8), 777-782, 1988.

[80] WAVLRAVEN, F.F.Y & VAN ROMPAY P.V. ; “A Fast Algorithm for Three-Phase Distillation Towers”; Chemical Engineering Process, 24 (3),133-143, 1988.

[81] WANG, J.C. & HENKE,G.E.; “Tridiagonal Matrix for Distillation”; Hydrocarbon Processing , 45(8), 155-169, 1966.

[82] WONG, D.S.H; JANG, S.S. & CHANG, C.F.; “Simulation of Dynamics and Phase Pattern Changes for an Azeotropic Distillation Column”; Computers Chem. Engng; 15(5), 325-335, 1991.

[83] WU, J.S. & BISHNOI, P.R.; “An algorithm for three-phase equilibrium calculations”; Computers and Chemical Engineering; 10(3), 269-276, 1986.

[84] ZANDIJCKE, F. & VERHOEYE, L.; "The vapour-liquid equilibrium of ternary systems with limited miscibility at atmospheric pressure"; Journal of Appl. Chem. Biotechnology; 24, 709-729, 1974.

[85] ZHENG, X.Y.; YANG, X.L., ZONG, Z.L.; LI, P.; "Statistical Regression and Cross-Prediction of Multicomponent fluid Phase Equilibria"; Journal of Chemical Engineering of Japan"; 18(3), 211-219, 1985.

[86] ZOU, M. & PRAUSNITZ, J.M.; "Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria in Binary Aqueous Systems"; Journal Chemical Engineering Data"; 32, 34-37, 1987.

BIBLIOGRAFIA DECHEMA

- [1*] Ellis, S.R.,M.; Clark, M.B.; Chem. Age India 12, 377, 1961.
- [2*] Hands, C.H.G.; Norman, W.S.; Trans. Inst. Chem. Eng.; 23,66, 1965.
- [3*] Jones, C. A.; Schoenborn, E.M.; Colburn A.P.; Ind. Eng. Chem.; 35, 666, 1943.
- [4*] Kojima K.; Ochi, K.; Nakazawa, Y.; Int. Chem. Eng.; 9,342, 1969.
- [5*] Morachevskii, A.G. & Belousov, V.P.; Vestn. Leningrad. Univ.; 13(4), Ser. Fiz. Khim..(1), 117,1958
- [6*] Wehe, A.H.; Coates, J.; AIChE Journal; 1, 241, 1955

APÊNDICE A: Equações MESH expressas em função dos Fatores de Separação

I - Equações MES expressas em função dos fatores de separação

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

$$\text{Balanço de Massa por componente:} \quad Fz_i = L^I x_i^I + L^{II} x_i^{II} + Vy_i \quad (2)$$

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

Definindo-se:

$$\alpha = \frac{V}{F} \quad ; \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (3)$$

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

$$K_i^I = \frac{y_i}{x_i^I} \quad (5)$$

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

Rearranjo das equações:

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

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

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

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

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

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

$$Fz_i = \beta(1 - \alpha)Fx_i^I + (1 - \alpha)(1 - \beta)Fx_i^{II} + Vy_i$$

dividindo a equação acima por F, tem-se:

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

expressando a equação (10) em termos de:

$$1) x^I, K_i^I e K_i^H :$$

$$z_i = \beta(1-\alpha)x_i^I + (1-\alpha)(1-\beta)\left(\frac{K_i^I}{K_i^H}\right)x_i^I + \alpha K_i^I x_i^I$$

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

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

$$2) x_i^H, K_i^I e K_i^H :$$

$$z_i = \beta(1-\alpha)\left(\frac{K_i^H}{K_i^I}\right)x_i^H + (1-\alpha)(1-\beta)x_i^H + \alpha K_i^H x_i^H$$

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

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

$$3) y_i, K_i^I e K_i^H :$$

$$z_i = \beta(1-\alpha)\left(\frac{y_i}{K_i^I}\right) + (1-\alpha)(1-\beta)\left(\frac{y_i}{K_i^H}\right) + \alpha y_i$$

