

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

AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS DE  
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR DO  
SISTEMA ACETONA/ÁGUA/CUMENO

Autora: Maria Ignez Broglio

Orientador: Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - SP - Brasil  
Junho 1995

702

DE 30  
CHAMADA:  
UNICAMP  
3786a  
Ex.  
30 BC/ 30584  
395198  
D   
R\$ 11,00  
16/10/98  
CPD

00105028-1

**B786a**

**Broglia, Maria Ignez**

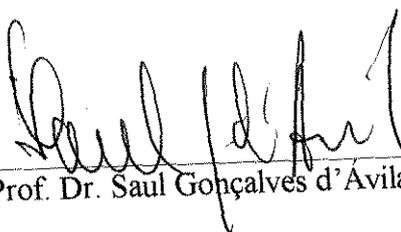
**Aquisição e tratamento de dados de equilíbrio líquido-líquido-vapor do sistema acetona/água/cumeno / Maria Ignez Broglia.--Campinas, SP: [s.n.], 1995.**

**Orientador: Saul Gonçalves d'Ávila.**

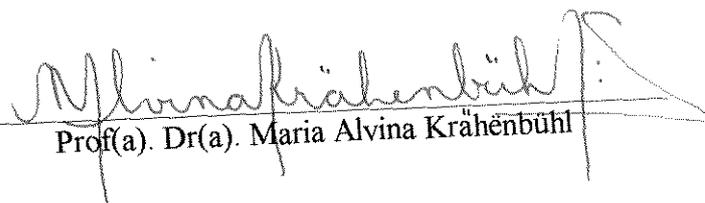
**Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.**

**1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Equilíbrio líquido-vapor. 3. Pressão de vapor. 4. \*Sistema acetona-água-cumeno. I. d'Ávila, Saul Gonçalves. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.**

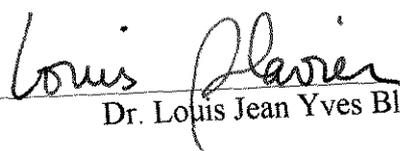
Tese defendida e aprovada em 06 de junho de 1995 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Avila

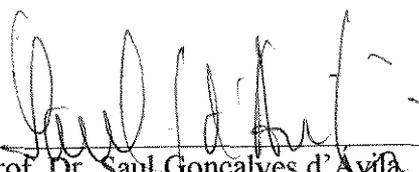


Prof(a). Dr(a). Maria Alvina Krähenbühl



Dr. Louis Jean Yves Blavier

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Enga. Maria Ignez Broglio e aprovada pela Comissão Julgadora em 06 de junho de 1995.



---

Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Avila  
Orientador

## AGRADECIMENTOS

Ao professor doutor Saul Gonçalves d'Ávila por seu profissionalismo, dinamismo, espírito instigador e científico, além dos seus valiosos conselhos técnicos e profissionais.

À Gerência do Centro de Pesquisas da Rhodia (CPP), na figura de Louis J. Y. Blavier e ao gerente do Departamento de Química e Processos, Antonio Umberto B. Queiroz pelo espírito inovador, coragem administrativa e pelos investimentos no futuro técnico dessa empresa.

Aos meus colegas da Rhodia, especialmente Gilberto Martins Terrão e José Eduardo Cielo, da "Célula Modelagem, Reatores e Termodinâmica", e Mário Tengan cuja dedicação, colaboração e conhecimentos foram imprescindíveis para a execução do longo trabalho experimental.

Ao serviço de documentação do CPP, particularmente Fátima, Maria Célia e Davi, pelas pesquisas bibliográficas nos bancos de dados do grupo Rhône-Poulenc e nos bancos internacionais; a Rogério Magalhães pelo suporte técnico na área de informática.

À minha família pelo incentivo e compreensão durante a realização desse trabalho. Especialmente, aos meus pais, Mário e Yolanda, pelos exemplos de coragem diante das limitações do ser humano e pela perseverança diante dos desafios da vida.

À todos aqueles que, de algum modo, contribuíram para a realização desse trabalho.

|  |      |
|--|------|
| Resumo   | vii  |
| Abstract   | viii |
| Resume   | ix   |
| Índice Figuras   | x    |
| Nomenclatura   | xiii |
| I - Introdução   | 01   |
| II - Revisão Bibliográfica   | 06   |
| II.1 - Aquisição Experimental de dados de ELLV                                       | 07   |
| II.2 - Dados Experimentais Binários e Ternários do Sistema Acetona(1)/Água(2)/Cumeno | 12   |
| III - Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor                              | 16   |
| III.1- Cálculo Flash do ELLV   | 20   |
| III.2- Tratamento de Dados de ELV,ELL e ELLV   | 22   |
| IV - Determinação Experimental de Dados de Equilíbrio de Fases                       | 25   |
| IV.1 - Equilíbrio líquido líquido  | 26   |
| IV.1.1 - Instalação  | 27   |
| IV.1.2 - Metodologia Experimental  | 29   |
| IV.1.2.1 - Preparação da Amostra   | 29   |
| IV.1.2.2 - Metodologia Analítica   | 30   |
| IV.1.2.3 - Procedimento Experimental   | 31   |
| IV.1.3 - Validação metodologia obtenção de dados de ELL                              | 33   |
| IV.2 - Equilíbrio Líquido Vapor  | 40   |
| IV.2.1 - Instalação  | 41   |
| IV.2.2 - Metodologia Experimental  | 43   |
| IV.2.2.1 - Preparação da Amostra   | 45   |
| IV.2.2.2 - Metodologia Analítica   | 47   |
| IV.2.2.3 - Procedimento Experimental   | 48   |
| IV.2.3 - Validação da Metodologia de Obtenção de Dados de ELV                        | 49   |
| IV.2.3.1- Compostos Puros  | 50   |
| IV.2.3.2- Misturas   | 57   |
| IV.2.4 - Interpretação de Dados de ELV   | 61   |

|   |     |
|---|-----|
| V - Estudo Sistema Acetona/Água/Cumeno  | 62  |
| V.1- Importância Industrial   | 62  |
| V.2- Aquisição Experimental de Dados de ELL   | 63  |
| V.3- Aquisição Experimental de Dados de ELV   | 70  |
| V.4- Geração de Dados para o ELLV   | 71  |
| <br>  |     |
| VI - Aplicação dos Dados à Simulação do Processo de Recuperação do Cumeno Comparando com um Caso Industrial | 85  |
| <br>  |     |
| VII - Conclusões e Sugestões  | 94  |
| VII.1- Conclusões   | 94  |
| VII.2- Sugestões para Trabalhos Futuros   | 95  |
| <br>  |     |
| Bibliografia  | 96  |
| <br>  |     |
| Apêndice A  | 105 |
| <br>  |     |
| Apêndice B  | 107 |
| <br>  |     |
| Apêndice C  | 110 |
| <br>  |     |
| Apêndice D  | 116 |
| <br>  |     |
| Apêndice E  | 126 |

## RESUMO

O equilíbrio líquido-líquido-vapor da mistura acetona/água/cumeno foi estudado a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor do sistema ternário, determinados na faixa de 50 a 70 °C.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram obtidos em células de equilíbrio isotérmicas e os dados de pressão total versus composição da fase líquida foram medidos em um isoteniscópio.

Parâmetros do modelo NRTL/Hayden O'Connell foram conseguidos por ajustes estatísticos combinando os dados experimentais obtidos com outros dados binários da literatura.

Os vários conjuntos de parâmetros do sistema acetona/água/cumeno foram empregados na simulação de uma coluna de separação de acetona envolvendo os componentes acetona, água, cumeno, alfametilestireno e fenol. Os melhores resultados da simulação foram conseguidos com os parâmetros da mistura acetona/água/cumeno oriundos de dados ternários líquido-líquido exclusivamente.

As simulações foram efetuadas pelo simulador Aspen Plus<sup>TM</sup>.

## ABSTRACT

Acetone/water/cumene vapor-liquid-liquid equilibria has studied from liquid-liquid, liquid-vapor and liquid-liquid-vapor ternary equilibria data, which were measured to temperature range 50 - 70 °C.

Liquid-liquid equilibria data were obtained with isothermic equilibria cells and total pressure versus liquid phase composition have measured with a static equilibria cell.

NRTL/Hayden O'Connell parameters were tuned statistically considering experimental data from this work and binary data from literature.

Some parameter sets for the system acetone/water/cumene were used in acetone separation column distillation simulation. Others components as alfamethylstyrene and phenol were involved in simulations.

Best results from simulation was obtained with acetone/water/cumene system parameters which are gotten from exclusive liquid-liquid ternary data. All simulations were done by Aspen Plus Simulator.

## RESUME

L'équilibre liquide-liquide-vapeur du système acetone/eau/cumène a été étudié avec les données ternaire liquide-liquide, liquide-vapeur et liquid-liquid-vapeur, qui ont été déterminées entre 50 et 70 °C.

Les données d'équilibre liquide-liquide ont été obtenues dans de cellules isothermiques et les pressions totales versus teneurs de la phase liquide ont été mesuré avec l'isoténiscope.

Les paramètres du modèle NRTL/Hayden O'Connell ont été ajustés statistiquement par une combinaison de données expérimentales et de données binaires de la littérature.

Quelques jeux de paramètres du système acetone/eau/cumène ont été utilisés pour simuler une colonne de séparation d'acétone dans un système acetone, l'eau, cumène, alpha-méthylestirene et phenol. Les meilleurs résultats de la simulation ont été obtenus par le biais des paramètres du système acetone/eau/cumène liquide-liquide ternaire, exclusivement.

Les simulations ont été effectuées avec le simulateur Aspen Plus.

## FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| I.1 - Esquema simplificado da destilação do fenol técnico com indicação dos componentes das correntes   | 3  |
| III.1 - Sistema Fechado em Equilíbrio   | 16 |
| III.2 - Representação do Flash Trifásico  | 21 |
| IV.1 - Esquema da Aparelhagem para Aquisição de Dados de ELL  | 28 |
| IV.2 - Curva Binodal Sistema Etanol / Água / Ciclohexano nesse trabalho (61,38°C) e de Gaube (61,20 °C) | 35 |
| IV.2 - ELL Modelo NRTL a partir de Gaube e Dados Experimentais a 61,38 °C                               | 39 |
| IV.3 - Unidade Principal de Aquisição Experimental de ELV   | 41 |
| IV.4 - Unidade de Desgaseificação segundo Abbott e van Ness   | 42 |
| IV.5 - Unidade de Desgaseificação por Congelamento ou de Transferência                                  | 43 |
| IV.8 - Pressão de Vapor da Acetona  | 52 |
| IV.9 - Pressão de Vapor da Água   | 52 |
| IV.10 - Pressão de Vapor do Ciclohexano   | 55 |
| IV.11 - Pressão de vapor do Etanol  | 55 |
| V.1 - Curva binodal sistema acetona(1)/água(2)/cumeno(3) a 50,23 °C                                     | 65 |
| V.2 - Curva binodal sistema acetona(1)/água(2)/cumeno(3) a 59,59 °C                                     | 66 |
| V.3 - ELL Sistema Acetona(1)/Água(2)/Cumeno(3) deste trabalho a 50,23 °C                                | 67 |
| V.4 - ELL Sistema Acetona(1)/Água(2)/Cumeno(3) deste trabalho a 59,59 °C                                | 67 |
| V.5 - Pressão de Vapor do Cumeno  | 70 |

|   |    |
|---|----|
| V.6 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 60 °C e P atm a partir do conjunto de parâmetros de ELL ternário (conjunto 1)                     | 80 |
| V.7 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 70 °C e P atm a partir do conjunto de parâmetros de ELL ternário (conjunto 1)                     | 80 |
| V.8 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 80 °C e P atm a partir do conjunto de parâmetros de ELL ternário (conjunto 1)                     | 81 |
| V.9 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 60 °C e P atm a partir do conjunto de parâmetros de ELL/ELV/ELLV binário e ternário (conjunto 5)  | 81 |
| V.10 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 70 °C e P atm a partir do conjunto de parâmetros de ELL/ELV/ELLV binário e ternário (conjunto 5) | 82 |
| V.11 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 80 °C e P atm a partir do conjunto de parâmetros de ELL/ELV/ELLV binário e ternário (conjunto 5) | 82 |
| V.12 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 60 °C e P atm a partir do conjunto de parâmetros de ELV binário (conjunto 6)                     | 83 |
| V.13 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 70 °C e P atm a partir do conjunto de parâmetros de ELV binário (conjunto 6)                     | 83 |
| V.14 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 80 °C e P atm a partir do conjunto de parâmetros de ELV binário (conjunto 6)                     | 84 |
| VI.1 - Simulação da Coluna de Destilação com Conjunto de Parâmetros 1 (ELL ternário)  | 87 |
| VI.2 - Simulação da Coluna de Destilação com Conjunto de Parâmetros 2 (ELL binário e ternário)  | 88 |

|   |    |
|---|----|
| VI.3 - Simulação da Coluna de Destilação com Conjunto de Parâmetros 3<br>(ELL e ELV binário e ternário) | 89 |
| VI.4 - Simulação da Coluna de Destilação com Conjunto de Parâmetros 5<br>(ELL / ELV / ELLV )            | 90 |
| VI.5 - Simulação da Coluna de Destilação com Conjunto de Parâmetros 6<br>(ELL e ELV binário )           | 91 |

## NOMENCLATURA

A - parâmetro de ajuste do modelo termodinâmico UNIQUAC

A+ - simulador de processos ASPEN PLUS™

$\alpha$  - atividade

$\alpha_{mes}$  - alfa metilostireno

c - número de componentes

ELL - equilíbrio líquido-líquido

ELLV - equilíbrio líquido-líquido-vapor

ELV - equilíbrio líquido-vapor

F - vazão mássica de alimentação

f - fugacidade

G - energia livre de Gibbs

g - energia livre de Gibbs molar

$\Delta h$  - deflexão lida manômetro mercúrio

$\Delta h^\circ$  - deflexão real manômetro de mercúrio

k - constante de equilíbrio de fases

L - vazão mássica da fase líquida

m - massa

n - número de moles

P - pressão

R - constante dos gases ideais

t - temperatura

T - temperatura absoluta

V - vazão mássica da fase vapor

x - fração molar da fase líquida

y - fração molar da fase vapor

## SOBRESCRITOS

- ° - estado padrão
- L - fase líquida
- LI - líquido I
- LII - líquido II
- ref - estado de referência
- V - fase vapor

## SUBSCRITOS

- 1 - componente 1
- 2 - componente 2
- 3 - componente 3
- c - célula
- c1 - célula com componente 1
- c2 - célula com componente 2
- c3 - célula com componente 3
- i - espécie
- j - espécie
- k - espécie
- l - espécie
- m - ambiente

## LETRAS GREGAS:

- $\alpha$  - estado de equilíbrio
- $\beta$  - estado de equilíbrio
- $\pi$  - estado de equilíbrio
- $\phi$  - coeficiente de fugacidade
- $\Phi$  - fração de segmento
- $\gamma$  - coeficiente de atividade
- v - número de grupos
- $\Theta$  - fração de área
- $\tau$  - parâmetro binário de ajuste
- $\mu$  - potencial químico

## 1 - INTRODUÇÃO

Sistemas exibindo equilíbrio trifásico líquido-líquido-vapor (ELLV) ocorrem frequentemente em colunas de destilação azeotrópica heterogênea, colunas de destilação extrativa, em colunas de "stripping" de correntes, em colunas de recuperação de solventes, em tambores de flash e em outros equipamentos quando os componentes do sistema apresentam diferença acentuada de miscibilidade.

A presença de duas fases líquidas em equilíbrio tem influência no desempenho dos equipamentos. Em alguns casos, como em colunas de destilação, são observados aumento de consumos específicos (por exemplo de vapor e de solvente) durante seu funcionamento. Dependendo das características específicas do sistema trifásico pode ser até necessária a substituição dos internos da coluna, por exemplo recheio no lugar dos pratos, para garantir a transferência de massa e conseqüentemente a separação das fases (28).

No projeto e na simulação de equipamentos onde coexistem três fases há dificuldades na definição de um modelo termodinâmico adequado para representar simultaneamente os três tipos de equilíbrio (líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor), se se deseja realizar todos os cálculos de equilíbrio de fases com um único conjunto de parâmetros. De qualquer forma, a obtenção de parâmetros que garantam a boa representabilidade do modelo depende da qualidade dos dados experimentais, bifásicos ou trifásicos, utilizados na sua determinação.

Caño de Andrade, em sua Tese de Mestrado(10), indica que os modelos termodinâmicos de equilíbrio de fases largamente empregados hoje na simulação de processos de separação, como UNIQUAC (Abrams e Prausnitz)(2) e NRTL (Renon)(52), podem vir a representar simultaneamente as fases líquida e vapor com um mesmo conjunto de parâmetros, se os

dados experimentais usados na sua obtenção cobrirem as regiões bifásicas próximas da região trifásica no diagrama de fases.

Outro problema no cálculo do equilíbrio trifásico reside no algoritmo empregado, que deve garantir resultados confiáveis e de fácil convergência em termos computacionais. Para isso, é fundamental que os algoritmos proporcionem uma boa estimativa inicial das composições em equilíbrio conduzindo assim facilmente à convergência para a solução correta (Caño)(11). Os algoritmos de cálculo de ELLV são classificados em dois grandes grupos, de acordo com o tipo de condição de equilíbrio termodinâmico empregada em seu desenvolvimento. O primeiro emprega a condição necessária e suficiente do mínimo da energia livre de Gibbs do sistema, enquanto o segundo utiliza somente a condição necessária da igualdade de fugacidades(47).

Atualmente, os simuladores comerciais possuem algoritmos eficientes de cálculo de equilíbrio trifásico, como por exemplo no ASPEN PLUS™ (A+). Seu desempenho, contudo, depende ainda da qualidade dos parâmetros dos modelos empregados ou dos dados de equilíbrio que dão origem a esses parâmetros, como apontado acima.

Esse trabalho tem por objetivo a aquisição e tratamento de dados de equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor da mistura ACETONA/ÁGUA/CUMENO, na faixa de temperatura de 50 a 85°C, e em faixas de concentração dentro e fora da região trifásica, visando contribuir para o desenvolvimento de uma metodologia de geração de modelos termodinâmicos confiáveis para a simulação de equipamentos de separação onde possam ocorrer três fases.

O sistema escolhido tem interesse industrial pois ocorre na etapa de recuperação da matéria-prima (cumeno) da fabricação do fenol da RHODIA S/A. A figura I.1 abaixo,

mostra um esquema simplificado do processo de destilação onde ocorre essa separação identificando no quadro ao lado os componentes das correntes. Note-se que na base da coluna B há um decantador operando a temperatura em torno de 80°C. Para essas colunas, os limites de temperaturas de trabalho são 35 e 125 °C, respectivamente para o topo da coluna B e o fundo da coluna A.

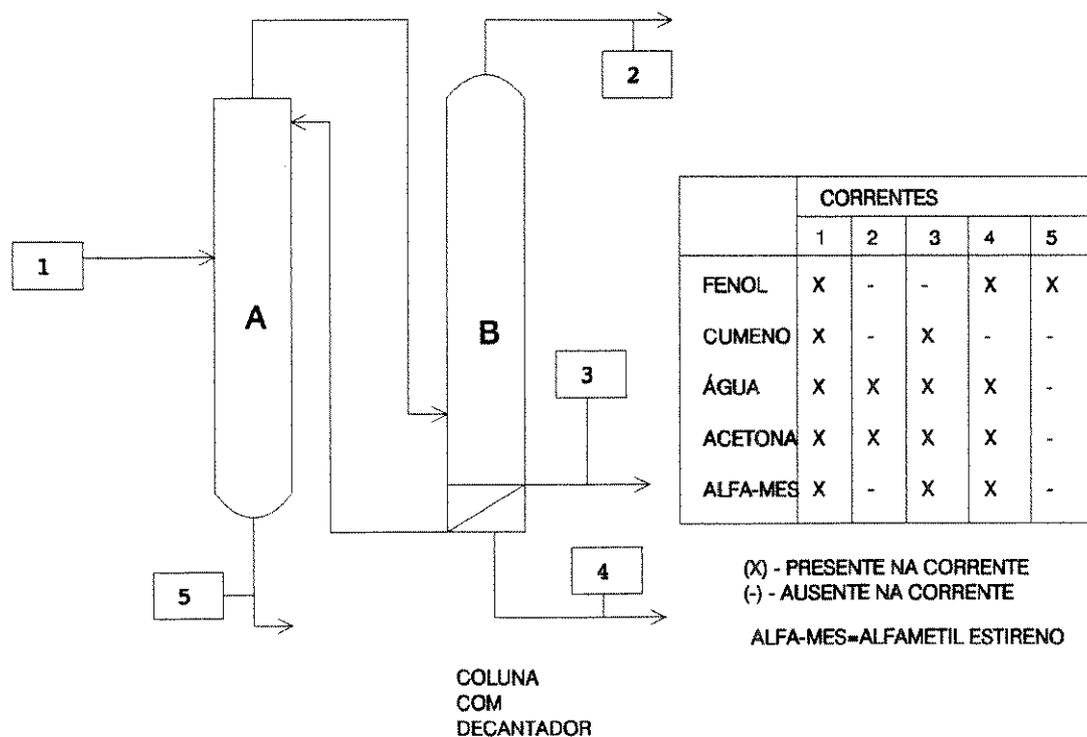


Figura I.1 - Esquema simplificado da destilação do fenol técnico com indicação dos componentes das correntes

Analisando tanto os dados de planta como aqueles oriundos de estudo preliminares de simulação, tem-se verificado o aparecimento de três fases nas correntes 1, 3 e 4. Consequentemente, o equilíbrio trifásico está presente também em alguns pratos antes e depois do decantador (topo da coluna A e fundo da coluna B). Atualmente a simulação do processo é realizada usando parâmetros determinados a partir de equilíbrio binários, ELV e ELL, tendo-se grande dificuldade em se conseguir condições iniciais que levem à convergência na solução do problema.

Os ensaios experimentais de aquisição de dados de equilíbrio de fases foram realizados no Departamento de Química e Processos da RHODIA S/A - Paulínia, no Laboratório de Modelagem, Reatores e Termodinâmica. O simulador A+ foi empregado para o tratamento e interpretação dos dados experimentais pois dispõe dos dados de propriedades físicas do banco de dados DIPPR<sup>1</sup> e também contém um módulo de regressão de parâmetros de propriedades físico-químicas.

Essa tese apresenta os seguintes tópicos:

- Capítulo II - Revisão bibliográfica de equilíbrio líquido-líquido-vapor: tratamento de dados, algoritmos de convergência, aquisição experimental e dados experimentais de equilíbrio de fases do sistema de interesse.
- Capítulo III - Fundamentos da Termodinâmica quanto a abordagem gama-fi para o cálculo flash do sistema trifásico.
- Capítulo IV - Estratégia experimental (metodologia e procedimento) para a aquisição de dados de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor.

---

<sup>1</sup>DIPPR - Design Institute for Physical Property Data

- Capítulo V - Estudo sobre o sistema acetona / água / cumeno quanto a aquisição experimental e o tratamento dos dados.
- Capítulo VI - Aplicação dos dados à simulação do processo de recuperação do cumeno comparando com um caso base industrial
- Capítulo VII - Conclusões e sugestões
- Bibliografia

## CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A principal fonte de pesquisa bibliográfica consultada foi o Chemical Abstracts (banco de dados Scientific and Technical Information Network - STN International) que no sistema on-line recupera informações publicadas desde 1967 até poucas semanas antes da data de sua consulta. Informações anteriores foram pesquisadas manualmente. O STN compreende também outros bancos de dados como Beilstein (de 1897 a 1993) e HODOC - Handbook of Chemistry and Physics (com atualização até 1993). O banco de dados DIALOG (de 1970 em diante) , o PASCAL (banco de dados de engenharia atualizado principalmente por publicações na língua francesa - de 1973 em diante) e Engineering Index (1970 em diante) complementaram as pesquisas.

Além da conexão com esses bancos de dados internacionais, o Centro de Documentação da RHODIA (CEDOC) está ligado aos bancos de dados da matriz Rhône-Poulenc (banco NORDIC) através do qual é possível recuperar dados obtidos em outras unidades e outros centros de pesquisas do grupo em todo o mundo. As informações a seguir foram atualizadas até fim de abril de 1995.

A estratégia de pesquisa englobou:

- Dados experimentais de ELLV genéricos e do sistema ternário de interesse;
- Equipamentos para aquisição de dados de ELLV;
- Tratamento e algoritmos de cálculo de ELLV;
- Dados de ELV e ELL dos sistemas binários envolvendo os três compostos de interesse.

As informações relevantes a este trabalho estão resumidas nos itens II.1 e II.2 e uma cópia do resultado da pesquisa bibliográfica está disponível no Laboratório de Propriedades

Termodinâmicas (LPT) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

## II.1 - AQUISIÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE ELLV

Até 1967, dados experimentais de ELLV são relativamente escassos tanto para sistemas binários quanto para sistemas ternários. Na primeira referência recuperada através da pesquisa bibliográfica, datada de 1949, Smith e Bonner<sup>(57)</sup> apresentam um equipamento para aquisição de dados de equilíbrio de misturas parcialmente solúveis. Os dados experimentais obtidos são do tipo T-x-y binários. A partir dos valores experimentais foram obtidos parâmetros para a equação de van Laar que não representou bem o sistema água/n-butanol a altas concentrações de água. Esses resultados surpreendem pois a equação de van Laar se ajusta bem a sistemas com desvios positivos para o coeficiente de atividade ( $\gamma > 1$ ) como no caso do sistema água(1)/n-butanol(2). A razão para o fracasso da representação do equilíbrio na região de altas concentrações de água por essa equação se deve a presença do azeótropo heterogêneo próximo da composição  $x_1=1,0$ . Os dados de equilíbrio nessa região devem ser medidos com muito critério.

Elgin<sup>(17)</sup> em 1959, determina experimentalmente dados de equilíbrio ternário para o sistema etileno/água/compostos polares (acetona, metil etil cetona, n-propanol, terc-butanol, ácido acético, ácido propiônico e acetonitrila) e propõe explicações para a transição de fases de sistemas ternários. Uma das hipóteses prevê a formação do equilíbrio líquido-líquido-vapor. Além de Smith e Bonner, Francis<sup>(20)</sup> (1954) e depois Kohn e Kurata<sup>(34)</sup> (1958) se referenciam à formação do equilíbrio trifásico respectivamente para sistemas líquidos contendo dióxido de carbono e para o sistema metano/ácido sulfídrico. Para esses sistemas binários a apresentação dos resultados se dá sob a forma de diagramas T-x-y. Para sistemas nos quais também estão presentes compostos subcríticos, Fleck<sup>(18)</sup> (1967) identificou o

equilíbrio trifásico em uma mistura binária 1-propanol/água. No ano seguinte, Fleck e Prausnitz<sup>(19)</sup> descrevem um equipamento para o estudo e amostragem de todas as fases do equilíbrio líquido-líquido-gás a altas pressões. Eles pesquisaram o sistema etileno/n-propanol/água.

A partir de 1967, 132 referências relacionadas ao equilíbrio líquido-líquido-vapor foram identificadas contendo tanto dados experimentais e desenvolvimento de aparelhagem para sua obtenção quanto metodologia de tratamento e predição do equilíbrio trifásico. Na tabela II.1, estão quantificadas as referências em cinco categorias a saber:

- Tratamento/Algoritmo/Predição - publicações contendo novas abordagens para o tratamento de dados, algoritmos, regras de misturas e implementações em métodos preditivos para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor.

Geralmente, os artigos empregam dados experimentais já publicados.

- Sistemas contendo CO<sub>2</sub> - engloba nessa categoria sistemas contendo os gases supercríticos CO e CO<sub>2</sub>, principalmente, como agente de extração de hidrocarbonetos. Trata-se de uma técnica muito utilizada na indústria do petróleo.
- Sistemas com Componentes Supercríticos (exceto CO<sub>2</sub>) - a maioria das publicações contém dados sobre equilíbrios contendo etano, metano, etileno, N<sub>2</sub>, dissolvidos em misturas de hidrocarbonetos ou álcoois que constituem sistemas de interesse na indústria do petróleo e petroquímica.
- Eletrólitos - publicações contendo sistemas com eletrólitos avaliando principalmente as alterações de solubilidade/miscibilidade na fase líquida devido à presença de sais inorgânicos.

- Sistemas Subcríticos - aborda os sistemas contendo substâncias não-eletrólitas orgânicas ou contendo água.

Tabela II.1 - Publicações Sobre ELLV

| EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR                     | Nº Publicações |           |            |
|--|----------------|-----------|------------|
|  | 1967-1979      | 1980-1989 | 1990-1995* |
| Tratamento / Algoritmo / Predição                    | 13             | 26        | 14         |
| Sistemas contendo CO <sub>2</sub>                    | 3              | 10        | 9          |
| Sistemas com Supercríticos (exceto CO <sub>2</sub> ) | 2              | 11        | 10         |
| Eletrólitos  | 1              | 2         | -          |
| Sistemas Subcríticos                                 | 9              | 10        | 12         |
| <b>TOTAL</b>   | <b>28</b>      | <b>59</b> | <b>45</b>  |

(\*) até abril de 1995

Conclui-se, pela análise da tabela II.1, que muito se tem dedicado para melhorar o cálculo do equilíbrio trifásico a partir de implementações de algoritmos. Isso visa aproveitar a grande quantidade de informações sobre equilíbrios binário, LV e LL, existentes na literatura.

O grande número de publicações envolvendo sistemas contendo os gases dióxido e monóxido de carbono têm interesse na extração de petróleo através de injeção do gás supercrítico em reservatórios. Em determinadas condições de temperatura, o gás promove a extração seletiva de hidrocarbonetos<sup>(49)</sup>. A indústria do petróleo, portanto, tem contribuído também significativamente para o desenvolvimento das pesquisas na área da termodinâmica do equilíbrio trifásico.

Outros sistemas envolvendo gases supercríticos, excetuando-se o CO e o CO<sub>2</sub>, são constantemente estudados devido à grande frequência nos processos da indústria petroquímica. As equações P-V-T reproduzem, de modo geral, grosseiramente o comportamento da fase líquida em condições distantes da região crítica. No item Tratamento/Algoritmo/Predição, encontra-se um número apreciável de publicações onde são propostas novas regras de mistura visando adequar melhor as equações P-V-T nessas condições<sup>(3)(5)(69)</sup>.

O equilíbrio líquido-líquido-vapor de sistemas contendo eletrólitos é ainda pouco estudado<sup>(12)(63)(64)</sup> embora a presença de espécies ionizadas tenham relativa influência sobre a solubilidade mútuas das fases líquidas. No fracionamento do petróleo, adição de 15% de NaCl provoca drástica separação dos hidrocarbonetos da fase aquosa. Salinidade da ordem de 35% reduz a solubilidade dos hidrocarbonetos em água de 93-95%<sup>(49)</sup>.

Estudos sobre sistemas subcríticos têm aumentado nos últimos anos como se nota na tabela II.1. Embora o aparecimento do equilíbrio líquido-líquido-vapor seja frequente nos diversos processos da indústria química, a aquisição experimental de dados para esse tipo de equilíbrio e o ajuste de parâmetros de modelos constitui uma tarefa dispendiosa tanto relativa ao tempo de realização quanto ao custo envolvido.

O total de publicações sobre equilíbrio líquido-líquido-vapor tem aumentado ininterruptamente mostrando o crescente interesse das pesquisas nessa área. Do total das publicações identificadas, 56 se referem a tratamento e as demais encerram informações experimentais.

Entre as 76 referências contendo dados experimentais de equilíbrio de fases, 43 % delas abordam o tratamento de dados de equilíbrio ternário para a representação do ELLV, enquanto 49 % trabalham com dados de equilíbrio binário para o mesmo objetivo. Nesse total de publicações, 31 compreendem dados de sistemas subcríticos demonstrando que o interesse nos estudos do ELLV tem se diversificado.

Viktorov<sup>(65)</sup> descreve que dados binários são insuficientes para o cálculo preciso da separação de fases envolvida no equilíbrio binário de sistemas ternários exibindo um par de substâncias parcialmente miscíveis. Na mesma referência ele destaca que correlacionar dados binários para um sistema ternário exibindo dois pares de substâncias parcialmente miscíveis é ainda mais difícil. Bondarenko<sup>(7)</sup> recomenda o emprego de dados de equilíbrio binário para a determinação de parâmetros de modelos termodinâmicos no caso de sistemas homogêneos e recomenda o emprego de dados ternários para os cálculos de equilíbrio de sistemas ternários exibindo miscibilidade parcial. Em Gasem<sup>(23)</sup>, Zeck e Knapp<sup>(71)(72)</sup>, Sazonov<sup>(54)</sup>, Jangkamolkulchai<sup>(31)</sup> e Gaube<sup>(24)</sup> combinam-se dados experimentais de equilíbrios binário e ternários para modelizar de forma mais rigorosa o ELLV.

