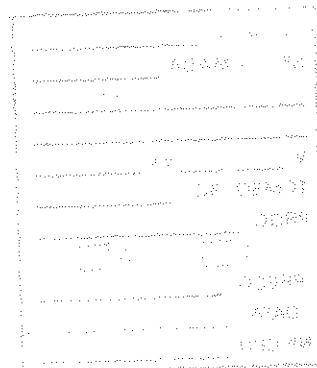




UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM SISTEMAS CONTENDO
HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS, ALIFÁTICOS E
SULFOLANO

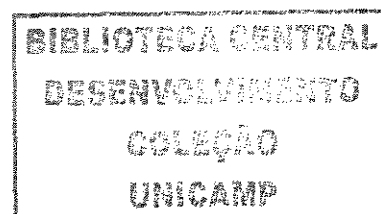
AUTORA: RÍLVIA SARAIVA DE SANTIAGO

ORIENTADOR: PROF. DR. MARTÍN AZNAR

Dissertação de mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
UNICAMP como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Julho de 2005



UNIDADE	BC
Vª CHAMADA	T/UNICAMP
	Sa59e
/	EX
COMBO BC/	65595
PROC.	16-06-05
C	☐
D	☒
PREÇO	11.00
DATA	14.9.05
1ª CPD	

Bib. ID. 364107

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

Sa59e Santiago, Rílvia Saraiva de
Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo
hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e sulfolano / Rílvia
Saraiva de Santiago.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Martín Aznar
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Termodinâmica. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3.
Compostos aromáticos. I. Aznar, Martín. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
III. Título.

Titulo em Inglês: Liquid-liquid equilibrium in systems including aromatic
hydrocarbons, aliphatic and sulfolane.

Palavras-chave em Inglês: Thermodynamic, Liquid-liquid equilibrium, Aromatic
compounds.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos.

Titulação: Mestre

Banca examinadora: Cíntia Bernardo Gonçalves e Maria Alvina Krähenbühl

Data da defesa: 11/07/2005

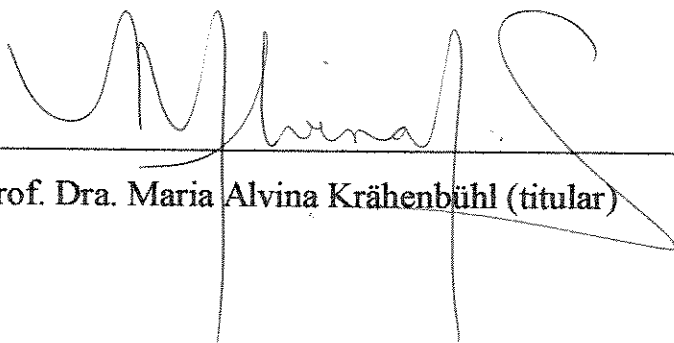
Dissertação de Mestrado defendida por Rílvia Saraiva de Santiago e aprovada em 11 de julho de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Martín Aznar (Orientador)

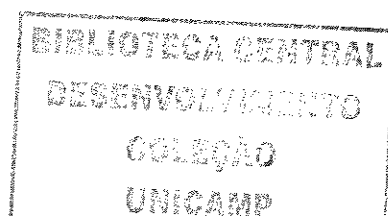


Dra. Cíntia Bernardo Gonçalves (titular)



Prof. Dra. Maria Alvina Krähenbühl (titular)

200520569



Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'A' followed by a horizontal line and a circular flourish.

Prof. Dr. Martín Aznar
Orientador

Aos meus pais, Arnóbio Santiago e Maria Saraiva,
à minha tia e madrinha, Marlúcia,
com muito amor.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas colaboraram, de uma forma direta ou indireta, para que este trabalho fosse concluído. A vocês, toda a minha gratidão:

- À Deus em primeiro lugar.
- Ao Prof. Dr. Martín Aznar, pela orientação profissional, pela paciência e pelo incentivo.
- Aos meus queridos pais, Arnóbio e Maria, pelo amor que vocês me dedicaram, por toda confiança que me deram e por todos os sonhos que vocês me ajudaram a realizar.
- Aos meus irmãos, Reuber, Neide, Rejane e Roseane, e à toda minha família.
- À minha tia e madrinha, Marlúcia, que esteve presente em toda minha vida acadêmica, me dando tanto orientação profissional como também apoio e carinho.
- Aos meus avós, Jared Santiago, Maria Freitas, Gentil Saraiva e Neném Saraiva, que sempre me incentivavam com amor.
- Aos meus colegas do LEF, Raquel Maduro, Luciane Santos, Rogério Sé, Pedro Arce e Victor Alvarez, em especial à Geormenny Santos, sempre disposta a ajudar.
- Ao Marcos Mafra, pelas valorosas discussões e sugestões, que me ajudaram a iniciar os experimentos.
- Aos colegas da FEQ da UNICAMP, pelo apoio, ajuda e companheirismo, em especial à minhas queridíssimas amigas: Ivana Mantovaneli, Aline Custódio, Karen Pontes, Denise Aquino, Alessandra Winter, Cristiane Melo, Lorena Brancaglião e Melissa Gurgel.
- Aos meus especiais amigos, que mesmo longe me deram apoio, também com vocês quero compartilhar esta vitória: Cynara Aguiar, Ada Sanders, Raquel Chaves, Luiz Otávio, Cristina Alvarenga, Maurício Alvarenga, Vanessa Nogueira, Ana Raquel, Iane Timbó, Paula Raquel, sem esquecer meu primo Mardônio Júnior, um grande amigo...
- À CAPES, pelo apoio financeiro.
- À FAPESP, pelos recursos para o reparo do equipamento utilizado, cromatógrafo a gás, conforme processo nº 03/11964-9.

A todos que sempre estiveram ao meu lado, MUTTO OBRIGADA!!!

"... a vida é um processo...

É como subir uma montanha.

Mesmo que no fim não se esteja tão forte fisicamente,

a paisagem visualizada é melhor".

Lya Luft

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	viii
NOMENCLATURA.....	x
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1. Equilíbrio Líquido-Líquido.....	5
2.1.1. Princípios da Termodinâmica.....	6
2.2. Sistemas Líquidos.....	9
2.2.1. Sistemas Ternários.....	10
2.2.1. Sistemas Quaternários e Quinários.....	12
2.3. Curvas de Distribuição.....	13
2.3.1. Coeficiente de Distribuição.....	15
2.3.2. Seletividade.....	16
2.4. Efeitos da Temperaturas e da Pressão.....	16
2.5. Correlação do Equilíbrio Líquido-Líquido.....	18
2.5.1. Modelo NRTL.....	18
2.5.2. Modelo UNIFAC.....	20
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1. Sulfolano como Agente Extrativo.....	25
CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	35
4.1. Reagentes.....	36
4.2. Equipamentos.....	37
4.2.1. Célula de Equilíbrio.....	37
4.2.2. Banho Termostático.....	38

4.2.3. Balança.....	38
4.2.4. Agitador Magnético.....	40
4.2.5. Cromatógrafo a Gás.....	40
4.3. Procedimento Experimental.....	41
CAPÍTULO 5 – DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL.....	45
5.1. Reprodução dos Dados Experimentais.....	45
5.2. Resultados Experimentais dos Sistemas Quaternários a 25°C.....	48
5.3. Resultados Experimentais dos Sistemas Quaternários a 40°C.....	50
5.4. Resultados Experimentais dos Sistemas Quinários a 25°C.....	52
5.5. Resultados Experimentais dos Sistemas Quinários a 40°C.....	54
5.6. Efeito da Temperatura.....	56
5.7. Coeficiente de Distribuição e Seletividade.....	60
CAPÍTULO 6 – MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	69
6.1. Predição pelo modelo UNIFAC.....	69
6.1.1. Resultados e Discussões.....	70
6.2. Ajuste de Parâmetros.....	76
6.2.1. UNIFAC.....	77
6.2.2. NRTL.....	84
6.2.3. Comparação entre NRTL e UNIFAC.....	93
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
APÊNDICE A – PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS.....	105
APÊNDICE B – DADOS DE CHEN ET AL. (2000B).....	106
APÊNDICE C – CROMATOGRAMAS E CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	108
APÊNDICE D – DADOS EXPERIMENTAIS DA VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA.....	112
APÊNDICE E – DADOS DE ELL PARA SISTEMAS QUATERNÁRIOS E QUINÁRIOS.....	114
APÊNDICE F – VALORES DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO E SELETIVIDADE.....	124

RESUMO

Uma etapa importante dentro dos processos na indústria petroquímica utiliza o solvente sulfolano na recuperação de hidrocarbonetos aromáticos de alta pureza. Estes compostos aromáticos são separados dos hidrocarbonetos alifáticos por meio da extração com solvente, já que a destilação é inviável. Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido multicomponente são essenciais para o projeto, a operação e a otimização dos processos de extração. Para sistemas ternários envolvendo hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos e sulfolano, existem vários estudos na literatura; entretanto, dados para sistemas quaternários e quinários são ainda escassos, assim como também dados que envolvam hidrocarbonetos com número de carbonos maior do que nove. O objetivo principal deste trabalho foi determinar dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas quaternários do tipo alifático + alifático + aromático + sulfolano e quinários do tipo alifático + alifático + aromático + aromático + sulfolano a duas temperaturas, 25 e 40°C. Os alifáticos usados foram nonano e undecano, enquanto os aromáticos foram benzeno, tolueno e m-xileno. Os experimentos foram feitos em células de equilíbrio líquido-líquido, mantendo a temperatura constante. A determinação experimental foi feita por cromatografia gasosa, com detecção por ionização de chama. A metodologia analítica foi validada pela reprodução experimental de dados da literatura contendo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e sulfolano para um sistema ternário, um quaternário e um quinário, todos a 25°C. As curvas de equilíbrio líquido-líquido apresentaram concordância com a literatura. Foi observado também que o tamanho da região de duas fases diminui com o aumento da temperatura. Posteriormente, os dados experimentais foram modelados através dos modelos NRTL e UNIFAC-LLE para o cálculo do coeficiente de atividade, com estimativa de novos parâmetros de interação binária no caso do NRTL. Os resultados obtidos com o ajuste dos parâmetros demonstraram que o modelo NRTL foi capaz de representar melhor os dados de equilíbrio dos sistemas estudados.

Palavras-chave: Termodinâmica, Equilíbrio Líquido-Líquido, Aromáticos, Sulfolano.

ABSTRACT

An important stage within the processes in the petrochemical industry uses the solvent sulfolane in the recovery of high-purity aromatic hydrocarbons. These aromatic compounds are separated from the aliphatic hydrocarbons through solvent extraction, since distillation is not suitable. Experimental data of the multicomponent liquid-liquid equilibrium are essential for the project, the operation and the optimization of the extraction process. For ternary systems involving aromatic hydrocarbon + aliphatic hydrocarbon + sulfolane there are several studies in the literature; however, data for quaternary and quinary systems are still scarce, as well as data involving hydrocarbons with carbon number greater than nine. The main objective of this work was to determine data of liquid-liquid equilibria for quaternary systems of the type aliphatic + aliphatic + aromatic + sulfolano and quinary of the type aliphatic + aliphatic + aromatic + aromatic + sulfolano at two temperatures, 25 and 40°C. The aliphatic hydrocarbons were nonane and undecane, while the aromatics were benzene, toluene and m-xylene. The experiments were done in liquid-liquid equilibrium cells at constant temperature. The experimental determination was accomplished by gas chromatography, with flame ionization detection. The experimental methodology was validated through the experimental reproduction of the literature data involving aromatic hydrocarbons, aliphatic and sulfolane for a ternary system, a quaternary one and a quinary one at 25°C. The liquid-liquid equilibrium curves showed a good agreement with literature. It was also observed that the size of the two-phases region decreases with the increase of the temperature. Later, the experimental data were modeled through the models NRTL and UNIFAC-LLE for the calculation of the activity coefficient, with estimation of new binary interaction parameters for the NRTL model. The results showed that the NRTL model was capable to represent better the equilibrium data of the studied systems.

Key-words: Thermodynamic, Liquid-Liquid Equilibrium, Aromatics and Sulfolane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama Triangular – Mistura Ternária P de Composição X_A , X_B e X_C	09
Figura 2.2 – Diagrama de ELL de um Sistema Ternário Tipo 1.....	11
Figura 2.3 – Diagrama de ELL (a)Tipo 0, (b)Tipo 1, (c) e (d)Tipo 2 e (e)Tipo 3.....	12
Figura 2.4 – Sistema Quaternário, Tetraedro Regular.....	13
Figura 2.5 – Curva de Distribuição em Sistemas Ternários Tipo 1.....	14
Figura 2.6 – Curva de Distribuição em Sistemas Quaternários.....	14
Figura 2.7 – Efeito da Temperatura.....	17
Figura 3.1 – Estrutura do Sulfolano.....	26
Figura 4.1 – Célula de Equilíbrio; vista lateral, vista superior, corte longitudinal da célula, dimensões em mm	38
Figura 4.2 - Célula de Equilíbrio	39
Figura 4.3 – Cromatógrafo à Gás Varian 3400.....	39
Figura 4.4 – Esquema do Experimento.....	39
Figura 4.5 – Leituras dos Dados Cromatográficos pelo TurboChrom.....	43
Figura 5.1 – Linhas de Amarração Experimentais para n-hexano + benzeno + sulfolano a 25°C.....	46
Figura 5.2 – Linhas de Amarração Experimentais para n-hexano + n-octano + benzeno + sulfolano a 25°C.....	47
Figura 5.3 – Linhas de Amarração Experimentais para n-hexano + n-octano+ benzeno + tolueno + sulfolano a 25°C.....	47
Figura 5.4 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + benzeno + sulfolano a 25°C.....	49
Figura 5.5 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + tolueno + sulfolano a 25°C.....	49
Figura 5.6 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + xileno + sulfolano a 25°C.....	50
Figura 5.7 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + benzeno + sulfolano a 40°C.....	51

Figura 5.8 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + tolueno + sulfolano a 40°C.....	51
Figura 5.9 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + xileno + sulfolano a 40°C.....	52
Figura 5.10 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + aromático (benzeno + tolueno) + sulfolano a 25°C.....	53
Figura 5.11 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + aromático (benzeno + xileno) + sulfolano a 25°C.....	53
Figura 5.12 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + aromático (tolueno + xileno) + sulfolano a 25°C.....	54
Figura 5.13 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + aromático (benzeno + tolueno) + sulfolano a 40°C.....	55
Figura 5.14 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + aromático (benzeno + xileno) + sulfolano a 40°C.....	55
Figura 5.15 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + aromático (tolueno + xileno) + sulfolano a 40°C.....	56
Figura 5.16 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + benzeno + sulfolano a 25 e 40°C.....	57
Figura 5.17 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + tolueno + sulfolano a 25 e 40°C.....	57
Figura 5.18 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + xileno + sulfolano a 25 e 40°C.....	58
Figura 5.19 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + aromático (benzeno + tolueno) + sulfolano a 25 e 40°C.....	58
Figura 5.20 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + aromático (benzeno +xileno) + sulfolano a 25 e 40°C.....	59
Figura 5.21 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano +undecano) + aromático (tolueno + xileno) + sulfolano a 25 e 40°C.....	59
Figura 5.22 – Coeficiente de Distribuição Experimental do Aromático para os Sistemas Quaternários a 25°C.....	61

Figura 5.23 – Coeficiente de Distribuição Experimental do Aromático para os Sistemas Quaternários a 40°C.....	61
Figura 5.24 – Coeficiente de Distribuição Experimental do Aromático para os Sistemas Quinários a 25 e 40°C.....	62
Figura 5.25 – Coeficiente de Distribuição Experimental do Benzeno para os Sistemas Quinários a 25°C.....	63
Figura 5.26 – Coeficiente de Distribuição Experimental do Tolueno para os Sistemas Quinários a 25°C.....	63
Figura 5.27 – Coeficiente de Distribuição Experimental do Tolueno para os Sistemas Quinários a 40°C.....	64
Figura 5.28 – Fração Molar do Aromático na fase rica em Hidrocarbonetos versus na fase rica em Sulfolano para os Sistemas Quaternários a 25°C.....	65
Figura 5.29 – Fração Molar do Aromático na fase rica em Hidrocarbonetos versus na fase rica em Sulfolano para os Sistemas Quaternários a 40°C.....	65
Figura 5.30 – Fração Molar do Aromático na fase rica em Hidrocarbonetos versus na fase rica em Sulfolano para os Sistemas Quaternários a 25 e 40°C.....	66
Figura 5.31 – Diagramas de Seletividade para os Sistemas Quaternários a 25°C referente ao Nonano.....	67
Figura 5.32 – Diagramas de Seletividade para os Sistemas Quaternários a 40°C referente ao Nonano.....	67
Figura 6.1 – LLE de heptano + tolueno + sulfolano a 25°C (CHEN et al., 2000b).....	73
Figura 6.2 – LLE de heptano + benzeno + sulfolano a 25°C (RAWAT & GULATI, 1976).....	74
Figura 6.3 – LLE de ciclohexano + benzeno + sulfolano a 25°C (CHEN et al., 2000b)....	74
Figura 6.4 – LLE de 1-hexeno + benzeno + sulfolano a 100°C (DE FRÉ & VERHOEYE, 1976).....	75
Figura 6.5 – LLE de hexano + tolueno + sulfolano a 50°C (RAPPEL et al., 2002).....	75
Figura 6.6 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano +undecano + benzeno + sulfolano a 25°C.....	78

Figura 6.7 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano +undecano + tolueno + sulfolano a 25°C.....	79
Figura 6.8 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano +undecano + xileno + sulfolano a 25°C.....	79
Figura 6.9 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano +undecano + benzeno + sulfolano a 40°C.....	80
Figura 6.10 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano +undecano + tolueno + sulfolano a 40°C.....	80
Figura 6.11 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano +undecano + xileno + sulfolano a 40°C.....	81
Figura 6.12 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano +undecano + benzeno + tolueno + sulfolano a 25°C.....	81
Figura 6.13 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano +undecano + benzeno + xileno + sulfolano a 25°C.....	82
Figura 6.14 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano +undecano + tolueno + xileno + sulfolano a 25°C.....	82
Figura 6.15 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano +undecano + benzeno + tolueno + sulfolano a 40°C.....	83
Figura 6.16 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano +undecano + benzeno + xileno + sulfolano a 40°C.....	83
Figura 6.17 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano +undecano + tolueno + xileno + sulfolano a 40°C.....	84
Figura 6.18 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + benzeno + sulfolano a 25°C.....	87
Figura 6.19 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + tolueno + sulfolano a 25°C.....	87
Figura 6.20 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + xileno + sulfolano a 25°C.....	88
Figura 6.21 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + benzeno + sulfolano a 40°C.....	88

Figura 6.22 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + tolueno + sulfolano a 40°C.....	89
Figura 6.23 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + xileno + sulfolano a 40°C.....	89
Figura 6.24 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + benzeno + tolueno + sulfolano a 25°C.....	90
Figura 6.25 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano +undecano + benzeno + xileno + sulfolano a 25°C.....	90
Figura 6.26 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano +undecano + tolueno + xileno + sulfolano a 25°C.....	91
Figura 6.27 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano +undecano + benzeno + tolueno + sulfolano a 40°C.....	91
Figura 6.28 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano +undecano + benzeno + xileno + sulfolano a 40°C.....	92
Figura 6.29 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano +undecano + tolueno + xileno + sulfolano a40°C.....	92
Figura C.1 – Cromatograma do Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano na fase rica em hidrocarboneto.....	108
Figura C.2 – Cromatograma do Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano na fase rica em sulfolano.....	109
Figura C.3 – Curvas de Calibração do Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano na fase rica em hidrocarboneto.....	109
Figura C.4 – Curvas de Calibração do Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano na fase rica em sulfolano.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Parâmetros de Volume (R_k) e Área Superficial de Grupo (Q_k) (FREDENSLUND et al., 1977).....	23
Tabela 3.1 – Solventes e Processos de Extração de Aromáticos (BAILES, 1977b).....	25
Tabela 4.1 – Características dos Reagentes.....	36
Tabela 6.1 – Parâmetros de Volume (R_k) e Área Superficial de Grupo (Q_k) (FREDENSLUND et al., 1977).....	70
Tabela 6.2 – Parâmetros de Energia de Interação entre os Grupos (a_{mn}) (MAGNUSSEN et al., 1981).....	71
Tabela 6.3 – Desvios Médios entre as Composições Experimental e Calculada.....	71
Tabela 6.4 – Parâmetros de Interação Molecular NRTL.....	86
Tabela 6.5 – Desvios na Composição das Fases.....	94
Tabela A.1 – Propriedades Termofísicas.....	105
Tabela B.1 – Frações Molares do Sistema Ternário n-hexano + benzeno + sulfolano a 25°C.....	106
Tabela B.2 – Frações Molares do Sistema Quaternário n-hexano + n-octano + benzeno + sulfolano a 25°C.....	106
Tabela B.3 – Frações Molares do Sistema Quinário n-hexano + n-octano + benzeno + tolueno +sulfolano a 25°C.....	107
Tabela D.1 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Ternário n-hexano + benzeno + sulfolano a 25°C.....	112
Tabela D.2 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário n-hexano + n-octano + benzeno + sulfolano a 25°C.....	113
Tabela D.3 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário n-hexano + n-octano + benzeno + tolueno + sulfolano a 25°C.....	113
Tabela E.1 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário nonano + undecano + benzeno + sulfolano a 25°C.....	114
Tabela E.2 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário nonano + undecano + tolueno + sulfolano a 25°C.....	115

Tabela E.3 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário nonnao + undecano + xileno + sulfolano a 25°C.....	115
Tabela E.4 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário nonano + undecano + benzeno + sulfolano a 40°C.....	116
Tabela E.5 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário nonano + undecano + tolueno + sulfolano a 40°C.....	116
Tabela E.6 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário nonano + undecano + xileno + sulfolano a 40°C.....	117
Tabela E.7 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + tolueno + sulfolano a 25°C.....	118
Tabela E.8 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano a 25°C.....	119
Tabela E.9 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário nonano + undecano + tolueno + xileno + sulfolano a 25°C.....	120
Tabela E.10 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + tolueno + sulfolano a 40°C.....	121
Tabela E.11 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano a 40°C.....	122
Tabela E.12 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário nonano + undecano + tolueno + xileno + sulfolano a 40°C.....	123
Tabela F.1 – Dados para Sistema Nonano + Undecano + (Benzeno, Tolueno ou Xileno) + Sulfolano a 25°C.....	125
Tabela F.2 – Dados para Sistema Nonano + Undecano + (Benzeno, Tolueno ou Xileno) + Sulfolano a 40°C.....	125
Tabela F.3 – Dados para Sistema Nonano + Undecano + (Benzeno + Tolueno) + Sulfolano a 25 e 40°C.....	126
Tabela F.4 – Dados para Sistema Nonano + Undecano + (Benzeno + Xileno) + Sulfolano a 25 e 40°C.....	127
Tabela F.5 – Dados para Sistema Nonano + Undecano + (Tolueno + Xileno) + Sulfolano a 25 e 40°C.....	128

NOMENCLATURA

a_i	atividade do componente i puro
A_{wk}	área superficial de grupo de van der Waals
C	número de linhas de amarração
D	número de grupo de dados
f_i	fugacidade do componente i puro
$\overline{f}_i$	fugacidade do componente i em solução
f_i°	fugacidade do componente i no estado padrão
F	número de graus de liberdade
K_i	coeficiente de distribuição do componente i
x_i	fração molar do componente i na fase líquida
$\underline{G}$	energia livre de Gibbs por mol
$\overline{G}_i^{ex}$	energia livre de Gibbs parcial molar excedente do componente i
g_{ij}	energia de interação entre as espécies i e j
n	número de moles
N	número de espécies químicas
N	número de componentes no grupo de dados (função objetivo)
P	pressão
Q_k	parâmetro de área de grupo
q_i	área superficial molecular de van der Waals

R_k	parâmetro de volume de grupo
R	constante universal dos gases
r_i	volume molecular de van der Waals
S	função objetivo
T	temperatura
U_{mn}	medida da energia de interação entre os grupos m e n
V_{wk}	volume de grupo de van der Waals
x_i	fração molar do componente i na fase líquida
x_{ij}	fração molar do componente i na fase rica no componente j
X_m	fração molar do grupo m na mistura
z	número de coordenação

- *Sobrescrito*

com	denota termo combinatorial
ex	denota propriedade termodinâmica excedente
res	denota termo residual
t	total
I, II	duas fases conjugadas

- *Subscrito*

i, j	componentes
k, n	grupos

- *Letras gregas*

α_{ij}	fator de não aleatoriedade entre as espécies i e j
β_{ij}	seletividade do componente i em relação ao componente j
ϕ_i	Fração de volume da molécula i
γ	coeficiente de fugacidade
γ_i	coeficiente de fugacidade do componente i
μ	potencial químico
π	número de fases em equilíbrio
$v_k^{(1)}$	número de grupos do tipo k na molécula i
θ_i	fração de superfície da molécula i
$\sigma_{w_{i,ref}}$	desvio padrão nas composições na fase I
τ_{mn}	parâmetro de interação adimensional entre os grupos m e n
ψ_{mn}	parâmetros de interação energética entre os grupos m e n
Γ_k	coeficiente de atividade residual do grupo k
$\Gamma_k^{(i)}$	coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução padrão com moléculas apenas do tipo i
Θ_m	fração de área do grupo m

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Alguns dos produtos mais importantes da indústria petroquímica são os hidrocarbonetos aromáticos. Eles são comumente originados da nafta reformada e estão em misturas multicomponentes junto com hidrocarbonetos alifáticos, que têm pontos de ebulição muito próximos aos aromáticos. Para separá-los, é largamente utilizada a extração líquido-líquido, ou extração com solvente, como é comumente chamada, tendo em vista que a destilação é inviável, devido à proximidade dos pontos de ebulição.

A extração líquido-líquido é uma importante operação de separação que encontra várias aplicações nas indústrias química e petroquímica. A transferência de massa se dá de uma fase líquida para outra; utiliza-se um ou dois solventes e tem-se como fundamento a diferença entre as solubilidades das espécies originais no solvente utilizado. Este deve ser parcialmente miscível na mistura original, mas capaz de dissolver seletivamente um dos componentes da mesma.

Os solventes usados no processo de extração de aromáticos têm algumas características em comum: todos eles têm densidades e pontos de ebulição maiores que os aromáticos que se pretende extrair, e todos eles são moléculas mais ou menos polares e solúveis em água.

Atualmente, o sulfolano é um dos solventes mais utilizados para este propósito. Usado pela Companhia Petroquímica do Nordeste (COPENE) e pela Companhia Petroquímica do Sul (COPESUL), a extração de aromáticos por sulfolano é conhecida

Capítulo 1: Introdução

como processo SHELL (BAILES, 1977b). Ele apresenta características importantes para o processo de extração:

- É fortemente polar; e
- É altamente seletivo para aromáticos (devido à sua falta de afinidade com os alifáticos menos polares).

Na simulação de processos de separação por contato entre as fases, são determinadas as composições das fases em equilíbrio. Dados de equilíbrio líquido-líquido multicomponente são importantes nos processos de separação para uso nas equações de balanço de massa e de energia dos equipamentos.

Vários trabalhos da literatura (TRIPATHI et al., 1975; DE FRÉ & VERHOEYE, 1976; RAWAT & GULATI, 1976; RAWAT & PRASAD, 1980; ASHCROFT et al., 1982; HASSAN & FAHIM, 1988; CASSELL et al., 1989a, 1989b; MASOCHAN et al., 1990; MONDRAGÓN-GARDUÑO et al., 1991; HAUSCHILD & KNAPP, 1991; LETCHER et al., 1996; LEE & KIM, 1995, 1998; KAO & LIN, 1999a, 1999b, 1999c, 1999d; CHEN et al., 2000a, 2000b; RAPPEL et al., 2002; LIN & YANG, 2002; LIN & KAO, 2002) estudam sistemas ternários do tipo alifático + aromático + sulfolano, enquanto que sistemas quaternários e quinários (ASHCROFT et al., 1982; NAITHANI et al., 1992; CHEN et al., 2000a, 2000b, 2001) ainda são muito escassos. A partir dessa pesquisa bibliográfica verificou-se a necessidade da determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido de sistemas quaternários e quinários contendo sulfolano.

Existem na literatura dados experimentais para sistemas contendo hidrocarbonetos alifáticos de baixo peso molecular, porém existem poucos sistemas ternários estudados com hidrocarbonetos com número de carbonos maior do que nove (KAO & LIN, 1999a, 1999b, 1999c; LIN & YANG, 2002). Assim, surge o interesse de se determinarem novos dados.

O objetivo do presente trabalho foi determinar experimentalmente dados de ELL (Equilíbrio Líquido-Líquido) para sistemas quaternários e quinários contendo hidrocarbonetos alifáticos mais pesados e pouco estudados (nonano e undecano) com os aromáticos de maior interesse industrial (benzeno, tolueno e m-xileno). Foram obtidos dados experimentais a duas diferentes temperaturas, 25 e 40°C, para avaliar o efeito da temperatura.

Capítulo 1: Introdução

Os sistemas escolhidos foram:

- Quaternários: nonano + undecano + benzeno + sulfolano,
nonano + undecano + tolueno + sulfolano e
nonano + undecano + m-xileno + sulfolano;
- Quinários: nonano + undecano + benzeno + tolueno + sulfolano,
nonano + undecano + benzeno + m-xileno + sulfolano e
nonano + undecano + tolueno + m-xileno + sulfolano.

Também foram reproduzidos experimentalmente dados da literatura de um sistema ternário, de um quaternário e de um quinário contendo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e sulfolano, como forma de validar a metodologia experimental.

Para este propósito, foi escolhido o sistema ternário n-hexano + benzeno + sulfolano, o sistema quaternário n-hexano + n-octano + benzeno + sulfolano e o sistema quinário n-hexano + n-octano + benzeno + tolueno + sulfolano, todos eles a 25°C e a pressão atmosférica (CHEN et al., 2000b).

Foram também estimados novos parâmetros de interação molecular no modelo de coeficiente de atividade NRTL (RENON & PRAUSNITZ, 1968) e feita a predição dos dados pelo método por contribuição de grupo UNIFAC-LLE (FREDENSLUND et al., 1977; MAGNUSSEN et al., 1981) para o cálculo do coeficiente de atividade.

Este trabalho está dividido da seguinte forma: no Capítulo 2 foram abordados os fundamentos teóricos da termodinâmica e do equilíbrio de fases, bem como uma revisão dos modelos termodinâmicos para a predição dos dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL). No Capítulo 3 foi feita uma revisão bibliográfica de pesquisas envolvendo equilíbrio líquido-líquido de sistemas que continham o solvente sulfolano.

A metodologia para a determinação de dados experimentais é descrita de forma detalhada no Capítulo 4. Os resultados dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas quaternários e quinários estudados são apresentados no Capítulo 5. A correlação destes dados experimentais pelos modelos de coeficiente de atividade NRTL e

Capítulo 1: Introdução

UNIFAC é mostrada no Capítulo 6. No Capítulo 7 são apresentadas as conclusões deste trabalho e sugestões para futuras pesquisas no assunto.

No Apêndice A são apresentadas propriedades termofísicas dos reagentes usados neste trabalho. No Apêndice B são mostrados os dados experimentais extraídos da literatura (CHEN et al., 2000b) que foram utilizados para testar a metodologia. No Apêndice C são apresentados cromatogramas e curvas de calibração de um dos sistemas estudados neste trabalho. No Apêndice D encontram-se os dados experimentais obtidos nesta pesquisa que foram comparados com a literatura. Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas quaternários e quinários podem ser vistos no Apêndice E. Encontram-se ainda no Apêndice F os valores dos coeficientes de distribuição e os das seletividades experimentais dos sistemas quaternários e quinários obtidos neste trabalho.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Equilíbrio Líquido-Líquido

Alguns pares de líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas, a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições. Se estas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado de equilíbrio líquido-líquido ou ELL.

Os estudos desenvolvidos sobre equilíbrio líquido-líquido têm como objetivo saber se os líquidos em uma mistura de composição global conhecida, a temperatura e pressão constantes, formarão ou não duas fases e quais as suas composições quando estas estão em equilíbrio.

As composições de duas fases líquidas em equilíbrio são essenciais para se fazer projetos de processos de extração líquido-líquido. A extração por solvente leva em consideração a solubilidade parcial de líquidos. O interesse por esta operação se dá quando a destilação fracionada convencional é inviável. Daí, a importância do estudo do equilíbrio líquido-líquido nas indústrias químicas e petroquímicas.

O equilíbrio líquido-líquido pode ser explicado através dos princípios da termodinâmica.

2.1.1. Princípios da Termodinâmica

Na termodinâmica, o conceito de equilíbrio é de extrema importância. SMITH et al. (2000) conceituam o equilíbrio como uma condição estacionária, a ausência de qualquer tendência para modificações em uma escala macroscópica. Assim, um sistema em equilíbrio pode ser descrito como aquele no qual todas as forças estão completamente equilibradas. O estado de equilíbrio é buscado por todos os sistemas.

Para identificar se um sistema está em equilíbrio é possível usar vários critérios; dentre eles, o mais utilizado é a energia livre de Gibbs. Isto se deve porque a temperatura e a pressão, que são facilmente medidas, são mais convenientes como variáveis de estado do que outros pares de variáveis. A equação 2.1. indica que todos os processos, a temperatura e a pressão constantes, tendem a provocar uma diminuição na energia livre de Gibbs do sistema.

$$(dG^t)_{T,P} \leq 0 \quad (2.1)$$

Este critério é uma condição necessária e suficiente para garantir que o estado de equilíbrio foi atingido; no entanto, quando ocorrem variações infinitesimais no sistema em equilíbrio, a uma determinada temperatura e pressão, e não há mudança em G^t , então,

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (2.2)$$

Neste caso, esta não é uma condição suficiente, pois não é possível distinguir entre um máximo, mínimo ou ponto de inflexão (SØRENSEN et al., 1979).

Quando são misturadas espécies químicas em uma certa faixa de composições para formar uma mistura e as interações moleculares se tornam mais fortes, este sistema divide-se em duas fases líquidas com composições diferentes, formando o equilíbrio líquido-líquido (ELL).

Um sistema não estará em equilíbrio termodinâmico se todos os tipos relevantes de equilíbrio (mecânico, térmico e químico) não forem atendidos.

$$\text{Equilíbrio térmico: } T^I = T^{II} = \dots = T^\pi$$

$$\text{Equilíbrio mecânico: } P^I = P^{II} = \dots = P^\pi$$

Capítulo 2: Fundamentos Teóricos

$$\text{Equilíbrio químico: } \mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi, \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (2.3)$$

cujo i representa os componentes e I, II, ... e π representam as fases em equilíbrio.

O potencial químico (μ) é a força responsável pela transferência de massa entre as fases que buscam o equilíbrio. Para sistemas em equilíbrio, o potencial químico de um componente em uma fase deve ser igual ao potencial deste mesmo componente em quaisquer das demais fases presentes.

