

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO
EM EXTRAÇÃO DE AROMÁTICOS

Este exemplar corresponde à redação final da tese
de mestrado defendida pelo Eng.º Luiz Steagwitz de,
aprovada pela Comissão Julgadora em 11/05/92.

Paulo Steagwitz

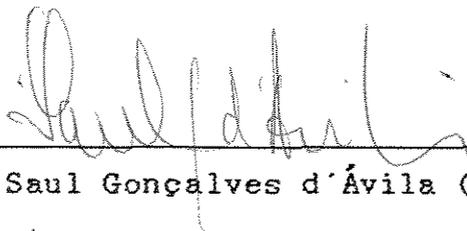
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO
EM EXTRAÇÃO DE AROMÁTICOS

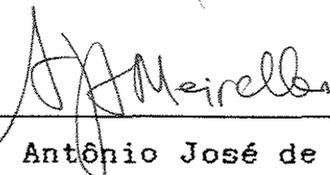
Luiz Stragevitch

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

Aprovada por:



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila (Orientador)†



Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles



Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel

Campinas, 11 maio de 1992.

PC 911110

À minha família.

AGRADECIMENTOS

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

Aos funcionários, colegas e professores da Faculdade de Engenharia Química, sem os quais não seria possível o desenrolar de muitas tarefas.

À FAPESP pelos recursos para a construção da célula de equilíbrio líquido-líquido e aquisição de produtos químicos, conforme processo nº 90/3916-0.

Ao CNPq pelo suporte financeiro durante 18 meses.

RESUMO

Utilizando uma metodologia baseada em rendimento e pureza do produto extraído preditos pelo método de contribuição de grupos ASOG foi avaliado o desempenho de misturas de solventes em extração multicomponente de aromáticos. O melhor desempenho foi encontrado para a mistura de *N,N*-dimetilformamida (DMF) com dietileno glicol (DEG) quando comparada com sulfolane, requerendo quantidades menores de solvente e energia para uma mesma produção de aromáticos. A mistura *N*-metilpirrolidona (NMP)/monoetileno glicol (MEG), usada comercialmente, mostrou-se inferior à mistura DMF/DEG e ao sulfolane. Uma nova célula para a obtenção de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido foi construída e determinados dados para oito sistemas ternários envolvendo *n*-heptano, benzeno, *p*-xileno e as combinações de solventes furfural/DEG, NMP/DEG, DMF/DEG e DMF/monoetanolamina (MEA), nas temperaturas de 30 e 50°C. Novos parâmetros de interação de grupos para a predição do equilíbrio líquido-líquido foram estimados para os métodos ASOG e UNIFAC, envolvendo os pares alifático-solvente, aromático-solvente e solvente-solvente. Com o método ASOG conseguiu-se uma representação do equilíbrio líquido-líquido levemente melhor do que com o método UNIFAC.

ABSTRACT

Using a methodology based on yield and purity of extracted product predicted by the ASOG group contribution method, the performance of solvent mixtures in multicomponent aromatics extraction was studied. Better results were found for the mixture of *N,N*-dimethylformamide (DMF) with diethylene glycol (DEG) when compared with sulfolane, requiring lesser quantities of solvent and energy for the same production of aromatics. The mixture of *N*-methylpyrrolidone (NMP) with monoethylene glycol (MEG), used in some commercial processes, showed to be inferior to the mixture DMF/DEG and to sulfolane. A new cell for the determination of liquid-liquid equilibrium experimental data was built, and data obtained for eight ternary systems involving *n*-heptane, benzene, *p*-xylene and the solvent combinations furfural/DEG, NMP/DEG, DMF/DEG and DMF/monoethanolamine (MEA) at 30 and 50°C. New ASOG and UNIFAC group interaction parameters for the prediction of liquid-liquid equilibria were estimated for the pairs aliphatic-solvent, aromatic-solvent, and solvent-solvent. A slightly better representation of liquid-liquid equilibria was obtained using ASOG than using UNIFAC.

NOMENCLATURA

a_{kl}	parâmetro de interação dos grupos ASOG k e l , adimensional; parâmetro energético característico dos grupos UNIFAC k e l , em Kelvin
D	número de conjunto de dados
f	função genérica
F	função objetivo
g	número de grupos
ΔG	energia de Gibbs molar da mistura
K_i	fator de separação do componente i entre duas fases líquidas
l_i	veja a Equação (A.2-9)
m_{kl}	parâmetro energético característico dos grupos ASOG k e l , adimensional
M	número de linhas de amarração experimentais
n_{kl}	parâmetro energético característico dos grupos ASOG k e l , em Kelvin
N	número de componentes
Q_i	área superficial de van der Waals da molécula i
Q_k	área superficial de van der Waals do grupo k
V_i	volume superficial de van der Waals da molécula i
V_k	volume superficial de van der Waals do grupo k
S/F	razão das vazões solvente/alimentação
S_{ij}	seletividade do componente i (soluto) em relação ao j (diluyente)
T	temperatura
x_i	fração molar do componente i
X_k	concentração do grupo k
z_i	fração molar global do componente i
Z	número de coordenação

Letras gregas

α_{ij}	parâmetro de interação NRTL das moléculas i e j , adimensional
γ_i	coeficiente de atividade do componente i
Γ_k	coeficiente de atividade residual do grupo k
θ	fração do sistema que se separa na fase I
θ_i	fração de superfície da molécula i
θ_k	fração de superfície do grupo k
ν_{ki}	número de átomos (exceto átomos de hidrogênio) do grupo ASOG k na molécula i ; número de grupos UNIFAC do tipo k na molécula i
ν_i^{FH}	número de átomos na molécula i , exceto átomos de hidrogênio
π	número de fases
σ	desvio padrão
ϕ_i	fração de volume da molécula i
τ_{kl}	parâmetro de interação dos grupos UNIFAC k e l , adimensional

Subscritos

a	atividade
i	componentes
j	componentes; fases
k	grupos; linhas de amarração
l	grupos; conjuntos de dados
m	grupos
x	concentração
T	temperatura

Superscritos

<i>C</i>	combinatorial
<i>i</i>	molécula <i>i</i>
<i>I, II</i>	fases
<i>R</i>	residual
$\hat{}$	variável calculada

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 3.1-1. Novos grupos ASOG, 9.
- Tabela 3.1-2. Novos grupos UNIFAC, 10.
- Tabela 3.1-3. Base de dados para a estimativa dos parâmetros e desvios, 10.
- Tabela 3.2-1. Carga típica usada na extração de aromáticos, 13.
- Tabela 4.1-1. Cálculo do desvio padrão das concentrações, sistema água(1)/etanol(2)/ciclohexano(3), 20.
- Tabela 4.1-2. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água(1)/etanol(2)/ciclohexano(3), 20.
- Tabela 4.3-1. Base de dados para a estimativa de parâmetros e desvios, 23.
- Tabela 5.1-1. Predição multicomponente, 27.
- Tabela 5.2-1. Desempenho do sulfolane, 30.
- Tabela 5.2-2. Desempenho das misturas de solventes, 32.
- Tabela 5.2-3. Algumas propriedades dos solventes, 34.
- Tabela 5.2-4. Energia para aquecimento da coluna de extração e recuperação do solvente por destilação, 35.
- Tabela B.0-1. Novos parâmetros ASOG para a predição do equilíbrio líquido-líquido, 45.
- Tabela B.0-2. Novos parâmetros UNIFAC para a predição do equilíbrio líquido-líquido, 46.
- Tabela C.0-1. Desvios usando NRTL e UNIQUAC, 51.
- Tabela C.0-2. Parâmetros τ_i e q_i para a equação UNIQUAC, 51.
- Tabela C.0-3. Parâmetros NRTL, em Kelvin, válidos entre 30 e 50°C, 52.
- Tabela C.0-4. Parâmetros UNIQUAC, em Kelvin, válidos entre 30 e 50°C, 52.
- Tabela C.0-5. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema *n*-heptano/furfural/DEG a 50°C, 53.

- Tabela C.0-6. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema *p*-xileno/furfural/DEG a 30°C, 54.
- Tabela C.0-7. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema *n*-heptano/NMP/DEG a 50°C, 55.
- Tabela C.0-8. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema benzeno/NMP/DEG a 30°C, 56.
- Tabela C.0-9. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema *n*-heptano/DMF/DEG a 50°C, 57.
- Tabela C.0-10. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema *p*-xileno/furfural/DEG a 30°C, 58.
- Tabela C.0-11. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema *n*-heptano/DMF/MEA a 50°C, 59.
- Tabela C.0-12. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema benzeno/DMF/DEG a 30°C, 60.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 3.2-1. Seletividade e capacidade (representando pureza e rendimento, respectivamente) para os sistemas heptano/tolueno/solvente a 30°C, preditas pelo método ASOG, 14.
- Figura 4.1-1. (a) Vista superior e (b) corte longitudinal A-A da célula construída, 18.
- Figura 4.1-2. Linhas de amarração experimentais para água/etanol/ciclohexano a (a) 25°C e (b) 50°C. (---○) Bueno (1990). (—□) Este trabalho, 21.
- Figura 4.4-1. Seletividade e capacidade (representando pureza e rendimento, respectivamente) para os sistemas heptano/tolueno/mistura de solventes (linhas cheias) a 30°C, preditas pelo método ASOG, 25.
- Figura 5.1-1. Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema hexano/heptano/octano/benzeno/tolueno/xilenos/sulfolane a 30°C, 28.
- Figura 5.2-1. Rendimento e pureza de aromáticos extraídos preditos pelo método ASOG em uma coluna com 20 estágios. (Os números de cada simulação referem-se aos das Tabelas 5.2-1 e 2), 31.
- Figura 5.2-2. Energia consumida para o aquecimento da coluna de extração e recuperação do solvente por destilação. (Os números de cada simulação referem-se aos da Tabela 5.2-4.), 36.
- Figura C.0-1. Sistema *n*-heptano/furfural/DEG a 50°C, 53.
- Figura C.0-2. Sistema *p*-xileno/furfural/DEG a 30°C, 54.
- Figura C.0-3. Sistema *n*-heptano/NMP/DEG a 50°C, 55.
- Figura C.0-4. Sistema benzeno/NMP/DEG a 30°C, 56.
- Figura C.0-5. Sistema *n*-heptano/DMF/DEG a 50°C, 57.
- Figura C.0-6. Sistema *p*-xileno/DMF/DEG a 30°C, 58.
- Figura C.0-7. Sistema *n*-heptano/DMF/MEA a 50°C, 59.
- Figura C.0-8. Sistema benzeno/DMF/MEA a 30°C, 60.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS, iv

RESUMO, v

ABSTRACT, vi

NOMENCLATURA, vii

ÍNDICE DE TABELAS, x

ÍNDICE DE FIGURAS, xii

SUMÁRIO, xiii

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, 1

CAPÍTULO 2. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO, 3

2.1. Cálculos de Equilíbrio Líquido-Líquido
Multicomponente, 3

2.2. Correlação de Dados Experimentais de
Equilíbrio Líquido-Líquido, 5

CAPÍTULO 3. SELEÇÃO DE MISTURAS DE SOLVENTES POR CONTRIBUIÇÃO
DE GRUPOS, 7

3.1. Estimativa de Parâmetros de Interação de
Grupos, 8

3.2. Rendimento e Pureza de Aromáticos Extraídos
com Solventes Puros, 13

CAPÍTULO 4. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE EQUILÍBRIO
LÍQUIDO-LÍQUIDO, 17

4.1. Projeto e Teste da Célula de Equilíbrio, 17

4.2. Obtenção de Dados de Equilíbrio Líquido-
Líquido Envolvendo Misturas de Solventes, 22

4.3. Estimativa dos Parâmetros de Interação
Solvente-Solvente, 24

4.4. Rendimento e Pureza de Aromáticos Extraídos
com a Combinação de Dois Solventes, 24

CAPÍTULO 5. EXTRAÇÃO MULTICOMPONENTE USANDO MISTURAS DE SOLVENTES, 26	
5.1. Cálculos de Equilíbrio Líquido-Líquido Multicomponente por Contribuição de Grupos, 26	
5.2. Desempenho das Misturas de Solventes na Extração de Aromáticos, 28	
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES, 37	
REFERÊNCIAS, 38	
APÊNDICE A. EQUAÇÕES DOS MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS, 41	
A.1. Método ASOG, 42	
A.2. Método UNIFAC, 43	
APÊNDICE B. PARÂMETROS DE INTERAÇÃO DE GRUPOS, 45	
APÊNDICE C. DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO ENVOLVENDO MISTURAS DE SOLVENTES, 51	

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos aromáticos constituem uma das classes de produtos mais importantes da indústria petroquímica. Derivados principalmente de cortes de nafta oriunda da reforma catalítica, encontram-se em misturas multicomponentes juntamente com hidrocarbonetos não aromáticos que possuem as mesmas faixas de ebulição. Isto torna a separação por destilação inviável, de modo que a extração líquido-líquido é largamente empregada.

O sucesso de um processo de extração líquido-líquido depende fortemente da escolha do solvente mais apropriado possível. Para a separação dos aromáticos muitos solventes já foram identificados. Entretanto, ainda há um grande potencial para a pesquisa de novos solventes mais adequados, principalmente combinações de solventes.

O propósito deste trabalho é uma avaliação do emprego de combinações de solventes na extração de aromáticos. A escolha das misturas é feita somente a partir de solventes já conhecidos, para os quais está disponível um mínimo de informação experimental.

Industrialmente, fatores muito importantes são o rendimento e a pureza do produto extraído. Por esse motivo, a metodologia usada é essencialmente baseada na predição do rendimento e pureza dos aromáticos usando métodos de contribuição de grupos.

A principal dificuldade de uma análise de misturas de solventes para a extração é a escassez de dados experimentais de equilíbrio envolvendo dois solventes ao mesmo tempo, em ampla faixa de temperatura e concentração.

Para tornar este estudo mais amplo, dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido são obtidos para sistemas do tipo aromático/solvente 1/solvente 2 e alifático/solvente 1/solvente 2, nas temperaturas de 30 e 50°C. Para a determinação destes dados uma nova célula de equilíbrio líquido-líquido é proposta e construída.

Os dados experimentais obtidos neste trabalho juntamente com outros existentes na literatura são usados para a estimativa de novos parâmetros de interação de grupos.

Finalmente, os parâmetros estimados são utilizados em uma avaliação do comportamento das combinações de solventes diretamente na simulação de extração multicomponente em uma coluna multiestágio. Os desempenhos obtidos são então comparados com os do sulfolane, por ser o solvente mais utilizado atualmente.

CAPÍTULO 2

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Para uma mistura de composição global conhecida, em determinada temperatura e pressão, os cálculos de equilíbrio líquido-líquido basicamente consistem em saber se haverá ou não a formação de duas fases, e se houver, quais as composições de cada uma das fases em equilíbrio.

A primeira questão é satisfeita se com a formação de duas fases observar-se uma diminuição da energia de Gibbs da mistura, e a segunda, através da solução das equações impostas pelas condições de equilíbrio. Obviamente, a resposta à segunda satisfaz a primeira.

A solução destes problemas, entretanto, requer modelos que descrevam a energia de Gibbs em função da composição e da temperatura. Esses modelos, por sua vez, apresentam um conjunto de parâmetros que são normalmente obtidos através de informações experimentais. Desse modo, adicionalmente é necessária uma metodologia para a correlação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido.

2.1. Cálculos de Equilíbrio Líquido-Líquido Multicomponente

O estado de equilíbrio de um sistema fechado, a temperatura e pressão constantes, é aquele no qual o potencial energia livre de Gibbs atinge seu valor mínimo.