A preferência por uma abordagem para o cálculo de equilíbrio, seja fi-fi (coeficiente de fugacidade) ou gama-fi (coeficiente de atividade-coeficiente de fugacidade), não é evidente quando se avalia o número de publicações que empregam equações P-V-T ou equações de coeficientes de atividade como mostra a tabela II.2. Da abordagem gama-fi, foi destacado o método preditivo UNIFAC que, como se nota, tem sido pouco explorado nesse tipo de cálculo. Esse método preditivo fracassa na representação do equilíbrio trifásico em alguns casos em função do limite de validade de temperatura para os parâmetros, e da distinção necessária para os parâmetros de interação dos grupos no equilíbrio líquido-líquido e no equilíbrio líquido-vapor.

Tabela II.2 - Distribuição do tipo de abordagem para a representação do ELLV

| MÉTODO | Nº PUBLICAÇÕES |
|--------|----------------|
| P-V-T  | 24             |
| GAMA   | 26             |
| UNIFAC | 5              |

## II.2 - DADOS EXPERIMENTAIS BINÁRIOS E TERNÁRIOS DO SISTEMA ACETONA(1)/ÁGUA(2)/CUMENO(3)

Dados experimentais para os sistemas binários formados pelos componentes da mistura ternária acetona(1)/água(2)/cumeno(3) e o sistema ternário propriamente foram pesquisados quanto aos equilíbrios líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor da mesma forma empregando-se os recursos discutidos anteriormente.

### DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

- Sistema Água / Cumeno

As primeiras informações significativas sobre o sistema binário envolvendo o cumeno e água foram pesquisadas por Glew<sup>(24)</sup> em 1956. Trata-se de dados de solubilidade em água na faixa de 25 a 80°C. A partir dos dados experimentais, o autor propõe uma correlação da solubilidade do cumeno em função da temperatura. Em 1963, McAuliffe<sup>(41)</sup> publicou um estudo abrangente da solubilidade de várias substâncias aromáticas, inclusive do cumeno na

água a 25 °C. Sutton<sup>(62)</sup> pesquisou a solubilidade de alquilbenzenos em água destilada e água do mar também na temperatura de referência de 25 °C. Seu objetivo é o de avaliar a influência do tamanho e da substituição no anel aromático na solubilidade dessa família de compostos.

- Sistema Acetona / Cumeno

O cumeno e a acetona formam uma mistura cujos os componentes são solúveis em todas as proporções.

- Sistema Acetona / Água

Acetona e água também formam uma mistura cujos os componentes são miscíveis em todas as proporções.

- Sistema Acetona/Água/Cumeno

Para esse sistema ternário, a pesquisa bibliográfica recuperou somente uma referência. Pop (1967)<sup>(46)</sup> estudou o ELL do sistema ternário a 20 °C. A mistura apresenta um único domínio de miscibilidade, sendo classificada como uma mistura do tipo I, ou seja, contendo um único par de compostos (cumeno/água) com miscibilidade parcial. Nessa temperatura o ponto crítico se situa nas respectivas composições 66,60 : 16,76 : 16,64 em % mássica.

## DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

- Sistema Acetona/Água

Dados experimentais de equilíbrio líquido vapor para esse binário são disponíveis na literatura em toda faixa de concentração cobrindo um amplo intervalo de temperatura e pressões. Em virtude da grande disponibilidade, não foi difícil selecionar dados

termodinamicamente consistentes para uso nesse trabalho. A coleção DECHEMA<sup>(25)</sup> foi a fonte principal de dados de equilíbrio. A maioria das publicações referem-se a dados experimentais isotérmicos obtidos em célula de equilíbrio estático (método da pressão total). Foram selecionados para esse estudo os dados experimentais isobáricos, a pressão atmosférica obtidos por Chu<sup>(14)</sup> na faixa de temperatura de 50 a 75 °C e também os dados isotérmicos a 35 °C obtidos por Lieberwirth<sup>(38)</sup>. Esses dois conjuntos praticamente cobrem a faixa de temperatura observada nas colunas de destilação industrial da figura I.1, onde esses compostos estão presentes em quantidade significativa. Os dois conjuntos de dados apresentam consistência termodinâmica positiva segundo o teste de van Ness-Fredenslund<sup>(21)</sup>.

- Sistema Acetona / Cumeno

Vilím<sup>(66)</sup> (1954) avaliou uma nova célula de equilíbrio dinâmica a partir de três sistemas binários sendo um deles o sistema acetona/cumeno. Nesse caso, os dados experimentais não são termodinamicamente consistentes. Em Ishikawa<sup>(30)</sup>, os dados experimentais são obtidos a pressão atmosférica e ajustados com os modelos de coeficiente de atividade de Margules, van Laar e Wilson. Os resultados dos ajustes não são concordantes com os valores experimentais para as três equações. Por sua vez, Loginova<sup>(39)</sup> obtém bons ajustes de dados de equilíbrio LV com a equação de Wilson a partir de dados recuperados da literatura. Em Muthu<sup>(43)</sup>, empregou-se o método da pressão total para o levantamento experimental de dados isotérmicos a 20 e 114°C. O método de Barker<sup>(4)</sup> e Mixon<sup>(42)</sup> são empregados para a regressão.

Em 1980, Leroi e Masson<sup>(36)</sup> obtiveram dados isobáricos para esse sistema binário nas pressões de 500 e 760 torr compreendendo a faixa de temperatura de 45 a 145 °C. Esses conjuntos de dados apresentam consistência termodinâmica positiva, o que permitiu aos pesquisadores obter com sucesso bons parâmetros do modelo gama-fi baseado na equação

NRTL (non-random two liquids) para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida e Redlich-Kwong para o cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor.

Os dados de ELV do sistema acetona/cumeno foram determinados experimentalmente visando dispor de uma ferramenta para o estudo do aumento de capacidade de produção da unidade de fabricação fenol do grupo Rhône-Poulenc. A validação se deu por meio simulações de equipamentos industriais. Tais dados de equilíbrio foram, no entanto, liberados para obtenção dos parâmetros binários empregados nesse trabalho.

- Sistema Água/Cumeno

Foram recuperadas somente duas referências contendo dados de equilíbrio líquido-vapor para esse sistema binário: Kiva<sup>(33)</sup> em 1971 e Sanemasa<sup>(53)</sup> em 1982. Kiva pesquisou a dependência da temperatura de ebulição com a composição de misturas ternárias contendo fenol/água/hidrocarboneto aromático (acetofenona, cumeno e óxido de mesitila). No seu estudo, embora a obtenção de dados binários não consistisse no objetivo do seu trabalho, os dados de equilíbrio correspondem ao conjunto completo para uso em ajuste de parâmetros de modelos termodinâmicos. Sanemasa descreve um novo equipamento para medida de solubilidade de compostos benzênicos e alquilbenzênicos saturados com vapor do soluto. Seu objetivo é determinar a constante de Henry não somente para mistura cumeno/água mas para diversas misturas. Dados de ELV para o sistema de interesse são escassos nesse trabalho.

- Sistema Acetona/Água/Cumeno

Não há referências nas publicações especializadas sobre dados de equilíbrio líquido-vapor ou líquido-líquido-vapor para esse sistema ternário.

## CAPÍTULO 3 - TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

A descrição quantitativa do estado de equilíbrio entre as fases  $\alpha, \beta, \dots, \pi$  de um sistema fechado, representado na figura III.1, é realizada a partir da equação fundamental de igualdade de fugacidades:

$$f_i^{(\alpha)} = f_i^{(\beta)} = \dots = f_i^{(\pi)} \quad (i=1, \dots, c) \quad (\text{III.1})$$

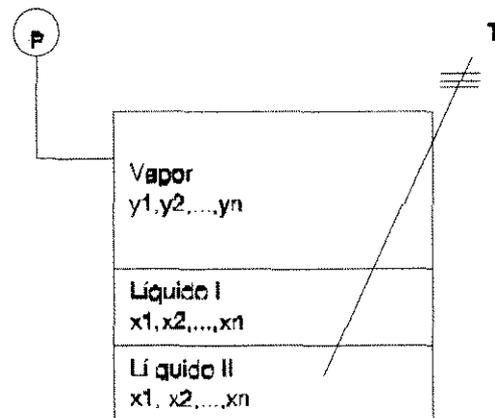


Figura III.1 - Sistema Fechado em Equilíbrio

A fugacidade do componente  $i$  em cada fase,  $f_i^{(\alpha)}$ , se relaciona diretamente ao potencial químico que governa a transferência de massa internamente neste sistema.

Por outro lado, a temperatura e a pressão do sistema são uniformes e iguais nas fases a fim de garantir o equilíbrio térmico e mecânico. Portanto, as condições adicionais dadas pelas equações (III.2) e (III.3) devem também ser satisfeitas:

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (\text{III.2})$$

$$P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (\text{III.3})$$

Estes critérios de equilíbrio são válidos para fases que trocam livremente matéria e energia entre si como no caso do equilíbrio trifásico líquido-líquido-vapor, na figura III.1.

A fugacidade do componente  $i$  em cada fase pode ser calculada a partir das propriedades P-V-T da mistura da fase, sendo portanto, função da temperatura, pressão e composição da fase. Assim, teoricamente o problema do cálculo do equilíbrio de fases é facilmente solucionado pois basta resolver o sistema de equações III.1, que é fortemente não linear.

Para relacionar as fugacidades com quantidades que são acessíveis experimentalmente, como pressão, temperatura e composições de cada fase, empregam-se duas funções auxiliares: o coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ) e o coeficiente de atividade ( $\gamma$ ), definidos de acordo com as seguintes equações

$$\hat{\phi}_i = \hat{f}_i^v / y_i P \quad (\text{III.4})$$

e,

$$\gamma_i = \hat{f}_i^v / x_i f_i^{\text{o.ref}} \quad (\text{III.5})$$

Na equação III.4, o coeficiente de fugacidade está relacionado com a fugacidade da fase vapor e na equação seguinte, o coeficiente de atividade está relacionado com a fugacidade da fase líquida.

Aplicando a equação III.1 ao sistema trifásico da figura III.1 e levando em conta as equações III.4 e III.5 tem-se o seguinte sistema de equações:

$$\text{equilíbrio LI-V :} \quad \hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^{\text{olI}} \quad (i=1, \dots, c) \quad (\text{III.6})$$

$$\text{equilíbrio LII-V :} \quad \hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^{\text{olII}} \quad (i=1, \dots, c) \quad (\text{III.7})$$

$$\text{equilíbrio LL-LII :} \quad (\gamma_i x_i f_i^{\text{olI}})^I = (\gamma_i x_i f_i^{\text{olII}})^{\text{II}} \quad (i=1, \dots, c) \quad (\text{III.8})$$

sendo sujeitas às seguintes restrições constituídas pelas equações da normalização das composições em cada fase:

$$\sum_{i=1}^c x_i^I = 1,0 \quad (\text{III.9})$$

$$\sum_{i=1}^c x_i^{\text{II}} = 1,0 \quad (\text{III.10})$$

$$\sum_{i=1}^c y_i = 1,0 \quad (\text{III.11})$$

O cálculo do equilíbrio realizado por esse caminho é denominado método gama-fi.

Os coeficientes de atividade dos componentes na fase líquida são diretamente relacionados com a energia livre de Gibbs excedente ( $g^E$ ) definida pela equação III.12:

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial(G^E)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = g_i^E, \quad i \neq j \quad (\text{III.12})$$

Os modelos termodinâmicos permitem correlacionar a composição com a energia livre de Gibbs com a composição.

Nesse trabalho empregam-se as equações do modelo de composição local NRTL e UNIQUAC para o tratamento e predição do equilíbrio de fases que, para uma mistura multicomponente são escritas na seguinte forma:

Equação NRTL:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{l=1}^c G_{li} X_l} + \sum_{i=1}^c \frac{X_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^c G_{lj} X_l} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^c \tau_{ij} G_{ij} X_r}{\sum_{j=1}^c G_{ij} X_j} \right] \quad (\text{III.13})$$

$$\tau_{ji} = -\frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{A_{ji}}{RT} \quad (\text{III.14})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (\text{III.15})$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (\text{III.16})$$

$$g_{ji} = g_{ij} \quad (\text{III.17})$$

Equação UNIQUAC:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{COMB}} + \ln \gamma_i^{\text{RESID}} \quad (\text{III.18})$$

$$\ln \gamma_i^{\text{COMB}} = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \sum_{j=1}^c x_j l_j \quad (\text{III.19})$$

$$\ln \gamma_i^{\text{RESID}} = -q_i' \ln \sum_{j=1}^c \Theta_j' \tau_{ji} + q_i' - q_i' \sum_{j=1}^c \frac{\Theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^c \Theta_k' \tau_{kj}} \quad (\text{III.20})$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (\text{III.21})$$

$$\tau_{ij} = \exp\left[-\frac{\mu_{ij} - \mu_{ii}}{RT}\right] = \exp\left[-\frac{A_{ij}}{RT}\right] \quad (\text{III.22})$$

Os coeficientes de fugacidade dos componentes na fase vapor podem ser determinados a partir das propriedades volumétricas fornecidas pelas equações de estado (EOS). A mais conveniente para o uso na faixa de pressões baixas e moderadas, é a equação virial truncada no segundo coeficiente, conforme demonstrado por Prausnitz<sup>(47)</sup>. A equação virial se aplica a sistemas onde a densidade da mistura é equivalente a metade da densidade crítica dessa mistura.

Para o cálculo do segundo coeficiente da equação virial, empregamos a correlação de Hayden O'Connell<sup>(29)</sup> que leva em conta os efeitos de associação e solvatação entre as espécies presentes na mistura. A correlação exige dados de pressão e temperatura críticas, momento dipolar, raio médio de giração dos compostos puros e parâmetros de interação química.

### III.1 - CÁLCULO FLASH DO ELLV

Com os parâmetros de modelos termodinâmicos é possível realizar simulações de boa qualidade para colunas de destilação onde possa ocorrer três fases. Nas simulações estão envolvidos os cálculos de equilíbrio de fases, que necessitam da determinação do número de fases coexistentes em equilíbrio em cada fase. Isso é realizado geralmente através da minimização da energia livre de Gibbs expressa em função da temperatura, pressão e composição dos  $c$  componentes em  $m$  fases.

Considerando o problema do equilíbrio flash (ELLV) pode-se representá-lo de acordo com a figura III.2 a seguir:

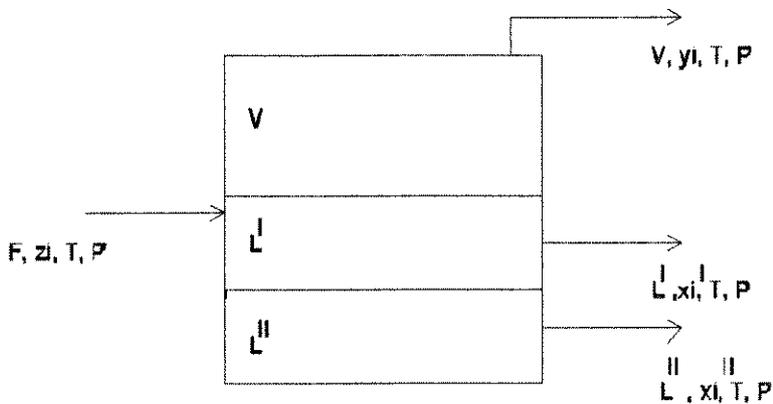


Figura III.2 -Representação do Flash Trifásico

Para especificar completamente uma corrente de massa são necessárias: uma propriedade extensiva (vazão mássica) e  $(c + 1)$  variáveis intensivas ( $T, P, c - 1$  frações molares), dando um número total de  $(c + 2)$  variáveis.

Neste caso, como há quatro correntes do sistema interagindo com as vizinhanças, deve-se conhecer  $4c + 8$  variáveis. Deste total são conhecidas  $c + 8$  variáveis:

$$F^F, T^F, P^F, (c-1)z_i, T^V, P^V, T^I, P^I, T^{II}, P^{II}$$

Portanto, restam a determinar  $3c$  variáveis. Assim são escolhidas as seguintes equações:

- 1 equação do balanço material global

$$F - L^I - L^{II} - V = 0 \quad (III.19)$$

$$F - L^I - L^{II} - V = 0 \quad (\text{III.19})$$

- (c - 1) equações do balanço material por componente

$$z_i F - x_i^I L^I - x_i^{II} L^{II} - y_i V \quad (i = 1, c) \quad (\text{III.20})$$

- 2c equações do equilíbrio de fases

$$y_i = K_i^I x_i^I \quad (i = 1, c) \quad (\text{III.21})$$

$$y_i = K_i^{II} x_i^{II} \quad (i = 1, c) \quad (\text{III.22})$$

onde as constantes de equilíbrio ( $K_i$ ) funções da temperatura, pressão e concentrações das m fases, são determinadas a partir de um modelo termodinâmico.

### III.2 - TRATAMENTO DE DADOS DE ELV, ELL E ELLV

Sob o ponto de vista termodinâmico, é possível se representar, com apenas um conjunto de parâmetros obtido por exemplo a partir de dados de equilíbrio líquido/vapor, simultaneamente o equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor, dentro do intervalo de temperatura em que o conjunto foi determinado.

No entanto, a experiência tem mostrado que esse procedimento não é satisfatório por deficiência dos modelos termodinâmicos. Raramente, consegue-se boas representações do ELV usando parâmetros obtidos de dados de ELL e vice-versa. No caso do ELLV, a situação fica ainda mais complexa, tendo em vista a ocorrência das três fases. Uma boa discussão a respeito deste problema se encontra em Caño<sup>(10)</sup>.

Muito frequentemente, tem-se tentado obter a descrição do ELLV usando dados binários e/ou ternários de ELV e ELL, sem muito sucesso, como nos trabalhos de Newsham<sup>(44)</sup>, Shakud<sup>(55)</sup>, Lesteva<sup>(37)</sup>, Kurata<sup>(35)</sup>. Os dois primeiros trabalhos se referem à predição do ELLV a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido com resultados bastante satisfatórios. Os dois últimos trabalhos representam o equilíbrio trifásico a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor apresentam grandes desvios com relação aos dados originais. Os equilíbrios trifásico e líquido-líquido preditos a partir desses dados apresentam grandes diferenças entre a realidade e o modelo<sup>(22)</sup>.

No caso de uma mistura exibindo somente um par de substâncias com miscibilidade parcial, parâmetros de modelo termodinâmico obtidos a partir de bons dados de ELV podem representar adequadamente dados de ELL ternários. Ao contrário, o tratamento de dados de ELL desse tipo de mistura não reproduz com fidelidade o ELV<sup>(48)</sup>.

Por outro lado, Karrer<sup>(32)</sup> afirma que, para sistemas apresentando dois pares de substâncias com miscibilidade parcial, o equilíbrio trifásico pode ser representado com grande precisão a partir de dados de ELV e ELL binários.

Conclui-se, pois, que não existe atualmente uma metodologia bem determinada para se obter dados trifásicos a partir de informações bifásicas de dados ternários e / ou binários.

Parece ser conveniente se lançar mão de todas as informações possíveis, para se obter conjuntos de parâmetros que venham representar adequada e simultaneamente os equilíbrios bifásicos (LV e LL) e trifásicos (LLV).

O simulador Aspen utilizado neste trabalho possui a capacidade de tratar simultaneamente dados de vários tipos, binários ou ternários, LV/LL/LLV, a várias temperaturas, usando o programa de regressão DRS (Data Regression System).

Tal programa é baseado no princípio da máxima verossimilhança e emprega o método de Britt-Luecke<sup>(9)</sup> como algoritmo principal para a regressão dos parâmetros de modelos termodinâmicos. Os métodos de Deming<sup>(16)</sup> e de mínimos quadrados são utilizados para gerar valores iniciais para os parâmetros.

## CAPÍTULO IV - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

A obtenção experimental de dados de equilíbrio de fases e de propriedades físicas, tais como densidade, viscosidade e tensão superficial, é importante em função das limitações das correlações empregadas nos projetos. O custo envolvido na obtenção de dados experimentais é insignificante quando comparado com a economia obtida em um projeto adequado de equipamentos em plantas químicas. Hoje, com a disponibilidade de simuladores comerciais, muitos processos complexos têm sido projetados com segurança sem a construção de pilotos em escala intermediária em função da precisão de dados dessas propriedades.

Informações experimentais de propriedades termodinâmicas de misturas são encontradas na literatura sob diversas formas: equilíbrio líquido-vapor, solubilidades mútuas, calores de misturas, etc. O levantamento experimental de dados de equilíbrio de fase consiste, por exemplo, na medida da pressão, temperatura e composições das fases líquida e vapor, combinadas de diversas maneiras. Essas grandezas são medidas diretamente, apresentado aplicação imediata para correlacionar com as grandezas de interesse no cálculo de equilíbrio de fases como por exemplo, a energia livre de Gibbs. A amostragem e análise da composição da fase vapor é usualmente a maior fonte de erros devido a problemas de condensação da amostra e interferência no equilíbrio estabelecido ao se coletar essa amostra.

Nessa dissertação, há interesse em três tipos de equilíbrio de fases: o equilíbrio líquido-líquido, o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio líquido-líquido-vapor. Não existem diferenças conceituais quanto ao cálculo desses equilíbrios; em particular, três ou mais fases podem ser calculadas usando o mesmo critério de isofugacidade conforme demonstrado no item III.1 Cálculo Flash do ELLV.

## IV.1 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Estudos do equilíbrio líquido-líquido são necessários para o conhecimento de equipamentos como, por exemplo, decantadores, extratores e colunas de destilação azeotrópica.

Sorensen<sup>(60)</sup> e Treybal<sup>(65)</sup> classificam os sistemas ternários de acordo com o tipo de miscibilidade exibidas entre os binários envolvidos no sistemas de três componentes: tipo I, quando há um par de substâncias com miscibilidade parcial; tipo II, quando há dois pares de substâncias com miscibilidade parcial e tipo III, quando há três pares de substâncias exibindo miscibilidade parcial. Estas categorias englobam mais de 90% dos dados de ELL da literatura.

Para o sistema do tipo I, dentro da região de miscibilidade parcial, as linhas de amarração, que unem as duas fases em equilíbrio para uma dada composição de alimentação, se tornam progressivamente menores até o ponto crítico de solução (plait-point).

A teoria envolvida no equilíbrio líquido-líquido foi detalhadamente explicada no trabalho de Bueno<sup>(10)</sup>. Naquele trabalho se encontra também uma discussão dos vários modelos termodinâmicos que correlacionam o coeficiente de atividade da fase líquida. Nessa dissertação, representam-se os dados de equilíbrio líquido-líquido através da equação NRTL e UNIQUAC. Vários autores concordam que esse modelo apresentam bons resultados na representação desse tipo de equilíbrio<sup>(40)(56)(60)</sup>.

#### IV.1.1 - INSTALAÇÃO

Constitui a aparelhagem (equipamentos principais e auxiliares) empregada no Laboratório de Termodinâmica do Centro de Pesquisas da Rhodia, usada para a aquisição de dados de equilíbrio líquido-líquido:

Célula de equilíbrio em vidro pyrex Per-Lab,

Banho termostaticado marca Lauda modelo M3,

Agitador magnético marca Quimis modelo Q241.2,

Condensador em vidro,

Sonda de temperatura tipo J ou termômetro de mercúrio,

Indicador digital de temperatura marca Ecil tipo JOTA

Banho criostático marca Optherm modelo ECV com controlador de temperatura marca Haake modelo E8

Cromatógrafo a gás marca Varian (Intralab) modelo 3400

Integrador para cromatógrafo marca HP modelo 3392A

Balança analítica Bosch SAE 200

A célula de equilíbrio se baseia no equipamento descrito por Stragevich<sup>(61)</sup>. O emprego do condensador se deve a segurança pois se emprega substâncias de alta volatividade, como acetona, ciclohexano e etanol. O risco é agravado em função da longa duração dos ensaios (cerca de 24 horas) principalmente durante o período da noite quando não há supervisão.

O esquema simplificado da aparelhagem está representado pela figura IV.1

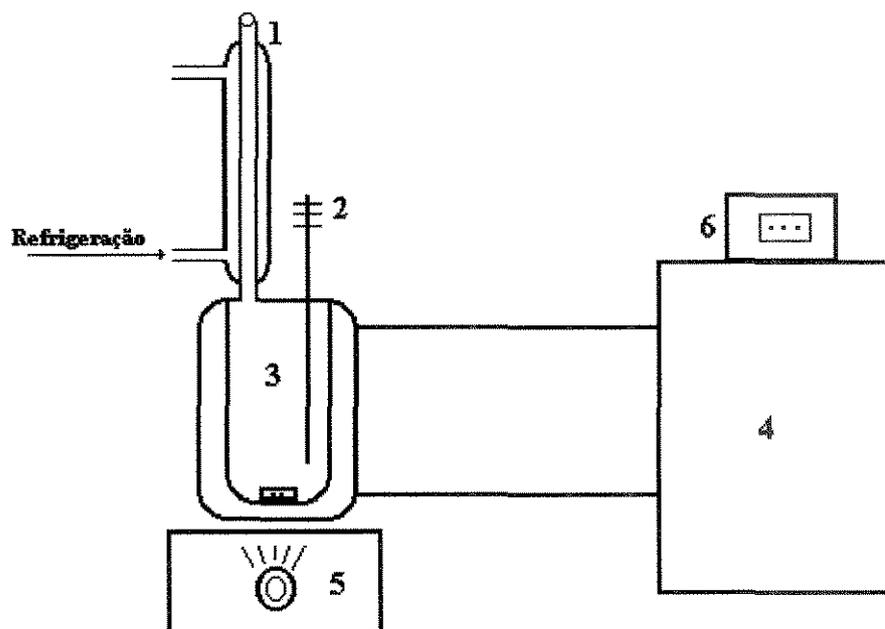


Figura IV.1 - Esquema da Aparelhagem para Aquisição de Dados de ELL

onde,

- 1 - Condensador
- 2 - Sonda de Temperatura
- 3 - Célula de Equilíbrio
- 4 - Banho Termostático
- 5 - Agitador Magnético

## IV.1.2 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para a determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido, são medidas as concentrações dos componentes em ambas as fases para uma certa temperatura que é mantida constante durante todo o ensaio. A pressão não é medida pois tem pouca influência sobre o equilíbrio líquido-líquido.

### IV.1.2.1 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

A determinação experimental de dados de propriedades físicas ou termodinâmicas requer o emprego de substâncias puras tanto para sua caracterização quanto para a preparação de misturas sintéticas. É critério para os laboratórios de termodinâmica, empregar substâncias com teores de pureza de no mínimo 99,5% em massa. Algumas substâncias higroscópicas requerem muitos cuidados de manipulação. Em alguns casos, embora se adquira produtos com elevada "pureza" de acordo com o fabricante, é necessário realizar uma purificação subsequente.

No caso do etanol, que apresenta grande afinidade por água, pequenas quantidades de água presente causam alterações significativas em termos de pressão de vapor do composto puro. O etanol utilizado nos ensaios experimentais foi manipulado após passar peneira molecular 3A que realiza uma perfeita desidratação. Acompanhamos ao longo dos ensaios experimentais a pureza das diversas substâncias que, em média, apresentaram os seguintes teores:

| Substância  | Pureza (%) |
|-------------|------------|
| Acetona     | 99,78      |
| Etanol      | 99,76      |
| Ciclohexano | 99,93      |
| Cumeno      | 99,94      |

A dosagem de pureza foi realizada por cromatografia gasosa e, em alguns casos, os valores do teor de água foram confirmados através da técnica Karl-Fischer.

O tratamento de purificação da água consiste de destilação seguida de uma deionização. Realiza-se ainda a deionização com resinas (deionizador MILLIPORE tipo Quimis Plus) e mede-se ao final do processo de purificação a resistência elétrica da água, com condutivímetro tipo CD-6N da SOLEA/PROLABO. A análise de condutividade das amostras de água empregada nos ensaios experimentais forneceu uma média para a resistência elétrica igual a 12  $\Omega$ .

#### IV.1.2.2 - METODOLOGIA ANALÍTICA

A análise de pureza e de composição em amostras das fases em equilíbrio constituiu-se principalmente da cromatografia gasosa (detector de condutividade térmica). A técnica empregada foi de padrão externo usando dois diluentes diferentes para os dois sistemas ternários estudados:

- 1- Isopropanol para o sistema ciclohexano/etanol/água
- 2 - n-Butanol para o sistema água/acetona/cumeno

O gás de arraste empregado em ambos os casos foi H<sub>2</sub>. A coluna cromatográfica empregada era do tipo Porapak PS.

#### IV.1.2.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Carrega-se a célula de equilíbrio com uma mistura constituída pelo solvente, soluto e diluente com composição conhecida, totalizando cerca de 30 ml à temperatura ambiente. O fluido de aquecimento, que circula na camisa da célula, permite mantê-la a temperatura constante e conhecida em cada um dos ensaios. A temperatura é termostaticamente controlada (0,1 °C). São conectados o condensador e um indicador de temperatura (sonda PT-100 com precisão de 0,06 °C ou termômetro com precisão de 0,1 °C). Submete-se o sistema a agitação intensa por meio de um agitador magnético. O tempo de agitação e de decantação dependem da natureza das substâncias que compõem o sistema estudado. Para sistemas que não apresentam informações publicadas sobre os tempos ideais de realização dos ensaios, é preciso determinar experimentalmente os intervalos de tempo convenientes, como aconteceu para o sistema água/acetona/cumeno. Amostras de ambas as fases (aquosa e orgânica) são coletadas para vários tempos crescentes de agitação e decantação, seguindo um plano de ensaios. O equilíbrio é atingido, quando para pelo menos dois intervalos de tempo de agitação e de decantação, as composições dos componentes em cada fase diferem de no máximo o valor do desvio padrão da técnica cromatográfica.

Devido a potência dissipada no meio, observa-se um pequeno aumento da temperatura durante a agitação (cerca de 0,5 °C). Contudo com um longo tempo de decantação empregado, durante o qual se mantém a célula na temperatura desejada, não há influência desse aumento de temperatura na partição das substâncias entre as fases líquidas.

Visando avaliar a metodologia experimental e o equipamento utilizados, definiu-se reproduzir os dados da literatura para o sistema ternário ciclohexano/etanol/água a 60 °C, publicados por Gaube<sup>(23)</sup>. Segundo o pesquisador, o tempo mínimo de decantação é de quatro horas. Ensaio preliminares indicaram que um tempo de agitação conveniente é de no mínimo seis horas independente da concentração inicial da mistura. Empregou-se o tempo de quatorze horas para a agitação e cinco horas para a decantação para esse sistema ternário embora os tempos otimizados sejam menores. Isso permitiu a realização do trabalho durante toda a jornada de 24 horas: a agitação foi realizada durante a noite e a decantação durante o dia, realizando-se as amostragens ao final do expediente de trabalho.

Decorrido o tempo suficiente para o sistema atingir o equilíbrio, coleta-se uma amostra de cada uma das fases (orgânica e aquosa) entre 100 e 200 µl. A agulha da seringa de amostragem obrigatoriamente está na mesma temperatura do sistema. Outra amostra é retirada após outra hora de decantação e é mantida como contra-prova para análise. Cada amostra é injetada em um frasco lacrado contendo isopropanol, que é o solvente empregado para esse sistema. A partir dessa solução diluída, porém com concentração mássica conhecida, são injetadas três amostras para análise cromatográfica. Para resultados concordantes, determina-se a média dos valores de concentração.

#### IV.1.3 - VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DE DADOS DE ELL

Para validação da metodologia experimental de aquisição de dados de equilíbrio líquido-líquido comparam-se os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com os dados experimentais publicados na literatura. Foi escolhido o conjunto de pontos experimentais publicados por Gaube<sup>(24)</sup> para o sistema ternário ciclohexano/etano/água para temperatura de 61,2 °C.

Para a obtenção dos parâmetros de modelos termodinâmicos, empregou-se o programa para a regressão dos dados DRS (Data Regression System) do A+.

Na regressões, optou-se por empregar:

- os mesmos valores para o chute inicial dos parâmetros
- o método de convergência Britt-Luecke<sup>(9)</sup>
- o banco de dados DIPPR para as propriedades físicas de produtos puros (exceto os coeficientes da equação de Antoine das substâncias puras, que foram determinados neste trabalho) disponível na versão 8.5 do Aspen Plus.
- o parâmetro  $\alpha_{ij}$  do modelo NRTL igual a 0,2000.

Determinaram-se dois conjuntos de parâmetros, um para o modelo NRTL e outro para o modelo UNIQUAC que reproduzem os dados obtidos no trabalho de Gaube (tabela IV.1). Esses parâmetros serviram para orientar os novos ensaios sobre o sistema de referência escolhido.

O desvio absoluto médio e o desvio absoluto máximo obtido para as concentrações comparadas com o modelo UNIQUAC para o ajuste dos dados de ELL de Gaube foram respectivamente iguais a 0,0057 e 0,0125.

