UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL SEÇÃO CIRCULANTF

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

CÁLCULO E AVALIAÇÃO DO FATOR DE SEPARAÇÃO, "α_{I,J}", para Diversos Sistemas de Interesse Industrial e para Outros, para Fins de Estudo Sistemático

Autora: Patrícia Faria Xavier Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel

Dissertação de Mestrado apresentada a Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas, São Paulo Junho de 2000

451070000

UNICANP BERNETECA CENTRAL

Contraction of the second s	
UNIDADE_30	
N. CHAMADA :	
J/UNICAMP	ALC: NO
X 390	Contraction of
V Ex.	N 25 CO
TOMBO BC/ 42846	Contraction of the local division of the loc
PROC. 16-278100	NAMES OF ALL
C 0 X	- Contraction
PRECO <u>R\$11,00</u>	
DATA 21/10/00	
N.º CPD	

CM-00147014-9

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

Xavier, Patrícia Faria

X19c

Cálculo e avaliação do fator de separação, "α_{i,j}", para diversos sistemas de interesse industrial e para outros, para fins de estudo sistemático / Patrícia Faria Xavier.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 Separação (Tecnologia).
 Destilação.
 Aminas.
 Azeótropo.
 Álcool.
 Fenóis.
 Maciel, Maria Regina Wolf.
 Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Química.
 III.
 Título. Dissertação de Mestrado defendida por Patrícia Faria Xavier e aprovada em 30 de Junho de 2000 pela Banca Examinadora constituída pelos Doutores:

Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel (Orientadora)

Prof. Dr. Luiz Roberto Terron (titular)

KAGELIA la martini

Úr. Rogério Favinha Martini (titular)

Prof^a. Dr^a. Liliane Maria Ferrareso Lona (suplente)

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Patrícia Faria Xavier e aprovada pela Comissão Julgadora em 30 de Junho de 2000.

selber of 0

Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

(Orientadora)

Dedico este trabalho as pessoas que mais amo, minha família e Kelerson, pois recebi de vocês todo apoio e carinho que sempre precisei.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Xavier e Ana Maria, as minhas irmãs, Vera e Naiara, pelo carinho e amor que têm por mim.

Agradeço ao Kelerson, uma pessoa muito especial para mim, pela ajuda, pelo incentivo nas horas difíceis, pelo amor e pela confiança.

Agradeço à minha orientadora, Maria Regina, pelos ensinamentos e apoio em todas as horas, pelo exemplo que sempre foi para mim.

Agradeço a todos os meus amigos do LOPCA e do LDPS, principalmente a Cláudia, Rogério e Nagel, por toda ajuda que me deram. Ao Luciano, Cristiano e Rafael, que sempre me trataram com muito carinho.

Agradeço às minhas amigas queridas Luciana, Pauline, Mônica, Cristiane, Marinela e Laize, pelas nossas conversas, nossos trabalhos juntas, pelas nossas festinhas e tudo mais que vivemos juntas.

Agradeço aos meus amigos especiais Elvis, Richard, Milton, Arthur e a todos os meus amigos da EQ 92, pela amizade sincera durante todos esses anos.

Agradeço a todos os funcionários da FEQ, especialmente à Marta, Célia, Pitinha e Rosa, por terem me ajudado tanto.

Agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro durante este trabalho.

RESUMO

A caracterização de sistemas é fundamental na escolha do processo de separação mais adequado. O tipo de sistema a ser separado tem importância na viabilidade do processo, na otimização e minimização da geração de poluentes.

Este trabalho tem como objetivo caracterizar vários tipos de sistemas, entre eles, sistemas de interesse industrial como etanol / água e água / fenol, e outros sistemas contendo aminas, para fins de estudo sistemático.

As principais etapas deste trabalho são: gerar dados do equilíbrio de fases líquido– (líquido) – vapor de diversos sistemas de interesse industrial, avaliar as composições individuais e globais das fases líquidas para cada sistema, calcular a existência ou não de azeótropos binários e ternários, homogêneos e heterogêneos, utilizando-se o programa (AZEOT.EXE) desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) por Perioto *et al.* (1997); desenvolver uma metodologia de linhas de equilíbrio "pseudo- binários" para avaliar o desempenho de solventes para aplicação em processos de destilação extrativa e azeotrópica; calcular os fatores de separação α_{ij} em função da temperatura, pressão e composição de todas as fases em equilíbrio para os sistemas considerados.

A metodologia utilizada permite a determinação da composição das três fases em equilíbrio na região de miscibilidade parcial sem que seja necessário fornecer estimativas iniciais. O programa também calcula o "flash" trifásico e fornece dados de equilíbrio que podem ser usados para gerar as superfícies de equilíbrio.

Será feita uma análise da influência dos parâmetros utilizados no programa, uma vez que estes afetam, de forma significativa, os resultados obtidos. Para isto, será utilizada uma ferramenta de grande utilidade hoje, o simulador comercial de processos HYSYS.

ABSTRACT

The characterization of multicomponent systems is fundamental in the choice of the most appropriate process for a mixture separation. The system behavior influences the choice and the kind of equipment to be used. Besides, it determines the available solvents.

The main objective of this work is to characterize several types of systems. Among them, systems of industrial interest such as ethanol / water and water / phenol, and other systems containing amines, as part of a systematic study.

To accomplish this objective, the work was divided in the following steps: generation of vapor – (liquid) - liquid equilibrium data of several systems of industrial interest, using the program (AZEOT.EXE), developed by Perioto et al. (1997) in the Laboratory of Separation Process Development (LDPS); evaluation of the individual and global compositions of the liquid phases for each system; determination of the existence or not of binary and ternary, homogeneous and heterogeneous azeotropes; development a methodology which makes use of pseudo-binary equilibrium lines to evaluate the performance of solvents for application in extractive and azeotropic distillation process; calculation of the separation factors $\alpha_{i,j}$ of all the phases in equilibrium for the considered systems, as a function of the temperature, pressure and composition.

The methodology used in this work allows the determination of the composition of the three phases in equilibrium in the area of partial miscibility, with no need to supply initial estimates. The program also calculates the three phase flash and supplies equilibrium data that can be used to generate the equilibrium surfaces.

An analysis of the influence of the parameters used in the program will be made, considering that affect, in a significant way, the obtained results. To do this, a tool of extreme importance, the commercial simulator HYSYS, will be used.

SUMÁRIO

Lista de Tabelas	
Lista de Figuras	V
Nomenclatura	X
Relatório de Aplicação da Reserva Técnica	2
1- Introdução	(
2- Revisão Bibliográfica	(
Introdução	(
2.1- Termodinâmica do Equilíbrio de Fases	(
2.2- Modelos Termodinâmicos	1
2.3- Parâmetros	1
2.4- Caracterização de Sistemas Ternários	1
2.5- Processos de Separação	2
Conclusão	3
3- Estudo de Sistemas Ternários	3
Introdução	3
3.1- Entrada de Dados	3
3.2- Diagramas Pseudo – Binários e Cálculos de α	4
3.3- Superficies de equilíbrio	
3.4- Sistema 1: Etanol / Benzeno / Água	Z

3.5- Sistema 2: Etanol / Ciclohexano / Água	56
3.6- Sistema 3: Hexano / Etanol / Água	67
3.7- Avaliação dos solventes propostos para separar etanol – água	75
3.8- Sistema 4: Ciclohexano / Água / Fenol	79
3.9- Sistema 5: Hexano / Água / Fenol	87
3.10- Sistema 6: Água / Tolueno / Fenol	93
3.11- Avaliação dos solventes propostos para separar água –fenol	99
Conclusão	102
4- Sistemas Ternários Contendo Aminas	103
Introdução	103
4.1- Características Gerais	105
4.2- Amina / Água / Ácido Carboxílico	113
4.3- Amina / Álcool / Ácido Carboxílico	153
4.4- Amina / Água / Éster	177
4.5- Amina / Éster / Alcano	19(
4.6- Amina / Éster / Alceno	191
Conclusão	219
5- Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	22
Referências Bibliográficas	22:

LISTA DE TABELAS

Páginas

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1:	Processos de se	paração e j	propriedades	básicas	29

Tabela 3.1	Componentes, fórmula geral e temperatura normal de ebulição.	39
Tabela 3.2:	Propriedades termodinâmicas dos componentes estudados.	39
Tabela 3.3:	Valores de r, q, q' do modelo UNIQUAC.	42
Tabela 3.4:	Parâmetros de interação aij e cij para: etanol / benzeno / água.	46
Tabela 3.5:	Arquivos de entrada do sistema 1: etanol / benzeno / água.	48
Tabela 3.6:	Composição dos azeótropos na fase líquida global, a 1 atm,	
	para o sistema etanol / benzeno / água.	50
Tabela 3.7:	Composição dos azeótropos heterogêneos para o sistema	
	etanol / benzeno / água.	51
Tabela 3.8:	Composição e α para etanol – água, com benzeno, a 1 atm.	55
Tabela 3.9:	(a) Parâmetros de interação a _{ij} e c _{ij} para os pares etanol /	
	ciclohexano e etanol / água.	56
	(b) Parâmetros de interação a_{ij} e c_{ij} para o par ciclohexano /	
	água.	56
Tabela 3.10:	Arquivos de entrada do sistema 2: etanol /ciclohexano / água.	59
Tabela 3.11:	Composição dos azeótropos na fase líquida global, com	
	UNIQUAC, para o sistema etanol / ciclohexano / água, a 1	
	atm.	60
Tabela 3.12:	Composição dos azeótropos na fase líquida global, usando	
	NRTL, para o sistema etanol / ciclohexano / água, a 1atm.	61
Tabela 3.13:	Composição dos azeótropos heterogêneos para o sistema	
	etanol / ciclohexano / água, a 1 atm.	62
Tabela 3.14:	Composição e α para etanol – água, com ciclohexano, a 1 atm.	66