Nestas condições, uma mudança infinitesimal na composição de equilíbrio, a temperatura e pressão fixas, não deverá provocar mudança em ΔG , ou seja,

$$d(\Delta G)_{T,P} = 0. \quad (2.1-1)$$

Este critério, entretanto, é uma condição de equilíbrio

necessária, porém, não suficiente pois não distingue um mínimo, um ponto de inflexão e um máximo. Seu uso requer adicionalmente a verificação da condição de mínimo dada pela convexidade da energia de Gibbs, i. e.,

$$d^2(\Delta G)_{T,P} > 0, \quad (2.1-2)$$

conhecido como critério de estabilidade.

Da Equação (2.1-1) deriva-se a condição de equilíbrio usual de igualdade de potenciais químicos que pode ser mais convenientemente reescrita em termos de igualdade de atividades entre as fases,

$$(x_i \gamma_i)^I = (x_i \gamma_i)^{II}, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.1-3)$$

onde N é o número de componentes, x_i a fração molar e γ_i o coeficiente de atividade do componente i , nas fases I e II .

As composições de equilíbrio x_i , nas fases I e II , são obtidas através da solução simultânea das N equações impostas pelas condições de equilíbrio (equações 2.1-3) e por N equações de balanço de material,

$$z_i = \theta x_i^I + (1 - \theta) x_i^{II}, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.1-4)$$

sob a restrição

$$\sum_{i=1}^N x_i^{II} = 1. \quad (2.1-5)$$

Nas equações acima, z_i é a fração molar global do componente i e θ é a fração do sistema que se separa na fase I . Se a equação (2.1-5) for satisfeita, o balanço de material da equação (2.1-4)

garantirá que $\sum_{i=1}^N x_i^I = 1$.

O sistema formado pelas equações (2.1-3) a (2.1-5) ($2N + 1$ equações) possui $2N + 1$ variáveis (x_i^I e x_i^{II} , $i = 1, 2, \dots, N$, e θ). A técnica usada para sua solução é usualmente baseada no método de Newton-Raphson, tal como descrita por Null (1970), e é

similar àquela usada em cálculos *flash* no equilíbrio líquido-vapor.

2.2. Correlação de Dados Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido

O propósito da correlação neste trabalho é a representação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido por modelos analíticos que descrevem a energia de Gibbs excedente em função da composição e da temperatura.

A informação experimental mínima — necessária para a correlação — é aquela que satisfaça a um número de equações igual ao número de variáveis (parâmetros). Por exemplo, em um sistema ternário a ser correlacionado pela equação UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), há seis parâmetros a estimar e, portanto, deve haver pelo menos seis equações. Assim, o conjunto de dados mínimo deve possuir duas linhas de amarração, cada uma gerando três equações de isoatividades. (Veja as equações 2.1-3.)

Entretanto, na prática, geralmente se conhece muito mais dados experimentais do que o mínimo necessário, e é desejável o uso de um grande número de dados para se ter uma confiança maior nos parâmetros estimados. Por esse motivo, a correlação de dados experimentais requer a minimização de uma função objetivo.

As funções objetivo mais usuais são

$$F_a = \sum_{I=1}^D \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^N (x_{Ikl}^I \gamma_{Ikl}^I - x_{Ikl}^{II} \gamma_{Ikl}^{II})^2 \quad (2.2-1)$$

e

$$F_x = \sum_{I=1}^D \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^{\pi} \sum_{l=1}^N (x_{Ijkl} - \hat{x}_{Ijkl})^2, \quad (2.2-2)$$

conhecidas como função objetivo de atividades e função objetivo de concentrações, respectivamente. Nas equações acima, M é o número de linhas de amarração experimentais, D o número de diferentes sistemas, \hat{x} é a fração molar calculada e π o número de fases.

A função objetivo de atividades utiliza diretamente as composições experimentais, não exigindo, portanto, uma boa estimativa inicial do conjunto de parâmetros a serem estimados. Além disso, o tempo gasto para convergência é pequeno pois são calculados apenas os coeficientes de atividade. Entretanto, a representação do equilíbrio líquido-líquido pelos parâmetros estimados usando-se esta função não é plenamente satisfatória.

Já a função objetivo de concentrações requer, a cada iteração, o cálculo das composições em equilíbrio. Assim, além de exigir uma boa estimativa inicial do conjunto de parâmetros, é necessário muito mais tempo para convergência. Entretanto, o conjunto de parâmetros estimado com seu uso conduz a uma reprodução muito mais realística do equilíbrio líquido-líquido.

Uma técnica eficiente, proposta por Sørensen (1980), inicia a estimativa de parâmetros minimizando a função objetivo de atividades, uma vez que geralmente não se dispõe de uma boa estimativa inicial. Após a convergência, o conjunto de parâmetros com ela obtido é usado como estimativa inicial para a função objetivo de concentrações. Este procedimento também foi usado com sucesso por outros autores (Bueno, 1990; Caño de Andrade, 1991; Vianna, 1991).

Para a minimização das funções objetivo, Sørensen (1980) também propôs os métodos de Nelder-Mead (Nelder e Mead, 1965) e Marquardt (Marquardt, 1963).

Este é o procedimento a ser adotado neste trabalho.

CAPÍTULO 3

SELEÇÃO DE MISTURAS DE SOLVENTES POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

Industrialmente, fatores decisivos para a escolha de determinado solvente são o rendimento e a pureza dos aromáticos extraídos. Além destes, uma série de outros critérios a serem observados em uma seleção preliminar de solventes (e misturas de solventes) são listados por Lo *et al.* (1983), entre os quais estão solubilidade, densidade, tensão superficial, viscosidade, corrosividade, disponibilidade, recuperabilidade e custos de operação.

Entretanto, o propósito deste trabalho é uma avaliação de misturas de solventes conhecidos que de certa forma atendem estes critérios. Dessa maneira, diversas características desses solventes são assumidas como aceitáveis e a análise somente será feita em termos de desempenho, ou seja, rendimento e pureza dos aromáticos extraídos.

A idéia de uma mistura de solventes é adicionar a um solvente que proporcione alto rendimento (alta capacidade) e baixa pureza (baixa seletividade) outro solvente que possua características opostas, ou seja, que proporcione baixo rendimento e alta pureza, de modo que o rendimento e pureza obtidos com a mistura final sejam superiores aos dos solventes puros (Müller e Hoehfeld, 1967).

Müller e Hoehfeld (1967) avaliaram uma série de misturas de solventes para a extração de aromáticos, em termos de seletividade e capacidade. Entretanto, em seu estudo, totalmente experimental, foi avaliado somente um ponto e não uma faixa de concentração e temperatura. Além disso, as combinações foram escolhidas apenas com o critério dos solventes serem miscíveis.

Outras misturas também foram estudadas por Shiah (1969) e por Scherbina *et al.* (1973).

O assunto só voltou a ser discutido mais recentemente por

Ferreira *et al.* (1984a) e Fahim e Elkilani (1990) em torno da mistura NMP/MEG, usada hoje em alguns processos comerciais em petroquímicas espalhadas pelo mundo.

Entretanto, testes em extração são reportados apenas por Shiah (1969):

O propósito deste capítulo é identificar misturas de solventes com potencial para incrementar o rendimento e a pureza dos aromáticos extraídos, usando métodos de contribuição de grupos para predizer o equilíbrio de fases, estimando os parâmetros de interação de grupos quando estes não estiverem disponíveis.

3.1. Estimativa dos Parâmetros de Interação de Grupos

A idéia dos métodos de predição de coeficientes de atividade por contribuição de grupos é o uso de dados de equilíbrio existentes para predizer o equilíbrio de fases de sistemas para os quais não há dados disponíveis. Para um resumo das equações veja o Apêndice A.

No método ASOG (Derr e Deal, 1969), o coeficiente de atividade residual é representado por quatro parâmetros para cada par de grupos (Equação A.1-3), enquanto que no método UNIFAC (Fredeslund *et al.*, 1975) apenas por dois (Equação A.2-9). Isto proporciona uma dependência mais forte com a temperatura para o método ASOG o que, possivelmente, poderá representar o equilíbrio líquido-líquido melhor do que o método UNIFAC e permitir extrapolações mais seguras.

Por esse motivo, neste trabalho, todos os cálculos para a avaliação de misturas de solventes foram baseados no método ASOG, embora sempre se tenha estimado os parâmetros de interação de grupos para o método UNIFAC, para fins de comparação.

A exploração do método ASOG para a predição do equilíbrio líquido-líquido ainda não foi exaustiva, de modo que somente alguns parâmetros para a predição do equilíbrio líquido-líquido

Tabela 3.1-1. Novos grupos ASOG *

Grupo	Nome	Fórmula	V_{KI}	V_{I}^{FH}
TKSO	Tetraetileno Sulfóxido	C_4H_8OS	8	8
KEGA	Sulfeto de glicol	$C_2H_4O_3S$	8	8
DVS	Divinil sulfona	$C_4H_6O_2S$	7	7
MEA	Monocetanolamina	C_2H_7NO	4	4
TEG	Trietileno glicol	$C_6H_{14}O_4$	10	10
DHDS	2,2'-Dihidróxi diétil sulfeto	$C_6H_{10}O_2S$	7	7
MDO	Carbonato de propileno	$C_4H_6O_3$	7	7

*Para os demais veja Tochigi et al. (1990).

estão disponíveis (Cardozo, 1992). Mais especificamente, para a extração de aromáticos, somente os parâmetros do par alifático-aromático foram obtidos. Os demais, envolvendo as interações alifático-solvente, aromático-solvente e as interações entre dois solventes precisam ser estimados.

Os grupos ASOG utilizados neste trabalho foram baseados em Tochigi et al. (1990) e os grupos UNIFAC em Magnussen et al. (1981). As Tabelas 3.1-1 e 3.1-2 listam os grupos novos adicionados neste trabalho.

O procedimento utilizado para a estimativa dos novos parâmetros foi descrito na Seção 2.2, e um resumo das estimativas é mostrado na Tabela 3.1-3. O desvio médio quadrático percentual

Tabela 3.1-2. Novos grupos UNIFAC^a

Grupo Principal	Sub-grupo	R_k^b	Q_k^b	Exemplo
"TMSO"	TMSO	3,7220	2,836	Tetrametileno sulfóxido: 1 TMSO
"KESA"	KESA	3,3488	2,176	Sulfeto de glicol: 1 KESA
"DVS"	DVS	4,0290	3,392	Divinil sulfona: 1 DVS
"MEA"	MEA	2,5736	2,380	Monoetanolamina: 1 MEA
"TEG"	TEG	5,5839	4,888	Trietileno glicol: 1 TEG
"DHDS"	DHDS	4,4895	3,848	2,2'-Dihidróxi dietil sulfeto: 1 DHDS
"MDO"	MDO	3,2815	2,736	Carbonato de propileno: 1 MDO

^aPara os demais veja Magnussen et al. (1981).

^bTirado de Sørensen e Arlt (1980).

Tabela 3.1-3. Base de dados para a estimativa dos parâmetros e desvios

Paras de grupos	Componentes envolvidos	Nº de sistemas ^a	Temp. °C	Referência	Desvio ^b , % ASOG UNIFAC
CH ₂ -CON	Hexano	2	20	Sørensen e Arlt (1980)	0,7
ArCH-CON	Heptano Benzeno MFA ^c	(8)			
CH ₂ -CN	Heptano	7	20-45	Sørensen e Arlt (1980)	1,8
ArCH-CN	Pentadecano Benzeno Etilbenzeno Butilbenzeno Acetonitrila	(48)			
CH ₂ -FURF	iso-Octano	4	25-30	Sørensen e Arlt (1980)	1,2
ArCH-FURF	Pentadecano Benzeno Etilbenzeno Butilbenzeno Furfural	(28)			

Tabela 3.1-3. (Continuação)

Pares de grupos	Componentes envolvidos	Nº de sistemas ^a	Temp. °C	Referência	Desvio ^b , % ASOG UNIFAC	
CH ₂ -DMSO	Heptano	2	20-25	Sørensen e	0,7	
ArCH-DMSO	Benzeno Tolueno DMSO ^d	(12)		Arlt (1980)		
CH ₂ -NMP	Heptano	4	15-40	Sørensen e	1,1	
ArCH-NMP	Benzeno Tolueno NMP	(25)		Arlt (1980); Ferreira et al. (1984b)		
CH ₂ -DMF	Heptano	2	20	Sørensen e	1,2	
ArCH-DMF	Benzeno DMF	(12)		Arlt (1980)		
CH ₂ -EDO	Hexano	2	30-50	Sørensen e	0,7	
ArCH-EDO	Benzeno MEG	(12)		Arlt (1980)		
CH ₂ -DEG	Heptano	5	25-80	Sørensen e	2,2	
ArCH-DEG	Benzeno Tolueno Xileno DEG	(26)		Arlt (1980)		
CH ₂ -SULF	Hexano	18	25-100	Sørensen e	1,1	
ArCH-SULF	Heptano Benzeno Tolueno Etilbenzeno Sulfolano	(132)		Arlt (1980); Heuschild e Knapp (1980)		
CH ₂ -TMSO	Heptano	2	25-40	Sørensen e	0,8	0,8 ^e
ArCH-TMSO	Benzeno Tolueno TMSO	(8)		Arlt (1980)		
CH ₂ -EESA	Heptano	1	25	Sørensen e	0,4	0,5 ^e
ArCH-EESA	Tolueno EESA	(3)		Arlt (1980)		
CH ₂ -DVS	Heptano	2	25	Sørensen e	0,8	0,8 ^e
ArCH-DVS	Benzeno Tolueno DVS	(8)		Arlt (1980)		
CH ₂ -MEA	Heptano	1	25	Sørensen e	1,2	0,2
ArCH-MEA	Benzeno MEA	(3)		Arlt (1980)		

Tabela 3.1-3. (Continuação)

Pares de grupos	Componentes envolvidos	Nº de sistemas ^a	Temp. °C	Referência	Desvio ^b , %	
					ASOG	UNIFAC
CH ₂ -TEG	Hexano	7	20-80	Sørensen e	1,0	1,2 ^f
ArCH-TEG	Heptano	(32)		Arlt (1980);		
	Benzeno			Hughes e		
	Tolueno			Haoren (1980)		
	TEG					
CH ₂ -DHDS	Heptano	2	50	Sørensen e	0,5	0,5 ^a
ArCH-DHDS	Benzeno	(12)		Arlt (1980)		
	Tolueno					
	DHDS					
CH ₂ -MDO	Pentadecano	3	20	Sørensen e	1,2	1,4 ^a
ArCH-MDO	Benzeno	(15)		Arlt (1980)		
	Tolueno					
	o-Xileno					
	MDO					

^aO número entre () é o total de linhas de amarração experimentais usadas.

^bEquação (3.1-1).

^cN-Metilformazida.

^dDimetil sulfóxido.

^eAdicionalmente foi estimado o par ACCH₂-solvente.

^fUsou-se mais três sistemas (12 linhas de amarração) com ciclohexano, na mesma faixa de temperatura.

foi calculado de acordo com

$$\sigma = \frac{100}{D} \sum_{I=1}^D \sqrt{\frac{1}{\pi N M} \sum_{K=1}^M \sum_{J=1}^N \sum_{I=1}^N (X_{IJKL} - \hat{X}_{IJKL})^2} \quad (3.1-1)$$

usando a estimativa final do conjunto de parâmetros.