No caso do ajuste através do modelo NRTL, o desvio absoluto médio e o desvio máximo obtidos para as concentrações (em fração molar) foram respectivamente iguais a 0,0064 e 0,0206.

Tabela IV.1 - Regressão de dados de ELL a partir do programa DRS

|              | Fase Aquosa |         | Fase Orgânica |            |
|--------------|-------------|---------|---------------|------------|
|              | $x_1^I$     | $x_2^I$ | $x_1^{II}$    | $x_2^{II}$ |
| 1-Gaube Exp. | 0,5210      | 0,3990  | 0,1460        | 0,0280     |
| 1-UNIQUEAC   | 0,5229      | 0,3999  | 0,1453        | 0,0379     |
| 1-NRTL       | 0,5004      | 0,4189  | 0,1472        | 0,0278     |
| 2-Gaube Exp. | 0,5150      | 0,2230  | 0,3160        | 0,0830     |
| 2-UNIQUEAC   | 0,5229      | 0,2105  | 0,3176        | 0,0717     |
| 2-NRTL       | 0,5275      | 0,2090  | 0,3173        | 0,0824     |
| 3-Gaube Exp. | 0,5470      | 0,3130  | 0,2000        | 0,0430     |
| 3-UNIQUEAC   | 0,5389      | 0,3242  | 0,2004        | 0,0462     |
| 3-NRTL       | 0,5335      | 0,3273  | 0,2000        | 0,0434     |

onde,

fase I - a fase aquosa

fase II - a fase orgânica

$x_1^I$  - fração molar do etanol na fase aquosa

$x_2^I$  - fração molar da água na fase aquosa

$x_1^{II}$  - fração molar do etanol na fase orgânica

$x_2^{II}$  - fração molar da água na fase orgânica

Nestre trabalho, obteve-se os dados de ELL do sistema etanol / água / ciclohexano a 61,38 °C. Na figura IV.2, estão representados todos os pontos experimentais de ELL para o sistema ciclohexano(1) / etanol(2) / água(3) de Gaube(7) a 61,2 °C e os obtidos nesse trabalho a 61,38 °C (tabela IV.3).

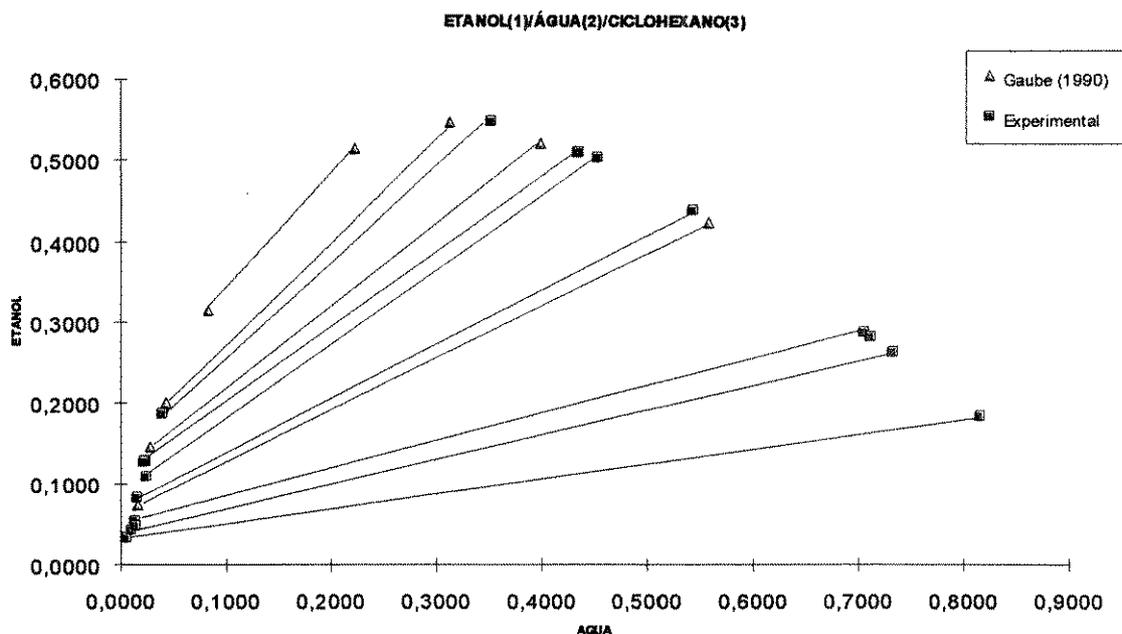


Figura IV.2 - Curva Binodal Sistema Etanol / Água / Ciclohexano nesse trabalho (61,38°C) e de Gaube (61,20 °C)

Ajustou-se os parâmetros do modelo NRTL para os dados experimentais (tabela IV.3) obtidos neste trabalho. Esse conjunto de dados cobre uma faixa de composição mais ampla que os dados publicados por Gaube (concentrados próximos à região do ponto crítico de solução - plait-point).

Segundo Gaube, o sistema em equilíbrio mostrado na figura IV.2 apresenta o ponto crítico de solução (plait-point) localizado nas seguintes coordenadas:

$$x_{\text{etanol}}=0,437, x_{\text{água}}=0,147 \text{ e } x_{\text{ciclohexano}}=0,416.$$

De acordo com esse modelo, o plait-point se situa em:

$$x_{\text{etanol}}=0,5421, x_{\text{água}}=0,0779 \text{ e } x_{\text{ciclohexano}}=0,3800.$$

Tabela IV.3 - Dados experimentais de ELL  
Sistema Etanol(1) / Água (2) / Ciclohexano (3)

| 61,38 °C |             |         |               |            |
|----------|-------------|---------|---------------|------------|
|          | Fase Aquosa |         | Fase Orgânica |            |
|          | $x_1^I$     | $x_2^I$ | $x_1^{II}$    | $x_2^{II}$ |
| 1        | 0,1840      | 0,8157  | 0,0338        | 0,0055     |
| 2        | 0,2632      | 0,7328  | 0,0437        | 0,0100     |
| 3        | 0,2826      | 0,7116  | 0,0491        | 0,0144     |
| 4        | 0,2887      | 0,7051  | 0,0550        | 0,0135     |
| 5        | 0,4394      | 0,5422  | 0,0831        | 0,0155     |
| 6        | 0,5041      | 0,4532  | 0,1098        | 0,0243     |
| 7        | 0,5106      | 0,4352  | 0,1283        | 0,0220     |
| 8        | 0,5105      | 0,4340  | 0,1290        | 0,0233     |

onde,

fase I - a fase aquosa

fase II - a fase orgânica

$x_1^I$  - fração molar do etanol na fase aquosa

$x_2^I$  - fração molar da água na fase aquosa

$x_1^{II}$  - fração molar do etanol na fase orgânica

$x_2^{II}$  - fração molar da água na fase orgânica

A partir do ajuste de parâmetros do modelo NRTL para os dados de Gaube, uma comparação foi realizada entre valores calculados por esses parâmetros e os dados experimentais deste trabalho, extrapolando-se a curva binodal para a temperatura de 61,38 ° C. Os resultados estão representados na figura IV.3, correspondendo aos valores apresentados na tabela IV.4.

Os resultados mostram que há diferenças significativas entre os valores calculados pelos parâmetros do modelo ajustado para os dados de Gaube e os valores experimentais deste trabalho (tabela IV.4).

O desvio absoluto médio obtido no ajuste de parâmetros é de 0,0028 com um desvio absoluto máximo de 0,0127.

Tabela IV.4 - ELL - Modelo NRTL obtido pela regressão dos dados de Gaube (1990)  
 Sistema Etanol(1) / Água (2) / Ciclohexano (3)

| 61,38 °C (*) |             |         |               |            |
|--------------|-------------|---------|---------------|------------|
|              | Fase Aquosa |         | Fase Orgânica |            |
|              | $x_1^I$     | $x_2^I$ | $x_1^{II}$    | $x_2^{II}$ |
| 1            | 0,1852      | 0,8096  | 0,0324        | 0,0102     |
| 2            | 0,2596      | 0,7299  | 0,0471        | 0,0123     |
| 3            | 0,2791      | 0,7087  | 0,0518        | 0,0128     |
| 4            | 0,2882      | 0,6987  | 0,0531        | 0,0131     |
| 5            | 0,4311      | 0,5358  | 0,0889        | 0,0182     |
| 6            | 0,5088      | 0,4411  | 0,1157        | 0,0218     |
| 7            | 0,5164      | 0,4314  | 0,1190        | 0,0222     |
| 8            | 0,5168      | 0,4311  | 0,1186        | 0,0221     |

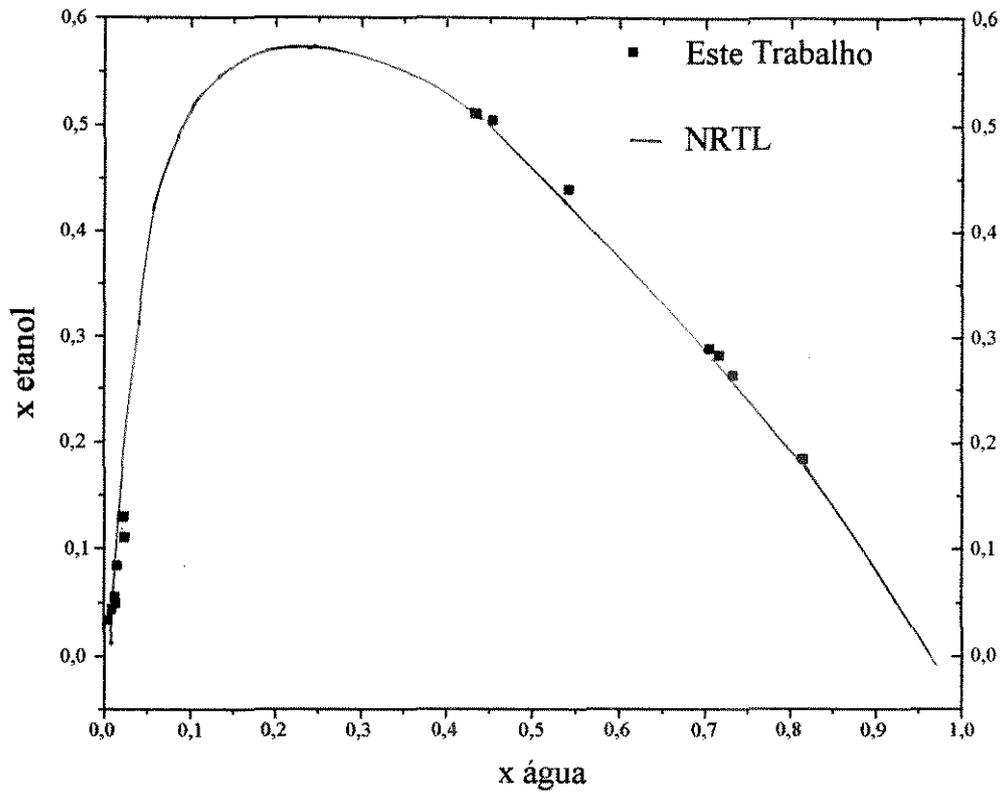


Figura IV.3 - ELL Modelo NRTL a partir de Gaube e Dados Experimentais a 61,38 °C

## IV.2 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A separação baseada no equilíbrio líquido vapor corresponde à operação mais comum na indústria química. A obtenção experimental de dados de equilíbrio de fases úteis para descrever o fenômeno são obtidos por meio de dois métodos: dinâmico e estático, segundo a classificação genérica. Niederberger<sup>(45)</sup> apresenta outros tipos de classificação existentes.

O método dinâmico se baseia no ebuliômetro e é assim classificado pois recircula as fases em equilíbrio. O vapor formado por efeito da diferença de pressão ou de temperatura arrasta porções do líquido, que permanecem em contato até atingir o equilíbrio no interior do aparelho. As fases são então separadas, amostradas e analisadas. O método dinâmico baseado no ebuliômetro é um dos métodos mais rápido para se atingir o equilíbrio (em alguns equipamentos o tempo pode ser de somente 15-20 minutos). Nestes equipamentos, usualmente, medem-se dados P-T-x-y ou P-T-x.

O método estático, também denominado método da pressão total, não permite a recirculação das fases em equilíbrio. A substância pura ou a mistura de composição conhecida, devidamente preparada (desgaseificação) é colocada na célula de equilíbrio que é posteriormente imersa em um banho termostatizado medindo-se a pressão de vapor da mistura. A composição da fase vapor é calculada usando equações da termodinâmica. Portanto, no método estático medem-se apenas dados P-T-x.

O aparelho empregado nesse trabalho consiste em uma célula estática baseada no isoteniscópio de Smith e Menzies<sup>(58)</sup> modificado segundo Gomes<sup>(27)</sup>. O aparelho corresponde basicamente ao empregado no trabalho de Wendhausen<sup>(68)</sup> e é mostrado esquematicamente na figura IV.3.

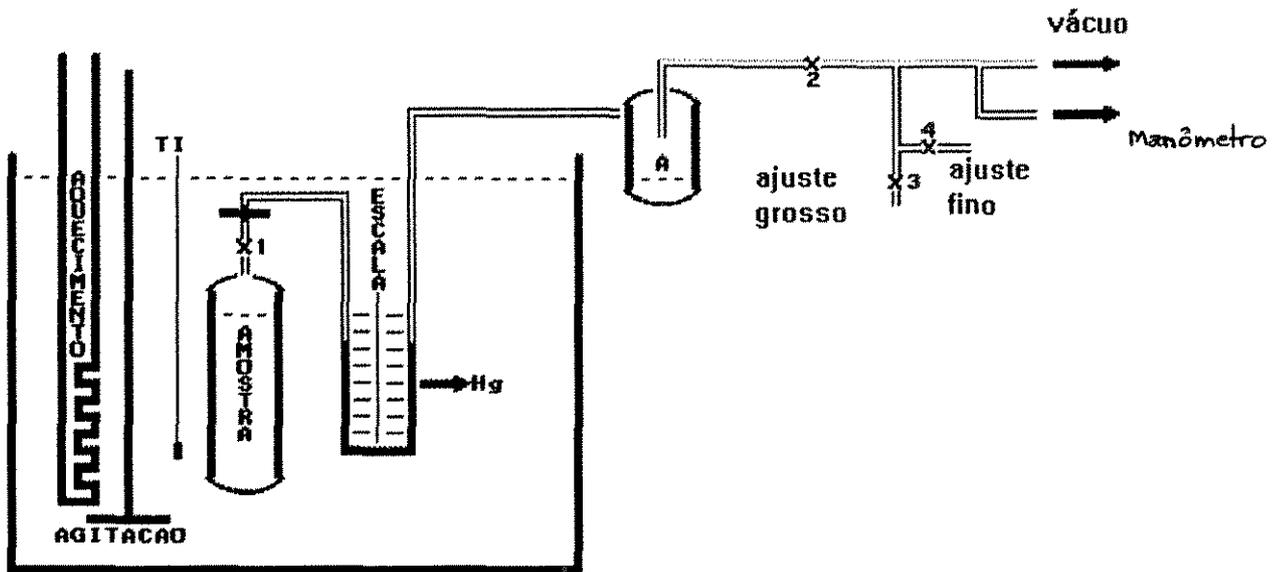


Figura IV.3 - Unidade Principal de Aquisição Experimental de ELV

#### IV.2.1 - INSTALAÇÃO

A instalação para determinação experimental é constituída pela unidade principal e por duas unidades diferentes de preparação da amostra:

Unidade principal (figura IV.3)

- célula de vidro
- banho termostático com controle de 0,05 °C marca PROLABO
- sonda de temperatura tipo J marca Ecil
- catetômetro

Unidade de desgaseificação por Destilação a Refluxo Total (figura IV.4)

- Balão volumétrico com poço para sonda de temperatura
- Termômetro de vidro

- Condensador tipo serpentina
- Coluna de retificação encamisada
- Manta de aquecimento
- Bomba de vácuo Edwards

Unidade de desgaseificação por Congelamento (figura IV.5)

- Células de vidro
- Bomba de vácuo Edwards
- Sistema de "trap" de segurança

A célula de equilíbrio foi construída em vidro inicialmente nas dimensões descritas por Gomes<sup>(26)</sup>. Posteriormente, o trabalho de Wendhausen<sup>(67)</sup> otimizou seu tamanho de modo a consumir menor quantidade de reagentes e as primeiras células foram substituídas.

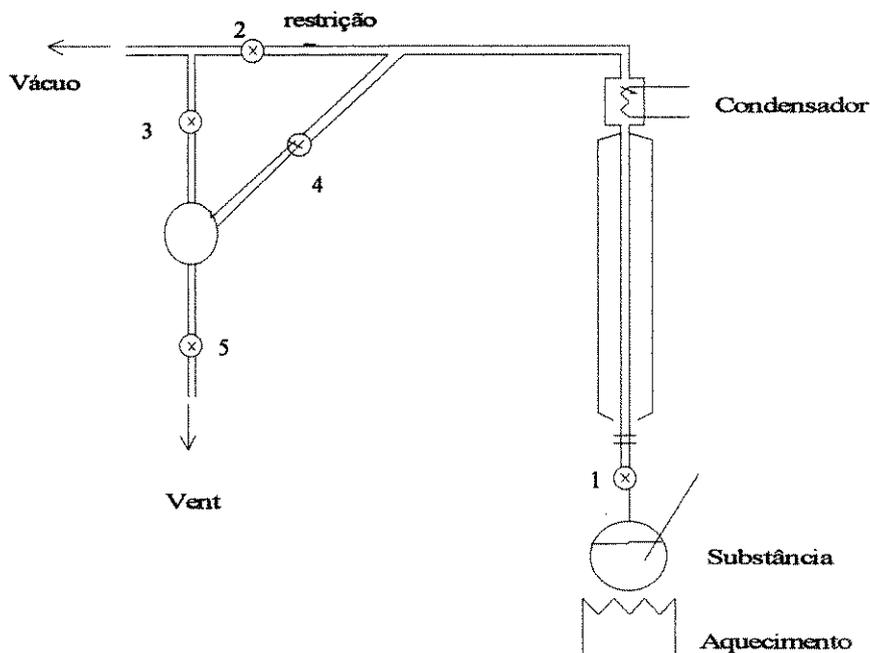


Figura IV.4 - Unidade de Desgaseificação segundo Abbott e van Ness

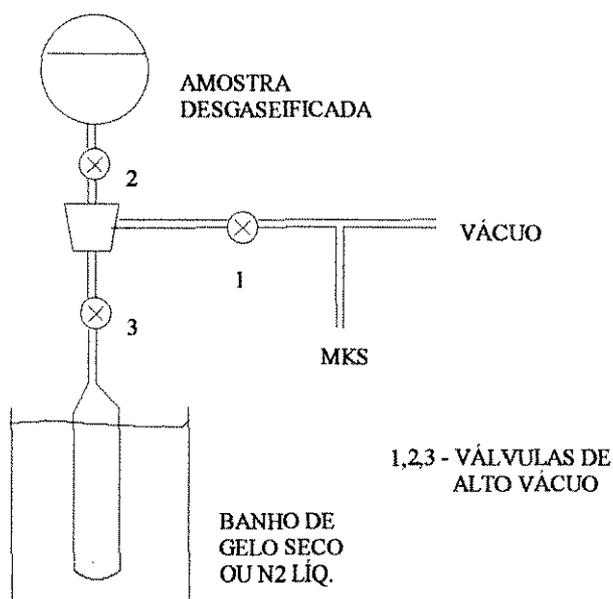


Figura IV.5 - Unidade de Desgaseificação por Congelamento ou de Transferência

#### IV.2.2 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental pode ser dividida em três etapas:

- preparação da amostra
- transferência da amostra para o isotenoscópio
- medida do equilíbrio

A importância da etapa de preparação de amostras é muito grande pois governa a qualidade dos ensaios experimentais. Amostras do produto puro ou da mistura são desgaseificadas para remover os gases inertes dissolvidos, aqueles existentes no ar, como nitrogênio, oxigênio, gás carbônico, etc.

desgaseificadas para remover os gases inertes dissolvidos, aqueles existentes no ar, como nitrogênio, oxigênio, gás carbônico, etc.

O método de desgaseificação aplicado a substância ou mistura depende da volatilidade dos produtos: recomenda-se para produtos leves ou de alta volatilidade o método do congelamento/liquefação com gelo seco ou com nitrogênio líquido; para produtos com baixa volatilidade recomenda-se o método desenvolvido por Abbott e van Ness<sup>(1)</sup> que consiste na destilação em refluxo total em uma aparelhagem de vidro especificamente desenvolvida. Esses dois métodos estão descritos no item IV.2.2.1 "Preparação da Amostra", a seguir.

A medida da pressão total é bastante sensível à presença de compostos dissolvidos na mistura a ser analisada e mesmo adsorvidos nas paredes de vidro do equipamento. Portanto, a primeira providência tomada quanto ao material em vidro é a dessorção dos gases atmosféricos retidos nas paredes por meio de queima direta do material com bico de Bunsen. Esse procedimento dura cerca de 15 minutos, é realizado somente com a vidraria nova. Ele requer muito cuidado pois pode deformar a aparelhagem se for mal conduzido.

A célula de equilíbrio é carregada com a amostra a ser analisada, com auxílio de uma unidade de transferência (figura IV.5). A célula é conectada na parte inferior dessa unidade de transferência enquanto o recipiente contendo a substância desgaseificada fica na parte superior. Todo o sistema é submetido a alto vácuo com a válvula 2 fechada e as válvulas 1 e 3 abertas, conforme figura IV.5. Em seguida, a válvula 1 é fechada e abre-se a válvula 2, fazendo-se a transferência da amostra por gravidade.

Após a preparação e transferência da amostra para a célula. O isoteniscópio é imerso no banho termostaticado e aguarda-se que todo o sistema atinja o equilíbrio térmico. É preciso em alguns casos, compensar gradativamente, com admissão de ar, a pressão de vapor originada pelo aquecimento com o andamento do ensaio. Atingido o equilíbrio térmico e de

pressão do sistema, são feitas leituras da pressão manométrica em coluna de mercúrio por meio de catetômetro.

#### IV.2.2.1 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

A maior dificuldade da desgaseificação de uma substância é que os gases voláteis dissolvidos estão presentes a uma concentração muito pequena e precisam ser removidos de modo a se obter no final uma concentração próxima de zero. Duas metodologias são utilizadas nesse trabalho para a preparação das substâncias: a desgaseificação por destilação em refluxo total e a desgaseificação por congelamento (figura IV.4).

A metodologia proposta por Abbott e van Ness<sup>(1)</sup> consiste na destilação quase a refluxo total, de acordo com o aparelho representado na figura IV.4. Os componentes voláteis são enriquecidos no topo da coluna e são retirados do sistema a uma taxa muito reduzida. Praticamente se mantém o volume inicial de amostra no balão volumétrico. A parte superior da aparelhagem apresenta um capilar que funciona como restrição à passagem dos compostos vaporizados. Esse capilar é o ponto chave para o sucesso da operação. Somente os voláteis são purgados do sistema.

O procedimento experimental empregado para a desgaseificação com o equipamento de Abbott e van Ness (figura IV.5) consiste em:

1. Fecham-se todas as válvulas presentes na aparelhagem;
2. Liga-se a circulação de água do condensador;
3. Liga-se a bomba de vácuo e abrem-se as válvulas 3 e 4

4. Após estabelecer o vácuo na aparelhagem, fecham-se as válvulas 3 e 4 e abrem-se as válvulas 1 e 2.
5. Fornece-se calor ao sistema através da manta de aquecimento.
6. Submete-se a substância à retificação durante 4,0 horas.
7. Desliga-se a manta de aquecimento;
8. Fecham-se as válvulas 1 e 2

O tempo adequado de desgaseificação depende de cada substância. Segundo Abbott e van Ness, 24 horas em refluxo são mais que suficientes para a desgaseificação. No trabalho realizado por Rajagopal<sup>(51)</sup>, a desgaseificação por meio dessa metodologia está completa após 2,5 horas, após o que a pressão de vapor medida é constante. Nesse trabalho, empregou-se um tempo de desgaseificação de 4 horas.

Outro procedimento empregado para a desgaseificação de substâncias muito voláteis consiste em remover os gases dissolvidos por meio de congelamento da substância principal seguido de uma liquefação à vácuo. O sistema de transferência em vidro, vide figura IV.4, trata uma única célula conectada ao sistema. O procedimento segue as seguintes etapas:

1. Coloca-se a célula contendo a amostra em banho de gelo seco (com ou sem acetona) ou nitrogênio líquido como agente para o congelamento da substância a ser tratada;
2. Liga-se a bomba de vácuo fazendo o evacuamento do sistema (aproximadamente 15 minutos);
3. Abrem-se as válvulas 1 e 3 efetuando-se o vácuo na célula;
4. Fecha-se a válvula e desliga-se a bomba de vácuo;
5. Retira-se o banho de refrigerante e aguarda-se a liquefação da substância;

6. Repete-se o procedimento sete a oito vezes até que não se observe bolhas durante o descongelamento;

O número de operações necessárias para a completa desgaseificação da amostra segundo Gomes<sup>(27)</sup> é igual a sete a oito vezes, segundo Wendhausen<sup>(68)</sup> é igual a 2 vezes com restrição para medida de pressão constante após o tratamento e ainda segundo Rajagopal<sup>(51)</sup> o número de operações é de quatro vezes. Nesse trabalho foi adotada recomendação de Gomes garantindo-se que todos os voláteis fossem removidos.

#### IV.2.2.2 - METODOLOGIA ANALÍTICA

Enquanto a determinação do equilíbrio líquido-líquido requer métodos analíticos específicos, por exemplo, análise cromatográfica para a dosagem das concentrações das espécies presentes em cada fase, o princípio de funcionamento do isoteniscópio reduz a tarefa envolvida na determinação experimental de dados de ELV. O método da pressão total dispensa a análise da composição da fase vapor. A célula do isoteniscópio é carregada com uma massa conhecida da substância *i* ocupando quase a totalidade do volume da mesma (mais que 90 %). Desta forma, está garantido que o número de moles do líquido que passaram para a fase vapor torna-se desprezível em relação ao número de moles da fase líquida.

#### IV.2.2.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A etapa de transferência é realizada com todo o critério empregado na preparação da amostra pois durante todo o procedimento experimental a substância pura ou mistura está submetida a vácuo rigoroso e qualquer vazamento em conexões ou torneiras de vidro implica em descarte da amostra ou nova desgaseificação.

Descreve-se a seguir o procedimento para a transferência de duas substâncias que compõe o sistema binário para o estudo de equilíbrio de fases. O procedimento experimental é idêntico no caso da substância pura ou de uma mistura multicomponente.

1. Conecta-se a célula contendo a substância (em ordem crescente de volatilidade para misturas) após a desgaseificação na parte superior da unidade de transferência, conforme figura IV.4, enquanto a célula do isoteniscópio é conectada na parte inferior. O isoteniscópio já contém o mercúrio no seu bulbo de segurança que servirá para a leitura do ponto de equilíbrio.
2. Efetua-se vácuo na linha mantendo-se fechadas a válvula (1) e válvula do balão (2);
3. Fecha-se a válvula (1) isolando-se o sistema,
4. Abre-se a válvula do balão (2) transferindo a substância para a célula por gravidade;
5. Fecha-se a válvula do balão (2).
6. Fecha-se a válvula da célula de equilíbrio (3).
7. Pesa-se a célula contendo a substância após a remoção da silicone usada para vedação da junta de conexão esmerilhada;
8. Conecta-se novamente a célula ao isoteniscópio;
9. Substitui-se o balão contendo nova substância desgaseificada;

10. Impõe-se o vácuo em toda a linha;
11. Repete-se o procedimento da etapa 2 até a etapa 10.
12. Transfere-se o mercúrio para o pequeno manômetro do isoteniscópio;
13. Restabelece-se o vácuo em toda a aparelhagem;
14. Submete-se a célula de equilíbrio em banho de gelo seco com acetona no caso de misturas ou substâncias muito voláteis.
15. Coloca-se o isoteniscópio em banho de aquecimento ainda a temperatura ambiente (conforme figura IV.3), com a válvula (2) fechada.
16. Liga-se o banho termostatizado regulado para a temperatura desejada.
17. Abre-se a válvula (2).
18. Equilibra-se a pressão de vapor de dentro da célula admitindo-se ar atmosférico ao sistema pela válvula de regulagem de ar (válvulas 3 e 4)
19. Mede-se a pressão necessária para equilibrar o sistema.

Na prática, o aquecimento simultâneo da célula do isoteniscópio com o banho termostatizado permite melhor controle da pressão da mistura já que a pressão é uma função exponencial com relação à temperatura.

#### IV.2.3 - VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DE DADOS DE ELV

A pressão de vapor é uma medida mais simples de equilíbrio líquido-vapor de uma substância pura ou de uma mistura. O procedimento experimental empregado nesse trabalho é avaliado contra um produto bastante conhecido no caso de substâncias puras. A acetona, por exemplo, apresenta grandes vantagens para utilização como referência pois existe uma quantidade grande de dados experimentais de pressão de vapor para esse produto publicados na literatura. Além disso, ela apresenta elevada pureza.

No caso da determinação do  $\bar{E}LV$  de mistura multicomponente, o sistema de referência selecionado para a validação da metodologia empregada foi etanol(1)/ ciclohexano(2)/ água(3). Gaube<sup>(24)</sup> realizou a aquisição de 55 pontos de ELV em aparelho baseado em Karrer, à temperatura de 60 °C.

#### IV.2.3.1 - COMPOSTOS PUROS

Mediu-se a pressão de vapor da acetona na faixa de 29,8 a 50,6 °C e de 283 a 627 mmHg empregando-se o isoteniscópio e o procedimento experimental descrito anteriormente. A concordância observada entre os dados de pressão de vapor obtidos nesse trabalho e os dados recuperados na literatura (referência Boublik et all.<sup>(8)</sup>) é muito boa (tabela IV.10).

Para esses dados, ajustou-se a equação de Antoine descrita pela equação IV.1, nas unidades de °C e mmHg, a partir do programa ANTLOG10.exe disponível no LPT da UNICAMP, segundo a equação IV.1:

$$\text{Log}(P) = A - B/(t + C) \quad (\text{IV.1})$$

Para todas as substâncias puras empregadas neste trabalho, mediu-se a pressão de vapor, determinou-se os parâmetros da equação de Antoine e comparou-se com os dados publicados em também Boublik et all<sup>(8)</sup>. Esses dados estão referenciados como dados da literatura nas tabelas IV.5 a IV.9.

Os dados experimentais obtidos para a acetona apresentam pequenos desvios se comparados com os dados de Boublik<sup>(8)</sup>.