Para um sistema fechado com π fases e N espécies, a temperatura e pressão uniformes, o potencial químico é igual à energia livre de Gibbs parcial molar:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \pi} \quad (2.4)$$

Uma função auxiliar chamada fugacidade (f) é proposta em termos do potencial químico, ou da energia livre de Gibbs (G). A relação entre G e a fugacidade (f) é dada pela equação:

$$dG = RTd(\ln f_i) \quad (2.5)$$

Desta forma, pode-se utilizar como critério de equilíbrio a condição de isofugacidade:

$$f_i^I = f_i^{II} = \dots = f_i^\pi \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (2.6)$$

Com a introdução dos coeficientes de atividade, γ , esta condição se torna:

$$(\gamma_i x_i f_i^\circ)^I = (\gamma_i x_i f_i^\circ)^{II} = \dots = (\gamma_i x_i f_i^\circ)^\pi \quad (2.7)$$

na qual f_i° é o coeficiente de fugacidade no estado padrão.

O componente puro, na temperatura e pressão do sistema, é considerado o estado padrão. Como todas as fases são líquidas, usa-se o mesmo estado de referência para elas. Então, a equação (2.4) transforma-se em:

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} = \dots = (\gamma_i x_i)^\pi \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (2.8)$$

Capítulo 2: Fundamentos Teóricos

Para as duas fases líquidas, tem-se:

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (2.9)$$

Esta equação pode ser escrita em termos da atividade como:

$$a_i^I = a_i^{II} \quad (2.10)$$

Na equação (2.9), os coeficientes de atividade do componente i para ambas as fases I e II, são obtidos da mesma função, para a energia livre de Gibbs parcial molar excedente $\overline{G}_i^{\text{ex}}$.

$$\overline{G}_i^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_i(T, P, x_i) = \left[\frac{\partial n \overline{G}^{\text{ex}}}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j \neq i} \quad (2.11)$$

sendo,

$$\gamma_i(T, P, x_i) \equiv \frac{\overline{f}_i(T, P, x_i)}{f_i(T, P)x_i} \quad (2.12)$$

A única diferença entre as duas fases é a fração molar que é utilizada. Para um sistema binário, a pressão constante ou a temperatura suficientemente baixa para que o efeito da pressão sobre os coeficientes de atividade possa ser desprezado, há apenas uma fração molar independente para cada fase; então, da equação 2.9 tem-se:

$$(x_1 \gamma_1)^I = (x_1 \gamma_1)^{II} \quad (2.9)$$

e

$$(1 - x_1^I) \gamma_2^I = (1 - x_1^{II}) \gamma_2^{II} \quad (2.13)$$

onde,

$$\gamma_i^I = \gamma_i(x_i^I, T) \quad (2.14a)$$

$$\gamma_i^{II} = \gamma_i(x_i^{II}, T) \quad (2.14b)$$

As equações acima mostram a importância dos coeficientes de atividade nos cálculos de equilíbrio líquido-líquido. Estes coeficientes de atividade medem o afastamento da solução do comportamento ideal, e estão diretamente relacionados com a forma como as

moléculas arranjam-se na solução e com a formação ou quebra de ligações entre as moléculas no processo de mistura a partir dos componentes puros, o que determina as interações moleculares. Os coeficientes de atividade determinam as formas das curvas de equilíbrio de fases. Diversos modelos podem ser usados para representar os coeficientes de atividade, que serão mostrados mais adiante.

2.2. Sistemas Líquidos

Observa-se a formação de duas fases líquidas em uma mistura quando as forças entre as moléculas iguais são muito mais intensas que as forças entre as moléculas diferentes. No comportamento dos líquidos, a pressão tem pouca influência; desta forma, considera-se apenas o efeito da temperatura e das concentrações.

Quando o sistema é binário, ele é representado pelo diagrama em coordenadas cartesianas; no caso dos sistemas de três componentes, sistemas ternários, podem ser representados de várias formas, porém é comum usar os diagramas triangulares (triângulos de Gibbs).

Esses triângulos são construídos utilizando-se um triângulo equilátero e aproveitando-se de suas propriedades: dado um ponto qualquer em um triângulo equilátero, a soma das distâncias deste ponto a seus lados é constante e igual a um dos lados (CHAGAS, 1999). A Figura 2.1 ilustra este teorema da Geometria.

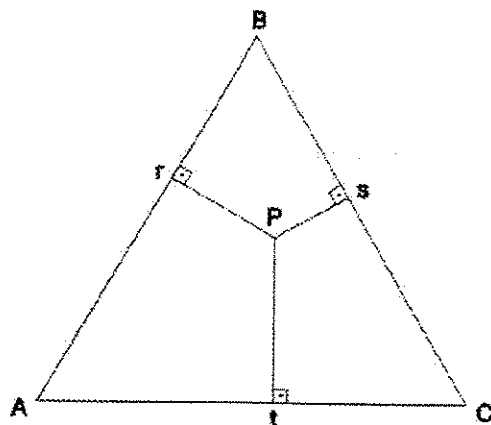


Figura 2.1 – Diagrama Triangular – Mistura Ternária P de Composição X_A , X_B e X_C .

Capítulo 2: Fundamentos Teóricos

Para a descrição de um sistema ternário, as coordenadas de um ponto passam a expressar a composição do sistema em termos das quantidades de cada componente. Um ponto P qualquer dentro do gráfico triangular representa uma mistura ternária, os lados representam misturas binárias e os vértices A, B e C representam componentes puros. Cada lado deve ter um comprimento igual à unidade para que as quantidades associadas às distâncias sejam as frações molares, ou mássicas, dos três componentes do sistema.

Para sistemas quaternários e quinários, a representação pode ser feita por meio de gráficos pseudoternários. São vistos, a seguir, com mais detalhes os sistemas ternário, quaternário e quinário.

2.2.1. Sistemas Ternários

De acordo com a regra das fases de Gibbs, o número de graus de liberdade é $F = 2 - \pi + N$, onde π e N representam o número de fases e de espécies químicas, respectivamente; o número de graus de liberdade F em um sistema ternário ($N = 3$) é $5 - \pi$ e, para o caso em que a temperatura e pressão são fixas, é $3 - \pi$. Pode-se enumerar, destas, os seguintes casos:

- Sistemas com uma fase, $F = 2$, apresentam uma região homogênea dentro do diagrama triangular;
- Sistemas com duas fases, $F = 1$, necessita-se apenas da composição de um dos componentes em uma das fases para tornar conhecida a composição das fases conjugadas;
- Sistemas com três fases, $F = 0$, apresentam composições das três fases fixas e nenhuma mistura dentro desta região permite outra relação entre as quantidades nas três fases em equilíbrio.

Para representar dados de equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário, a temperatura e pressão constantes, pode-se usar um diagrama triangular, como mostra a Figura 2.2.

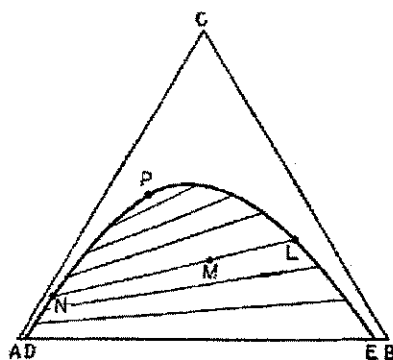


Figura 2.2 – Diagrama de ELL de um Sistema Ternário Tipo 1.

Neste caso, tem-se um sistema ternário de componentes A, B e C, onde:

- o componente A é o solvente original;
- o componente C é o soluto;
- o componente B é o solvente adicionado.

O par AB é parcialmente miscível, enquanto que os pares AC e CB são miscíveis em qualquer proporção na temperatura determinada.

A curva binodal é representada por DNPLE e separa a região de duas fases da região homogênea. A linha de amarração, também conhecida como *tie line*, é dada pela linha reta LMN; normalmente estas linhas não são paralelas e sua inclinação muda conforme a variação da concentração. Uma solução de composição global M, divide-se em duas fases líquidas de composição L e N. O ponto P é definido como o ponto crítico, ou seja, onde os dois segmentos da curva binodal se encontram.

Existem vários tipos de curvas binodais para os sistemas que apresentam miscibilidade parcial; elas podem ser classificadas pelo número de pares parcialmente miscíveis. Segundo TREYBAL (1963), eles podem ser divididos em cinco tipos básicos:

- tipo 0: nenhum par imiscível, diagrama em forma de ilha;
- tipo 1: formação de um par parcialmente miscível;
- tipo 2: formação de dois pares parcialmente miscíveis;
- tipo 3: formação de três pares parcialmente miscíveis;
- tipo 4: formação de fases sólidas.

Na Figura 2.3 pode-se ver os diagramas para os sistemas dos tipos 0, 1, 2 e 3, respectivamente.

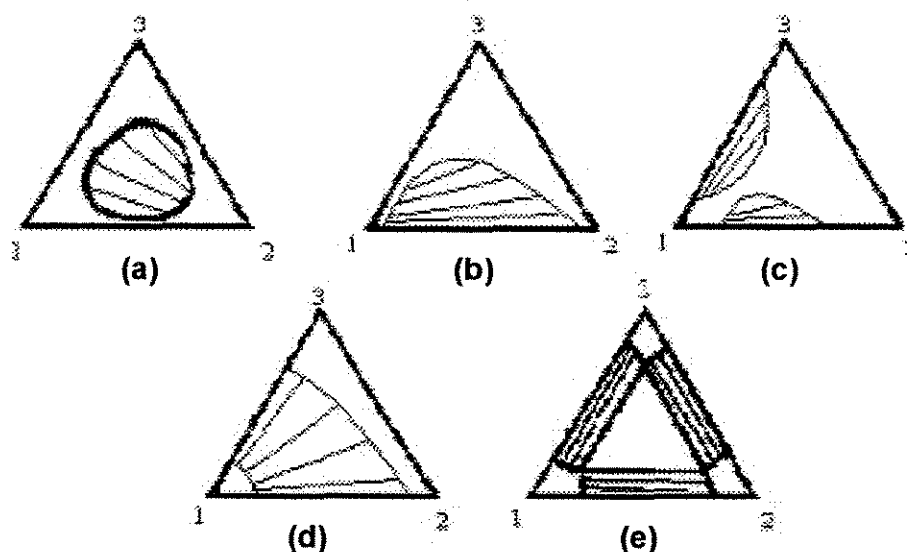


Figura 2.3 – Diagrama de ELL (a) Tipo 0, (b) Tipo1, (c) e (d)Tipo2 e (e)Tipo3.

O sistema de tipo 2 difere do tipo 1, pois os pares AB e AC são parcialmente miscíveis, e o componente B dissolve em alguma proporção no componente C, na temperatura determinada no experimento. Na Figura 2.3(d) pode-se ver um exemplo desse tipo de sistema e ele não apresenta ponto crítico.

No sistema do tipo 3, mostrado na Figura 2.3(e), os três pares dos componentes do sistema são parcialmente miscíveis. Quando a temperatura do sistema muda, as curvas binodais se separam, formando apenas uma região de miscibilidade parcial.

2.2.2. Sistemas Quaternários e Quinários

Pode-se representar sistemas quaternários através de um tetraedro regular, onde cada face representaria um dos sistemas ternários formados por este sistema principal, quaternário, e as arestas representam os subsistemas, como mostra a Figura 2.4.

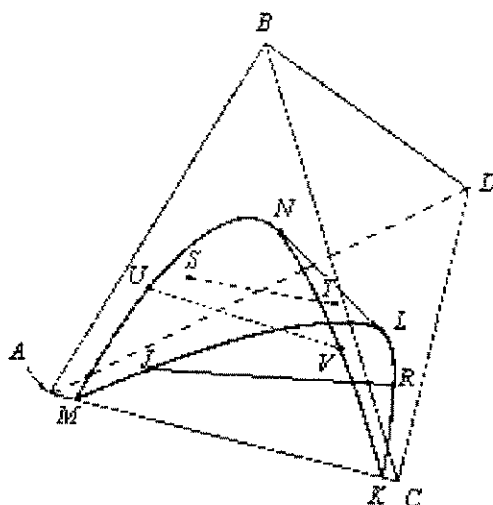


Figura 2.4 – Sistema Quaternário, Tetraedro Regular.

Na prática, este tipo de representação torna-se muito complicado; desta forma, para sistemas quaternários ou superiores utilizam-se gráficos pseudoternários.

2.3. Curvas de Distribuição

As curvas de distribuição servem para plotar as concentrações de fases conjugadas, como forma de correlacionar os dados e facilitar a sua interpolação. No gráfico da Figura 2.2, plotamos a concentração de C na fase rica em A (x_{CA}) contra a concentração de equilíbrio de C na fase rica em B (x_{CB}) em coordenadas cartesianas.

Na Figura 2.5 mostra-se a curva de distribuição representada juntamente com o respectivo diagrama de fase a que se refere.

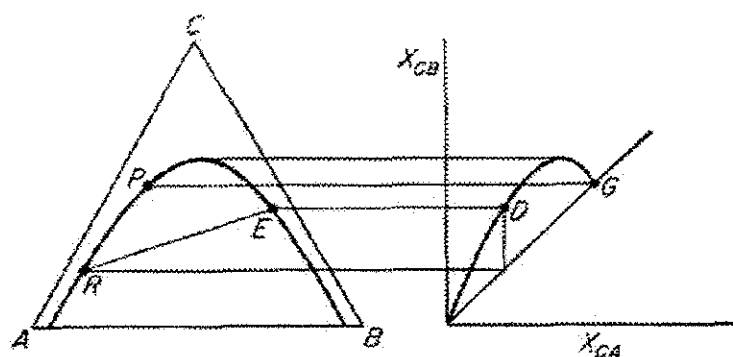


Figura 2.5 – Curva de Distribuição em Sistemas Ternários Tipo 1.

Na Figura 2.5, um sistema do tipo 1, o ponto D no diagrama de distribuição corresponde a linha de amarração RE, e a curva que inclui D representa todas as linhas de amarração e x_{CA} e x_{CB} indicam concentrações. Neste gráfico a curva atinge um ponto de máximo e necessariamente retorna a diagonal de 45° no ponto G, correspondente ao ponto crítico P. A razão x_{CB}/x_{CA} em algum ponto da curva é o coeficiente de distribuição.

A Figura 2.4 mostra a representação de um sistema quaternário através de um tetraedro regular. Segundo TREYBAL (1963), se para este sistema as substâncias B e D são consideradas os solutos que se distribuem nos solventes imiscíveis A e C, então pode ser esperado que as concentrações de B e D forneçam curvas dos tipos mostrados na Figura 2.6.

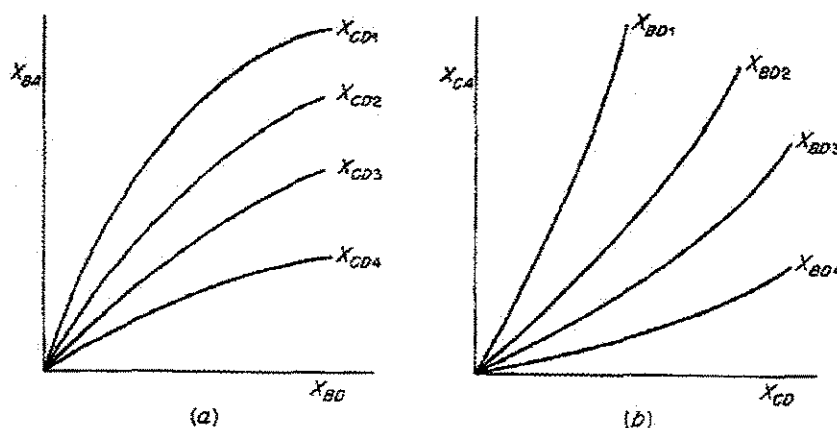


Figura 2.6 – Curvas de Distribuição em Sistemas Quaternários.

Na Figura 2.6 (a), a distribuição de B é expressa como dependente da concentração de C na fase rica em D, onde x_{CD1} , x_{CD2} , etc., indicam várias concentrações de C na fase rica em D. Similarmente na Fig. 2.6 (b), a distribuição de C depende da concentração de B na fase rica em D.

2.3.1. Coeficiente de Distribuição

Dados experimentais na separação do soluto entre as fases líquidas são normalmente relatados em termos de um coeficiente de distribuição K , definido como a razão da concentração do soluto nas duas fases (SANDLER, 1989):

$$K = \frac{\text{conc. do soluto na fase I}}{\text{conc. do soluto na fase II}} \quad (2.15)$$

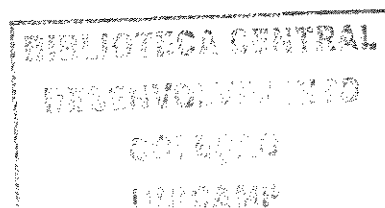
Ou seja, o coeficiente de distribuição pode ser definido como,

$$K_A = \frac{x_{AC}}{x_{AB}} \quad K_B = \frac{x_{BC}}{x_{BA}} \quad \text{e} \quad K_D = \frac{x_{DC}}{x_{DA}} \quad (2.16)$$

no qual, x_{ij} é a fração molar do componente i na fase rica no componente j.

O valor de K é um dos principais parâmetros utilizados para se estabelecer a razão mínima de solvente/alimentação que deve ser manipulada em um processo de extração. O coeficiente de distribuição para o soluto deve, preferencialmente, ser grande de modo que uma baixa razão solvente/alimentação possa ser utilizada, e um número pequeno de estágios seja suficiente para se obter a separação desejada (PERRY & GREEN, 1984).

O coeficiente de distribuição para o aromático é a medida do poder ou a capacidade do solvente. A capacidade ou habilidade de dissolver do solvente é a máxima concentração do soluto na alimentação que pode ser extraída pelo solvente (TREYBAL, 1963).



2.3.2. Seletividade

A eficiência da extração do soluto (um composto aromático) pelo solvente é dada pela seletividade (β) a qual é uma medida da habilidade do solvente de separar o soluto do solvente. Seletividade é definida como,

$$\beta_{BA} = \frac{(x_{BC}/x_{BA})}{(x_{AC}/x_{AB})} = K_B/K_A \quad (2.17)$$

na qual, K_i é o coeficiente de distribuição do componente i ;

A seletividade pode variar com a concentração total ou com a concentração do outro componente.

Quando a seletividade é maior que 1, isto significa que a extração é possível. Esta quantidade não é constante em toda a região de duas fases e depende da inclinação das linhas de amarração e da posição da curva binodal (DE FRÉ & VERHOEYE, 1976).

2.4. Efeitos da Temperatura e da Pressão

Outro aspecto interessante é o efeito da temperatura sobre o equilíbrio líquido-líquido. A solubilidade entre os componentes do sistema geralmente aumenta com a temperatura, de forma tal que a região heterogênea delimitada pela curva binodal vai diminuindo de tamanho, até que o sistema atinge um ponto de miscibilidade total entre os três componentes. Esta situação está representada na Figura 2.7, na qual um sistema com um par parcialmente miscível é submetido a um aumento da temperatura.

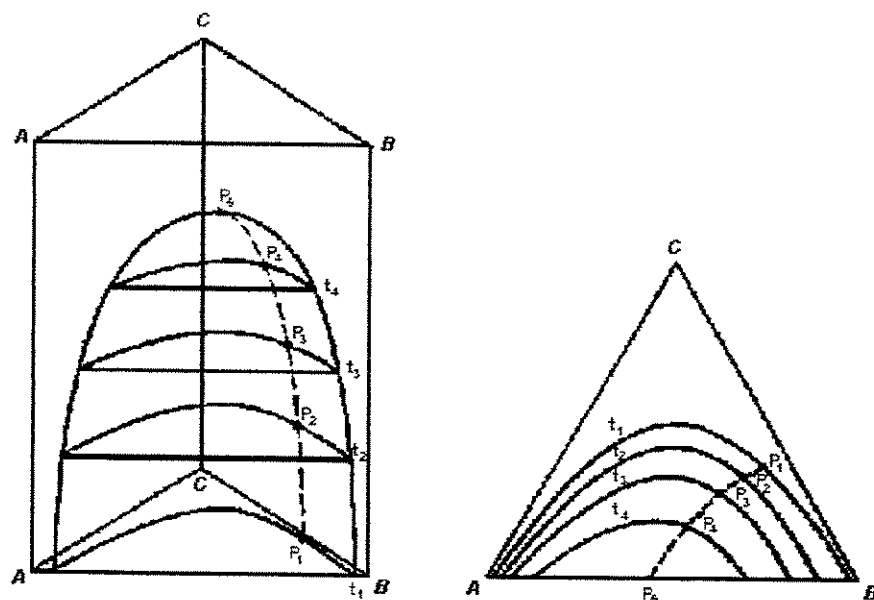


Figura 2.7 - Efeito da Temperatura.

GOMIS-YAGÜES *et al.* (1998), estudando a influência da temperatura no ELL do sistema ternário 1-butanol/1-propanol/água, observaram a diminuição da região heterogênea com o aumento da temperatura, sendo que, ao comparar as curvas de equilíbrio obtidas a 25°C e 95°C constataram que a redução do tamanho da região heterogênea foi de aproximadamente 50%.

O efeito da pressão sobre o equilíbrio líquido-líquido é geralmente pouco importante e pode ser desprezado. No entanto, uma ressalva deve ser feita: a pressão imposta ao sistema deve ser superior à pressão de saturação de qualquer um dos componentes, na temperatura de trabalho. Se a pressão for inferior a qualquer uma das pressões de saturação, haverá a formação de uma fase vapor, modificando o equilíbrio termodinâmico do sistema e formando um equilíbrio líquido-líquido-vapor. Experimentalmente, isto pode ser evitado pelo preenchimento total da célula de equilíbrio, sem deixar espaços vazios para a formação de uma fase vapor.

2.5. Correlação do Equilíbrio Líquido-Líquido

Dados de equilíbrio líquido-líquido podem ser obtidos a partir de informações sobre os componentes da mistura e de suas interações binárias; para isso, usa-se um modelo de energia livre de Gibbs, que pode ser do tipo molecular ou de contribuição de grupo.

Na termodinâmica molecular os desenvolvimentos modernos do comportamento de soluções líquidas estão baseados no conceito de *composição local*. No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não-aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (SMITH, 2000).

Wilson, em 1964, introduziu este conceito com a publicação de um modelo para o comportamento de soluções, desde então conhecido como a equação de Wilson. Esta equação impulsionou o desenvolvimento de modelos de composição local alternativos devido ao seu sucesso na correlação de dados do equilíbrio líquido-vapor.

Dentre os modelos que utilizam este conceito, pode-se citar o NRTL (Non-Random-Two-Liquid) desenvolvido por RENON & PRAUSNITZ (1968), e o UNIQUAC (UNiversal QUase-Chemical) de ABRAMS & PRAUSNITZ (1975).

A partir do modelo UNIQUAC foi desenvolvido o método UNIFAC, através do qual os coeficientes de atividade são calculados formando-se as contribuições de vários grupos que formam as moléculas de uma solução.

2.5.1. Modelo NRTL

O modelo NRTL (Non-random, Two-Liquid), proposto por RENON & PRAUSNITZ (1968), está baseado no conceito da composição local e é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial. A idéia básica da composição local é que ela não é uniforme através da mistura e para esta consideração foi introduzida uma não-aleatoriedade no modelo de mistura de líquidos.

Segundo CRUZ & RENON (1978), o NRTL é um modelo que apresenta as seguintes vantagens:

Capítulo 2: Fundamentos Teóricos

1. É capaz de representar propriedades de equilíbrio de sistemas não-eletrolíticos fortemente não-ideais;
2. O conceito de composição local permite uma redução do número de parâmetros ajustáveis;
3. A generalização das equações no NRTL a sistemas multicomponentes requer somente parâmetros binários.

Para sistemas multicomponentes o coeficiente de atividade é expresso, por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (2.18)$$

$$\text{onde: } \tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (2.19)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (2.20)$$

$$\tau_{ij} = \tau_{0ij} + \frac{\tau_{1ij}}{T} \quad (2.21)$$

T: temperatura

com cinco parâmetros ajustáveis (τ_{0ij} , τ_{0ji} , τ_{1ij} , τ_{1ji} e α_{ij}) para cada par binário. Os parâmetros τ_{0ij} , τ_{0ji} , τ_{1ij} e τ_{1ji} estão relacionados com a energia característica de interação entre as moléculas de tipo i e j, enquanto o parâmetro α_{ij} está relacionado com a não-randomicidade (ou não-aleatoriedade) da mistura, quer dizer, os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente, mas seguem um padrão ditado pela composição local. No caso de $\alpha=0$, a mistura é completamente aleatória (equação de Margules com dois sufixos).

Neste trabalho, fez-se uso do modelo NRTL como ferramenta para correlacionar os dados de ELL através do ajuste dos parâmetros de interação alifático-solvente, aromático-solvente e solvente-solvente.

O modelo NRTL já foi testado por alguns autores para sistemas contendo sulfolano. DE FRÉ & VERHOEYE, (1976); CASSELL et al., (1989b); MONDRAGÓN-GARDUÑO et al., (1991); MASOHAN et al., (1996); HIGASHIUCHI et al., (1997) e

CHEN et al., (2000a, 2000b e 2001) encontraram bons resultados utilizando o modelo NRTL para prever dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas que continham o solvente sulfolano. Segundo os resultados obtidos com o modelo NRTL em comparação com o modelo UNIQUAC para estes sistemas, LEE & KIM, (1995, 1998); LIN & KAO, (2002) e RAPPEL et al., (2002) encontraram melhores resultados para o modelo NRTL, entretanto CASSELL et al., (1989b); MASOHAN et al., (1990); LETCHER et al., (1996); KAO & LIN, (1999a, 1999b, 1999c, 1999d) e LIN & YANG, (2002) encontraram resultados favoráveis ao modelo UNIQUAC.

2.5.2. Modelo UNIFAC

LANGMUIR (1925) introduziu a proposta de calcular propriedades termodinâmicas a partir da contribuição de grupos estruturais considerando que as forças intermoleculares que atuam em torno de um grupo ou radical estrutural são características deste grupo de moléculas e independem da natureza do resto da molécula. Assim, reduz-se o número de parâmetros, uma vez que o número de grupos funcionais que constituem os compostos químicos de interesse é muito menor.

Segundo WILSON & DEAL (1962), as hipóteses para o desenvolvimento dos métodos de contribuição de grupo para o cálculo de coeficientes de atividade foram estabelecidas com base nas seguintes suposições:

1. “Uma solução líquida é considerada como uma mistura dos grupos que constituem os componentes da solução”.
2. “A energia livre de Gibbs excedente é a soma de duas contribuições: uma combinatorial, devido essencialmente às diferenças de tamanho e forma das moléculas, e outra residual, que considera as interações energéticas entre as moléculas”.
3. “O termo residual é a soma das contribuições de cada grupo na solução menos a soma das contribuições dos grupos no estado padrão de componente puro”.

Capítulo 2: Fundamentos Teóricos

4. “A contribuição residual de cada grupo é função apenas das concentrações dos grupos e da temperatura, e a mesma função é usada para representar a contribuição residual no estado padrão”.

Utilizando as suposições acima, foram desenvolvidos vários métodos de predição para a determinação do coeficiente de atividade por contribuição por grupos.

O modelo UNIFAC originalmente foi desenvolvido para a predição do equilíbrio líquido-vapor, porém devido à sua flexibilidade e confiabilidade, foi aplicado aos mais variados casos. Por este motivo, ele é também o método mais usado dentre os métodos de contribuição de grupos.

No método de contribuição de grupos UNIFAC, os grupos são arranjados em grupos principais, os quais se subdividem em subgrupos. Nos cálculos, considera-se que os parâmetros energéticos entre os grupos principais se estendem aos subgrupos respectivos.

O modelo representa o coeficiente de atividade como a soma de uma parte combinatorial e uma residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{com}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (2.22)$$

na qual “com” denota o termo combinatorial e “res” o termo residual.

A contribuição combinatorial é devida às diferenças entre a forma e o tamanho das moléculas, enquanto que a contribuição residual leva em consideração as interações energéticas entre os grupos estruturais que compõem as moléculas da mistura.

A parte combinatorial é dada por:

$$\ln \gamma_i^{\text{com}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \ell_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_j \quad (2.23)$$

$$\text{Com } \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.24)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.25)$$

Capítulo 2: Fundamentos Teóricos

$$\ell_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (2.26)$$

onde, z é o número de coordenação, adotado como igual a 10,

x_i, x_j são as frações molares das moléculas i e j , respectivamente

Φ_i e θ_i são, respectivamente, fração de volume e fração de superfície da molécula i , os parâmetros r_i e q_i são calculados como a soma dos parâmetros de área e do volume dos grupos expressos por:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (2.27)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.28)$$

que por sua vez são calculados a partir da área superficial e volume dos grupos de van der Waals, dados por BONDI (1968):

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \quad (2.29)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \times 10^9} \quad (2.30)$$

sendo: V_{wk} o volume de van der Waals

A_{wk} a área de van der Waals

Os parâmetros de volume (R_k) e áreas de grupo (Q_k) do UNIFAC estão mostrados na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1 - Parâmetros de Volume (R_k) e Área Superficial de Grupo (Q_k)
(FREDENSLUND et al., 1977).**

Grupos	R_k	Q_k
1 CH ₃	0.9011	0.848
2 CH ₂	0.6744	0.540
3 CH	0.4469	0.228
4 CH ₂ =CH	1.3454	1.176
5 ACH	0.5313	0.400
6 ACCH ₃	1.2663	0.968
7 ACCH ₂	1.0396	0.660
8 ACCH	0.8121	0.348
9 TMS	4.0358	3.200

O grupo TMS é um único grupo que representa o sulfolano (C₄H₈SO₂).

A parte residual é dada pelo conceito de solução de grupos:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_{k=1}^{grupos} \nu_{ki} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (2.31)$$

onde, ν_{ki} é o número de grupos do tipo k na molécula i , Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo k , $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução padrão com moléculas apenas do tipo i . Esta suposição é conhecida como a solução por grupos.

com os coeficientes de atividade residuais dos grupos dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.32)$$

na qual Θ_m é a fração de área do grupo m , calculada por:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.33)$$

com, X_m sendo a fração molar do grupo m na mistura expressa por:

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^N x_i v_{ki}}{\sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^g x_i v_{li}} \quad (2.34)$$

sendo $\Gamma_k = f(X_1, X_2, \dots, X_g, T)$ e Ψ_{mn} são os parâmetros de interação energética entre os grupos m e n , dados por:

$$\Psi_{mn} = \exp\left[-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{RT}\right) \quad (2.35)$$

com, U_{mn} sendo uma medida da energia de interação entre os grupos m e n .

Parâmetros de interação de grupo, a_{mn} , para uma grande quantidade de grupos têm sido sistematicamente reportados por vários autores (MACEDO et al., 1983; TIEGS et al., 1987; HANSEN et al., 1991; WITTIG et al., 2003). A aplicação de UNIFAC a sistemas contendo sulfolano foi feita por HASSAN & FAHIM (1988). Os dados foram correlacionados pela equação de Hand e foram encontrados bons resultados com a predição pelo modelo UNIFAC. Os sistemas estudados foram *n*-hexano + benzeno + sulfolano, *n*-heptano + tolueno + sulfolano e octano + xileno + sulfolano, todos eles a 30, 35 e 40°C.

AZNAR et al. (1998) mostraram que o modelo UNIFAC-LLE, quando usado para prever o ELL de sistemas ternários contendo sulfolano, apresenta bons resultados. O desvio médio quadrático encontrado para 64 sistemas do tipo aromático + alifático + sulfolano foi de 3,0%.

Os dois modelos termodinâmicos, NRTL e UNIFAC estão implementados no código Fortran TML-LLE, (STRAGEVITCH & D'ÁVILA, 1997), que foi utilizado para todos os cálculos neste trabalho.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Sulfolano como Agente Extrativo

O processo de extração com solvente, para separar os aromáticos dos alifáticos, pode ser efetuado com vários solventes que cumpram os requisitos de polaridade e atividade com os aromáticos.

Dentre estes, a característica mais importante que um solvente deve ter para esta aplicação é uma alta seletividade para aromáticos. BAILES (1977a, 1977b) apresenta uma descrição dos diferentes processos e solventes mais usados. Um resumo aparece na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Solventes e Processos de Extração de Aromáticos (BAILES, 1977b).

Solventes	Processo/Patente	Temp. de Operação	Equipamentos
Água/polietileno glicol	UDEX	150°C	Extrator de pratos perfurados
Sulfolano	Shell	120°C	Coluna de discos rotativos
N-metilpirrolidona	Arosolvan/Lurgi	35-60°C	Decantador-misturador de vários estágios
N-formilmorfolina	Formex/Snam Progetti	40°C	Extrator de pratos perfurados
Tetraetileno glicol	Union Carbide	100°C	Extrator de pratos perfurados
Dimetilsulfóxido	Instituto Francês do Petróleo	Ambiente	Extrator de lâmina rotativa

Todos os solventes mencionados antes têm características em comum, como densidades e pontos de ebulição maiores que os aromáticos que se pretende extrair, e todos eles são moléculas mais ou menos polares e solúveis em água. Estas propriedades são importantes para definir o tipo de equipamento utilizado: diferenças em densidades são importantes para o escoamento das fases em contra-corrente e decantação em colunas de extração, enquanto um ponto de ebulição suficientemente alto para permitir a posterior separação do solvente por destilação pode ser vital para a economia do processo como um todo.

Entre os processos apresentados na Tabela 3.1, o mais utilizado é o processo Shell envolvendo sulfolano, principalmente devido às suas propriedades extremamente favoráveis como solvente. O sulfolano é o tio-ciclopentano-1,1-dióxido (tetramethylene sulfone), tem a fórmula $C_4H_8SO_2$ e apresenta a estrutura seguinte:

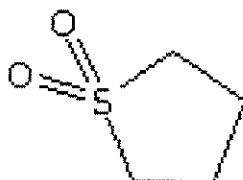


Figura 3.1 – Estrutura do Sulfolano.

O sulfolano é uma molécula fortemente polar, altamente seletiva para aromáticos, devido à sua falta de afinidade com os hidrocarbonetos alifáticos menos polarizáveis (BAILES, 1977b). No Brasil, a Companhia Petroquímica do Nordeste (COPENE) e a Companhia Petroquímica do Sul (COPEsul) usam o processo Shell, enquanto a Petrobrás usa o processo UDEX na sua unidade de Cubatão e a Petroquímica União (PQU) usa o processo Arosolvan/Lurgi (CALDAS, 2003).

O sulfolano difere dos glicóis empregados no processo UDEX principalmente nos seguintes aspectos (BEARDMORE & KOSTERS, 1963):

- Maior solubilidade para hidrocarbonetos;
- Maior grupo de seletividade;

Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

- Menor seletividade leve/pesada;
- Menor calor específico, 0,35 comparado com 0,65 para glicóis; e
- Grande estabilidade térmica e oxidativa.

A maior solubilidade e seletividade resultam em menores razões de solvente na alimentação.

Com a pesquisa bibliográfica realizada, verificou-se a escassez de dados para sistemas específicos a dadas temperaturas, principalmente sistemas quaternários e quinários e que contivessem hidrocarbonetos alifáticos com número de carbonos maiores do que nove. A escolha por esse tamanho de hidrocarboneto é porque a nafta possui hidrocarbonetos na faixa de C4 a C12 (DYKE, 1997), por isso, a simularemos com uma mistura de nonano (C9) e undecano (C11).