CAPÍTULO 3

Tabela 3.15:	Parâmetros de interação aij e cij do sistema hexano / etanol /	
	água.	67
Tabela 3.16:	Arquivos de entrada do sistema3: hexano / etanol / água.	69
Tabela 3.17:	Composição dos azeótropos na fase líquida global para o	
	sistema hexano / etanol / água, a 1atm.	70
Tabela 3.18:	Composição dos azeótropos heterogêneos do sistema hexano/	
	etanol / água, a 1 atm.	71
Tabela 3.19:	Composição e α para etanol – água, com hexano, a 1 atm.	74
Tabela 3.20:	Temperatura azeotrópica, fator de separação das fases e	
	composições para o par etanol – água com três solventes	
	diferentes.	78
Tabela 3.21:	(a) Parâmetros de interação a _{ij} e c _{ij} para o par água / fenol	79
	(b) Parâmetros de interação a _{ij} e c _{ij} para os pares ciclohexano	
	/água e ciclohexano / fenol, preditos pelo método	
	UNIFAQ.	79
Tabela 3.22:	Arquivos de entrada do sistema4: ciclohexano / água / fenol.	82
Tabela 3.23:	Temperatura e composição dos azeótropos para o sistema	
	ciclohexano / água / fenol, a 1atm.	82
Tabela 3.24:	Composição e a para água -fenol, com ciclohexano, a 1 atm.	86
Tabela 3.25:	(a) Parâmetros de interação a _{ij} e c _{ij} para o par água / fenol	87
	(b) Parâmetros de interação a _{ij} e c _{ij} para os pares hexano /água	
	e hexano / fenol.	87
Tabela 3.26:	Arquivos de entrada do sistema5: hexano / água / fenol.	89
Tabela 3.27:	Temperatura e composição dos azeótropos na fase líquida	
	global do sistema hexano / água / fenol, a 1atm.	90
Tabela 3.28:	Composição e a referentes ao sistema água -fenol, com	
	hexano, a 1 atm.	92
Tabela 3.29:	Parâmetros de interação a _{ij} e c _{ij} do sistema água / tolueno /	
	fenol.	93
Tabela 3.30:	Arquivos de entrada do sistema 6: água / tolueno / fenol.	94

Tabela 3.31:	Composição dos azeótropos na fase líquida global, a 1 atm,	
	para o sistema água / tolueno / fenol.	95
Tabela 3.32:	Composição do azeótropo heterogêneo para o par água /	
	tolueno, a 1 atm.	96
Tabela 3.33:	Composição e a para água -fenol, com tolueno, a 1 atm.	98
Tabela 3.34:	Temperatura azeotrópica, fator de separação das fases e	
	composições para o par água - fenol, com três solventes	
	diferentes.	100

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1:	Processos de separação que utilizam aminas como agente	
	separador.	105
Tabela 4.2:	Temperatura normal de ebulição, solubilidade e basicidade das	
	aminas.	107
Tabela 4.3:	Temperatura normal de ebulição e solubilidade dos ácidos	
	carboxílicos.	108
Tabela 4.4:	Fórmula geral, temperatura normal de ebulição, solubilidade	
	dos álcoois.	110
Tabela 4.5:	Propriedade dos alcanos.	111
Tabela 4.6:	Propriedade dos alcenos.	112
Tabela 4.7:	Fórmula geral, peso molecular e temperatura normal de	
	ebulição referentes aos sistemas água / amina.	113
Tabela 4.8:	Composição do equilíbrio referente a Figura 4.8.	118
Tabela 4.9:	Existência ou não de azeótropos para: aminas e água, a 1 atm.	119
Tabela 4.10:	Temperatura normal de ebulição, fórmula e peso molecular	
	para água – ácidos carboxílicos.	125
Tabela 4.11:	Existência ou não de azeótropos para: água / ácidos.	130
Tabela 4.12:	Composição do equilíbrio referente a Figura 4.17	131
Tabela 4.13	Temperatura normal de ebulição, fórmula e peso molecular	
	para ácidos e aminas.	137

Tabela 4.14:	Resultados dos sistemas binários: aminas/ ácido carboxílico/	
	água.	147
Tabela 4.15:	Dados de ELV para o sistema água / piridina / ácido acético, a	
	1 atm.	149
Tabela 4.16:	Composições azeotrópicas nas fases líquidas.	151
Tabela 4.17:	Tb e T dos azeótropos para: água/ piridina / ácido acético.	151
Tabela 4.18:	Fórmula geral, peso molecular, temperatura normal de	
	ebulição das aminas e dos álcoois estudados.	154
Tabela 4.19:	Fórmula geral, peso molecular, temperatura normal de	
	ebulição dos álcoois e dos ácidos estudados.	162
Tabela 4.20:	Características dos sistemas binários: amina / álcool / ácido	
	carboxílico.	174
Tabela 4.21:	Tb e T dos azeótropos para: metanol(1)/ piridina(2)/ ácido	
	acético(3).	175
Tabela 4.22:	Fórmula geral, peso molecular, temperatura normal de	
	ebulição dos ésteres e aminas estudados.	178
Tabela 4.23:	Fórmula geral, peso molecular, temperatura normal de	
	ebulição dos ésteres e água estudados.	181
Tabela 4.24:	Características referentes ao cálculo do ELV para os pares	187
	binários.	
Tabela 4.25:	Tb e T dos azeótropos para: acetato de etila(1) / água(2) /	
	piridina(3).	188
Tabela 4.26:	Fórmula geral, peso molecular, temperatura normal de	
	ebulição dos alcanos e aminas estudados.	190
Tabela 4.27:	Fórmula geral, peso molecular, temperatura normal de	
	ebulição dos alcanos e ésteres estudados.	197
Tabela 4.28:	Tb e T dos azeótropos para: dietilamina(1) / hexano(2) /	
	acetato de etila(3).	204
Tabela 4.29:	Fórmula geral, peso molecular, temperatura normal de	
	ebulição dos alcenos e aminas estudados.	206

Tabela 4.30:	Fórmula geral, peso molecular, temperatura normal de	
	ebulição dos alcenos e ésteres estudados.	212
Tabela 4.31:	Tb e T dos azeótropos para: piridina(1) / 1-hexeno(2) / acetato	
	de etila(3).	217

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2 Figura 2.1: Diagrama de fases do equilíbrio líquido -líquido -vapor. 09 Figura 2.2: Separador simples com duas fases líquidas e uma fase vapor. 22 Figura 2.3: Fluxograma para o cálculo do ponto de bolha. 26 Figura 2.4: Fluxograma para o cálculo do separador simples trifásico. 27 Figura 2.5: Fluxograma para o cálculo dos azeótropos. 28 Figura 2.6: 30 Esquema para destilação convencional. Figura 2.7: Destilação extrativa para separação da mistura metil-

ciclohexano / tolueno usando fenol como solvente. Figura 2.8: Destilação azeotrópica para separação de etanol e água usando benzeno como solvente.

CAPÍTULO 3

Figura 3.1:	Superfície de equilíbrio para um sistema ideal.	45
Figura 3.2:	Curvas de equilíbrio para: etanol / benzeno / água, a 1 atm.	
	(a) etanol / água; (b) etanol / benzeno; (c) benzeno / água.	47
Figura 3.3:	Superfícies de equilíbrio para o sistema etanol / benzeno / água.	52
Figura 3.4:	Diagramas pseudo- binários para o sistema etanol – água, com	
	benzeno como solvente, a 1 atm.	53
Figura 3.5:	Esquema de uma coluna de destilação azeotrópica.	54
Figura 3.6:	Curvas de equilíbrio para os sistemas etanol / água, etanol /	
	ciclohexano e ciclohexano / água, a 1atm.	57
Figura 3.7:	Superficies de equilíbrio para o sistema etanol / ciclohexano /	
	água.	64
Figura 3.8:	Diagramas pseudo- binários para o sistema etanol – água, com	
	ciclohexano como solvente, a 1 atm.	65
Figura 3.9:	Curvas de equilíbrio para os sistemas etanol / água, etanol /	
	hexano e hexano / água, a 1atm.	68

Páginas

32

33

Figura 3.10:	Superfícies de equilíbrio para o sistema etanol / hexano / água.	73
Figura 3.11:	Diagramas pseudo- binários para o sistema etanol – água, com	
	hexano como solvente, a 1 atm.	73
Figura 3.12:	Equilíbrio termodinâmico do sistema etanol – água em função	
	da pressão.	76
Figura 3.13:	Curvas de equilíbrio para os sistemas água / fenol, água /	
	ciclohexano e ciclohexano / fenol, a 1 atm.	80
Figura 3.14:	Esquema de destilação azeotrópica com solvente que forma	
	azeótropo binário heterogêneo.	83
Figura 3.15:	Superfícies de equilíbrio para o sistema ciclohexano / água /	-
	fenol.	84
Figura 3.16:	Diagramas pseudo- binários para o sistema água – fenol, com	
	ciclohexano como solvente, a 1 atm.	85
Figura 3.17:	Curvas de equilíbrio para os sistemas água / fenol, água / hexano	
	e hexano / fenol, a 1atm.	88
Figura 3.18:	Superfícies de equilíbrio para o sistema hexano / água / fenol.	91
Figura 3.19:	Diagramas pseudo- binários para o sistema água – fenol, com	
	hexano como solvente, a 1 atm.	92
Figura 3.20:	Curvas de equilíbrio para os sistemas água / fenol, água /	
	tolueno e tolueno / fenol, a 1atm.	94
Figura 3.21:	Superfícies de equilíbrio para o sistema água / tolueno / fenol.	96
Figura 3.22:	Diagramas pseudo- binários para o sistema água – fenol, com	
	tolueno como solvente, a 1 atm.	97
Figura 3.23:	Equilíbrio termodinâmico do sistema água / fenol em função da	
	pressão.	99

CAPÍTULO 4

Figura 4.1:	Ordem crescente de basicidade das aminas.	106
Figura 4.2:	Diagrama de equilíbrio do sistema água – etilenediamina.	114
Figura 4.3:	Diagrama de equilíbrio do sistema água – anilina.	114