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

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

No equilíbrio tem-se:

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

Portanto para o EL^IV tem-se: $\sum_{i=1}^C x_i^I - \sum_{i=1}^C y_i = 0$

Utilizando as equações (11) e (13) tem-se:

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

Multiplicando e dividindo o 2º termo por K_i^I e ajustando, obtém-se:

$$f_1(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^C \frac{z_i(1-K_i^I)}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)\left(\frac{K_i^I}{K_i^{II}}\right) + \alpha K_i^I} = 0 \quad (14)$$

Analogamente para o EL^IL^{II} tem-se: $\sum_{i=1}^C x_i^I - \sum_{i=1}^C x_i^{II} = 0$

e

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

Da mesma forma, para o EL^{II}V tem-se: $\sum_{i=1}^C x_i^{II} - \sum_{i=1}^C y_i = 0$

$$f_3(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^C \frac{z_i \left(\frac{K_i^I}{K_i^{II}} - K_i^I \right)}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta) \left(\frac{K_i^I}{K_i^{II}} \right) + \alpha K_i^I} = 0 \quad (16)$$

As equações (11), (12), (13), (14), (15) e (16) acima correspondem as equações 2.11, 2.12, 2.13, 2.6, 2.7 e 2.8 deste trabalho.

II - Equação de Energia expressa em função dos fatores de separação

$$\text{Balanço Global de Energia: } FH^F + Q = L^I H^{L^I} + L^{II} H^{L^{II}} + VH^V \quad (17)$$

dividindo por F e utilizando as equações (7), (8) e (9), tem-se:

$$H^F + \frac{Q}{F} = \frac{\beta(L^I + L^{II})}{F} H^{L^I} + \frac{(1-\beta)(1-\alpha)F}{F} H^{L^{II}} + \alpha H^V$$

$$\text{definindo } q = \frac{Q}{F}$$

$$H^F + q = \beta(1-\alpha)H^{L^I} + (1-\beta)(1-\alpha)H^{L^{II}} + \alpha H^V$$

Dessa forma :

$$f_4(\alpha, \beta, T) = H^F + q - (1-\alpha)\beta H^{L^I} - (1-\alpha)(1-\beta)H^{L^{II}} - \alpha H^V = 0 \quad (18)$$

A equação (18) corresponde a equação 2.9 deste trabalho.

APÊNDICE B: Distribuição dos Componentes nas Fases Extrato e Refinado

Da equação de isoatividade para o ELL tem-se:

$$\gamma_i^{ext} x_i^{ext} = \gamma_i^{ref} x_i^{ref} \quad (1)$$

ou

$$\frac{\gamma_i^{ext}}{\gamma_i^{ref}} = \frac{x_i^{ref}}{x_i^{ext}}$$

A equação acima pode ser reescrita na forma:

$$\frac{\gamma_i^{ext}}{\gamma_i^{ref}} + \frac{\gamma_i^{ref}}{\gamma_i^{ref}} = \frac{x_i^{ref}}{x_i^{ext}} + \frac{x_i^{ext}}{x_i^{ext}}$$

ou

$$\frac{\gamma_i^{ext} + \gamma_i^{ref}}{\gamma_i^{ref}} = \frac{x_i^{ref} + x_i^{ext}}{x_i^{ext}}$$

Invertendo a equação acima, tem-se:

$$\frac{\gamma_i^{ref}}{\gamma_i^{ext} + \gamma_i^{ref}} = \frac{x_i^{ext}}{x_i^{ref} + x_i^{ext}}$$