TRIPATHI et al. (1975) estudaram o equilíbrio líquido-líquido do sistema tolueno + n-heptano + sulfolano a 25, 40 e 50°C. Eles determinaram que o sistema atinge o equilíbrio dentro de 30 a 45 minutos de agitação. Foi observado que o efeito do aumento da temperatura de 25 para 50°C na inclinação das linhas de amarração é muito pequeno. Foi visto também pelas curvas de seletividade que, com o aumento da temperatura, a seletividade do sulfolano para o tolueno diminui e eventualmente a capacidade do solvente aumenta.

Usando duas misturas binárias de hidrocarbonetos, foi estudada a capacidade de extração de aromáticos de onze solventes, dentre eles o sulfolano (RAWAT & GULATI, 1976). Os sistemas estudados foram solvente + benzeno + heptano e solvente + tolueno + heptano a 25, 40 ou 50°C, dependendo do solvente. No caso do sulfolano, a temperatura usada foi de 25°C. Pela seletividade, capacidade do solvente, curva binodal e linhas de amarração viu-se que dentre os solventes estudados, o melhor é o 1,3-propano-sulfono. Uma comparação com o sulfolano mostra que o diagrama de fase ternário do 1,3-propano-sulfono é muito semelhante ao do sulfolano.

Os sistemas ciclohexano + benzeno + sulfolano, 1-hexeno + benzeno + sulfolano, hexano + benzeno + sulfolano e heptano + benzeno + sulfolano foram determinados experimentalmente a 25, 50, 75 e 100°C por DE FRÉ & VERHOEYE (1976). Foi medido também o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários sulfolano + benzeno e sulfolano +

tolueno. Os dados ternários foram correlacionados pelo modelo NRTL. Foram estudadas também as propriedades do sulfolano como agente extratante de hidrocarbonetos aromáticos em misturas contendo hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, dentre elas a seletividade, o coeficiente de distribuição e a capacidade. A seletividade do sulfolano diminui com a temperatura, assim como a região de duas fases. Pela inclinação das linhas de amarração, pode-se observar que a seletividade do sulfolano aumenta na presença dos diferentes hidrocarbonetos alifáticos na seguinte seqüência: 1-hexeno < ciclohexano < hexano. A seletividade encontrada foi sempre maior que 1, ou seja, a extração é possível. A capacidade do sulfolano para os diferentes sistemas estudados foi mostrada no artigo.

RAWAT & PRASAD (1980) avaliaram uma série de misturas contendo três solventes industriais, trietileno glicol, tetraetileno glicol e sulfolano, a elevadas temperaturas, de 100 a 150°C. Os sistemas continham benzeno, n-heptano e água. Os solventes são empregados na indústria na presença de água, que é usada como um anti-solvente. Também foram estudadas as solubilidades dos solventes em heptano a várias temperaturas. A solubilidade do sulfolano em heptano mostrou uma relação linear entre a temperatura e a solubilidade.

ASHCROFT et al. (1982) determinaram dados de equilíbrio líquido-líquido de três sistemas ternários e seis sistemas quaternários. Estes sistemas continham sulfolano, n-heptano, tolueno, 2-propanol e água a 30°C. Seus dados foram comparados com os de DE FRÉ & VERHOEYE (1976) e os de TRIPATHI et al. (1975) levando em consideração a seletividade do solvente. Esta comparação apresentou bons resultados. Estes dados foram correlacionados pelo modelo NRTL que descreveu os dados satisfatoriamente.

HASAN & FAHIN (1988) predisseram sistemas ternários usando o método UNIFAC e encontraram bons resultados. Os sistemas eram n-hexano + benzeno + sulfolano, n-heptano + tolueno + sulfolano e octano + xileno + sulfolano a 30, 35 e 40°C. Dos resultados, conclui-se que a temperatura tem um leve efeito na miscibilidade dos sistemas estudados. Considerando a capacidade de extrair e a seletividade do sulfolano, os melhores resultados foram obtidos em temperaturas abaixo de 30°C. A inclinação das linhas de amarração tende na direção do solvente, mas a seletividade é maior que 1, portanto a extração é possível.

Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

Dados de equilíbrio líquido-líquido foram medidos por CASSELL et al. (1989a) para o sistema heptano + tolueno + sulfolano a 25°C e para o sistema heptano + xileno + sulfolano a 17, 25 e 50°C. As equações do NRTL e do UNIQUAC foram usadas para correlação dos dados experimentais e para predição das composições das fases dos sistemas ternários e ambas as equações mostraram bons resultados.

CASSELL et al. (1989b) obtiveram bons resultados nos estudos dos sistemas sulfolano + tolueno + pentano e sulfolano + benzeno + pentano a 17, 25 e 50°C. Os resultados foram correlacionados com os modelos NRTL e UNIQUAC. Os desvios padrões correspondentes à equação UNIQUAC foram melhores do que os da equação NRTL para todos os sistemas, exceto para o sistema sulfolano + tolueno + pentano a 50°C.

MASOHAN et al. (1990) estudaram o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas alquilbenzeno + dodecano/cetano + sulfolano a 60 e 100°C com o intuito de obter dados experimentais consistentes. Estes dados foram então preditos pelo modelo UNIFAC e correlacionado pelos modelos NRTL e UNIQUAC.

HAUSCHILD & KNAPP (1991) estudaram o sistema heptano + sulfolano + etilbenzeno a temperaturas próximas da ambiente em três diferentes tipos de equipamentos, dependendo da temperatura e pressão que eram estudados os sistemas.

Curvas binodais experimentais e dados de linhas de amarração foram obtidos a 25°C para o equilíbrio líquido-líquido ternário para quatro sistemas C6-isômero + sulfolano + tolueno por MONDRAGÓN-GARDUÑO et al. (1991), onde os isômeros estudados são n-hexano, ciclohexano, 2-metilpentano e 1-hexeno. Os dados das linhas de amarração foram correlacionados com o modelo NRTL. As linhas de amarração foram usadas para deduzir os valores da seletividade, do coeficiente de distribuição e da capacidade para o sulfolano. A seletividade do sulfolano para o tolueno varia de acordo com a sequência: n-hexano > 2-metilpentano > ciclohexano > 1-hexeno. A extração em todos os casos é possível devido ao valor encontrado para a seletividade. A capacidade do sulfolano é muito parecida nos sistemas estudados.

NAITHANI et al. (1992) determinaram dados de equilíbrio quaternário a 60°C para misturas hidrocarbonetos de nafta e querosene com os solventes sulfolano e trietileno

glicol. Os dados foram preditos pelo modelo de contribuição de grupo UNIFAC e as predições estavam de acordo com os valores experimentais.

LEE & KIM (1995) compararam dados experimentais dos sistemas sulfolano + octano + benzeno, sulfolano + octano + tolueno e sulfolano + octano + p-xileno a 25, 35 e 45°C, com valores calculados pelos modelos UNIQUAC e NRTL. Os dois modelos apresentaram bons resultados, porém foram encontrados melhores resultados para o NRTL do que para o UNIQUAC. Para observar a dependência da temperatura foram traçadas as curvas binodais calculadas pelo modelo NRTL para cada sistemas. Como esperado, notou-se que o tamanho da região de duas fases diminuiu com o aumento da temperatura.

LETCHER et al. (1996) estudaram sistemas do tipo sulfolano + 1-heptino (ou + benzeno ou + p-xileno) + heptano e para misturas de sulfolano + benzeno + decano (ou + dodecano) a 30°C. A adição de benzeno ao sulfolano provocou um aumento na solubilidade de hidrocarbonetos (heptano > decano > dodecano). A influência do benzeno na solubilidade dos hidrocarbonetos é maior do que a do p-xileno ou do 1-heptino.

AZNAR et al. (1998) compararam o modelo UNIFAC-LLE e o modelo UNIFAC-Dortmund para a predição do equilíbrio líquido-líquido para aproximadamente 1000 sistemas ternários, classificados em 30 diferentes famílias. Uma destas famílias continha 64 sistemas do tipo alifático + aromático + sulfolano. O desvio médio encontrado para esta família pelo modelo UNIFAC-LLE, que usa os parâmetros de MAGNUSSEN et al. (1981), foi de 3,0%. Não foi possível calcular o desvio com o modelo UNIFAC-Dortmund, pois ele utiliza os parâmetros de GMEHLING et al. (1993), que não contém um grupo para o sulfolano. De forma geral, o modelo UNIFAC-LLE apresentou melhores resultados do que o UNIFAC-Dortmund para o resto dos sistemas.

Os sistemas do tipo sulfolano + octano + (benzeno, tolueno ou p-xileno) foram estudados a altas temperaturas por LEE & KIM (1998). Os dados encontrados foram comparados com os valores calculados pelos modelos UNIQUAC e NRTL. Foram encontrados melhores resultados com o modelo NRTL do que com o UNIQUAC.

KAO & LIN (1999a) publicaram dados de ELL dos sistemas ternários contendo hidrocarbonetos com número de carbonos maior do que nove (decano, undecano e tetradecano) a 50, 75 e 100°C. Eles correlacionaram os dados pelo modelo UNIQUAC e

NRTL, e o UNIQUAC apresentou melhores resultados. O hidrocarboneto aromático usado foi o butilbenzeno. A inclinação das linhas de amarração mostrou que o butilbenzeno é mais solúvel em alcanos do que em sulfolano, e é mais solúvel em decano do que em undecano ou em tetradecano na mesma temperatura. Este efeito da solubilidade é refletido no tamanho da região de duas fases, que aumenta levemente na ordem tetradecano > undecano > decano na mesma temperatura. Foi observado também o efeito da temperatura, e, como esperado, essa região diminui com o aumento da temperatura nos sistemas estudados. Para um mesmo sistema, viu-se que o aumento da temperatura aumenta a seletividade. E para uma mesma temperatura nos sistemas estudados, a ordem da seletividade do sulfolano para o butilbenzeno é tetradecano > undecano > decano. A seletividade em todos os casos é maior que 1.

KAO & LIN (1999b) usaram o dodecano como hidrocarboneto alifático com número de carbonos maior do que nove, porém os aromáticos utilizados foram o butilbenzeno, 1,4-diisopropilbenzeno e octilbenzeno às mesmas temperaturas do trabalho anterior. Os dados experimentais foram correlacionados pelos modelos NRTL e UNIQUAC. O modelo UNIQUAC apresentou melhores resultados do que o modelo NRTL. Foi encontrado que a área da região de duas fases diminui na ordem: butilbenzeno < 1,4-diisopropilbenzeno < octilbenzeno. Como esperado, essa região aumentou com a diminuição da temperatura. A inclinação das linhas de amarração mostrou que o butilbenzeno, o 1,4-diisopropilbenzeno e o octilbenzeno são mais solúveis em dodecano do que em sulfolano. Com relação à seletividade, foi observado que quanto maior a temperatura, menor a seletividade. Em uma mesma temperatura, a ordem da seletividade do sulfolano em hidrocarbonetos aromáticos é butilbenzeno > 1,4-diisopropilbenzeno > octilbenzeno. Portanto, o sulfolano é mais seletivo para um menor número de carbonos do que para um maior número de carbonos em hidrocarbonetos aromáticos. Os resultados mostraram que a extração é possível.

Dados de equilíbrio líquido-líquido foram apresentados para misturas de alcanos (C10/C12/C14) + octilbenzeno + sulfolano a 50, 75 e 100°C por KAO & LIN (1999c). A adição de octilbenzeno ao sulfolano aumenta a solubilidade dos alcanos na ordem de decano > dodecano > tetradecano. Os dados foram correlacionados pelos modelos UNIQUAC e NRTL. O modelo UNIQUAC apresentou-se melhor do que o modelo NRTL.

KAO & LIN (1999d) determinaram dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários de alcanos (C10/C12/C14) + 1,4-diisopropilbenzeno + sulfolano a 50, 75 e 100°C. A adição de 1,4-diisopropilbenzeno ao sulfolano provocou um aumento na solubilidade dos alcanos na mesma ordem que o encontrado anteriormente por KAO & LIN (1999c). As linhas de amarração foram correlacionadas pelos modelos UNIQUAC e NRTL, e o UNIQUAC apresentou melhores resultados.

CHEN et al. (2000a) estudaram sistemas ternários e quaternários contendo 1-hepteno e ciclohexano, que são hidrocarbonetos com poucos dados experimentais na literatura. Seus dados foram comparados com os valores calculados usando o modelo NRTL. Os resultados de dois sistemas ternários foram comparados com os resultados de CASSELL et al. (1989a). Os resultados do sistema ciclohexano + benzeno + sulfolano foram comparados com os dados experimentais de DE FRÉ & VERHOEYE (1976) a 25°C e com os dados de KARVO & NISSEMA (1979) a 30°C, e mostram-se de acordo com os de DE FRÉ & VERHOEYE (1976).

CHEN et al. (2000b) determinaram experimentalmente dados de ELL para seis sistemas ternários, três quaternários e um quinário envolvendo n-hexano, n-octano, tolueno, xileno, benzeno e sulfolano. Com base nos parâmetros do modelo NRTL encontrados para os sistemas ternários, o equilíbrio líquido-líquido para sistemas quaternários e quinários foi predito e comparado com os dados experimentais dos ternários.

Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas quaternários e quinários contendo sulfolano foram mostrados por CHEN et al. (2001). Estes dados foram comparados com valores preditos usando NRTL com parâmetros tirados de sistemas ternários de CHEN et al. (2000a). Os resultados mostraram que o equilíbrio líquido-líquido quaternário e quinário pode ser predito usando o modelo NRTL com parâmetros de sistemas ternários.

LIN & YANG (2002) estudaram os sistemas ternários tridecano + (butilbenzeno ou 1,4-diisopropilbenzeno) + sulfolano a 50, 62.5, 75, 87.5 e 100°C e calcularam os coeficientes de distribuição para os componentes deste sistema, a fim de prever a simulação de um possível processo de extração. Eles observaram que a solubilidade do butilbenzeno é maior do que a do 1,4-diisopropilbenzeno em misturas com tridecano + sulfolano. Os

resultados foram correlacionados com os modelos UNIQUAC e NRTL. Os valores calculados pelo modelo UNIQUAC foram melhores do que os encontrados pelo NRTL e foi mostrado que a exatidão é maior em temperaturas mais baixas. A seletividade em todos os casos é maior que 1. Pelos valores experimentais da seletividade, foi observado que para um mesmo sistema, o aumento da temperatura, diminui a seletividade. Não só os dados de seletividade, mas também os dados do coeficiente de distribuição mostraram que o sulfolano é mais extrativo para butilbenzeno do que para 1,4-diisopropilbenzeno a uma dada temperatura.

LIN & KAO (2002) determinaram dados de ELL para os sistemas ternários octano + (benzeno ou tolueno ou m-xileno) + sulfolano a 50, 75 e 100°C. Foi observado que a solubilidade relativa do benzeno é maior do que a do tolueno ou m-xileno em misturas com octano + sulfolano. Os dados das linhas de amarração foram correlacionados com os modelos NRTL e UNIQUAC, e o que apresentou melhores resultados foi o NRTL. Para um mesmo sistema, o aumento da temperatura reduz a seletividade. Pelos valores da seletividade, a separação de benzeno, tolueno, ou m-xileno do octano pela extração com sulfolano é possível. Não apenas os dados da seletividade, mas também os dados do coeficiente de distribuição mostraram que o sulfolano é mais extrativo com a redução do número de carbonos dos hidrocarbonetos aromáticos a uma dada temperatura.

Os sistemas ternários sulfolano + p-xileno + ciclohexano, sulfolano + p-xileno + n-hexano e sulfolano + tolueno + n-hexano a 35 e 50°C foram estudados por RAPPEL et al. (2002). Foram estimados parâmetros pelos modelos UNIQUAC e NRTL. O modelo NRTL apresentou ajustes ligeiramente melhores para os dados de LLE dos sistemas estudados. Os desvios médios quadráticos comparando as composições calculadas e experimentais para a região de duas fases são <1,61% para o modelo NRTL e <2,1% para o modelo UNIQUAC.

Apesar de vários pesquisadores já terem estudado o sulfolano em diversos sistemas, como foi visto anteriormente, o assunto voltou a ser discutido hoje devido à falta de dados experimentais para sistemas quaternários e quinários que envolvam hidrocarbonetos com número de carbonos maior que nove.

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Dados da literatura contendo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e sulfolano foram reproduzidos para validar a metodologia experimental, já que para dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido não há teste de consistência, tal como há para dados de equilíbrio líquido-vapor.

Após ter sido efetuada a comparação dos dados experimentais com os de outros autores e verificado que os desvios estão dentro da faixa dos erros experimentais, considera-se que a metodologia é adequada. Assim, os dados dos sistemas a serem determinados posteriormente, para os quais não haverá dados experimentais na literatura para fins de comparação, também serão considerados de boa qualidade.

A pressão não foi medida nesse tipo de experimento por não ter influência no comportamento dos líquidos; somente a temperatura e as composições das fases foram medidas.

CHEN et al. (2000b) determinaram experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários, quaternários e quinários a 25°C e a pressão atmosférica. Dentre os seus sistemas, foi selecionado o sistema ternário n-hexano + benzeno + sulfolano, o sistema quaternário n-hexano + n-octano + benzeno + sulfolano e o sistema quinário n-hexano + n-octano + benzeno + tolueno + sulfolano para testar a metodologia. Estes dados são apresentados no Apêndice B.

Após ter sido verificado que a metodologia usada é válida, dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido foram estudados à pressão atmosfera e à duas temperaturas, 25 e 40°C para os sistemas quaternários:

Capítulo 4 – Metodologia Experimental

- Nonano + undecano + benzeno + sulfolano;
- Nonano + undecano + tolueno + sulfolano;
- Nonano + undecano + m-xileno + sulfolano.

E para os sistemas quinários:

- Nonano + undecano + benzeno + tolueno + sulfolano;
- Nonano + undecano + benzeno + m-xileno + sulfolano;
- Nonano + undecano + tolueno + m-xileno + sulfolano.

4.1. Reagentes

Todas as purezas dos reagentes, utilizados no experimento, foram testados através de cromatografia gasosa. A Tabela 4.1 mostra algumas características destes reagentes. Outras propriedades, tais como temperatura de ebulição, temperatura de fusão e densidade, podem ser vistas no Apêndice A.

Tabela 4.1 – Características dos Reagentes.

Reagentes	Fabricante	Pureza (% em massa)	PM (g/mol)
n-Hexano	Merck	min 99,0	86,18
n-Octano	Spectrum	min 97,8	114,23
Nonano	Sigma-Aldrich	99,0	128,26
Undecano	Sigma-Aldrich	min 99,0	156,31
Benzeno	Sigma-Aldrich	99,0	78,11
Tolueno	Merck	min 99,5	92,14
m-Xileno	Sigma-Aldrich	min 99,0	106,17
Sulfolano	Sigma-Aldrich	99,0	120,17

4.2. Equipamentos

Os equipamentos usados para a determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido foram, basicamente, uma célula de equilíbrio, um banho termostático e um agitador magnético. As amostras coletadas das duas fases em equilíbrio foram analisadas em um cromatógrafo a gás.

4.2.1. Célula de Equilíbrio

A célula de equilíbrio utilizada nos testes de ELL deste trabalho está representada nas Figuras 4.1 e 4.2. Esta célula é feita de vidro Pyrex que permite visualizar as duas fases líquidas, com volume interno de aproximadamente 44 mL. Existem aberturas capilares laterais que servem para coletar as amostras por meio de micro-seringas. O encamisamento serve para a circulação do fluido termostático e o contato das fases pode ser feito pela agitação usando uma barra magnética revestida de Teflon.

As especificações da célula foram baseadas em STRAGEVITCH (1997), com uma única diferença que é a diminuição do volume interno (de cerca 60 para 40 mL). Esta mudança não prejudicou a eficiência da célula, que foi testada reproduzindo dados da literatura, e nos permitiu usar menor quantidade de reagentes.

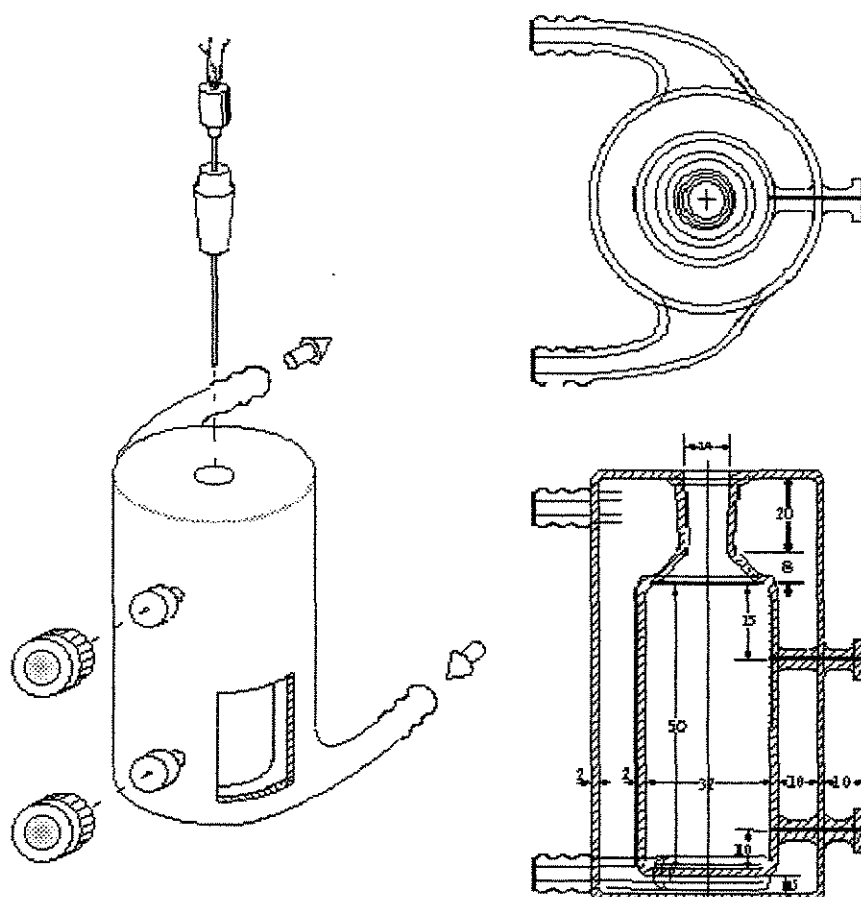


Figura 4.1 – Célula de Equilíbrio; vista lateral, vista superior e corte longitudinal da célula, dimensões em mm.

4.2.2. Banho Termostático

Um banho termostático Tecnal, modelo TE-184, foi utilizado para manter a temperatura das células constante. O fluido termostático usado é a água, que circula pelo encamisamento das células de equilíbrio. A capacidade do banho é de 10 litros e a precisão da temperatura do banho é de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

4.2.3. Balança

Os reagentes são medidos gravimetricamente. A balança analítica usada para pesar os reagentes é da marca OHAUS AS 200, com precisão de 0,0001 g.

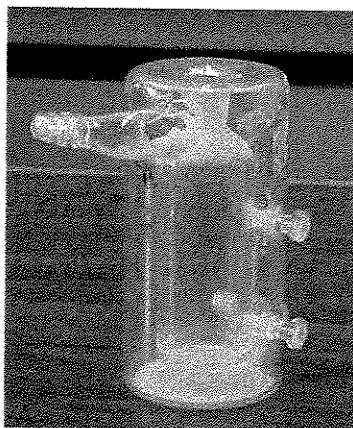


Figura 4.2 – Célula de Equilíbrio.

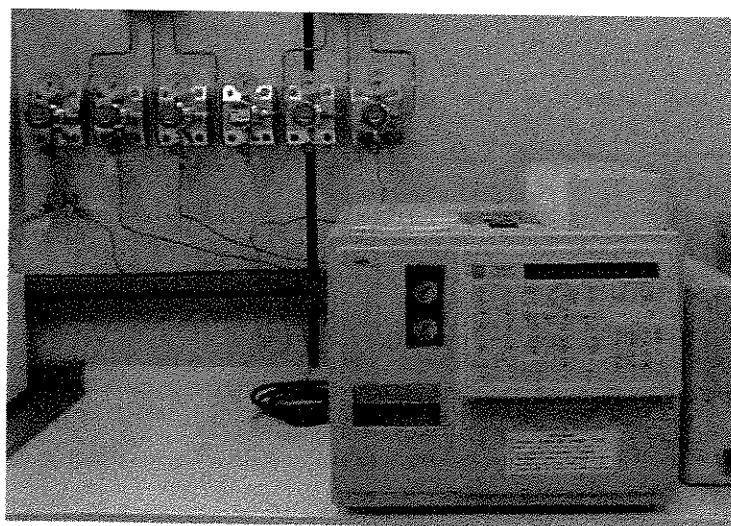


Figura 4.3 – Cromatógrafo à Gás Varian 3400.

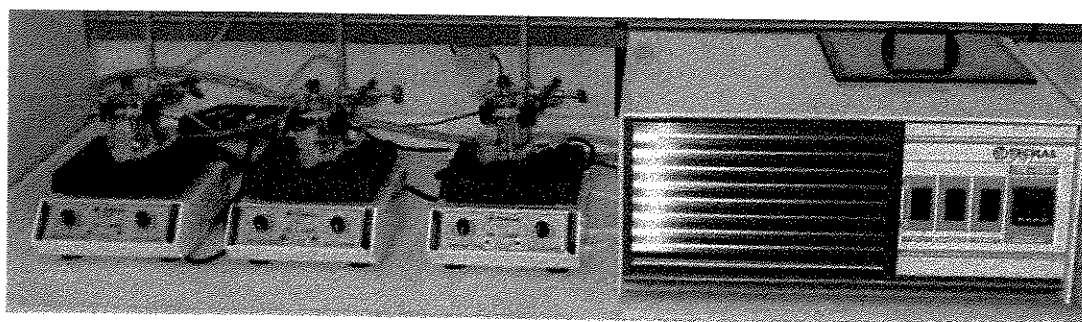


Figura 4.4 – Esquema do experimento.

4.2.4. Agitador Magnético

O agitador magnético serve para garantir a homogeneização da mistura. O agitador que foi usado é da marca Tecnal, modelo TE – 085, motor de indução, controlador de velocidade eletrônico, plataforma de alumínio fundido com revestimento em Teflon.

4.2.5. Cromatógrafo a Gás

Devido à sua facilidade de efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas, a cromatografia destaca-se entre os métodos modernos de análise.

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes (COLLINS et al., 1997).

Para a análise das composições de ambas as fases em equilíbrio, foi utilizado um cromatógrafo a gás Varian 3400 (Figura 4.3), equipado com um detector de ionização de chama (Flamme Ionization Detector – FID).

Para separar os componentes, foi usada uma coluna capilar SPB™-1 megabore de 15 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 5 µm de espessura do filme, recheada com poli (dimetilsiloxano). O nitrogênio foi usado como gás de arraste, com uma vazão de 5 mL/min e um make up de 25 mL/min. O hidrogênio, necessário para a queima, com uma vazão de 30 mL/min e o ar sintético de 300 mL/min.

A temperatura inicial da coluna foi mantida em 40°C por 6 minutos, depois foi elevada a uma taxa de 30°C/min até 250°C, onde permaneceu por 1 minuto. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas constantes a 320°C e 350°C, respectivamente. Nestas condições foi possível observar uma boa separação dos componentes em ambas as fases.

Capítulo 4 – Metodologia Experimental

Foi necessário diluir as amostras com acetona, marca Merck, p.a., mínimo 99,5% (CG), desidratada, usada como solvente. A diluição foi de 1:10 para que as amostras não apresentassem turbidez e não se separassem em duas fases após a coleta.

A alíquota de amostra injetada no cromatógrafo era de 1 μ L. Foi utilizada a seringa Hamilton Co. Reno, modelo 80300-701N, de 10 μ L. As amostras foram analisadas em triplicata e feita uma média dos valores obtidos para encontrar um resultado adequado.

O sulfolano é uma substância muito difícil de ser analisada devido à sua enorme afinidade com a fase estacionária das colunas cromatográficas, tendo em vista que o sulfolano é também usado como fase estacionária em algumas colunas. Por este motivo, o pico do sulfolano é sempre mais largo do que os picos dos outros componentes, o que dificulta sua análise. No entanto, após exaustivos testes foi possível calcular sua área com a mesma precisão das áreas dos outros componentes.

No Apêndice C pode-se ver dois cromatogramas, um de cada fase do equilíbrio, de um sistema quinário. O primeiro pico visto nos cromatogramas é sempre da acetona e ele era automaticamente descartado pelo integrador. Observamos claramente a diferença na largura do sulfolano em comparação com os picos de todos os componentes na fase rica em sulfolano (Figura C.2).

4.3. Procedimento Experimental

As células de equilíbrio foram preenchidas com o sistema a ser analisado. O volume da solução deve ser igual ao volume da célula para que não sobrem espaços para a formação de vapores e os volumes de ambas as fases devem ser aproximadamente iguais, evitando que a interface se aproxime do ponto de amostragem, facilitando a retirada das amostras sem perturbações apreciáveis do equilíbrio.

O sistema foi preparado diretamente na célula com o auxílio de uma balança analítica. A célula foi vedada com septos e conectada a um banho termostático, como mostra a Figura 4.4, que manteve a temperatura desejada para o teste. Em seguida, a agitação por meio de uma placa de agitação magnética foi iniciada. A mistura deve ser agitada vigorosamente por pelo menos um período de três horas. Este tempo foi escolhido

Capítulo 4 – Metodologia Experimental

depois de serem feitos testes que comprovaram que era suficiente para a total homogeneização do sistema. Após a agitação, inicia-se o tempo de repouso para que ocorra a separação das fases. Este tempo foi de aproximadamente dezesseis horas. Testes preliminares mostraram que este tempo é suficiente para atingir o equilíbrio.

Foram coletadas amostras de aproximadamente 1 mL das duas fases em equilíbrio e injetadas em pequenos frascos vedados com septos. Neste caso, também foi feita diluição com acetona de 1:10.

As amostras foram analisadas no cromatógrafo, logo após este ter sido calibrado com soluções padrões. As soluções utilizadas como padrões para cada fase foram preparadas gravimetricamente o mais próximo possível da mistura analisada.

Foi utilizada calibração externa para calcular as composições das amostras. Este método compara a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas desta mesma substância em soluções padrão de concentrações conhecidas. São preparadas várias soluções da substância a ser quantificada em diversas concentrações; obtém-se o cromatograma correspondente a cada uma delas; em um gráfico, relacionam-se as áreas obtidas com as concentrações. Utilizando este gráfico, pode-se calcular a concentração desta substância na amostra (COLLINS et al., 1997).

Este método é mais sensível a erros de injeção do que a padronização interna; porém, o uso do padrão interno só é necessário para casos de universo muito grande de amostras, como em uma refinaria onde vários técnicos executam a análise (JANUZZI, 2004). Como no presente caso apenas uma pessoa fez todas as análises, não houve necessidade de usá-lo, já que perderia-se mais tempo e gastaria-se uma maior quantidade de reagentes.

Foram feitos testes que comprovaram a repetibilidade das análises. Após a curva de calibração ser feita, foi injetada uma amostra conhecida para validar a curva. É feita uma curva de calibração para cada componente de cada fase para todos os diferentes sistemas.

O cromatógrafo está interligado a um microcomputador, no qual está instalado o programa de gerenciamento e aquisição de dados cromatográficos, o TURBOCHROM.

O esquema da montagem é apresentado na Figura 4.5. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste. Foi usado o gás nitrogênio. Este fluxo de gás e amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A afinidade com a fase estacionária retarda alguma substância. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector, dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma; as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

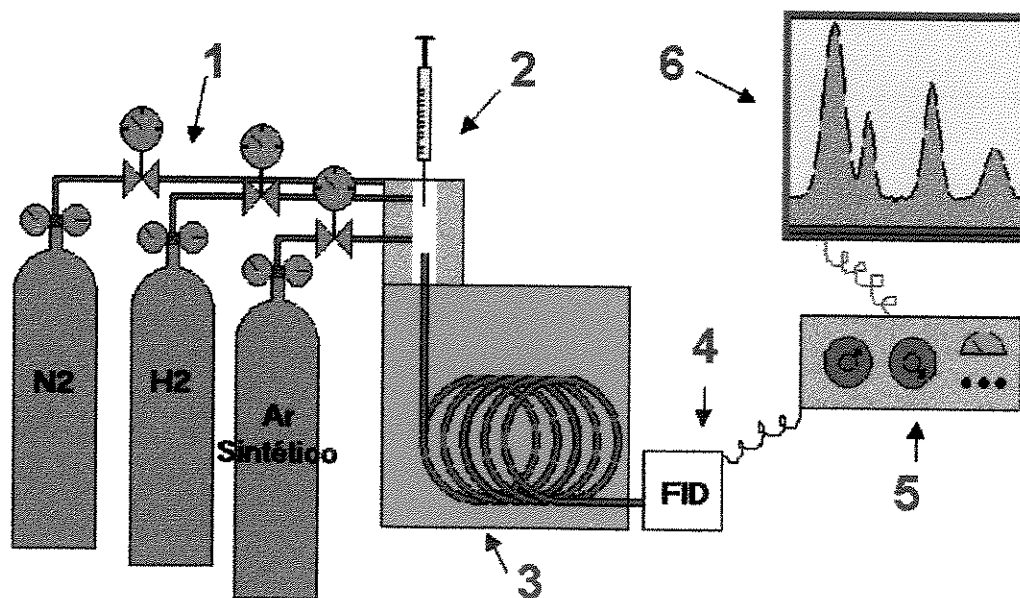


Figura 4.5 – Leitura dos dados cromatográficos pelo TurboChrom.

1: reservatórios de gases e controles de Vazão/ Pressão; 2: injetor (vaporizador) de amostra; 3: coluna cromatográfica e forno da coluna; 4: detector; 5: eletrônica de tratamento (amplificação) de sinal; 6: registro de sinal (Registrador ou Computador). As partes 2, 3 e 4 tem temperatura controlada.

CAPÍTULO 5

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, são apresentados os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas quaternários, nonano/undecano/benzeno/sulfolano, nonano/undecano/benzeno/sulfolano, nonano/undecano/benzeno/sulfolano, e quinários, nonano/undecano/benzeno/tolueno/sulfolano, nonano/undecano/benzeno/xileno/sulfolano, nonano/undecano/tolueno/xileno/sulfolano, às temperaturas de 25 e 40°C e à pressão atmosférica.

Para cada sistema foram feitas duas curvas de calibração para cada componente a partir do preparo e da análise de soluções padrões: uma curva para a fase rica em hidrocarbonetos e outra curva para fase rica em sulfolano. As composições dos padrões percorriam toda a faixa de composições esperadas para os experimentos. No Apêndice C são apresentadas as curvas de calibração de todos os componentes do sistema quinário nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano nas duas fases.

Para garantir a homogeneidade dos sistemas foi adicionada acetona à eles, numa proporção de 1:10. O *software* usado para aquisição de dados do cromatógrafo foi programado para descartar automaticamente o pico da acetona. Assim, somente as áreas dos componentes de interesse foram quantificadas e empregadas na construção das curvas de calibração.

5.1. Reprodução dos Dados Experimentais

Reproduzimos experimentalmente dados da literatura contendo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e sulfolano para sistemas, tanto ternário quanto quaternário e quinário, a fim de testar a metodologia experimental, uma das formas de garantir a qualidade dos dados obtidos de um equilíbrio líquido-líquido.