O programa utilizado, desenvolvido por Sørensen (1980) para a estimativa de parâmetros dos modelos de coeficientes de atividade NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) e UNIQUAC, foi devidamente adaptado para estimar parâmetros ASOG e UNIFAC. O programa é restrito a sistemas ternários e permite que vários sistemas sejam correlacionados simultaneamente, de modo que para a estimativa dos parâmetros dos pares de grupos alifático-solvente e aromático-solvente foram usados todos os sistemas ternários do tipo alifático/aromático/solvente disponíveis. Como regra geral, usou-se o método de Nelder-Mead para a minimização

da função objetivo (2.2-1) e Marquardt para a função objetivo (2.2-2).

Os novos parâmetros de interação de grupos dos métodos ASOG e UNIFAC para a predição do equilíbrio líquido-líquido, estimados de acordo com a sistemática descrita, estão listados no Apêndice B.

3.2. Rendimento e Pureza de Aromáticos Extraídos com Solventes Puros

A extração de aromáticos é feita industrialmente a partir de misturas multicomponentes contendo 55-60% de aromáticos. Uma mistura típica é mostrada na Tabela 3.2-1. Os nove hidrocarbonetos foram escolhidos como os mais representativos devido à complexidade da mistura.

Com os parâmetros de interação entre os grupos alifático, aromático e os principais grupos dos solventes agora estimados é possível uma avaliação das tendências destes solventes, ou seja, é possível a identificação de misturas de solventes com potencial para melhorar a extração de aromáticos.

Esta análise foi feita em termos de desempenho para um sistema padrão alifático/aromático/solvente. Baseado na Tabela 3.2-1, o alifático representativo escolhido foi o heptano, e o

Tabela 3.2-1. Carga típica usada na extração de aromáticos

Componente	% em peso
Hexano	11,83
Heptano	13,04
Octano	7,86
Ciclohexano	6,87
Benzeno	5,80
Tolueno	21,34
p-Xileno	14,52
o-Xileno	12,50
Cumeno	6,14
Total de aromáticos	80,4

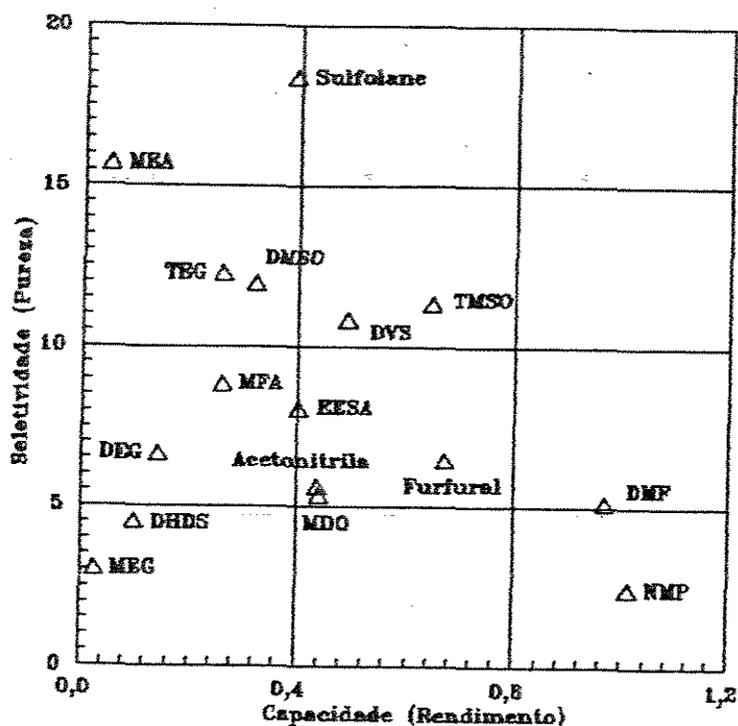


Figura 3.2-1. Seletividade e capacidade (representando pureza e rendimento, respectivamente) para os sistemas heptano/tolueno/solvente a 30°C, preditas pelo método ASOG.

aromático, o tolueno. A temperatura foi fixada em 30°C, temperatura em torno da qual os parâmetros para um grande número de solventes foram estimados. (Veja a Tabela 3.1-3 para as faixas de temperatura que os parâmetros em princípio são válidos.) Para a composição do sistema padrão foi escolhida uma razão solvente/hidrocarbonetos igual a 1 com 10% molar de tolueno. Estas concentrações garantem a permanência na faixa menor de miscibilidade parcial dos solventes de alta capacidade de solubilização, bem como evita o uso de coeficientes de atividade à diluição infinita, informação que não foi reforçada na estimativa dos parâmetros. Isto não é relevante para um estudo de tendências qualitativas. Em outras condições se chegaria às mesmas conclusões.

Os resultados são mostrados na Figura 3.2-1. O rendimento foi representado pela capacidade, definida de forma usual pelo

fator de separação,

$$K_i = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I}, \quad (3.2-1)$$

onde i representa o tolueno, neste caso. A pureza do tolueno foi representada pela seletividade, definida por

$$S_{ij} = \frac{K_i}{K_j}, \quad (3.2-2)$$

onde j representa o heptano.

Os fatores de separação foram calculados a partir das composições de equilíbrio preditas pelo método ASOG conforme descrito na Seção 2.1, para os sistemas do tipo heptano/tolueno/solvente.

Da Figura 3.2-1 podemos concluir que os solventes mais comuns estão divididos em dois grupos. NMP, DMF e furfural possuem alta capacidade e baixa seletividade. MFA, DMSO, TEG e MEA estão situados em uma região do diagrama de baixa capacidade e alta seletividade. Adicionalmente podem ser considerados MEG e DEG, usados atualmente com NMP em alguns processos comerciais.

Em função destes resultados, as primeiras misturas que poderiam ser avaliadas são aquelas resultantes da combinação de NMP, DMF e furfural, todos com MEG, DEG, MFA, DMSO, TEG e MEA. Para que isso seja possível, são necessários dados experimentais de equilíbrio envolvendo todas estas combinações.

Entretanto, estes dados estão disponíveis apenas para as misturas NMP/MEA (Sørensen, 1980) e NMP/MEG (Ferreira *et al.*, 1984a; Fahim e Elkilani, 1990).

Para que as outras misturas possam ser avaliadas, é necessário que dados experimentais sejam determinados. Este é o assunto do próximo capítulo.

Para reduzir o esforço experimental, as misturas escolhidas foram NMP com DEG, furfural com MEG, DEG e MEA, e DMF com DEG e MEA. Os solventes MEG e DEG foram escolhidos em detrimento de

MFA, DMSO e TEG por serem utilizados atualmente, e a mistura DMF/MEG não foi escolhida por parecer ser menos promissora do que DMF/DEG e DMF/MEA, considerando as posições de MEG, DEG e MEA no diagrama da Figura 3.2-1.

CAPÍTULO 4

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

O estudo das combinações de solventes exige a disponibilidade dos parâmetros de interação entre os grupos que compõem os solventes.

Para os pares de solventes selecionados na Seção 3.2 não há parâmetros de interação na literatura e, conforme discutido, a estimativa destes parâmetros requer a existência de dados experimentais envolvendo cada par de solventes. Para que a avaliação das combinações propostas seja possível, os dados experimentais devem ser determinados. Isto é feito ao longo deste capítulo.

4.1. Projeto e Teste da Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido

Na Figura 4.1-1 é mostrada a vista superior e um corte longitudinal da célula usada para a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido. Seu projeto foi baseado em Vianna (1991), em relação ao qual as principais diferenças são uma diminuição considerável do volume (de cerca de 200 ml para 50 ml) e a versatilidade da nova célula construída para permitir a determinação de dados experimentais pelos métodos "analítico" e "titulométrico", descritos por Alders (1955).

A célula foi construída em vidro Pyrex. As aberturas capilares servem para a tomada das amostras por meio de micro-seringas. A conexão principal é para um termômetro de mercúrio para a medida da temperatura diretamente na solução. As conexões com tampa rosqueada servem para a introdução das buretas para a determinação da curva binodal pelo método titulométrico. O encamisamento serve para a circulação do fluido termostático e o

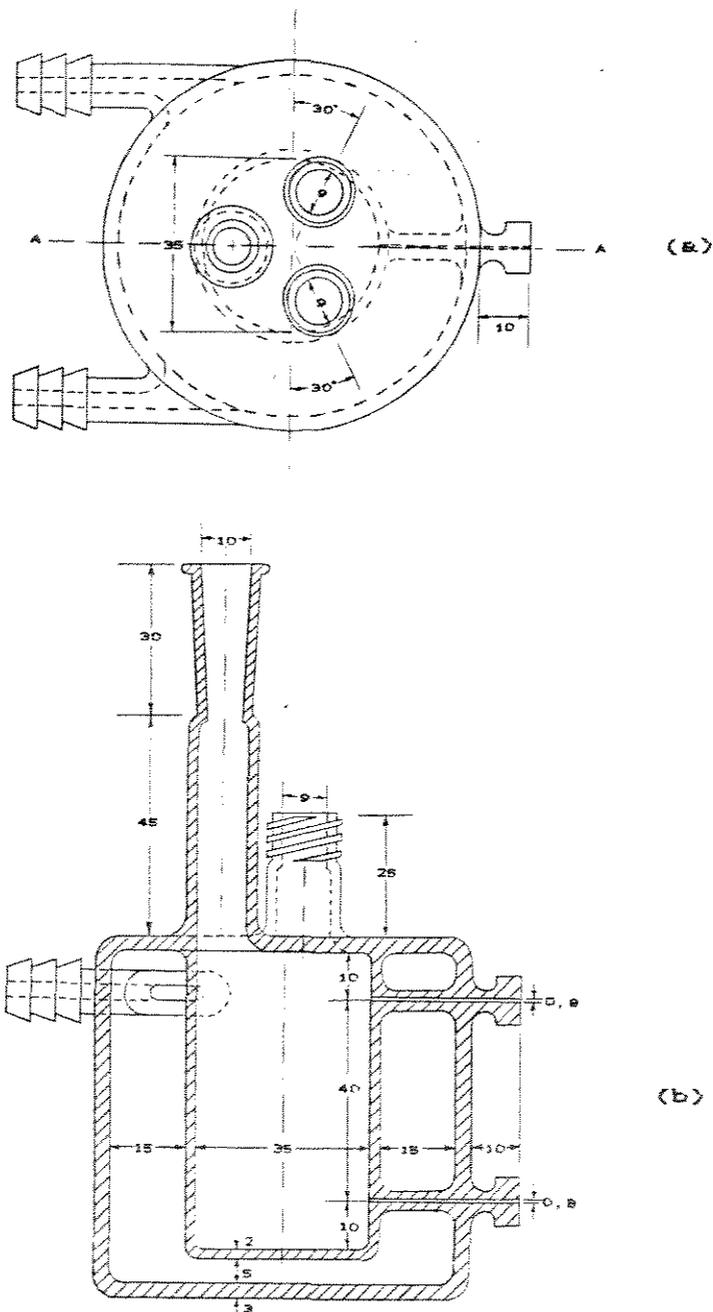


Figura 4.1-1. (a) Vista superior e (b) corte longitudinal A-A da célula construída. Medidas em milímetros.

contato das fases pode ser feito pela agitação usando uma barra magnética.

Para dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido não

há o teste de consistência tal como para dados binários de equilíbrio líquido-vapor. Uma maneira de avaliar a qualidade dos dados é a forma como foram determinados. Para mostrar que a nova célula produz dados realísticos, esta foi usada inicialmente para reproduzir um sistema da literatura. O sistema escolhido foi água/etanol/ciclohexano nas temperaturas de 25 e 50°C (Bueno, 1990).

Etanol e ciclohexano (Merck) foram usados sem purificação adicional. Entretanto, testes cromatográficos mostraram purezas maiores de 99,5% em área. A água foi destilada e deionizada, apresentando pureza 100% no teste cromatográfico. A temperatura foi controlada por um banho termostático (VEB MLW, modelo MK 70) dentro de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. A temperatura foi medida diretamente na solução com um termômetro de precisão $\pm 0,5^\circ\text{C}$. O procedimento de agitação e decantação foi seguido tal como descrito por Bueno (1990).

Amostras de 1,5 μl de cada uma das fases eram tomadas por uma micro-seringa através das aberturas capilares e analisadas por cromatografia gasosa usando benzeno como padrão.

O cromatógrafo (modelo CG 35) foi equipado com um detector de condutividade térmica e conectado a uma unidade de integração (Varian, modelo CDS 111). O detector foi operado a 215°C com uma corrente de 150 mA. Uma coluna 1,5 m \times $\frac{1}{8}$ " recheada com Carbowax 20 M a 20% foi usada. Boa separabilidade foi obtida operando-a a 110°C. Hidrogênio a uma vazão de 30 ml/min foi usado como gás de arraste. A temperatura do vaporizador foi sempre mantida cerca de 10°C acima da temperatura da coluna.

As análises foram repetidas pelo menos três vezes para cada uma das fases. A linha de amarração final foi então calculada como sendo a média de todas as análises realizadas. As medidas que apresentaram desvios obviamente grandes foram descartadas. Um desvio padrão foi calculado para cada componente em cada uma das fases, e um desvio padrão da linha de amarração pela média destes. Um exemplo deste cálculo é mostrado na Tabela 4.1-1. O desvio padrão das frações molares para o sistema foi então finalmente calculado como a média dos desvios de cada linha de amarração.

Tabela 4.1-1. Cálculo do desvio padrão das concentrações, sistema água(1)/etanol(2)/ciclohexano(3)

	Frações molares experimentais a 50°C					
	Fase I			Fase II		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
Análise 1	0,8435	0,3487	0,0099	0,0011	0,0527	0,9482
Análise 2	0,8408	0,3486	0,0108	0,0008	0,0504	0,9488
Análise 3	0,8458	0,3452	0,0090	0,0010	0,0525	0,9485
Análise 4	0,8435	0,3458	0,0110	0,0005	0,0558	0,9438
Média	0,8434	0,3485	0,0101	0,0008	0,0528	0,9483
Desvio padrão	0,0018	0,0013	0,0008	0,0002	0,0020	0,0018
Desvio padrão médio	0,0013					

Tabela 4.1-2. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água(1)/etanol(2)/ciclohexano(3)

Temperatura °C	Fase I			Fase II		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
25	0,8484	0,1538	0,0000	0,0010	0,0088	0,9901
	0,8580	0,3368	0,0052	0,0010	0,0257	0,9733
	0,2827	0,8350	0,1023	0,0007	0,0860	0,9033
	0,1754	0,8434	0,1812	0,0007	0,1812	0,8381
	$\sigma_x = 0,0012$			$\sigma_T = 0,5^\circ\text{C}$		
50	0,8572	0,1425	0,0003	0,0011	0,0178	0,9811
	0,8434	0,3485	0,0101	0,0008	0,0528	0,9483
	0,4783	0,4818	0,0389	0,0008	0,0778	0,9213
	0,3115	0,5822	0,1083	0,0051	0,1233	0,8718
	$\sigma_x = 0,0011$			$\sigma_T = 0,5^\circ\text{C}$		

Os dados experimentais determinados a 25 e 50°C são mostrados na Tabela 4.1-2 e comparados com os de Bueno (1990) na Figura 4.1-2.