Tabela IV.5 - Pressão de Vapor da Acetona

| t exp<br>(°C)   | P exp<br>(mmHg)                                      | P lit(8)<br>(mmHg) | P lit -P exp<br>(mmHg) |
|---|--|--------------------|------------------------|
| 29,78   | 282,75   | 282,47             | 0,28                   |
| 36,98   | 377,57   | 377,63             | -0,06                  |
| 37,78   | 389,54   | 389,60             | -0,07                  |
| 37,92   | 391,89   | 391,65             | 0,24                   |
| 39,62   | 418,26   | 418,27             | -0,01                  |
| 41,78   | 454,67   | 454,18             | 0,49                   |
| 42,73   | 470,29   | 470,87             | -0,58                  |
| 43,70   | 488,34   | 488,24             | 0,10                   |
| 44,76   | 507,62   | 507,80             | -0,18                  |
| 45,72   | 525,70   | 526,18             | -0,48                  |
| 47,95   | 570,77   | 570,70             | 0,07                   |
| 49,06   | 593,76   | 593,92             | -0,16                  |
| 49,89   | 611,59   | 611,91             | -0,32                  |
| 50,56   | 626,42   | 626,85             | -0,44                  |
| Log (P) =<br>$A - B / (t+C)$<br><br>[t] = C<br>[P] = mmHg | $A = 7,346819 \quad B = 1340,146 \quad C = 243,9867$ |                    |                        |

P lit - obtido por cálculo a partir dos coeficientes fornecidos na citada referência

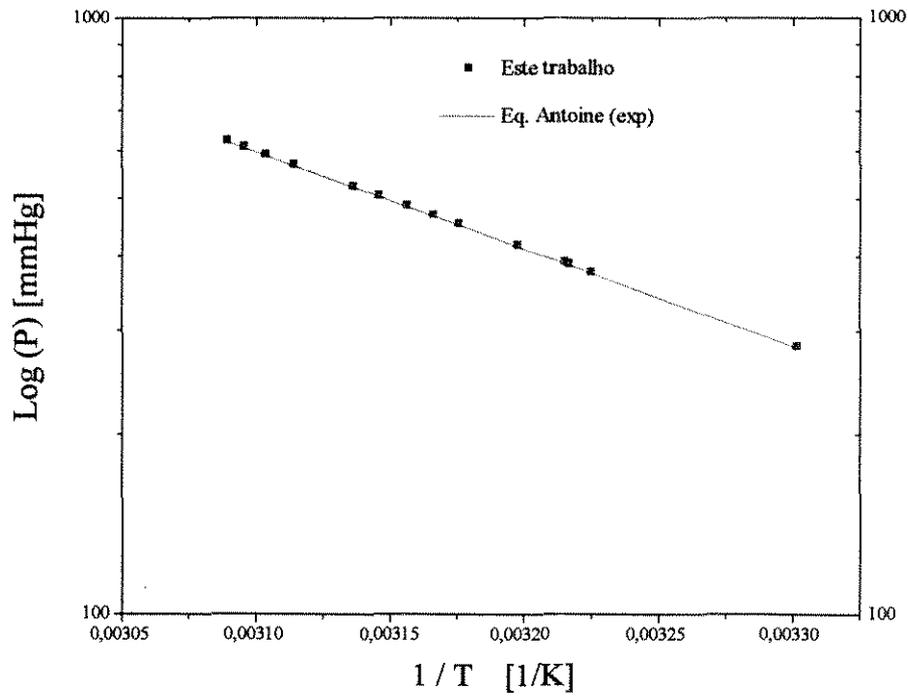


Figura IV.8 - Pressão de Vapor da Acetona

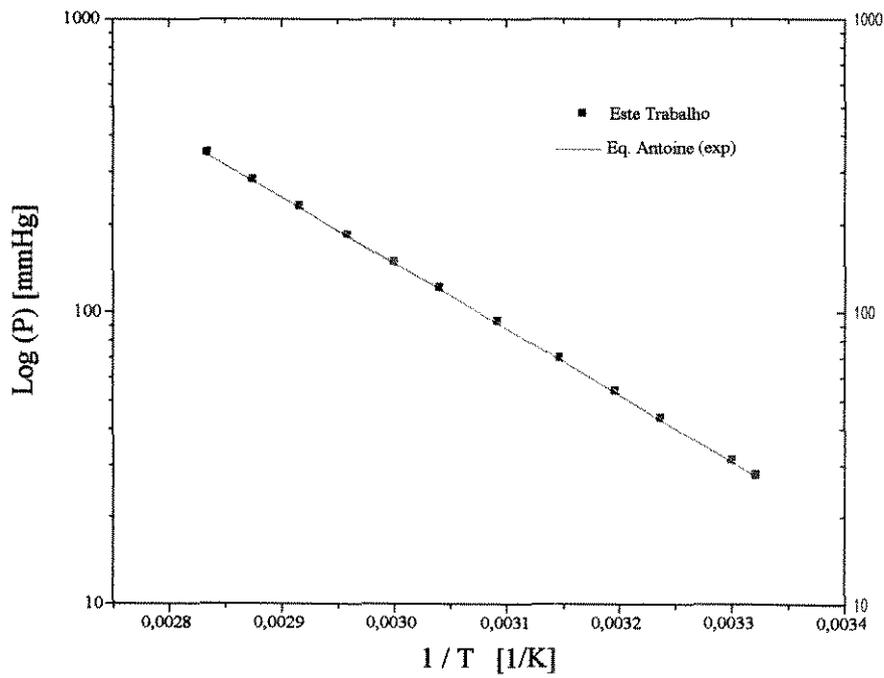


Figura IV.9 - Pressão de Vapor da Água

Tabela IV.6 - Pressão de Vapor da Água

| t exp<br>(°C)   | P exp<br>(mmHg)                         | P lit(8)<br>(mmHg) | P exp - P lit<br>(mmHg) |
|---|---|--------------------|-------------------------|
| 28,00   | 28,19                                   | 28,27              | -0,08                   |
| 28,03   | 28,04                                   | 28,33              | -0,29                   |
| 29,90   | 31,61                                   | 31,55              | 0,05                    |
| 35,80   | 44,09                                   | 43,96              | 0,13                    |
| 39,75   | 54,49                                   | 54,46              | 0,02                    |
| 44,70   | 70,54                                   | 70,62              | -0,08                   |
| 50,31   | 93,82                                   | 93,72              | 0,10                    |
| 55,81   | 122,24                                  | 122,44             | -0,20                   |
| 60,19   | 149,99                                  | 150,36             | -0,37                   |
| 64,80   | 185,54                                  | 185,48             | 0,07                    |
| 69,82   | 231,43                                  | 231,39             | 0,04                    |
| 74,76   | 285,42                                  | 285,60             | -0,18                   |
| 79,80   | 351,79                                  | 351,65             | 0,14                    |
| Log (P) =<br>$A - B / (t+C)$<br><br>[t] = C<br>[P] = mmHg | A = 7,95027    B=1660,865    C=227,5068 |                    |                         |

Tabela IV.7 - Pressão de Vapor do Ciclohexano

| t exp<br>(°C)   | P exp<br>(mmHg)                            | P lit(8)<br>(mmHg) | P exp - P lit<br>(mmHg) |
|---|--|--------------------|-------------------------|
| 25,62   | 100,19                                     | 100,34             | -0,16                   |
| 29,95   | 121,75                                     | 121,49             | 0,26                    |
| 34,75   | 149,32                                     | 148,97             | 0,35                    |
| 39,77   | 182,51                                     | 182,99             | -0,48                   |
| 44,76   | 222,62                                     | 222,75             | -0,13                   |
| 49,70   | 268,36                                     | 268,80             | -0,44                   |
| 54,77   | 323,20                                     | 323,59             | -0,40                   |
| 59,92   | 388,33                                     | 388,10             | 0,24                    |
| 64,90   | 460,05                                     | 459,78             | 0,28                    |
| Log (P) =<br>$A - B / (t + C)$<br><br>[t] = C<br>[P] = mmHg | A = 6,94146    B = 1256,190    C = 228,687 |                    |                         |

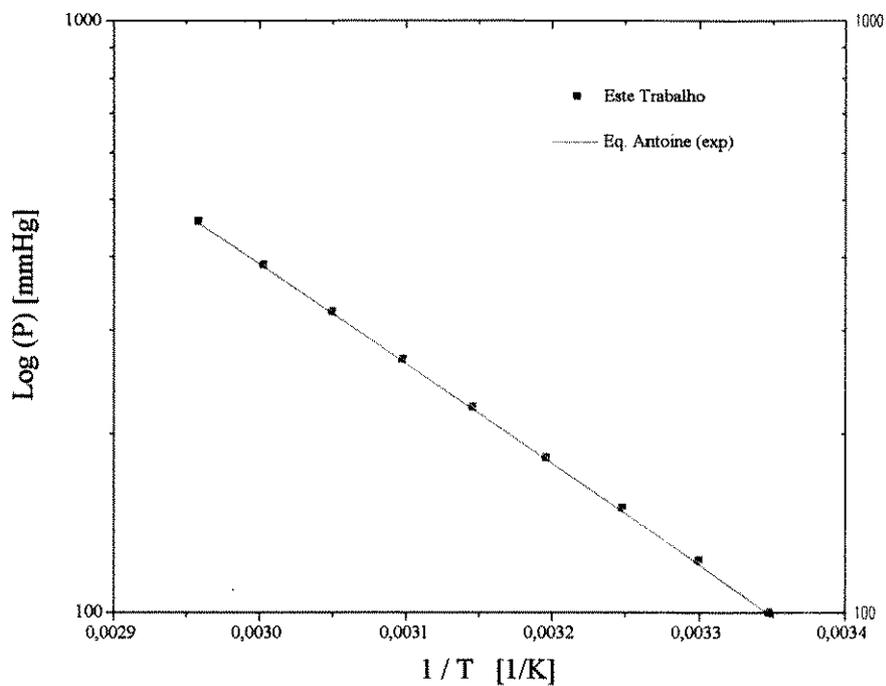


Figura IV.10 - Pressão de Vapor do Ciclohexano

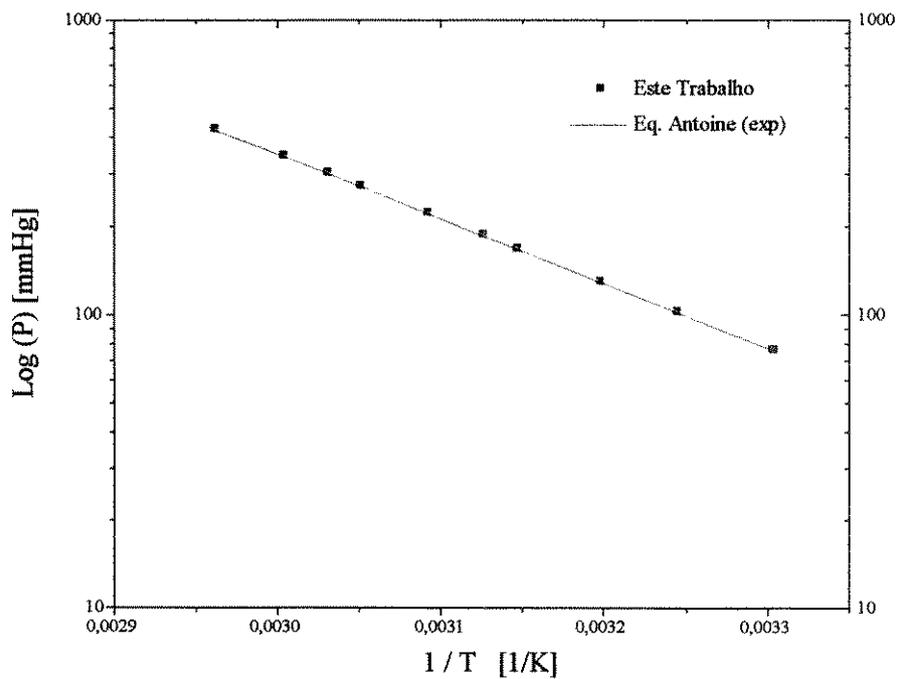


Figura IV.11 - Pressão de vapor do etanol

Tabela IV.8 - Pressão de vapor do Etanol

| t exp   | P exp                                 | P lit(8) | P exp - P lit |
|---|---------------------------------------|----------|---------------|
| (°C)  | (mmHg)                                | (mmHg)   | (mmHg)        |
| 29,59   | 76,67                                 | 76,65    | 0,02          |
| 29,64   | 76,87                                 | 76,86    | 0,00          |
| 35,12   | 103,77                                | 103,83   | -0,06         |
| 39,59   | 131,49                                | 131,48   | 0,01          |
| 44,63   | 169,96                                | 169,98   | -0,03         |
| 46,76   | 189,03                                | 188,97   | 0,05          |
| 50,28   | 224,14                                | 224,21   | -0,07         |
| 54,64   | 275,40                                | 275,47   | -0,07         |
| 56,79   | 304,20                                | 304,28   | -0,08         |
| 59,82   | 349,19                                | 349,00   | 0,19          |
| 64,54   | 429,80                                | 429,78   | 0,02          |
| Log (P) =<br>$A - B / (t + C)$<br><br>[t] = C<br>[P] = mmHg | A = 8,126138   B=1600,183   C=226,783 |          |               |

Os desvios absolutos médios obtidos para as medidas de pressão de vapor das substâncias puras com relação a literatura são pequenos:

Tabela IV.9 - Desvio Absoluto para a Pressão de Vapor das Substâncias Puras

| Pressão de Vapor de Substâncias Puras<br>(mmHg) |                          |                           |
|---|--------------------------|---------------------------|
| Substância                                      | Desvio absoluto<br>médio | Desvio absoluto<br>máximo |
| Acetona   | 0,25                     | 0,58                      |
| Água  | 0,14                     | 0,37                      |
| Ciclohexano                                     | 0,30                     | 0,48                      |
| Etanol  | 0,06                     | 0,19                      |

#### IV.2.3.2 - MISTURAS

O equipamento empregado por Gaube para a obtenção de dados de ELV do sistema etanol/ ciclohexano / água está descrito em Karrer<sup>(32)</sup>. Dentre os 55 pontos de ELV para esse sistema a 60 °C, foram selecionados 13 pontos neste trabalho, compreendendo os valores de menor desvio com relação a pressão (tabela IV.10). A partir desses valores, os parâmetros do modelo termodinâmico NRTL foram regredidos permitindo assim a orientar os ensaios experimentais deste trabalho por meio de simulação do ELV e ELLV. Isso significa que, a partir dos parâmetros de um modelo termodinâmico obtidos por regressão

dos dados selecionados, determina-se o valor da pressão total do sistema para cada composição de alimentação e compara-se com os resultados experimentais obtidos.

O modelo proposto por Gaube mostra um desvio percentual médio da ordem de 0,64% para esses pontos. Os novos parâmetros do modelo termodinâmico NRTL obtido pelo ajuste desses selecionados resultou em um desvio médio percentual de 0,63 % desprezando-se o ponto E.

Tabela IV.10 - ELV para o Sistema Ciclohexano(1)/Etanol(2)/Água(3) de Gaube a 60 °C

| Ponto | x1 exp | x2 exp | P exp<br>Gaube<br>(kPa) | P calc<br>Gaube<br>(kPa) | P calc<br>NRTL<br>neste trabalho<br>(kPa) | (P calc NRTL -<br>P exp)/Pexp %<br>(kPa) |
|-------|--------|--------|-------------------------|--------------------------|---|--|
| C     | 0,4699 | 0,5301 | 44,14                   | 44,20                    | 44,31                                     | 0,40                                     |
| D     | 0,5751 | 0,4158 | 58,74                   | 58,78                    | 59,15                                     | 0,80                                     |
| E(*)  | 0,6498 | 0,2887 | 82,29                   | 81,32                    | 86,26                                     | 5,00                                     |
| F     | 0,6703 | 0,1691 | 87,33                   | 87,12                    | 87,73                                     | 0,46                                     |
| G     | 0,7451 | 0,0732 | 83,36                   | 83,17                    | 82,27                                     | -1,30                                    |
| H     | 0,5820 | 0,0205 | 85,16                   | 85,29                    | 85,58                                     | 0,50                                     |
| I     | 0,6258 | 0,0224 | 84,74                   | 84,87                    | 84,92                                     | 0,22                                     |
| J     | 0,5250 | 0,0473 | 87,65                   | 87,60                    | 87,99                                     | 0,39                                     |
| K     | 0,4461 | 0,3954 | 87,20                   | 87,22                    | 88,07                                     | 1,00                                     |
| L     | 0,3493 | 0,0370 | 88,94                   | 88,50                    | 88,79                                     | -0,16                                    |
| M     | 0,2759 | 0,0142 | 86,96                   | 86,39                    | 86,79                                     | -0,20                                    |
| O     | 0,1662 | 0,0081 | 86,22                   | 85,80                    | 84,84                                     | -1,60                                    |
| P     | 0,1169 | 0,2969 | 91,79                   | 91,25                    | 92,26                                     | 0,51                                     |

Realizou-se um plano de ensaios com os parâmetros do modelo termodinâmico NRTL obtidos visando a validação da metodologia experimental a ser empregada para o levantamento de dados de mistura multicomponente com célula estática .

Os valores experimentais obtidos neste trabalho para o sistema ciclohexano (1) / etanol (2) / água (3) a 60,0 °C estão indicados na tabela IV.11. A comparação entre a pressão experimental e a pressão calculada com parâmetros do modelo termodinâmico regredidos a partir dos dados de Gaube selecionados se encontra na mesma tabela.

Tabela IV.11 - Sistema ciclohexano(1) / etanol(2) / água(3) a 60,0 °C deste trabalho.

| t (°C) | x1 exp | x2 exp | P exp<br>(mmHg) | P calc<br>NRTL<br>(mmHg) | $\Delta$ (%)<br>(Pcalc - Pexp)/ Pcalc |
|--------|--------|--------|-----------------|--------------------------|---------------------------------------|
| 60,03  | 0,0139 | 0,1028 | 624,60          | 621,48                   | -0,50                                 |
| 60,07  | 0,0215 | 0,0933 | 604,40          | 609,72                   | +0,88                                 |
| 60,10  | 0,0402 | 0,4790 | 665,79          | 671,43                   | +0,85                                 |
| 60,06  | 0,0812 | 0,3462 | 634,05          | 635,09                   | +0,14                                 |
| 59,97  | 0,1397 | 0,0847 | 583,05          | 578,80                   | -0,63                                 |
| 59,97  | 0,1451 | 0,1363 | 577,65          | 571,50                   | -1,08                                 |
| 60,03  | 0,1454 | 0,4169 | 641,30          | 638,14                   | -0,50                                 |
| 60,04  | 0,2125 | 0,1655 | 593,05          | 587,11                   | -1,01                                 |
| 60,09  | 0,4013 | 0,1084 | 605,71          | 599,65                   | -1,01                                 |

(\*) P calc - pressão calculada pelo modelo NRTL.

Para os resultados da tabela IV.11, o desvio percentual médio obtido com relação à pressão (0,73 %) é da mesma ordem de grandeza do desvio observado pelo modelo termodinâmico proposto por Gaube (0,64 %). Considera-se, então, validada a metodologia experimental para a aquisição de dados de equilíbrio de fases envolvida neste trabalho.

Os ensaios experimentais apresentaram grande dificuldade com relação à preservação da vidraria. A metodologia empregada, que consiste em submeter os equipamentos de vidro a grandes variações de temperatura, exige um manuseio cuidadoso e, tanto o aquecimento quanto o congelamento da amostra, devem ser feitos de modo gradativo para não afetar as condições de vedação nas juntas esmerilhadas e nas válvulas de alto vácuo. Em média, após cinco ensaios as válvulas de alto vácuo das células de equilíbrio foram substituídas por causa de problemas de vedação.

Muitos resultados experimentais de ELV obtidos foram descartados em função de problemas com vedação. A percentagem de pontos descartados foi da mesma ordem de grandeza que em Gaube: cerca de 40 % do total dos ensaios experimentais apresentaram resultados pouco satisfatórios.

Gaube destaca que, para o sistema etanol/água/ciclohexano o tempo necessário para se atingir o equilíbrio na célula estática pode ser de até 4 horas. Alguns ensaios experimentais realizados nesse trabalho chegaram até a 6 horas para estabilização, quando não se verifica a variação da pressão no manômetro de mercúrio.

#### IV.2.4 - INTERPRETAÇÃO DE DADOS DE ELLV

Tendo em vista a escassez de dados experimentais trifásicos, a maioria dos trabalhos publicados resultam do tratamento simultâneo de dados binários de ELV e ELL. A metodologia proposta por Prausnitz<sup>(47)</sup> para o tratamento simultâneo de dados binários é uma das principais referências para o cálculo do ELLV. Conforme mencionado anteriormente, o tratamento de dados unicamente de ELL representa satisfatoriamente tanto o ELL quanto o ELV. A metodologia proposta por Cha-Prausnitz<sup>(13)</sup> leva em conta apenas o efeito do ELL. Segundo esses autores, é importante empregar dados de ELL binários próximos a temperatura do sistema ternário a ser representado.

Nesse trabalho serão comparados dados de ELL ternários com dados de ELV separadamente para em seguida tratar os dados de ELL e ELV simultaneamente.

A representação do diagrama de equilíbrio trifásico corresponde a aquela utilizada em Caño<sup>(11)</sup>, ou seja, o uso de um diagrama triangular. Os vértices representam as fases homogêneas (V, LI ou LII), os lados do triângulo representam o equilíbrio bifásico e a região delimitada no interior refere-se ao equilíbrio trifásico.

## CAPÍTULO V - ESTUDO DO SISTEMA ACETONA/ÁGUA/CUMENO

### V.1 - IMPORTÂNCIA INDUSTRIAL

A unidade Fenol da Usina Química de Paulínia da RHODIA teve sua produção dobrada entre as décadas de 70 e 80; até o final da década atual a previsão é quadruplicar a produção existente em 1970. As aplicações do fenol na indústria química atingem uma gama muito diversificada, considerando-se toda a cadeia fenol e derivados compreendendo bisfenol, acetona, alfa-metilestireno, hidroxiperoxido de cumeno e o p-tercio butilfenol. Genericamente, as aplicações consistem na fabricação de resinas fenólicas, resinas epoxi, poliéster e policarbonato, intermediários químicos e têxteis, surfactantes, alquilfenóis, antioxidantes e estabilizadores de cor, papéis termo-reativos, etc.

O fenol e a acetona são produzidos pela oxidação do cumeno, a matéria-prima para toda a cadeia descrita anteriormente. A água originada na reação química está presente em várias etapas do processo. Assim, é frequente a ocorrência de sistemas contendo misturas de compostos orgânicos e água. Devido à grande imiscibilidade entre esses tipos de substâncias ocorre a formação de equilíbrio líquido-líquido-vapor. Em especial, na etapa de recuperação da matéria-prima e obtenção da acetona, realizada por colunas de destilação aparece o fenômeno do equilíbrio trifásico.

No caso industrial, região do aparecimento do equilíbrio trifásico é em torno de 80 °C, temperatura na qual ocorre a decantação. Para os ensaios de ELL, a temperatura de estudo se limitou a 60 °C em virtude da relativamente baixa temperatura normal de ebulição da acetona (56,5 °C). No ELV, a limitação estava no princípio de funcionamento do isoteniscópico à vácuo, então o limite correspondeu a pressão atmosférica local, em torno de 720 mmHg. O equipamento empregado nesse trabalho não dispunha de bomba de

pressão positiva para o ensaios. A temperatura máxima na qual se trabalhou nos ensaios foi de 70 °C.

## V.2 - AQUISIÇÃO EXPERIMENTAL DE ELL E DISCUSSÃO

A aquisição experimental dos dados de ELL para o sistema ternário de interesse acetona / água / cumeno foi realizada para as temperaturas de 50,23 e 59,59 °C. Embora a temperatura em torno da qual se observa o aparecimento do equilíbrio trifásico (80 °C), é inviável a aquisição de dados de ELL em torno dessa temperatura devido à alta volatilidade da acetona. Nas tabelas V.1 e V.2 são apresentados os valores experimentais obtidos nesse trabalho. A partir desses dados, serão realizadas extrapolações e tratamento com dados de ELL e/ou ELV e ELLV visando a representação do equilíbrio trifásico.

Para a aquisição de dados de ELL e dados de ELV, as substâncias empregadas apresentaram um teor de pureza médio acima de 99,5 % em massa (vide capítulo IV).

Tabela V.1 - Dados experimentais de ELL

Sistema Acetona(1) / Água(2) / Cumeno(3)

| 50,23 °C |             |         |               |            |
|----------|-------------|---------|---------------|------------|
|          | Fase Aquosa |         | Fase Orgânica |            |
|          | $x_1^I$     | $x_2^I$ | $x_1^{II}$    | $x_2^{II}$ |
| 1        | 0,1996      | 0,7981  | 0,5868        | 0,1640     |
| 2        | 0,2681      | 0,7256  | 0,5865        | 0,2686     |
| 3        | 0,1482      | 0,8501  | 0,5228        | 0,1048     |
| 4        | 0,1282      | 0,8711  | 0,4720        | 0,0762     |
| 5        | 0,1263      | 0,8730  | 0,4646        | 0,0769     |
| 6        | 0,1059      | 0,8937  | 0,4193        | 0,0587     |
| 7        | 0,1073      | 0,8922  | 0,4163        | 0,0500     |
| 8        | 0,0532      | 0,9468  | 0,2356        | 0,0218     |

onde, fase I - a fase aquosa

fase II - a fase orgânica

$x_1^I$  - fração molar da acetona na fase aquosa

$x_2^I$  - fração molar da água na fase aquosa

$x_1^{II}$  - fração molar do acetona na fase orgânica

$x_2^{II}$  - fração molar da água na fase orgânica

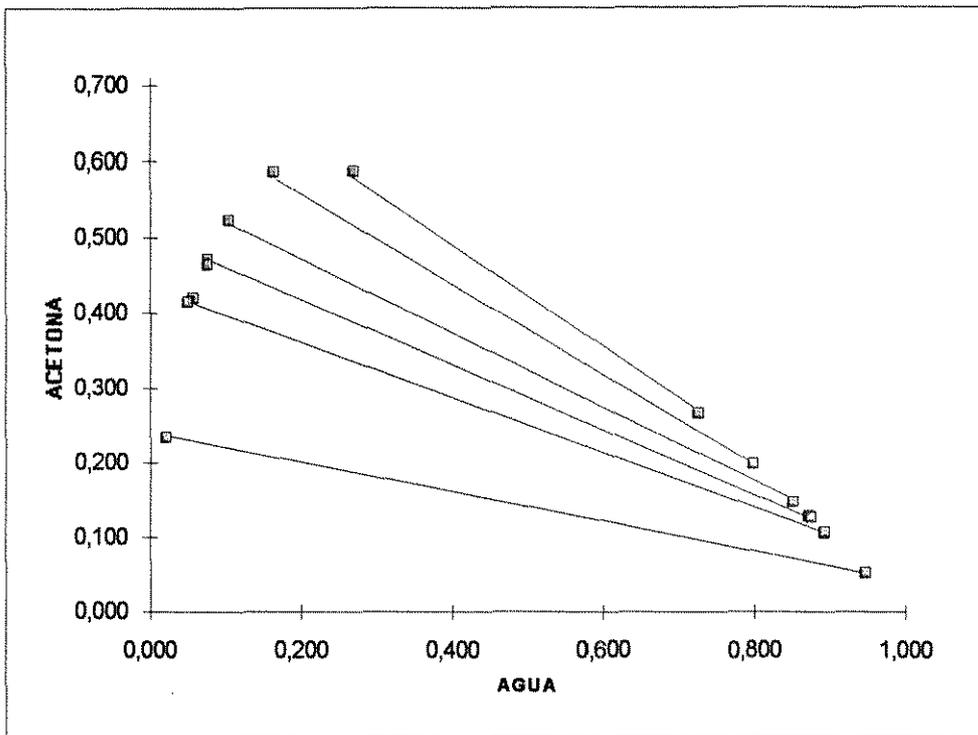


Figura V.1 - Curva binodal sistema acetona(1)/água(2)/cumeno(3) a 50,23 °C

Tabela V.2 - Dados experimentais de ELL  
Sistema Acetona(1) / Água(2) / Cumeno(3)

| 59,59 °C |             |         |               |            |
|----------|-------------|---------|---------------|------------|
|          | Fase Aquosa |         | Fase Orgânica |            |
|          | $x_1^I$     | $x_2^I$ | $x_1^{II}$    | $x_2^{II}$ |
| 1        | 0,1901      | 0,8074  | 0,5419        | 0,2246     |
| 2        | 0,1306      | 0,8687  | 0,4937        | 0,1046     |
| 3        | 0,1024      | 0,8970  | 0,4272        | 0,0741     |
| 4        | 0,1001      | 0,8994  | 0,4264        | 0,0684     |
| 5        | 0,0856      | 0,9142  | 0,3766        | 0,0532     |
| 6        | 0,0413      | 0,9582  | 0,2004        | 0,0182     |

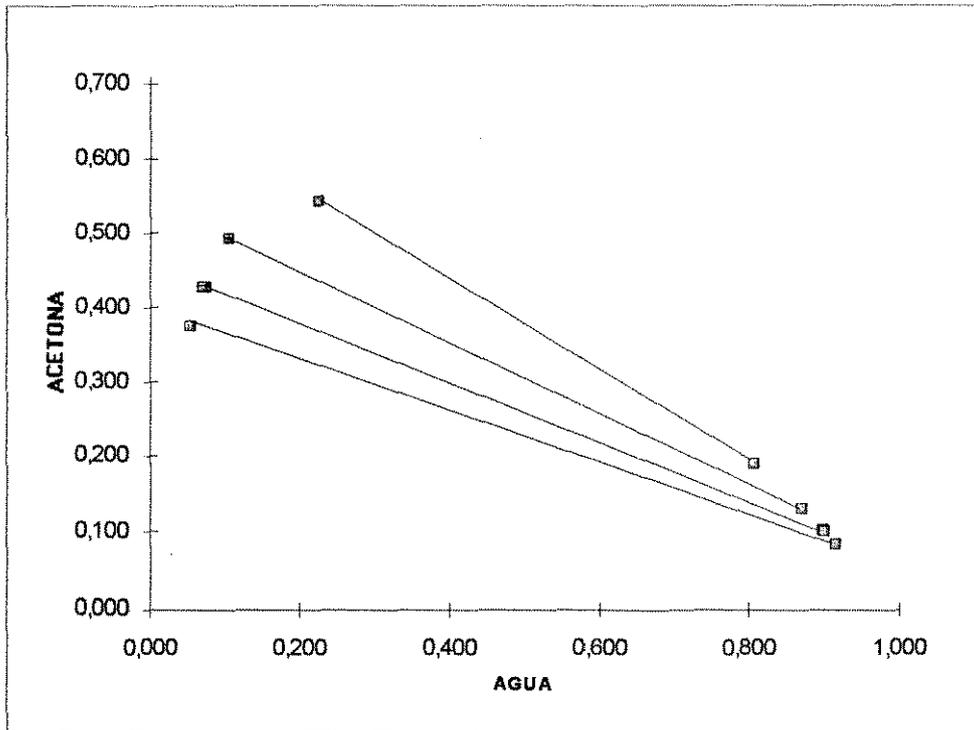


Figura V.2 - Curva binodal sistema acetona(1)/água(2)/cumeno(3) a 59,59 °C

Para o estudo do equilíbrio trifásico, os dados de ELL a 50,23 e 59,59 °C foram tratados simultaneamente para se obter os parâmetros do modelo termodinâmico NRTL. Nas figuras V.3 e V.4 é comparado o modelo obtido com os valores experimentais para cada uma das temperaturas.

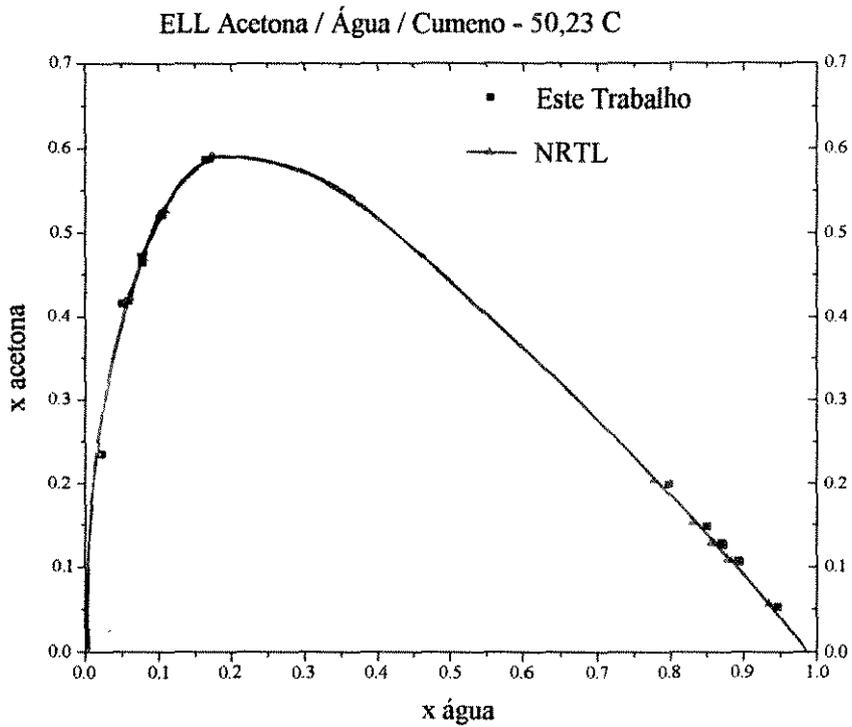


Figura V.3 - ELL Sistema Acetona(1)/Água(2)/Cumeno(3) deste trabalho a 50,23 °C

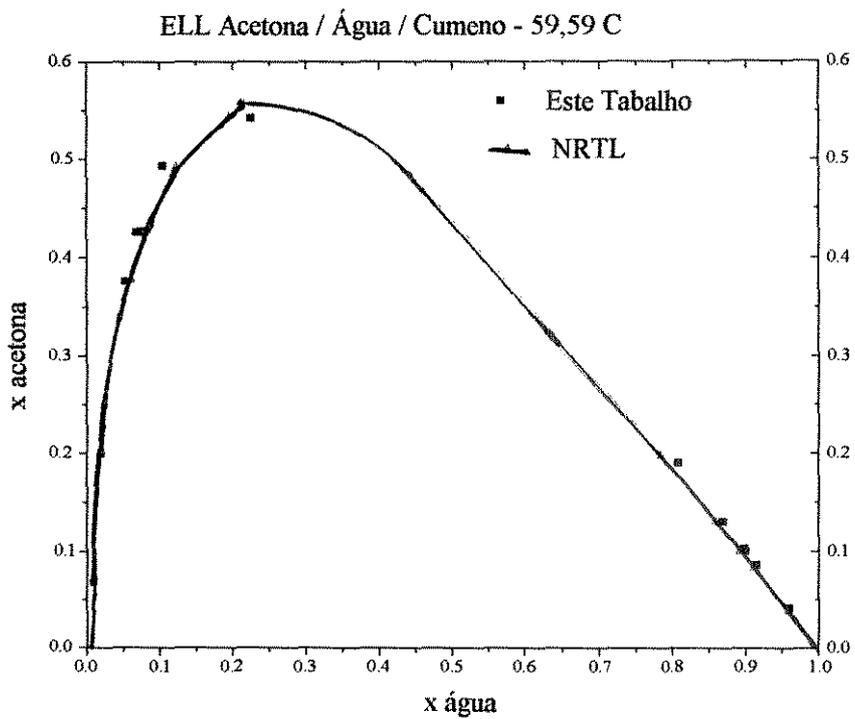


Figura V.4 - ELL Sistema Acetona(1)/Água(2)/Cumeno(3) deste trabalho a 59,59 °C

Tabela V.3 - ELL Acetona / Água / Cumeno 50,23 °C deste Trabalho e NRTL

| FASE AQUOSA        |            |        |            |        |
|--------------------|------------|--------|------------|--------|
|                    | $x_1^I$    |        | $x_2^I$    |        |
| Linha de amarração | EXP        | NRTL   | EXP        | NRTL   |
| 1                  | 0,1996     | 0,2046 | 0,7981     | 0,7748 |
| 2                  | 0,2681     | 0,2704 | 0,7256     | 0,7061 |
| 3                  | 0,1482     | 0,1529 | 0,8501     | 0,8296 |
| 4                  | 0,1282     | 0,1291 | 0,8711     | 0,8550 |
| 5                  | 0,1263     | 0,1268 | 0,8730     | 0,8570 |
| 6                  | 0,1059     | 0,1092 | 0,8937     | 0,8765 |
| 7                  | 0,1073     | 0,1077 | 0,8922     | 0,8782 |
| 8                  | 0,0532     | 0,0562 | 0,9468     | 0,9335 |
| FASE ORGÂNICA      |            |        |            |        |
|                    | $x_1^{II}$ |        | $x_2^{II}$ |        |
| Linha de amarração | EXP        | NRTL   | EXP        | NRTL   |
| 1                  | 0,5868     | 0,5928 | 0,1640     | 0,1704 |
| 2                  | 0,5865     | 0,6148 | 0,2686     | 0,2472 |
| 3                  | 0,5228     | 0,5272 | 0,1048     | 0,1076 |
| 4                  | 0,4720     | 0,4766 | 0,0762     | 0,0799 |
| 5                  | 0,4646     | 0,4708 | 0,0769     | 0,0773 |
| 6                  | 0,4193     | 0,4228 | 0,0587     | 0,0586 |
| 7                  | 0,4163     | 0,4186 | 0,0500     | 0,0571 |
| 8                  | 0,2356     | 0,2360 | 0,0218     | 0,0173 |

Os desvios absolutos médio e máximo para a concentração obtidos através dos parâmetros do modelo termodinâmicos ajustados a partir dos dados experimentais a 50,23 °C são bastante satisfatórios. Respectivamente, os desvios são 0,0045 e 0,0090.