Os sistemas escolhidos para fazer a reprodução dos dados foram: hexano/benzeno/sulfolano, hexano/octano/benzeno/sulfolano, hexano/octano/benzeno/tolueno/sulfolano, a 25°C. Os valores das composições destes sistemas podem ser vistos no Apêndice B, Tabelas B.1, B.2 e B.3, respectivamente. Os dados experimentais obtidos, a 25°C dos sistemas ternário, quaternário e quinário são mostrados nas Tabelas D.1, D.2 e D.3 no Apêndice D e comparados com os de CHEN et al. (2000b) nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3. A concordância entre os dados deste trabalho e os de CHEN et al. (2000b) pode ser visualmente constatada nestas figuras.

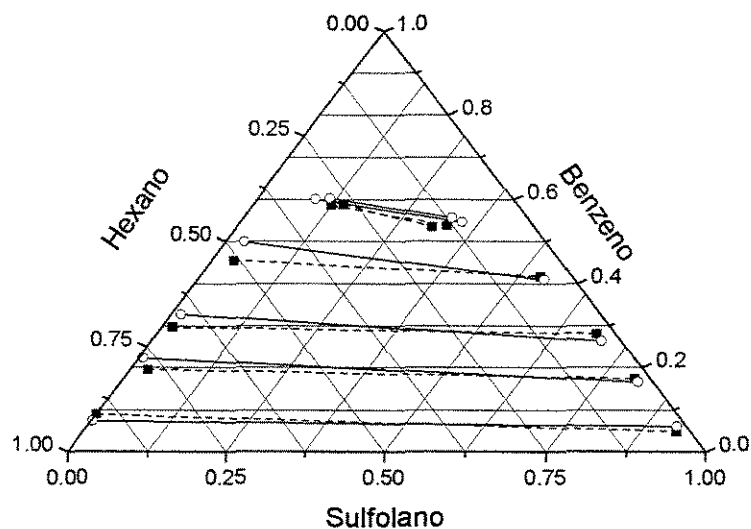


Figura 5.1 – Linhas de Amarração Experimentais para n-hexano + benzeno + sulfolano a 25°C. (○) CHEN et al., 2000b. (■) Este trabalho.

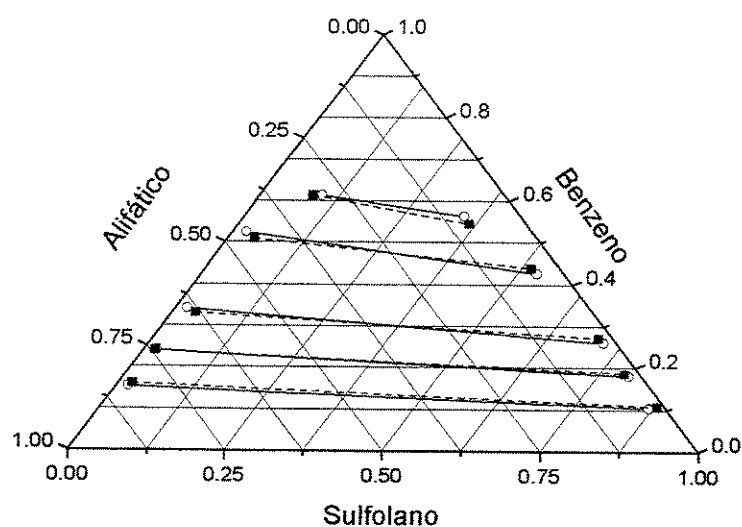


Figura 5.2 – Linhas de Amarração Experimentais para n-hexano + n-octano + benzeno + sulfolano a 25°C. (○) CHEN et al., 2000b. (■) Este trabalho.

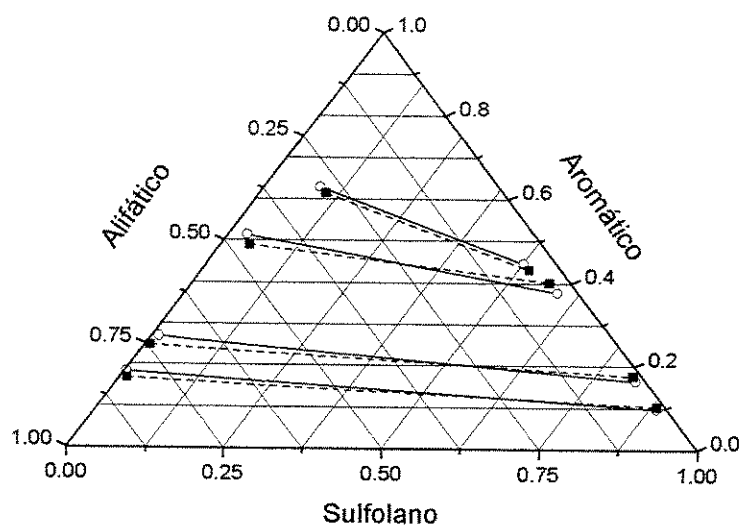


Figura 5.3 – Linhas de Amarração Experimentais para n-hexano + n-octano + benzeno + tolueno + sulfolano a 25°C. (○) CHEN et al., 2000b. (■) Este trabalho.

Capítulo 5 – Determinação Experimental

No caso do sistema quaternário, mostrado na Figura 5.2, no qual havia dois alifáticos (hexano e octano), um aromático e o sulfolano, foi construído um gráfico pseudoternário somando as frações molares dos dois alifáticos e usando este valor como a composição de um pseudocomponente.

O mesmo foi feito para o sistema quinário, visto na Figura 5.3, no qual foram usados dois pseudocomponentes, um pela soma dos dois alifáticos e o outro pela soma dos dois aromáticos (benzeno e tolueno).

Os dados de CHEN et al. (2000b) foram tratados da mesma forma para poder realizar uma comparação gráfica. Por meio desta comparação, ficou clara a reprodutibilidade dos dados, visto que os pontos determinados neste trabalho estão muito próximos dos pontos da literatura e as linhas de amarração seguem a mesma tendência, mesmo considerando que não é possível determinar a mesma linha de amarração, foi feita apenas uma aproximação das composições das misturas iniciais.

A reprodutibilidade alcançada nos testes proporcionou a certeza de a metodologia ser confiável e deu subsídios para a continuação do trabalho.

5.2. Resultados Experimentais dos Sistemas Quaternários a 25°C

Os dados experimentais dos sistemas quaternários nonano/undecano/benzeno/sulfolano, nonano/undecano/tolueno/sulfolano e nonano/undecano/xileno/sulfolano obtidos a 25°C são mostrados no Apêndice E nas Tabelas E.1, E.2, e E.3. Nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 é possível verificar as linhas de amarração, assim como os pontos destes dados.

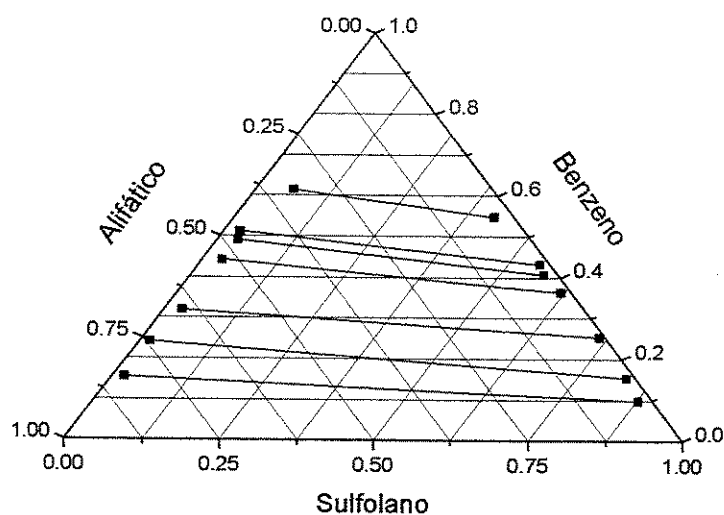


Figura 5.4 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano + undecano) + benzeno + sulfolano a 25°C.

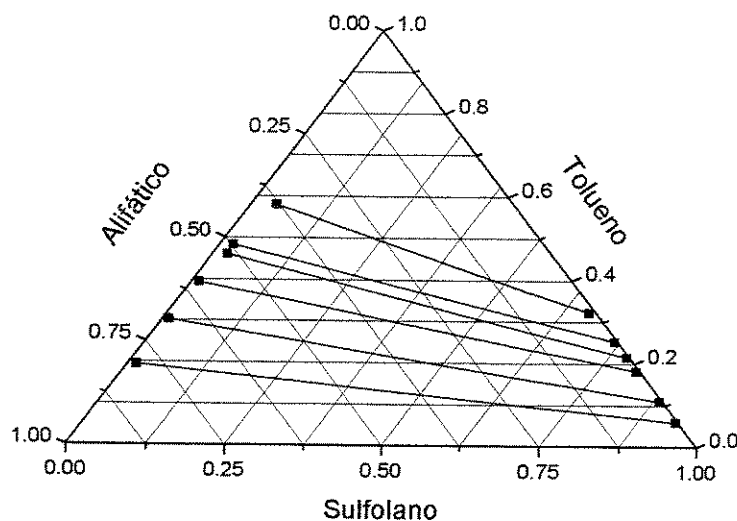


Figura 5.5 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano + undecano) + tolueno + sulfolano a 25°C.

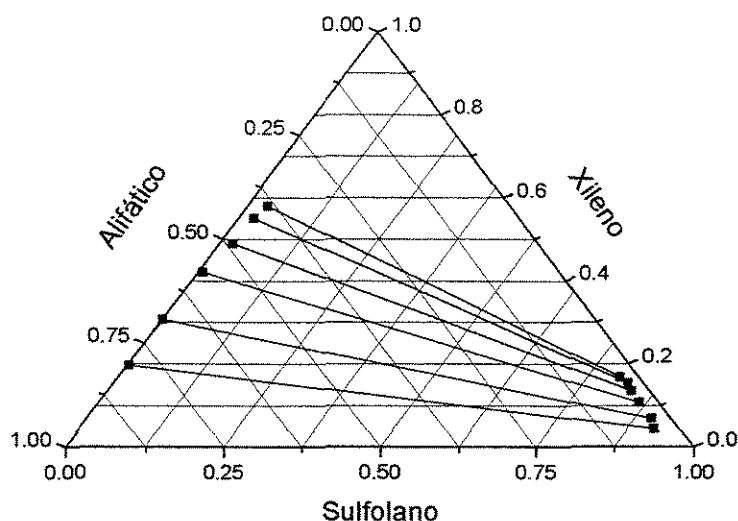


Figura 5.6 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano + undecano) + xileno + sulfolano a 25°C.

Os pontos das linhas de amarração das Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 parecem estar sobre uma mesma binodal. Estes sistemas apresentam comportamento do tipo 1. O comportamento observado nestas figuras é compatível com os dados da literatura para outros sistemas semelhantes a esses.

5.3. Resultados Experimentais dos Sistemas Quaternários a 40°C

Os dados experimentais dos sistemas quaternários nonano/undecano/benzeno/sulfolano, nonano/undecano/tolueno/sulfolano e nonano/undecano/xileno/sulfolano obtidos a 40°C aparecem nas Tabelas E.4, E.5 e E.6. As linhas de amarração, assim como os pontos destes dados, podem ser vistos nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9.

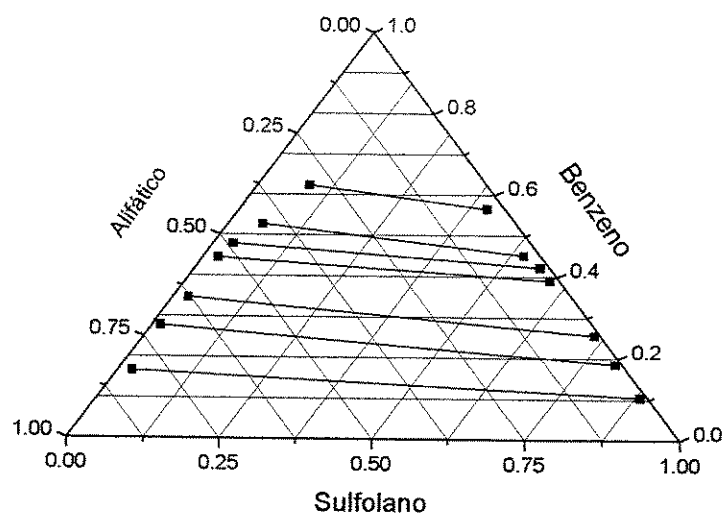


Figura 5.7 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano + undecano) + benzeno + sulfolano a 40°C. (■) Este trabalho.

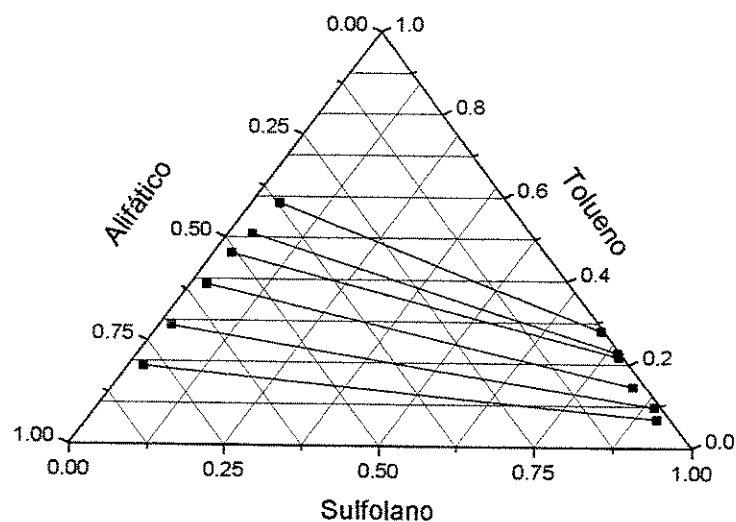


Figura 5.8 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano + undecano) + tolueno + sulfolano a 40°C. (■) Este trabalho.

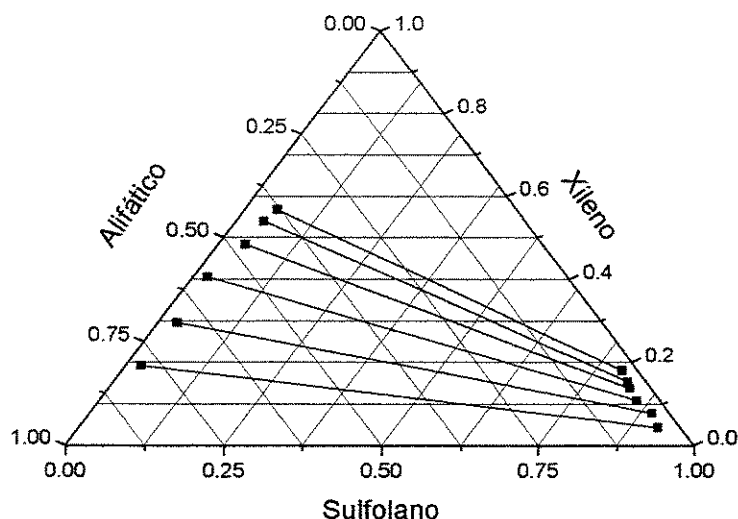


Figura 5.9 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano + undecano) + xileno + sulfolano a 40°C. (■) Este trabalho.

De forma semelhante aos sistemas quaternários a 25°C, para os sistemas quaternários a 40°C também é possível observar que os pontos parecem estar sobre uma mesma binodal. São sistemas do tipo 1, como os anteriores.

5.4. Resultados Experimentais dos Sistemas Quinários a 25°C

Os dados experimentais dos sistemas quinários nonano/undecano/benzeno/tolueno/sulfolano, nonano/undecano/benzeno/xileno/sulfolano e nonano/undecano/tolueno/xileno/sulfolano obtidos a 25°C são mostrados no Apêndice E nas Tabelas E.7, E.8, e E.9. Nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 é possível verificar as linhas de amarração, assim como os pontos destes dados.

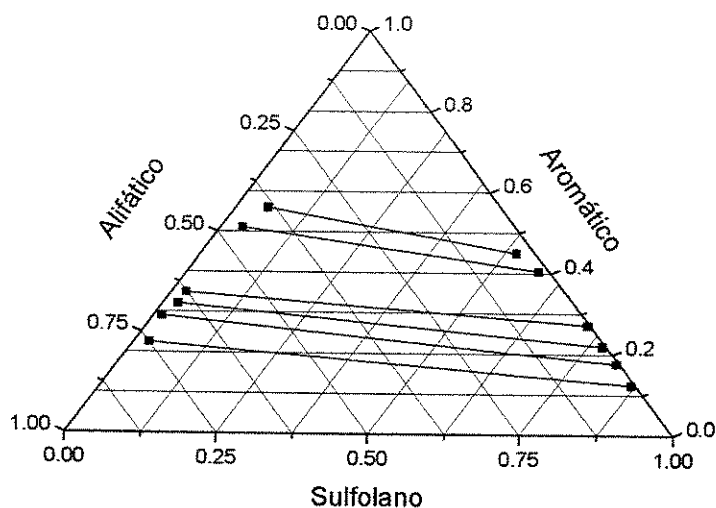


Figura 5.10 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano + undecano) +aromático (benzeno + tolueno) + sulfolano a 25°C.

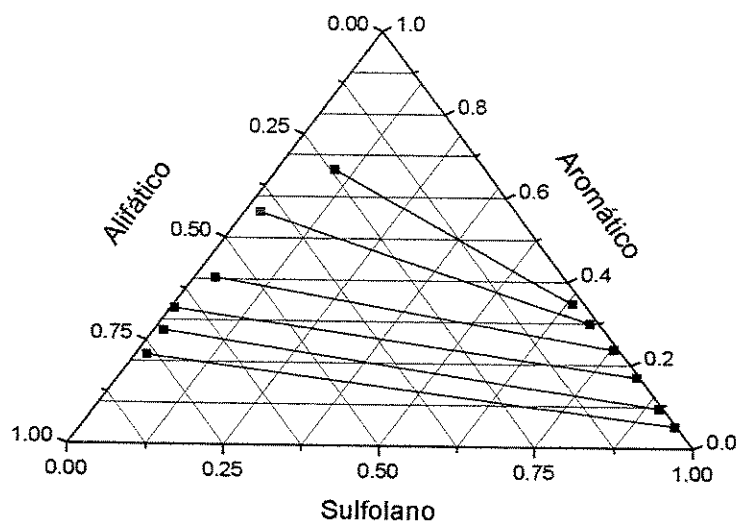


Figura 5.11 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano + undecano) +aromático (benzeno + xileno) + sulfolano a 25°C.

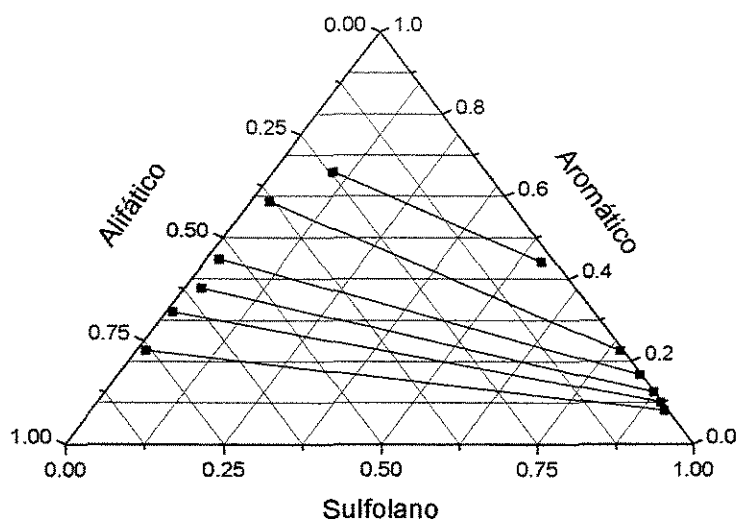


Figura 5.12 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano + undecano) + aromático (tolueno + xileno) + sulfolano a 25°C.

Para os sistemas quinários, foi usada a mesma representação gráfica mencionada na reprodução dos dados experimentais, onde foi criado um gráfico pseudoternário. Os pontos das linhas de amarração vistos nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 também parecem estar sobre uma mesma binodal. Os sistemas são todos do tipo 1. O comportamento observado nestes sistemas é semelhante com os dados da literatura para outros sistemas do tipo aromático + alifático + sulfolano.

5.5. Resultados Experimentais dos Sistemas Quinários a 40°C

Os dados experimentais dos sistemas quinários nonano/undecano/benzeno/tolueno/sulfolano, nonano/undecano/benzeno/xileno/sulfolano e nonano/undecano/tolueno/xileno/sulfolano obtidos a 40°C podem ser vistos nas Tabelas E.10, E.11 e E.12 no Apêndice E. As linhas de amarração, assim como os pontos destes dados, podem ser vistos nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.25.

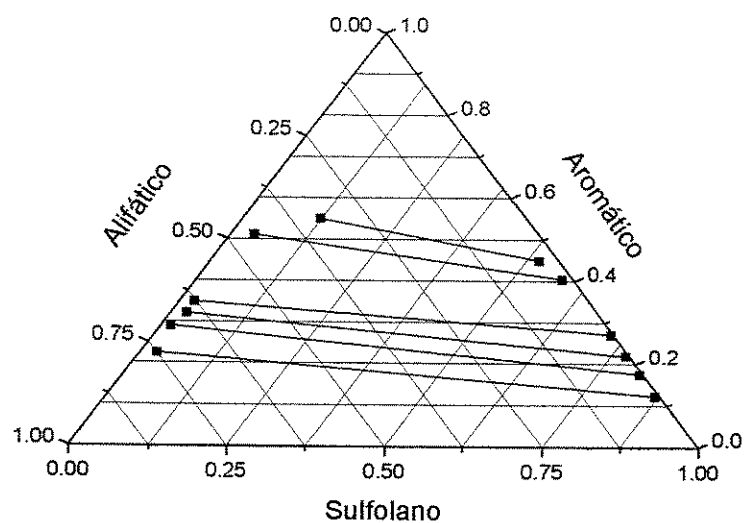


Figura 5.13 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano + undecano) + aromático (benzeno + tolueno) + sulfolano a 40°C.

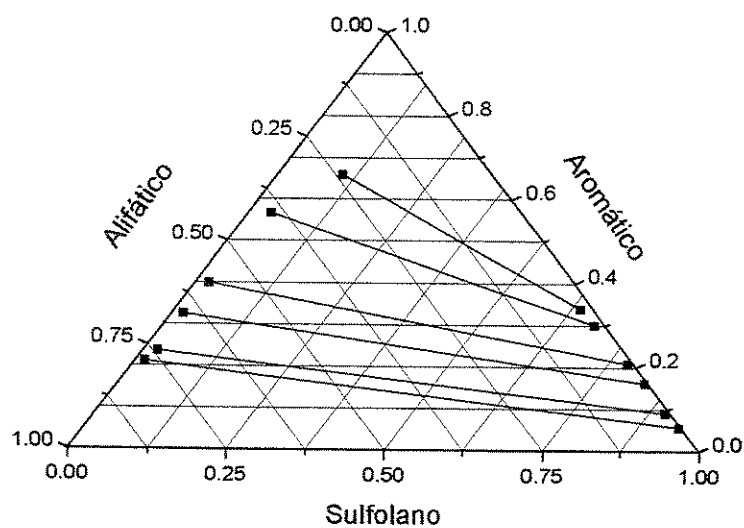


Figura 5.14 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano + undecano) + aromático (benzeno + xileno) + sulfolano a 40°C.

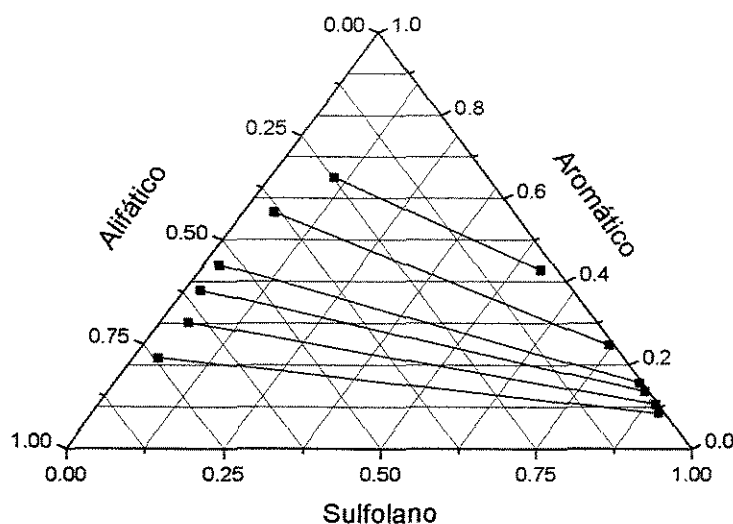


Figura 5.15 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano + undecano) + aromático (tolueno + xileno) + sulfolano a 40°C.

Mais uma vez vale notar que os pontos apresentam um bom alinhamento nos sistemas quinários a 40°C, assim como os quinários a 25°C, reforçando a qualidade dos dados experimentais.

A solubilidade relativa do tolueno, benzeno ou m-xileno em um hidrocarboneto ou em sulfolano é evidente pelas linhas de amarração. As inclinações das linhas de amarração presentes nas Figuras 5.4 a 5.15 mostram que o tolueno, o benzeno ou o xileno são mais solúveis em um hidrocarboneto do que em sulfolano com a ordem de solubilidade sendo benzeno > tolueno > m-xileno.

5.6. Efeito da Temperatura

Os gráficos dos dados experimentais dos sistemas quaternários e quinários obtidos a 25 e a 40°C foram plotados juntos para ser possível verificar o efeito da temperatura nestes sistemas.

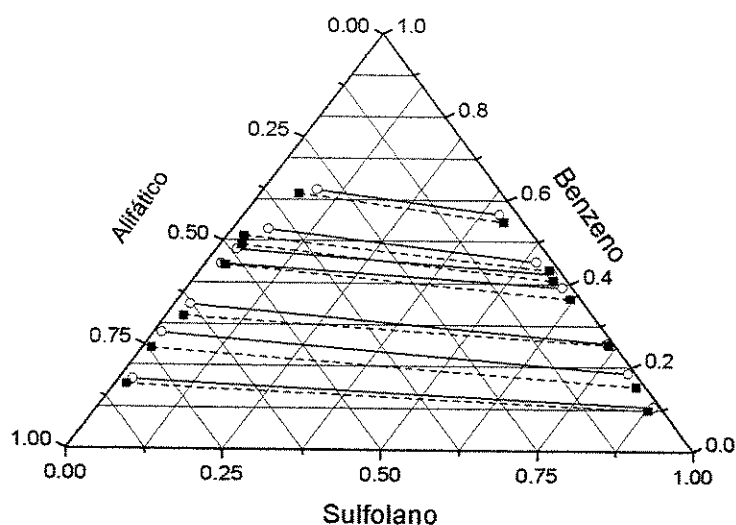


Figura 5.16 – Linhas de Amarração Experimentais para alifático (nonano + undecano) + benzeno + sulfolano a 25°C (■) e 40°C(○).

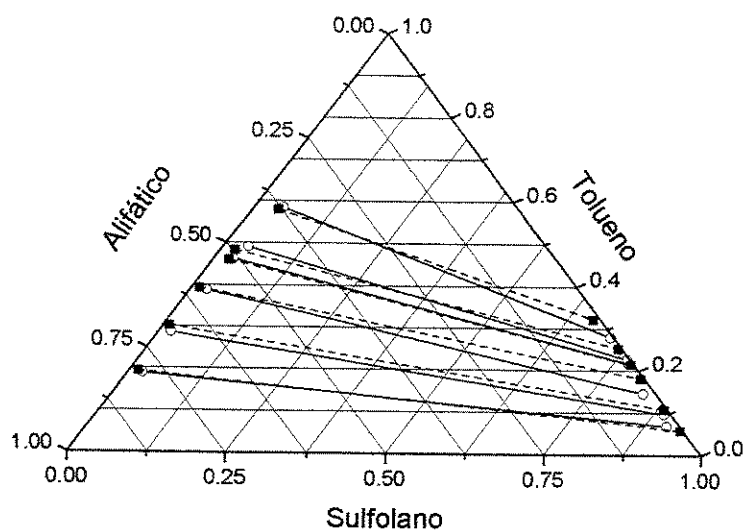


Figura 5.17 – Linhas de amarração experimentais para alifático (nonano + undecano) + tolueno + sulfolano a 25°C (■) e 40°C(○).

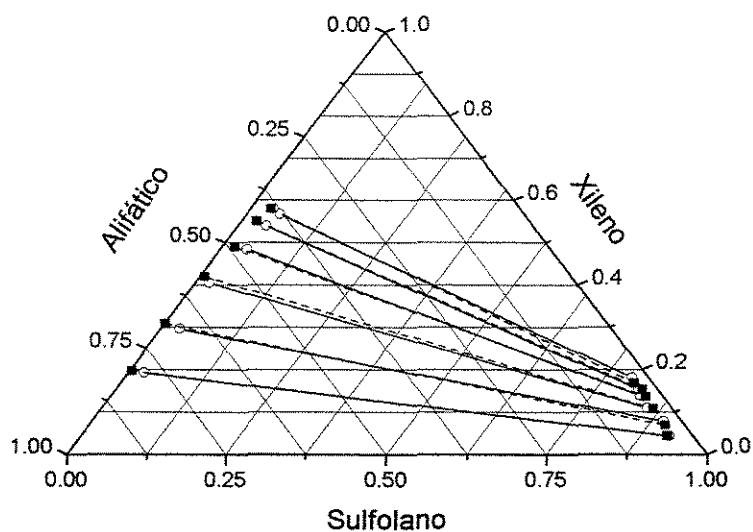


Figura 5.18 – Linhas de amarração experimentais para alifático (nonano + undecano) + xileno + sulfolano a 25°C (■) e 40°C(○).

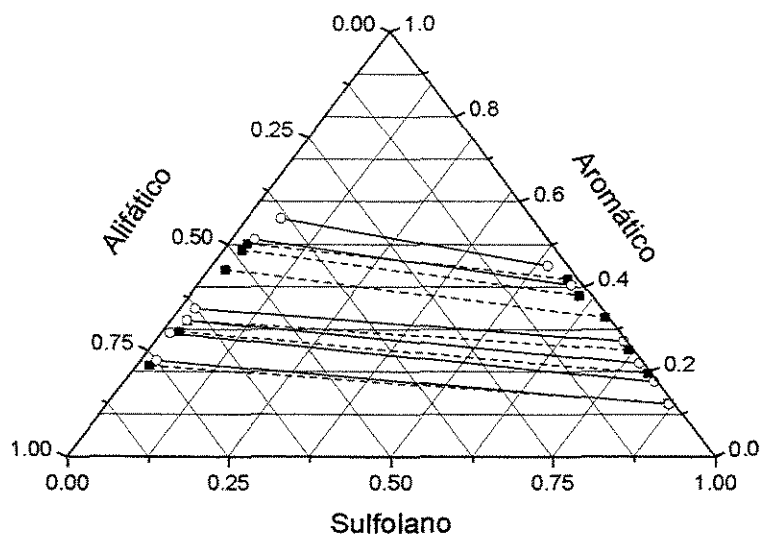


Figura 5.19 – Linhas de amarração experimentais para alifático (nonano + undecano) + aromático (benzeno+tolueno) + sulfolano a 25°C (■) e 40°C(○).

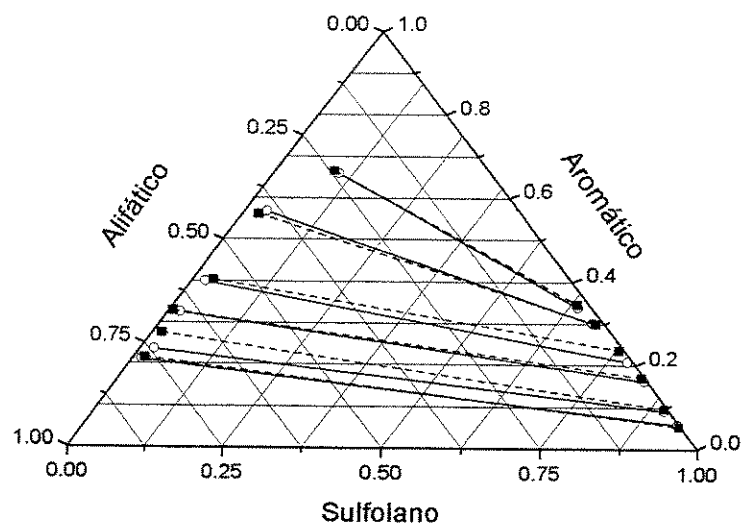


Figura 5.20 – Linhas de amarração experimentais para alifático (nonano + undecano) + aromático (benzeno+xileno) + sulfolano a 25 °C (■) e 40°C (○).

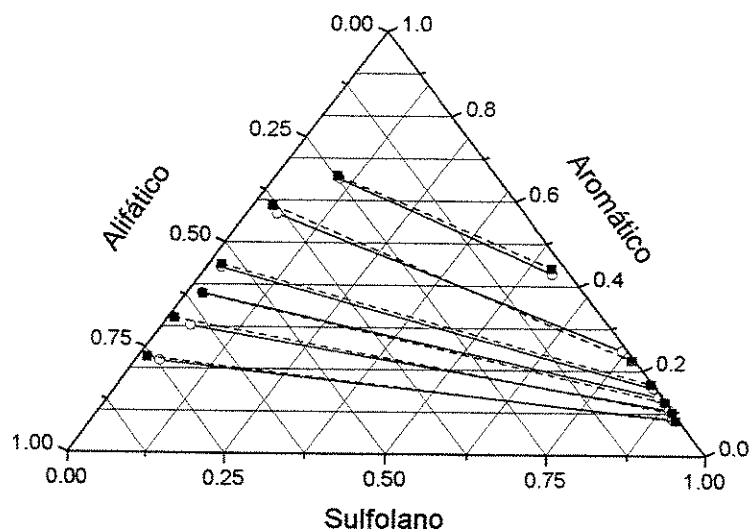


Figura 5.21 – Linhas de amarração experimentais para alifático (nonano + undecano) + aromático (tolueno+xileno) + sulfolano a 25 °C (■) e 40°C (○).

Capítulo 5 – Determinação Experimental

Foi observado que o efeito da temperatura é muito pequeno nestes sistemas. Provavelmente este efeito não pode ser visto, pelo fato de serem sistemas quaternários e quinários representados em gráficos pseudoternários. Entretanto, é possível visualizar uma sutil diminuição no tamanho da região de duas fases com o aumento da temperatura. Isso ocorre porque a solubilidade dos componentes do sistema deve ter aumentado com o aumento da temperatura. A diminuição da região de duas fases não significa pior separação entre os componentes

Observou-se também que essa diminuição é um pouco mais acentuada no sentido xileno > tolueno > benzeno o que pode ser justificado pelo tamanho da molécula. O fato do xileno apresentar dois grupos –metil em sua estrutura, deve facilitar mais a sua solubilidade do que a do tolueno que contém apenas uma molécula metil e do que o benzeno que não tem nenhuma.