Tanto os dados de Bueno (1990) como os obtidos neste trabalho foram alisados pelo método *Spline* Modificado (Nunhez, 1990) e linhas de amarração interpoladas e comparadas. Os desvios

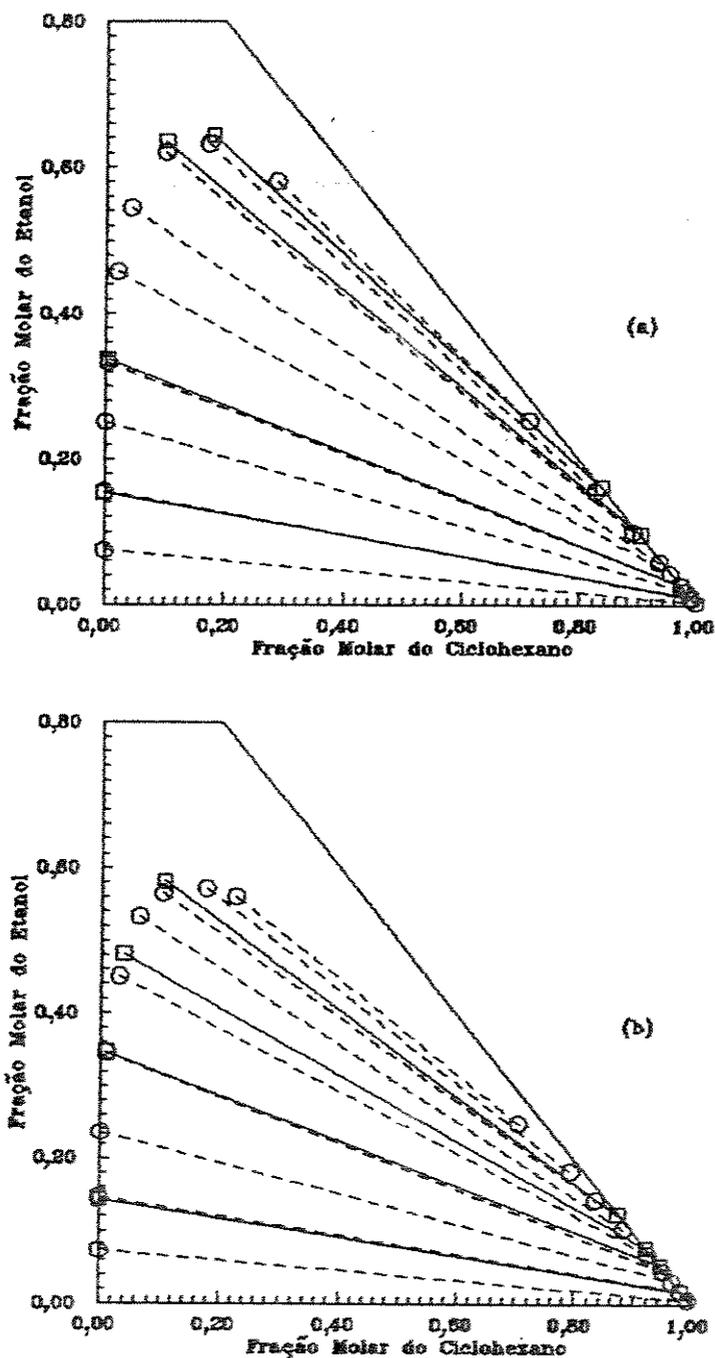


Figura 4.1-2. Linhas de amarração experimentais para água/etanol/ciclohexano a (a) 25 e (b) 50°C. (—○) Buono (1980). (—□) Este trabalho.

encontrados (0,0022 a 25°C e 0,0015 a 50°C) estão um pouco acima dos desvios padrões experimentais (veja a Tabela 4.1-2). Entretanto, se for levado em conta o erro cometido no alisamento

das curvas, estes desvios podem ser considerados normais. Desse modo, em princípio, pode-se dizer que a nova célula é capaz de reproduzir dados obtidos em outros aparatos laboratoriais.

4.2. Obtenção de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido Envolvendo Misturas de Solventes

O objetivo é a determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido envolvendo os pares de solventes selecionados na Seção 3.2.

O tipo de sistema escolhido para a determinação foi ternário. Para garantir que os parâmetros de interação solvente-solvente levem em conta influências tanto de um alifático como de um aromático, é necessário que os dados sejam determinados com os solventes na presença destes dois hidrocarbonetos. Como os sistemas escolhidos foram ternários então os dados foram obtidos em dois sistemas ternários para cada um dos pares de solventes. Um deles foi aromático/solvente 1/solvente 2 a 30°C, e o outro, alifático/solvente 1/solvente 2 a 50°C. Isto foi possível porque os aromáticos também são parcialmente miscíveis em MEG, DEG e MEA. As temperaturas de 30 e 50°C garantem uma faixa razoável de validade dos parâmetros a serem estimados com estes dados.

Os componentes aromáticos usados foram benzeno (Merck) e *p*-xileno (Reagen). O alifático foi somente o *n*-heptano (grau industrial). Os solventes foram NMP, MEG, DEG (grau industrial), DMF (Nuclear), MEA (Reagen) e furfural (Fluka). Nenhum reagente foi submetido à purificação adicional. Entretanto, testes cromatográficos mostraram em todos casos pureza superior a 99,5% em área.

O procedimento e as condições experimentais tal como descrito na Seção 4.1 foram usados, com exceção da temperatura de operação da coluna nas análises cromatográficas. Para os sistemas contendo DMF/MEA uma boa separação foi conseguida operando a coluna a 115°C. Para os demais sistemas, a temperatura da coluna

Tabela 4.3-1. Base de dados para a estimativa dos parâmetros e desvios

Par de grupos	Componentes envolvidos	Nº de sistemas ^a	Temp. °C	Referência	Desvio ^b , %	
					ASOG	UNIFAC
FURF-DEG	Heptano p-Xileno Furfural DEG	2 (12)	30-50	Este trabalho	1,1	1,8
NMP-EDOH	Heptano Tolueno NMP MEG	9 ^c (81)	50-70	Ferreira et al. (1984a)	3,1	3,3
NMP-DEG	Heptano Benzeno NMP DEG	2 (11)	30-50	Este trabalho	1,7	3,3
NMP-MEA	Heptano Benzeno NMP MEA	2 (8)	30-50	Sørensen e Arlt (1980)	1,5	1,2
DMF-DEG	Heptano p-Xileno DMF DEG	2 (11)	30-50	Este trabalho	2,3	2,3
DMF-MEA	Heptano Benzeno DMF MEA	2 (12)	30-50	Este trabalho	1,2	1,8

^aO número entre () é o total de linhas de amarração experimentais usadas.

^bEquação (3.1-1).

^cExcepcionalmente, neste caso, os sistemas foram quaternários.

foi 170°C. Além disso, juntamente com a célula construída neste trabalho usou-se a célula desenvolvida por Vianna (1991) para reduzir o tempo necessário para o trabalho experimental.

Os tempos de agitação e decantação foram avaliados mediante análises de ambas as fases em determinados intervalos de tempo até que a variação das concentrações fosse da mesma ordem de grandeza dos desvios padrões experimentais. Em todos os sistemas, 1,5h de agitação e 6h de decantação foram suficientes para atingir o equilíbrio.

Os dados experimentais de oito sistemas diferentes obtidos neste trabalho, envolvendo a mistura de dois solventes, estão listados no Apêndice C. As combinações finais foram furfural/DEG, NMP/DEG, DMF/DEG e DMF/MEA. Os sistemas com furfural/MEG e furfural/MEA não foram determinados devido à ocorrência de reação do furfural com MEG e MEA.

4.3. Estimativa dos Parâmetros de Interação Solvente-Solvente

A Tabela 4.3-1 mostra um resumo da estimativa dos parâmetros de interação de grupos dos métodos ASOG e UNIFAC envolvendo os grupos que constituem os solventes. O procedimento usado é o mesmo descrito nas Seções 2.2 e 3.1.

A listagem dos parâmetros estimados nesta Seção também encontra-se no Apêndice B.

4.4. Rendimento e Pureza de Aromáticos Extraídos com Combinações de Dois Solventes

A Figura 4.4-1 mostra os resultados do mesmo tipo de análise feita na Seção 3.2 sob as mesmas condições.

Os pontos (triângulos) representam as capacidades e as seletividades dos solventes puros, e as curvas unindo dois pontos são as capacidades e as seletividades obtidas variando-se a concentração relativa dos dois solventes para o sistema padrão heptano/tolueno/mistura de solventes.

Ganhos em desempenho consideráveis podem ser observados para a mistura DMF/DEG e em certa extensão para DMF/MEA. A mistura NMP/MEG, usada comercialmente, também apresenta ganhos, porém, muito longe dos desempenhos apresentados pelo sulfolane ou pelas misturas com DMF.

A análise em termos de capacidade e seletividade feita até

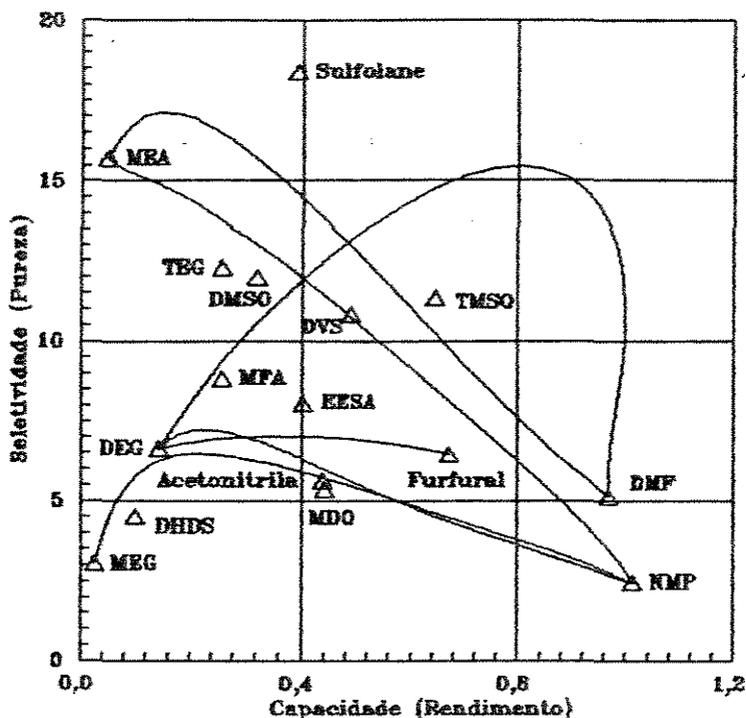


Figura 4.4-1. Seletividade e capacidade para os sistemas heptano/tolueno/solvente puro (triângulos) e heptano/tolueno/mistura de solventes (linhas cheias) a 30°C, preditas pelo método ASOG.

aqui foi suficiente apenas para uma indicação das tendências, ou seja, identificação das misturas com potencial para melhorar a extração de aromáticos. Uma análise mais rigorosa requer que sejam feitos testes na extração multicomponente de aromáticos, usando sistemas típicos. Isto é feito na Seção 5.2 para as misturas mais promissoras (aquelas com DMF) e também para aquelas com NMP pela sua importância atual.

CAPÍTULO 5

EXTRAÇÃO MULTICOMPONENTE COM MISTURAS DE SOLVENTES

O procedimento descrito até aqui foi apenas suficiente para uma avaliação preliminar das tendências mostradas pelas misturas de solventes. Isto permitiu que se chegasse ao objetivo de se determinar quais as misturas mais promissoras.

Entretanto, uma análise mais rigorosa requer que sejam feitos testes baseados em extração multicomponente. Esta é uma etapa muito importante pois o comportamento de um solvente ou mistura de solventes pode ser totalmente diferente daquele observado em um sistema ternário ou quaternário.

A avaliação de um sistema multicomponente é grandemente facilitada pelo uso dos métodos de contribuição de grupos para a predição do equilíbrio de fases. Entretanto, para o uso desses métodos é necessário que estejam disponíveis parâmetros de interação de boa qualidade para que as propriedades de outras moléculas possam ser estimadas de forma razoável.

O propósito deste capítulo é o de avaliar o comportamento das misturas de solventes selecionadas através da simulação da extração multicomponente de aromáticos em uma coluna multiestágio. Como base de comparação são usados os resultados obtidos com sulfolane, por ser o solvente mais utilizado atualmente.

5.1. Predição do Equilíbrio Líquido-Líquido Multicomponente por Contribuição de Grupos

Uma das grandes vantagens dos métodos de contribuição de grupos só fica evidente na predição do equilíbrio de fases multicomponente. Neste caso, a quantidade de moléculas presentes

Tabela 5.1-1. Predição multicomponente^a

Temperatura °C	Nº de linhas de amarração	Desvio ^b , %	
		ASOG	UNIFAC
30	4	1,1	1,2
35	4	1,4	1,5
40	4	2,2	2,4
Desvio médio global		1,6	1,7

^aSistema hexano/heptano/octano/benzeno/tolueno/xilenos/sulfolane (Hassan e Fahim, 1988).

^bEquação (3.1-1).

é muito maior do que o total de diferentes grupos que as compõem, ficando nítida a flexibilidade e a rapidez com que podem ser tratadas.

Entretanto, uma boa representação do equilíbrio de fases multicomponente dependerá essencialmente do modelo ser capaz de fazê-lo com apenas parâmetros de interação binária, obtidos através da regressão de um mínimo de dados experimentais de equilíbrio. Evidentemente que também é importante a qualidade dos parâmetros, ou seja, se eles realmente são representativos das interações entre dois determinados grupos.

A única maneira de saber isso é através da comparação com dados experimentais de equilíbrio de sistemas multicomponentes. Desafortunadamente, este tipo de dado experimental é muito escasso. Um conjunto de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido multicomponente é dado por Hassan e Fahim (1988) para um sistema alifáticos/aromáticos/sulfolane com um total de sete componentes, nas temperaturas de 30, 35 e 40°C. Estes foram os dados utilizados neste trabalho para uma avaliação de alguns dos parâmetros estimados.

A Tabela 5.1-1 lista os desvios médios calculados envolvendo todos os componentes (Equação 3.1-1). Como ilustração, as quantidades totais de aromáticos calculadas e experimentais nas duas fases são mostradas na Figura 5.1-1. O tipo de cálculo realizado foi aquele descrito na Seção 2.1.

Os desvios encontrados são os mesmos daqueles obtidos na

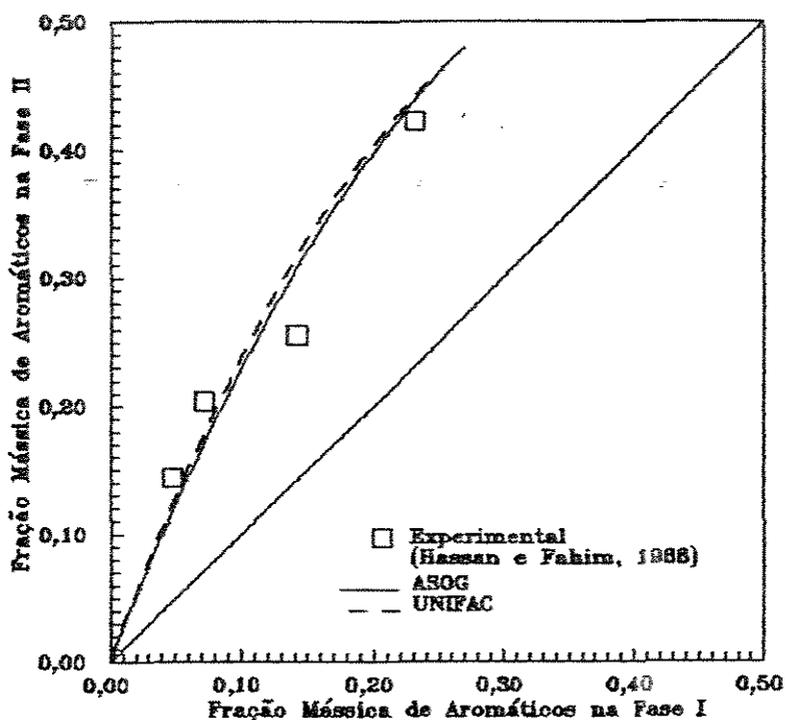


Figura 5.1-1. Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema hexano/heptano/octano/benzeno/tolueno/xilenos/sulfolene a 30°C.

estimativa dos parâmetros a partir de dados de equilíbrio ternários. Esta boa concordância em princípio garante a qualidade dos parâmetros e de certa forma habilita o uso dos métodos de contribuição de grupos diretamente na avaliação das misturas de solventes em sistemas de extração multicomponente.