Tabela V.4 - ELL Acetona / Água / Cumeno 59,59 °C deste Trabalho e NRTL

| FASE AQUOSA        |            |        |            |        |
|--------------------|------------|--------|------------|--------|
|                    | $x_1^I$    |        | $x_2^I$    |        |
| Linha de amarração | EXP        | NRTL   | EXP        | NRTL   |
| 1                  | 0,1901     | 0,1982 | 0,8074     | 0,7828 |
| 2                  | 0,1306     | 0,1300 | 0,8687     | 0,8576 |
| 3                  | 0,1024     | 0,1004 | 0,8970     | 0,8900 |
| 4                  | 0,1001     | 0,0992 | 0,8994     | 0,8913 |
| 5                  | 0,0856     | 0,0830 | 0,9142     | 0,9089 |
| 6                  | 0,0413     | 0,0390 | 0,9582     | 0,9562 |
| FASE ORGÂNICA      |            |        |            |        |
|                    | $x_1^{II}$ |        | $x_2^{II}$ |        |
| Linha de amarração | EXP        | NRTL   | EXP        | NRTL   |
| 1                  | 0,5419     | 0,5580 | 0,2246     | 0,2106 |
| 2                  | 0,4937     | 0,4916 | 0,1046     | 0,1211 |
| 3                  | 0,4272     | 0,4290 | 0,0741     | 0,0814 |
| 4                  | 0,4264     | 0,4259 | 0,0684     | 0,0799 |
| 5                  | 0,3766     | 0,3788 | 0,0532     | 0,0596 |
| 6                  | 0,2004     | 0,2030 | 0,0182     | 0,0177 |

Os desvios absolutos médio e máximo para a concentração obtidos através dos parâmetros do modelo termodinâmicos ajustados a partir dos dados experimentais a 59,59 °C são bastante satisfatórios. Respectivamente, os desvios são 0,0103 e 0,0851.

Em ambos os casos, a 50,23 e 59,59 °C, os desvios absolutos médios observados são pequenos e o ajuste conseguido para o ELL a partir do modelo termodinâmico NRTL é considerado muito bom.

### V.3- AQUISIÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE ELV E DISCUSSÃO

A pressão de vapor do cumeno foi determinada na faixa de 34 a 80 °C. As demais substâncias puras envolvidas no sistema ternário de interesse já tiveram suas pressões de vapor determinadas experimentalmente: a acetona foi empregada como substância de referência para a validação da metodologia e a água faz parte do sistema ternário empregado como referência para a metodologia de aquisição de dados de equilíbrio trifásico de sistemas ternários.

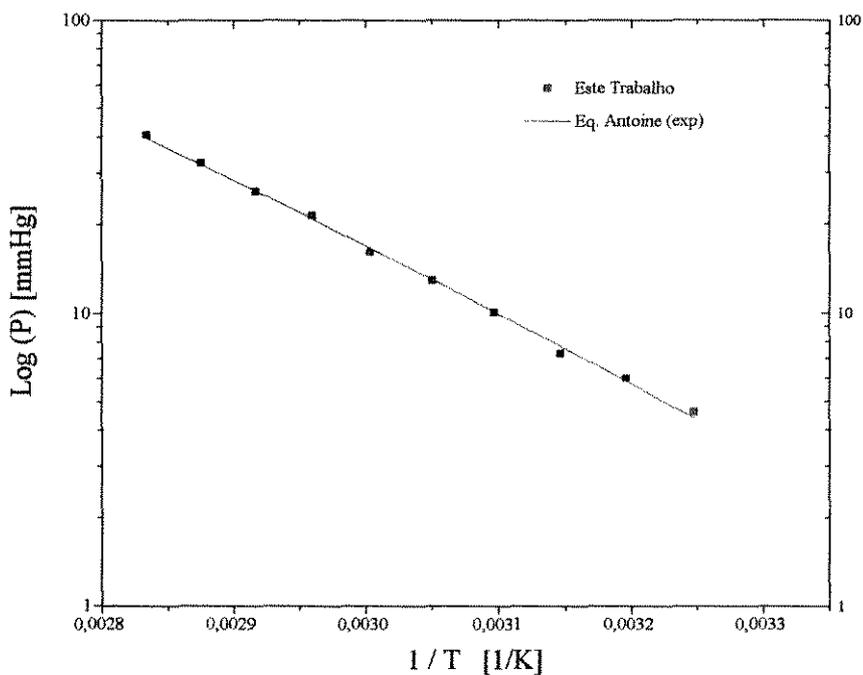


Figura V.5 - Pressão de Vapor do Cumeno

Tabela V.5 - Pressão de Vapor do Cumeno

| t exp<br>(°C)   | P exp<br>(mmHg)                            | P (Boublík)<br>(mmHg) | P exp - P (Boublík)<br>(mmHg) |
|---|--|-----------------------|-------------------------------|
| 34,74   | 4,62                                       | 4,28                  | 0,34                          |
| 39,75   | 6,00                                       | 5,72                  | 0,28                          |
| 44,76   | 7,04                                       | 7,58                  | -0,54                         |
| 44,72   | 7,29                                       | 7,57                  | -0,28                         |
| 49,72   | 10,06                                      | 10,21                 | 0,15                          |
| 54,71   | 12,89                                      | 12,84                 | 0,05                          |
| 59,76   | 16,11                                      | 16,52                 | -0,41                         |
| 64,75   | 21,44                                      | 20,99                 | 0,45                          |
| 69,73   | 26,02                                      | 26,45                 | -0,43                         |
| 74,62   | 32,54                                      | 32,92                 | -0,38                         |
| 79,69   | 40,74                                      | 41,01                 | -0,27                         |
| Log (P) =<br>A - B / (t+C)<br><br>[t] = C<br>[P] = mmHg | A = 5,92872    B = 1075,207    C = 168,620 |                       |                               |

Os desvios absolutos médio e máximo conseguidos para os dados experimentais de pressão de vapor são respectivamente, 0,32 e 0,54 mmHg.

A aquisição de dados de ELV para a mistura ternária foi executada em torno de duas temperaturas, 60 e 70 °C. A massa inicial de carga das células de equilíbrio foram estabelecidas de modo a se levantar dados em todo o diagrama de fases ternários, ou seja, tanto na região de ELV ternário quanto binário e também na região do ELLV.

Tabela V.6 - Sistema acetona(1)/água(2)/cumeno(3) a 60,13 °C

| Ensaio | x <sub>1</sub> (exp) | x <sub>2</sub> (exp) | P exp<br>(mmHg) | Nº<br>Fases |
|--------|----------------------|----------------------|-----------------|-------------|
| 1      | 0,0491               | 0,9146               | 411,39          | 2           |
| 2      | 0,0596               | 0,9027               | 446,89          | 2           |
| 3      | 0,0635               | 0,7732               | 389,82          | 2           |
| 4      | 0,0917               | 0,6217               | 397,16          | 2           |
| 5      | 0,0927               | 0,6565               | 380,57          | 2           |
| 6      | 0,0995               | 0,7416               | 470,33          | 3           |
| 7      | 0,1132               | 0,7563               | 475,68          | 3           |
| 8      | 0,1148               | 0,6974               | 475,68          | 3           |
| 9      | 0,1616               | 0,7797               | 604,89          | 3           |
| 10     | 0,1644               | 0,7350               | 570,45          | 3           |
| 11     | 0,1679               | 0,5557               | 505,36          | 3           |
| 12     | 0,2009               | 0,6180               | 565,90          | 3           |
| 13     | 0,2547               | 0,0000               | 378,25          | 2           |
| 14     | 0,2921               | 0,2507               | 530,88          | 2           |
| 15     | 0,4013               | 0,2238               | 590,87          | 2           |
| 16     | 0,4298               | 0,4940               | 703,55          | 2           |

Tabela V.7 - Sistema acetona(1)/água(2)/cumeno(3) a 70,17 °C

| Ensaio | x1 (exp) | x2 (exp) | P exp (mmHg) | Nº Fases |
|--------|----------|----------|--------------|----------|
| 1      | 0,0596   | 0,9027   | 641,85       | 2        |
| 2      | 0,0635   | 0,7732   | 553,72       | 2        |
| 3      | 0,0917   | 0,6217   | 483,11       | 3        |
| 4      | 0,1148   | 0,6974   | 663,61       | 2        |
| 5      | 0,2547   | 0,0000   | 511,65       | 2        |

Para o sistema acetona/água/cumeno, o tempo para o estabelecimento do equilíbrio líquido-vapor ou líquido-líquido-vapor ficou entre 4 e 6 horas.

#### V.4 - GERAÇÃO DE DADOS PARA O ELLV

A partir dos dados de equilíbrio de fases obtidos neste trabalho, parâmetros do modelo termodinâmico NRTL foram regredidos empregando-se o DRS. Para a representação do equilíbrio trifásico, os dados de ELL e ELV foram tratados no início separadamente e em seguida combinados. Numa segunda etapa desse trabalho, foram incluídos dados de ELL e ELV binários publicados na literatura ou disponíveis nos laboratórios de termodinâmica dos Centros de Pesquisas do grupo Rhône-Poulenc (tabela V.9), como no caso do sistema binário de ELV acetona/cumeno.

Foram definidos tipos de dados a partir dos quais foram determinados parâmetros para o modelo NRTL. Na tabela V.9 são listados os tipos de conjuntos que foram também empregados nas várias simulações da coluna de destilação industrial. Os resultados das simulações estão discutidos no capítulo VI. Adicionalmente, trabalhou-se com um outro conjunto de dados, o de número 5 na tabela V.9, para determinar parâmetros UNIQUAC

que serviram no estabelecimento do caso base de comparação na simulação da coluna de destilação trifásica.

A cada conjunto da tabela V.9 corresponde, portanto, um conjunto de parâmetros ótimos. Assim, no que segue, ao se referenciar por exemplo conjunto de parâmetros número 1, significa aqueles conseguidos com o conjunto de dados número 1.

Tabela V.8 - Origem dos dados de equilíbrio de fases

| Equilíbrio | Sistema  | Compostos           |   |
|------------|----------|---------------------|---|
| LL         | Ternário | Acetona/água/cumeno | 50 e 60 °C - este trabalho  |
| LL         | Binário  | Água/cumeno         | de 50 a 80 °C - Glew (1956)   |
| LV         | Ternário | Acetona/água/cumeno | 60 e 70 °C - este trabalho  |
| LV         | Binário  | Acetona/água        | pressão atmosférica, entre 56 e 74 °C - Chu (1950)                      |
| LV         | Binário  | Acetona/cumeno      | isobárico a 500 e 760 mmHg<br>Leroi (1977) - doc. interna Rhône-Poulenc |

Tabela V.9 - Conjuntos de dados empregados na obtenção de parâmetros

| Conjunto | Dados de Equilíbrio  |
|----------|--|
| 1        | ELL ternário (NRTL)  |
| 2        | ELL binário e ternário (NRTL)                                  |
| 3        | ELV binário e ternário (exceto ponto trifásico) (NRTL)         |
| 4        | ELL/ELV binários e ternários (exceto o ponto trifásico) (NRTL) |
| 5        | ELL/ELV binário e ternário e ELLV ternário (NRTL)              |
| 6        | ELL/ELV binário (UNIQUAC)                                      |

Com os conjuntos de parâmetros 1 , 5 e 6 regredidos a partir de diversos tipos de dados de equilíbrio, foram calculadas as pressões referentes aos dados de ELV/ELLV obtidos neste trabalho (tabelas V.6 e V.7). Os resultados estão indicados nas tabelas V.10 e V.12 a seguir

Tabela V.10 - Pressão do Sistema acetona(1)/água(2)/cumeno(3) a 60,13 °C  
para alguns dos conjuntos de parâmetros

| Ensaio | P exp<br>(mmHg) | P (conj 1)<br>(mmHg) | P (conj 5)<br>(mmHg) | P (conj 6)<br>(mmHg) |
|--------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1      | 411,39          | 408,96               | 410,94               | 422,53               |
| 2      | 446,89          | 445,13               | 447,29               | 457,42               |
| 3      | 389,82          | 390,25               | 389,78               | 403,99               |
| 4      | 397,16          | 421,66               | 406,04               | 421,27               |
| 5      | 470,33          | 471,17               | 478,89               | 484,60               |
| 6      | 475,68          | 505,52               | 525,14               | 523,91               |
| 7      | 475,68          | 487,73               | 494,50               | 497,86               |
| 8      | 505,36          | 526,30               | 534,84               | 532,00               |
| 9      | 378,25          | 384,49               | 378,34               | 346,70               |
| 10     | 530,88          | 565,92               | 584,25               | 574,55               |

Os desvios absolutos médio e máximo obtidos nesse caso para os dados experimentais em comparação com as pressões calculadas para os três conjuntos de parâmetros foram:

Tabela V.11 - Desvio Absoluto obtido para a medida de Pressão

ELV/ELLV a 60,13 °C

| Desvios com Relação a Pressão (mmHg) |                          |                           |
|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Conjunto<br>Parâmetro                | Desvio Absoluto<br>Médio | Desvio Absoluto<br>Máximo |
| 1                                    | 13,41                    | 35,04                     |
| 5                                    | 15,41                    | 53,37                     |
| 6                                    | 26,50                    | 48,23                     |

Tabela V.12 Pressão do Sistema acetona(1)/água(2)/cumeno(3) a 70,17 °C

para alguns dos conjuntos de parâmetros

| Ensaio | P exp<br>(mmHg) | P (conj 1)<br>(mmHg) | P (conj 5)<br>(mmHg) | P (conj 6)<br>(mmHg) |
|--------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1      | 641,85          | 616,30               | 639,58               | 652,86               |
| 2      | 553,72          | 547,47               | 555,70               | 571,04               |
| 3      | 663,61          | 664,03               | 689,82               | 696,42               |
| 4      | 511,65          | 476,15               | 462,12               | 465,96               |

Os desvios absolutos médio e máximo obtidos nesse caso para os dados experimentais em comparação com as pressões calculadas para os três conjuntos de parâmetros foram:

Tabela V.13 - Desvio Absoluto obtido para a medida de Pressão

ELV/ELLV a 70,17 °C

| Desvios com Relação a Pressão (mmHg) |                          |                           |
|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Conjunto<br>Parâmetro                | Desvio Absoluto<br>Médio | Desvio Absoluto<br>Máximo |
| 1                                    | 42,85                    | 42,85                     |
| 5                                    | 139,64                   | 234,22                    |
| 6                                    | 31,62                    | 110,24                    |

Para ilustrar a adequação dos parâmetros na predição do vários tipos de equilíbrio, foram construídos os diagramas das figuras V.6 a V.14 referentes, respectivamente, aos conjuntos 1, 5 e 6 , a várias temperaturas (60, 70 e 80 °C).

É possível verificar, a partir dos vários diagramas construídos, que para o sistema acetona/água/cumeno, o aumento da temperatura causa uma diminuição da região de equilíbrio líquido-líquido e aumento da região de equilíbrio líquido-vapor. O ponto trifásico se aproxima muito dos lados do triângulo equilátero, o que significa que há uma tendência de redução do teor de cumeno na fase aquosa e do teor de água na fase orgânica. Além disso, verifica-se na região do equilíbrio trifásico que o aumento de temperatura causa um aumento nas concentrações de água e cumeno na fase vapor (o ponto de vapor se desloca para cima e para o centro no diagrama trifásico).

Nos diagramas construídos a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido (figuras VI.6 a VI.8), há uma grande influência dos dados originais sobre os parâmetros, resultando em diagramas trifásicos com grande área equivalente ao equilíbrio líquido-líquido. Comparando com os demais diagramas gerados através dos conjuntos de parâmetros 5 e 6, nota-se uma área maior de ELL devido ao conjunto 1 que para os demais conjuntos.

Os diagramas trifásicos representados nas figuras VI.7 e V.13 gerados, respectivamente pelos conjuntos 1 e 6 a 70 °C, são muito semelhantes.

Para cada conjunto de parâmetros, os pontos trifásicos determinado para 60, 70 e 80 °C a pressão atmosférica, são apresentados nas tabelas V.14 a V.16.

Os resultados numéricos da geração dos diagramas trifásicos estão tabelados no anexo D.

Tabela V.14 - Ponto Trifásico Calculado a 60 °C

| CONJ | 60 °C  |        |        |           |        |        |            |        |        |
|------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
|      | VAPOR  |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
|      | Yacet  | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| 1    | 0,8005 | 0,1787 | 0,0207 | 0,6818    | 0,1185 | 0,1995 | 0,2005     | 0,7941 | 0,0054 |
| 5    | 0,7814 | 0,1877 | 0,0308 | 0,3200    | 0,0112 | 0,6687 | 0,1146     | 0,8852 | 0,0002 |
| 6    | 0,7980 | 0,1814 | 0,0205 | 0,6546    | 0,0346 | 0,1840 | 0,1977     | 0,8010 | 0,0013 |

Tabela V.15 - Ponto Trifásico Calculado a 70 °C

| 70 °C |        |        |        |           |        |        |            |        |        |
|-------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| CONJ  | VAPOR  |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
|       | Yacet  | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| 1     | 0,6553 | 0,2970 | 0,0476 | 0,3543    | 0,0192 | 0,6265 | 0,0876     | 0,9105 | 0,0018 |
| 5     | 0,6350 | 0,3083 | 0,0566 | 0,1657    | 0,0006 | 0,8282 | 0,0430     | 0,9569 | 0,0001 |
| 6     | 0,6461 | 0,3030 | 0,0508 | 0,2911    | 0,0056 | 0,7031 | 0,0679     | 0,9318 | 0,0003 |

Tabela V.16 - Ponto Trifásico Calculado a 80 °C

| 80 °C |        |        |        |           |        |        |            |        |        |
|-------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| CONJ  | VAPOR  |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
|       | Yacet  | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| 1     | 0,4512 | 0,4672 | 0,0814 | 0,2068    | 0,0102 | 0,7829 | 0,0413     | 0,9581 | 0,0006 |
| 5     | 0,4278 | 0,4783 | 0,0938 | 0,0782    | 0,0042 | 0,9174 | 0,0162     | 0,9838 | 0,0000 |
| 6     | 0,4360 | 0,4737 | 0,0902 | 0,1228    | 0,0025 | 0,8746 | 0,0272     | 0,9726 | 0,0001 |

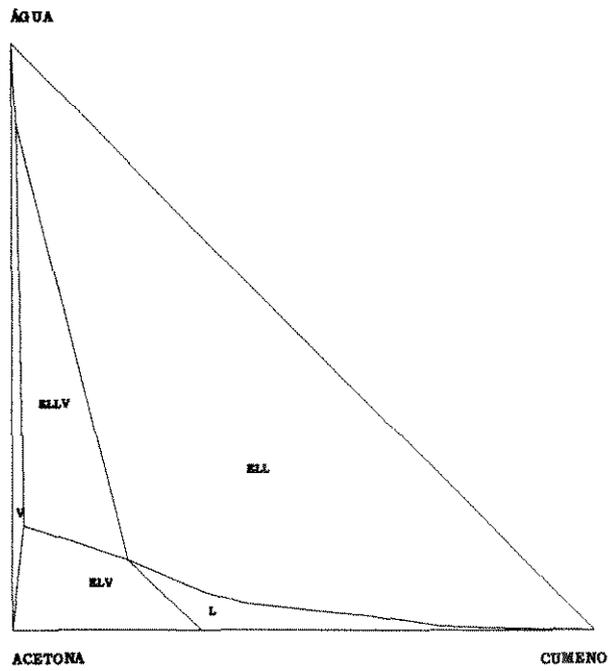


Figura V.6 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 60 °C e 760 mmHg a partir do conjunto de parâmetros de ELL ternário (conjunto 1)

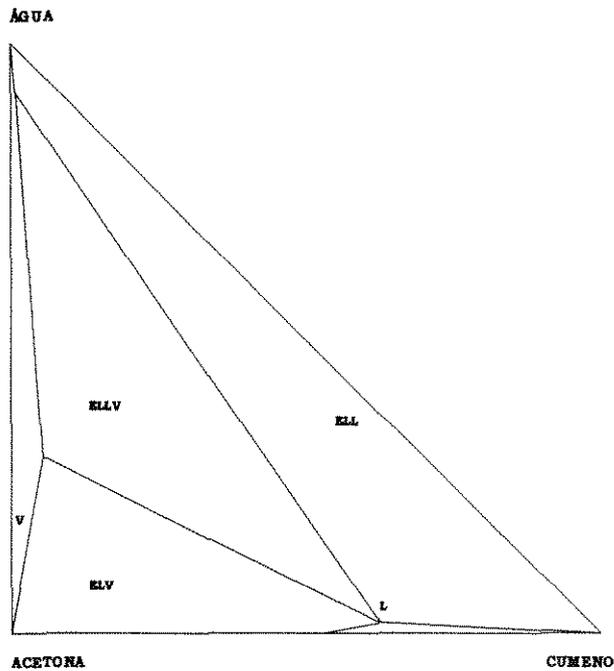


Figura V.7 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 70 °C e 760 mmHg a partir do conjunto de parâmetros de ELL ternário (conjunto 1)

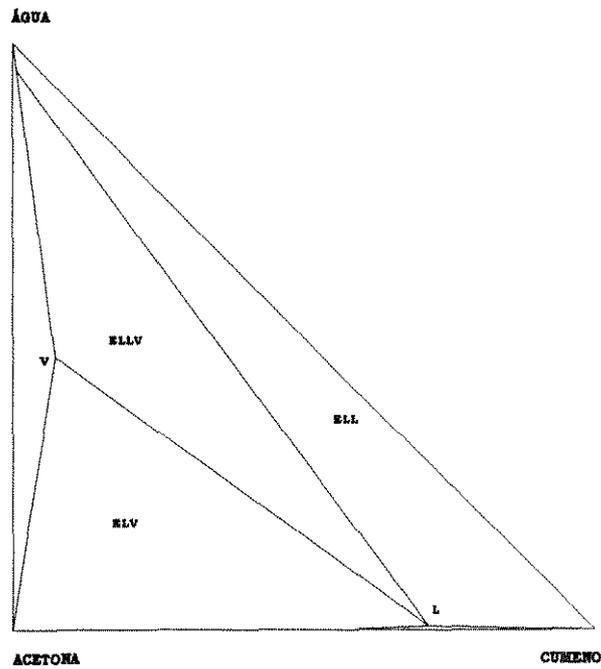


Figura V.8 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 80 °C e 760 mmHg a partir do conjunto de parâmetros de ELL ternário (conjunto 1)

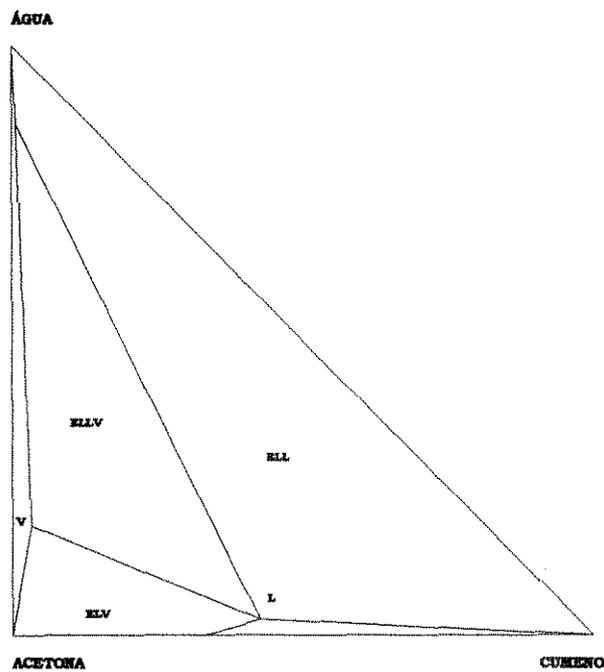


Figura V.9 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 60 °C e 760 mmHg a partir do conjunto de parâmetros de ELL/ELV/ELLV binário e ternário (conjunto 5)

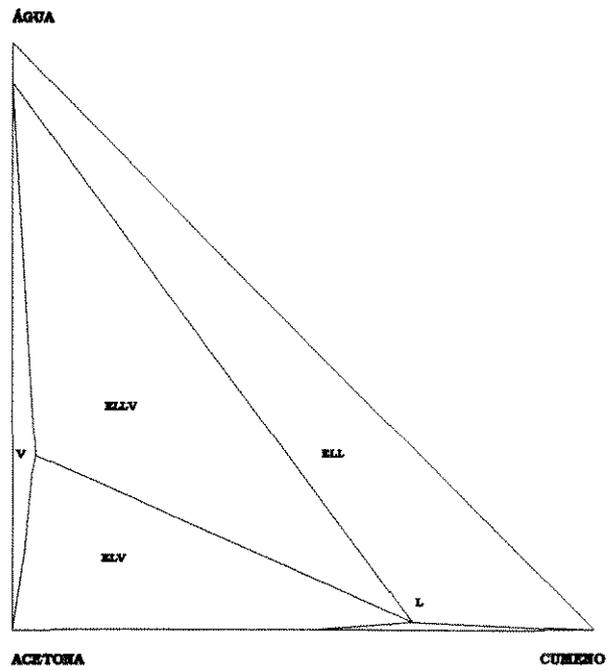


Figura V.10 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 70 °C e 760 mmHg a partir do conjunto de parâmetros de ELL/ELV/ELLV binário e ternário (conjunto 5)

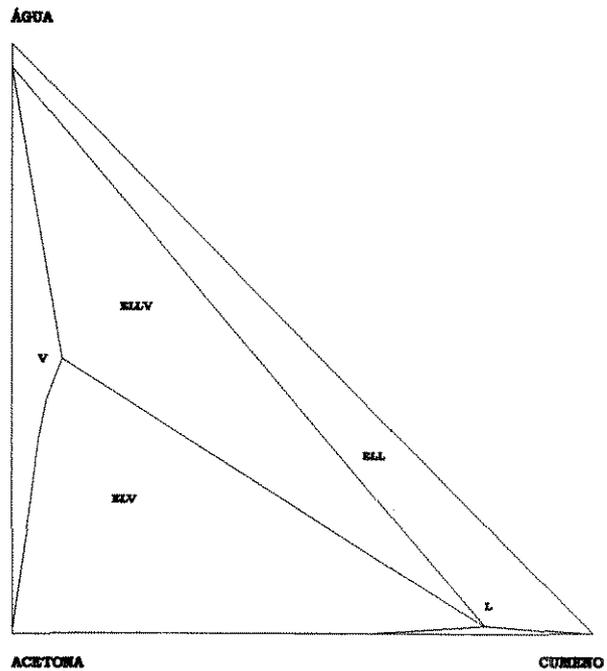


Figura V.11 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 80 °C e 760 mmHg a partir do conjunto de parâmetros de ELL/ELV/ELLV binário e ternário (conjunto 5)

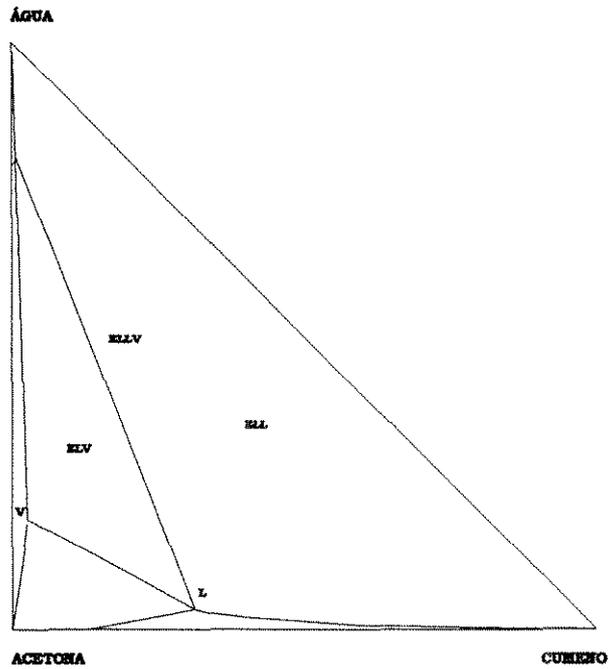


Figura V.12 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 60 °C e 760 mmHg a partir do conjunto de parâmetros de ELV binário (conjunto 6)

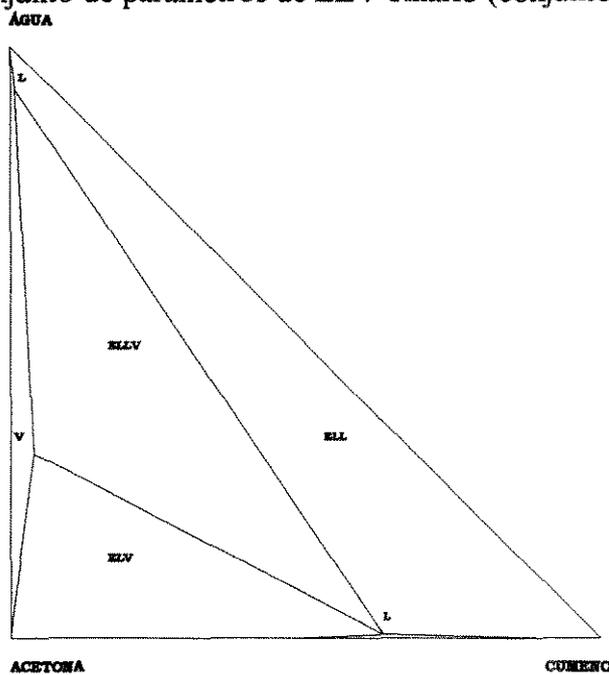


Figura V.13 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 80 °C e 760 mmHg a partir do conjunto de parâmetros de ELV binário (conjunto 6)

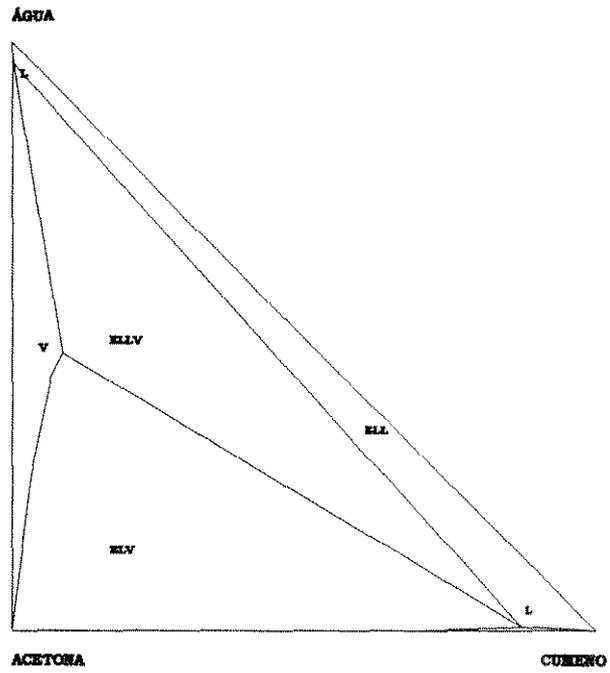


Figura V.14 - ELLV para o sistema acetona/água/cumeno a 80 °C e 760 mmHg a partir do conjunto de parâmetros de ELV binário (conjunto 6)

## CAPÍTULO VI - APLICAÇÃO DOS DADOS À SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DO CUMENO COMPARANDO COM UM CASO INDUSTRIAL

Neste Capítulo, são mostradas as vazões mássicas das correntes da coluna de destilação de recuperação do cumeno, resultantes da simulação empregando o simulador A+, utilizando os vários conjuntos de parâmetros listados na tabela V.9. Os resultados dessas simulações estão muito bem ilustrados nas figuras VI.1 a VI.5, onde se indicam também os valores observados na planta industrial.