5.7. Coeficiente de Distribuição e Seletividade

De modo a analisar o efeito dos hidrocarbonetos aromáticos, foram plotados gráficos do coeficiente de distribuição versus a fração molar do aromático na fase rica em sulfolano para todos os sistemas a uma mesma temperatura. O coeficiente de distribuição (K_i), como mencionado no Capítulo 2 é dado pela equação:

$$K_3 = \frac{(x_3)_{\text{fase rica em sulfolano}}}{(x_3)_{\text{fase rica em alifático}}} \quad (2.16)$$

na qual o índice 3 representa os aromáticos (benzeno, tolueno ou xileno)

Os valores experimentais do coeficiente de distribuição do benzeno, do tolueno e do xileno para os sistemas undecano + nonano + benzeno + sulfolano, undecano + nonano + tolueno + sulfolano e undecano + nonano + xileno + sulfolano a 25°C estão mostrados na Figura 5.22. O mesmo ocorre na Figura 5.23 para os mesmos sistemas, a uma temperatura de 40°C.

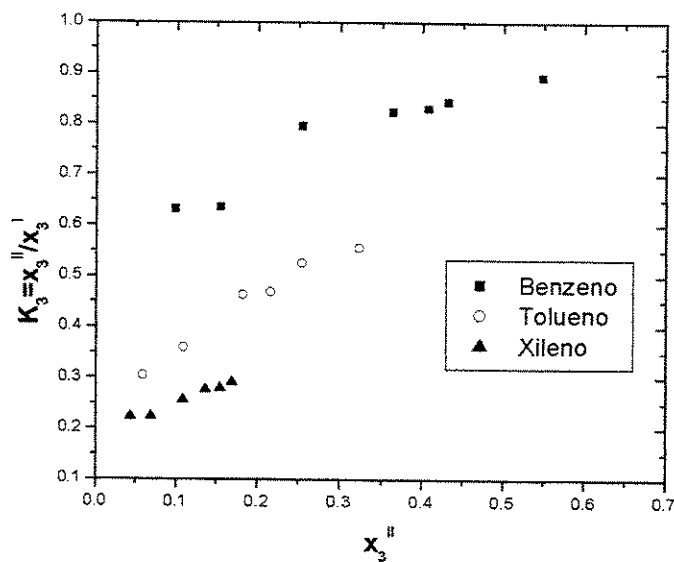


Figura 5.22 – Coeficiente de Distribuição Experimental do Aromático para os Sistemas Quaternários a 25°C.

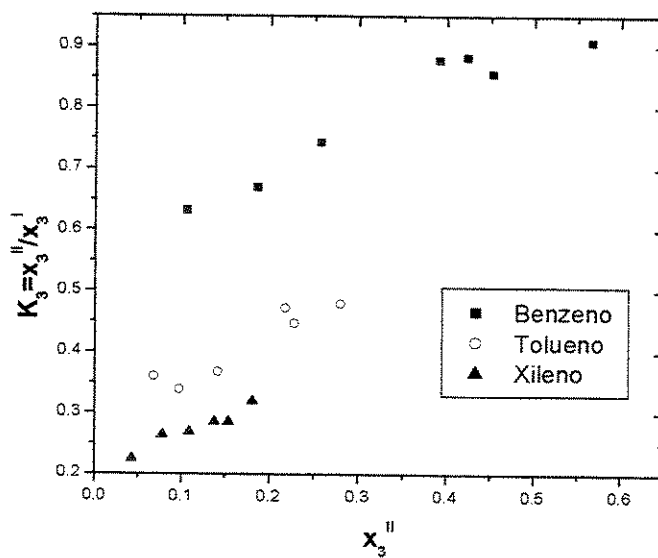


Figura 5.23 – Coeficiente de Distribuição Experimental do Aromático para os Sistemas Quaternários a 40°C.

Tanto na Figura 5.22, como na Figura 5.23, pode-se observar um aumento no valor de K na sequência: Benzeno > Tolueno > Xileno, nas duas temperaturas.

Na Figura 5.24, os dados anteriores são plotados juntos para melhor observar o efeito da temperatura. Pode-se ver que o efeito da temperatura é pequeno; no entanto, para sistemas que continham xileno, foi possível observar que temperaturas maiores parecem fornecer valores maiores de K . Isso não é muito significativo em sistemas que continham benzeno e tolueno, provavelmente por causa da influência do grupo metil nesses compostos.

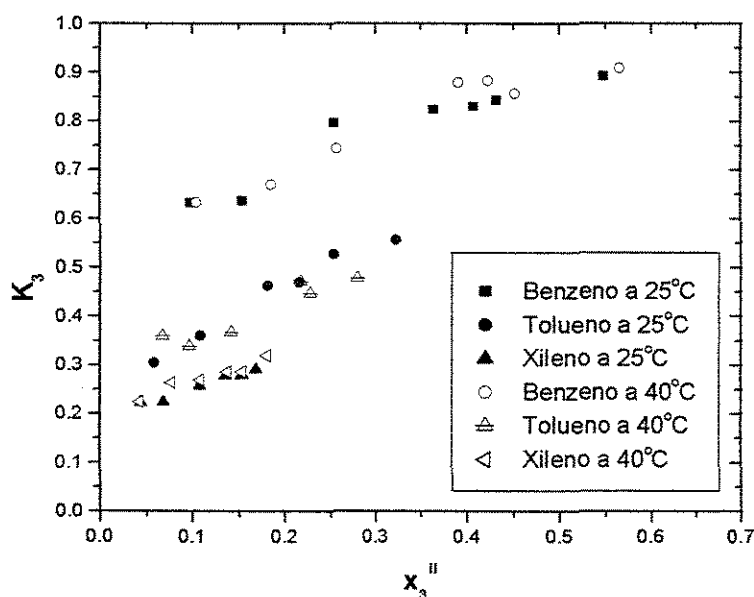


Figura 5.24 – Coeficiente de Distribuição Experimental do Aromático para os Sistemas Quaternários a 25 e 40°C.

Para observar a influência de dois aromáticos, foram plotados gráficos de coeficiente de distribuição para um mesmo aromático em sistemas diferentes à mesma temperatura. Este tipo de gráfico foi adotado porque para um sistema quinário não é possível utilizar os mesmos gráficos que foram usados para os sistemas quaternários.

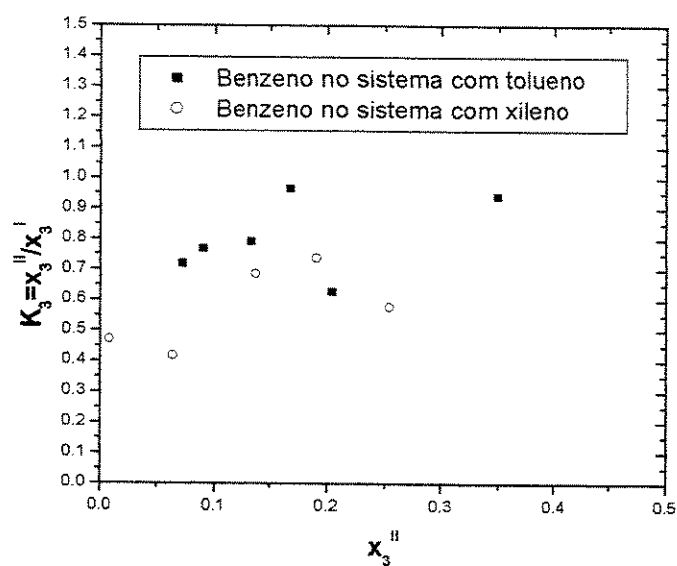


Figura 5.25 – Coeficiente de Distribuição Experimental do Benzeno para os Sistemas Quinários a 25°C.

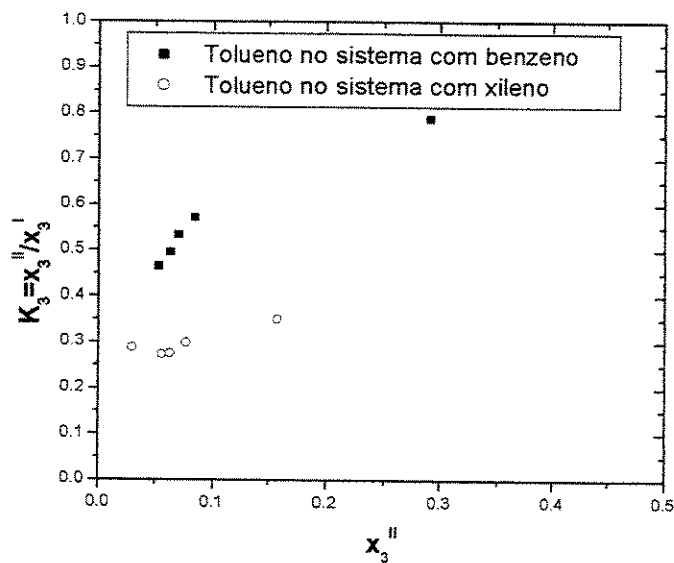


Figura 5.26 – Coeficiente de Distribuição Experimental do Tolueno para os Sistemas Quinários a 25°C.

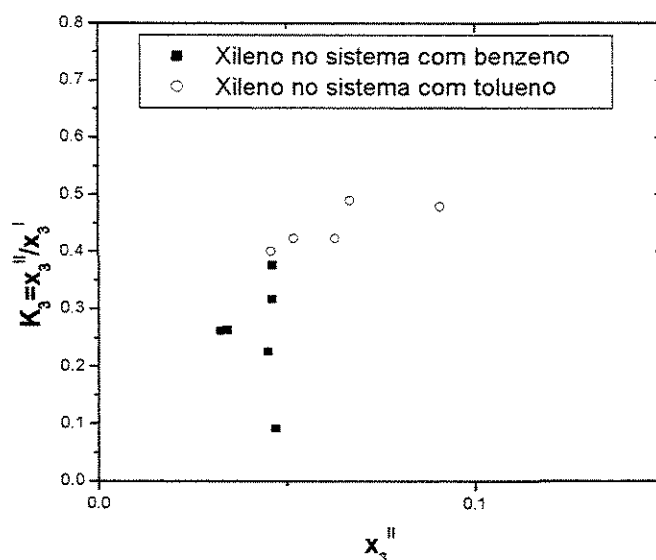


Figura 5.27 – Coeficiente de Distribuição Experimental do Xileno para os Sistemas Quinários a 25°C.

Foi possível notar, pelas Figuras 5.25 e 5.26, que o benzeno junto com o tolueno no mesmo sistema sempre apresenta valor de K maior e o xileno tem valor de K mais elevado quando junto ao benzeno no mesmo sistema (Figura 5.27).

Outra maneira de observarmos o coeficiente de distribuição é através do gráfico da fração molar do aromático na fase rica em hidrocarbonetos versus a fração molar do aromático na fase rica em sulfolano a uma mesma temperatura. Estas curvas de distribuição seguem o comportamento descrito por TREYBAL (1963) como mostrado na Figura 2.6.

Os gráficos das Figuras 5.28 e 5.29 retratam a distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno e xileno) entre a fase rica em alifático e a fase rica em sulfolano em três sistemas diferentes à mesma temperatura, 25 e 40°C. Nos sistemas que continham benzeno, observa-se uma menor inclinação da curva e um distanciamento do eixo Y, indicando que o coeficiente de distribuição terá valor mais próximo da unidade quando comparado aos sistemas que continham, tolueno e xileno. Os sistemas com tolueno apresentam valores maiores para o coeficiente de distribuição do que os com xileno.

Desta forma, pode-se concluir que a eficiência de extração do aromático pelo sulfolano decresce da seguinte forma: benzeno > tolueno > xileno.

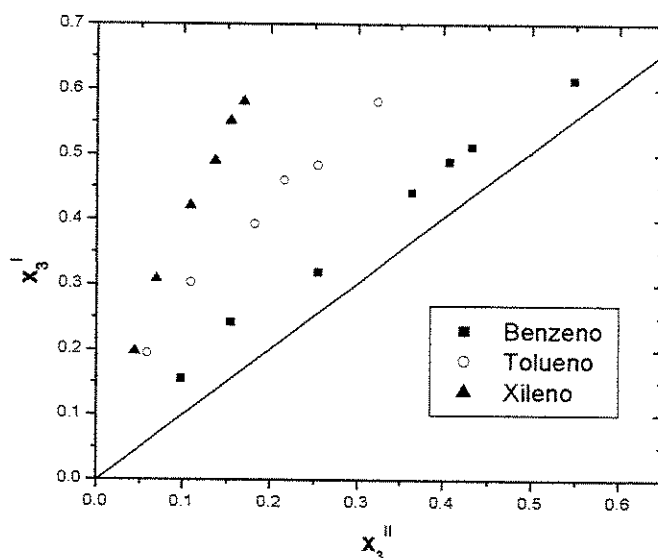


Figura 5.28 – Fração Molar do Aromático na fase rica em Hidrocarbonetos versus na fase rica em Sulfolano para os Sistemas Quaternários a 25°C.

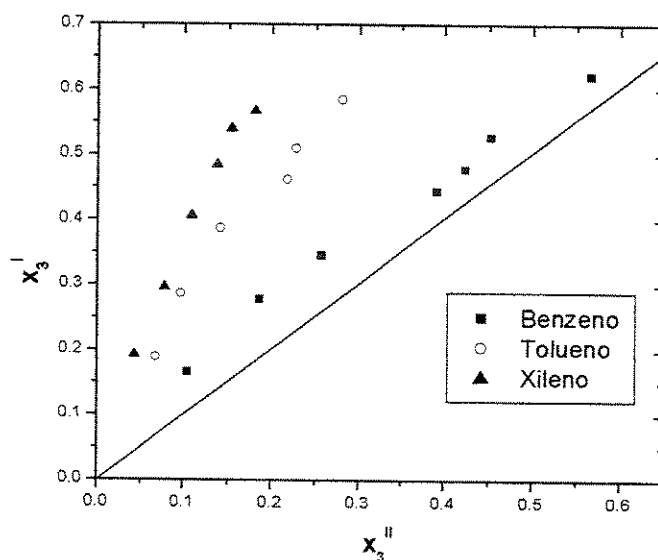


Figura 5.29 – Fração Molar do Aromático na fase rica em Hidrocarbonetos versus na fase rica em Sulfolano para os Sistemas Quaternários a 40°C.

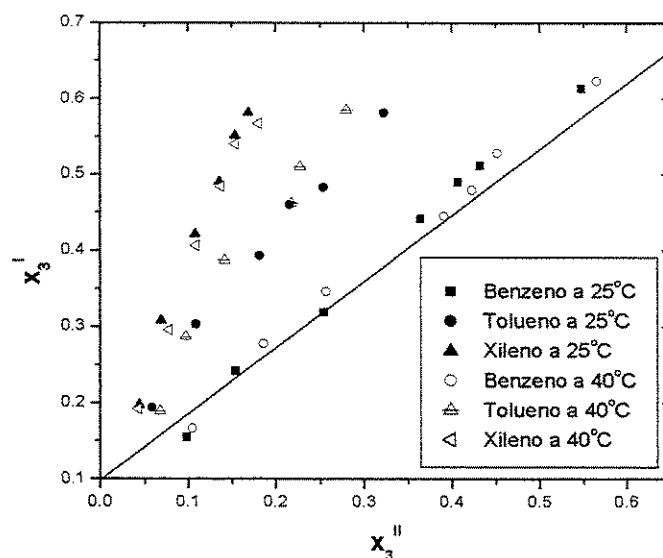


Figura 5.30 – Fração Molar do Aromático na fase rica em Hidrocarbonetos versus na fase rica em Sulfolano para os Sistemas Quaternários a 25 e 40°C.

Na Figura 5.30, foram plotados juntos os dados das Figuras 5.28 e 5.29, para melhor observar o efeito da temperatura. Pode-se ver que o efeito do hidrocarboneto aromático é mais significativo do que o causado pela elevação da temperatura.

Como mostrado anteriormente, na equação 2.17, a eficiência da extração de um composto aromático pelo sulfolano é dada pela seletividade (β), a qual mede a habilidade do sulfolano separar aromáticos de alcanos:

$$\beta = \frac{\left(\frac{x_3}{x_1} \right)_{\text{fase rica em sulfolano}}}{\left(\frac{x_3}{x_1} \right)_{\text{fase rica em alifático}}} \quad (2.17)$$

na qual, o subscrito 1 representa o alifático (nonano ou undecano) e o subscrito 3 representa o aromático (benzeno, tolueno ou xileno).

Os valores dos coeficientes de distribuição e da seletividade encontram-se no Apêndice E.

Esta seletividade não é constante para toda a região de duas fases, ela muda para cada linha de amarração. Os gráficos mostram que o sulfolano é mais seletivo para o benzeno do que para os outros hidrocarbonetos aromáticos estudados.

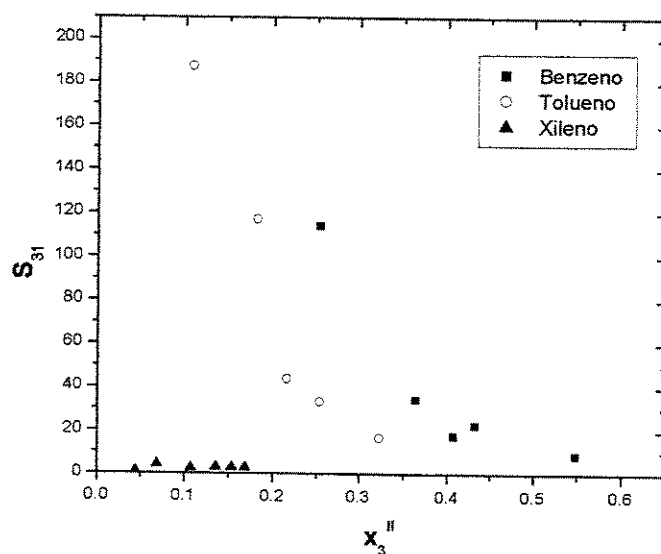


Figura 5.31 – Diagramas de Seletividade para os Sistemas Quaternários a 25°C referente ao Nonano.

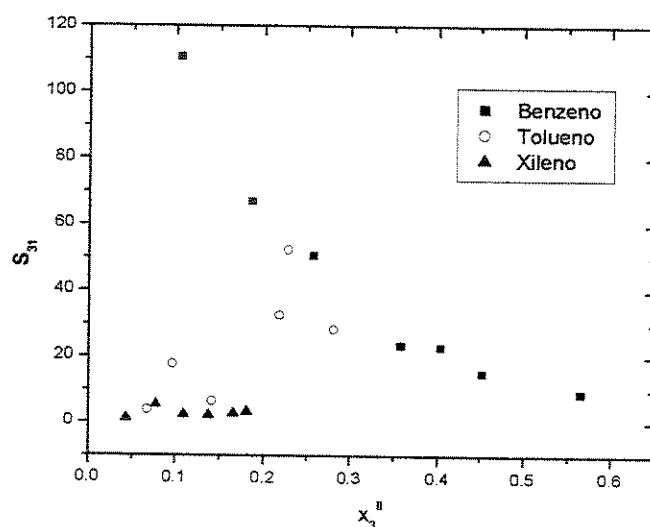


Figura 5.32 – Diagramas de Seletividade para os Sistemas Quaternários a 40°C referente ao Nonano.

A análise feita em termos de coeficiente de distribuição e seletividade foi suficiente para uma indicação das tendências, ou seja, identificação do aromático que é mais facilmente extraído pelo sulfolano em misturas multicomponente.

Pelos dados pode-se observar uma tendência para um mesmo sistema, o aumento da temperatura diminui a seletividade. Na mesma temperatura para os diferentes sistemas, a ordem da seletividade do sulfolano para os alifáticos, undecano e nonano é benzeno > tolueno > xileno. Conseqüentemente, o sulfolano é mais seletivo a número de carbonos menor do que a número de carbonos maior em hidrocarbonetos aromáticos. Isto sem dúvida é devido à diferença do efeito esteárico presente em cada hidrocarboneto aromático (KAO, 1999b).

Foi visto também que a seletividade diminui quando se passa de uma linha de amarração de menor concentração de aromático para uma de maior concentração. Isto significa que quanto maior a concentração de aromático na alimentação, menor a seletividade do sulfolano para o aromático.

Foi comprovado também que a extração feita pelo sulfolano para estes sistemas é possível, já que a seletividade em todos os casos é maior que 1.

Constatou-se que um aumento na capacidade do sulfolano, ou seja, no coeficiente de distribuição, induz para um decréscimo na sua seletividade ou vice-versa. Escolher um valor de seletividade e capacidade ótimos é, portanto, um ajuste entre os dois valores, que é feito mudando a temperatura e/ou adicionando um segundo componente para o solvente.

CAPÍTULO 6

MODELAGEM TERMODINÂMICA

6.1. Predição pelo modelo UNIFAC

Os resultados mostrados neste item foram publicados recentemente (SANTIAGO & AZNAR, 2004).

Neste trabalho, dados experimentais da literatura de equilíbrio líquido-líquido para 138 sistemas ternários, quaternários e quinários envolvendo hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e sulfolano (TRIPATHI et al., 1975; DE FRÉ & VERHOEYE, 1976; RAWAT & GULATI, 1976; ASHCROFT et al., 1982; HASSAN & FAHIM, 1988; CASSELL et al., 1989a, 1989b; MONDRAGÓN-GARDUÑO et al., 1991; HAUSCHILD & KNAPP, 1991; LETCHER et al., 1996; LEE & KIM, 1995, 1998; KAO & LIN, 1999a, 1999b, 1999c; CHEN et al., 2000a, 2000b, 2001; RAPPEL et al., 2002; LIN & YANG, 2002; LIN & KAO, 2002) foram preditos pelo modelo de contribuição de grupos UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1977) para o coeficiente de atividade, com parâmetros de energia de interação específicos por MAGNUSSEN et al. (1991) para o equilíbrio líquido-líquido. Muitos dos dados incluem aromáticos como benzeno, tolueno, m-xileno, p-xileno, etilbenzeno, butilbenzeno, octilbenzeno e diisopropilbenzeno; e alifáticos como pentano, hexano, heptano, octano, decano, ciclohexano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, metilpentano, hexeno e hepteno.

As comparações entre os dados experimentais e calculados podem ser feitas com os desvios médios entre a composição experimental e calculada de cada componente em ambas as fases. Estes desvios médios são dados por

$$\delta x = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^C \sum_j^{N-1} (x_{ij}^{I,exp} - x_{ij}^{I,calc})^2 + (x_{ij}^{II,exp} - x_{ij}^{II,calc})^2}{2CN}} \quad (6.1)$$

onde, C e N são os números de linhas de amarração e o número de componentes no grupo de dados; as frações molares são dadas por x_{ij} ; os subscritos I e II referem-se as duas fases em equilíbrio, enquanto os subscritos 'exp' e 'calc' referem-se aos valores experimentais e calculados nas concentrações na fase líquida.

6.1.1. Resultados e Discussões

Os parâmetros de volume (R_k) e áreas de grupo (Q_k) do UNIFAC estão mostrados na Tabela 6.1. Os parâmetros de energia (a_{mn}) representando as interações entre os grupos m e n estão mostrados na Tabela 6.2.

Tabela 6.1 - Parâmetros de Volume (R_k) e Área Superficial de Grupo (Q_k) (FREDENSLUND et al., 1977).

Grupos	R_k	Q_k
1 CH ₃	0,9011	0,848
2 CH ₂	0,6744	0,540
3 CH	0,4469	0,228
4 CH ₂ =CH	1,3454	1,176
5 ACH	0,5313	0,400
6 ACCH ₃	1,2663	0,968
7 ACCH ₂	1,0396	0,660
8 ACCH	0,8121	0,348
9 TMS	4,0358	3,200

A Tabela 6.3 mostra os desvios médios entre as composições experimental e calculada em ambas as fases do equilíbrio para todos os 138 sistemas de multicomponentes, calculados de acordo com a equação 6.1. A representação gráfica de alguns dos resultados para os sistemas ternários pode ser vista nas Figuras 6.1 a 6.5.

Tabela 6.2 - Parâmetros de Energia de Interação entre os Grupos (a_{mn}) (MAGNUSSEN et al., 1981).

m/n	a_{mn}	a_{nm}
1/2	0,00	0,00
1/3	0,00	0,00
1/4	74,540	292,30
1/5	- 114,80	156,50
1/6	- 115,70	104,40
1/7	- 115,70	104,40
1/8	- 115,70	104,40
1/9	561,40	67,84
2/3	0,00	0,00
2/4	74,54	292,30
2/5	- 114,80	156,50
2/6	- 115,70	104,40
2/7	- 115,70	104,40
2/8	- 115,70	104,40
2/9	561,40	67,84
3/5	- 114,80	156,50
3/6	- 115,70	104,40
3/9	561,40	67,84
4/5	340,70	- 94,78
4/6	4102,0	- 269,70
4/9	784,40	42,73
5/6	167,00	- 146,80
5/7	167,00	- 146,80
5/8	167,00	- 146,80
5/9	21,97	59,16
6/9	238,00	26,59
7/9	238,00	26,59
8/9	238,00	26,59

Tabela 6.3 - Desvios Médios entre as Composições Experimental e Calculada*.

Sistemas	Δx^s	Sistemas	Δx^s
Hexano + benzeno + TMS a 25°C ¹	0,99	TMS + tolueno + heptano a 25°C ⁹	2,02
Hexano + tolueno + TMS a 25°C ¹	0,94	Hexano + benzeno + TMS a 30°C ¹⁰	2,39
Hexano + xileno + TMS a 25°C ¹	1,60	Heptano + tolueno + TMS a 30°C ¹⁰	5,78
Octano + benzeno + TMS a 25°C ¹	0,95	Octano + xileno + TMS a 30°C ¹⁰	5,46
Octano + tolueno + TMS a 25°C ¹	2,11	Heptano + tolueno + TMS a 30°C ¹¹	1,07
Octano + xileno + TMS a 25°C ¹	1,37	Hexano + TMS + tolueno a 25°C ¹²	3,82
Hexano + octano + benzeno + TMS a 25°C ¹	0,84	Ciclohexano + TMS + tolueno a 25°C ¹²	2,47
Hexano + benzeno + xileno + TMS a 25°C ¹	0,53	2-metilpentano + TMS + tolueno a 25°C ¹²	3,10
Octano + tolueno + xileno + TMS a 25°C ¹	0,70	1 - Hexeno + TMS + tolueno a 25°C ¹²	1,87
Hexano + octano + benzeno + tolueno + TMS a 25°C ¹	0,41	Tridecano + butilbenzeno + TMS a 50°C ¹³	2,67

Capítulo 6 – Modelagem Termodinâmica

Decano + butilbenzeno + TMS a 50°C ²	3,21	Tridecano + butilbenzeno + TMS a 62.5°C ¹³	3,02
Decano + butilbenzeno + TMS a 75°C ²	3,35	Tridecano + butilbenzeno + TMS a 75°C ¹³	3,61
Decano + butilbenzeno + TMS a 100°C ²	5,12	Tridecano + butilbenzeno + TMS a 87.5°C ¹³	4,37
Undecano + butilbenzeno + TMS a 50°C ²	2,37	Tridecano + butilbenzeno + TMS a 100°C ¹³	5,48
Undecano + butilbenzeno + TMS a 75°C ²	3,48	Tridecano + 14DIPB + TMS a 50°C ¹³	2,78
Undecano + butilbenzeno + TMS a 100°C ²	5,25	Tridecano + 14DIPB + TMS a 62.5°C ¹³	3,28
Tetradecano + butilbenzeno + TMS a 50°C ²	2,49	Tridecano + 14DIPB + TMS a 75°C ¹³	4,23
Tetradecano + butilbenzeno + TMS a 75°C ²	3,51	Tridecano + 14DIPB + TMS a 87.5°C ¹³	5,67
Tetradecano + butilbenzeno + TMS a 100°C ²	4,87	Tridecano + 14DIPB + TMS a 100°C ¹³	3,83
Dodecano + butilbenzeno + TMS a 50°C ³	2,72	Octano + benzeno + TMS a 50°C ¹⁴	2,26
Dodecano + butilbenzeno + TMS a 75°C ³	4,23	Octano + benzeno + TMS a 75°C ¹⁴	1,66
Dodecano + butilbenzeno + TMS a 100°C ³	5,05	Octano + benzeno + TMS a 100°C ¹⁴	2,51
Dodecano + 14DIPB + TMS a 50°C ³	2,85	Octano + tolueno + TMS a 50°C ¹⁴	1,75
Dodecano + 14DIPB + TMS a 75°C ³	2,82	Octano + tolueno + TMS a 75°C ¹⁴	1,45
Dodecano + 14DIPB + TMS a 100°C ³	3,86	Octano + tolueno + TMS a 100°C ¹⁴	1,57
Dodecano + octilbenzeno + TMS a 50°C ³	1,05	Octano + m-xileno + TMS a 50°C ¹⁴	0,76
Dodecano + octilbenzeno + TMS a 75°C ³	2,18	Octano + m-xileno + TMS a 75°C ¹⁴	1,97
Dodecano + octilbenzeno + TMS a 100°C ³	4,58	Octano + m-xileno + TMS a 100°C ¹⁴	1,17
Heptano + tolueno + TMS a 25°C ⁴	0,61	TMS + octano + benzeno a 70.2°C ¹⁵	5,22
Heptano + m-xileno + TMS a 25°C ⁴	1,85	TMS + octano + benzeno a 99.2°C ¹⁵	6,05
Ciclohexano + benzeno + TMS a 25°C ⁴	3,36	TMS + octano + benzeno a 129.2°C ¹⁵	7,03
Ciclohexano + tolueno + TMS a 25°C ⁴	2,10	TMS + octano + tolueno a 70.2°C ¹⁵	3,24
1-Hepteno + benzeno + TMS a 25°C ⁴	3,66	TMS + octano + tolueno a 99.2°C ¹⁵	5,12
1-Hepteno + tolueno + TMS a 25°C ⁴	3,64	TMS + octano + tolueno a 129.2°C ¹⁵	12,8
Ciclohexano + 1-hepteno + benzeno + TMS a 25°C ⁴	2,16	TMS + octano + p-xileno a 70.2°C ¹⁵	3,53
Ciclohexano + 1-hepteno + tolueno + TMS a 25°C ⁴	1,35	TMS + octano + p-xileno a 99.2°C ¹⁵	5,56
Hexano + heptano + tolueno + TMS a 25°C ⁵	0,55	TMS + octano + p-xileno a 129.2°C ¹⁵	5,50
Heptano + octano + m-xileno + TMS a 25°C ⁵	1,29	TMS + benzeno + heptano a 30°C ¹⁶	8,01
Heptano + benzeno + tolueno + TMS a 25°C ⁵	0,66	TMS + p-xileno + heptano a 30°C ¹⁶	2,24
Hexano + heptano + tolueno + m-xileno + TMS a 25°C ⁵	0,88	TMS + benzeno + decano a 30°C ¹⁶	7,83
Heptano + octano + benzeno + m-xileno + TMS a 25°C ⁵	0,48	TMS + benzeno + dodecano a 30°C ¹⁶	6,33
TMS + octano + benzeno a 25°C ⁶	3,95	Decano + octilbenzeno + TMS a 50°C ¹⁷	1,04
TMS + octano + benzeno a 35°C ⁶	1,17	Decano + octilbenzeno + TMS a 75°C ¹⁷	2,21
TMS + octano + benzeno a 45°C ⁶	0,92	Decano + octilbenzeno + TMS a 100°C ¹⁷	4,75
TMS + octano + tolueno a 25°C ⁶	0,62	Dodecano + octilbenzeno + TMS a 50°C ¹⁷	1,05
TMS + octano + tolueno a 35°C ⁶	0,62	Dodecano + octilbenzeno + TMS a 75°C ¹⁷	2,18
TMS + octano + tolueno a 45°C ⁶	0,95	Dodecano + octilbenzeno + TMS a 100°C ¹⁷	4,58
TMS + octano + p-xileno a 25°C ⁶	2,16	Tetradecano + octilbenzeno + TMS a 50°C ¹⁷	1,06
TMS + octano + p-xileno a 35°C ⁶	2,09	Tetradecano + octilbenzeno + TMS a 75°C ¹⁷	2,24
TMS + octano + p-xileno a 45°C ⁶	3,33	Tetradecano + octilbenzeno + TMS a 100°C ¹⁷	4,59
Ciclohexano + benzeno + TMS a 25°C ⁷	1,29	Heptano + tolueno + TMS a 25°C ¹⁸	0,84
Ciclohexano + benzeno + TMS a 50°C ⁷	2,26	Heptano + xileno + TMS a 17°C ¹⁸	1,40
Ciclohexano + benzeno + TMS a 75°C ⁷	3,98	Heptano + xileno + TMS a 25°C ¹⁸	3,29
Ciclohexano + benzeno + TMS a 100°C ⁷	4,69	Heptano + xileno + TMS a 50°C ¹⁸	2,54
Hexano + benzeno + TMS a 25°C ⁷	0,84	Pentano + tolueno + TMS a 17°C ¹⁹	1,53
Hexano + benzeno + TMS a 50°C ⁷	1,26	Pentano + tolueno + TMS a 25°C ¹⁹	1,35
Hexano + benzeno + TMS a 75°C ⁷	2,40	Pentano + tolueno + TMS a 50°C ¹⁹	1,18

Capítulo 6 – Modelagem Termodinâmica

Hexano + benzeno + TMS a 100°C ⁷	3,54	Pentano + benzeno + TMS a 17°C ¹⁹	4,22
1-Hexeno + benzeno + TMS a 25°C ⁷	0,81	Pentano + benzeno + TMS a 25°C ¹⁹	3,81
1-Hexeno + benzeno + TMS a 50°C ⁷	1,81	Pentano + benzeno + TMS a 50°C ¹⁹	5,60
1-Hexeno + benzeno + TMS a 75°C ⁷	3,08	Tolueno + heptano + TMS a 25°C ²⁰	0,84
1-Hexeno + benzeno + TMS a 100°C ⁷	5,25	Tolueno + heptano + TMS a 40°C ²⁰	0,67
Heptano + tolueno + TMS a 25°C ⁷	1,03	Tolueno + heptano + TMS a 50°C ²⁰	0,69
Heptano + tolueno + TMS a 50°C ⁷	2,85	TMS + p-xileno + ciclohexano a 35°C ²¹	4,39
Heptano + tolueno + TMS a 75°C ⁷	2,36	TMS + p-xileno + ciclohexano a 50°C ²¹	4,09
Heptano + tolueno + TMS a 100°C ⁷	2,77	TMS + p-xileno + hexano a 35°C ²¹	7,25
Heptano + etilbenzeno + TMS a 39.42°C ⁸	4,79	TMS + p-xileno + hexano a 50°C ²¹	6,26
Heptano + etilbenzeno + TMS a 59.3°C ⁸	4,80	TMS + tolueno + hexano a 35°C ²¹	6,45
TMS + benzeno + heptano a 25°C ⁹	0,76	TMS + tolueno + hexano a 50°C ²¹	8,53
Global			3,34

*TMS = tetramethylene sulfone (sulfolano), 14DIPB = 1,4-diisopropilbenzeno

[§]Calculado pela Eq. (5.2).