5.2. Desempenho das Misturas de Solventes na Extração Multiestágio

O programa para simular as extrações foi adaptado de Renon et al. (1971). Com a adaptação ficou permitido que sejam especificados até 300 estágios, podendo as alimentações serem efetuadas em qualquer estágio. Pode ser usado um máximo de 20 componentes e os coeficientes de atividade podem ser calculados

diretamente pelos métodos de contribuição de grupos ou então por modelos mais simples como NRTL e UNIQUAC. Assume-se temperatura constante ao longo da coluna e os balanços de material são resolvidos pelo método de Newton.

A carga utilizada continha um total de 60,4% em peso de aromáticos e é mostrada na Tabela 3.2-1. Como regra geral, foi escolhida uma coluna de 20 estágios teóricos. A carga foi introduzida no meio da coluna e solvente puro alimentado no topo. Uma corrente com uma vazão de cerca de 10% da do solvente e com 90% de alifáticos foi usada para simular o reciclo existente no fundo.

Os resultados obtidos usando sulfolane variando a razão solvente/alimentação e a temperatura são mostrados na Tabela 5.2-1 e comparados com o desempenho das combinações de solventes na Figura 5.2-1.

O rendimento foi calculado como sendo a quantidade de aromáticos presentes no extrato (corrente rica em aromáticos e solvente que deixa a coluna no fundo) em relação ao total de aromáticos alimentados, em base mássica. A pureza foi calculada como a quantidade de aromáticos presentes no extrato em relação aos alifáticos, em base mássica livre de solvente.

Como era de se esperar, o rendimento aumenta com maiores quantidades de solvente e temperaturas mais altas, próprio do aumento da capacidade de solubilização dos aromáticos pelo solvente. Entretanto, o decréscimo da pureza é contínuo devido ao aumento da solubilidade dos alifáticos no solvente, tornando-se significativa em altas temperaturas e altas razões solvente/alimentação.

Altas razões solvente/alimentação requerem equipamentos de extração de maior porte, bem como uma unidade maior para a recuperação de solvente, além de um custo operacional maior. Da mesma forma, rendimentos baixos determinam reciclos maiores e uma produção menor de aromáticos. Obviamente, o ponto ótimo será dado somente através de uma avaliação econômica do processo global.

Para as misturas de solventes selecionadas na Seção 4.4 adicionalmente foi variada a concentração relativa dos dois

Tabela 5.2-1. Desempenho do sulfolene^a

Simulação	Razão	Temperatura	Rendimento	Pureza
Nº	S/F ^b	°C	%	%
1	3	30	86,2	85,0
2	3	50	74,8	84,7
3	3	70	80,8	83,7
4	3	90	83,9	82,3
5	3	100	85,1	81,4
6	4	30	74,8	83,8
7	4	50	82,4	83,1
8	4	70	86,0	81,8
9	4	90	88,5	80,3
10	4	100	89,3	79,4
11	5	30	80,3	82,1
12	5	50	88,9	81,3
13	5	70	89,7	79,9
14	5	90	91,3	78,2
15	5	100	91,9	77,3
16	6	30	84,4	80,6
17	6	50	89,8	79,6
18	6	70	91,9	79,0
19	6	90	92,8	78,1
20	6	100	93,2	75,1
21	7	30	87,8	79,2
22	7	50	91,4	77,9
23	7	70	92,9	78,1
24	7	90	93,9	74,2
25	7	100	94,3	73,2

^aPreditos pelo método ASOG, em uma coluna com 20 estágios.

^bSolvente/alimentação.

solventes que compõem a mistura e os resultados são mostrados na Tabela 5.2-2 e comparados na Figura 5.2-1. A Tabela 5.2-3 lista algumas propriedades importantes destes solventes.

Também foram feitas simulações com as misturas NMP/MEG e NMP/DEG apenas porque ainda são utilizadas atualmente em alguns processos comerciais. A inferioridade dessas misturas pode ser vista na Figura 5.2-1, confirmando as tendências mostradas na Figura 4.4-1.

As misturas que apresentaram melhores desempenhos foram

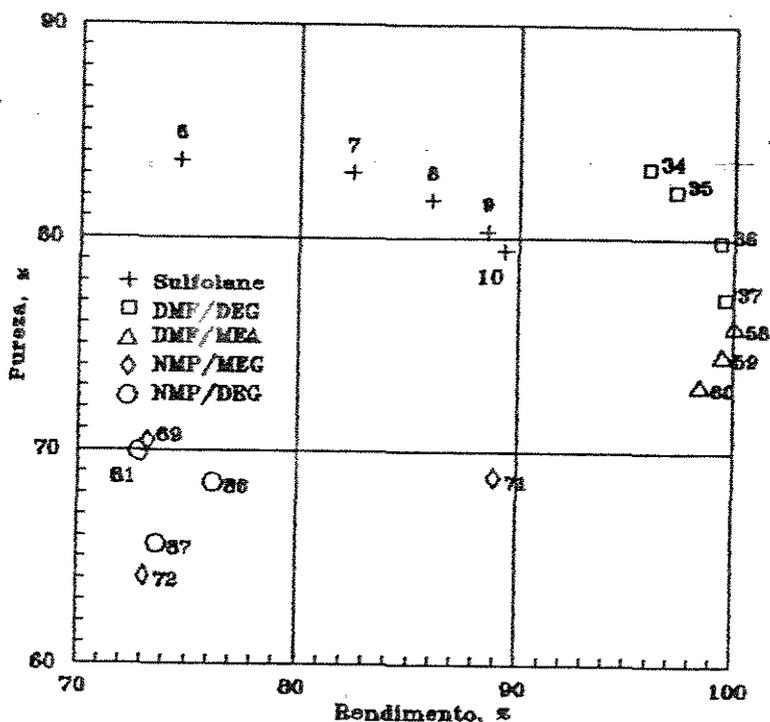


Figura 5.2-1. Rendimento e pureza de aromáticos extraídos preditos pelo método ASOG em uma coluna com 20 estágios. (Os números de cada simulação referem-se aos das Tabelas 5.2-1 e 2.)

aquelas com DMF. A combinação DMF/DEG apresentou purezas na mesma faixa daquelas obtidas com sulfolane, com rendimentos praticamente 100% contra menos de 90% do sulfolane, requerendo quantidades bem menores de solvente (uma razão solvente/alimentação menor). Isto implica em equipamentos de extração e recuperação do solvente também menores. Em algumas situações, os mesmos resultados são mostrados pela mistura DMF/MEA, porém, usando quantidades maiores de solvente e uma concentração relativa da DMF maior na mistura, comprometendo em parte a densidade da mistura final. Isto implica em maiores dificuldades para a separação das fases dentro da coluna, fato menos provável com DMF/DEG.

Além disso, a mistura DMF/DEG apresenta o rendimento de 100% na grande maioria das situações. Isto significa uma flexibilidade muito maior para a escolha da concentração relativa

Tabela 5.2-2. Desempenho das misturas de solventes^a

Mistura	Simulação Nº	% em peso do solvente (1)	Razão S/F ^b	Temperatura °C	Rendimento %	Pureza %
DMF(1)/	26	20	3	20	74,4	79,1
DEG(2)	27	20	3	30	78,4	78,2
	28	20	3	50	88,0	78,4
	29	20	3	70	80,8	74,0
	30	20	4	20	89,8	79,5
	31	20	4	30	89,8	77,8
	32	20	4	50	89,8	73,8
	33	20	4	70	89,89	89,5
	34	30	2	20	86,0	83,3
	35	30	2	30	87,3	82,2
	36	30	2	50	89,3	79,9
	37	30	2	70	89,6	77,2
	38	30	3	20	89,89	78,6
	39	30	3	30	89,89	78,9
	40	30	3	50	89,89	73,2
	41	30	3	70	89,89	89,1
	42	40	2	20	89,96	79,3
	43	40	2	30	89,89	77,8
	44	40	2	50	89,89	74,5
	45	40	2	70	89,4	71,2
DMF(1)/	46	40	5	30	86,4	80,1
MBA(2)	47	40	5	50	74,8	78,0
	48	40	5	70	88,5	75,7
	49	50	3	30	81,4	81,8
	50	50	3	50	81,2	80,3
	51	50	3	70	73,1	78,4
	52	50	4	30	89,5	78,8
	53	50	4	50	85,0	78,0
	54	50	4	70	89,8	78,4
	55	50	5	30	89,9	75,4
	56	50	5	50	88,9	74,9
	57	50	5	70	88,3	73,5
	58	60	3	30	89,99	75,9
	59	60	3	50	89,5	74,8
	60	60	3	70	88,4	73,2
NMP(1)/	61	50	3	30	40,1	88,0
MEG(2)	62	50	4	30	52,7	85,8
	63	50	5	30	82,8	84,7

Tabela 5.2-2. (Continuação)

Mistura	Simulação	% em peso do	Razão	Temperatura	Rendimento	Pureza
	Nº	solvente (1)	S/F ^b	°C	%	%
NMP(1)/	64	55	3	30	55,1	69,0
MEG(2)	65	55	4	30	70,1	67,9
	66	55	5	30	61,1	66,7
	67	60	2	30	47,0	70,7
	68	60	2	50	31,6	63,5
	69	60	3	30	73,2	70,4
	70	60	3	50	55,6	64,9
	71	60	4	30	68,9	68,8
	72	60	4	50	73,1	64,1
	73	60	5	30	66,3	66,2
	74	60	5	50	62,7	62,1
NMP(1)/	75	50	3	30	42,7	66,2
DEG(2)	76	50	3	50	42,5	65,8
	77	50	3	70	42,7	63,0
	78	60	3	30	56,8	69,8
	79	60	3	50	57,7	68,9
	80	60	3	70	57,2	64,8
	81	65	3	30	72,8	69,9
	82	65	3	50	66,5	66,8
	83	50	4	30	55,4	67,8
	84	50	4	50	54,7	64,7
	85	50	4	70	55,0	61,8
	86	60	4	30	76,2	66,5
	87	60	4	50	73,7	65,8
	88	60	4	70	72,0	62,8
	89	50	5	30	64,9	66,4
	90	50	5	50	64,2	63,1
	91	60	5	30	67,0	66,9
	92	60	5	50	64,3	63,5

^a Preditos pelo método ASOG, em uma coluna com 20 estágios.

^b Solvente/alimentação.

dos solventes (i. e., a seletividade mais adequada), da razão solvente/alimentação e da temperatura ótimas em função dos diferentes tipos de cargas a serem processadas, sem perder em

Tabela 5.2-3. Algumas propriedades dos solventes^a

Solvente	Peso Molecular	Temperatura de Ebulição Normal, °C	Densidade ^b g/cm ³	Capacidade Calorífica ^b cal/g·°C	Viscosidade ^b cP
Sulfolane	120,17	285	1,244	0,33	8,3
NMP	99,13	202	1,007	0,51	1,0
DMF	73,09	153	0,921	0,50	0,82
MEG	62,07	197	1,093	0,80	7,1
DEG	106,12	245	1,098	0,57	11,1
MEA	81,08	171	0,993	0,78	8,6

^aTirado de Daubert e Danner (1985).

^bA 50°C.

rendimento.

Adicionalmente foi avaliada a energia requerida para a recuperação do solvente por destilação para as simulações que aparecem na Figura 5.2-1, supostamente os resultados melhores e mais realísticos. O programa usado neste caso foi adaptado de Fredeslund *et al.* (1977). As correntes de extrato obtidas no fundo da coluna de extração foram introduzidas em torno do centro da coluna de destilação. A pressão foi atmosférica com a fase vapor considerada ideal. A não idealidade da fase líquida foi calculada pelo método ASOG com parâmetros de interação de grupos específicos para a predição do equilíbrio líquido-vapor (Tochigi *et al.*, 1990). Para os pares de grupos DMF-DEG, alifático-MEA, aromático-MEA e DMF-MEA estes parâmetros não estão disponíveis e os parâmetros utilizados foram aqueles estimados neste trabalho, para a predição do equilíbrio líquido-líquido. O número de estágios e a vazão de destilado foram ajustados de modo que o solvente fosse obtido praticamente puro no fundo da coluna.

Os resultados são mostrados na Tabela 5.2-4. A energia total calculada corresponde àquela necessária para o aquecimento das correntes que são alimentadas na coluna de extração desde uma temperatura ambiente de 30°C até a temperatura de extração, mais a energia consumida no refeedor para a recuperação do solvente por destilação, partindo da temperatura de extração.

Na Figura 5.2-2 a energia total requerida pela mistura DMF/DEG é comparada com a do sulfolane, onde continua a

Tabela 5.2-4. Energia para aquecimento da coluna de extração e recuperação do solvente por destilação

Mistura	Simulação No ^a	Total Aromáticos ton/h	Energia consumida Kcal/ton aromáticos
Sulfolane	6	24,1	1125
puro	7	28,8	1083
	8	27,8	1010
	9	28,8	953
	10	28,8	898
DMF/DEG	34	30,0	824
	35	30,4	781
	36	31,1	784
	37	31,1	801
NMP/MEG	69	23,2	1332
	71	28,7	1438
	72	23,8	1730
NMP/DEG	81	23,1	1481
	82	21,7	1542
	86	24,8	1878
	87	23,8	2054

^a Refere-se à Figura 5.2-1 e às Tabelas 5.2-1 e 5.2-2.

observar-se a vantagem da mistura, a qual proporciona uma produção maior de aromáticos com um consumo energético menor.

As misturas de NMP com MEG e DEG não aparecem na Figura 5.2-2 devido ao alto consumo energético apresentado.

Os resultados para a mistura DMF/MEA não são mostrados pois a mistura apresentou dificuldades de separação dos hidrocarbonetos aromáticos menos voláteis (xileno e cumeno). Tanto a DMF como a MEA possuem pontos de ebulição relativamente baixos (veja a Tabela 5.2-3). Outro problema apresentado por esta mistura foi dificuldades de convergência da coluna de destilação, provavelmente pelo fato dos parâmetros de interação ASOG da MEA específicos para a predição do equilíbrio líquido-vapor não estarem disponíveis. Os parâmetros dos pares de grupos alifático-MEA, aromático-MEA e DMF-MEA usados (aqueles estimados para a predição do equilíbrio líquido-líquido) são válidos em uma faixa de temperatura muito longe daquelas usadas na coluna de destilação.