Figura 4.4:	Diagrama de equilíbrio do sistema água – piridina.	115
Figura 4.5:	Diagrama de equilíbrio do sistema água – piridina, com o	
	modelo UNIQUAC.	116
Figura 4.6:	Diagrama de equilíbrio para água – piridina, com o NRTL.	117
Figura 4.7:	Comparação entre NRTL e UNIQUAC para o sistema água -	
	piridina.	117
Figura 4.8:	Curvas de equilíbrio para os sistemas amina – água, a 1 atm.	118
Figura 4.9:	Curvas de equilíbrio para o sistema água - etilenediamina, a 1	
	atm, com UNIFAC.	121
Figura 4.10:	Curvas de equilíbrio para o sistema água – piridina, a 1 atm,	
	com UNIFAC.	121
Figura 4.11:	Curvas de equilíbrio para os sistemas água – anilina, a 1 atm,	
	com UNIFAC.	122
Figura 4.12:	Gráficos de α versus x para sistemas água / aminas, a 100 °C.	123
Figura 4.13:	Diagrama de equilíbrio do sistema água – ácido acético.	125
Figura 4.14:	Diagrama de equilíbrio do sistema água – ácido fórmico.	126
Figura 4.15:	Diagrama de equilíbrio do sistema água – ácido propiônico.	127
Figura 4.16:	Diagrama de equilíbrio do sistema água – ácido butílico.	128
Figura 4.17:	Diagrama de equilíbrio para água – ácido fórmico, com	
	parâmetros diferentes.	130
Figura 4.18:	Diagrama de equilíbrio para três sistemas água - ácido	
	carboxílico, a 1 atm.	131
Figura 4.19:	Curvas de equilíbrio para dois sistemas água- ácido carboxílico,	
	a 1 atm.	132
Figura 4.20:	Curvas de equilíbrio para outros sistemas água- ácido	
	carboxílico, a 1 atm.	133
Figura 4.21:	Gráficos de α versus x para: água / ácido carboxílico, a 100 °C.	136
Figura 4.22:	Diagrama de equilíbrio do sistema piridina – ácido acético.	137
Figura 4.23:	Diagrama de equilíbrio do sistema trietilamina – ácido acético.	138
Figura 4.24:	Diagrama de equilíbrio do sistema trietilamina – ácido acético,	
	com o modelo UNIQUAC.	139

Figura 4.25:	Diagrama de equilíbrio do sistema n,n-dimetilanilina - ácido	
	acético.	140
Figura 4.26:	Diagrama de equilíbrio do sistema n,n-dimetilanilina – ácido	
	butílico e n,n-dietilanilina- ácido butílico, a 1 atm.	141
Figura 4.27:	Diagrama de equilíbrio do sistema n,n-dimetilanilina – ácido	
	isobutílico, a 1 atm.	142
Figura 4.28:	Diagrama de equilíbrio do sistema piridina – ácido acético	
	usando o método UNIFAC.	144
Figura 4.29:	Diagrama de equilíbrio do sistema ácido isobutílico- n,n-	
	dimetilanilina usando o método UNIFAC.	145
Figura 4.30:	Gráficos de α versus x para sistemas amina / ácido carboxílico, a	
	100 °C.	146
Figura 4.31:	Diagrama ternário de equilíbrio para o sistema piridina- água-	
	ácido acético.	148
Figura 4.32:	Superfícies de equilíbrio para: água / piridina / ácido acético.	152
Figura 4.33:	Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por metanol /	
	aminas, a 1 atm.	155
Figura 4.34:	Diagramas de equilíbrio para metanol / dietilamina.	156
Figura 4.35:	Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por etanol /	
	aminas.	156
Figura 4.36:	Diagramas de equilíbrio para dois sistemas com metanol / amina,	
	a 1 atm.	157
Figura 4.37:	Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por metanol /	
	aminas, a 1 atm, com método UNIFAC.	158
Figura 4.38:	Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por álcool /	
	aminas, a 1 atm, com método UNIFAC.	159
Figura 4.39:	Gráficos de α versus x para sistemas álcool / amina, a 100 °C.	160
Figura 4.40:	Diagramas de equilíbrio para sistemas: metanol / ácido acético e	
	1-propanol / ácido acético, a 1 atm.	162
Figura 4.41:	Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por etanol /	
	ácido acético, a 1 atm.	163

Figura 4.42:	Diagramas de equilíbrio para 2-propanol / ácido acético, a 1	
	atm.	163
Figura 4.43:	Diagramas de equilíbrio para 1-octanol / ácido acético, a 45°C.	164
Figura 4.44:	Diagramas de equilíbrio para 1-butanol / ácido acético, a 1 atm.	165
Figura 4.45:	Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por 1-	
	propanol / ácido carboxílico, a 1 atm.	166
Figura 4.46:	Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por 1-butanol	
	/ ácido fórmico e 1-hexanol / ácido fórmico, com NRTL.	167
Figura 4.47:	Curvas de equilíbrio para os sistemas: 1-butanol / ácido fórmico	
	e 1-hexanol / ácido fórmico, com UNIQUAC.	167
Figura 4.48:	Curvas de equilíbrio para o sistema 1-hexanol / ácido fórmico,	
	com NRTL, a 45°C.	168
Figura 4.49:	Diagramas de equilíbrio para o sistema 1-octanol / ácido	
	fórmico, com NRTL, a 45°C.	169
Figura 4.50:	Diagramas de equilíbrio para os sistemas: etanol / ácido acético	
	e metanol / ácido acético, com UNIFAC.	170
Figura 4.51:	Diagramas de equilíbrio para os sistemas: 1-butanol / ácido	
	fórmico e 1-butanol / ácido acético, com UNIFAC.	170
Figura 4.52:	Diagramas de equilíbrio para os sistemas: 1-propanol / ácido	
	carboxílico, com UNIFAC.	171
Figura 4.53:	Gráficos de α versus x para sistemas álcool / ácido carboxílico,	
	a 100 °C.	173
Figura 4.54:	Superfícies de equilíbrio para: metanol / piridina / ácido acético.	176
Figura 4.55:	Diagramas de equilíbrio dos sistemas: dietilamina / acetato de	
	etila e formiato de butila / piridina, a 1 atm.	178
Figura 4.56:	Diagramas de equilíbrio do sistema formiato de butila/ piridina,	
	a 1 atm.	179
Figura 4.57:	Gráficos de α versus x para sistemas éster / amina, a 100 °C.	181
Figura 4.58:	Diagrama de equilíbrio para água/ acetato de etila, a 1 atm.	181
Figura 4.59:	Diagrama de equilíbrio do sistema água/ acetato de butila, a 1	
	atm.	183

Figura 4.60:	Diagrama de equilíbrio do sistema água / acetato de isopentila, a	
	1 atm.	184
Figura 4.61:	Diagrama de equilíbrio do sistema água / éster, a 1 atm, com	
	método UNIFAC.	185
Figura 4.62:	Gráficos de α versus x para sistemas éster / água, a 100 °C.	186
Figura 4.63:	Superfícies de equilíbrio para: acetato de etila / água / piridina.	189
Figura 4.64:	Diagramas de equilíbrio para sistemas heptano / aminas.	191
Figura 4.65:	Diagrama de equilíbrio para sistema heptano / trietilamina, a	
	80°C.	192
Figura 4.66:	Diagramas de equilíbrio para sistemas heptano / aminas.	193
Figura 4.67:	Diagramas de equilíbrio dos sistemas piridina / alcanos.	194
Figura 4.68:	Diagramas de equilíbrio dos sistemas heptano / aminas, usando	
	o modelo UNIFAC.	195
Figura 4.69:	Gráficos de α versus x para sistemas alcano / amina, a T	
	constante.	196
Figura 4.70:	Diagramas de equilíbrio dos sistemas hexano / ésteres, a 1 atm.	198
Figura 4.71:	Diagramas de equilíbrio dos sistemas heptano / ésteres.	199
Figura 4.72:	Diagramas de equilíbrio do sistema octano / dietiloxalato.	200
Figura 4.73:	Diagramas de equilíbrio dos sistemas hexano / ésteres, com	
	método UNIFAC.	201
Figura 4.74:	Diagramas de equilíbrio dos sistemas heptano / ésteres e octano	
	/ dietiloxalato, com método UNIFAC.	201
Figura 4.75	Gráficos de α versus x para sistemas éster / alcano.	203
Figura 4.76:	Superfícies de equilíbrio para: dietilamina / hexano / acetato de	,,,,,,,,,_
	etila.	205
Figura 4.77:	Diagrama de equilíbrio do sistema 1-hexeno / butilamina.	207
Figura 4.78:	Diagrama de equilíbrio do sistema 1-hexeno / dietilamina.	208
Figura 4.79:	Diagrama de equilíbrio do sistema 1-hexeno / diisopropilamina.	209
Figura 4.80:	Diagrama de equilíbrio do sistema 1-hexeno / hexilamina.	209
Figura 4.81:	Diagramas de equilíbrio dos sistemas alcenos / aminas, com	
	método UNIFAC.	210

Figura 4.82:	Gráficos de α versus x para sistemas alcenos / aminas, a T	
	constante.	211
Figura 4.83:	Diagramas de equilíbrio dos sistemas alcanos / aminas.	213
Figura 4.84:	Curva de equilíbrio para o sistema acetato de etila / 1-deceno.	213
Figura 4.85:	Curva de equilíbrio para o sistema acetato de butila / 1-deceno.	213
Figura 4.86:	Diagramas de equilíbrio dos sistemas 1-hexeno / ésteres, com	
	método UNIFAC.	214
Figura 4.87:	Diagramas de equilíbrio dos sistemas acetato de etila / 1-octeno,	
	com método UNIFAC.	215
Figura 4.88:	Diagramas de equilíbrio dos sistemas acetato de etila / 1-deceno,	
	com método UNIFAC.	215
Figura 4.89:	Gráficos de α versus x para sistemas alcenos / ésteres, a T	
	constante.	216
Figura 4.90:	Superfície de equilíbrio: piridina / 1-hexeno / acetato de etila.	218

NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

a_{i,j}, b_{i,j}, c_{i,j}: parâmetros termodinâmicos de interação.