¹CHEN et al., 2000a; ²KAO & LIN, 1999a; ³KAO & LIN, 1999b; ⁴CHEN et al., 2000b; ⁵CHEN et al., 2001; ⁶LEE & KIM, 1995; ⁷DE FRÉ & VERHOEYE, 1976; ⁸HAUSCHILD & KNAPP, 1991; ⁹RAWAT & GULATI, 1976; ¹⁰HASSAN & FAHIM, 1988; ¹¹ASHCROFT et al., 1982; ¹²MONDRAGÓN-GARDUNO et al., 1991; ¹³LIN & YANG, 2002; ¹⁴LIN & KAO, 2002; ¹⁵LEE & KIM, 1998; ¹⁶LETCHER et al., 1996; ¹⁷KAO & LIN, 1999; ¹⁸CASSEL et al., 1989a; ¹⁹CASSEL et al., 1989b; ²⁰TRIPATHI et al., 1975; ²¹RAPPEL et al., 2002.

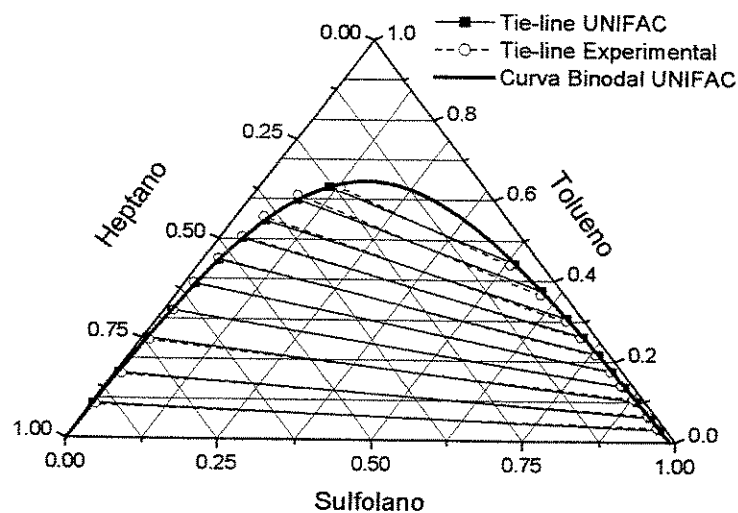


Figura 6.1 – LLE de heptano + tolueno + sulfolano a 25°C

(CHEN et al., 2000b).

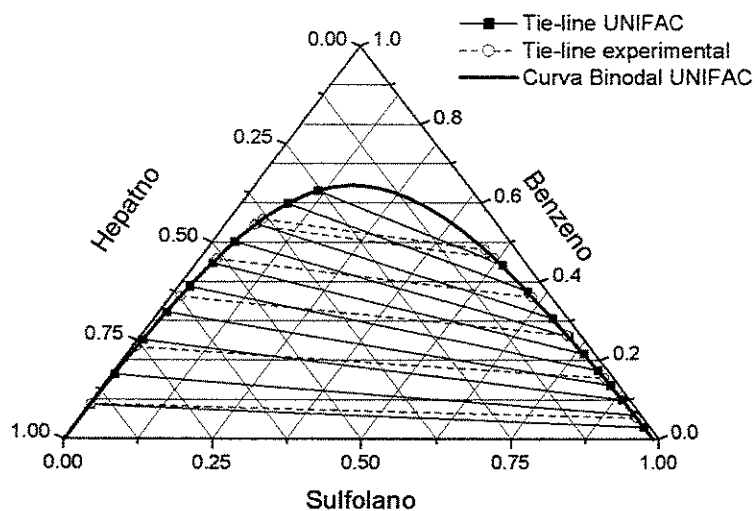


Figura 6.2 – LLE de heptano + benzeno + sulfolano a 25°C
(RAWAT & GULATI, 1976).

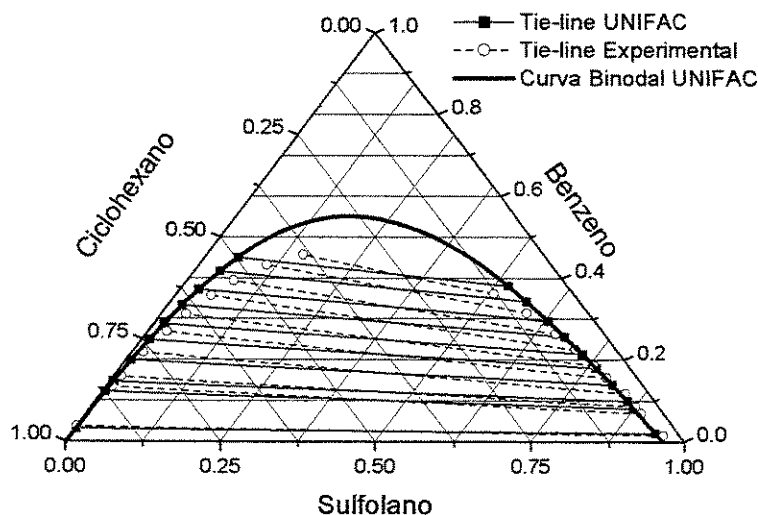


Figura 6.3 – LLE de ciclohexano + benzeno + sulfolano a 25°C
(CHEN et al., 2000b).

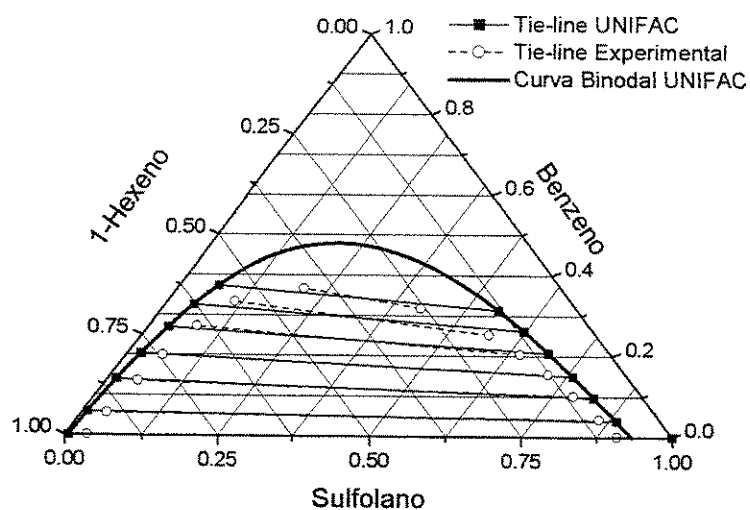


Figura 6.4 – LLE de 1-hexeno + benzeno + sulfolano a 100°C
(DE FRÉ & VERHOEYE, 1976).

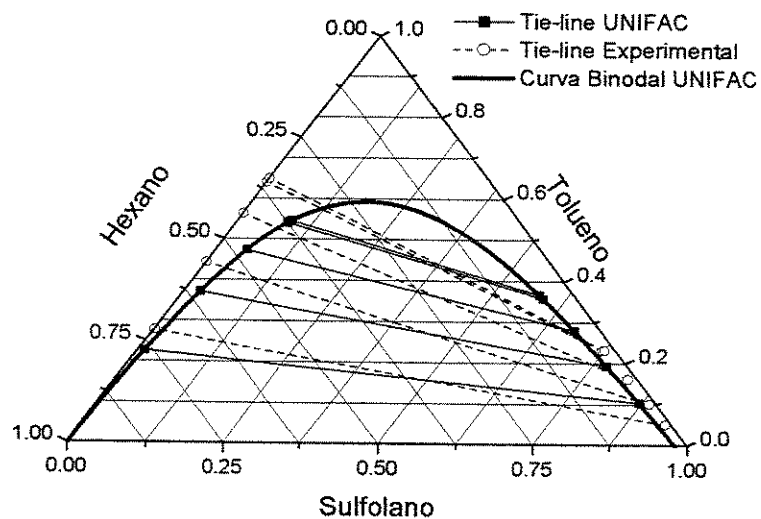


Figura 6.5 – LLE de hexano + tolueno + sulfolano a 50°C
(RAPPEL et al., 2002).

Os desvios médios representados na Tabela 6.3 mostram um bom resultado do equilíbrio líquido-líquido de sistemas multicomponentes contendo sulfolano. O desvio médio global entre as composições experimental e calculada em ambas as fases em equilíbrio é abaixo de 4%. Estes resultados são muito satisfatórios, mostrando que o UNIFAC é capaz de representar o equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo sulfolano. Pode ser visto que o aumento do desvio é obtido com o aumento da temperatura; isto é esperado, já que dados de equilíbrio líquido-líquido a altas temperaturas são menos precisos devido à evaporação dos compostos orgânicos.

Nas Figuras 6.1 a 6.5 foram mostrados alguns resultados representativos; a representação gráfica de sistemas quaternários e quinários é muito complexa e não será mostrada aqui.

A Figura 6.1 mostra o equilíbrio líquido-líquido para o sistema heptano + tolueno + sulfolano a 25°C (CHEN et al., 2000b); esta é uma ótima predição, com um desvio médio de 0,61%. A Figura 6.2 mostra o equilíbrio líquido-líquido para o sistema heptano + benzeno + sulfolano a 25°C (RAWAT & GULATI, 1976); esta é outra excelente representação, com um desvio médio de 0,76%. A Figura 6.3 mostra os resultados para ciclohexano + benzeno + sulfolano a 25°C (CHEN et al., 2000b); este é um caso regular, com um desvio médio de 3,36%. A Figura 6.4 mostra os resultados para 1-hexeno + benzeno + sulfolano a 100°C (DE FRÉ & VERHOEYE, 1976); esta é uma descrição relativamente pobre, com um desvio médio de 5,25%. Finalmente, a Figura 6.5 mostra a predição para hexano + tolueno + sulfolano (RAPPEL et al., 2002); esta é uma descrição pobre, com um desvio médio de 8,53%. Entretanto, até estas descrições relativamente pobres são ainda satisfatórias; como uma média, o UNIFAC é completamente capaz de representar o equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários, quaternários e quinários envolvendo aromáticos, alifáticos e sulfolano.

6.2. Ajuste de Parâmetros

Neste trabalho os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido foram usados para estimar novos parâmetros de interação molecular para o modelo NRTL (RENON &

PRAUSNITZ, 1968) e de interação de grupo para o modelo UNIFAC-LLE (FREDENSLUND et al., 1977; MAGNUSSEN et al., 1981) averiguando qual modelo seria capaz de representar melhor sistemas contendo sulfolano.

A boa representação do equilíbrio de fases multicomponente dependerá essencialmente do modelo ser capaz de fazê-lo com apenas parâmetros de interação binária, obtidos através de regressão de dados experimentais de equilíbrio. Evidentemente que também é importante a qualidade dos parâmetros, ou seja, se eles realmente são representativos das interações entre duas determinadas moléculas ou grupos, sendo que a única maneira de averiguar isso é através da comparação dos dados experimentais de equilíbrio do sistema multicomponente com os resultados preditos através dos parâmetros estimados para o modelo.

A estimação foi realizada utilizando o programa TML-LLE versão 2.0, desenvolvido por Stragevitch e d'Ávila; o procedimento é baseado no método Simplex proposto por NELDER & MEAD (1965), e consiste na minimização da função objetivo (S) baseado na concentração (SØRENSEN et al., 1979 e STRAGEVITCH, 1997):

$$S = \sum_k^D \sum_j^C \sum_i^{N-1} \left\{ \left(x_{ijk}^{I, \text{exp}} - x_{ijk}^{I, \text{calc}} \right)^2 + \left(x_{ijk}^{II, \text{exp}} - x_{ijk}^{II, \text{calc}} \right)^2 \right\} \quad (6.2)$$

onde, D é o número de grupos de dados, C e N são os números de linhas de amarração e o número de componentes no grupo de dados k; os subscritos I e II referem-se as duas fases em equilíbrio, enquanto os subscritos 'exp' e 'calc' referem-se aos valores experimentais e calculados nas concentrações na fase líquida.

6.2.1. UNIFAC

Os métodos de contribuição de grupos apresentam várias vantagens, uma das grandes vantagens só fica evidente na predição do equilíbrio de fases multicomponente. Neste caso, a quantidade de moléculas presentes é muito maior do que o total de diferentes grupos que as compõem, aumentando, assim, a flexibilidade e a rapidez com que podem ser tratadas.

Para os componentes dos sistemas estudados neste trabalho, o modelo UNIFAC já tinha grupos para todos eles. Desta forma, não foi necessário fazer uma estimativa de novos grupos, apenas uma predição dos dados.

Nas Figuras 6.6 a 6.17, observam-se os pontos experimentais para os sistemas quaternários e quinários nas temperaturas de 25°C e 40°C juntamente com os pontos preditos pelo modelo UNIFAC-LLE.

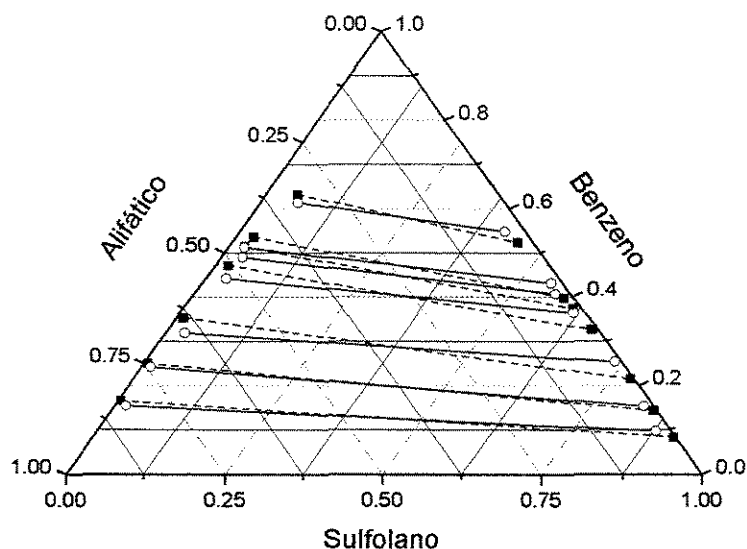


Figura 6.6 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano + undecano + benzeno + sulfolano a 25°C. (■) UNIFAC . (○) Experimental.

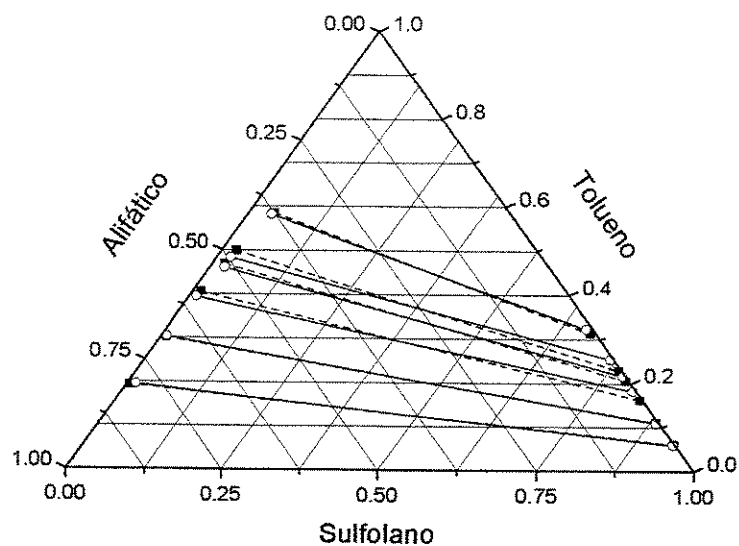


Figura 6.7 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano + undecano + tolueno + sulfolano a 25°C. (■) UNIFAC. (○) Experimental.

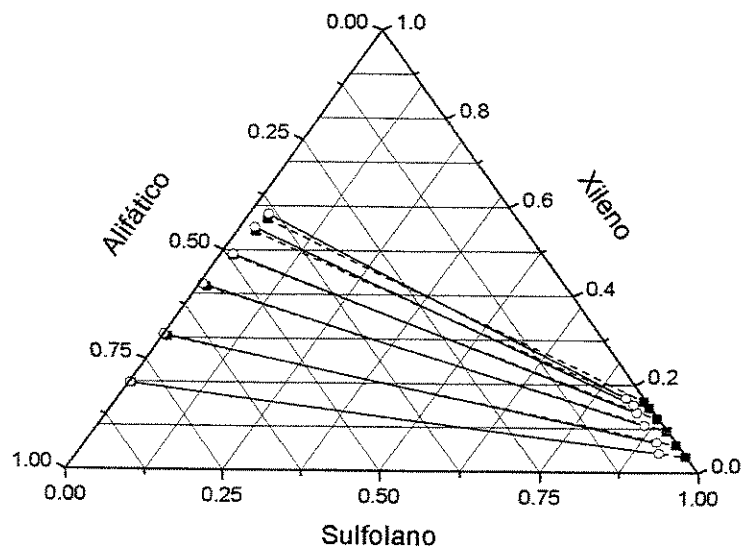


Figura 6.8 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano + undecano + xileno + sulfolano a 25°C. (■) UNIFAC. (○) Experimental.

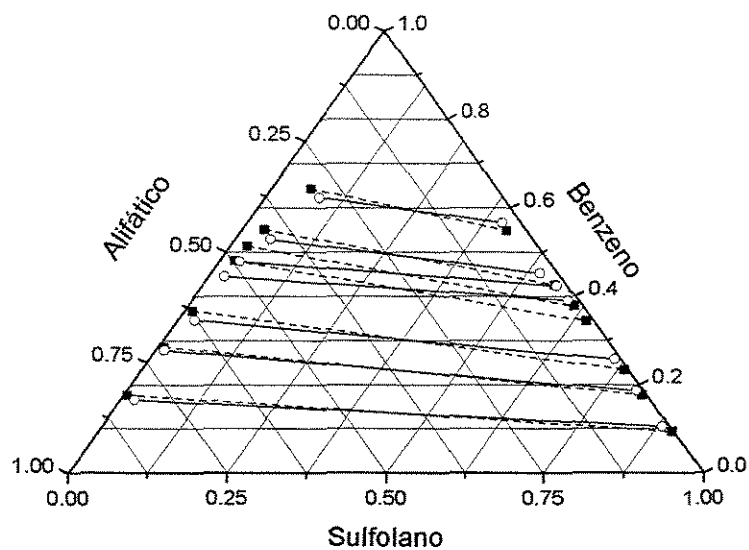


Figura 6.9 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano + undecano + benzeno + sulfolano a 40°C. (■) UNIFAC . (○) Experimental.

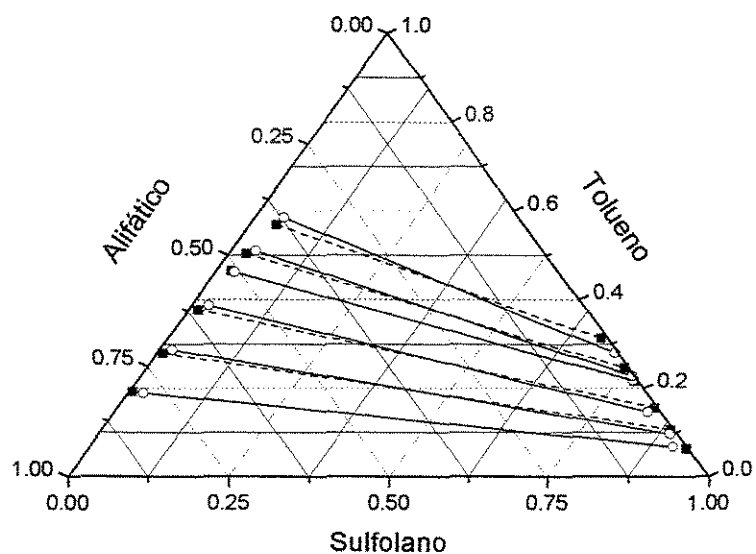


Figura 6.10 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano + undecano + tolueno + sulfolano a 40°C. (■) UNIFAC . (○) Experimental.

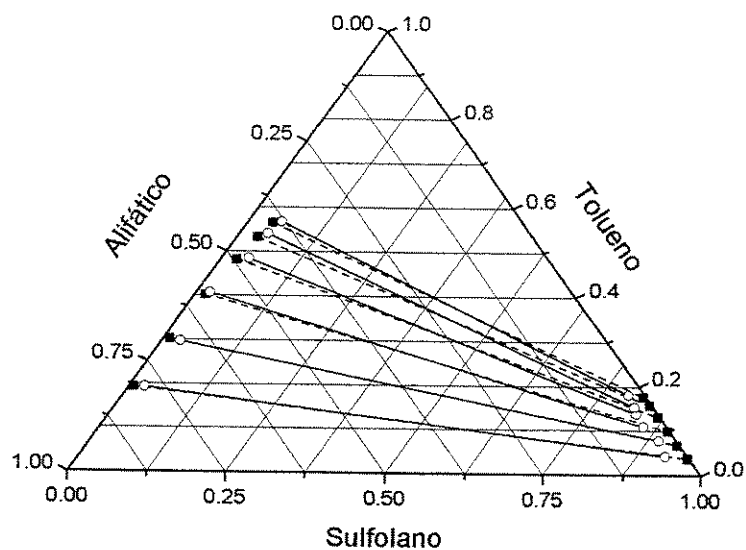


Figura 6.11 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano + undecano + xileno + sulfolano a 40°C. (■) UNIFAC. (○) Experimental.

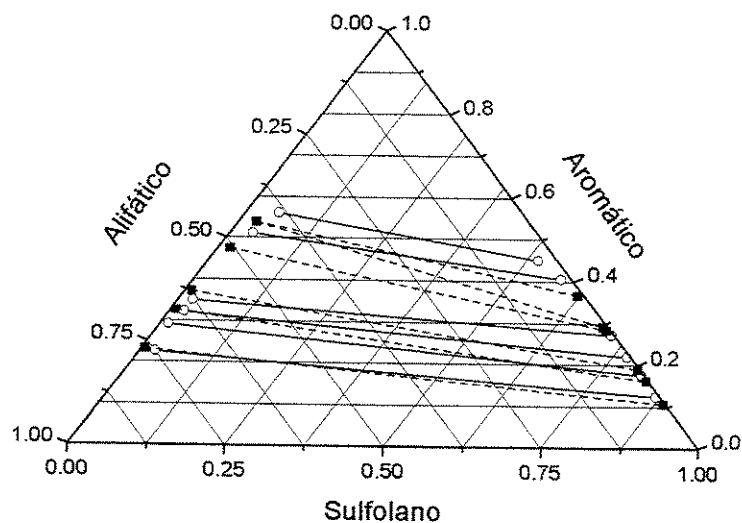


Figura 6.12 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano + undecano + benzeno + tolueno + sulfolano a 25°C.

(■) UNIFAC. (○) Experimental.

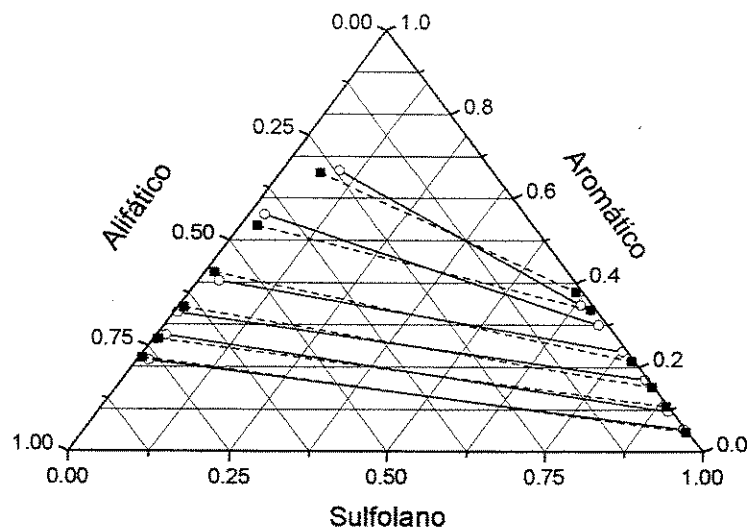


Figura 6.13 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano a 25°C.

(■) UNIFAC . (○) Experimental.

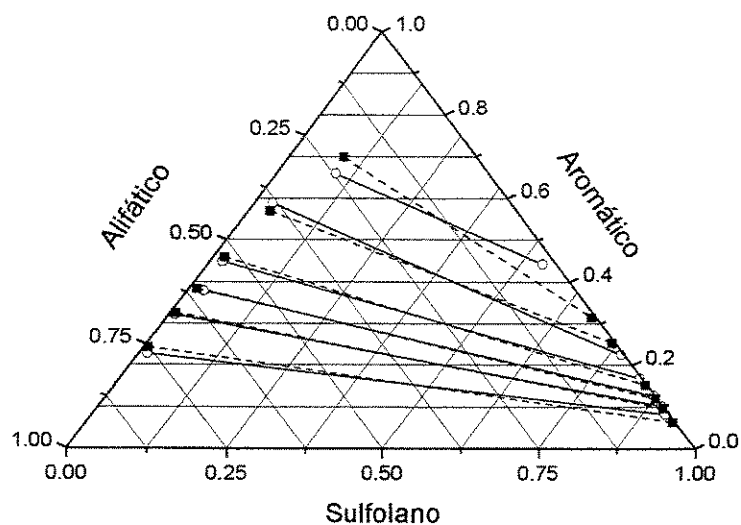


Figura 6.14 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano + undecano + tolueno + xileno + sulfolano a 25°C.

(■) UNIFAC . (○) Experimental.

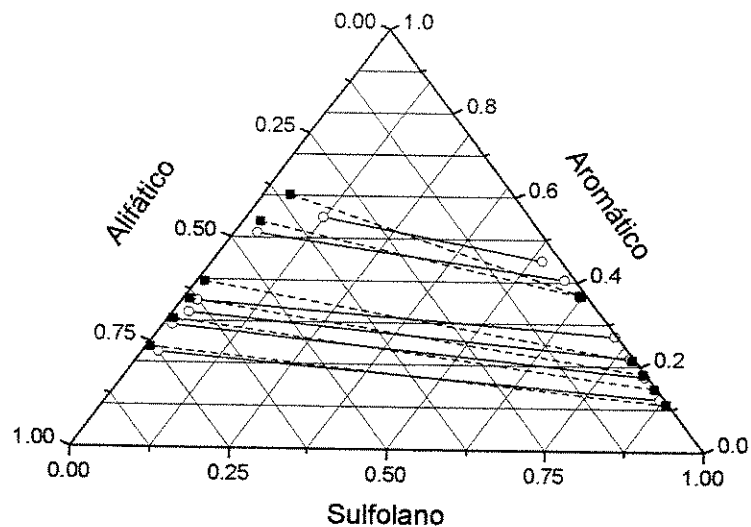


Figura 6.15 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano + undecano + benzeno + tolueno + sulfolano a 40°C.

(■) UNIFAC . (○) Experimental.

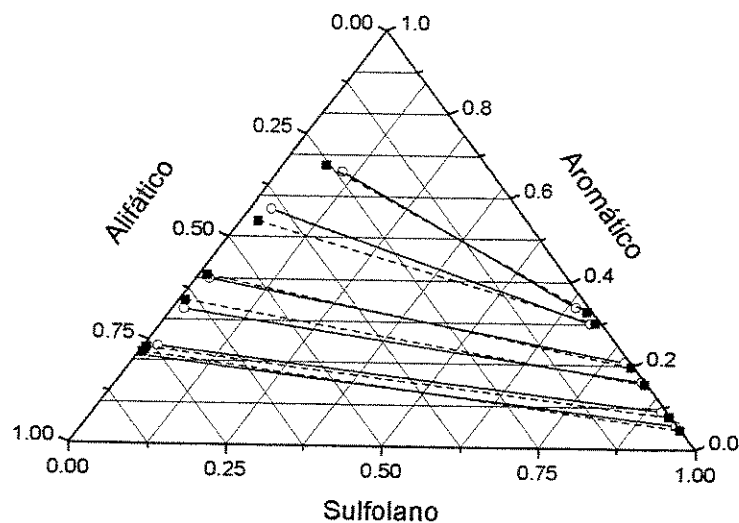


Figura 6.16 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano a 40°C.

(■) UNIFAC . (○) Experimental.

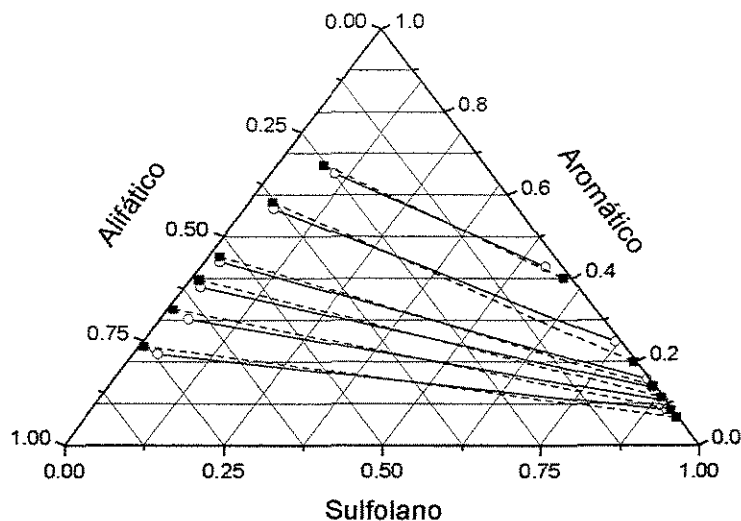


Figura 6.17 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo UNIFAC para nonano + undecano + tolueno + xileno + sulfolano a 40°C.

(■) UNIFAC . (○) Experimental.

6.2.2. NRTL

Pela pesquisa bibliográfica observou-se que o modelo UNIQUAC apresentou bons resultados para este tipo de sistema. Os modelos NRTL e UNIQUAC são equivalentes, desta forma, foi escolhido o modelo NRTL apenas baseada na experiência com outros trabalhos dentro do Laboratório de Equilíbrio de Fases.

Em geral, é muito difícil conseguir ajustar todos os parâmetros τ_{ij} e α_{ij} ao mesmo tempo. Desta forma, o procedimento adotado neste trabalho seguiu a estratégia proposta por Stragevitch e d'Ávila, descrita nos arquivos de demonstração do programa TML-LLE. Tal estratégia tem a seguinte sequência:

1. Primeiramente, dividir os sistemas estudados em três conjuntos de sistemas, classificados da seguinte forma:
 - Conjunto de sistemas 1: sistemas ternários contendo sulfolano da literatura;
 - Conjunto de sistemas 2: sistemas quaternários;

Capítulo 6 – Modelagem Termodinâmica

- Conjunto de sistemas 3: sistemas quinários.
2. Para cada conjunto de sistemas fixar α_{0ij} (um valor entre 0,2 e 0,47) e α_{1ij} (em 0,0);
 3. Ajustar τ_{0ij} e τ_{1ij} ;
 4. Com os parâmetros τ_{ij} fixos no valor estimado no item 2, ajustar α_{0ij} ;
 5. Voltar a fixar α_{0ij} no valor estimado no item 3, e novamente ajustar τ_{0ij} e τ_{1ij} ;
 6. Repetir o ciclo se necessário.
 7. Após obter bons resultados para o conjunto de sistemas 1, foram fixados estes parâmetros e usados para o conjunto de sistemas 2. Retornou-se ao item 2 para obter os parâmetros restantes. O mesmo foi feito para o conjunto de sistemas 3.

Os dados experimentais foram correlacionados com o modelo de coeficiente de atividade NRTL. Novos parâmetros de interação termodinâmica foram estimados com o método Simplex e são mostrados na Tabela 6.4. Primeiramente, foram usados 70 sistemas ternários da literatura (TRIPATHI et al., 1975; DE FRÉ & VERHOEYE, 1976; RAWAT & GULATI, 1976; ASHCROFT et al., 1982; CASSELL et al., 1989a, 1989b; MONDRAGÓN-GARDUÑO et al., 1991; LETCHER et al., 1996; LEE & KIM, 1995, 1998; CHEN et al., 2000a, 2000b; RAPPEL et al., 2002; LIN & KAO, 2002) do tipo aromático + alifático + sulfonato para encontrar as interações binárias benzeno-sulfolano, tolueno-sulfolano e xileno-sulfolano. O desvio médio quadrático global encontrado foi 1,94%.

Em seguida, foram usados os dados experimentais dos sistemas quaternário para encontrarmos as seguintes interações: nonano-sulfolano, undecano-sulfolano, nonano-benzeno, nonano-tolueno, nonano-xileno, undecano-benzeno, undecano-tolueno, undecano-xileno e nonano-undecano. O desvio médio quadrático global encontrado foi 0,66%.

Por fim, para determinarmos as interações entre os hidrocarbonetos aromáticos: benzeno-tolueno, benzeno-xileno e tolueno-xileno; foram adicionados os dados dos sistemas quinários determinados experimentalmente. Fixadas as interações já determinadas, descobriu-se as três interações restantes. Encontramos um desvio médio quadrático global bem satisfatório igual a 1,52%.

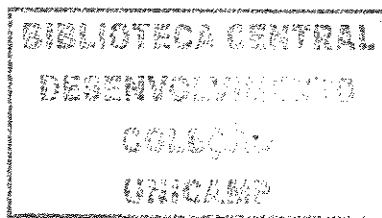


Tabela 6.4 – Parâmetros de Interação Molecular. NRTL

<i>i</i>	<i>j</i>	τ_{0ij}	τ_{0ji}	τ_{1ij}	τ_{1ji}	α_{0IJ}
Benzeno	Sulfolano	-5,4101	3,2427	2330,7	-1194,5	0,21215
Tolueno	Sulfolano	-0,41306	-0,097071	559,76	107,75	0,31135
Xileno	Sulfolano	-0,40342	0,043859	712,30	43,123	0,21247
Nonano	Sulfolano	-5,0147	-0,080719	3266,4	1422,4	0,39475
Undecano	Sulfolano	-9,0764	-7,2022	3639,3	4732,0	0,20168
Nonano	Undecano	0,44135E-05	12,222	2698,6	-2281,7	0,31092
Nonano	Benzeno	-0,42273	-3,1128	20,474	1958,7	0,46287
Nonano	Tolueno	-5,0525	-17,209	712,81	7134,1	0,20024
Nonano	Xileno	-0,14457	-4,3634	-435,99	209521	0,20012
Undecano	Benzeno	0,12543	1,7647	-214,23	2,4354	0,46148
Undecano	Tolueno	-1,6159	-2,7032	-28,327	1959,9	0,30932
Undecano	Xileno	-1,1717	1,4461	-372,43	528,71	0,20000
Benzeno	Tolueno	-6,2617	-24,388	1163,2	12162,	0,20000
Benzeno	Xileno	193,41	-44,589	-54577	13805,	0,20000
Tolueno	Xileno	-255,27	-71,051	83848,	23315,	0,20002

Os resultados das correlações podem ser visualizados nas Figuras 6.18 a 6.29, onde os dados calculados pelo modelo NRTL utilizando os parâmetros estimados neste trabalho

foram plotados juntos com os pontos experimentais para os sistemas quaternários e quinários nas temperaturas de 25°C e 40°C para todos os sistemas estudados.