Para o conjunto de parâmetros 4 não se conseguiu convergência para a simulação da coluna conservando-se os critérios acima.

Na coluna de destilação, estão foram considerados cinco componentes acetona, água, cumeno, alfametilestireno e fenol. Para simular essa coluna foram usados parâmetros binários acetona/água, acetona/cumeno, acetona/alfametilestireno, água/cumeno, água/alfametilestireno, água/fenol, cumeno/alfametilestireno, cumeno/fenol e alfametilestireno/fenol determinados neste trabalho. Os demais parâmetros binários são de propriedade da Rhône-Poulenc e foram determinados por J. C. Leroi, no "Centre de Recherche et Industrialisation Technique de Décines".

Nas simulações foram conservados os seguintes critérios para permitir comparações dos resultados entre os conjuntos de parâmetros:

- 1) vazão de alimentação
- 2) composição para a corrente de alimentação

- 3) temperatura e pressão de descarga da bomba para a corrente de alimentação
- 4) perfil de perda de carga na coluna
- 5) número de estágios teóricos
- 6) número do prato teórico para a alimentação e retiradas de topo, fundo e laterais
- 7) carga térmica fornecida ao refeedor
- 8) perfil de temperatura para inicialização dos cálculos de convergência
- 9) algoritmo de simulação "three-phase" (Aspen)

Vazões em kg/h

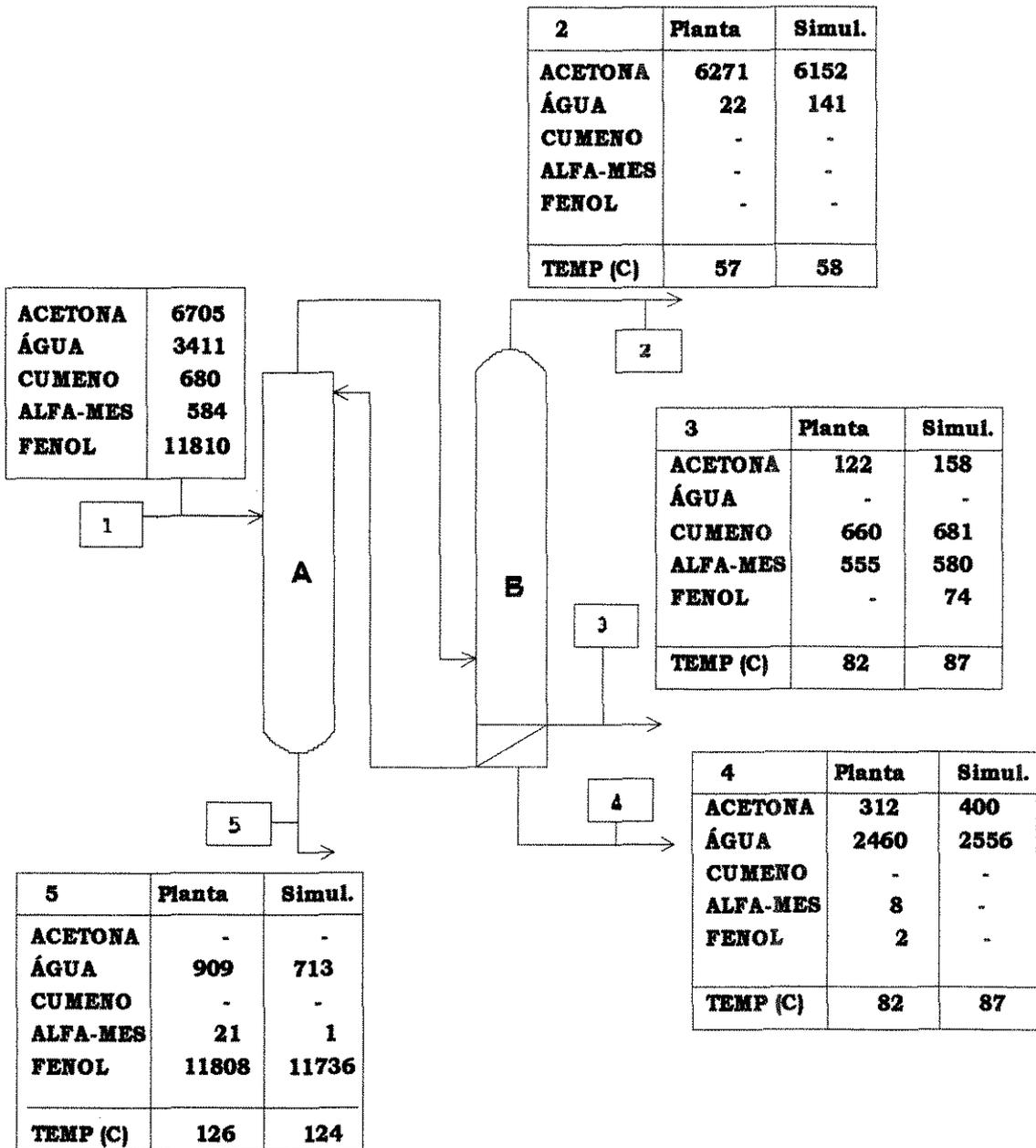


Figura VI.1 - Simulação da Coluna de Destilação com Conjunto de Parâmetros 1 (ELL ternário)

Vazões em kg/h

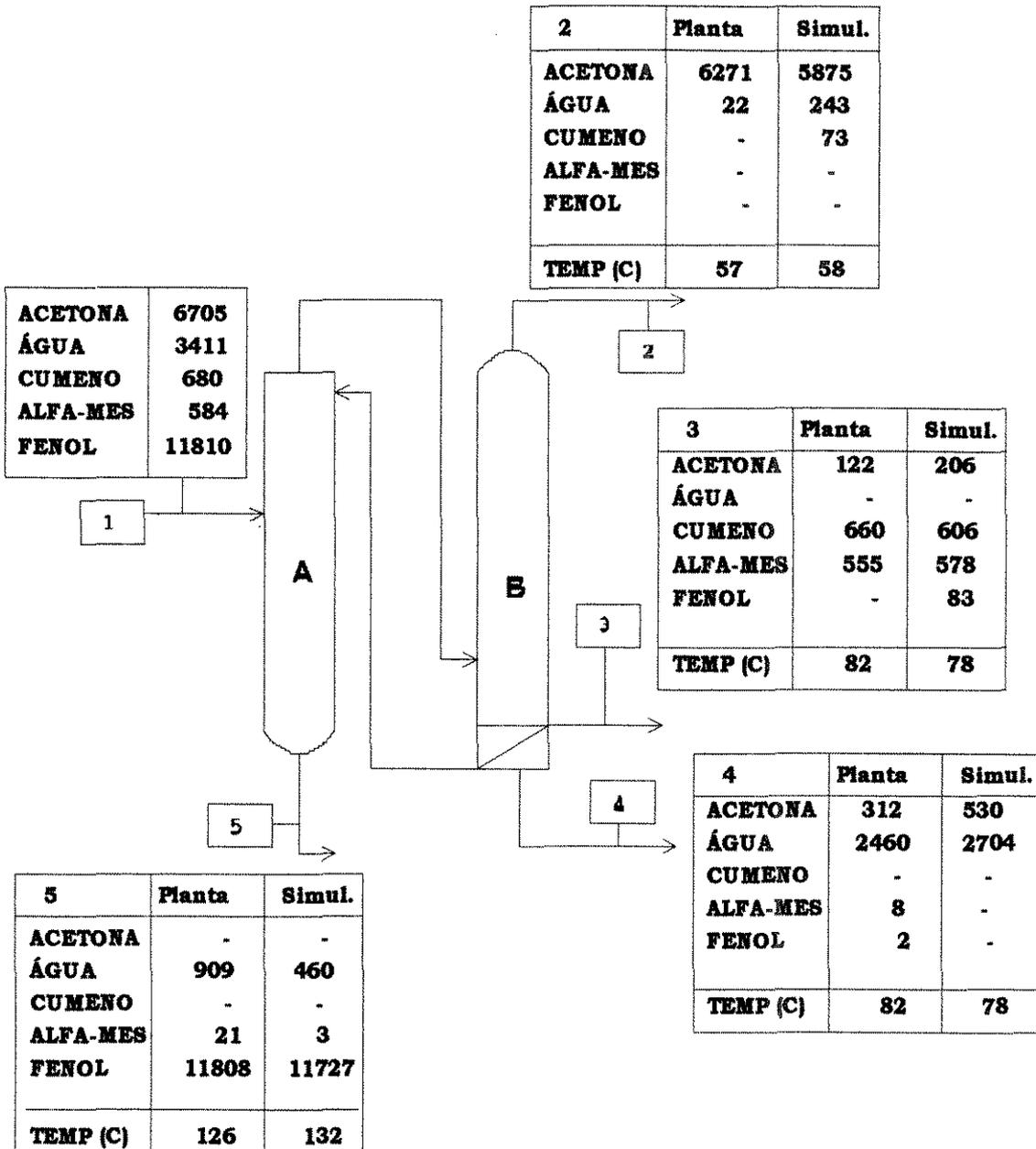


Figura VI.2 - Simulação da Coluna de Destilação com Conjunto de Parâmetros 2 (ELL binário e ternário)

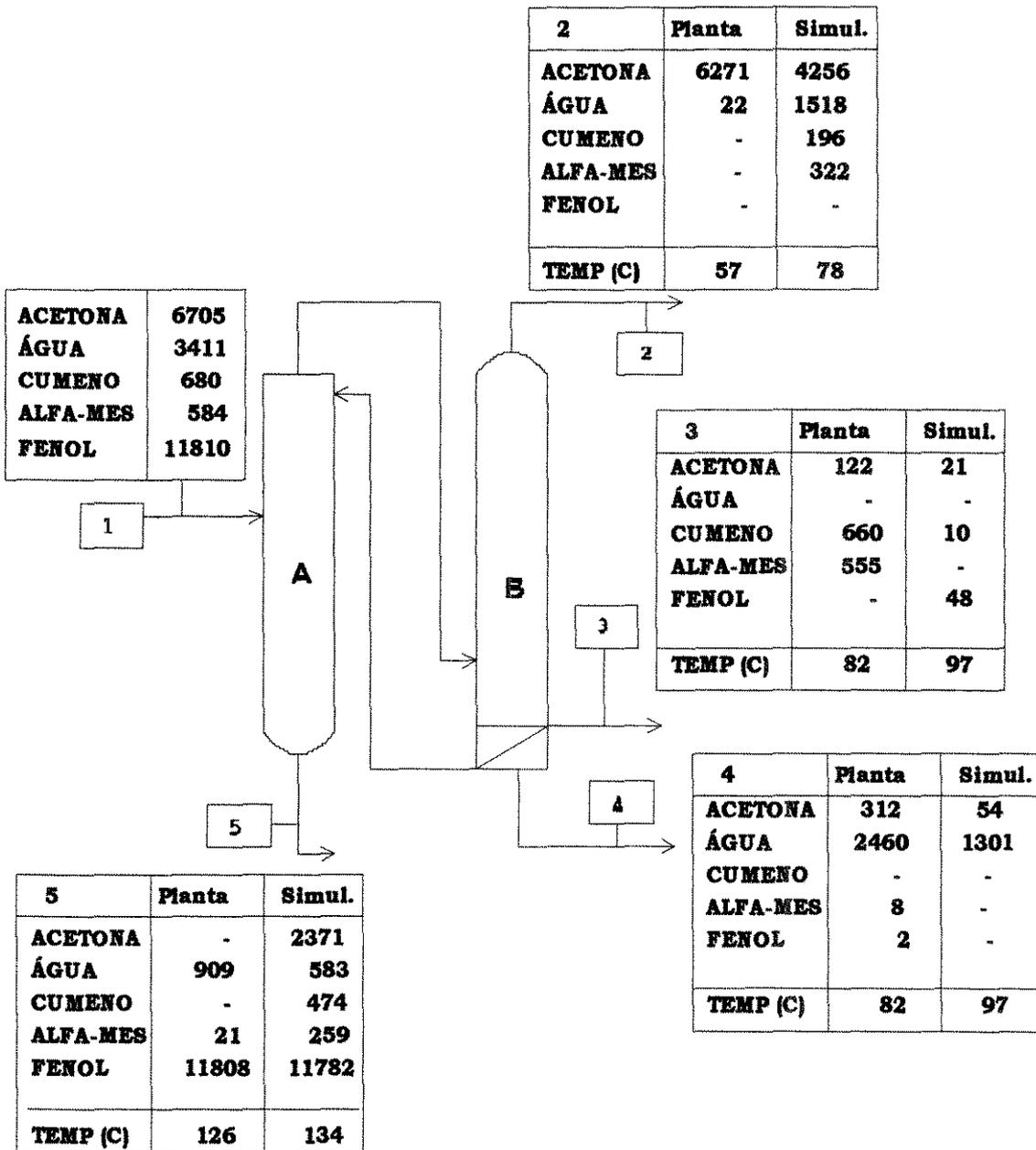


Figura VI.3 - Simulação da Coluna de Destilação com Conjunto de Parâmetros 3 (ELL e ELV binário e ternário)

Vazões em kg/h

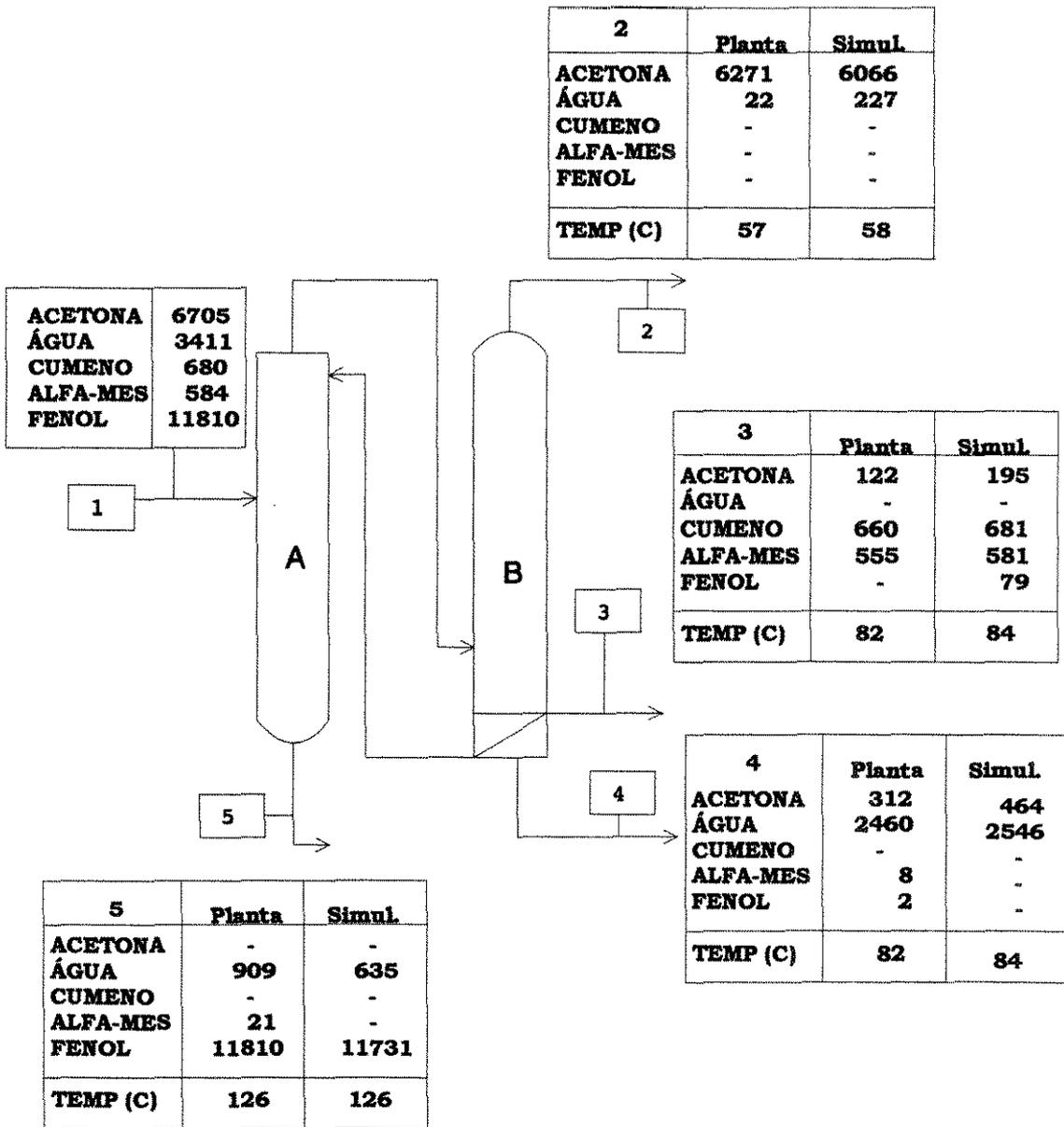


Figura VI.4 - Simulação da Coluna de Destilação com Conjunto de Parâmetros 5 (ELL / ELV / ELLV)

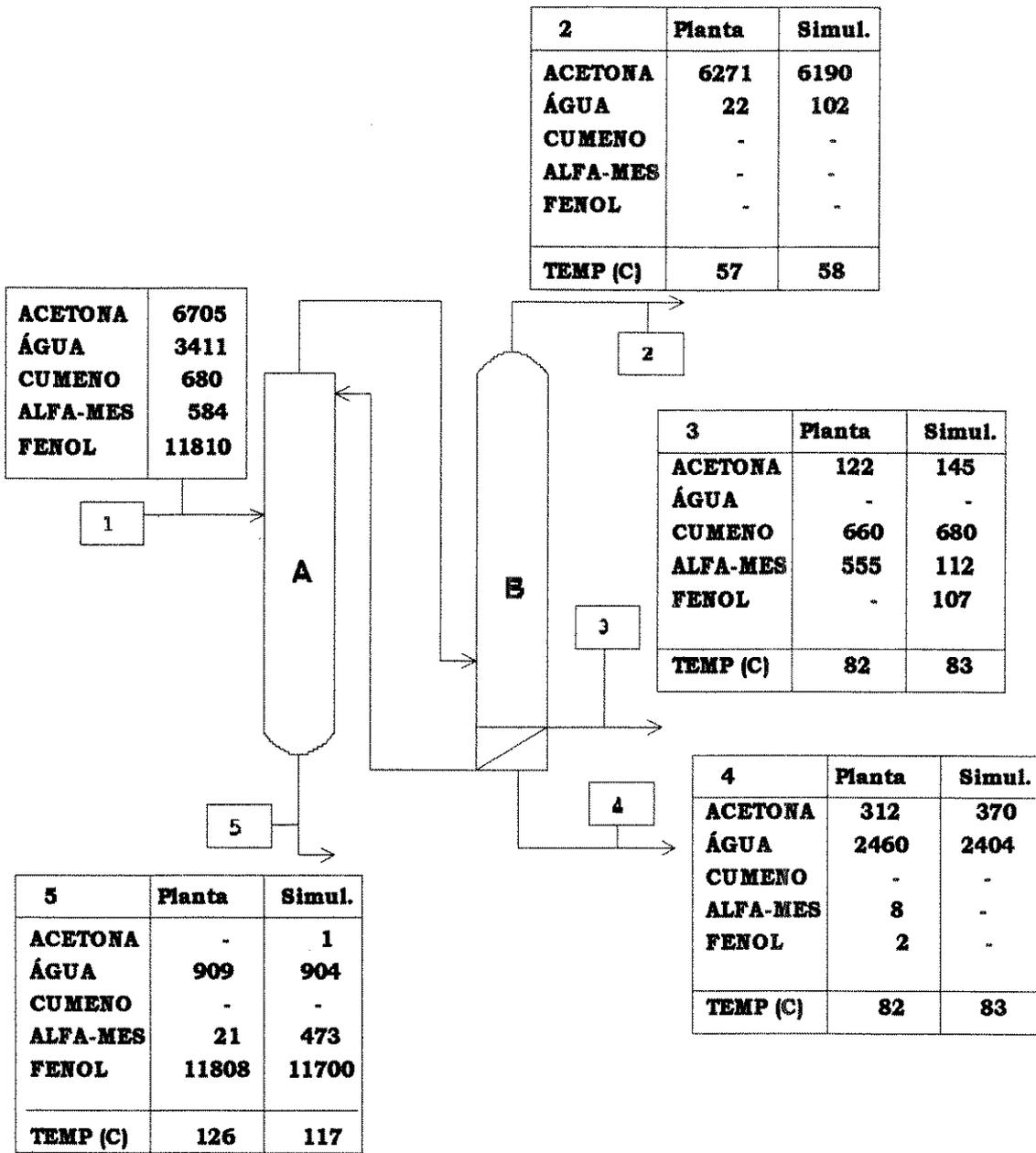


Figura VI.5 - Simulação da Coluna de Destilação com Conjunto de Parâmetros 6 (ELL e ELV binário )

Observa-se das figuras VI.1 a VI.5 que o conjunto de parâmetros que fornece dados mais próximos aos valores reais é o conjunto 1, cujos parâmetros foram obtidos a partir da regressão de dados de ELL ternário para as substâncias envolvidas na decantação.

Aparentemente, a inclusão de dados de ELLV (conjunto 5) no ajuste não traz benefícios significativos para a simulação como se pode notar comparando as figuras VI.4 e VI.1. Por outro lado, a inclusão de dados binários não fornece bons parâmetros para a simulação (conjunto 2).

Os piores resultados foram conseguidos com parâmetros obtidos exclusivamente a partir de dados de ELV, o que confirma as observações feitas no item III.2-Tratamento de dados de ELV, ELL e ELLV.

Rotineiramente, a simulação da coluna industrial tem sido realizada com parâmetros binários oriundos de dados binários de LL e LV, sem considerar informações ternárias. Os resultados são mostrados na figura VI.5. Comparando esses resultados com aqueles conseguidos com o conjunto 1 (figura VI.1), nota-se uma sensível melhoria, principalmente na corrente 3, onde há uma redução da quantidade de fenol que sai na fase orgânica da decantação e vazão de alfatetilstireno muito mais próxima da realidade. Também para a corrente 5 há grande redução do teor de alfatetiletireno que sai no fundo da coluna (mais próximo do valor de planta). Recomenda-se que os novos parâmetros sejam, portanto, incluídos nos procedimentos rotineiros de simulação de agora em diante.

No entanto, mesmo no melhor caso do conjunto 1, pode-se dizer que os resultados da simulação ainda deixam a desejar, principalmente no que concerne às vazões de água e de fenol nas várias correntes e das discrepâncias entre as temperaturas calculadas e aquelas observadas na planta, sinalizando a possibilidade de inadequação de alguns parâmetros. Na

realidade, este é o caso, mas não necessariamente dos parâmetros determinados neste trabalho.

A ocorrência de três fases na coluna não é devida exclusivamente à imiscibilidade água/cumeno, mas também à pouca solubilidade entre a água e o alfatilbenzeno e entre a água e o fenol. Os parâmetros água/alfatilbenzeno e água/fenol foram obtidos exclusivamente a partir de dados binários que, como vimos, podem prever inadequadamente o comportamento real da mistura multicomponente na coluna.

Acreditamos que melhorias significativas na simulação possam ser conseguidas se os parâmetros do sistema ternário líquido-líquido acetona/água/alfatilbenzeno e acetona/água/fenol forem determinados a partir de novos dados experimentais, na faixa de temperatura de interesse, à semelhança do que foi feito com o sistema do presente trabalho.

As diferenças observadas entre as temperaturas preditas e as da planta, evidentemente, são atribuídas à inadequação já apontada de alguns parâmetros.

## CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### VII.1 - CONCLUSÕES

O interesse pelo equilíbrio trifásico de sistemas subcríticos tem aumentado na última década, segundo a pesquisa bibliográfica realizada.

Foram determinados experimentalmente dados de ELL, ELV e ELLV do sistema acetona, água e cumeno na faixa de 50 a 70 °C visando a obtenção de parâmetros binários adequados para uso na simulação de uma coluna de destilação que separa a mistura de cinco componentes acetona, água, cumeno, alfametilestireno e fenol.

As instalações experimentais de ELL e ELV empregadas reproduziram dados de equilíbrio de fases do sistema ciclohexano/etanol/água a 60 °C existentes na literatura. As instalações, portanto, foram consideradas capazes para obtenção de dados confiáveis da mistura acetona/água/cumeno, a partir dos quais foram determinados os parâmetros binários para o modelo termodinâmico NRTL.

As medidas de dados de equilíbrio líquido-líquido obtidas neste trabalho apresentaram pequenos desvios absolutos médios tanto para o sistema ciclohexano/etanol/água (igual a 0,0028) quanto para o sistema de interesse acetona/água/cumeno (igual a 0,0045 e 0,0103 respectivamente para 50,23 e 59,59 °C).

Nos testes de simulação, os parâmetros oriundos de dados ternários líquido-líquido, exclusivamente, se mostraram os mais adequados na reprodução dos dados da planta.

Julga-se que a simulação possa vir a apresentar melhores resultados trabalhando-se com parâmetros que melhor expressem a miscibilidade parcial água/alfametilestireno e água/fenol. Os resultados deste trabalho sugerem que os novos parâmetros devam ser obtidos a partir dos dados ternários de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas acetona/água/alfametilestireno e acetona/água/fenol.

## VII.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Modificação da célula de equilíbrio LV para permitir a amostragem das duas fases líquidas, no caso de ocorrer separação de fases.
- Obtenção de dados de equilíbrio de fases dos sistemas ternários acetona/água/alfametilestireno e acetona/água/fenol.
- Desenvolvimento de procedimentos para ajuste simultâneo de dados de equilíbrio de fase de diferentes tipos em larga faixa de temperatura.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) ABBOTT, M. M., VAN NESS, H.C. A Procedure for Rapid Degassing of Liquids. *Am. Chem. Soc.*, v. 17, n. 1, p. 66-67, 1978.
- (2) ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for excess Gibbs energy of partly or completely miscible system. *AIChE J.*, v. 21, p. 216.
- (3) AVLONITIS, D., DANESH, A., TODD, A.C. Prediction of VL and VLL Equilibria of Mixtures Containing Petroleum Reservoir Fluids and Methanol with a Cubic EOS. *Fluid Phase Equilibria*, v. 94, p. 181-216, 1994.
- (4) BARKER, J. A. Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements. *Austr. J. Chem.*, v. 6, p. 207-210, 1953.
- (5) BENEDICT, R.P. Fundamentals of Temperature, Pressure and Flow Measurements. Wiley, New York, 1969
- (6) BENMEKKI, E., MANSOORI, G.A. Role of Mixing Rules and Three-Body Forces in the Phase Behavior of Mixtures: Simultaneous VLE and VLLE Calculations. *Fluid Phase Equilibria*, v. 41, n. 1-2, p. 43-57, 1988.
- (7) BONDARENKO, Y. L., SBYLIN, I. I., KHARISOV, M. A. Calculation of the Liquid-Liquid-Vapor Equilibrium by the NRTL equation. *VINITI*, v. 22, p. 6149-82, 1982.

- (8) BOUBLÍK, T., FRIED, V., HÁLA, E. The Vapour Pressure of Pure Substances. 2a. ed., Elsevier, 1984.
- (9) BRITT, H. I., LUECKE, R. H. The Estimation of Parameters in Nonlinear, Implicit Models. *Technometrics*, v. 15, n. 2, p. 233, 1973.
- (10) BUENO, S. M. Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas Ternárias Água /Etanol/ Solvente. Tese M. Sc., FEC/UNICAMP, 1990.
- (11) CAÑO, M. H. A. Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor. Tese M. Sc., FEQ/UNICAMP, 1991.
- (12) CARROLL, J. J., MATHER, A. E. Phase Equilibrium in the system water -hydrogen sulphide: experimental determination of the LLV locus. *Canadian J. Chemical Engineering*, v. 67, n. 3, p. 468-470, 1989.
- (13) CHA, T. M., PRAUSNITZ, J. M. T. Thermodynamic Method for Simultaneous Representation of Ternary Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 24, n. 3, p. 551-555, 1985.
- (14) CHU, J. C., GETTY, R. J., BRENNECKE, L. F., et al. *Distillation Equilibrium Data*. 1950.
- (15) CONNEMANN, M., GAUBE, J., KARRER, L., et al. Measurement and Representation of Ternary Vapour-Liquid-Liquid-Equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, v. 60, p. 99-118, 1990.
- (16) DEMING, W. E. Statistical Adjustment of Data. Wiley, New York, 1943.

- (17) ELGIN, J. C., WEINSTOCK, J. J. *Chem Eng. Data*, v. 4, p. 3-12, 1959.
- (18) FLECK, R. N. Ternary Fluid-Phase Equilibria at High Pressure with One Normally Gaseous Component. PhD Thesis, University of California, Berkeley, 1967.
- (19) FLECK, R. N., PRAUSNITZ, J. M. Apparatus for Determination of Liquid-Liquid-Gas Equilibria at Advanced Pressure. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 7, n. 1, p. 174-176, 1968.
- (20) FRANCIS, A. W. *J. Phys. Chem.*, v. 58, p. 1099-1114, 1954.
- (21) FREDENSLUND, A., GMEHLING, J., RASMUNSEN, P. Vapour-Liquid Equilibria Using UNIFAC - A Group Contribution Method. New York, Elsevier, 1977.
- (22) FUCHS, R., GIPSER, M., GAUBE, J. Calculation of Ternary Vapor-Liquid-Liquid Equilibria for Design of Three-Phase Distillation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, p. 325-334, 1983.
- (23) GASEM, K. A., MASSOUD, H. M. J., KIDNAY, A. J. Phase Behavior in The Nitrogen plus Ethylene System from 120 to 200 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 6, n. 3-4, p. 181-189, 1981.
- (24) GAUBE, J., CONNEMANN, M., KARRER, L. et al. Measurements and Representation of Ternary Vapor Liquid Liquid Equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, v. 60, n. 1-2, p. 99-118, 1990.

- (25) GLEW, D. N., ROBERTSON, R. E. The Spectrophotometric determination of the solubility of Cumene in Water by Kineitc. *Method. J. Phys. Chem.*, v. 60, p. 332-337, 1956.
- (26) GMEHLING, J., ONKEN, U. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA, Frankfurt, 1977.
- (27) GOMES, N. R. Energia Livre de Gibbs de Sistema Álcool-Éter. Tese M. Sc., COPPE/UFRJ, 1978.
- (28) HARRISON, M. E. *Chemical Engineering Progress*, v. 11, p. 80-85, 1990.
- (29) HAYDEN, J. G., O'CONNELL, J. P. A Generalized Method for Predicting Second Virial Coeficients. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 14, n. 3, p. 209-216, 1975.
- (30) ISHIKAWA, T., WATARI, R., HIRATA, M. Vapor Liquid Equilibriums of Binary Systems Containing Acetone at 760 mmHg. Acetone with Aromatic Hydrocarbons. *Mem. Fac. Technol.*, v. 21, p. 1883-1896, 1971.
- (31) JANGKAMOLKULCHAI, A., LUKS, K. D. Partial Miscibility Behavior of the Methane plus Ethane n-Docosane and the Methane plus Ethane plus n-Tetradecylbenzene Ternary Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 34, p. 92-99, 1989.
- (32) KARRER, L., GAUBE, J. *Fluid Phase Equilibria*, v. 42, p. 195-207.
- (33) KIVA, V. N., LEBEDEVA, A. A., KIRICHENKO, G. A. et al. Azeotropy in some Ternary Mixtures of Products of Cumene Hydroperoxide Decomposition. *Zh. Fiz. Khim.*, v. 45, n. 3, p. 734-735, 1971.