- Cp : capacidade calorífica
- f: fugacidade

F: vazão de alimentação

- K: razão de equilíbrio
- L, V : vazões das fases líquidas e vapor
- L^(I), L^(II): fases líquidas I e II
- N : número de componentes
- P: pressão
- Pc : pressão crítica
- Pv : pressão de vapor
- R : constante dos gases (1,987 cal/gmol.K)
- r, q, q': parâmetros de volume e de área de van der Waals.
- T: temperatura
- Tb : temperatura normal de ebulição

T_{BOLHA}: temperatura do ponto de bolha

- Tc: temperatura crítica
- Tmax : temperatura máxima
- Tmin: temperatura mínima
- Vc : volume crítico
- x : fração molar na fase líquida
- X : fração molar na fase líquida, livre de solvente
- y : fração molar na fase vapor
- Y : fração molar na fase vapor, livre de solvente
- z : fator de compressibilidade.
- Z_{RA} : constante de Racket

SUBESCRITOS

i, j : referente a um componente qualquer

SUPERESCRITOS

L : fase líquida

V : fase vapor

A, B : fases genéricas

LETRAS GREGAS

μ: potencial químico

 α : volatilidade relativa

a* : razão entre fase vapor e alimentação

 β : razão entre a fase líquida I e a fase líquida total

 Ω : ômega

 $\mu_{dipolar}$: momento dipolar

- ϕ : coeficiente de fugacidade
- γ : coeficiente de atividade

 ρ : densidade

ABREVIATURAS

- LDPS : Laboratórios de Desenvolvimento de Processos de Separação
- ELL : Equilíbrio Líquido Líquido

ELV : Equilíbrio líquido - Vapor

ELLV : Equilíbrio Líquido - Líquido - Vapor

POY : Fator de Poynting

PR: Peng - Robinson

SRK : Soave- Redlich - Kwong

HC: Hidrocarbonetos

1. INTRODUÇÃO

Os processos de separação difusionais são fundamentais nas indústrias químicas e petroquímicas, farmacêuticas, minerais e de alimentos. Entretanto, a escolha do tipo de processo mais adequado para a separação de uma mistura é altamente dependente do comportamento do sistema. Além disso, outros fatores influenciam a escolha dos processos de separação, como custo, impacto ambiental, obtenção de produtos de alta pureza e recuperação do solvente.

Neste trabalho, será feita a caracterização de alguns sistemas binários e ternários. Esta caracterização é uma tarefa acessível para sistema binários e complexa para sistemas multicomponentes, principalmente para aqueles que apresentam alta não idealidade, como os casos de miscibilidade parcial na fase líquida e azeótropos ternários, uma vez que estas não idealidades são características que modificam o tipo e a ordem dos equipamentos de separação. Essas características também auxiliam na escolha de solventes adequados a cada processo, quando este for o caso.

O problema de se decidir qual processo usar para a separação de uma dada mistura motivou a realização deste trabalho. Estas situações têm sido apresentadas ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) pelo meio industrial com frequência e é um assunto também de interesse na literatura publicada internacional.

A ferramenta utilizada para a obtenção dos parâmetros binários de interação com dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) e de equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi o simulador comercial HYSYS (Hyprotech Ltd.) e para alguns sistemas foram utilizados valores reportados na literatura Gmehling (1978-1982).

O simulador, apesar de ser uma "caixa preta", ou seja, não se tem pleno conhecimento dos algoritmos e métodos utilizados, tem grandes vantagens, pois possui um grande banco de dados, eliminando o trabalho de se procurar propriedades físicas na literatura. Além disso, já é possível fazer regressões de dados experimentais obtendo boas estimativas dos parâmetros, ou até mesmo introduzir parâmetros externos ao simulador.

1

Convém observar que o grande uso que se tem feito dos simuladores, tanto nas indústrias como nas universidades, para tratar de problemas variados, confere a estes simuladores um bom grau de confiabilidade. Porém, é sempre aconselhável comparar os dados (e resultados) obtidos através do simulador com os dados existentes na literatura, caso estes existam.

O estudo de sistemas ternários é uma tarefa complexa, quando se deseja ter um conhecimento do sistema para toda faixa de composições, principalmente devido à representação utilizada, pois costuma-se representar o equilíbrio de fases utilizando diagramas triangulares, para qualquer dos casos (ELV, ELL ou ELLV). Entretanto, estes diagramas triangulares não são tão eficazes para sistemas ternários quanto são os diagramas retangulares para os sistemas binários.

Uma forma de se representar graficamente sistemas ternários são os diagramas "pseudo-binários", que são importantes na análise da influência de solventes. Estes diagramas são fáceis de serem construídos, desde que se tenha dados do equilíbrio ternário. Neles, pode-se observar o efeito dos solventes na separação de uma dada mistura.

Maciel e McGreavy (1989) desenvolveram outra importante ferramenta para caracterização de sistemas ternários, as superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3 .

Estas superficies são representações gráficas análogas às utilizadas para sistemas binários (gráficos xy) e que serão utilizadas neste trabalho para o estudo do comportamento de sistemas ternários. Este conceito de visualização permite a rápida identificação das faixas de miscibilidade parcial, dos pontos de azeotropia e de outras não idealidades, além de ser empregado na escolha de solventes adequados para os processos de destilação extrativa e azeotrópica.

2

Objetivo

O objetivo deste trabalho é caracterizar sistemas ternários de interesse industrial, para aplicação em processos de separação. Para isto, pretende-se:

- Gerar dados do equilíbrio de fases líquido (líquido) vapor de diversos sistemas de interesse industrial, utilizando-se o programa (AZEOT.EXE) desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) por Perioto *et al.* (1997) e o simulador comercial HYSYS;
- Avaliar as composições individuais e globais das fases líquidas para cada sistema;
- Calcular a existência ou não de azeótropos binários e ternários, homogêneos e heterogêneos;
- Desenvolver uma metodologia de linhas de equilíbrio "pseudo-binários" para avaliar o desempenho de solventes para aplicação em processos de destilação extrativa e azeotrópica;
- 5. Calcular os fatores de separação α_{ij} em função da temperatura, pressão e composição de todas as fases em equilíbrio para os sistemas considerados.

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL SEÇÃO CIRCULANTF

Organização

No capítulo 1, está a introdução do assunto estudado e os objetivos do trabalho.

No capítulo 2, encontra-se a revisão bibliográfica relacionada a vários tópicos importantes para a realização deste trabalho, destacando-se principalmente a influência dos modelos termodinâmicos e dos parâmetros. Além disso, deve-se ressaltar no cálculo do equilíbrio de fases, ainda, neste capítulo o item relacionado à caracterização de sistemas ternários, onde se encontram as características do software utilizado, AZEOT.EXE.

No capítulo 3, foi feito o estudo de seis sistemas ternários não ideais de interesse industrial, sendo três com etanol – água e três com água - fenol. O objetivo é caracterizar os sistemas e verificar se os solventes propostos possuem características termodinâmicas favoráveis para o processo de destilação azeotrópica. Estes sistemas foram escolhidos devido aos problemas já conhecidos, ou seja, a necessidade de substituir o benzeno no processo de purificação do álcool, e à alta toxidade do fenol, que tem gerado muitos problemas, principalmente nas indústrias de resinas fenólicas.

O capítulo 4 trata dos sistemas contendo aminas. Há uma breve introdução sobre a utilização das aminas nos processos de separação, assim como as características gerais dos sistemas estudados. Nesta etapa, os sistemas foram estudados por partes, ou seja, primeiramente foram caracterizados os sistemas binários correspondentes, e em seguida, o sistema ternário desejado. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais, para que fosse possível verificar a eficiência do simulador. A ferramenta utilizada para a caracterização dos sistemas foi o simulador comercial HYSYS.

No capítulo 5, estão as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

Este projeto de tese foi inteiramente financiado pela FAPESP (Projeto FAPESP, bolsa mestrado, processo número 97/07385-0).

Introdução

Neste capítulo será feita uma breve revisão sobre equilíbrio termodinâmico, apresentando as principais equações e alguns trabalhos relacionados ao equilíbrio de fases. Há também uma breve revisão sobre os modelos e os parâmetros termodinâmicos utilizados nos cálculos dos coeficientes de atividade da fase líquida e de fugacidade da fase vapor.

No item caracterização de sistemas ternários estão apresentadas as características do programa AZEOT.EXE, assim como as principais equações envolvidas nos cálculos do equilíbrio de fases.

O último item do capítulo trata dos processos de separação, principalmente aqueles utilizados para separação de misturas não ideais, como destilação azeotrópica e extrativa.

2.1 – Termodinâmica do Equilíbrio de Fases

A composição de equilíbrio de cada fase pode ser muito diferente e é esta diferença que nos permite separar misturas por extração, destilação ou outras operações de separação difusionais. As composições de equilíbrio dependem de muitas variáveis, tais como temperatura, pressão e natureza química das substâncias que compõem a mistura. A termodinâmica do equilíbrio de fases procura estabelecer relações entre essas propriedades.

Equilíbrio Líquido-Vapor:

A base termodinâmica para um problema de equilíbrio líquido-vapor (ELV) está relacionada à igualdade dos potenciais químicos através das fases, ou seja:

$$\mu_{i}^{L} = \mu_{i}^{V} \qquad (i = 1, ...N)$$
(1)

ou:
$$f_i^L = f_i^V$$
 (i = 1, ...N) (2)

A fugacidade da fase líquida é função da temperatura T, da pressão P, e das N-1 frações molares independentes na fase líquida x_i. A fugacidade da fase vapor também é função de T, P e das N-1 frações molares independentes na fase vapor y_i. Assim, de acordo com a regra das fases, N variáveis devem ser especificadas para se determinar o problema.

Equilibrio Líquido-Líquido :

Quando dois ou mais líquidos puros são misturados em certas proporções e não formam apenas uma fase homogênea, mas duas (ou mais) fases líquidas, com composições diferentes, e se estas fases estão em equilíbrio, então tem-se o chamado Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL).

A base termodinâmica para o ELL é a mesma que para o ELV, ou seja igualdade das pressões, temperaturas e fugacidades para cada componente através das fases. Sendo I e II duas fases líquidas diferentes, o critério de ELL para um sistema de N componentes à pressão e temperatura constantes é:

$$f_i^I = f_i^{II}$$
 (i=1, ..., N) (3)

Para condições de pressão constante, ou quando os efeitos de pressão são desprezíveis, o ELL binário é convenientemente expresso por diagramas de solubilidade, gráficos de T versus x.

• Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor:

Quando a curva do equilíbrio líquido-líquido corta a curva do ponto de bolha do equilíbrio líquido-vapor, o sistema apresenta equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV).

A Figura 2.1 mostra esquematicamente um diagrama de (ELLV).