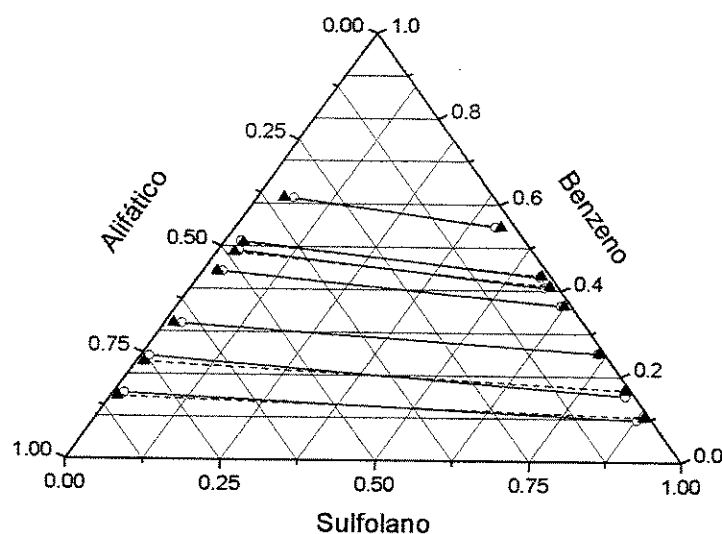


Figura 6.18 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + benzeno + sulfolano a 25°C. (▲) NRTL . (○) Experimental.

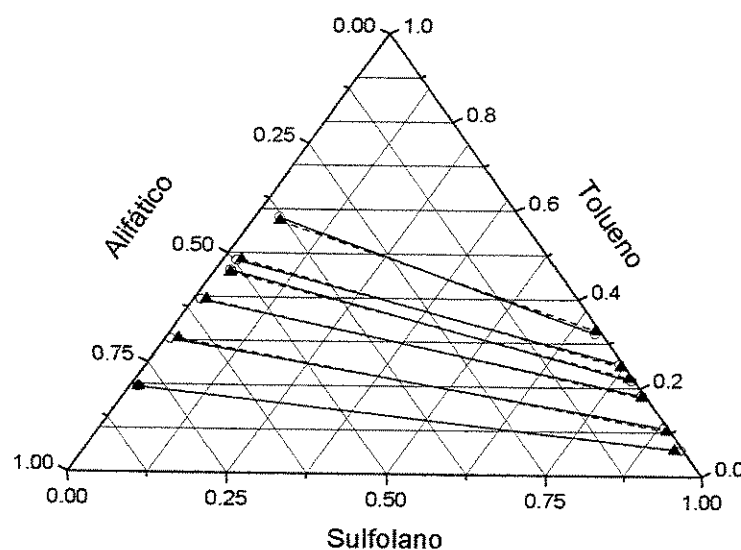


Figura 6.19 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para nonano + undecano + tolueno + sulfolano a 25°C. (▲) NRTL . (○) Experimental.

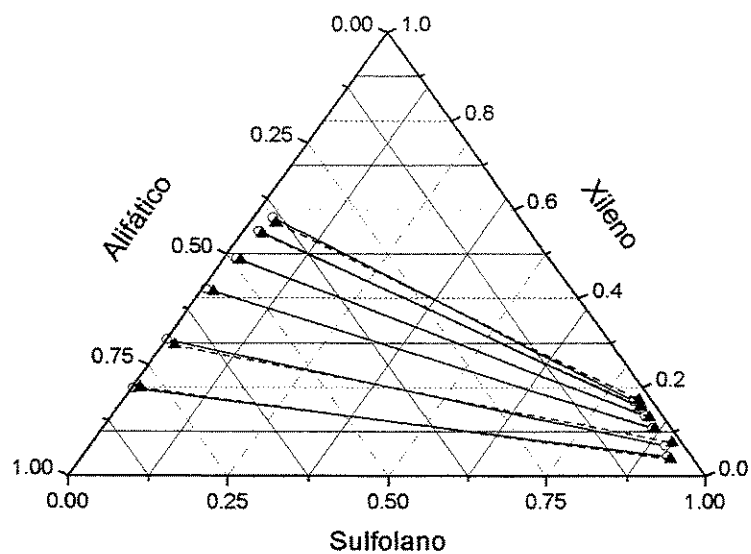


Figura 6.20 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + xileno + sulfolano a 25°C. (▲) NRTL . (○) Experimental.

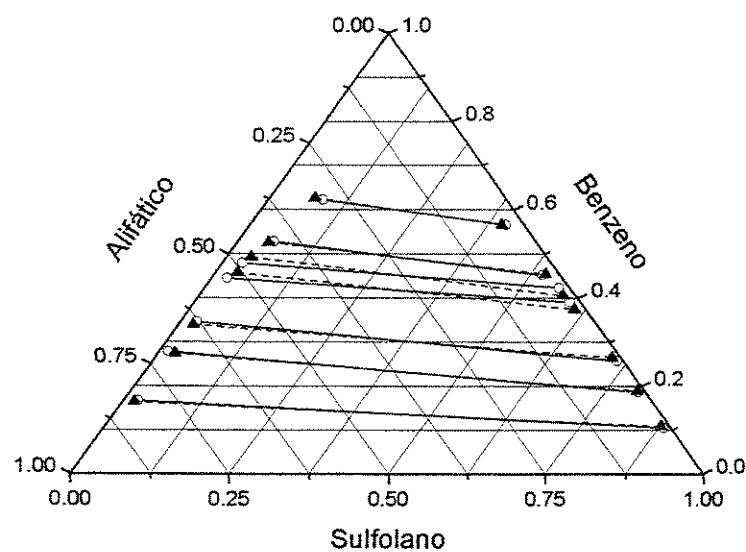


Figura 6.21 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + benzeno + sulfolano a 40°C. (▲) NRTL . (○) Experimental.

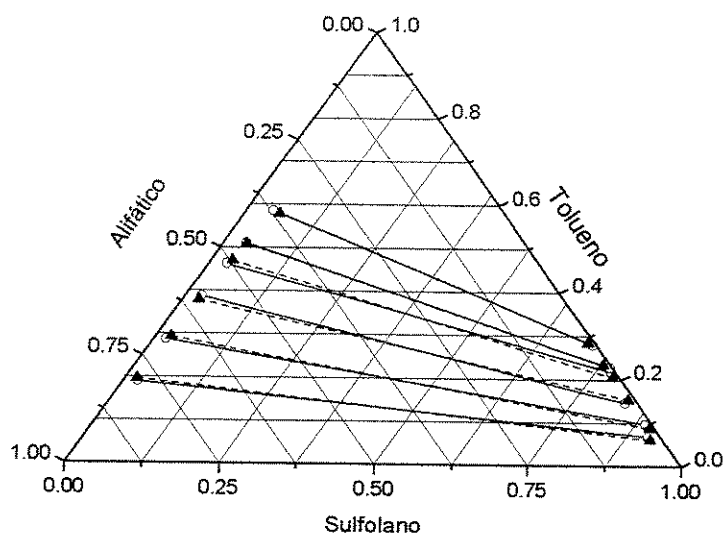


Figura 6.22 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + tolueno + sulfolano a 40°C. (▲) NRTL . (○) Experimental.

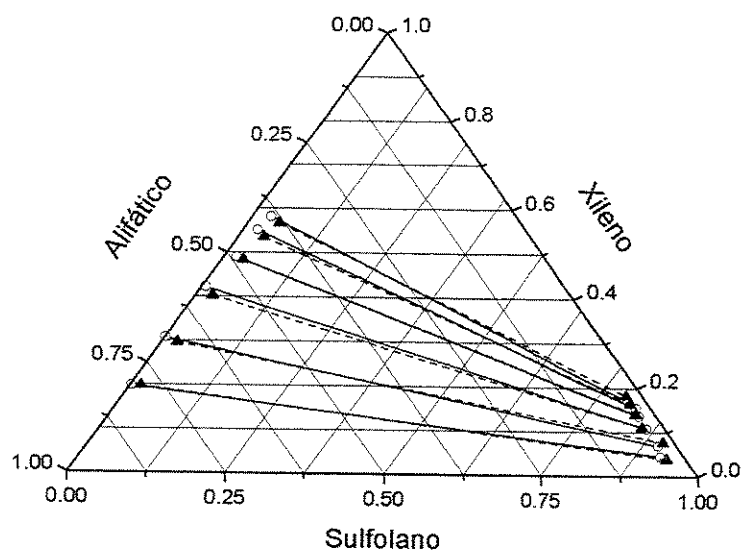


Figura 6.23 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + xileno + sulfolano a 40°C. (▲) NRTL . (○) Experimental.

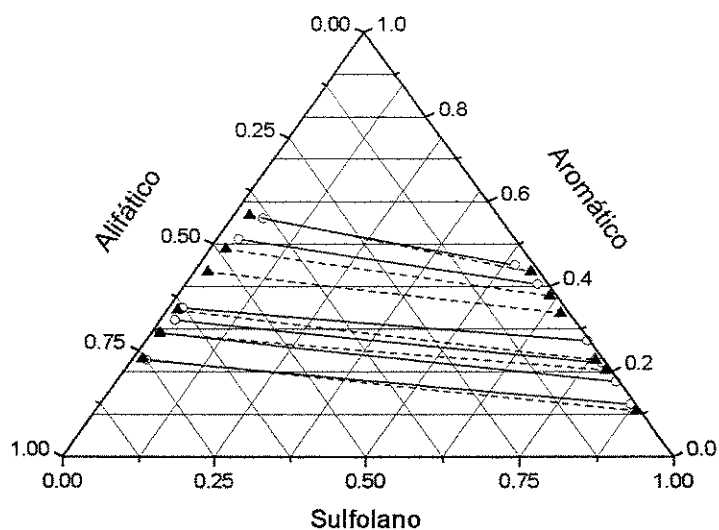


Figura 6.24 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + benzeno + tolueno + sulfolano a 25°C.

(▲) NRTL . (○) Experimental.

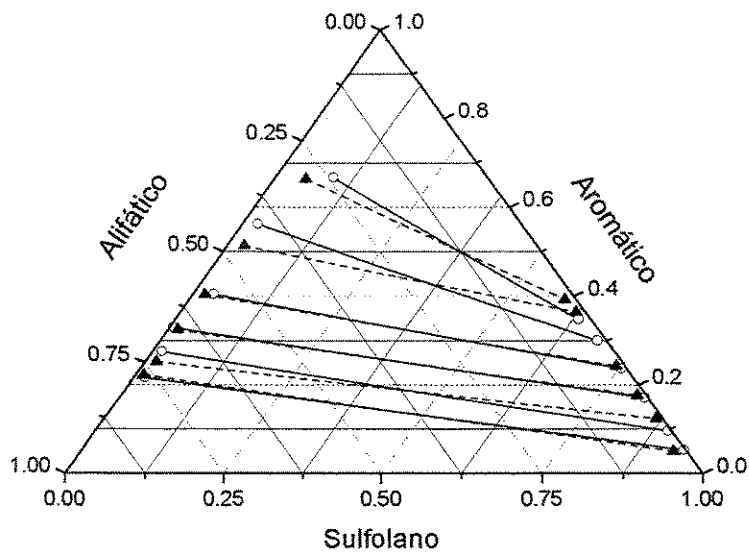


Figura 6.25 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano a 25°C.

(▲) NRTL . (○) Experimental.

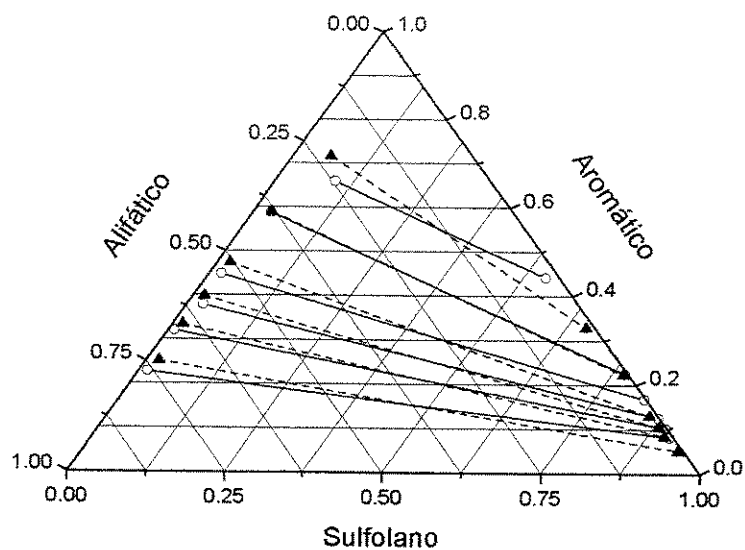


Figura 6.26 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + tolueno + xileno + sulfolano a 25°C.

(▲) NRTL . (○) Experimental.

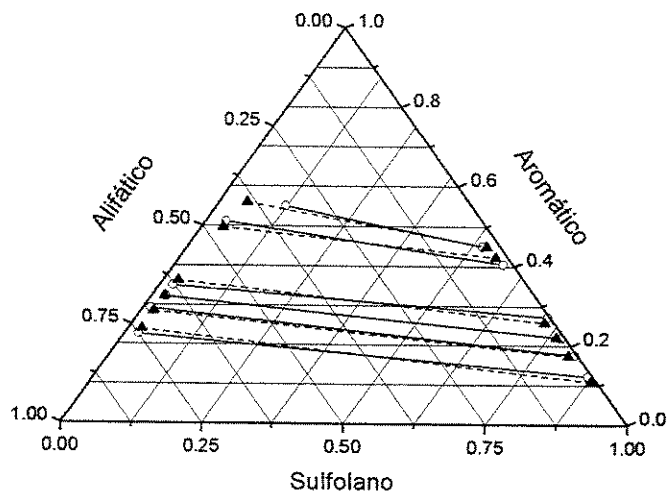


Figura 6.27 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + benzeno +tolueno + sulfolano a 40°C.

(▲) NRTL . (○) Experimental.

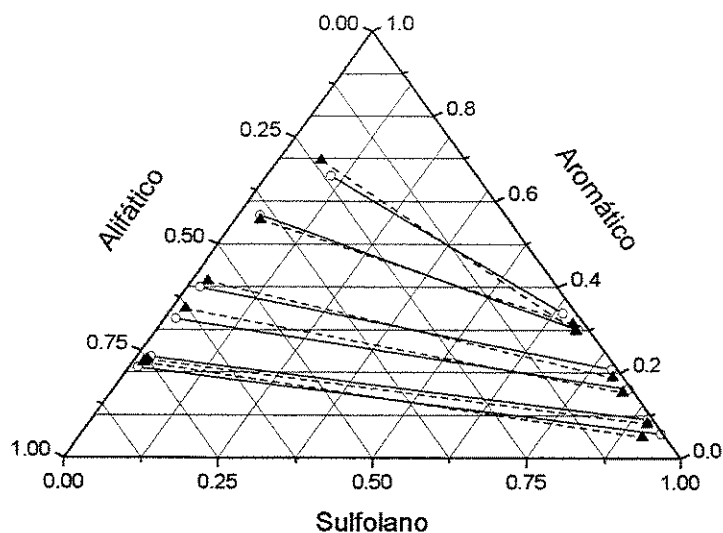


Figura 6.28 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano a 40°C.

(▲) NRTL . (○) Experimental.

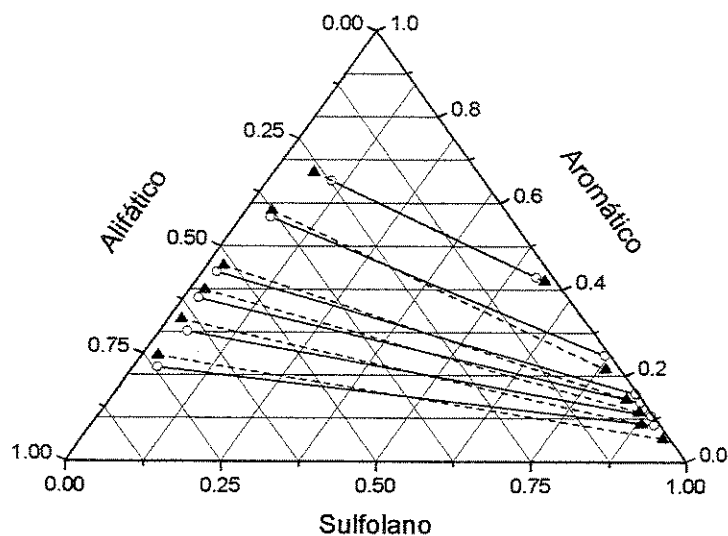


Figura 6.29 – Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas pelo NRTL para nonano + undecano + tolueno + xileno + sulfolano a 40°C.

(▲) NRTL . (○) Experimental.

Observamos, por meio dos gráficos das Figuras 6.18 a 6.29, que o modelo NRTL é capaz de representar muito bem os sistemas estudados, visto que a maioria dos pontos são bem próximos dos experimentais.

6.2.3. Comparação entre NRTL e UNIFAC

Alguns autores compararam o modelo NRTL com o modelo UNIQUAC para sistemas que continham sulfolano e encontraram bons resultados. Entretanto, apenas HASSAN & FAHIM (1988) utilizaram o modelo UNIFAC para esse tipo de sistema. Estes autores encontraram bons resultados.

De posse dos parâmetros ajustados, os dados do ELL foram calculados e comparados com os experimentais, executando o cálculo flash do líquido-líquido. Os resultados expressos como desvio médio entre as composições experimentais e calculadas em ambas as fases são mostrados na Tabela 6.5. Como já mostrado anteriormente, o desvio foi calculado pela equação 6.1.

Tabela 6.5 – Desvios na Composição das Fases.

SISTEMA	ΔX (%)	
	NRTL	UNIFAC-LLE
Nonano/Undecano/Benzeno/Sulfolano 25°C	0,68	1,99
Nonano/Undecano/Tolueno/Sulfolano 25°C	0,60	0,86
Nonano/Undecano/Xileno/Sulfolano 25°C	0,64	1,75
Nonano/Undecano/Benzeno/Sulfolano 40°C	0,86	1,92
Nonano/Undecano/Tolueno/Sulfolano 40°C	0,68	1,21
Nonano/Undecano/Xileno/Sulfolano 40°C	0,42	1,83
Nonano/Undecano/Benzeno/Tolueno/Sulfolano 25°C	1,39	2,84
Nonano/Undecano/Benzeno/Xileno/Sulfolano 25°C	2,58	3,13
Nonano/Undecano/Tolueno/Xileno/Sulfolano 25°C	2,92	3,00
Nonano/Undecano/Benzeno/Tolueno/Sulfolano 40°C	1,23	2,64
Nonano/Undecano/Benzeno/Xileno/Sulfolano 40°C	1,61	1,34
Nonano/Undecano/Tolueno/Xileno/Sulfolano 40°C	1,39	1,44
Global	1,52	2,16

Como pode ser observado na Tabela 6.5, o desvio médio entre as composições experimentais e calculadas nos sistemas estudados usando o modelo NRTL foi em média 1,52% e usando o modelo UNIFAC-LLE foi em média 2,16%. Tais valores mostram que os

dois modelos representam bem os dados que contêm sulfolano; entretanto, o modelo NRTL é capaz de representar melhor os dados de ELL do que o modelo UNIFAC-LLE.

Isto era de se esperar, já que o NRTL é um modelo molecular com parâmetros estimados usando os mesmos dados; quer dizer, é um modelo de correlação, enquanto o UNIFAC, sendo um modelo de contribuição de grupo, é necessariamente aproximado. Além disso, os parâmetros do UNIFAC são tabelados, de forma que é um método preditivo.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foram determinados experimentalmente os dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas quaternários e quinários contendo sulfolano a 25 e 40°C. As análises foram feitas por cromatografia gasosa e gravimetria. Estas técnicas foram utilizadas para determinar as composições dos sistemas. Pela reprodução experimental dos dados da literatura contendo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e sulfolano para sistemas ternário, quaternário e quinário a 25°C, pode-se concluir que a metodologia analítica utilizada mostrou-se adequada. As curvas de equilíbrio líquido-líquido apresentaram concordância com a literatura.

Foram determinadas em média seis linhas de amarração para cada sistema. O efeito da temperatura foi observado pela diminuição na região de duas fases quando a temperatura foi elevada. As inclinações das linhas de amarração mostraram que a solubilidade dos aromáticos decresce na ordem benzeno > tolueno > m-xileno.

O sulfolano tem uma excelente habilidade extrativa para o anel aromático, mas esta habilidade é pior do que para os grupos alifáticos. Neste trabalho, o sulfolano mostra uma maior seletividade e capacidade para os hidrocarbonetos aromáticos na ordem benzeno > tolueno > m-xileno. Isto é sem dúvida devido à interferência dos diferentes grupos metil (alifático) presentes em cada hidrocarboneto aromático.

Observou-se que o efeito da temperatura é pequeno; no entanto, para sistemas que continham xileno, foi possível observar que temperaturas maiores parecem fornecer valores maiores de K. Isso não é muito significativo em sistemas que continham benzeno e tolueno, provavelmente por causa da influência do grupo metil nesses compostos.

Todos os sistemas estudados neste trabalho foram modelados pelos modelos NRTL e UNIFAC-LLE. Foram estimados novos parâmetros de interação molecular para o modelo de coeficiente de atividade NRTL. Estes novos parâmetros foram usados para correlacionar os pontos experimentais; os resultados foram expressos em desvio médios quadráticos entre as composições experimentais e calculadas das fases em equilíbrio.

O modelo NRTL gerou composições que apresentavam desvio médio quadrático igual a 1,52%, ajustando bem ambas as fases. O modelo UNIFAC-LLE apresentou um desvio médio entre os dados experimentais e os dados preditos de 2,16%.

Além dos dados determinados no presente trabalho, a modelagem usando o modelo UNIFAC foi também aplicada a 138 sistemas ternários, quaternários e quinários contendo sulfolano, tirados da literatura. Os resultados da predição foram muito satisfatórios, com um desvio padrão global de 3,34%. Estes resultados foram publicados no XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ 2004, Curitiba-PR.

Por estes resultados, conclui-se que a representação termodinâmica dos dados pelo modelo NRTL é superior àquela do modelo UNIFAC, o que é de se esperar, já que o primeiro é um modelo de correlação enquanto o segundo é preditivo.

Para melhorar a qualidade das análises propõe-se que, em trabalhos futuros, seja usada a nafta real para os cálculos de equilíbrio líquido-líquido, já que neste trabalho a nafta foi simulada pela mistura de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible substances, *AIChE J.*, v. 21, p. 116-128, 1975.
- ANDERSON, T. F.; ABRAMS, D. S.; GRENS II, E. A. Evaluation of parameters for nonlinear thermodynamic models, *AIChE J.*, v. 24, p. 20-29, 1978.
- ANDRADE, M. H. C. Equilíbrio líquido-líquido-vapor de misturas ternárias: algoritmo de cálculo e aspectos termodinâmicos. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 1991.
- ASHCROFT, S. J.; CLAYTON, A. D.; SHEARN, R.B. Liquid-liquid equilibria for three ternary and six quaternary systems containing sulfolane, n-heptane, toluene, 2-propanol, and water at 3030,15K, *J. Chem. Eng. Data*, v. 276, p. 148-151, 1982.
- AZNAR, M. Termodinâmica do equilíbrio de fase. Apostila didática utilizada no curso de Termodinâmica, no mestrado em Engenharia Química, FEQ/UNICAMP, 1º semestre de 2003.
- AZNAR, M.; STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G. Liquid-liquid equilibria: a comparison between original and modified UNIFAC, *Latin American Applied Research*, v. 28, p. 135-138, 1998.
- BAILES, J. P. Solvent extraction in the petroleum and petrochemical industries, *Chemistry and Industry*, p. 69-73, 1977a.
- BAILES, J. P. Application of solvent extraction to organic and petrochemical industries, *Chemistry and Industry*, p. 724-730, 1977b.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos, 2ª ed., Editora da UNICAMP, Campinas, SP, 1996.
- BEARDMORE, F. S.; KOSTERS, W. C. G. Application of sulpholane in Udex Units, *Journal of the Institute of Petroleum*, v. 49, nº 469, p. 1-7, 1963.
- BONDI, A. Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses, New York: Wiley, 1968.
- CALDAS, J. Comunicação Pessoal, 2003.

Referências Bibliográficas

- CARDOZO FILHO, L. Predição do equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido por contribuição de grupos. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 1993.
- CASELL, G. W.; HASSAN, M. M.; HINES, A. L. Correlation of phase equilibrium data for the heptane-toluene-sulfolane and heptane-xylene-sulfolane systems, *J. Chem. Eng. Data*, v. 34, p. 434-438, 1989a.
- CASELL, G. W.; DURAL, N.; HINES, A. L. Liquid-liquid equilibrium of sulfolane-benzene-pentane and sulfolane-toluene-pentane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 28, p. 1369-1374, 1989b.
- CHAGAS, P. A. Termodinâmica Química, Editora da UNICAMP, Campinas, São Paulo, 1999.
- CHEN, J.; LI, Z.; DUAN, L. Liquid-liquid equilibria of ternary and quaternary systems including cyclohexane, 1-heptene, benzene, toluene, and sulfolane at 298,15K, *J. Chem. Eng. Data*, v. 45, p. 689-692, 2000a.
- CHEN, J.; DUAN, L.; MI, J.; FEI, W.; LI, Z. Liquid-liquid equilibria of multicomponent systems including n-hexane, n-octane, benzene, toluene, xylene and sulfolane at 298,15K and atmospheric pressure, *Fluid Phase Equilibria*, v. 173, p. 109-119, 2000b.
- CHEN, J.; MI, J.; FEI, W.; LI, Z. Liquid-liquid equilibria of quaternary and quinary systems including sulfolane at 298,15K, *J. Chem. Eng. Data*, v. 46, p. 169-171, 2001.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Introdução a métodos cromatográficos, 7ª ed., Editora da UNICAMP, Campinas, SP, 1997.
- CRUZ, J. L.; RENON, H. New thermodynamic representation of binary electrolyte solutions nonideality in the whole range of concentration, *AIChE Journal*, v. 24, n. 5, p. 817-830, 1978.
- DE FRÉ, R.; VERHOEYE, L. A. Phase equilibria in systems composed of an aliphatic and an aromatic hydrocarbon and sulfolane, *J. Appl. Chem. Biotechnology*, v. 26, p. 469-487, 1976.
- DYKE, K. V.; Fundamentals of Petroleum, University of Texas at Austin, 4ª ed., 1997.
- FREDENSLUND, Aa.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapour-liquid equilibria using UNIFAC, Amsterdam: Elsevier, 1977.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 178-193, 1993.

Referências Bibliográficas

- GOMIS-YAGÜES, V.; RUÍZ-BEVÍA, F.; RAMOS-NOFENTES, M.; FERNÁNDEZ-TORRES, M. J. The influence of the temperature on the liquid-liquid equilibrium of the ternary system 1-butanol/1-propanol/water, *Fluid Phase Equilibria*, v. 149, p. 139-145, 1998.
- HASSAN, M. S.; FAHIM, M. A. Correlation of phase equilibria of naphta reformat with sulfolane, *J. Chem. Eng. Data*, v. 33, p. 162-165, 1988.
- HANSEN, H. K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa.; SCHILLER, M.; GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 2355-2358, 1991.
- HAUSCHILD, T; KNAPP, H. Liquid-liquid equilibria and densities of multicomponent mixtures containing heptane-ethylbenzene in sulfolane, *J. Solution Chemistry*, v. 20, p. 125-138, 1991.
- HIGASHIUCHI, H.; WATANABE, T.; ARAI, Y. Liquid-liquid equilibria of ternary systems containing alkane, methanol, and ether, *Fluid Phase Equilibria*, v. 136, p. 141-146, 1997.
- JANUZZI, A. Comunicação Pessoal, 2004.
- KAO, C.; LIN, W. Liquid-liquid equilibria of alkane (C₁₀ – C₁₄) + butylbenzene + sulfolane, *J. Chem. Eng. Data*, v. 44, p. 803-808, 1999a.
- KAO, C.; LIN, W. Liquid-liquid equilibria of the ternary systems dodecane + butylbenzene + sulfolane, dodecane + 1,4-diisopropilbenzene + sulfolane, dodecane + octylbenzene + sulfolane, *J. Chem. Eng. Data*, v. 44, p. 338-342, 1999b.
- KAO, C.; LIN, W. Liquid-liquid equilibria of alkane (C₁₀ – C₁₄) + octylbenzene + sulfolane, *Fluid Phase Equilibria*, v. 165, p. 67-77, 1999c.
- KAO, C.; LIN, W. Liquid-liquid equilibria of alkane (C₁₀/C₁₂/C₁₄) + 1,4-diisopropylbenzene + sulfolane at 323.15, 348.15 and 373.15, *Fluid Phase Equilibria*, v. 163, p. 9-20, 1999d.
- KARVO, M.; NISSEMA, A. Thermodynamic properties of binary and ternary mixtures containing sulfolane. 2. Liquid-liquid equilibria in the systems sulfolano + cyclohexane + benzene + toluene, *Finnish Chemical Letters*, v.1, p.3-6, 1979.
- LANGMUIR, I. The distribution and orientation of molecules, 3^aed., Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Co., New York, 1925.
- LEE, S.; KIM, H. Liquid-liquid equilibria of the ternary systems sulfolane + octane + benzene, sulfolane + octane + toluene and sulfolane + octane + p-xylene, *J. Chem. Eng. Data*, v. 40, p. 499-503, 1995.

Referências Bibliográficas

- LEE, S.; KIM, H. Liquid-liquid equilibria for the ternary systems sulfolane + octane + benzene, sulfolane + octane + toluene and sulfolane + octane + p-xylene at elevated temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, v. 43, p. 358-361, 1998.
- LETCHER, T. M.; REDHI, G. G.; RADLOFF, S. E. Liquid-liquid equilibria of the ternary mixtures with sulfolane at 303.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, v. 41, p. 634-638, 1996.
- LIN, W.; KAO, N. Liquid-liquid equilibria of octane + (benzene or toluene or m-xylene) + sulfolane at 323.15, 348.15 and 373.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, p. 1007-1011, 2002.
- LIN, W.; YANG, C. Influence of the temperature on the liquid-liquid equilibria of tridecane + butylbenzene + sulfolane and tridecane + 1,4-diisopropylbenzene + sulfolane, *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, p. 245-249, 2002.
- MACEDO, E. A.; WEIDLICH, U.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension 3., *IEC Process Des. Dev.*, v.22, p. 676-678, 1983.
- MAFRA, M. R. Estudo do equilíbrio de fases (líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor) de sistemas de interesse da indústria de fenol: Modelagem termodinâmica e simulação. Tese (doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2005.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. UNIFAC Parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 20, p. 331-339, 1981.
- MASOHAN, A.; NANOTI, S. M.; SHARMA, K. G.; PURI, S. N.; GUPTA, P.; RAWAT, B. S. Liquid-liquid equilibrium studies on hydrocarbon (C₁₀ – C₂₀) – sulfolane systems, *Fluid Phase Equil.*, v. 61, p. 89-98, 1990.
- MASOHAN, A.; PASARD, G.; GUPTA, P.; KHANNA, M. K.; CHOPRA, S. K.; RAWAT, B. S. Liquid-liquid equilibrium studies on systems comprising mixtures of tetralin or C₄- or C₆- alkyltetralins with cetane and sulfolane, *Fluid Phase Equil.*, v. 123, p. 205-213, 1996.
- MONDRAGÓN-GARDUÑO, M.; ROMERO-MARTÍNEZ, A.; TREJO, A. Liquid-liquid equilibria of ternary systems. I. C₆-isomers + sulfolane + toluene at 298,15K, *Fluid Phase Equil.*, v. 64, p. 291-303, 1991.
- NAITHANI, J.; KHANNA, M. K.; NANOTI, S. M.; RAWAT, B. S. Quaternary liquid-liquid equilibrium studies on hydrocarbon - solvent systems, *J. Chem. Eng. Data*, v. 37, p. 104-106, 1992.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex method for function minimization, *Computer J.*, v. 7, p. 308-313, 1965.

Referências Bibliográficas

- NIESEN, V. G.; YESAVAGE, V. F. Application of a maximum likelihood method using implicit constraints to determine equation of state parameters from binary phase behavior data, *Fluid Phase Equil.*, v. 50, p. 249-266, 1989.
- NOVAK, J. P.; MATOUS, J.; PICK, J. Liquid-liquid equilibria. Studies in modern thermodynamics 7, Amsterdam, Elsevier, 1987.
- PEREIRA, M. A. P. Equilíbrio líquido-líquido em sistemas aquosos eletrolíticos com álcoois secundário e terciário. Campinas: FEQ, UNICAMP, 2001. Tese (mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- PERRY, R. H; GREEN, D. Perrys Chemical Engineering Handbook, Sixth edition, 1984.
- PRAUSNITZ, J. M. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, 2^aed, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.
- RAPPEL, R.; GÓIS, L. M. N.; MATTEDI, S. Liquid-liquid equilibria data for systems containing aromatic + nonaromatic + sulfolane at 308,15 and 323,15K, *Fluid Phase Equil.*, v. 202, p. 263-276, 2002.
- RAWAT, B. S.; GULATI, I. B. Liquid-liquid equilibrium studies for separation of aromatics, *J. Appl. Chem. Biotechnology*, v. 26, p. 425-435, 1976.
- RAWAT, B. S.; PRASAD, G. Liquid-liquid equilibria for benzene – n-heptane systems with triethylene glycol, tetraethylene glycol and sulfolane containing water at elevated temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, v. 25, p. 227-230, 1980.
- RENON, H; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.*, v. 14, p. 135-144, 1968.
- SANDLER, S. I. Models for thermodynamics and phase equilibria calculations, New York: M. Dekker, 1994.
- SANTIAGO, R. S.; AZNAR, M. Prediction of liquid-liquid equilibria in multicomponent systems including sulfolano, XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química e II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO, Curitiba-PR, 2004.
- SANTOS, G. Equilíbrio líquido-líquido em sistemas eletrolíticos aquosos. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 1999.
- SANTOS, F. S.; D'ÁVILA, S. G.; AZNAR, M. Salt effect on liquid-liquid equilibrium of water + 1-butanol + acetone system: experimental determination and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilibria*, v.187-188, p. 265-274, 2001.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M., Introdução à termodinâmica da engenharia química, 5^a ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, RJ, 2000.

Referências Bibliográficas

- SØRENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction – part II. *Fluid Phase Equilibria*, v.3, p. 47-82, 1979.
- STRAGEVITCH, L. Equilíbrio líquido-líquido em extração de aromáticos. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 1992.
- STRAGEVITCH, L. Equilíbrio líquido-líquido em misturas de não eletrolíticos. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1997. Tese (doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997.
- STRAGEVITCH L.; d'AVILA S. G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data, *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 14, p. 41-52, 1997.
- TIEGS, D.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FRENDESLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC Group Contribution, 4., *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, p. 159, 1987.
- TREYBAL, R. E. Liquid extraction, 2ª ed., New York: McGraw-Hill, 1963.
- TRIPATHI, R. P.; RAM, A. R.; RAO, P. B. Liquid-liquid equilibria in ternary system toluene-n-heptane-sulfolane, *J. Chem. Eng. Data*, v. 20, p. 261-264, 1975.
- VIANA, R. F. Efeitos da adição de eletrólito no equilíbrio líquido-líquido. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 1991.
- VUOLO, J. H. Fundamentos da teoria de erros, 2ª ed., Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, SP, 1996.
- WERKEMA, M. C. C. Como estabelecer conclusões com confiança: entendendo inferência estatística, Fundação Christiano Ottoni, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, MG, 1996.
- WILSON, G. M.; DEAL, C. H. Activity coefficients and molecular structure, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, v.1, p. 20-3, 1962.
- WITTIG, R.; LOHMANN, J., GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 6. Revision and Extension, *Ind. Eng. Chem Res.*, v.42, p.183-188, 2003.