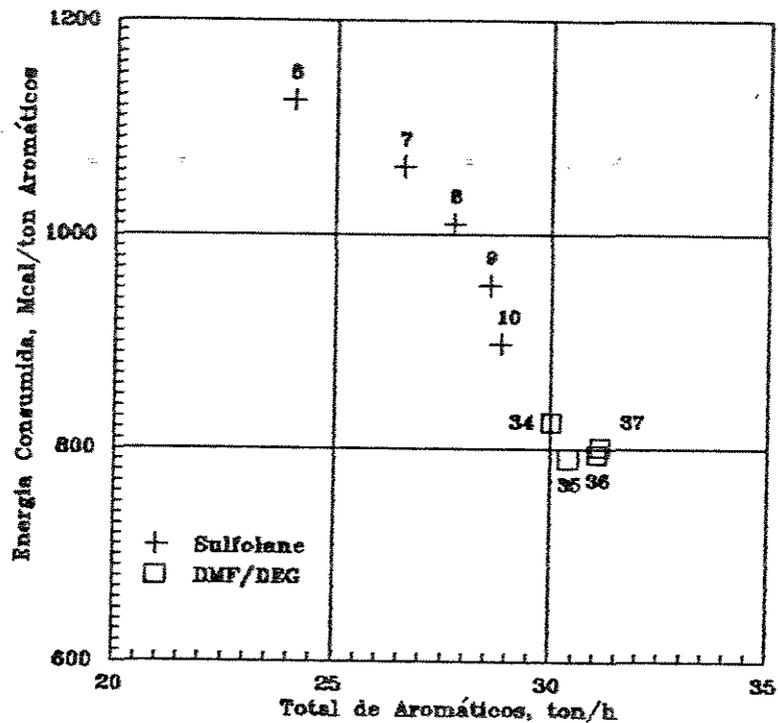


Figura 5.2-2. Energia consumida para o aquecimento da coluna de extração e recuperação do solvente por destilação. (Os números de cada simulação referem-se aos da Tabela 5.2-4.)

Outro fator que também poderá favorecer a mistura DMF/DEG é a baixa viscosidade da DMF. Isto com certeza reduzirá a viscosidade final da mistura, fazendo com que a transferência de massa no processo de extração seja feita com uma eficiência maior, requerendo um custo operacional menor para promover o contato das fases líquidas.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os métodos de contribuição de grupos se mostraram uma ferramenta muito útil para a predição do equilíbrio de fases líquido-líquido multicomponente, a partir de reduzida informação experimental. Sem eles, uma quantidade muito maior de dados experimentais seria necessária e a pré-seleção de misturas de solventes, por exemplo, seria menos flexível e muito mais dispendiosa e restrita.

Estes métodos também se apresentaram satisfatórios para o cálculo de propriedades de misturas multicomponentes conforme mostrado pelos bons resultados obtidos predizendo o equilíbrio líquido-líquido das misturas com sete componentes.

A técnica utilizada neste trabalho para a estimativa dos parâmetros de interação de grupos de métodos de coeficientes de atividade foi mostrada mais uma vez ser eficiente com os desvios médios obtidos de 1,2% para o método ASOG e 1,3% para o UNIFAC. Os dois métodos são praticamente equivalentes para a predição do equilíbrio líquido-líquido. Uma representação levemente melhor foi obtida com o método ASOG.

Entre as misturas de solvente avaliadas, em relação ao sulfolane, a mistura DMF/DEG consegue proporcionar os mesmos graus de pureza com rendimentos bem maiores (praticamente 100% contra menos de 90% do sulfolane), podendo operar a uma temperatura mais baixa e com quantidades de solvente menores. Isto implica em equipamentos de extração e recuperação do solvente também menores, bem como um custo operacional mais baixo. Para o aquecimento da coluna de extração e recuperação do solvente por destilação, a mistura DMF/DEG requer um consumo energético também menor.

A mistura DMF/MEA, apesar de apresentar desempenhos próximos dos da mistura DMF/DEG, é bem menos atraente devido à dificuldade de separação dos aromáticos menos voláteis. Além

disso, a alta concentração relativa da DMF compromete em parte a densidade da mistura final, e a alta capacidade calorífica da MEA pode inviabilizá-la energeticamente. Entretanto, também serviu para confirmar o potencial das misturas do tipo amida/glicol.

Ainda foi mostrado que a mistura NMP/MEG, usada atualmente em alguns processos comerciais, bem como a mistura NMP/DEG, possuem desempenhos bastante inferiores em relação ao sulfolane e à mistura DMF/DEG.

Para futuras investigações é sugerida a determinação de uma quantidade maior de dados experimentais envolvendo a mistura DMF/DEG, de modo que possa ser feita a simulação da coluna de extração, por exemplo, usando o modelo UNIQUAC.

Também sugere-se especial atenção para outras combinações do tipo amida/glicol. Finalmente, usando de forma adequada os métodos de contribuição de grupos, poderá ser "sintetizado" um novo solvente usando os grupos amida e glicol como grupos básicos, e avaliar seu desempenho.

Para outras misturas que provavelmente exigirão a determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido é sugerido que estes sejam tomados em sistemas quaternários do tipo alifático/aromático/solvente 1/solvente 2. Isto reduzirá consideravelmente o trabalho experimental.

Desempenhos melhores também poderão ser tentados com a adição de um terceiro ou quarto solvente na combinação.

Em função do grande número de solventes com potencial para a extração de aromáticos, o campo das combinações de solventes não foi nem de longe totalmente explorado. A principal dificuldade é a escassez de dados experimentais envolvendo dois solventes. Entretanto, este trabalho foi suficiente para revelar o potencial das misturas de solventes, em especial as combinações do tipo amida/glicol.

REFERÊNCIAS

- Abrams, D. S., e Prausnitz, J. M., 1975, *AIChE J.*, 21(1), 166-28.
- Alders, L., 1955, "Liquid-Liquid Extraction: Theory and Laboratory Experiments", Elsevier Publishing Co., Amsterdam.
- Bueno, S. M. A., 1990, Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, Brasil.
- Caño de Andrade, M. H., 1991, Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, Brasil.
- Cardozo, F., L., 1992, Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, Brasil (em preparação).
- Daubert, T. E., e Danner, R. P., 1985, "Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds", DIPPR, Volumes 1 e 2.
- Derr, E. L., e Deal, C. H., 1969, *Ind. Eng. Chem., Symp. Ser.*, 32(3), 40-51.
- Fahim, M. A., e Elkilani, A. S., 1990, *Sep. Sci. Technol.*, 25(13-15), 1803-15.
- Ferreira, P. O., Barbosa, D., e Medina, A. G., 1984a, *Fluid Phase Equilib.*, 15, 309-22.
- Ferreira, P. O., Ferreira, J. B., e Medina, A. G., 1984b, *Fluid Phase Equilib.*, 16, 369-79.
- Fredeslund, A., Gmehling, J., e Rasmussen, P., 1977, "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam.
- Fredeslund, A., Jones, R. L., e Prausnitz, J. M., 1975, *AIChE J.*, 21, 1066.
- Hassan, M. S., e Fahim, M. A., 1988, *J. Chem. Eng. Data*, 33, 162-5.
- Hauschild, T., e Knapp, H., 1990, *J. Solution Chem.*, 20(1), 125-38.
- Hughes, M. A., e Haoran, Y., 1990, *J. Chem Eng. Data*, 35, 467-71.
- Lo, T. C., Baird, M. H. I., e Hanson, C., 1983, *Handbook of Solvent Extraction*, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque.

- Magnussen, T., Rasmussen, P., e Fredeslund, A., 1981, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20(2), 331-9.
- Marquardt, D. W., 1963, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11, 431.
- Müller, E., e Hoehfeld, G., 1967, *Proc. 7th World Pet. Cong., IV*, 13.
- Nelder, J. A., e Mead, R., 1965, *Computer J.*, 7(4), 308-13.
- Null, H. R., 1970, "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience, Nova Iorque.
- Nunhez, J. R., 1990, Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, Brasil.
- Renon, H., Asselineau, L., Cohen, G., e Raimbault, C., 1971, "Calcul sur Ordinateur des Équilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide", Éditions Technip, Paris.
- Renon, H., e Prausnitz, J. M., 1968, *AIChE J.*, 14, 135.
- Scherbina, E. I., Tenenbaum, A. E., e Bashun, T. V., 1973, *Khim. Tekhnol. Topl. Masel*, 18(3), 25-8 [CA 79:44058k].
- Shiah, C. D., 1969, U. S. Pat. 3,428,553 [CA 70:79755b].
- Sørensen, J. M., 1980, Ph. D. Thesis, Instituttet for Kemiteknik, Lyngby, Dinamarca.
- Sørensen, J. M., e Arlt, W., 1980, "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection", *DECHEMA, Chem. Data Ser.*, V, Partes 2 e 3.
- Tochigi, K., Tiegs, D., Gmehling, J., e Kojima, K., 1990, *J. Chem. Eng. Japan*, 23(4), 453-63.
- Vianna, R. F., 1991, Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, Brasil.
- Wilson, G. M., 1964, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127.
- Wilson, G. M., e Deal, C. H., 1962, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 1(1), 20-3.

APÊNDICE A

EQUAÇÕES DOS MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

Os métodos de contribuição de grupos estão fundamentados no tratamento das soluções líquidas como soluções dos grupos que fazem parte das moléculas. Por grupo entende-se uma unidade estrutural da molécula, por exemplo, $-\text{CH}_2-$, $-\text{OH}$, ou $-\text{CH}=\text{aromático}$.

As suposições para o desenvolvimento dos métodos de contribuição de grupos foram estabelecidas por Wilson e Deal (1962) e são as seguintes:

Suposição 1. A energia de Gibbs excedente é a soma de duas contribuições—uma combinatorial, esta devida essencialmente às diferenças de tamanho e forma das moléculas, e outra, residual, devida às interações energéticas entre as moléculas. Em termos de coeficientes de atividade, para uma molécula i em uma solução líquida,

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R, \quad (\text{A.0-1})$$

onde C denota combinatorial e R residual.

Suposição 2. A parte residual é a soma das contribuições residuais de cada grupo na solução menos a soma das contribuições dos grupos no estado padrão de componente puro, ou seja,

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^g v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}), \quad (\text{A.0-2})$$

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

Suposição 3. A contribuição residual de cada grupo é função apenas das concentrações dos grupos e da temperatura, e a mesma

função f é usada para representar a contribuição residual no estado padrão,

$$\Gamma_k = f(X_1, X_2, \dots, X_g, T), \quad (\text{A.0-3})$$

onde a concentração de grupo X_k é definida por

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^N X_i v_{ki}}{\sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^g X_i v_{li}} \quad (\text{A.0-4})$$

e T é a temperatura.

A.1. Método ASOG

No método ASOG (Derr e Deal, 1969) a parte combinatorial é representada pela entropia de Flory-Huggins,

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^N X_j v_j^{FH}} + 1 - \frac{v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^N X_j v_j^{FH}}, \quad (\text{A.1-1})$$

onde v_i^{FH} é o número de átomos na molécula i , exceto átomos de hidrogênio.

O coeficiente de atividade residual dos grupos são representados pela equação de Wilson (Wilson, 1964),

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_{l=1}^g X_l a_{kl} + 1 - \frac{\sum_{l=1}^g X_l a_{lk}}{\sum_{m=1}^g X_m a_{lm}}. \quad (\text{A.1-2})$$

Os parâmetros de interação a_{kl} são função da temperatura e a dependência é da forma

$$a_{kl} = \exp\left(m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T}\right), \quad (\text{A.1-3})$$

onde m_{kl} e n_{kl} são os parâmetros energéticos característicos do

par de grupos k e l , independentes da temperatura, estimados a partir da regressão de dados experimentais de equilíbrio.

A.2. Método UNIFAC

No método UNIFAC (Fredeslund et al., 1975) a parte combinatorial é representada pela entropia de Staverman-Guggenheim tal como na equação UNIFAC,

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

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

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^N x_j r_j}, \quad (\text{A.2-3})$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^N x_j q_j}, \quad (\text{A.2-4})$$

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

$$r_i = \sum_{k=1}^g v_{ki} R_k, \quad (\text{A.2-5})$$

$$q_i = \sum_{k=1}^g v_{ki} Q_k. \quad (\text{A.2-6})$$

A contribuição residual dos grupos é representada pela

parte residual da equação UNIQUAC,

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{l=1}^g \theta_l \tau_{lk} \right) - \sum_{l=1}^g \frac{\theta_l \tau_{kl}}{\sum_{n=1}^g \theta_n \tau_{nl}} \right], \quad (\text{A.2-7})$$

$$\theta_l = \frac{X_l Q_l}{\sum_{n=1}^g X_n Q_n}. \quad (\text{A.2-8})$$

O parâmetro de interação de grupos τ_{kl} é uma função da temperatura e a dependência é da forma

$$\tau_{kl} = \exp\left(-\frac{a_{kl}}{T}\right), \quad (\text{A.2-9})$$

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

A técnica usada neste trabalho para a estimativa dos parâmetros de interação de grupos dos métodos ASOG e UNIFAC a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido foi descrita na Seção 2.2.

APÊNDICE B

PARÂMETROS DE INTERAÇÃO DE GRUPOS

Os parâmetros listados neste Apêndice foram obtidos pela regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, conforme descrito nas Seções 2.2 e 3.1.

Na Tabela B.0-1 estão os parâmetros ASOG. Outros parâmetros para a predição do equilíbrio líquido-líquido são dados por Cardozo (1992).

A Tabela B.0-2 mostra os parâmetros UNIFAC. Para outros parâmetros não listados veja Magnussen *et al.* (1981).

Para as faixas de temperatura em que estes parâmetros são aplicáveis e os desvios obtidos para os sistemas ternários usados nas estimativas veja as Tabelas 3.1-3 e 4.3-1. Uma predição multicomponente foi comparada com dados experimentais na Seção 5.1.