Figura 2.1: Diagrama de fases do equilibrio líquido-líquido-vapor

Da mesma forma, a descrição termodinâmica do ELLV está baseada no critério de igualdade das fugacidades de cada componente através das fases em equilíbrio:

$$\mathbf{f}_i^{\mathbf{I}} = \mathbf{f}_i^{\mathbf{II}} = \mathbf{f}_i^{\mathbf{V}} \tag{4}$$

As equações representativas do equilíbrio trifásico podem ser representadas da seguinte forma:

- Equilíbrio L^(I) V: $\hat{\phi}_i^{V} y_i P = (\gamma_i x_i f_i^{0})^{\text{FaseLiq.I}}$ (5)
- Equilibrio L^(II) V: $\hat{\phi}_{i}^{V} y_{i} P = (\gamma_{i} x_{i} f_{i}^{0})^{\text{FaseLiq.II}}$ (6)
- Equilibrio L^(I) L^(II) $(\gamma_i x_i f_i^0)^{\text{FaseLiq},I} = (\gamma_i x_i f_i^0)^{\text{FaseLiq},II}$ (7)

Nas Equações (5), (6) e (7), considera-se que o volume molar da fase líquida é independente da pressão e igual ao volume do líquido saturado, ou seja POY= 1. Além disso, elas estão restritas às equações de normalização das composições:

- Fase
$$L^{(1)}$$
: $\sum_{i=1}^{N} x_i^{I} = 1$ (8)

- Fase
$$L^{(II)}$$
: $\sum_{i=1}^{N} x_i^{II} = 1$ (9)

- Fase V:
$$\sum_{i=1}^{N} y_i = 1$$
 (10)

Na maioria das situações em que se estuda o ELLV, deseja-se determinar as composições x_i, a temperatura T, a pressão P e as vazões das fases líquidas (I e II) e vapor nas correntes de saída, sabendo-se a vazão, a composição e as condições de T e P da alimentação.

Para um sistema com N componentes, e considerando-se T e P constantes, tem-se o seguinte conjunto de equações:

1- Equilíbrio de fases (2N equações independentes)

$$y_i = K_i^I x_i^I = K_i^I x_i^{II}$$
 (i=1,2,..., N) (11)

2- Balanço material por componente N (N equações)

$$x_{i}^{I}L^{I} + x_{i}^{II}L^{II} + y_{i}V = z_{i}F$$
 (i= 1,2,..., N) (12)

3- Balanço material global (1 equação)

$$\mathbf{L}^{\mathrm{I}} + \mathbf{L}^{\mathrm{II}} + \mathbf{V} = \mathbf{F} \tag{13}$$

4- Composição para cada fase (2 equações)

$$\sum_{i=1}^{N} x_{i}^{I} = \sum_{i=1}^{N} x_{i}^{II} = \sum_{i=1}^{N} y_{i} = 1$$
(14)

 K_i é chamado de razão de equilíbrio para o componente i, e é definido como a razão entre a fração molar de i na fase vapor e a fração molar de i na fase líquida, no equilíbrio. O fator de separação α_{ij} inerente é dado por:

$$\alpha_{ij} = \frac{\mathbf{y}_i / \mathbf{x}_i}{\mathbf{y}_j / \mathbf{x}_j} = \frac{\mathbf{K}_i}{\mathbf{K}_j}$$
(15)

e é uma medida do grau de facilidade de uma determinada separação.

A literatura apresenta dois métodos para se calcular o ELLV:

- Técnica da minimização da Energia Livre de Gibbs;
- Igualdade das fugacidades aliada à resolução do balanço de massa.

Os dois métodos necessitam do conhecimento prévio das fases em equilíbrio e de uma boa estimativa inicial das composições de equilíbrio, sendo que o primeiro é condição necessária e suficiente para o cálculo do ELLV, porém mais complexo que o segundo.

Soares et al. (1982), Sanchez et al. (1996), Zhu e Xu (1999), entre outros, propuseram algoritmos que utilizam a técnica da minimização da energia livre de Gibbs. McDonald e Floudas (1996) também usaram esta técnica e propuseram uma nova ferramenta computacional, chamada GLOPEC, que pode ser usada para calcular o ELV.

Nakayama *et al.* (1988) propuseram uma nova expressão para G^E , considerando em sistemas líquidos a expansão do volume. Esta nova expressão é capaz de representar ELL e ELV para várias misturas usando parâmetros binários (os resultados representaram adequadamente o equilíbrio de misturas com gases liquefeitos).

Henley e Rosen (1969), Mauri (1980), Andrade (1991) e Wu e Bishnoi (1996) utilizaram o segundo método em seus trabalhos. Wu e Bishnoi desenvolveram um algoritmo para calcular ponto de bolha e flash trifásico e obtiveram bons resultados quando utilizaram o modelo UNIQUAC para vários sistemas. Andrade (1991) utilizou, em seu algoritmo, a metodologia de Nelson (1987) em conjunto com uma metodologia para determinação das estimativas iniciais.

Nelson (1987) desenvolveu um método rápido e eficiente para determinar o número de fases presentes em equilíbrio. O método está baseado no critério dos pontos de bolha e orvalho e depende de uma boa estimativa da composição da fase que está sendo estudada. O método verifica se os critérios para a existência de uma única fase são obedecidos, caso contrário, verifica os critérios para a existência de duas fases. Caso não sejam obedecidos nenhum dos métodos, parte-se para a solução do equilíbrio trifásico.

Perioto *et al.* (1996) desenvolveram um software (AZEOT.EXE) baseado na abordagem da igualdade das fugacidades dos componentes das fases presentes no equilíbrio, sendo todas as equações envolvidas resolvidas simultaneamente. O método é robusto e não necessita estimativas iniciais.

Ohanomah e Thompson (1984) compararam os dois métodos para calcular o ELLV. Para isto, os autores estudaram vários algoritmos com cada método e calcularam o tempo computacional gasto em cada um para os cálculos do equilíbrio. Os algoritmos foram usados para vários sistemas, entre eles, binários, ternários, multicomponentes, ideais e não ideais. Os autores apresentam os resultados em forma de tabelas, onde é possível comparar o desempenho (tempo gasto) para cada tipo de sistema. Foi possível verificar que os métodos que utilizam as funções propostas por Rachford-Rice foram os mais rápidos.

2.2 – Modelos Termodinâmicos

Modelos termodinâmicos serão utilizados nos cálculos dos coeficientes de fugacidade (ϕ) e de atividade (γ), para determinar o ELLV.

Segundo Andrade (1991) e Perioto (1997) é fundamental a utilização de um modelo termodinâmico que represente bem o sistema líquido-líquido-vapor, para que se possa obter bons resultados no equilíbrio trifásico.

Para o cálculo de ϕ (na fase vapor) existem várias equações de estado (EOS). A equação de Van der Waals foi a primeira equação de estado cúbica que representou o comportamento das duas fases. Apesar de inexata, apresenta um termo atrativo, relacionado às forças intermoleculares, e um termo repulsivo, relacionado ao volume molar.

A equação de Redlich-Kwong basicamente constitui-se em uma modificação do termo atrativo da equação de van der Walls.

Outras equações para o cálculo do coeficiente de fugacidade:

- Peng Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK): usadas para sistemas hidrocarbonetos (HC) – hidrocarbonetos. Não devem ser utilizadas para sistemas não ideais, contendo ácidos, álcoois, entre outros.
- Kabadi Danner (KD): é uma modificação da equação original de SRK desenvolvida para calcular o ELLV para água- HC- HC.
- Peng-Robinson Stryjek-Vera (PRSV): é uma modificação da equação (PR), estendida para sistemas moderadamente não-ideais.
- Benedict- Webb-Rubin (BWR): É bem aceita pelas indústrias químicas. Foi utilizada e modificada por vários autores, mas por causa do alto grau de não linearidade, esta equação é menos utilizada que outras equações cúbicas.
- Lee-Kesler-Plocker (LKP): Plocker modificou a equação original de LK e o método se mostrou muito eficiente para substâncias não polares e misturas. Para misturas polares pode-se adotar o fator polar das equações de (BWR).
- Virial: É uma serie infinita que representa o fator de compressibilidade (z) da fase vapor, tendo como variável independente na expansão a pressão (P) ou a densidade (ρ). É muito utilizada para sistemas contendo ácidos, álcoois e outras moléculas capazes de formar pontes de hidrogênio. Os coeficientes que aparecem na equação refletem a não idealidade da fase vapor. Há uma relação entre os coeficientes e o potencial intermolecular. Na teoria, os coeficientes são somente função de T. O segundo coeficiente está relacionado às interações entre os pares de moléculas, o terceiro, entre três moléculas, e assim por diante.

Os desvios da fase fase vapor ideal não dependem somente de P e T, mas também das interações entre os componentes, dependendo, então, da natureza química.

As reações de polimerização (dimerização e trimerização) resultam num desvio negativo (z < 1) do comportamento de gás ideal (z = 1), enquanto que dissociação resulta num efeito positivo (z > 1). Os efeitos da dimerização diminuem com a diminuição da pressão.

Segundo Prausnitz *et al.* (1986), os álcoois, os ácidos e outras moléculas capazes de formar pontes de hidrogênio, tem forte tendência a formar dímeros e, consequentemente, a fase vapor não pode ser considerada ideal.

Arce *et al.* (1990) e Gultekin (1990a) estudaram sistemas com álcool e utilizaram a equação do Virial para o cálculo do coeficiente de fugacidade. Os resultados obtidos nos dois trabalhos estavam de acordo com dados experimentais.

Goral *et al.* (1998) estudaram o ELV do sistema ciclohexano, metanol e hexano a 303,15 K , usando vários modelos para o cálculo de γ e para a fase vapor escolheram o modelo Virial que leva em conta as não idealidades do sistema nesta fase. O objetivo era verificar qual modelo é mais adequado para representar o equilíbrio deste sistema, e portanto, o modelo usado para a fase vapor deveria ser também o mais adequado.

Lee *et al.* (2000) estudaram a separação do sistema etanol – água por extração supercrítica com metil-álcool como solvente. Os autores compararam os resultados obtidos no cálculo do equilíbrio usando quatro EOS: RK, SRK, PR, Patel- Teja(PT), usando também várias regras de mistura. Para os cálculos de γ , os autores usaram o modelo UNIQUAC. De acordo com os resultados do equilíbrio, concluiram que as equações de SRK forneceram uma predição pobre do equilíbrio, enquanto que as outras equações forneceram resultados semelhantes entre si. Os resultados variaram de acordo com a regra de mistura utilizada.