APÊNDICE A

Tabela A.1 – Propriedades Termofísicas.

Reagentes	Fórmula	Tb (°C)*	Tf (°C)*	Densidade a 25°C (g/mL)*
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	69,0	- 95,2	0,66
n-Octano	C ₈ H ₁₈	125,6	- 56,9	0,70
Nonano	C ₉ H ₂₀	150,7	- 53,7	0,72
Undecano	C ₁₁ H ₂₄	194,9	- 25,8	0,74
Benzeno	C ₆ H ₆	80,0	5,5	0,87
Tolueno	C ₇ H ₈	110,8	- 95,1	0,87
m-Xileno	C ₈ H ₁₀	139,2	- 48,2	0,86
Sulfolano	C ₄ H ₈ O ₂ S	287,3	27,4	1,27

* Dados obtidos do DIPPR Information and Date Evaluation Manager

APÊNDICE B

Dados experimentais extraídos da literatura [CHEN et al. (2000b)] que foram utilizados para testar a metodologia.

Tabela B.1 – Frações Molares do Sistema Ternário

n-hexano + benzeno + sulfolano a 25°C.

Fase Rica em n-Hexano			Fase Rica em Sulfolano		
n-Hexano	Benzeno	Sulfolano	n-Hexano	Benzeno	Sulfolano
0,924	0,073	0,003	0,015	0,060	0,925
0,771	0,223	0,006	0,023	0,166	0,811
0,657	0,327	0,016	0,030	0,264	0,706
0,471	0,499	0,030	0,047	0,410	0,543
0,307	0,601	0,092	0,106	0,545	0,348
0,283	0,603	0,114	0,117	0,556	0,327

Tabela B.2 – Frações Molares do Sistema Quaternário

n-hexano + n-octano + benzeno + sulfolano a 25°C.

Fase Rica em Hidrocarboneto Alifático				Fase Rica em Sulfolano			
Hexano	Octano	Benzeno	Sulfolano	Hexano	Octano	Benzeno	Sulfolano
0,173	0,655	0,153	0,019	0,020	0,007	0,104	0,869
0,552	0,187	0,240	0,021	0,017	0,003	0,181	0,799
0,288	0,353	0,340	0,019	0,011	0,009	0,260	0,720
0,282	0,171	0,524	0,023	0,031	0,012	0,426	0,531
0,154	0,138	0,618	0,100	0,053	0,036	0,563	0,347

Tabela B.3 – Frações Molares do Sistema Quinário

n-hexano + n-octano + benzeno + tolueno + sulfolano a 25°C.

Fase Rica em Hidrocarboneto					Fase Rica em Sulfolano				
Hexano	Octano	Benzeno	Tolueno	Sulfolano	Hexano	Octano	Benzeno	Tolueno	Sulfolano
0,696	0,118	0,083	0,100	0,004	0,015	0,002	0,055	0,042	0,887
0,232	0,488	0,170	0,098	0,012	0,007	0,009	0,121	0,043	0,821
0,213	0,243	0,396	0,117	0,031	0,019	0,014	0,310	0,067	0,590
0,154	0,130	0,133	0,494	0,088	0,032	0,020	0,112	0,334	0,502

APÊNDICE C

A seguir, temos dois cromatogramas de um mesmo sistema quinário (nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano), nas duas fases. A Figura C.1 mostra o cromatograma da fase rica em hidrocarbonetos, enquanto que a Figura C.2 mostra a fase rica em sulfolano.

Nas Figuras C.3 e C.4, temos as curvas de calibração de cada componente na fase rica em hidrocarboneto e na fase rica em sulfolano, respectivamente.

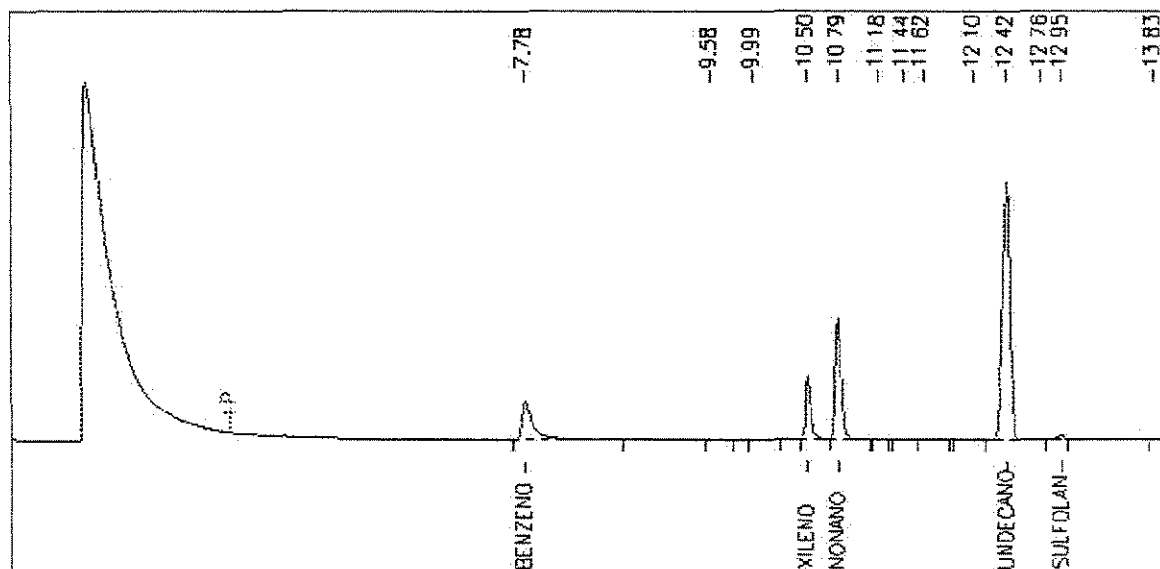


Figura C.1 – Cromatograma do Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano na fase rica em hidrocarboneto.

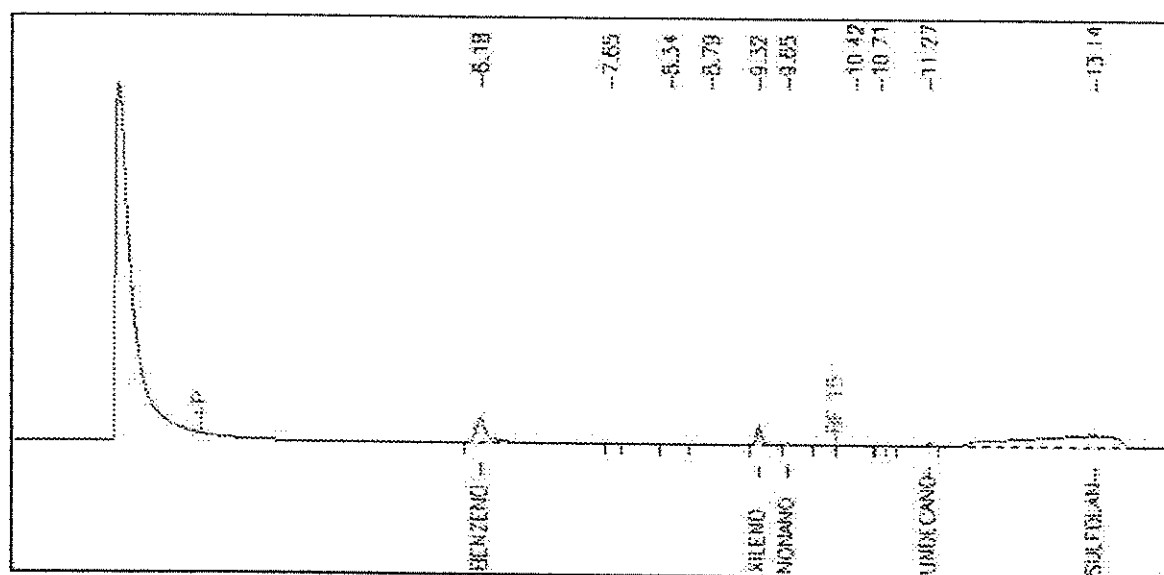
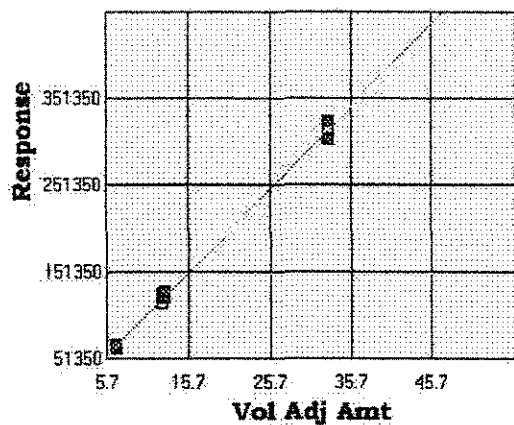
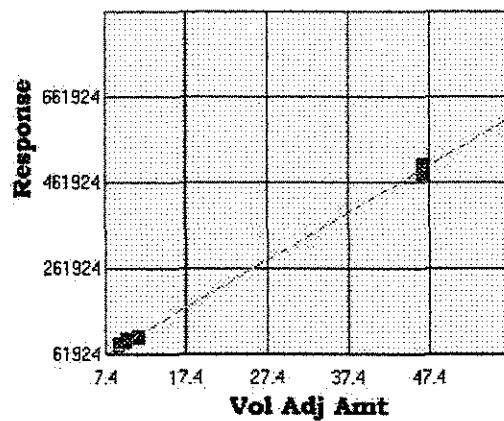


Figura C.2 – Cromatograma do Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano na fase rica em sulfolano.

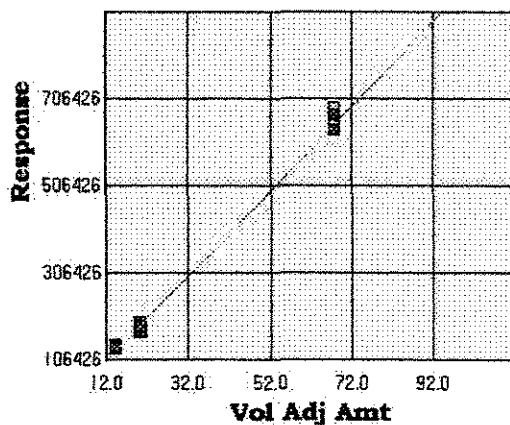
Apêndice C



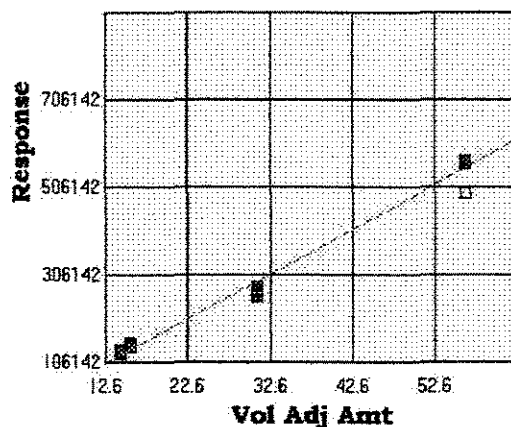
Benzeno $R^2 = 0,9957$



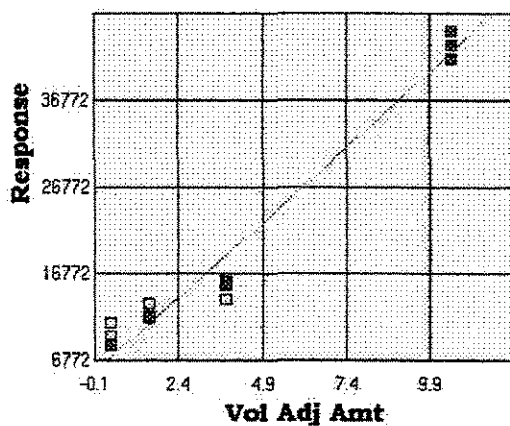
Xileno $R^2 = 0,9982$



Nonano $R^2 = 0,9966$



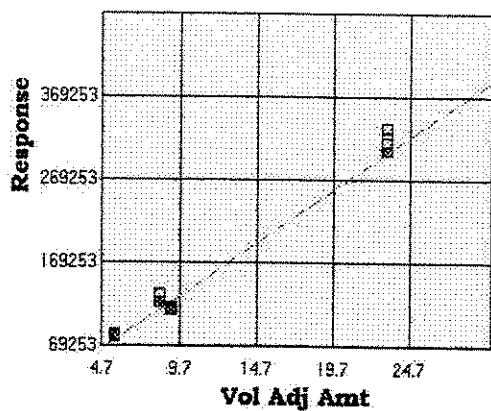
Undecano $R^2 = 0,9924$



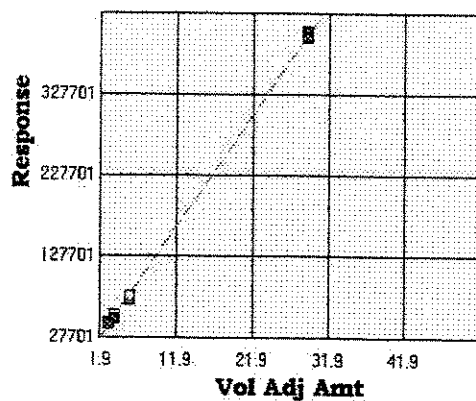
Sulfolano $R^2 = 0,9820$

Figura C.3 – Curvas de Calibração do Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano na fase rica em hidrocarbonto.

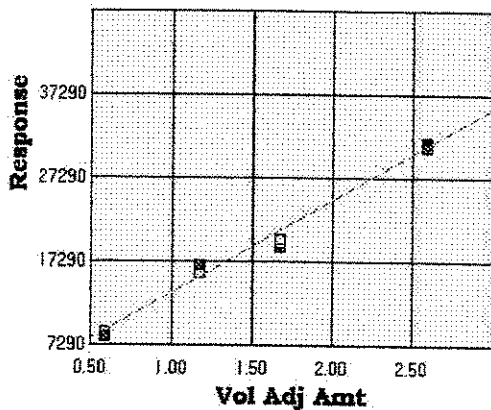
Apêndice C



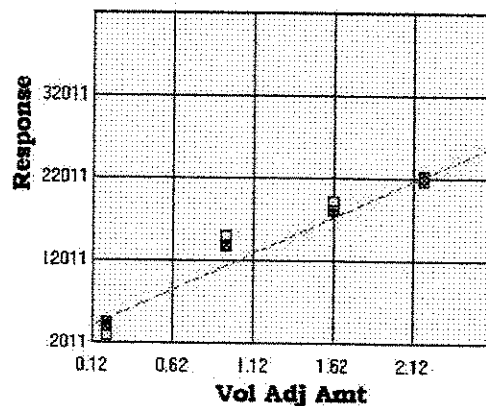
Benzeno $R^2 = 0,9902$



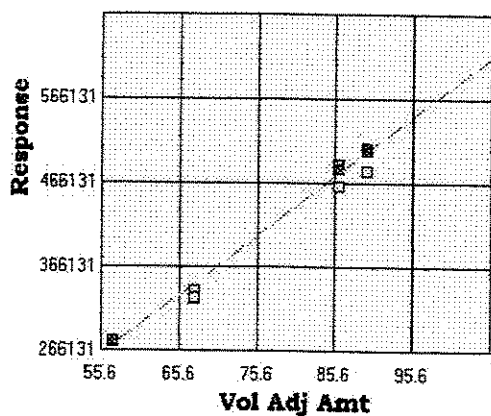
Xileno $R^2 = 0,9994$



Nonano $R^2 = 0,9812$



Undecano $R^2 = 0,9799$



Sulfolano $R^2 = 0,9946$

Figura C.4 – Curvas de Calibração do Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano na fase rica em sulfolano.

APÊNDICE D

Os dados experimentais dos sistemas ternário, quaternário e quinário obtidos a 25°C que foram usados para comparar com os dados da literatura são mostrados nas Tabelas D.1, D.2 e D.3.

Tabela D.1 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Ternário n-hexano + benzeno + sulfolano a 25°C.

Fase Rica em n-Hexano			Fase Rica em Sulfolano		
n-Hexano	Benzeno	Sulfolano	n-Hexano	Benzeno	Sulfolano
0,911	0,089	0,000	0,022	0,048	0,930
0,777	0,196	0,027	0,025	0,174	0,801
0,685	0,297	0,017	0,029	0,281	0,690
0,509	0,456	0,035	0,049	0,418	0,533
0,289	0,587	0,124	0,134	0,538	0,328
0,269	0,588	0,142	0,158	0,536	0,307

Tabela D.2 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário n-hexano + n-octano + benzeno + sulfolano a 25°C.

Fase Rica em Hidrocarboneto Alifático				Fase Rica em Sulfolano			
Hexano	Octano	Benzeno	Sulfolano	Hexano	Octano	Benzeno	Sulfolano
0,196	0,623	0,160	0,022	0,004	0,007	0,108	0,880
0,559	0,184	0,240	0,018	0,020	0,003	0,187	0,789
0,288	0,344	0,330	0,038	0,013	0,009	0,271	0,706
0,278	0,170	0,509	0,043	0,032	0,014	0,439	0,514
0,167	0,137	0,613	0,083	0,055	0,036	0,546	0,364

Tabela D.3 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário n-hexano + n-octano + benzeno + tolueno + sulfolano a 25°C.

Fase Rica em Hidrocarboneto Alifático					Fase Rica em Sulfolano				
Hexano	Octano	Benzeno	Tolueno	Sulfolano	Hexano	Octano	Benzeno	Tolueno	Sulfolano
0,709	0,111	0,070	0,098	0,012	0,012	0,001	0,055	0,048	0,883
0,173	0,572	0,144	0,104	0,008	0,005	0,009	0,125	0,051	0,810
0,212	0,252	0,374	0,115	0,047	0,019	0,015	0,330	0,071	0,564
0,148	0,135	0,137	0,476	0,103	0,030	0,021	0,104	0,328	0,517

APÊNDICE E

Dados experimentais deste trabalho dos sistemas quaternários e quinários contendo sulfolano a 25 e 40°C.

Tabela E.1 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário nonano + undecano + benzeno + sulfolano a 25°C.

Fase Rica em Alifático				Fase Rica em Sulfolano			
Nonano	Undecano	Benzeno	Sulfolano	Nonano	Undecano	Benzeno	Sulfolano
0,183	0,644	0,155	0,018	0,016	0,008	0,098	0,878
0,559	0,184	0,242	0,015	0,008	0,007	0,154	0,831
0,287	0,365	0,319	0,029	0,002	0,008	0,254	0,736
0,292	0,234	0,442	0,032	0,007	0,010	0,364	0,619
0,300	0,176	0,490	0,034	0,014	0,009	0,407	0,570
0,294	0,168	0,512	0,026	0,011	0,006	0,432	0,551
0,175	0,150	0,614	0,061	0,018	0,014	0,548	0,420

Tabela E.2 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário nonano + undecano + tolueno + sulfolano a 25°C.

Fase Rica em Alifático				Fase Rica em Sulfolano			
Nonano	Undecano	Tolueno	Sulfolano	Nonano	Undecano	Tolueno	Sulfolano
0,157	0,635	0,194	0,014	0,001	0,003	0,059	0,937
0,521	0,167	0,303	0,009	0,001	0,005	0,109	0,885
0,253	0,342	0,393	0,012	0,001	0,005	0,182	0,812
0,280	0,236	0,460	0,024	0,003	0,002	0,216	0,779
0,252	0,243	0,483	0,022	0,004	0,002	0,254	0,740
0,240	0,140	0,581	0,039	0,008	0,003	0,323	0,666

Tabela E.3 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário nonano + undecano + xileno + sulfolano a 25°C.

Fase Rica em Alifático				Fase Rica em Sulfolano			
Nonano	Undecano	Xileno	Sulfolano	Nonano	Undecano	Xileno	Sulfolano
0,174	0,626	0,197	0,003	0,036	0,003	0,044	0,917
0,510	0,181	0,308	0,001	0,027	0,003	0,069	0,901
0,256	0,316	0,421	0,007	0,027	0,003	0,108	0,862
0,268	0,221	0,490	0,021	0,026	0,002	0,136	0,836
0,219	0,206	0,551	0,024	0,022	0,002	0,154	0,822
0,241	0,147	0,581	0,031	0,026	0,003	0,169	0,802

Tabela E.4 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário nonano + undecano + benzeno + sulfolano a 40°C.

Fase Rica em Alifático				Fase Rica em Sulfolano			
Nonano	Undecano	Benzeno	Sulfolano	Nonano	Undecano	Benzeno	Sulfolano
0,175	0,636	0,166	0,023	0,001	0,011	0,105	0,883
0,600	0,108	0,278	0,014	0,006	0,005	0,186	0,803
0,273	0,355	0,346	0,026	0,004	0,006	0,257	0,733
0,293	0,237	0,445	0,025	0,010	0,006	0,391	0,593
0,246	0,243	0,479	0,032	0,009	0,007	0,423	0,561
0,266	0,150	0,528	0,056	0,015	0,012	0,452	0,521
0,159	0,133	0,623	0,085	0,016	0,013	0,566	0,405

Tabela E.5 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário nonano + undecano + tolueno + sulfolano a 40°C.

Fase Rica em Alifático				Fase Rica em Sulfolano			
Nonano	Undecano	Tolueno	Sulfolano	Nonano	Undecano	Tolueno	Sulfolano
0,155	0,632	0,189	0,024	0,015	0,006	0,068	0,911
0,522	0,171	0,287	0,020	0,010	0,001	0,097	0,892
0,246	0,340	0,387	0,027	0,014	0,006	0,146	0,834
0,276	0,232	0,462	0,030	0,004	0,003	0,218	0,775
0,234	0,217	0,510	0,039	0,002	0,002	0,228	0,768
0,236	0,134	0,585	0,045	0,004	0,001	0,280	0,715

Tabela E.6 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quaternário nonano + undecano + xileno + sulfolano a 40°C.

Fase Rica em Alifático				Fase Rica em Sulfolano			
Nonano	Undecano	Xileno	Sulfolano	Nonano	Undecano	Xileno	Sulfolano
0,166	0,617	0,192	0,025	0,032	0,004	0,043	0,921
0,500	0,174	0,296	0,030	0,025	0,003	0,078	0,894
0,248	0,324	0,406	0,022	0,034	0,004	0,109	0,853
0,242	0,231	0,484	0,043	0,032	0,003	0,138	0,827
0,230	0,185	0,540	0,045	0,028	0,002	0,154	0,816
0,234	0,146	0,567	0,053	0,024	0,002	0,181	0,793

Tabela E.7 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + tolueno + sulfolano a 25°C.

Fase Rica em Alifático				
Nonano	Undecano	Benzeno	Tolueno	Sulfolano
0,638	0,128	0,100	0,114	0,020
0,152	0,381	0,325	0,115	0,027
0,195	0,273	0,371	0,131	0,030
0,200	0,284	0,117	0,369	0,030
0,252	0,427	0,168	0,127	0,026
0,161	0,493	0,174	0,147	0,025

Fase Rica em Sulfolano				
Nonano	Undecano	Benzeno	Tolueno	Sulfolano
0,006	0,002	0,072	0,053	0,867
0,002	0,003	0,204	0,125	0,666
0,009	0,007	0,349	0,070	0,565
0,010	0,009	0,090	0,291	0,600
0,003	0,002	0,133	0,063	0,799
0,003	0,004	0,168	0,084	0,741

Tabela E.8 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano a 25°C.

Fase Rica em Alifático				
Nonano	Undecano	Benzeno	Xileno	Sulfolano
0,594	0,116	0,153	0,122	0,015
0,213	0,452	0,200	0,129	0,006
0,192	0,221	0,440	0,122	0,025
0,132	0,110	0,157	0,509	0,092
0,244	0,319	0,259	0,145	0,033
0,202	0,564	0,017	0,199	0,018
Fase Rica em Sulfolano				
Nonano	Undecano	Benzeno	Xileno	Sulfolano
0,004	0,002	0,064	0,032	0,898
0,001	0,004	0,137	0,034	0,824
0,007	0,007	0,254	0,046	0,686
0,009	0,010	0,300	0,047	0,634
0,003	0,005	0,191	0,046	0,755
0,001	0,002	0,008	0,045	0,944

Tabela E.9 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário nonano + undecano + tolueno + xileno+ sulfolano a 25°C.

Fase Rica em Alifático				
Nonano	Undecano	Tolueno	Xileno	Sulfolano
0,652	0,107	0,104	0,123	0,014
0,198	0,472	0,205	0,115	0,010
0,172	0,210	0,451	0,137	0,030
0,132	0,113	0,133	0,526	0,096
0,239	0,357	0,229	0,149	0,026
0,181	0,351	0,258	0,190	0,020
Fase Rica em Sulfolano				
Nonano	Undecano	Tolueno	Xileno	Sulfolano
0,003	0,003	0,030	0,052	0,912
0,001	0,001	0,056	0,046	0,896
0,003	0,002	0,158	0,067	0,770
0,012	0,010	0,061	0,381	0,536
0,000*	0,002	0,063	0,063	0,872
0,001	0,002	0,077	0,091	0,829

*concentração inferior à capacidade de detecção do cromatógrafo.

Tabela E.10 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + tolueno + sulfolano a 40°C.

Fase Rica em Alifático				
Nonano	Undecano	Benzeno	Tolueno	Sulfolano
0,635	0,114	0,111	0,115	0,025
0,182	0,513	0,153	0,128	0,024
0,183	0,269	0,378	0,133	0,037
0,188	0,199	0,141	0,419	0,053
0,231	0,423	0,183	0,138	0,025
0,209	0,418	0,200	0,149	0,024

Fase Rica em Sulfolano				
Nonano	Undecano	Benzeno	Tolueno	Sulfolano
0,005	0,003	0,076	0,047	0,869
0,002	0,003	0,132	0,044	0,819
0,009	0,008	0,340	0,065	0,578
0,016	0,015	0,106	0,344	0,519
0,003	0,003	0,162	0,058	0,774
0,001	0,003	0,211	0,061	0,724

Tabela E.11 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário nonano + undecano + benzeno + xileno + sulfolano a 40°C.

Fase Rica em Alifático				
Nonano	Undecano	Benzeno	Xileno	Sulfolano
0,602	0,139	0,075	0,141	0,043
0,211	0,444	0,212	0,133	0,019
0,186	0,212	0,448	0,119	0,036
0,128	0,110	0,150	0,509	0,103
0,244	0,335	0,248	0,151	0,022
0,198	0,576	0,014	0,197	0,015
Fase Rica em Sulfolano				
Nonano	Undecano	Benzeno	Xileno	Sulfolano
0,006	0,002	0,058	0,033	0,901
0,002	0,003	0,128	0,034	0,833
0,009	0,008	0,253	0,048	0,682
0,010	0,011	0,100	0,239	0,640
0,003	0,006	0,163	0,045	0,783
0,000*	0,003	0,008	0,049	0,940

*concentração inferior à capacidade de detecção do cromatógrafo.

Tabela E.12 – Frações Molares Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Quinário nonano + undecano + tolueno + xileno+ sulfolano a 40°C.

Fase Rica em Alifático				
Nonano	Undecano	Tolueno	Xileno	Sulfolano
0,639	0,104	0,118	0,100	0,039
0,191	0,462	0,108	0,194	0,045
0,172	0,213	0,132	0,435	0,048
0,131	0,115	0,519	0,133	0,102
0,240	0,356	0,151	0,228	0,025
0,184	0,352	0,184	0,256	0,024

Fase Rica em Sulfolano				
Nonano	Undecano	Tolueno	Xileno	Sulfolano
0,007	0,003	0,053	0,032	0,905
0,001	0,003	0,048	0,059	0,889
0,004	0,004	0,066	0,159	0,767
0,014	0,013	0,368	0,060	0,545
0,002	0,004	0,070	0,068	0,856
0,001	0,003	0,085	0,074	0,837

APÊNDICE F

Valores dos coeficientes de distribuição (K_i) e seletividade experimental (β_i) dos sistemas quaternários e quinários a 25 e 40°C para cada linha de amarração. Os sistemas seguem a seguinte numeração:

Sistema 1: Nonano + Undecano + Benzeno + Sulfolano a 25°C

Sistema 2: Nonano + Undecano + Tolueno + Sulfolano a 25°C

Sistema 3: Nonano + Undecano + Xileno + Sulfolano a 25°C

Sistema 4: Nonano + Undecano + Benzeno + Sulfolano a 40°C

Sistema 5: Nonano + Undecano + Tolueno + Sulfolano a 40°C

Sistema 6: Nonano + Undecano + Xileno + Sulfolano a 40°C

Sistema 7: Nonano + Undecano + Benzeno + Tolueno + Sulfolano a 25°C

Sistema 8: Nonano + Undecano + Benzeno + Xileno + Sulfolano a 25°C

Sistema 9: Nonano + Undecano + Tolueno + Xileno + Sulfolano a 25°C

Sistema 10: Nonano + Undecano + Benzeno + Tolueno + Sulfolano a 40°C

Sistema 11: Nonano + Undecano + Benzeno + Xileno + Sulfolano a 40°C

Sistema 12: Nonano + Undecano + Tolueno + Xileno + Sulfolano a 40°C

**Tabela F.1 – Dados para Sistema Nonano + Undecano + (Benzeno, Tolueno ou Xileno)
+ Sulfolano a 25°C.**

Sistema 1			Sistema 2			Sistema 3		
K_{ben}	$\beta_{ben/non}$	$\beta_{ben/und}$	K_{tol}	$\beta_{tol/non}$	$\beta_{tol/und}$	K_{xil}	$\beta_{xil/non}$	$\beta_{xil/und}$
0,63	7,23	50,90	0,30	47,75	64,37	0,22	1,08	46,61
0,64	44,47	16,73	0,36	187,42	12,02	0,22	4,23	13,52
0,80	114,26	36,33	0,46	117,17	31,68	0,26	2,43	27,02
0,82	34,35	19,27	0,47	43,83	55,41	0,28	2,86	30,67
0,83	17,80	16,24	0,53	33,13	63,89	0,28	2,78	28,79
0,84	22,55	23,63	0,56	16,68	25,94	0,29	2,70	14,25
0,90	8,68	9,56	-	-	-	-	-	-
0,78	35,62	24,67	0,45	74,33	42,22	0,26	2,68	26,81

**Tabela F.2 – Dados para Sistema Nonano + Undecano + (Benzeno, Tolueno ou Xileno)
+ Sulfolano a 40°C.**

Sistema 4			Sistema 5			Sistema 6		
K_{ben}	$\beta_{ben/non}$	$\beta_{ben/und}$	K_{tol}	$\beta_{tol/non}$	$\beta_{tol/und}$	K_{xil}	$\beta_{xil/non}$	$\beta_{xil/und}$
0,63	110,69	36,57	0,36	3,72	37,90	0,22	1,16	34,55
0,67	66,91	14,45	0,34	17,64	57,79	0,26	5,27	15,28
0,74	50,69	43,95	0,38	6,63	21,38	0,27	1,96	21,75
0,88	25,74	34,71	0,47	32,56	36,49	0,29	2,16	21,95
0,88	24,14	30,66	0,45	52,31	48,51	0,29	2,34	26,38
0,86	15,18	10,70	0,48	28,24	64,14	0,32	3,11	23,30
0,91	9,03	9,29	-	-	-	-	-	-
0,80	43,20	25,76	0,41	23,52	44,37	0,27	2,67	23,87

Tabela F.3 – Dados para Sistema Nonano + Undecano + (Benzeno + Tolueno) a 25 e 40°C.

Sistema 7						Sistema 10					
K_{ben}	K_{tol}	$\beta_{ben/non}$	$\beta_{ben/und}$	$\beta_{tol/non}$	$\beta_{tol/und}$	K_{ben}	K_{tol}	$\beta_{ben/non}$	$\beta_{ben/und}$	$\beta_{tol/non}$	$\beta_{tol/und}$
0,72	0,47	76,56	46,08	49,44	29,75	0,69	0,41	86,95	26,02	51,90	15,53
0,63	1,09	47,70	79,72	82,61	138,04	0,86	0,34	78,51	147,53	31,28	58,78
0,94	0,53	20,38	36,69	11,58	20,84	0,90	0,49	18,29	30,24	9,94	16,43
0,77	0,79	15,38	24,27	15,77	24,89	0,75	0,82	8,83	9,97	9,65	10,89
0,79	0,50	66,50	169,02	41,67	105,91	0,89	0,42	68,16	124,82	32,36	59,26
0,97	0,57	51,82	119,00	30,67	70,43	1,06	0,41	220,50	147,00	85,56	57,04
0,80	0,66	46,39	79,13	38,62	64,98	0,86	0,48	80,21	80,93	36,78	36,32

Tabela F.4 – Dados para Sistema Nonano + Undecano + (Benzeno + Xileno) a 25 e 40°C.

Sistema 8						Sistema 11					
K_{ben}	K_{xil}	$\beta_{ben/non}$	$\beta_{ben/und}$	$\beta_{xil/non}$	$\beta_{xil/und}$	K_{ben}	K_{xil}	$\beta_{ben/non}$	$\beta_{ben/und}$	$\beta_{xil/non}$	$\beta_{xil/und}$
0,720	0,465	76,56	46,08	0,02	49,44	0,773	0,234	77,59	53,75	23,48	16,27
0,628	1,087	47,70	79,72	0,03	82,61	0,604	0,256	63,70	89,36	26,97	37,83
0,941	0,534	20,38	36,69	0,05	11,58	0,565	0,403	11,67	14,97	8,34	10,69
0,769	0,789	15,38	24,27	0,04	15,77	0,667	0,470	8,53	6,67	6,01	4,70
0,792	0,496	66,50	169,02	0,03	41,67	0,657	0,298	53,46	36,70	24,24	16,64
0,966	0,571	51,82	119,00	0,03	30,67	0,571	0,249	M.A. ^a	109,71	M.A. ^a	47,76
0,720	0,465	76,56	46,08	0,02	49,44	0,640	0,318	42,990	51,858	17,807	22,313

^aM.A. denota valores muito altos

Tabela F.5 – Dados para Sistema Nonano + Undecano + (Tolueno + Xileno) a 25 e 40°C.

Sistema 9						Sistema 12					
K_{ben}	K_{xil}	$\beta_{ben/non}$	$\beta_{ben/und}$	$\beta_{xil/non}$	$\beta_{xil/und}$	K_{ben}	K_{xil}	$\beta_{ben/non}$	$\beta_{ben/und}$	$\beta_{xil/non}$	$\beta_{xil/und}$
0,29	0,42	62,69	10,29	91,88	15,08	0,45	0,32	41,00	15,57	29,21	11,09
0,27	0,40	54,09	128,94	79,20	188,80	0,44	0,30	84,89	68,44	58,09	46,84
0,35	0,49	20,09	36,78	28,04	51,35	0,50	0,37	21,50	26,63	15,72	19,46
0,46	0,72	5,05	5,18	7,97	8,18	0,71	0,45	6,63	6,27	4,22	3,99
0,28	0,42	M.A. ^a	49,11	M.A. ^a	75,47	0,46	0,30	55,63	41,26	35,79	26,54
0,30	0,48	54,02	52,38	86,69	84,06	0,46	0,29	85,00	54,20	53,19	33,92
0,32	0,49	39,19	47,11	58,76	70,49	0,51	0,34	49,11	35,40	32,70	23,64

^aM.A. denota valores muito altos