O termo à esquerda da equação acima foi definido como sendo a grandeza PR da equação 2.43b Assim :

$$PR = \frac{x_i^{ext}}{x_i^{ref} + x_i^{ext}} \quad (2)$$

No ELV a equação de igualdade de fugacidades para a consideração de fase vapor ideal torna-se:

$$P x_i^{ext} = \gamma_i^{ref} x_i^{ref} P_i^{sat}$$

ou

$$\frac{P}{\gamma_i^{ref} P_i^{sat}} = \frac{x_i^{ref}}{x_i^{ext}}$$

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

$$\frac{\gamma_i^{ext}}{\gamma_i^{ref}} = \frac{x_i^{ref}}{x_i^{ext}} \therefore \frac{\gamma_i^{ext}}{\gamma_i^{ref}} + \frac{\gamma_i^{ref}}{\gamma_i^{ref}} = \frac{x_i^{ref}}{x_i^{ext}} + \frac{x_i^{ext}}{x_i^{ext}}$$

ou

$$\frac{\gamma_i^{ext} + \gamma_i^{ref}}{\gamma_i^{ref}} = \frac{x_i^{ref} + x_i^{ext}}{x_i^{ext}}$$

Dessa forma, invertendo a equação acima tem-se definido o termo PR da equação

2.43b:

$$\frac{\gamma_i^{ref}}{\gamma_i^{ext} + \gamma_i^{ref}} = \frac{x_i^{ext}}{x_i^{ref} + x_i^{ext}} = PR$$

As expressões relativas aos balanços globais e por componente do número de moles nas fases extrato e refinado são:

$$n_i^{global} = n_i^{ext} + n_i^{ref} \quad (3)$$

$$n_i^{global} = n_i^{ext} + n_i^{ref} \quad (4)$$

Rearranjando tem-se:

$$\frac{n_i^{global}}{n_i^{global}} = \frac{n_i^{ext} + n_i^{ref}}{n_i^{global}} = \frac{n_i^{ext}}{n_i^{global}} + \frac{n_i^{ref}}{n_i^{global}}$$

ou

$$x_i^{global} = \frac{n_i^{ext}}{n_i^{ext} + n_i^{ref}} + \frac{n_i^{ref}}{n_i^{ext} + n_i^{ref}}$$

Assumindo que as fase são equimolares, tem-se:

$$x_i^{global} = \frac{n_i^{ext}}{2n_i^{ext}} + \frac{n_i^{ref}}{2n_i^{ref}} \text{ ou seja:}$$

$$x_i^{global} = 0.5(x_i^{ext} + x_i^{ref})$$

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

$$PR = \frac{x_i^{ext}}{2z_i}$$

ou

$$x_i^{ext} = 2PRz_i$$

A equação (6) acima é a equação 2.44a.

De maneira análoga obtem-se a equação 2.44b: $x_i^{ref} = 2PEz_i$

APÊNDICE C: Condições Necessárias aos Equilíbrios Monofásicos e Bifásicos

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 os diversos tipos de equilíbrios monofásicos e bifásicos. 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) Análise de $f_1(\alpha, \beta)$:

condição a) :

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

$$0 < z_i < 1 \Rightarrow \frac{1}{K_i^I} < 1 \Rightarrow K_i^I > 1$$

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

A situação não favorece o surgimento da fase líquida I, isto é o $EL^I V$.

Portanto, nesta condição teremos apenas fase vapor.

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

condição c):

$$f_1(\alpha, \beta) > 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^c \frac{z_i}{K_i^I} - 1 > 0$$

$$0 < z_i < 1 \Rightarrow \frac{1}{K_i^I} > 1 \Rightarrow K_i^I < 1$$

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

Esta condição favorece o surgimento da fase líquida I, portanto do $EL^I V$.

2) Análise de $f_2(\alpha, \beta)$:

condição a):

$$f_2(\alpha, \beta) < 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^c \frac{z_i}{K_i^I} - \sum_{i=1}^c \frac{z_i}{K_i^{II}} < 0$$

$$0 < z_i < 1 \Rightarrow \frac{1}{K_i^I} - \frac{1}{K_i^{II}} < 0 \Rightarrow K_i^{II} < K_i^I$$

$$\text{Portanto } x_i^I < x_i^{II}$$

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

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

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 líquida L^I e L^{II} .

3) Análise de $f_3(\alpha, \beta)$:

condição a):

$$f_3(\alpha, \beta) < 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^c \frac{z_i}{K_i^{II}} - 1 < 0$$

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

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

A situação não favorece o surgimento da fase líquida II, isto é o $EL^{II}V$.