Wen *et al.* (1999) estudaram o ELV de misturas binárias contendo álcool e utilizaram a equação do Virial, com o segundo coeficiente determinado pelas correlações de Tsonopoulos, que considera os efeitos de não idealidade da fase vapor. Os resultados obtidos estavam de acordo com dados experimentais.
Vários modelos termodinâmicos têm sido propostos para o cálculo de γ . Os modelos se dividem basicamente em dois grupos: aqueles baseados no conceito de composição local (UNIQUAC, NRTL, Wilson, entre outros) e os métodos baseados no conceito de contribuição de grupo (UNIFAC, ASOG).

Gültekin (1990 b) apresentou em seu trabalho dados de ELV para sistemas binários, ternários e quaternários compostos por acetona, metanol, 2-propanol e 1-propanol. O autor usou dados do sistema binário para ajustar os parâmetros binários da equação de Wilson. Estes parâmetros foram utilizados no cálculo do ponto de bolha e da composição da fase vapor e os resultados obtidos foram próximos dos valores experimentais para cada sistema.

Um modelo que utiliza dois parâmetros binários ajustáveis e pode ser utilizado tanto para os cálculos de ELL como de ELV, é o modelo UNIQUAC, desenvolvido por Abrams e Prausnitz (1975). Outro modelo que também utiliza parâmetros de interação binários é a equação de NRTL, Reid *et al.* (1987). Estes modelos podem ser aplicados a sistemas com miscibilidade parcial.

Nagata (1989) propôs uma modificação no modelo UNIQUAC estendido para o ELL ternário e quaternário. Segundo o autor, o modelo pode ser aplicado para misturas quaternárias altamente não ideais com apenas poucas adaptações.

O modelo UNIQUAC tem sido usado em muitos outros trabalhos como: Prokopakis e Seider (1983), Soares *et al.* (1982), Andrade (1991), Wu e Bishnoi (1986) e Gupta *et al.* (1989). Nakayama (1988) observou que o modelo UNIQUAC fornece resultados pobres para o ELL contendo gases liquefeitos. Plackov(1990) usou este mesmo modelo para sistemas ternários contendo ciclohexano e água e obteve resultados satisfatórios para os sistemas estudados.

Outro modelo também bastante freqüente na literatura é a equação de NRTL que foi utilizada por Zhang (1991) para estudar o ELL do sistema água / etanol / ácido oleico, obtendo resultados que representavam adequadamente o ELL. Martini (1995), Perioto (1997), Mauri (1980), entre outros, também utilizaram este modelo em seus trabalhos.

Cha e Prausnitz (1985) apresentaram um fator de correção "C" para os cálculos de ELLV envolvendo g^E (energia de Gibbs molar em excesso); os autores usaram os modelos

NRTL e UNIQUAC e obtiveram bons resultados para o ELL e ELLV.

UNIFAC, UNIFAC modificado e ASOG são considerados métodos de contribuição de grupos e admitem que uma mistura não consiste de moléculas, mas sim de grupos funcionais. Assim, as propriedades da mistura são representadas pela soma das contribuições individuais de cada grupo presente. A idéia é extremamente atrativa, pois com uma pequena quantidade de grupos é possível representar uma grande quantidade de misturas. No entanto, esta hipótese é aproximada, pois, na presença de vários grupos numa mesma mistura, é difícil identificar a influência de um grupo sobre os outros.

É possível encontrar na literatura vários trabalhos comparando os diversos modelos termodinâmicos, para diversos sistemas, além de serem propostos novos modelos, e algumas adaptações para os modelos já existentes.

Conneman *et al.* (1990) estudaram o sistema etanol – ciclohexano – água com o modelo NRTL com dados de ELL e ELV. Os autores concluiram que no caso de sistemas altamente não ideais, as imprecisões dos resultados podem ser relacionadas à utilização de um mesmo modelo para representar as regiões de ELL e ELV. Os autores observaram que quando se utilizou dados do ELV para obtenção dos parâmetros do sistema ternário, os resultados foram muito próximos dos dados experimentais na região de ELV e observaram um desvio na representação do ELL. Quando se utilizou dados do ELL, os resultados foram bons na região de duas fases líquidas; o desvio ocorreu na região de ELV. Os autores propuseram um fator de correção semelhante ao desenvolvido por Cha e Prausnitz (1985), e com isso os resultados foram semelhantes aos dados experimentais para todo o ELLV.

Arce *et al.* (1990) compararam vários modelos termodinâmicos para predizer o ELV do sistema metanol - benzeno - ciclohexano a 760 mmHg com os dados obtidos experimentalmente. Entre os modelos estudados estão o UNIQUAC, NRTL, Wilson, usando parâmetros binários, e métodos de contribuição de grupos, UNIFAC e ASOG. Não foi possível determinar qual o melhor método, uma vez que a diferença dos resultados foi muito pequena.

Holldorf e Knapp(1988) fizeram vários experimentos envolvendo ELLV e determinaram os parâmetros termodinâmicos para as equações de Margules, Van Laar, NRTL, UNIQUAC, UNIQUAC modificado e UNIFAC. Os autores observaram que o

modelo UNIFAC não representou bem os sistemas compostos por água e éter e concluiram que são necessários parâmetros UNIFAC diferentes para éteres alifáticos e éteres cíclicos.

Cairns e Furzer (1990) compararam os métodos de contribuição de grupos UNIFAC, UNIFAC-VLE, UNIFAC-LLE, UNIFAC modificado, ASOG e ASOG modificado, e observaram que os métodos UNIFAC-VLE, UNIFAC modificado e ASOG apresentaram melhor desempenho, ou seja, foram capazes de representar os sistemas estudados.

Gmehling (1986) usa o método de contribuição de grupo para estimar γ e conclui que apesar de suas limitações este método é uma importante ferramenta nos problemas de equilíbrio termodinâmico. Em seu trabalho, pode-se encontrar várias aplicações para este método.

2.3 - Parâmetros

A escolha e utilização de bons parâmetros dos modelos termodinâmicos foi fundamental nos resultados obtidos por Perioto (1997), Andrade (1991) e Martini (1995).

Cha e Prausnitz (1985) comentaram a influência dos parâmetros nos resultados obtidos para o equilíbrio. Os autores analisaram o uso de parâmetros binários do ELV para predizer o equilíbrio ternário, e observaram que as incertezas de certos parâmetros afetaram a predição do ELL, enquanto que os mesmos parâmetros podiam representar satisfatoriamente o ELV. Foram estudados 19 sistemas ternários, entre eles, ciclohexano, metanol, etanol. Foi possível observar que quando se introduziu um fator de correção na expressão de g^E, relacionado ao ELL, os resultados obtidos para o equilíbrio de fases ternário, usando parâmetros obtidos de dados do ELV, estavam de acordo com dados experimentais.

Nagata (1989) compara os resultados obtidos para o equilíbrio usando parâmetros de interação binários e ternários do modelo UNIQUAC em diversos sistemas ternários e quaternários. O autor observou que, usando parâmetros binários e ternários juntos, os resultados obtidos para o equilíbrio foram melhores que os resultados obtidos somente com

parâmetros binários. Os resultados foram comparados com dados experimentais.

Gültekin (1990a) utilizou parâmetros binários da equação de Wilson para predizer sistemas ternários o obteve bons resultados para o sistema benzeno - tolueno - m-xylene, a 1 atm.

Em outro trabalho, Gültekin (1990b) também utilizou parâmetros binários para o cálculo de sistemas ternários e quaternários. Os sistemas estudados eram compostos por: acetona, metanol, 2-propanol, 1-propanol. Para todos os sistemas estudados, os resultados obtidos foram semelhantes aos dados experimentais. O autor observou que é possível utilizar parâmetros binários para predizer sistemas ternários e quaternários.

Arce *et al.* (1990) calcularam parâmetros binários para vários modelos termodinâmicos com dados de ELV para o sistema metanol, benzeno e ciclohexano e utilizaram os parâmetros para calcular o equilíbrio trifásico. Os resultados obtidos estavam de acordo com os dados experimentais para todos os modelos utilizados.

Andrade (1991) estudou a sistemática de utilização de parâmetros binários do modelo UNIQUAC obtidos a partir de dados de ELL e de ELV para cálculos de ELLV. Os sistemas ternários utilizados neste trabalho foram etanol – benzeno – água e água – acetato de butila – butanol. A autora propôs cinco sistemáticas diferentes, em função da origem dos dados de equilíbrio. A sistemática 1, por exemplo, corresponde à utilização de parâmetros binários obtidos a partir de dados ternários de ELL e ELV. Andrade concluiu que a melhor representação de um sistema ternário em equilíbrio de fases é obtida quando o modelo de g^E utiliza parâmetros binários de interação obtidos simultaneamente por ajustes de dados experimentais binários e ternários em condições de T e P mais próximas possíveis das condições pretendidas.

Prokopakis e Seider (1983) desenvolveram uma metodologia para obtenção das condições ótimas para uma coluna de destilação azeotrópica. O sistema usado foi etanol / água com benzeno como solvente. Neste caso, o azeótropo formado é ternário e heterogêneo e os autores observaram que os resultados obtidos foram melhores quando se usou dados ternários de ELV e ELLV, ao invés de dados binários (que não representaram bem as regiões da não idealidade dentro da coluna).

Pham e Doherty (1990) também estudaram solventes para a destilação azeotrópica. Os autores apresentaram um procedimento para calcular os dados de ELLV e quando compararam os resultados obtidos com valores experimentais, para o sistema etanol – benzeno – água observaram que houve uma grande variação dos resultados, dependendo dos parâmetros utilizados. Os melhores ajustes foram obtidos quando se utilizou parâmetros obtidos com dados ternários de ELL e ELV.

2.4 - Caracterização de Sistemas Ternários

O estudo do comportamento de sistemas binários tem sido feito e apresentado na literatura com relativa facilidade, enquanto que para sistemas multicomponentes esta tarefa é extremamente complexa. O estudo de sistemas ternários é difícil, principalmente devido à representação através de diagramas triangulares. Esta representação não é clara em relação ao comportamento termodinâmico do sistema, principalmente quando este apresenta não idealidades, tais como miscibilidade parcial na fase líquida e presença de azeótropos.