- (34) KOHN, J. W., KURATA, F. Heterogeneous Phase Behavior of the Methane - Hydrogen Sulfide System. *AIChE J.*, v. 4, n. 2, p. 211-217, 1958
- (35) KURATA, F., TRUST, D. B. Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Vapor Phase Behavior of the Carbon Monoxide-Propane and the Carbon Monoxide-Ethane Systems, 1971
- (36) LEROI, J. C. et coll. Rapport: Modélisation des Systèmes Binaires Intervenant dans le Cadre du Projet FEBRA. CRIT/Rhône-Poulenc, 1980.
- (37) LESTEVA, T. M., OGORODNIKOV, S. K., MOROZOVA, A. I. Phase Equilibria in the System 4,4-dimethyldioxane-1,3-water. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, v. 42, n. 12, p. 2714-2715, 1969.
- (38) LIEBERWIRTH, I., SCHUBERTH, H. *Z. Phys. Chem.*, v. 260, n. 4, p. 669, 1979.
- (39) LOGINOVA, M. A., BOBYLEV, B. N., ROZHKOVA, S. V. et al. Etude de l'Equilibre dans les Systèmes Binaires Constitués par le Peroxyde et l'Acétone, l'Alcool Méthylque, l'Alcool Isopropylique ou l'Isoproylbenzène, Montrant que ces Systèmes Sont Bien Définis par les Équations de Wilson. *Z. Prikl. Him.*, v. 53, n. 12, p. 2666-2669, 1980.
- (40) MARINA, J. M., TASSIOS, D. P. Effective Local Composition in Phase Equilibrium Correlations. *Ind. Eng. Process Des. Dev.*, v. 12, n. 1, p. 67-71, 1973.
- (41) MCAULIFFE, C. Solubility in Water of C1-C9 Hydrocarbons. *Nature*, v. 200, n. 4911, p. 1092-1093.

- (42) MIXON, F. O., GUMOWSKI, B., CARPENTER, B. H. Computation of Vapor-Liquid Equilibrium Data from Solution Vapor-Pressure Measurements. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 4, n. 4, p. 455-459, 1965.
- (43) MUTHU, O., MUNJAL, S., SMITH, B. D. et al. Total Pressure Vapor Liquid Equilibrium Data for Binary System of Acetone with Isopropylbenzene and Isopropenylbenzene. *J. Chem. Eng. Data*, v. 28, n. 2, p. 192-196, 1983
- (44) NEWSHAM, D. M. T., VAHDAT, N. Prediction of Vapor Liquid Liquid Equilibriums from Liquid-Liquid Equilibriums. Part I: Experimental Results for the Systems Methanol-Water-n-Butanol, Ethanol-Water-n-Butanol and n-Propanol-Water-n-Butanol. v. 13, n. 1, p. 27-31, 1977.
- (45) NIEDERBERGER, J. Equilíbrio Líquido Líquido Vapor: Determinação Experimental e Cálculo. Tese M. Sc. COPPE/UFRJ, 1991.
- (46) POP, A.; WEISS, G. e VANYOLOS, A. 1967 Phase Equilibriums in Ternary Liquid Systems: Water-Phenol-Cumene and Water-Acetone-Cumene - Stud. Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem. 12(2): 49-54
- (47) PRAUSNITZ, M. J. LICHTENTHALER, R. M., AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. 2a. ed., New Jersey, Prentice Hall, 1969.
- (48) PRAUSNITZ, J. M. & ANDERSON, T. F. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, v. 17, p. 561, 1978.

- (49) PRICE, L.C. Aqueous Solubility of Petroleum as Applied to its Origin and Primary Migration. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, v. 60, n. 2, p. 213-244, 1976.
- (50) RADOSZ, M. Variable-Volume Circulation Apparatus for Measuring High-Pressure Fluid Phase Equilibria, v. 88, n. 9, p. 859-862, 1984.
- (51) RAJAGOPAL, K., CHIAVONE, F.O., CRUZ, P. T. M. Medição Experimental do Equilíbrio Líquido-Vapor pelo Método Estático nas Baixas Pressões. *2 Simpósio Latino Americano de Propriedades de Fluidos e Equilíbrio de Fases em Projetos de Processos Químicos*, 1989.
- (52) RENON, H., PRAUSNITZ, J. M. Local Composition in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE*, v. 14, p. 135, 1968.
- (53) SANEMASA, I., ARAKI, M., DEGUCHI, T. et al. Solubility Measurements of Benzene and the Alkylbenzenes in Water by Making Use of Solute Vapor. *Bulletin Chem. Soc. Jpn.*, v. 55, n. 4, p. 1054-1062, 1982.
- (54) SAZONOV, V. P. Isothermal Equilibrium of Liquid-Liquid Vapor in the System Nitromethane-Isopropyl Alcohol-Water. *Journal of Applied Chemistry of the USSR*, v. 59, n. 7, p. 1348-1352, 1986.
- (55) SHAKUD, Z.N. Liquid-Liquid, Liquid-Vapor and Liquid-Liquid-Vapor Equilibria in the Water-n-Propyl acetate-sec. *Fiz. Khim.*, v. 2, p. 85-88, 1972.
- (56) SIMONETTY, J., YEE, D., TASSIOS, D. Prediction and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria. *Ind. Eng. Process Des. Dev.*, v. 21, p. 174-180, 1982.

- (57) SMITH, T. E., BONNER, R. F. Vapor-Liquid Equilibrium Still for Partially Miscible Liquids. *Ind. Eng. Chem.*, v. 41, p. 2867-2871, 1949.
- (58) SMITH, A., MIENZES, A. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 32, p. 1412, 1910.
- (59) SORENSEN, J. M., MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P. et al. Liquid Liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction. Part I: Retrieval. *Fluid Phase Equilibria*, v.2, p. 297-309, 1979.
- (60) SORENSEN, J. M., MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P. Liquid Liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction. Part II: Correlation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 3, p. 47-82, 1979.
- (61) STRAGEVICH, L. Tese M. Sc. FEQ/UNICAMP, 1992.
- (62) SUTTON, C., CALDER, J. A. Solubility of alkylbenzenes in distilled water and sea water at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, v. 20, n. 3, p. 320-322, 1975.
- (63) TIMOFEEV, V. S., KATALIN, S. A. Liquid Liquid Vapor Equilibrium in the Acrylonitrile-Water-Sodium Thiocyanate. *Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol.* SPSTL 473 Khp-D82, 1982.
- (64) TORUBAROV, A. I., MOZZHUKHIN, A. S., KOSHKINA, N. N. et al. Liquid-Liquid-Vapor phase equilibrium in the allyl chloride-water-acid hydrocyanic. *Fiz.-Khim. Osn. Rektifikatsii*, p.145-153, 1970.

- (65) TREYBAL, R.E. *Extraction Liquid*. 2<sup>a</sup> ed., New York, McGraw-Hill, 1963.
- (66) VILÍM, O., HÁLA, E., FRIED, V. et al. A New Flow equilibrium Still for the Determination of Liquid-Vapor Equilibria. *Coll. Czech. chem. Commun.*, v. 19, p. 1330, 1954.
- (67) VIKTOROV, A. I. Correlation and Prediction of Data on Liquid Liquid Vapor Equilibrium Ternary systems using a NRTL model. *SPSTL 916 Khp-D81*, p. 138-140, 1981.
- (68) WENDHAUSEN, V. M. Medidas de Pressão Total de Misturas Binárias de Baixa Volatilidade. Tese M. Sc., FEQ/UNICAMP, 1992.
- (69) WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI - A new Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, p. 127, 1964.
- (70) YOON, J., CHUN, M., HONG, W. et al. High-pressure Phase Equilibria for Carbon Dioxide-Methanol-Water System Experimental Data and Critical Evaluation of Mixing Rules. *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, n. 11, p. 2881-2887, 1993.
- (71) ZECK, S., KNAPP, H. Vapor-Liquid and Vapor Liquid Liquid Phase Equilibria for Binary and Ternary System of Nitrogen, Ethane and Methanol: Experiment and Data Reduction. *Fluid Phase Equilibria*, v. 25, n. 3, p. 303-322, 1986.
- (72) ZECK, S., KNAPP, H. Vapor-Liquid and Vapor Liquid Liquid Phase Equilibria for Binary and Ternary System of Nitrogen, Ethane and Methanol: Experiment and Data Evaluation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 26, n. 1, p. 35-58, 1986.

## APÊNDICE A

### CORREÇÃO DAS MEDIDAS DE PRESSÃO

Nas medidas experimentais de pressão usadas neste trabalho, empregamos um vacuômetro tipo Bennert modificado com escala de 0 a 800 mmHg. A leitura da diferença de altura no aparelho foi realizada por auxílio de catetômetro com haste de 1000 mm.

A correção necessária a ser aplicada sobre a leitura na escala do catetômetro devido à expansão térmica está descrita pela equação A.1 que segue:

$$\Delta h^{\circ} = \Delta h (1 + \alpha (t - t_s)) \quad (\text{A.1})$$

onde,

$\Delta h^{\circ}$  = deflexão real no manômetro (mmHg)

$\Delta h$  = deflexão lida no manômetro (mmHg)

$\alpha$  = coeficiente de expansão linear do material da escala ( $8,1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{F}^{-1}$  para o catetômetro usado)

$t$  = temperatura em  $^{\circ}\text{F}$

$t_s$  = temperatura de calibração da escala a  $32 \text{ }^{\circ}\text{F}$

Os fatores que influenciam a deflexão são aceleração da gravidade, temperatura local e efeito de capilaridade. A equação de correção da pressão está escrita na sua forma final segundo a equação A.2, cuja dedução pode ser encontrada em Benedict(5).

$$P = \left( \frac{\Delta h^{\circ} + 0,0302650496(1 + 1,818 \cdot 10^{-4} t_m)}{1 + 1,818 \cdot 10^{-4} t_m} \right) \cdot 0,997159604 \quad (\text{A.2})$$

onde,

$t_m$  = temperatura de leitura em °C

P = pressão corrigida em mmHg

## APÊNDICE B

### PARÂMETROS AJUSTADOS DO MODELO TERMODINÂMICO

Os parâmetros apresentados a seguir correspondem ao modelo termodinâmico assimétrico NRTL/Hayden O'Connell.

Exceto para os parâmetros da tabela B.3, fixou-se o valor para o parâmetro  $\alpha_{ij} = 0,2000$ .

As unidades dos parâmetros  $A_{12}$  são cal / mol.

Tabela B.1: ELL Sistema Etanol(1)/Água(2)/Ciclohexano(3) a 61,2 °C - Dados de Gaube

| I | J | $A_{IJ}$  | $A_{JI}$  |
|---|---|-----------|-----------|
| 1 | 2 | -5006,215 | 430,2287  |
| 1 | 3 | 519,2091  | 350,6010  |
| 2 | 3 | 2913,934  | -2950,572 |

Tabela B.2: ELL Sistema Etanol(1)/Água(2)/Ciclohexano(3) a 61,38 °C - Dados obtidos neste trabalho

| I | J | $A_{IJ}$  | $A_{JI}$ |
|---|---|-----------|----------|
| 1 | 2 | -118,7471 | 194,3025 |
| 1 | 3 | 641,7941  | 343,6236 |
| 2 | 3 | 2326,704  | 1472,659 |

Tabela B.3: ELV Sistema Etanol(1)/Água(2)/Ciclohexano(3) 60,2 °C - dados publicados por Gaube (1990).

| I | J | $A_{IJ}$  | $A_{JI}$  | $\alpha_{IJ}$ |
|---|---|-----------|-----------|---------------|
| 1 | 2 | 667,1494  | 269,1157  | 0,33263       |
| 1 | 3 | 722,3429  | 566,6120  | 0,32554       |
| 2 | 3 | -1418,586 | -1061,196 | -1,38964      |

Tabela B.4: ELL Sistema Água(1)/Acetona(2)/Cumeno(3) a 50,23 °C - dados obtidos neste trabalho.

| I | J | A <sub>IJ</sub> | A <sub>JJ</sub> |
|---|---|-----------------|-----------------|
| 1 | 2 | 894,7526        | 727,4842        |
| 1 | 3 | 2785,216        | 2865,585        |
| 2 | 3 | 814,7493        | 596,1630        |

Tabela B.5: ELL Sistema Água(1)/Acetona(2)/Cumeno(3) a 59,59 °C - dados obtidos neste trabalho.

| I | J | A <sub>IJ</sub> | A <sub>JJ</sub> |
|---|---|-----------------|-----------------|
| 1 | 2 | 495,1605        | 888,7491        |
| 1 | 3 | 2686,4198       | 3219,2742       |
| 2 | 3 | -603,15440      | 596,1630        |

Tabela B.6: ELL Sistema Água (1)/Acetona(2)/Cumeno(3) - tratamento simultâneo de dados ternários obtidos neste trabalho e dados binários Água/Cumeno publicados por Glew(24)(1956)

| I | J | A <sub>IJ</sub> | A <sub>JJ</sub> |
|---|---|-----------------|-----------------|
| 1 | 2 | 868,7537        | 879,5522        |
| 1 | 3 | 6486,728        | 3244,330        |
| 2 | 3 | 2149,091        | -504,8791       |

Tabela B.7: ELV Sistema Água(1)/Acetona(2)/Cumeno(3) - dados binários e dados ternários

| I | J | $A_{IJ}$ | $A_{JI}$  |
|---|---|----------|-----------|
| 1 | 2 | 1001,085 | 1056,268  |
| 1 | 3 | 2937,575 | -827,1542 |
| 2 | 3 | 553,8092 | 681,9282  |

Tabela B.8: ELV/ELL Sistema Água(1)/Acetona(2)/Cumeno(3) - dados binários e ternários

| I | J | $A_{IJ}$ | $A_{JI}$  |
|---|---|----------|-----------|
| 1 | 2 | 817,6786 | 1092,677  |
| 1 | 3 | 6622,479 | 3217,514  |
| 2 | 3 | 2479,398 | -490,2404 |

Tabela B9: ELL/ELV/ELLV Sistema Água(1)/Acetona(2)/Cumeno(3) - dados binários e ternários.

| I | J | $A_{IJ}$ | $A_{JI}$  |
|---|---|----------|-----------|
| 1 | 2 | 715,5577 | 812,3136  |
| 1 | 3 | 6597,187 | 3220,080  |
| 2 | 3 | 1050,352 | -452,8139 |

## APÊNDICE C

### ERRO EXPERIMENTAL DAS MEDIDAS DE LABORATÓRIO

Trata-se nesse apêndice somente os erros sistemáticos (ou determinados) envolvidos nas medidas de laboratório.

Associado a cada equipamento usado no laboratório, há um erro sistemático que é representada pela precisão.

- 1) Banho termostatizado:  $\pm 0,05$  °C
- 2) Ramo evacuado do manômetro:  $< 10^{-4}$  mmHg
- 3) Catetômetro:  $\pm 0,05$  mmHg
- 4) Composição da fase líquida analisada por cromatógrafo gasoso: erro máximo 1%
- 5) Balança analítica:  $\pm 0,0001$  g

Com relação a erros acidentais para uma quantidade  $q$ , função de várias quantidades medidas  $x, y, z, \dots$ , tal que  $q=f(x,y,z,\dots)$ , o erro em  $q$  se relaciona com os erros em cada uma das medidas, supostos finitos e pequenos, de modo que:

$$\Delta P = \frac{\partial P}{\partial(\Delta h)} \Delta(\Delta h) + \frac{\partial P}{\partial t_m} \Delta t_m \quad C.1$$

Os sinais e magnitudes de  $x, y, z, \dots$  são tomados de modo que  $\Delta q$  seja máximo. Como consequência o erro em  $q$  é superestimado, pois a ocorrência de todos os erros individuais ocorrendo simultaneamente é pouco provável.

## C.1 - ERRO DA MEDIDA DE COMPOSIÇÃO

Neste trabalho todas as concentrações foram expressas em concentração molar. As frações molares do componente  $i$  no sistema ternário são expressas por:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} \quad \text{C.2}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} \quad \text{C.3}$$

$$x_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3} \quad \text{C.4}$$

onde o número de moles de cada componente ( $n_i$ ) é dado por:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad \text{C.5}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} \quad \text{C.6}$$

$$n_3 = \frac{m_3}{M_3} \quad \text{C.7}$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 \quad \text{C.8}$$

e as massas dos componentes  $i$  carregadas na célula de equilíbrio são dadas pelas equações:

$$m_1 = m_{c1} - m_{c2} - m_{c3} - m_c \quad \text{C.9}$$

$$m_2 = m_{c2} - m_{c3} - m_c \quad \text{C.10}$$

$$m_3 = m_{c3} - m_c \quad \text{C.11}$$

onde,

$m_c$  = massa da célula vazia

$m_{ci}$  = massa da célula com o componente i

A partir da equação C.1, pode-se escrever que o erro no número de moles será:

$$\Delta n_1 = \frac{\Delta(m_{c1} - m_{c2} - m_{c3} - m_c)}{M_1} \quad \text{C.12}$$

$$\Delta n_2 = \frac{\Delta(m_{c2} - m_{c3} - m_c)}{M_2} \quad \text{C.13}$$

$$\Delta n_3 = \frac{\Delta(m_{c3} - m_c)}{M_3} \quad \text{C.14}$$

A fração molar do componente i é, portanto, dada pela equação:

$$\Delta x_i = \frac{\sum_{j \neq i} n_j \Delta n_i - n_i \sum_{j \neq i} \Delta n_j}{n^3} \quad \text{C.15}$$

Sabendo-se que o erro na massa m é igual ao erro na leitura da balança, então:

$$\Delta(m_{c1} - m_{c2} - m_{c3} - m_c) = 0,0004 \quad \text{C.16}$$

$$\Delta(m_{c2} - m_{c3} - m_c) = 0,0003 \quad \text{C.17}$$

$$\Delta(m_{c3} - m_c) = 0,0002 \quad \text{C.18}$$

Substituindo-se as equações C.5 a C.14 e C.16 a C.18 em C.15, e lembrando que os sinais e magnitudes são tomados de modo que o erro seja máximo, então pode-se calcular o erro na fração molar do componente i por meio das equações:

$$\Delta x_1 = \frac{0,0004(m_2 + m_3) - m_1(0,0003 + 0,0002)}{\left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \frac{m_3}{M_3}\right)^3 M_1 M_2 M_3} \quad \text{C.19}$$

$$\Delta x_2 = \frac{0,0003(m_1 + m_3) - m_2(0,0004 + 0,0002)}{\left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \frac{m_3}{M_3}\right)^3 M_1 M_2 M_3} \quad \text{C.20}$$

$$\Delta x_3 = \frac{0,0002(m_2 + m_1) - m_3(0,0003 + 0,0004)}{\left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \frac{m_3}{M_3}\right)^3 M_1 M_2 M_3} \quad \text{C.21}$$

Calculou-se o erro obtido em todas as pesagens. No caso do sistema etanol/água/ciclohexano o erro máximo obtido foi igual a  $3,8 \cdot 10^{-6} \%$ .

No caso do sistema acetona/água/cumeno o erro máximo obtido foi igual a  $1,0 \cdot 10^{-6} \%$ .

## C.2 - ERRO NA MEDIDA DA PRESSÃO

A partir da equação C.1, o erro máximo para a pressão é dado por:

$$\Delta P = \frac{\partial P}{\partial(\Delta h)} \Delta(\Delta h) + \frac{\partial P}{\partial t_m} \Delta t_m \quad \text{C.22}$$

Considerando-se que para a determinação de  $\Delta h$  são lidas duas alturas nos braços do manômetro através do catetômetro,  $L_1$  e  $L_2$ , então o erro em  $\Delta h$  é dado por:

$$\Delta(\Delta h) = \Delta(L_2 - L_1) \quad \text{C.23}$$

O erro em cada uma das leituras é de 0,05 mmHg, que corresponde a precisão do catetômetro. Logo,  $\Delta(\Delta h) = 0,10$  mmHg.

O erro na medida da temperatura ambiente é o erro de leitura do termômetro, ou seja,  $\Delta t_m = 0,05$ .

Combinando-se as equações A.1 e A.2, aplicada à equação C.1 e calculando-se as derivadas parciais, obtém-se a seguinte expressão para o cálculo do erro máximo na medida de pressão:

$$\frac{\partial P}{\partial t_m} = \frac{\alpha \cdot \Delta h \cdot c_3 \cdot c_4 - [\Delta h(1 + \alpha t_m) + c_1 \cdot c_4] c_3 \cdot c_2}{c_4^2} \quad \text{C.24}$$

$$\frac{\partial P}{\partial \Delta h} = \frac{\Delta h \cdot c_2}{c_4} \quad \text{C.25}$$

onde,

$$c_1 = 0,0302650496$$

$$c_2 = 0,0001818$$

$$c_3 = 0,99715904$$

$$c_4 = 1 + c_2 t_m$$

$$\alpha = 8,10 \cdot 10^{-04} \text{ } ^\circ\text{F}^{-1} = 1,458 \cdot 10^{-05} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Substituindo-se os respectivos valores na expressão anterior, verifica-se que o erro máximo ocorre para o máximo valor de  $\Delta h$  e o mínimo valor da temperatura ambiente,  $t_m$ . No caso do sistema etanol/água/ciclohexano, onde  $\Delta h$  máximo é igual a 665,79 mmHg e  $t_m$  mínima é igual a 24,80 °C, o erro na pressão resulta em:

$$\Delta P_1 = 0,12 \text{ mmHg}$$

Como os valores de pressão são lidos duas vezes, e o valor final estabelecido para uma leitura corresponde a sua média aritmética, então o erro máximo é o dobro desse valor. Logo, no caso do sistema etanol/água/ciclohexano, o erro máximo para a pressão é igual a:

$$\Delta P_1 = 0,24 \text{ mmHg}$$

No caso do sistema acetona/água/cumeno, onde  $\Delta h$  máximo é igual a 703,55 mmHg,  $t_m$  mínima é igual a 25,00 °C e também se faz duas leituras, então, o erro na pressão resulta em:

$$\Delta P_2 = 0,48 \text{ mmHg}$$

## APÊNDICE D

EQUILÍBRIO TRIFÁSICO A PARTIR DOS DIVERSOS CONJUNTOS DE  
PARÂMETROS

Nas tabelas D.1 a D.9 estão indicados os valores para as composições das fases vapor, líquido 1 e líquido 2 gerados a partir do conjunto de parâmetros 1 e 5 que correspondem respectivamente aos parâmetros obtidos por regressão dos dados de ELL ternário, dos dados de ELL/ELV/ELLV binário e ternário. Os dados de equilíbrio ELL/ELV binários e ternários (conjunto de parâmetros 6) não é apresentado visando a confidencialidade dos dados originais preservando a propriedade industrial.

Para cada conjunto de parâmetros os dados de equilíbrio de fases foram calculados para as isoterms 60, 70 e 80 °C.

Tabela D.1 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 1 a 60 °C e 760 mmHg

| CONJUNTO 1<br>60 °C e 760 mmHg |                   |                  |                   |                   |                  |                   |                   |                  |
|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| VAPOR                          |                   |                  | LÍQUIDO I         |                   |                  | LÍQUIDO II        |                   |                  |
| Y <sub>acet</sub>              | Y <sub>água</sub> | Y <sub>cum</sub> | X <sub>acet</sub> | X <sub>água</sub> | X <sub>cum</sub> | X <sub>acet</sub> | X <sub>água</sub> | X <sub>cum</sub> |
| -                              | -                 | -                | 0,0000            | 0,0010            | 0,9989           | 0,0000            | 0,9988            | 0,0012           |
| -                              | -                 | -                | 0,1137            | 0,0028            | 0,8834           | 0,0398            | 0,9585            | 0,0017           |
| -                              | -                 | -                | 0,2376            | 0,0072            | 0,7551           | 0,0752            | 0,9223            | 0,0025           |
| -                              | -                 | -                | 0,3630            | 0,0161            | 0,6208           | 0,1050            | 0,8917            | 0,0033           |
| -                              | -                 | -                | 0,4741            | 0,0310            | 0,4948           | 0,1294            | 0,8666            | 0,0038           |
| -                              | -                 | -                | 0,5603            | 0,0511            | 0,3885           | 0,1503            | 0,8453            | 0,0044           |
| -                              | -                 | -                | 0,6214            | 0,0746            | 0,3039           | 0,1693            | 0,8258            | 0,0049           |
| -                              | -                 | -                | 0,6623            | 0,0999            | 0,2377           | 0,1876            | 0,8072            | 0,0052           |
| 0,8005                         | 0,1787            | 0,0208           | 0,6818            | 0,1185            | 0,1995           | 0,2005            | 0,7941            | 0,0054           |
| 0,8035                         | 0,1758            | 0,0207           | 0,6844            | 0,1132            | 0,2022           | -                 | -                 | -                |
| 0,8501                         | 0,1305            | 0,0194           | 0,7190            | 0,0659            | 0,2151           | -                 | -                 | -                |
| 0,9000                         | 0,0870            | 0,0130           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |
| 0,9500                         | 0,0435            | 0,0065           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |
| 1,0000                         | 0,0000            | 0,0000           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |

Tabela D.2 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 1 a 60 °C e 760 mmHg

| CONJUNTO I<br>60 °C e 760 mmHg |       |      |           |        |        |            |        |        |
|--------------------------------|-------|------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| VAPOR                          |       |      | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
| Yacet                          | Yágua | Ycum | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| -                              | -     | -    | 0,6742    | 0,0000 | 0,3257 | -          | -      | -      |
| -                              | -     | -    | 0,6405    | 0,0500 | 0,3095 | -          | -      | -      |
| -                              | -     | -    | 0,6219    | 0,0748 | 0,3032 | 0,1695     | 0,8256 | 0,0049 |
| -                              | -     | -    | 0,6189    | 0,0733 | 0,3077 | 0,1684     | 0,8268 | 0,0048 |
| -                              | -     | -    | 0,6154    | 0,0717 | 0,3129 | 0,1671     | 0,8281 | 0,0048 |
| -                              | -     | -    | 0,6113    | 0,0698 | 0,3188 | 0,1657     | 0,8295 | 0,0048 |
| -                              | -     | -    | 0,6065    | 0,0677 | 0,3257 | 0,1640     | 0,8312 | 0,0048 |
| -                              | -     | -    | 0,6008    | 0,0653 | 0,3338 | 0,1622     | 0,8331 | 0,0047 |
| -                              | -     | -    | 0,5940    | 0,0625 | 0,3434 | 0,1600     | 0,8353 | 0,0047 |
| -                              | -     | -    | 0,5855    | 0,0594 | 0,3550 | 0,1574     | 0,8380 | 0,0046 |
| -                              | -     | -    | 0,5750    | 0,0558 | 0,3692 | 0,1543     | 0,8411 | 0,0046 |
| -                              | -     | -    | 0,5615    | 0,0515 | 0,3869 | 0,1506     | 0,8450 | 0,0044 |
| -                              | -     | -    | 0,5438    | 0,0464 | 0,4097 | 0,1459     | 0,8497 | 0,0044 |
| -                              | -     | -    | 0,5200    | 0,0404 | 0,4396 | 0,1400     | 0,8558 | 0,0042 |
| -                              | -     | -    | 0,4868    | 0,0334 | 0,4797 | 0,1323     | 0,8637 | 0,0040 |
| -                              | -     | -    | 0,4400    | 0,0254 | 0,5345 | 0,1219     | 0,8744 | 0,0037 |
| -                              | -     | -    | 0,3743    | 0,0173 | 0,6084 | 0,1075     | 0,8891 | 0,0034 |
| -                              | -     | -    | 0,2885    | 0,0101 | 0,7013 | 0,0879     | 0,9093 | 0,0028 |
| -                              | -     | -    | 0,1905    | 0,0051 | 0,8043 | 0,0625     | 0,9352 | 0,0023 |
| -                              | -     | -    | 0,0920    | 0,0024 | 0,9056 | 0,0323     | 0,9656 | 0,0021 |
|                                |       |      | 0,0000    | 1,0000 | 0,0000 | -          | -      | -      |

Tabela D.3 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 1 a 70 °C e 760 mmHg

| CONJUNTO 1<br>70 °C e 760 mmHg |        |        |           |        |        |            |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| VAPOR                          |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
| Yacet                          | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| -                              | -      | -      | 0,0000    | 0,0015 | 0,9985 | 0,0000     | 0,9995 | 0,0005 |
| -                              | -      | -      | 0,1368    | 0,0046 | 0,8585 | 0,0355     | 0,9636 | 0,0009 |
| -                              | -      | -      | 0,2696    | 0,0114 | 0,7189 | 0,0673     | 0,9312 | 0,0015 |
| 0,6553                         | 0,2970 | 0,0476 | 0,3543    | 0,0192 | 0,6265 | 0,0876     | 0,9105 | 0,0019 |
| 0,6567                         | 0,2970 | 0,0462 | 0,0878    | 0,9104 | 0,0018 | -          | -      | -      |
| 0,7000                         | 0,2609 | 0,0391 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,7500                         | 0,2174 | 0,0326 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,8000                         | 0,1739 | 0,0261 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,8500                         | 0,1304 | 0,0196 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,9000                         | 0,0870 | 0,0130 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,9500                         | 0,0435 | 0,0065 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 1,0000                         | 0,0000 | 0,0000 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |

Tabela D.4 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 1 a 70 °C e 760 mmHg

| CONJUNTO 1<br>80 °C e 760 mmHg |        |        |           |        |        |            |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| VAPOR                          |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
| Yacet                          | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| 0,9394                         | 0,0000 | 0,0606 | 0,4311    | 0,0000 | 0,5689 | -          | -      | -      |
| 0,8478                         | 0,0878 | 0,0644 | 0,3913    | 0,0046 | 0,6041 | -          | -      | -      |
| 0,7713                         | 0,1610 | 0,0677 | 0,3571    | 0,0075 | 0,6354 | -          | -      | -      |
| 0,7043                         | 0,2250 | 0,0707 | 0,3266    | 0,0092 | 0,6642 | -          | -      | -      |
| 0,6441                         | 0,2826 | 0,0733 | 0,2986    | 0,0101 | 0,6913 | -          | -      | -      |
| 0,5889                         | 0,3355 | 0,0755 | 0,2726    | 0,0105 | 0,7168 | -          | -      | -      |
| 0,5374                         | 0,3847 | 0,0779 | 0,2481    | 0,0108 | 0,7411 | -          | -      | -      |
| 0,4891                         | 0,4310 | 0,0799 | 0,2250    | 0,0106 | 0,7644 | -          | -      | -      |
| 0,4512                         | 0,4672 | 0,0814 | 0,2068    | 0,0103 | 0,7829 | 0,0413     | 0,9581 | 0,0006 |
| -                              | -      | -      | 0,1593    | 0,0075 | 0,8332 | 0,0313     | 0,9682 | 0,0005 |
| -                              | -      | -      | 0,0000    | 1,0000 | 0,0000 | -          | -      | -      |

Tabela D.5 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 1 a 80 °C e 760 mmHg

| CONJUNTO 1<br>80 °C e 760 mmHg |        |        |           |        |        |            |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| VAPOR                          |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
| Yacet                          | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| -                              | -      | -      | 0,0000    | 0,0023 | 0,9977 | 0,0000     | 0,9997 | 0,0003 |
| -                              | -      | -      | 0,1586    | 0,0075 | 0,8339 | 0,0311     | 0,9683 | 0,0006 |
| 0,4512                         | 0,4672 | 0,0816 | 0,2068    | 0,0103 | 0,7829 | 0,0413     | 0,9581 | 0,0006 |
| 0,4596                         | 0,4670 | 0,0734 | 0,0421    | 0,9573 | 0,0006 | -          | -      | -      |
| 0,5000                         | 0,4348 | 0,0652 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,5500                         | 0,3913 | 0,0587 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,6000                         | 0,3478 | 0,0522 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,6500                         | 0,3043 | 0,0457 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,7000                         | 0,2609 | 0,0391 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,7500                         | 0,2174 | 0,0326 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,8000                         | 0,1739 | 0,0261 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,8500                         | 0,1304 | 0,0196 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,9000                         | 0,0870 | 0,0130 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,9500                         | 0,0435 | 0,0065 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 1,0000                         | 0,0000 | 0,0000 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |

Tabela D.6 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 5 a 60 °C e 760 mmHg

| CONJUNTO 5<br>60 °C e 760 mmHg |        |        |           |        |        |            |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| VAPOR                          |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
| Yacet                          | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| -                              | -      | -      | 0,0000    | 0,0019 | 0,9980 | 0,0000     | 0,9999 | 0,0001 |
| -                              | -      | -      | 0,1456    | 0,0048 | 0,8495 | 0,0337     | 0,9662 | 0,0001 |
| -                              | -      | -      | 0,2749    | 0,0093 | 0,7158 | 0,0657     | 0,9342 | 0,0001 |
| -                              | -      | -      | 0,3902    | 0,0157 | 0,5941 | 0,0950     | 0,9049 | 0,0001 |
| -                              | -      | -      | 0,4914    | 0,0242 | 0,4842 | 0,1201     | 0,8797 | 0,0002 |
| 0,7909                         | 0,1851 | 0,0239 | 0,5477    | 0,0309 | 0,4213 | 0,1335     | 0,8662 | 0,0003 |
| 0,8015                         | 0,1748 | 0,0236 | 0,5587    | 0,0299 | 0,4114 | -          | -      | -      |
| 0,8500                         | 0,1304 | 0,0196 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,9000                         | 0,0870 | 0,0130 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,9500                         | 0,0435 | 0,0065 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 1,0000                         | 0,0000 | 0,0000 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |

Tabela D.7 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 5 a 60 °C e 760 mmHg

| CONJUNTO 5<br>60 °C e 760 mmHg |        |        |           |        |        |            |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| VAPOR                          |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
| Yacet                          | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| -                              | -      | -      | 0,6742    | 0,0000 | 0,3257 | -          | -      | -      |
| 0,8330                         | 0,1442 | 0,0227 | 0,5925    | 0,0265 | 0,3808 | -          | -      | -      |
| 0,7909                         | 0,1851 | 0,0239 | 0,5477    | 0,0309 | 0,4213 | 0,1335     | 0,8662 | 0,0003 |
| -                              | -      | -      | 0,5345    | 0,0292 | 0,4362 | 0,1304     | 0,8693 | 0,0003 |
| -                              | -      | -      | 0,5041    | 0,0256 | 0,4702 | 0,1232     | 0,8766 | 0,0002 |
| -                              | -      | -      | 0,4633    | 0,0215 | 0,5151 | 0,1132     | 0,8865 | 0,0003 |
| -                              | -      | -      | 0,4091    | 0,0170 | 0,5738 | 0,0997     | 0,9001 | 0,0002 |
| -                              | -      | -      | 0,3384    | 0,0125 | 0,6491 | 0,0818     | 0,9180 | 0,0002 |
| -                              | -      | -      | 0,2486    | 0,0082 | 0,7431 | 0,0591     | 0,9408 | 0,0001 |
| -                              | -      | -      | 0,1374    | 0,0046 | 0,8579 | 0,0317     | 0,9682 | 0,0001 |
| -                              | -      | -      | 0,0000    | 1,0000 | 0,0000 | -          | -      | -      |

Tabela D.8 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 5 a 70 °C e 760 mmHg

| CONJUNTO 5<br>70 °C e 760 mmHg |        |        |           |        |        |            |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| VAPOR                          |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
| Yacet                          | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| -                              | -      | -      | 0,0000    | 0,0023 | 0,9977 | 0,0000     | 0,9999 | 0,0001 |
| -                              | -      | -      | 0,1459    | 0,0057 | 0,8483 | 0,0336     | 0,9663 | 0,0001 |
| -                              | -      | -      | 0,2751    | 0,0113 | 0,7136 | 0,0656     | 0,9343 | 0,0001 |
| 0,6511                         | 0,3003 | 0,0485 | 0,3054    | 0,0131 | 0,6815 | 0,0734     | 0,9265 | 0,0001 |
| 0,6537                         | 0,3002 | 0,0459 | 0,0738    | 0,9261 | 0,0001 | -          | -      | -      |
| 0,7000                         | 0,2609 | 0,0391 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,7500                         | 0,2174 | 0,0326 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,8000                         | 0,1739 | 0,0261 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,8500                         | 0,1304 | 0,0196 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,9000                         | 0,0870 | 0,0130 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,9500                         | 0,0435 | 0,0065 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 1,0000                         | 0,0000 | 0,0000 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |

Tabela D.9 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 5 a 70 °C e 760 mmHg

| CONJUNTO 5<br>70 °C e 760 mmHg |                   |                  |                   |                   |                  |                   |                   |                  |
|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| VAPOR                          |                   |                  | LÍQUIDO I         |                   |                  | LÍQUIDO II        |                   |                  |
| Y <sub>acet</sub>              | Y <sub>água</sub> | Y <sub>cum</sub> | X <sub>acet</sub> | X <sub>água</sub> | X <sub>cum</sub> | X <sub>acet</sub> | X <sub>água</sub> | X <sub>cum</sub> |
| 0,9808                         | 0,0000            | 0,0392           | 0,4860            | 0,0061            | 0,5139           | -                 | -                 | -                |
| 0,8624                         | 0,0954            | 0,0422           | 0,4259            | 0,0062            | 0,5679           | -                 | -                 | -                |
| 0,7845                         | 0,1708            | 0,0447           | 0,3802            | 0,0097            | 0,6101           | -                 | -                 | -                |
| 0,7172                         | 0,2362            | 0,0496           | 0,3419            | 0,0118            | 0,6463           | -                 | -                 | -                |
| 0,6566                         | 0,2950            | 0,0484           | 0,3084            | 0,0131            | 0,6785           | -                 | -                 | -                |
| 0,6511                         | 0,3003            | 0,0486           | 0,3054            | 0,0132            | 0,6814           | 0,0734            | 0,9265            | 0,0001           |
| -                              | -                 | -                | 0,2494            | 0,0100            | 0,7406           | 0,0591            | 0,9408            | 0,0001           |
| -                              | -                 | -                | 0,1379            | 0,0056            | 0,8565           | 0,0317            | 0,9682            | 0,0001           |
| -                              | -                 | -                | 0,0000            | 1,0000            | 0,0000           | -                 | -                 | -                |

Tabela D.10 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 5 a 80 °C e 760 mmHg

| CONJUNTO 5<br>80 °C e 760 mmHg |                   |                  |                   |                   |                  |                   |                   |                  |
|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| VAPOR                          |                   |                  | LÍQUIDO I         |                   |                  | LÍQUIDO II        |                   |                  |
| Y <sub>acet</sub>              | Y <sub>água</sub> | Y <sub>cum</sub> | X <sub>acet</sub> | X <sub>água</sub> | X <sub>cum</sub> | X <sub>acet</sub> | X <sub>água</sub> | X <sub>cum</sub> |
| -                              | -                 | -                | 0,0000            | 0,0007            | 0,9973           | 0,0000            | 0,9999            | 0,0001           |
| -                              | -                 | -                | 0,1494            | 0,0071            | 0,8435           | 0,0329            | 0,9670            | 0,0001           |
| 0,4466                         | 0,4685            | 0,0849           | 0,1718            | 0,0080            | 0,8202           | 0,0381            | 0,9618            | 0,0001           |
| 0,4586                         | 0,4681            | 0,0733           | 0,0393            | 0,9606            | 0,0001           | -                 | -                 | -                |
| 0,5000                         | 0,4348            | 0,0652           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |
| 0,5500                         | 0,3913            | 0,0587           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |
| 0,6000                         | 0,3478            | 0,0522           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |
| 0,6500                         | 0,3043            | 0,0457           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |
| 0,7000                         | 0,2609            | 0,0391           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |
| 0,7500                         | 0,2174            | 0,0326           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |
| 0,8000                         | 0,1739            | 0,0261           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |
| 0,8500                         | 0,1304            | 0,0196           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |
| 0,9000                         | 0,0870            | 0,0130           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |
| 0,9500                         | 0,0435            | 0,0065           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |
| 1,0000                         | 0,0000            | 0,0000           | -                 | -                 | -                | -                 | -                 | -                |

Tabela D.11 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 5 a 80 °C e  
760 mmHg

| CONJUNTO 5<br>80 °C e 760 mmHg |        |        |           |        |        |            |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| VAPOR                          |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
| Yacet                          | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| 0,9330                         | 0,0000 | 0,0067 | 0,3762    | 0,0000 | 0,6238 | -          | -      | -      |
| 0,8474                         | 0,0824 | 0,0702 | 0,3394    | 0,0030 | 0,6576 | -          | -      | -      |
| 0,7738                         | 0,1532 | 0,0703 | 0,3080    | 0,0048 | 0,6872 | -          | -      | -      |
| 0,7082                         | 0,2164 | 0,0754 | 0,2802    | 0,0061 | 0,7137 | -          | -      | -      |
| 0,6483                         | 0,2740 | 0,0777 | 0,2550    | 0,0069 | 0,7381 | -          | -      | -      |
| 0,5930                         | 0,3274 | 0,0796 | 0,2319    | 0,0075 | 0,7606 | -          | -      | -      |
| 0,5411                         | 0,3774 | 0,0815 | 0,2104    | 0,0078 | 0,7818 | -          | -      | -      |
| 0,4922                         | 0,4245 | 0,0833 | 0,1903    | 0,0080 | 0,8017 | -          | -      | -      |
| 0,4466                         | 0,4685 | 0,0849 | 0,1718    | 0,0080 | 0,8202 | 0,0381     | 0,9618 | 0,0001 |
| -                              | -      | -      | 0,1436    | 0,0069 | 0,8495 | 0,0161     | 0,9838 | 0,0001 |
| -                              | -      | -      | 0,0000    | 1,0000 | 0,0000 | -          | -      | -      |

Tabela D.12 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 6 a 60 °C e  
760 mmHg

| CONJUNTO 6<br>60 °C e 760 mmHg |        |        |           |        |        |            |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| VAPOR                          |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
| Yacet                          | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| -                              | -      | -      | 0,0000    | 0,0006 | 0,9994 | 0,0000     | 0,9999 | 0,0001 |
| -                              | -      | -      | 0,1454    | 0,0020 | 0,8526 | 0,0338     | 0,9660 | 0,0002 |
| -                              | -      | -      | 0,2767    | 0,0047 | 0,7186 | 0,0656     | 0,9342 | 0,0002 |
| -                              | -      | -      | 0,3910    | 0,0085 | 0,6005 | 0,0956     | 0,9040 | 0,0004 |
| -                              | -      | -      | 0,4868    | 0,0140 | 0,4992 | 0,1246     | 0,8748 | 0,0006 |
| -                              | -      | -      | 0,5650    | 0,0210 | 0,4140 | 0,1533     | 0,8459 | 0,0008 |
| -                              | -      | -      | 0,6277    | 0,0296 | 0,3427 | 0,1824     | 0,8165 | 0,0011 |
| 0,7980                         | 0,1814 | 0,0206 | 0,6546    | 0,0346 | 0,3108 | 0,1977     | 0,8010 | 0,0013 |
| 0,8028                         | 0,1768 | 0,0204 | 0,6591    | 0,0339 | 0,3070 | -          | -      | -      |
| 0,8507                         | 0,1309 | 0,0184 | 0,7037    | 0,0259 | 0,2704 | -          | -      | -      |
| 0,9000                         | 0,0870 | 0,0130 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,9500                         | 0,0434 | 0,0066 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 1,0000                         | 0,0000 | 0,0000 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |

Tabela D.13 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 6 a 60 °C e  
760 mmHg

| CONJUNTO 6<br>60 °C e 760 mmHg |       |      |           |        |        |            |        |        |
|--------------------------------|-------|------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| VAPOR                          |       |      | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
| Yacet                          | Yágua | Ycum | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| -                              | -     | -    | 0,6742    | 0,0000 | 0,3258 | -          | -      | -      |
| -                              | -     | -    | 0,6501    | 0,0338 | 0,3161 | 0,1950     | 0,8037 | 0,0012 |
| -                              | -     | -    | 0,6461    | 0,0330 | 0,3209 | 0,1927     | 0,8061 | 0,0012 |
| -                              | -     | -    | 0,6416    | 0,0321 | 0,3263 | 0,1901     | 0,8087 | 0,0011 |
| -                              | -     | -    | 0,6366    | 0,0311 | 0,3323 | 0,1872     | 0,8116 | 0,0011 |
| -                              | -     | -    | 0,6308    | 0,0302 | 0,3390 | 0,1841     | 0,8148 | 0,0010 |
| -                              | -     | -    | 0,6242    | 0,0291 | 0,3467 | 0,1806     | 0,8183 | 0,0010 |
| -                              | -     | -    | 0,6166    | 0,0279 | 0,3555 | 0,1767     | 0,8222 | 0,0010 |
| -                              | -     | -    | 0,6077    | 0,0266 | 0,3657 | 0,1723     | 0,8267 | 0,0009 |
| -                              | -     | -    | 0,5973    | 0,0250 | 0,3777 | 0,1674     | 0,8317 | 0,0009 |
| -                              | -     | -    | 0,5848    | 0,0234 | 0,3918 | 0,1617     | 0,8374 | 0,0008 |
| -                              | -     | -    | 0,5696    | 0,0216 | 0,4088 | 0,1552     | 0,8439 | 0,0008 |
| -                              | -     | -    | 0,5510    | 0,0196 | 0,4294 | 0,1477     | 0,8515 | 0,0007 |
| -                              | -     | -    | 0,5277    | 0,0174 | 0,4549 | 0,1389     | 0,8504 | 0,0006 |
| -                              | -     | -    | 0,4981    | 0,0148 | 0,4871 | 0,1284     | 0,8710 | 0,0005 |
| -                              | -     | -    | 0,4594    | 0,0122 | 0,5284 | 0,1158     | 0,8837 | 0,0004 |
| -                              | -     | -    | 0,4084    | 0,0093 | 0,5823 | 0,1005     | 0,8990 | 0,0004 |
| -                              | -     | -    | 0,3403    | 0,0066 | 0,6531 | 0,0819     | 0,9178 | 0,0003 |
| -                              | -     | -    | 0,2506    | 0,0040 | 0,7454 | 0,0591     | 0,9407 | 0,0002 |
| -                              | -     | -    | 0,1366    | 0,0019 | 0,8615 | 0,0317     | 0,9681 | 0,0001 |
| -                              | -     | -    | 0,0000    | 1,0000 | 0,0000 | -          | -      | -      |

Tabela D.14 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 6 a 70 °C e  
760 mmHg

| CONJUNTO 6<br>70 °C e 760 mmHg |        |        |           |        |        |            |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| VAPOR                          |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
| Yacet                          | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| -                              | -      | -      | 0,0000    | 0,0008 | 0,9992 | 0,0000     | 0,9999 | 0,0001 |
| -                              | -      | -      | 0,1472    | 0,0025 | 0,8503 | 0,0334     | 0,9664 | 0,0002 |
| -                              | -      | -      | 0,2792    | 0,0053 | 0,7155 | 0,0650     | 0,9348 | 0,0002 |
| 0,6461                         | 0,3030 | 0,0508 | 0,2911    | 0,0058 | 0,7031 | 0,0679     | 0,9318 | 0,0003 |
| 0,6513                         | 0,3029 | 0,0457 | 0,0687    | 0,9310 | 0,0003 | -          | -      | -      |
| 0,7000                         | 0,2609 | 0,0391 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,7500                         | 0,2174 | 0,0326 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,8000                         | 0,1739 | 0,0261 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,8500                         | 0,1304 | 0,0196 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,9000                         | 0,0870 | 0,0131 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,9500                         | 0,0435 | 0,0065 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 1,0000                         | 0,0000 | 0,0000 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |

Tabela D.15 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 6 a 70 °C e  
760 mmHg

| CONJUNTO 6<br>70 °C e 760 mmHg |        |        |           |        |        |            |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| VAPOR                          |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
| Yacet                          | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| 0,9599                         | 0,0000 | 0,0401 | 0,5109    | 0,0001 | 0,4890 | -          | -      | -      |
| 0,8570                         | 0,0991 | 0,0439 | 0,4345    | 0,0034 | 0,5621 | -          | -      | -      |
| 0,7804                         | 0,1729 | 0,0467 | 0,3799    | 0,0048 | 0,6153 | -          | -      | -      |
| 0,7149                         | 0,2363 | 0,0488 | 0,3354    | 0,0054 | 0,6592 | -          | -      | -      |
| 0,6559                         | 0,2935 | 0,0506 | 0,2972    | 0,0058 | 0,6970 | -          | -      | -      |
| 0,6461                         | 0,3030 | 0,0509 | 0,2912    | 0,0057 | 0,7031 | 0,0679     | 0,9318 | 0,0003 |
| -                              | -      | -      | 0,2545    | 0,0047 | 0,7408 | 0,0589     | 0,9409 | 0,0002 |
| -                              | -      | -      | 0,1396    | 0,0023 | 0,8581 | 0,0317     | 0,9682 | 0,0001 |
| -                              | -      | -      | 0,0000    | 1,0000 | 0,0000 | -          | -      | -      |

Tabela D.16 - Diagrama Trifásico a partir do conjunto de parâmetros 6 a 80 °C e  
760 mmHg

| CONJUNTO 6<br>80 °C e 760 mmHg |        |        |           |        |        |            |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|------------|--------|--------|
| VAPOR                          |        |        | LÍQUIDO I |        |        | LÍQUIDO II |        |        |
| Yacet                          | Yágua  | Ycum   | Xacet     | Xágua  | Xcum   | Xacet      | Xágua  | Xcum   |
| -                              | -      | -      | 0,0000    | 0,0010 | 0,9990 | 0,0000     | 0,9999 | 0,0001 |
| 0,4360                         | 0,4737 | 0,0903 | 0,1228    | 0,0024 | 0,8746 | 0,0272     | 0,9726 | 0,0002 |
| 0,4398                         | 0,4736 | 0,0866 | 0,0275    | 0,9724 | 0,0001 | -          | -      | -      |
| 0,4542                         | 0,4733 | 0,0724 | 0,0286    | 0,9713 | 0,0001 | -          | -      | -      |
| 0,5000                         | 0,4348 | 0,0652 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,5500                         | 0,3913 | 0,0587 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,6000                         | 0,3478 | 0,0522 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,6500                         | 0,3043 | 0,0457 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,7000                         | 0,2609 | 0,0391 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,7500                         | 0,2174 | 0,0326 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,8000                         | 0,1739 | 0,0261 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,8500                         | 0,1304 | 0,0196 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,9000                         | 0,0870 | 0,0130 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 0,9500                         | 0,0435 | 0,0065 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |
| 1,0000                         | 0,0000 | 0,0000 | -         | -      | -      | -          | -      | -      |

## APÊNDICE E

### PARÂMETROS DOS COMPONENTES PUROS E PARÂMETROS BINÁRIOS EMPREGADOS NOS AJUSTES E SIMULAÇÕES

#### PHYSICAL PROPERTIES SECTION

##### COMPONENTS

-----

| ID      | TYPE | FORMULA | NAME OR ALIAS | REPORT NAME |
|---------|------|---------|---------------|-------------|
| ACETON  | C    | C3H6O-1 | C3H6O-1       | ACETON      |
| AGUA    | C    | H2O     | H2O           | AGUA        |
| CUMENO  | C    | C9H12-2 | C9H12-2       | CUMENO      |
| ALFAMES | C    | C9H10   | C9H10         | ALFAMES     |
| FENOL   | C    | C6H6O   | C6H6O         | FENOL       |

##### PARAMETER VALUES

-----

#### CONVENTIONAL COMPONENT - UNARY PARAMETER TABLE

| PARAMETER | COMPONENTS | ACETON      | AGUA        | CUMENO      | ALFAMES     | FENOL       |
|-----------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| ZC        | 1          | 2.32000-01  | 2.29000-01  | 2.60000-01  | 2.50000-01  | 2.40000-01  |
| TC        | 1          | 5.08100+02  | 6.47300+02  | 6.31000+02  | 6.54000+02  | 6.94200+02  |
| PC        | 1          | 4.70148+06  | 2.20483+07  | 3.21200+06  | 3.40452+06  | 6.13016+06  |
| MW        | 1          | 5.80800+01  | 1.80150+01  | 1.20195+02  | 1.18179+02  | 9.41130+01  |
| PLXANT    | 1 1        | 1.22396+01  | 1.28430+01  | 1.08215+01  | 1.34818+02  | 8.42891+01  |
|           | 2          | -1.34015+03 | -1.66087+03 | -1.07521+03 | -1.01426+04 | -8.93720+03 |
|           | 3          | -2.91633+01 | -4.56432+01 | -1.04530+02 | 0.0         | 0.0         |
|           | 4          | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 1.22478-02  | 3.54463-03  |
|           | 5          | 0.0         | 0.0         | 0.0         | -1.73508+01 | -8.94672 00 |
|           | 6          | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 2.66200-18  | 2.58454-18  |
|           | 7          | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 6.00000 00  | 6.00000 00  |
|           | 8          | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 3.70829+02  | 3.87154+02  |
|           | 9          | 1.00000+03  | 1.00000+03  | 1.00000+03  | 6.54000+02  | 6.94200+02  |
| TB        | 1          | 3.29400+02  | 3.73200+02  | 4.25600+02  | 4.38500+02  | 4.55000+02  |
| CPIG      | 1 1        | 6.30113+03  | 3.37381+04  | -3.93643+04 | -2.43295+04 | -3.58432+04 |
|           | 2          | 2.60586+02  | -7.01756 00 | 7.84188+02  | 6.93334+02  | 5.98294+02  |
|           | 3          | -1.25269-01 | 2.72961-02  | -5.08696-01 | -4.53012-01 | -4.82738-01 |
|           | 4          | 2.03772-05  | -1.66465-05 | 1.29121-04  | 1.18068-04  | 1.52693-04  |
|           | 5          | 0.0         | 4.29761-09  | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|           | 6          | 0.0         | -4.16961-13 | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|           | 7          | 3.00000+02  | 2.00000+02  | 3.00000+02  | 3.00000+02  | 3.00000+02  |
|           | 8          | 2.04920+03  | 3.00000+03  | 1.31320+03  | 1.27890+03  | 1.05390+03  |
|           | 9          | 3.32560+04  | 3.32560+04  | 3.32560+04  | 3.32560+04  | 3.32560+04  |
|           | 10         | 7.79380 00  | 1.89780-20  | 2.31590+01  | 2.17140+01  | 1.36760+01  |
|           | 11         | 1.50000 00  | 9.28460 00  | 1.50000 00  | 1.50000 00  | 1.50000 00  |
| DHVLWT    | 1 1        | 2.91401+07  | 4.06831+07  | 3.75556+07  | 3.83092+07  | 4.56361+07  |
|           | 2          | 3.29400+02  | 3.73200+02  | 4.25600+02  | 4.38500+02  | 4.55000+02  |
|           | 3          | 3.63740-01  | 3.10646-01  | 3.83119-01  | 3.80162-01  | 3.69019-01  |
|           | 4          | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|           | 5          | 1.78200+02  | 2.73200+02  | 1.77100+02  | 2.61600+02  | 3.14000+02  |
| OMEGA     | 1          | 3.09000-01  | 3.44000-01  | 3.35000-01  | 3.22331-01  | 4.40000-01  |
| DHFORM    | 1          | -2.17714+08 | -2.41997+08 | 3.93559+06  | 0.0         | -9.64220+07 |
| DGFORM    | 1          | -1.53153+08 | -2.28767+08 | 1.37076+08  | 0.0         | -3.29082+07 |
| VLSTD     | 1 1        | 7.39962-02  | 1.80500-02  | 1.39057-01  | 1.29615-01  | 8.97171-02  |
|           | 2          | MISSING     | MISSING     | MISSING     | MISSING     | MISSING     |
|           | 3          | MISSING     | MISSING     | MISSING     | MISSING     | MISSING     |
| SG        | 1          | 7.86000-01  | 1.00000 00  | 8.66300-01  | 9.13800-01  | 1.04900 00  |
| API       | 1          | 4.85000+01  | 1.00000+01  | 3.18000+01  | 2.33000+01  | 3.40000 00  |
| WATSOL    | 1 1        | MISSING     | MISSING     | 2.96000 00  | MISSING     | MISSING     |

PHYSICAL PROPERTIES SECTION

PARAMETER VALUES (CONTINUED)

|        |     |             |             |             |             |             |
|--------|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|        | 2   | MISSING     | MISSING     | -2.68530+03 | MISSING     | MISSING     |
|        | 3   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 4   | 0.0         | 0.0         | 2.73000+02  | 0.0         | 0.0         |
|        | 5   | 1.00000+03  | 1.00000+03  | 3.23000+02  | 1.00000+03  | 1.00000+03  |
| CHARGE | 1   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
| ATOMNO | 1 1 | 6.00000 00  | 1.00000 00  | 6.00000 00  | 6.00000 00  | 6.00000 00  |
|        | 2   | 1.00000 00  | 8.00000 00  | 1.00000 00  | 1.00000 00  | 1.00000 00  |
|        | 3   | 8.00000 00  | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 8.00000 00  |
|        | 4   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 5   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
| NOATOM | 1 1 | 3.00000 00  | 2.00000 00  | 9.00000 00  | 9.00000 00  | 6.00000 00  |
|        | 2   | 6.00000 00  | 1.00000 00  | 1.20000+01  | 1.00000+01  | 6.00000 00  |
|        | 3   | 1.00000 00  | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 1.00000 00  |
|        | 4   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 5   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
| VC     | 1   | 2.08455-01  | 5.58953-02  | 4.24656-01  | 3.99275-01  | 2.25961-01  |
| RKTZRA | 1   | 2.45484-01  | 2.43172-01  | 2.61897-01  | 2.56258-01  | 2.77768-01  |
| VCRKT  | 1   | MISSING     | MISSING     | MISSING     | MISSING     | MISSING     |
| RACKET | 1 1 | MISSING     | MISSING     | MISSING     | MISSING     | MISSING     |
|        | 2   | MISSING     | MISSING     | MISSING     | MISSING     | MISSING     |
|        | 3   | 2.85714-01  | 2.85714-01  | 2.85714-01  | 2.85714-01  | 2.85714-01  |
| VB     | 1   | 7.78066-02  | 1.96361-02  | 1.61791-01  | 1.51849-01  | 1.01670-01  |
| MUP    | 1   | 9.17060-25  | 5.69210-25  | 1.26491-25  | MISSING     | 5.05964-25  |
| TRNSWT | 1 1 | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 2   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 3   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 4   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 5   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
| MULAND | 1 1 | -1.09407+01 | -1.22605+01 | -1.12189+01 | -9.92067 00 | -1.56528+01 |
|        | 2   | 8.45624+02  | 1.51568+03  | 1.19083+03  | 8.15898+02  | 3.23628+03  |
|        | 3   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 4   | 1.78200+02  | 2.73200+02  | 1.77100+02  | 2.61600+02  | 3.14000+02  |
|        | 5   | 5.08100+02  | 6.47300+02  | 6.31000+02  | 6.54000+02  | 6.94200+02  |
| DVBLNC | 1   | 1.00000 00  | 1.00000 00  | 1.00000 00  | 1.00000 00  | 1.00000 00  |
| DLWC   | 1   | 1.00000 00  | 1.00000 00  | 1.00000 00  | 1.00000 00  | 1.00000 00  |
| CHI    | 1   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
| NATOM  | 1 1 | 3.00000 00  | 0.0         | 9.00000 00  | 9.00000 00  | 6.00000 00  |
|        | 2   | 6.00000 00  | 2.00000 00  | 1.20000+01  | 1.00000+01  | 6.00000 00  |
|        | 3   | 1.00000 00  | 1.00000 00  | 0.0         | 0.0         | 1.00000 00  |
|        | 4   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 5   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 6   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 7   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 8   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 9   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 10  | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
|        | 11  | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
| DHAQFM | 1   | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         | 0.0         |
| HCOM   | 1   | -1.65900+09 | 0.0         | -4.95100+09 | -4.81790+09 | -2.92100+09 |
| RGYR   | 1   | 2.74040-10  | 6.15000-11  | 4.18700-10  | MISSING     | 3.54960-10  |
| DHVLDP | 1 1 | MISSING     | MISSING     | MISSING     | MISSING     | MISSING     |
|        | 2   | 3.80000-01  | 3.80000-01  | 3.80000-01  | 3.80000-01  | 3.80000-01  |

PHYSICAL PROPERTIES SECTION

PARAMETER VALUES (CONTINUED)

|       |   |            |            |            |            |            |
|-------|---|------------|------------|------------|------------|------------|
|       | 3 | 0.0        | 0.0        | 0.0        | 0.0        | 0.0        |
|       | 4 | 0.0        | 0.0        | 0.0        | 0.0        | 0.0        |
|       | 5 | 0.0        | 0.0        | 0.0        | 0.0        | 0.0        |
|       | 6 | 0.0        | 0.0        | 0.0        | 0.0        | 0.0        |
|       | 7 | 1.00000+03 | 1.00000+03 | 1.00000+03 | 1.00000+03 | 1.00000+03 |
| DEVLB | 1 | 2.91401+07 | 4.06831+07 | 3.75556+07 | 3.83092+07 | 4.56361+07 |

CONVENTIONAL COMPONENT - BINARY PARAMETER TABLES

TABLE FOR RKTKIJ SET = 1 ELEMENT = 1

|         | ACETON  | AGUA    | CUMENO  | ALFAMES | FENOL   |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ACETON  | MISSING | MISSING | MISSING | MISSING | MISSING |
| AGUA    | MISSING | MISSING | MISSING | MISSING | MISSING |
| CUMENO  | MISSING | MISSING | MISSING | MISSING | MISSING |
| ALFAMES | MISSING | MISSING | MISSING | MISSING | MISSING |
| FENOL   | MISSING | MISSING | MISSING | MISSING | MISSING |

TABLE FOR HOCETA SET = 1 ELEMENT = 1

|         | ACETON     | AGUA       | CUMENO     | ALFAMES | FENOL      |
|---------|------------|------------|------------|---------|------------|
| ACETON  | 9.00000-01 | 1.00000 00 | 5.00000-01 | 0.0     | 1.00000 00 |
| AGUA    | 1.00000 00 | 1.70000 00 | 0.0        | 0.0     | 1.55000 00 |
| CUMENO  | 5.00000-01 | 0.0        | 0.0        | 0.0     | 0.0        |
| ALFAMES | 0.0        | 0.0        | 0.0        | 0.0     | 0.0        |
| FENOL   | 0.0        | 1.55000 00 | 0.0        | 0.0     | 3.20000-01 |

TABLE FOR GMRENA SET = 1 ELEMENT = 1

|         | ACETON     | AGUA        | CUMENO     | ALFAMES    | FENOL |
|---------|------------|-------------|------------|------------|-------|
| ACETON  | 0.0        | -4.45641-01 | 2.73777 00 | 0.0        | 0.0   |
| AGUA    | 7.93679 00 | 0.0         | 5.15904 00 | 3.20426+01 | 0.0   |
| CUMENO  | 3.38565-01 | -1.11763 00 | 0.0        | 0.0        | 0.0   |
| ALFAMES | 0.0        | -7.53004 00 | 0.0        | 0.0        | 0.0   |
| FENOL   | 0.0        | 0.0         | 0.0        | 0.0        | 0.0   |

TABLE FOR GMRENB SET = 1 ELEMENT = 1

|         | ACETON      | AGUA        | CUMENO     | ALFAMES     | FENOL      |
|---------|-------------|-------------|------------|-------------|------------|
| ACETON  | 0.0         | 5.65729+02  | 3.00000+02 | 3.04752+02  | 0.0        |
| AGUA    | -2.19747+03 | 0.0         | 1.54675+03 | -9.01124+03 | 1.21403+03 |
| CUMENO  | -1.29504+02 | 2.00598+03  | 0.0        | -2.58398+02 | 1.94932+02 |
| ALFAMES | -4.75736+01 | 4.20421+03  | 4.07585+02 | 0.0         | 2.87338+02 |
| FENOL   | 0.0         | -2.09357+02 | 2.34821+02 | 8.32150+01  | 0.0        |

TABLE FOR GMRENC SET = 1 ELEMENT = 1

|         | ACETON     | AGUA       | CUMENO     | ALFAMES    | FENOL      |
|---------|------------|------------|------------|------------|------------|
| ACETON  | 0.0        | 2.00000-01 | 2.00000-01 | 2.00000-01 | 3.00000-01 |
| AGUA    | 2.00000-01 | 0.0        | 2.00000-01 | 2.00000-01 | 2.00000-01 |
| CUMENO  | 2.00000-01 | 2.00000-01 | 0.0        | 2.00000-01 | 2.00000-01 |
| ALFAMES | 2.00000-01 | 2.00000-01 | 2.00000-01 | 0.0        | 9.99519-01 |
| FENOL   | 3.00000-01 | 2.00000-01 | 2.00000-01 | 9.99519-01 | 0.0        |

TABLE FOR GMREND SET = 1 ELEMENT = 1

|         | ACETON | AGUA | CUMENO | ALFAMES | FENOL |
|---------|--------|------|--------|---------|-------|
| ACETON  | 0.0    | 0.0  | 0.0    | 0.0     | 0.0   |
| AGUA    | 0.0    | 0.0  | 0.0    | 0.0     | 0.0   |
| CUMENO  | 0.0    | 0.0  | 0.0    | 0.0     | 0.0   |
| ALFAMES | 0.0    | 0.0  | 0.0    | 0.0     | 0.0   |