Portanto, nesta condição teremos apenas fase vapor.

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

condição c):

$$f_3(\alpha, \beta) > 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^c \frac{z_i}{K_i^{II}} - 1 > 0$$

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

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

Esta condição favorece o surgimento da fase líquida II, portanto do $EL^{II}V$.

APÊNDICE D: Constantes das Propriedades de Componentes Puros

I - Constantes da Equação de Pressão de Vapor extraída da referência do
DECHEMA (22)

$$\log(P^V) = A - B/(T + C)$$

(P^V em mmHg e T em graus Celsius)

Componente	A	B	C
Acetato de Etila	7.10179	1244.95	217.881
Acetonitrila	7.33986	1482.290	250.523
Água	8.07131	1730.630	233.426
Benzeno	6.87987	1196.760	219.161
Butanol	7.8380	1558.19	196.881
Etanol	8.1122	1592.864	226.184
Heptano	6.89386	1264.37	216.64
Metanol	8.08097	1582.271	239.726
Propanol	8.37895	1788.02	227.438

II - Constantes da Equação de Pressão de Vapor extraída da referência de
Henley e Rosen (34)

$$\log(P^V) = A - B/(T + C)$$

(P^V em mmHg e T em graus Celsius)

Componente	A	B	C
Água	8.10765	1750.286	235.000
Benzeno	6.90565	1211.030	220.790
Etanol	8.21337	1652.050	231.480

III - Constantes da Equação de Pressão de Vapor extraída da referência do
DIPPR (24)

$$\ln(P^V) = A + B/T + C(\ln T) + DT^E$$

(P^V em Pascal e T em graus KELVIN)

Componente	A	B	C	D	E
Furfural	78.653	-8043.0	-8.1424	4.509D-06	2.0
2-Pentanol	113.70	-10279.0	-12.731	1.6329D-17	6.0
Propano	60.248	-3516.9	-6.2691	1.1606D-05	2.0
Propileno	57.263	-3382.4	-5.7707	1.043D-05	2.0

IV - Constantes da Equação de Capacidade Calorífica de Gás Ideal extraída da
referência de Reid et alii (66)

$$C_p = C_{pVapA} + (C_{pVapB}) * T + (C_{pVapC}) * T^2 + (C_{pVapD}) * T^3$$

(C_p em cal/(gmol.K) e T em Kelvin)

Componente	C_{pVapA}	C_{pVapB}	C_{pVapC}	C_{pVapD}
Água	7.701	4.595E-04	2.521E-06	-0.859E-09
Benzeno	-8.101	0.1130	-7.206E-05	1.703E-08
Butanol	0.780	0.09984	-5.354E-05	1.119E-08
Etanol	2.153	0.05113	-2.004E-05	0.328E-09
Propanol	0.590	0.07942	-4.431E-05	1.026E-08

V - Constantes da Equação para o cálculo do Calor de Vaporização extraída da referência do DIPPR (24)

$$H^{\text{vaporização}} = A(1-T_r)^{(B + C*Tr + D*Tr^2 + E*Tr^3)}$$

($H^{\text{vaporização}}$ em Joule/(Kmol) e T em Kelvin)

Componente	A	B	C	D
Água	57608000	0.6964	-0.7797	0.47678
Benzeno	50730000	0.7616	-0.5052	0.15640
Butanol	67390000	0.1730	0.2915	0.00
Etanol	44150000	-0.4134	0.75362	0.00
Propanol	63300000	0.3575	0.00	0.00

VI - Parâmetros do modelo NRTL para o sistema propanol(1)-butanol(2)-água(3), extraídos da referência de Block-Hegner (10)

$$A(1,2) = -0.61259$$

$$A(2,1) = 0.71640$$

$$A(1,3) = -0.07149$$

$$A(3,1) = 2.7425$$

$$A(2,3) = 0.90047$$

$$A(3,2) = 3.51307$$

$$\alpha(1,2) = 0.30$$

$$\alpha(1,3) = 0.30$$

$$\alpha(2,3) = 0.48$$