As superficies de equilíbrio, por sua vez, podem ilustrar este tipo de comportamento visualizando-se toda a faixa de concentração, informando a formação de um ou mais patamares e as não idealidades.

Este comportamento foi analisado por Martini (1995) e Vasconcelos (1997). Martini estudou 15 sistemas ternários, verificando a existência de azeótropos binários e ternários através das superfícies de equilíbrio geradas pelo software desenvolvido por Maciel (1989). Martini observou que a partir das superfícies (junto com o plano da diagonal e a linha de inversão) pode-se observar a existência de azeótropos e de miscibilidade parcial, e analisar a influência de solventes. Esta representação dos sistemas ternários é uma ferramenta muito importante na caracterização de sistemas ternários.

Maciel (1989) usou o teorema de Gibbs-Konovalov que estabelece que as seguintes condições precisam ser satisfeitas no ponto de azeotropia:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_{j}}\right)_{T,x_{i}}^{AZEOTROPO} = 0$$
(16)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y_{j}}\right)_{T,y_{i}}^{AZEOTROPO} = 0$$
(17)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_{j}}\right)_{P,x_{i}}^{AZEOTROPO} = 0$$
(18)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y_{j}}\right)_{P,y_{i}}^{AZEOTROPO} = 0$$
(19)

$$\overline{\mathbf{x}}_i = \overline{\mathbf{y}}_i \tag{20}$$

para i, j = 1,2, ..., N.

Qualquer uma das condições (16) a (20), quando satisfeitas, caracterizam o estado azeotrópico.

Neste trabalho, a caracterização dos sistemas ternários foi feita usando os programas AZEOT.EXE desenvolvido por Perioto (1997) no LDPS, SUPERFICIE.EXE e também através do simulador comercial HYSYS.

O trabalho de Perioto representa uma contribuição à síntese do processo de destilação azeotrópica. O programa desenvolvido determina azeótropos homogêneos e heterogêneos em sistemas multicomponentes, à pressão fixada no início do procedimento de cálculo.

A metodologia é totalmente independente do fornecimento de estimativas iniciais. Utiliza-se o cálculo do ponto de bolha multifásico na busca da região onde se encontra o azeótropo, o que é de extrema importância para sistemas com poucos dados experimentais, onde não se conhece com exatidão a região de ocorrência do azeótropo.

Inicialmente, o programa verifica a existência de azeótropos binários e, posteriormente, faz a busca para azeótropos ternários.

20

O trabalho de Perioto não envolve o uso de derivadas parciais, e sim a minimização de uma função objetivo (Equação 20):

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{N-1} (\overline{x}_i - \overline{y}_i) + (T_{bolha} - T_{orvalho})$$

$$Min(F_{obj}) \le Erro$$
(21)

O programa pode ser esquematizado como segue:

(1)- Aplicação do cálculo do ponto de bolha multifásico aliado à minimização da função objetivo para obtenção das estimativas para o azeótropo binário;

(2)- Teste para verificar a existência de azeótropos binários. Caso negativo, iniciam-se os cálculos para determinação de azeótropos ternários. Caso positivo, aplica-se uma rotina de minimização associada a um método numérico (Newton-Raphson) para a obtenção da temperatura e composições azeotrópicas;

(3)- Aplicação do cálculo do ponto de bolha multifásico aliado à função objetivo para a obtenção das estimativas para o azeótropo ternário;

(4)- Emprego de uma rotina de minimização (RQP) associado ao método de Newton-Raphson para obtenção da temperatura e composições azeotrópicas.

O programa de Perioto (1997) também realiza o cálculo do separador simples trifásico ("Flash Trifásico"). A Figura 2.2 mostra esquematicamente um separador simples trifásico, isotérmico, isobárico, em estado estacionário, conhecendo-se, T, P, composições e vazão na alimentação. Deseja-se calcular as composições e vazão na corrente de saída. O algoritmo está baseado na resolução das equações de balanço de massa e equilíbrio termodinâmico pela técnica da aproximação reduzida, empregando dois fatores de separação definidos segundo Henley e Rosen (1969):

21



Figura 2.2 – Separador simples com duas fases líquidas e uma fase vapor.

$$\alpha^* = \frac{V}{F} \tag{22}$$

$$\beta = \frac{L_1}{L_1 + L_2} \tag{23}$$

 α^* representa a quantidade da vapor presente no equilíbrio em relação à alimentação. O fator β representa a quantidade de líquido presente na fase líquida 1 em relação à quantidade de líquido presente na fase líquida 2. Os fatores de separação acima estão relacionados com as composições por meio das funções de Rachford-Rice:

$$f_{(1)}(\alpha^*,\beta) = \sum_{i=1}^{N} [y_i - x_{i,1}]$$
(24)

$$f_{(2)}(\alpha^*,\beta) = \sum_{i=1}^{N} [x_{i,1} - x_{i,2}]$$
(25)

Após manipulações algébricas:

$$f_{1}(\alpha^{*},\beta) = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{z_{i}(1-K_{i,1})}{\beta(1-\alpha^{*}) + (1-\alpha^{*})(1-\beta)\frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha^{*}K_{i,1}} \right] = 0$$
(26)

$$f_{2}(\alpha^{*},\beta) = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{z_{i} \left(1 - \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} \right)}{\beta \left(1 - \alpha^{*} \right) + \left(1 - \alpha^{*} \right) \left(1 - \beta \right) \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha^{*} K_{i,1}} \right] = 0$$
(27)

onde:

$$K_{i,1} = \frac{y_i}{x_{i,1}}$$
(28)

$$K_{i,2} = \frac{y_i}{x_{i,2}}$$
(29)

Se \overline{X}_j e \overline{Y} correspondem aos vetores da composição da fase líquida j e composição da fase vapor, respectivamente, pode-se escrever:

$$K_{i,j} = f(\overline{X}_{j}, \overline{Y}, T, P)$$

$$x_{i,1} = \frac{z_{i}}{\beta(1-\alpha^{*}) + (1-\alpha^{*})(1-\beta)\frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha^{*}K_{i,1}}$$
(30)

$$x_{i,2} = \frac{z_i}{\beta (1 - \alpha^*) \frac{K_{i,2}}{K_{i,1}} (1 - \alpha^*) (1 - \beta) + \alpha^* K_{i,2}}$$
(31)

$$y_{i} = \frac{z_{i}}{\beta (1 - \alpha^{*}) \frac{1}{K_{i,1}} (1 - \alpha^{*}) (1 - \beta) \frac{1}{K_{i,2}} + \alpha^{*}}$$
(32)

Restrições:

$$0 \le \alpha^* \le 1 \tag{33}$$

$$0 \le \beta \le 1 \tag{34}$$

Aliado a estas equações, Perioto utilizou a metodologia de Nelson para determinar o número e tipo de fases presentes.

O método de Nelson pode se resumido como segue:

• Fase Vapor:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{z_i}{K_{i,1}} < 1$$
(35)

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{z_i}{K_{i,2}} < 1$$
(36)

• Fase Líquida 1:

$$\sum_{i=1}^{N} z_i K_{i,1} < 1$$
 (37)

$$\sum_{i=1}^{N} z_{i} \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} < 1$$
(38)

• Fase Líquida 2:

$$\sum_{i=1}^{N} z_i K_{i,2} < 1$$
 (39)

$$\sum_{i=1}^{N} z_i \frac{K_{i,2}}{K_{i,1}} < 1$$
(40)

No caso de equilíbrio entre duas fases, é necessário analisar as funções abaixo para se ter unicidade nas condições apresentadas:

$$Q_{1}(\psi_{1},\psi_{2}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{z_{i}K_{i,2}(1-K_{i,1})}{K_{i,1}K_{i,2}+\psi_{1}K_{i,2}(1-K_{i,1})+\psi_{2}K_{i,1}(1-K_{i,2})}$$
(41)

$$Q_{2}(\psi_{1},\psi_{2}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{z_{i}K_{i,1}(1-K_{i,2})}{K_{i,1}K_{i,2}+\psi_{1}K_{i,2}(1-K_{i,1})+\psi_{2}K_{i,1}(1-K_{i,2})}$$
(42)

• Fase Vapor e Fase Líquida 1:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{z_i}{K_{i,1}} > 1$$
 (43)

$$\sum_{i=1}^{N} z_i K_{i,1} > 1$$
 (44)

$$Q_2(\psi_1, 0) < 0$$
 na raiz de $Q_1(\psi_1, 0) = 0$ (45)

• Fase Vapor e Fase Líquida 2:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{z_i}{K_{i,2}} > 1$$
 (46)

$$\sum_{i=1}^{N} z_i K_{i,2} > 1$$
 (47)

$$Q_1(0,\psi_2) < 0$$
 na raiz de $Q_2(0,\psi_2) = 0$ (48)

• Fase Líquida 1e Fase Líquida 2:

$$\sum_{i=1}^{N} z_i \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} > 1$$
(49)

$$\sum_{i=1}^{N} z_i \frac{K_{i,2}}{K_{i,1}} > 1$$
(50)

$$Q_{1}(\psi_{1},1-\psi_{1})-Q_{2}(\psi_{1},1-\psi_{1})=0$$
(51)

$$Q_1(\psi_1, 1-\psi_1) > 0 \text{ ou } Q_2(\psi_1, 1-\psi_1) > 0$$
 (52)

sendo que ψ_1 e ψ_2 correspondem aos fatores de separação da fase líquida 1 ($\psi_1 = \frac{L_1}{F}$) e da fase líquida 2 ($\psi_2 = \frac{L_2}{F}$), respectivamente, conforme definições empregadas por Nelson (1987).

A Figura 2.3 mostra o fluxograma para o cálculo do ponto de bolha.



Figura 2.3: Fluxograma para o cálculo do ponto de bolha.

A Figura 2.4 mostra o fluxograma para o cálculo dos azeótropos.



Figura 2.4: Fluxograma do cálculo do separador simples trifásico (Perioto – 1997).

A Figura 2.5 mostra o fluxograma do programa de cálculo do "Flash Trifásico", desenvolvido por Perioto.



2.5 - Processos de Separação

Os processos de separação estão presentes em muitas indústrias químicas e, por isso, muitos trabalhos da literatura têm como objetivo otimizá-los através da escolha de novos solventes, ou através de novas configurações, entre outros aspectos.