Tabela B.0-1. Novos parâmetros ASOG para a predição do equilíbrio líquido-líquido^{a,b}

	CH2		ArCH		CON	
	m	n	m	n	m	n
CH2	0	0	-0,8801	170,18 ^c	0,31242	-5,308
ArCH	1,8857	-419,64 ^c	0	0	1,0828	-183,3
CON	-4,223	-882,0	-0,43384	-282,4	0	0
CN	-0,58778	-488,40	0,15884	-242,12		
FURF	0,64423	240,84	0,38355	-118,32		
DMSO	-1,3730	-64,235	-0,59494	-48,878		
NMP	1,1880	-412,29	-0,14108	118,18		
DMF	1,4118	-829,38	1,3835	-391,08		
EDOH	-0,73038	43,481	-1,8270	238,78		
DEG	-0,18588	-108,30	-1,1321	31,379		
SULF	-0,13002	-147,86	0,34814	-215,20		
TEG	0,85203	-358,08	-3,2314	528,00		
MEA	0,36719	-982,0	-1,0988	-117,85		
MDO	0,35179	-409,98	0,07542	-192,71		
DHDS	0,33883	-271,38	0,15812	-771,88		
TMSO	-1,3034	137,73	0,21009	-180,38		
EEEA	-0,35818	-182,31	0,49388	-143,45		
DVE	0,83834	-355,57	-0,03242	-388,88		

Tabela B.O-1. (Continuação)

	CN		FURF		DMSO	
	m	n	m	n	m	n
CH ₂	1,7874	-550,87	-0,77344	142,03	0,85832	-201,30
ArCH	-0,12345	-34,807	-0,23510	74,581	0,54785	-47,852
CON						
CN	0	0				
FURF			0	0		
DMSO					0	0
NMP						
DMF						
KDOH						
DEG			0,12372	-77,771		
SULF						
TEG						
MEA						
MDO						
DHDS						
TMSO						
EEEA						
DVE						

Tabela B.O-1. (Continuação)

	NMP		DMF		KDOH	
	m	n	m	n	m	n
CH ₂	-0,45807	88,383	0,53008	178,84	0,14878	-131,33
ArCH	0,83503	-318,58	-0,88448	282,81	0,78108	-185,41
CON						
CN						
FURF						
DMSO						
NMP	0	0			1,1382	-388,84
DMF			0	0		
KDOH	-0,38785	277,34			0	0
DEG	0,51838	-171,73	1,8826	-340,84		
SULF						
TEG						
MEA	0,88874	-282,80	1,8051	-500,48		
MDO						
DHDS						
TMSO						
EEEA						
DVE						

Tabela B.O-1. (Continuação)

	DEG		SULF		TEG	
	m	n	m	n	m	n
CH ₂	0,37707	-184,28	-0,08530	-17,057	-0,82305	183,77
ArCH	1,0188	-187,33	0,41238	-54,187	1,3842	-230,88
CON						
CN						
FURF	0,34719	-87,181				
DMSO						
NMP	1,1234	-285,43				
DMF	-0,28280	-243,55				
EDOH						
DEG	0	0				
SULF			0	0		
TEG					0	0
MEA						
MDO						
DHDS						
TMSO						
KESA						
DVS						

Tabela B.O-1. (Continuação)

	MEA		MDO		DHDS	
	m	n	m	n	m	n
CH ₂	-0,57360	187,85	-0,10882	88,783	-0,77315	180,78
ArCH	-0,15428	161,64	0,01845	85,207	0,83442	-88,820
CON						
CN						
FURF						
DMSO						
NMP	-0,81270	184,38				
DMF	-1,0832	180,88				
EDOH						
DEG						
SULF						
TEG						
MEA	0	0				
MDO			0	0		
DHDS					0	0
TMSO						
KESA						
DVS						

Tabela B.O-1. (Continuação)

	TMSO		EESA		DVS	
	m	n	m	n	m	n
CH ₂	0,84182	-228,55	-0,81045	220,58	-0,33821	75,503
ACH	0,83598	-174,21	-0,74402	184,85	0,07187	185,83
CCN						
CN						
FURF						
DMSO						
NMP						
DMF						
EDOH						
DEG						
SULF						
TEG						
MEA						
MDO						
DHDS						
TMSO	0	0				
EESA			0	0		
DVS					0	0

^a Para as faixas de temperatura veja as Tabelas 3.1-3 e 4.3-1.

^b Espaços em branco significam parâmetros não disponíveis.

^c Tirado de Cardoso (1982).

Tabela B.O-2. Novos parâmetros UNIFAC para a predição do equilíbrio líquido-líquido^{a,b}

	CH ₂	ACH	ACCH ₂	FURF	CCN
CH ₂	0	-114,80 ^c	-115,70 ^c	383,0 ^c	898,8 ^c
ACH	158,50 ^c	0	187,00 ^c	31,14 ^c	28,13 ^c
ACCH ₂	104,40 ^c	-148,80 ^c	0	715,8 ^c	1208,0 ^c
FURF	14,780 ^c	-10,440 ^c	-184,80 ^c	0	
CCN	28,080 ^c	58,410 ^c	-53,280 ^c		0
DOH	108,50 ^c	247,30 ^c	453,4 ^c		
DEG	81,480 ^c	-50,710 ^c	-30,280 ^c	377,88	
MFA	-11,910 ^c	-80,480 ^c			
DMFA	14,810 ^c	-17,780 ^c			
SULF	67,840 ^c	42,730 ^c	28,580 ^c		
DMSO	38,420 ^c	28,770 ^c	55,870 ^c		
TMSO	-5,8815	-101,58	-70,040		
EESA	-62,457	-110,87	147,98		
DVS	20,318	-31,428	15,557		

Tabela B.O-2. (Continuação)

	CH ₂	ACH	ACCH ₂	FURF	CCN
MEA	203,17	28,911			
NMP	9,44 ^e	58,28 ^f	82,21 ^e		
TEG	38,867	-5,5781			
DHDS	84,747	47,398	-51,390		
MDO	8,8188	-85,142	-18,813		

Tabela B.O-2. (Continuação)

	DOH	DEG	MFA	DMFA	SULF
CH ₂	527,5 ^c	288,2 ^c	928,3 ^c	331,0 ^c	581,4 ^c
ACH	358,9 ^c	383,5 ^c	384,2 ^c	-58,10 ^c	21,87 ^c
ACCH ₂	337,7 ^c	1023,0 ^c			238,0 ^c
FURF		-201,34			
CCN					
DOH	0				
DEG		0			
MFA			0	483,41	
DMFA		-382,11			
SULF					0
DMSO				0	
TMSO					
EEEA					
DVS					
MEA					
NMP	-292,04	-18,518		355,58	
TEG					
DHDS					
MDO					

Tabela B.O-2. (Continuação)

	DMSO	TMSO	EEEA	DVS	MEA
CH ₂	958,5 ^c	438,82	705,23	502,78	473,18
ACH	84,18 ^c	148,30	808,43	121,37	558,28
ACCH ₂	132,2 ^c	304,58	-137,35	112,03	
FURF					
CCN					
DOH					
DEG					

Tabela B.O-2. (Continuação)

	DMSO	TMSO	EEGA	DVS	MEA
MFA					
DMFA					-188,88
SULF					
DMSO	0				
TMSO		0			
EEGA			0		
DVS					
MEA					0
NMP				0	-158,80
TEG					
DHDS					
MDO					

Tabela B.O-2. (Continuação)

	NMP	TEG	DHDS	MDO
CH ₂	238,15 ^a	480,58	485,17	708,02
ACH	-88,31 ^a	182,27	328,18	148,88
ACCH ₂	-8,88 ^a		483,52	275,82
FURF				
CCN				
DOH	288,39			
DEG	-121,37			
MFA				
DMFA				
SULF				
DMSO				
TMSO				
EEGA				
DVS				
MEA	420,81			
NMP	0			
TEG		0		
DHDS			0	
MDO				0

^a Para as faixas de temperatura veja as Tabelas 3.1-3 e 4.3-1.

^b Espaços em branco significam parâmetros não disponíveis.

^c Tirodo de Magrussen et al. (1981).

^d Tirodo de Ferreira et al. (1984b).

APÊNDICE C

DADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido envolvendo misturas de solventes, obtidos conforme descrito no Capítulo 4, também foram correlacionados pelos modelos NRTL e UNIQUAC, pela mesma metodologia descrita na Seção 2.2. A Tabela C.0-1 mostra os desvios calculados pela Equação 3.1-1. Os parâmetros de volume e área superficial usados na equação UNIQUAC estão na Tabela C.0-2. As Tabelas C.0-3 e 4 listam os parâmetros de interação intermolecular estimados.

As Tabelas C.0-5 a 12 listam os dados experimentais e nas Figuras C.0-1 a 8 são comparados com os preditos.

Tabela C.0-1. Desvios usando NRTL e UNIQUAC (Equação 3.1-1)

Sistema	Temperatura °C	Desvio, %	
		NRTL	UNIQUAC
n-Heptano/furfural/DEG	50	0,4	0,5
p-Xileno/furfural/DEG	30	0,7	0,6
n-Heptano/NMP/DEG	50	0,7	0,9
Benzeno/NMP/DEG	30	2,1	1,8
n-Heptano/DMF/DEG	50	0,5	0,5
p-Xileno/DMF/DEG	30	0,7	0,5
n-Heptano/DMF/MEA	50	0,8	0,4
Benzeno/DMF/MEA	30	1,1	0,7
	Desvio médio	0,8	0,7

Tabela C.0-2. Parâmetros r_i e q_i para a equação UNIQUAC *

Componente	r_i	q_i
n-Heptano	5,1742	4,398
Benzeno	3,1878	2,400
p-Xileno	4,8578	3,538
Furfural	3,1880	2,484
NMP	3,9810	3,200
DMF	3,0858	2,738
DEG	4,0013	3,588
MEA	2,5738	2,380

* Tirado de Sørensen e Arlt (1980).

Tabela C.O-3. Parâmetros NRTL, em Kelvin, válidos entre 30 e 50°C*

	n-Heptano	Benzeno	p-Xileno	Furfural
n-Heptano	0			455,88
Benzeno		0		
p-Xileno			0	748,15
Furfural	815,21		-270,08	0
NMP	455,85	-1034,1		
DMF	584,33	-335,08	48,947	
DEG	844,20	-88,888	282,84	231,70
MEA	1248,7	175,83		

Tabela C.O-3. (Continuação)

	NMP	DMF	DEG	MEA
n-Heptano	382,84	387,85	1302,3	1143,8
Benzeno	-588,77	-530,85	1087,5	1107,5
p-Xileno		-552,58	1184,6	
Furfural			133,47	
NMP	0		-843,28	
DMF		0	-518,81	-488,38
DEG	-548,72	-338,82	0	
MEA		201,35		0

* Para $\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = 0,2$.

Tabela C.O-4. Parâmetros UNIQUAC, em Kelvin, válidos entre 30 e 50°C

	n-Heptano	Benzeno	p-Xileno	Furfural
n-Heptano	0			347,58
Benzeno		0		
p-Xileno			0	447,78
Furfural	10,287		-178,38	0
NMP	18,282	-388,08		
DMF	20,578	-177,88	-181,88	
DEG	78,488	-10,378	-8,2032	344,88
MEA	140,78	13,750		

Tabela C.O-4. (Continuação)

	NMP	DMF	DEG	MEA
n-Heptano	201,84	283,33	500,81	805,40
Benzeno	-317,40	-27,078	285,57	581,87
p-Xileno		42,384	384,13	
Furfural			-148,32	
NMP	0		-401,53	
DMF		0	-283,00	-204,05
DEG	-77,070	54,825	0	
MEA		184,44		0

Tabela C.O-5. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema n-heptano/furfural/DEG a 50°C

Fase I			Fase II		
n-Heptano	Furfural	DEG	n-Heptano	Furfural	DEG
1,0000	—	0,0000	0,0117	—	0,9883
0,8731	0,0289	0,0000	0,0130	0,1892	0,7978
0,8484	0,0516	0,0000	0,0217	0,3926	0,5857
0,8324	0,0676	0,0000	0,0354	0,5889	0,3757
0,8169	0,0831	0,0000	0,0493	0,7762	0,1755
0,8027	0,1073	—	0,0730	0,9270	—

$\sigma_x = 0,0013$ $\sigma_T = 0,5^\circ\text{C}$

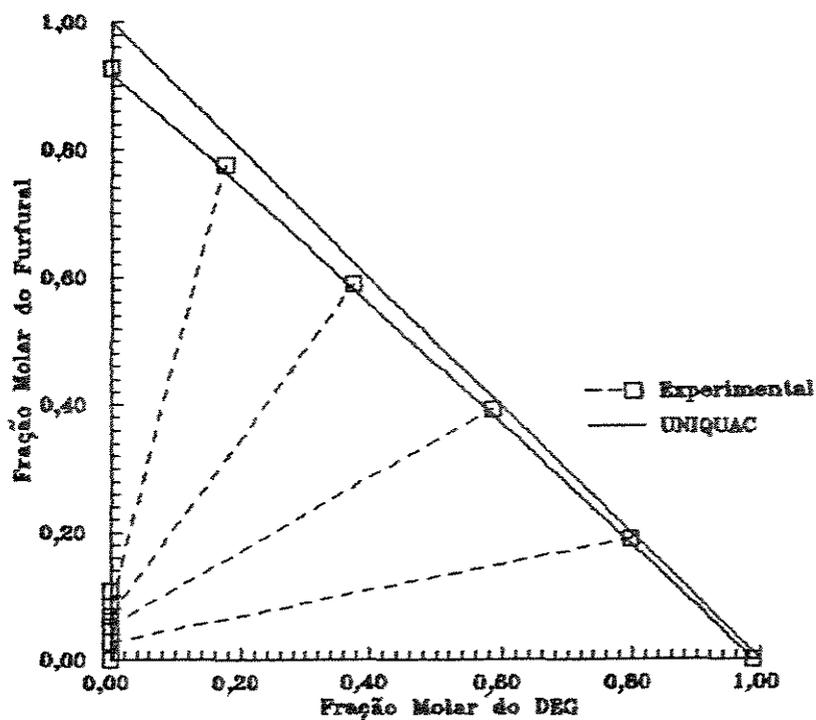


Figura C.O-1. Sistema n-heptano/furfural/DEG a 50°C.

Tabela C.O-8. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema p-xileno/furfural/DEG a 30°C

Fase I			Fase II		
p-Xileno	Furfural	DEG	p-Xileno	Furfural	DEG
0,9980	—	0,0020	0,0986	—	0,9014
0,8517	0,0381	0,0102	0,1114	0,0580	0,8326
0,8034	0,0819	0,0147	0,1290	0,1069	0,7841
0,8544	0,1275	0,0181	0,1512	0,1656	0,6832
0,7517	0,1884	0,0489	0,1982	0,2388	0,5650
0,6245	0,2677	0,1078	0,2715	0,2903	0,4382

$\sigma_x = 0,0012$ $\sigma_T = 0,5^\circ\text{C}$

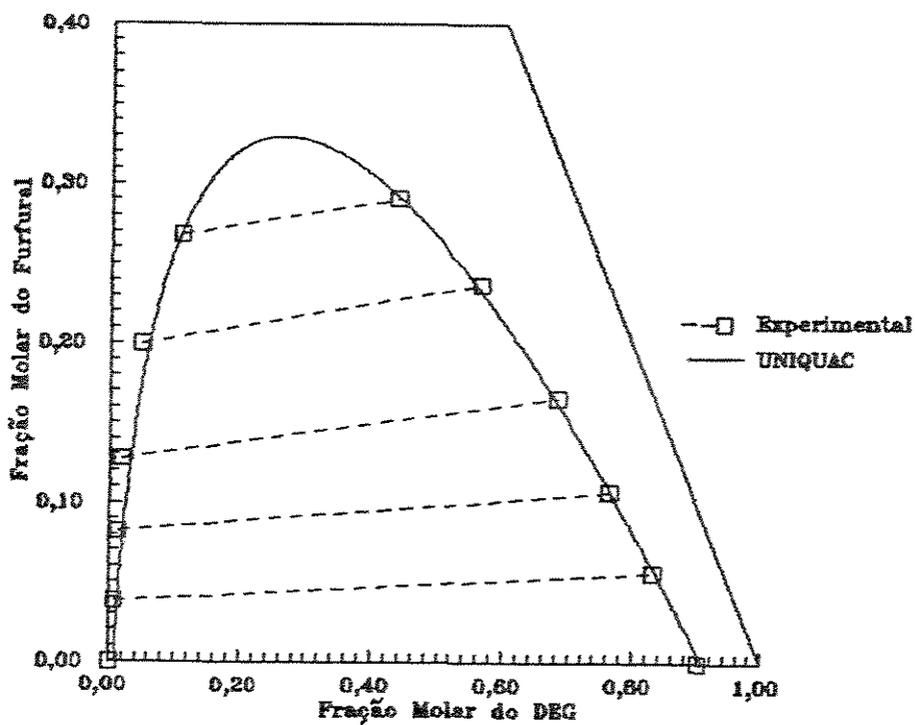


Figura C.O-2. Sistema p-xileno/furfural/DEG a 30°C.

Tabela C.O-7. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema n-heptano/NMP/DEG a 50°C

Fase I			Fase II		
n-Heptano	NMP	DEG	n-Heptano	NMP	DEG
1,0000	—	0,0000	0,0117	—	0,9883
0,9939	0,0081	0,0000	0,0153	0,1882	0,7865
0,9835	0,0185	0,0000	0,0233	0,3525	0,6242
0,9634	0,0388	0,0000	0,0408	0,5341	0,4253
0,9289	0,0711	0,0000	0,0684	0,6979	0,2337
0,8621	0,1379	0,0000	0,1143	0,7836	0,0821
0,7254	0,2748	—	0,2425	0,7575	—

$$\sigma_x = 0,0014$$

$$\sigma_T = 0,5^\circ\text{C}$$

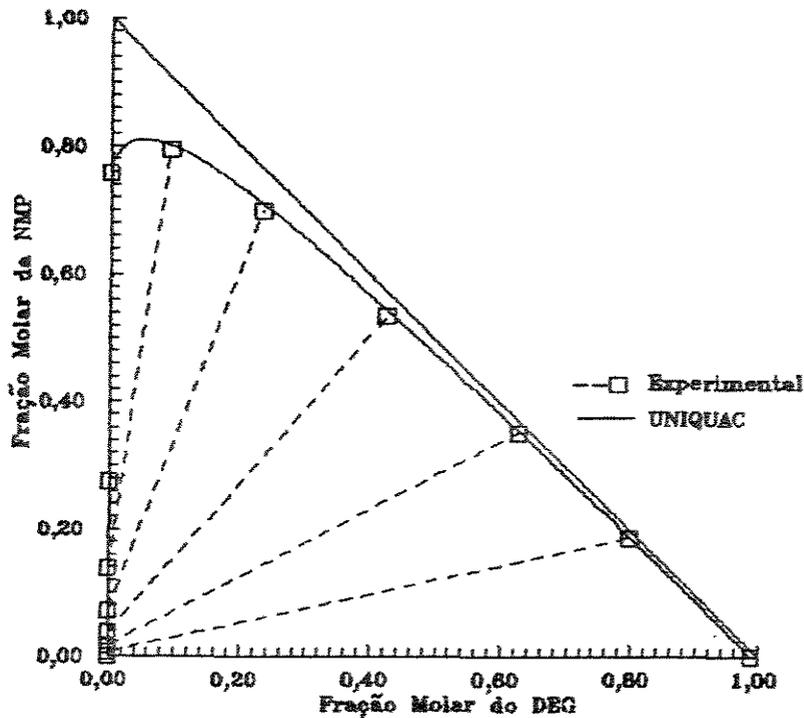


Figura C.O-3. Sistema n-heptano/NMP/DEG a 50°C.

Tabela C.O-8. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema benzeno/NMP/DEG a 30°C

Fase I			Fase II		
Benzeno	NMP	DEG	Benzeno	NMP	DEG
0,9803	—	0,0397	0,3904	—	0,6096
0,9318	0,0053	0,0631	0,4310	0,0114	0,5578
0,8888	0,0124	0,0888	0,4717	0,0207	0,5078
0,8534	0,0187	0,1299	0,5175	0,0280	0,4585

$\sigma_x = 0,0026$ $\sigma_T = 0,5^\circ\text{C}$

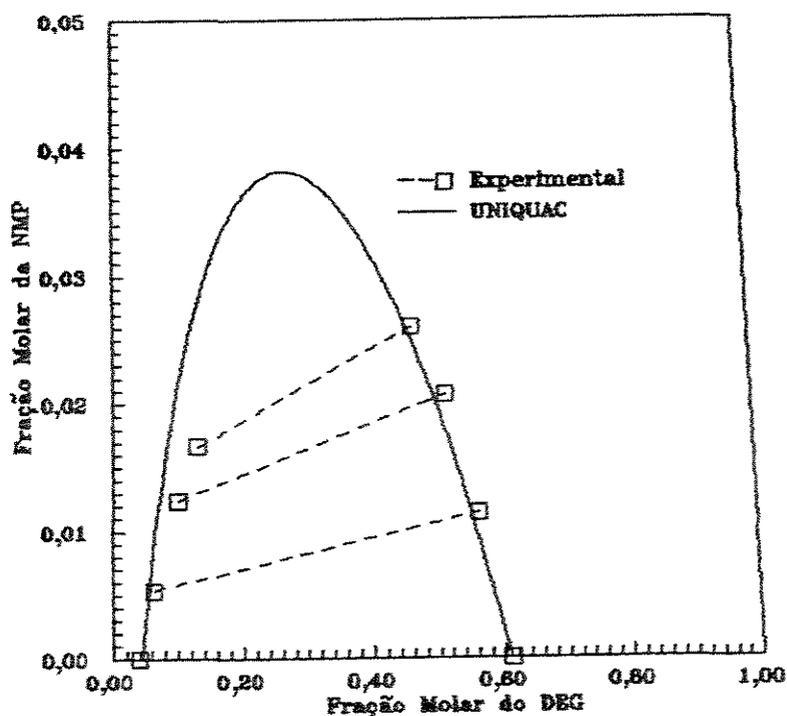


Figura C.O-4. Sistema benzeno/NMP/DEG a 30°C.

Tabela C.O-8. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema n-heptano/DMF/DEG a 50°C

Fase I			Fase II		
n-Heptano	DMF	DEG	n-Heptano	DMF	DEG
1,0000	—	0,0000	0,0117	—	0,9883
0,9825	0,0075	0,0000	0,0138	0,1799	0,8063
0,9811	0,0188	0,0000	0,0208	0,3888	0,8084
0,9828	0,0374	0,0000	0,0319	0,5708	0,3873
0,9358	0,0842	0,0000	0,0585	0,7362	0,2073
0,8418	0,1581	—	0,1139	0,8861	—

$\sigma_x = 0,0010$ $\sigma_T = 0,5^\circ\text{C}$

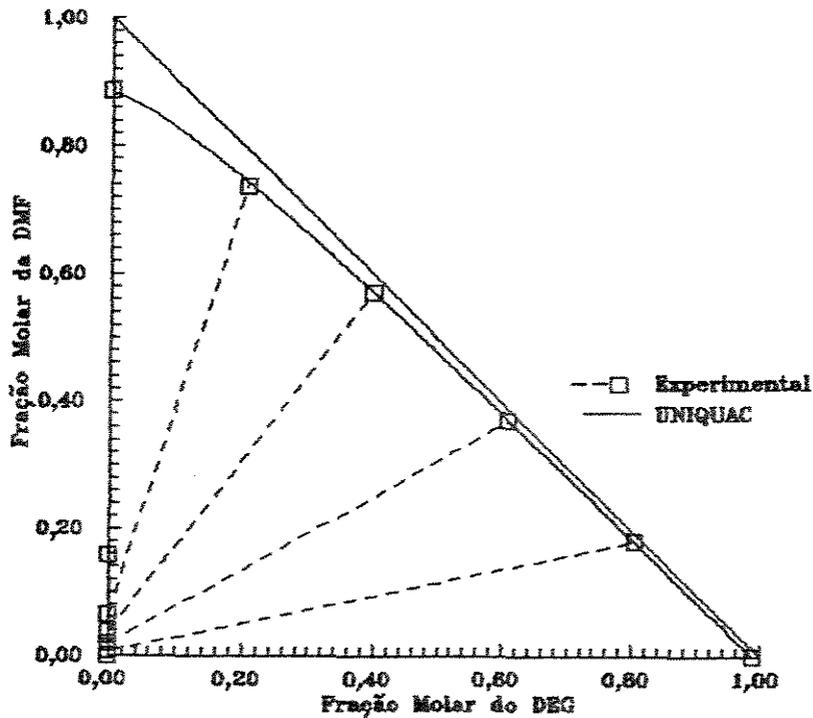


Figura C.O-5. Sistema n-heptano/DMF/DEG a 50°C.

Tabela C.O-10. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema p-xileno/DMF/DEG a 30°C

Fase I			Fase II		
p-Xileno	Furfural	DEG	p-Xileno	Furfural	DEG
0,9880	—	0,0020	0,0888	—	0,8014
0,9883	0,0178	0,0139	0,1258	0,0714	0,8030
0,9282	0,0432	0,0288	0,1808	0,1388	0,7002
0,8784	0,0782	0,0454	0,2208	0,1845	0,5848
0,7717	0,1285	0,0888	0,3151	0,2338	0,4510

$\sigma_x = 0,0013$ $\sigma_T = 0,5^\circ\text{C}$

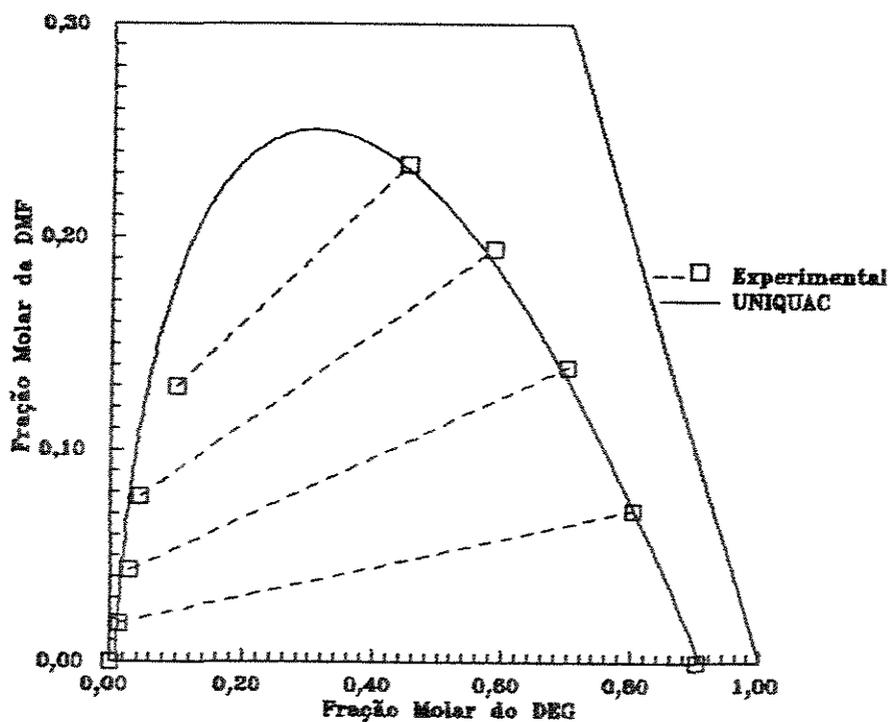


Figura C.O-8. Sistema p-xileno/DMF/DEG a 30°C.

Tabela C.O-11. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema n-heptano/DMF/MEA a 50°C

Fase I			Fase II		
n-Heptano	DMF	MEA	n-Heptano	DMF	MEA
1,0000	—	0,0000	0,0024	—	0,8878
0,9808	0,0182	0,0000	0,0083	0,1881	0,8258
0,8845	0,0355	0,0000	0,0288	0,3870	0,8084
0,8388	0,0834	0,0000	0,0322	0,5878	0,3802
0,8073	0,0827	0,0000	0,0673	0,7477	0,1850
0,8418	0,1581	—	0,1138	0,8881	—

$\sigma_x = 0,0020$ $\sigma_T = 0,5^\circ\text{C}$

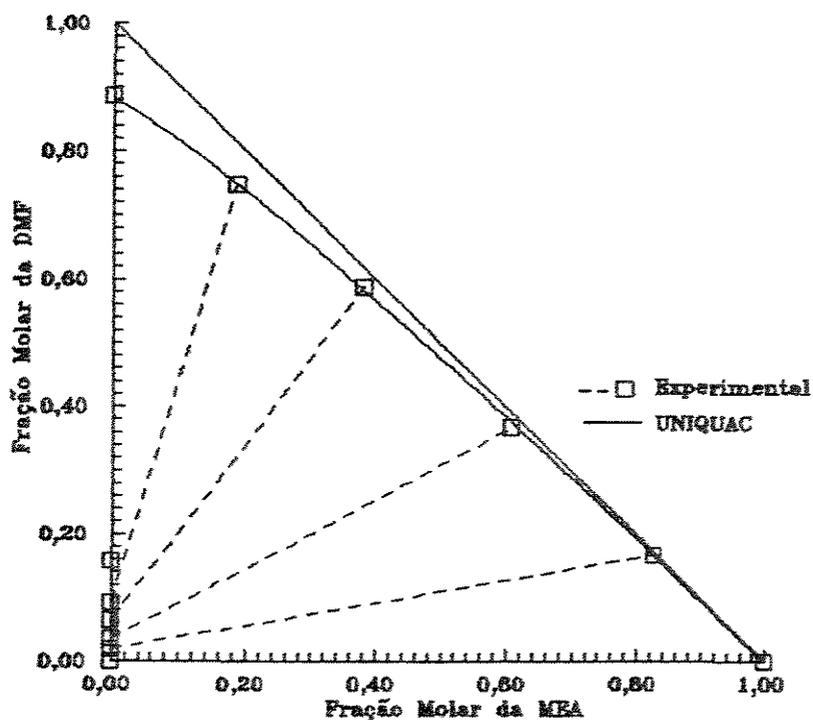


Figura C.O-7. Sistema n-heptano/DMF/MEA a 50°C.

Tabela C.O-12. Frações molares experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema benzeno/DMF/MEA a 30°C

Fase I			Fase II		
Benzeno	DMF	MEA	Benzeno	DMF	MEA
0,9877	—	0,0023	0,1381	—	0,8819
0,9783	0,0145	0,0082	0,1513	0,0148	0,8341
0,8500	0,0318	0,0181	0,1671	0,0310	0,8019
0,8082	0,0537	0,0381	0,1885	0,0498	0,7839
0,8539	0,0782	0,0669	0,2148	0,0718	0,7139
0,7188	0,1136	0,1865	0,2787	0,1048	0,8185

$$\sigma_x = 0,0018$$

$$\sigma_T = 0,5^\circ\text{C}$$

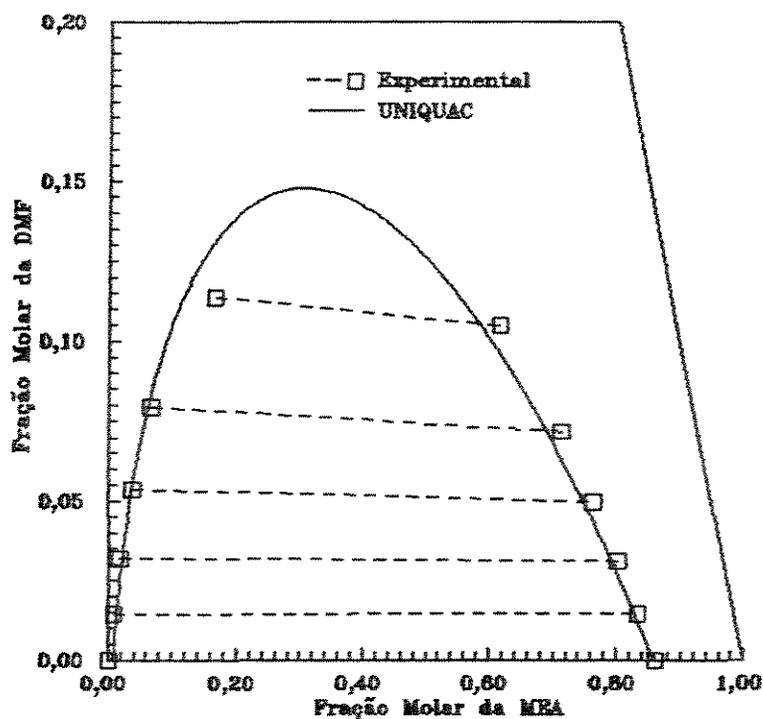


Figura C.O-8. Sistema benzeno/DMF/MEA a 30°C.