Não existe uma regra geral para se determinar qual processo de separação é mais adequado, pois vários aspectos devem ser considerados e, geralmente, os fatores limitantes são a disponibilidade financeira para instalação do equipamento de separação, a quantidade de energia requerida e as especificações do produto final. Daí a necessidade de caracterizar o sistema, pois pode-se verificar quais os possíveis processos de separação que podem ser utilizados, e quais os solventes mais adequados.

O trabalho de Rousseau (1987) apresenta uma coletânea sobre processos de separação.

A Tabela 2.1 mostra esquematicamente alguns processos de separação e a propriedade básica que está relacionada à separação:

Processo	Propriedade Básica
Destilação	Volatilidade Relativa, Pressão de Vapor
Extração	Coeficiente de distribuição e Seletividade
Osmose Reversa	Difusividade e Solubilidade
Membranas	Difusividade e Solubilidade
Cristalização	Temperatura de fusão e solubilidade
Ultrafiltração	Tamanho molecular
Eletroforese	Carga elétrica e mobilidade iônica
Diálise	Difusividade

Tabela 2.1 : Processos de separação e propriedades básicas.

Neste trabalho, será dada uma atenção especial à destilação. A Figura 2.6 mostra esquematicamente um processo de destilação.



Figura 2.6: Esquema para destilação convencional.

Processos de Separação de Misturas Azeotrópicas

A destilação é um dos processos de separação mais comumente empregados nas indústrias químicas e petroquímicas e está baseada na relação entre a composição do vapor em equilíbrio com dois ou mais líquidos de uma mistura, ou seja, seu princípio de separação é a diferença de volatilidade entre os componentes.

Quando as composições das fases líquida e vapor se mantêm constantes e iguais entre si, tem-se um ponto de azeotropia, e estas representam as composições máximas que serão obtidas, usando-se um processo de destilação comum.

Portanto, no caso de misturas altamente não ideais e misturas que apresentam azeótropos, é necessário recorrer a outros métodos de separação, como por exemplo, as destilações extrativa e azeotrópica.

Há vários tipos de azeótropos, sendo que cada um reflete um tipo de não idealidade. Um azeótropo é homogêneo se somente uma fase líquida estiver presente e é heterogêneo se apresentar duas fases líquidas em equilíbrio com uma fase vapor. O azeótropo pode ser de máximo, se a temperatura de ebulição é maior que a dos componentes puros, de mínimo, se a temperatura de ebulição for menor que a dos componentes puros, ou de "sela", formado por no mínimo três componentes e com temperatura de ebulição entre a dos componentes puros.

Sabendo-se o tipo de azeótropo formado por uma mistura, pode-se escolher qual o melhor método de separação, pois os azeótropos podem tornar uma dada separação impossível por destilação simples, ou então, podem ser usados para separar outras misturas azeotrópicas, aumentando a recuperação de um desejado componente.

Martini (1995) observou que se um sistema ternário apresentar três azeótropos binários, há forte indicação que existe um azeótropo ternário.

O fato de não haver três azeótropos binários, entretanto, não impede que o sistema apresente azeótropo ternário; foi o que se observou no trabalho de Horsley (1973), que relata três azeótropos ternários envolvendo água-metanol, sendo que estes sistemas não formam azeótropos binários. Os sistemas relatados são: água- metanol- cloroacetato de metila, água – metanol - 2-metil-furano e água – metanol - isopreno.

A separação dos azeótropos é de grande importância industrial; então, a caracterização de um sistema é fundamental para que se escolha adequadamente o melhor processo de separação.

Hoje, na literatura, são encontrados vários métodos para separar misturas azeotrópicas, entre eles:

 <u>Destilação Extrativa</u>: o solvente deve ter alto ponto de ebulição, deve ser miscível e não deve formar um azeótropo com outros componentes da mistura. A escolha do solvente determina qual dos componentes originais é removido predominantemente. A separação acontece porque o solvente é escolhido para agir de forma diferente com os componentes da mistura original, alterando suas volatilidades relativas. Como estas interações ocorrem na fase líquida, o solvente deve ser adicionado no topo da coluna, e a mistura a ser separada deve ser alimentada mais próxima do fundo. O componente com maior volatilidade relativa é obtido em cima como destilado relativamente puro, e os outros componentes saem com o solvente no fundo. O solvente é, então, separado numa coluna de destilação e reciclado para a primeira coluna. A destilação extrativa é menos complexa e mais amplamente usada que a destilação azeotrópica, pois não forma azeótropos, e pelo fato do solvente poder ser recuperado por destilação simples. Outra vantagem é que o número de solventes possíveis para separação por destilação extrativa é maior, pois as restrições de volatilidade são menos severas. A Figura 2.7 mostra um esquema típico para um processo de destilação extrativa para a mistura metil-ciclohexano/ tolueno, usando fenol como solvente, usando fenol como solvente.



Figura 2.7: Destilação extrativa para separação da mistura metil-ciclohexano/ tolueno usando fenol como solvente (McKetta 1993).

 <u>Destilação Azeotrópica</u>: adiciona-se um terceiro componente ("entrainer") na corrente de refluxo para formar com um, ou mais, dos componentes originais um azeótropo, que é removido como destilado. O azeótropo formado deve ser de mínimo e heterogêneo, de modo a formar duas fases líquidas em equilíbrio que, posteriormente, vão para um decantador para serem separadas. Este processo difere da destilação extrativa pois o "entrainer" aparece no destilado e o componente mais volátil na base da coluna. O processo de destilação azeotrópica envolve : ⇒coluna de destilação azeotrópica;
⇒decantador;
⇒reciclo para a coluna azeotrópica;
⇒colunas de separação secundárias;

 \Rightarrow reciclo do solvente.

A Figura 2.8 mostra um esquema de destilação azeotrópica para separar etanol e água usando benzeno como solvente.



Figura 2.8: Destilação azeotrópica para separação de etanol e água usando benzeno como solvente (McKetta 1993)

- <u>Destilação com Presença de Sais Iônicos</u>: o sal dissolvido na mistura líquida altera a volatilidade relativa o suficiente para que a separação se torne possível.
- <u>Destilação com Variação de Pressão</u>: usa-se uma série de colunas operando com pressões diferentes para separar azeótropos binários que mudam sua composição com a variação da pressão. Outra forma é adicionar um terceiro componente que forme

azeótropos sensíveis à variação de pressão antes de alimentar a mistura original na sequência de colunas.

 <u>Destilação com Reação</u>: adiciona-se um agente que age preferencialmente com um dos componentes da mistura. O produto da reação é destilado e separado dos componentes que não reagiram e a reação é revertida para recuperar o componente inicial.

Panagiotopoulos e Reid (1986) citaram outro tipo de processo de separação para sistemas ternários incluindo água, um composto orgânico polar e um fluido supercrítico. Este processo é a extração supercrítica e, geralmente, envolve compostos orgânicos em soluções aquosas.

Lee e Pahl (1985) estudaram o processo para obtenção de etanol anidro sugerindo o processo de destilação extrativa. O objetivo foi investigar possíveis solventes para quebrar o azeótropo original etanol – água e mudar a curva de equilíbrio líquido – vapor. Os autores concluiram que glicóis são mais seletivos que outros solventes orgânicos, sendo que a glicerina foi o melhor solvente estudado para este processo. Os autores também pretendiam estudar os aspectos econômicos, comparando os custos dos processos de destilação extrativa e azeotrópica, mas não conseguiram resultados conclusivos neste aspecto.

Othmer (1984) cita em seu trabalho vários exemplos de sistemas que podem ser separados por destilação azeotrópica ou extrativa. Para a desidratação do ácido acético, sugere a utilização de vários possíveis solventes para a destilação azeotrópica.

Vasconcelos (1999), em sua tese de mestrado, estuda a separação de misturas não ideais, comparando os processos de destilação extrativa, azeotrópica e extração líquido-líquido.

O sistema usado para a comparação dos processos foi etanol-água-solvente. De acordo com a autora, o processo de extração líquido-líquido não é vantajoso em relação ao processo de destilação azeotrópica, pois o primeiro necessita que a corrente de alimentação seja diluída, enquanto que no segundo a alimentação está na composição do azeótropo. O menor consumo de energia foi obtido para o sistema de destilação extrativa usando etilenoglicol como solvente.

<u>Conclusão</u>

Muitos trabalhos na literatura tratam do equilíbrio de fases nos seus mais variados aspectos e pode-se perceber quão complexo é este assunto, pois a quantidade de dados é extensa. A grande contribuição deste trabalho é desenvolver uma metodologia para caracterização de sistemas, enfocando características de não idealidade.

Além disso, observa-se que os modelos termodinâmicos e os parâmetros utilizados nos cálculos podem exercer grande influência nos resultados, daí a necessidade de se estudar e se escolher parâmetros que realmente representam os sistemas escolhidos.

A escolha do processo de separação mais adequado para uma dada mistura é uma tarefa extremamente complexa que envolve várias características do sistema, condições de operação, custos, impactos ambientais, etc.

Assim, este trabalho tem o objetivo determinar as características termodinâmicas do sistema, verificar a influência dos modelos e dos parâmetros termodinâmicos, afim de oferecer uma contribuição para a escolha de um processo de separação.

Introdução

Inicialmente, propôs-se o estudo de seis sistemas ternários de interesse industrial tais como:

•	Etanol(1) / Benzeno(2) / Água(3)	• Ciclohexano(1) / Água(2) / Fenol(3)
•	Etanol(1) / Ciclohexano(2) / Água(3)	• Hexano(1) / Água(2) / Fenol(3)
•	Hexano(1) / Etanol(2) / Água(3)	• Água(1) / Tolueno(2) / Fenol(3)

Os três primeiros sistemas estudados, possuem etanol - água e um terceiro componente. Após a caracterização dos sistemas, será feito um estudo com relação à possibilidade de se usar o terceiro componente como solvente no processo de purificação do álcool.

Até os dias de hoje, o benzeno era o solvente mais utilizado no processo de separação do azeótropo etanol / água, mas devido às suas características tóxicas, está sendo necessário o estudo de novos solventes, uma vez que o benzeno não poderá mais ser utilizado neste processo.

Três sistemas propostos possuem água – fenol e um terceiro componente. A escolha destes sistemas se deve principalmente à necessidade de se separar os componentes do azeótropo original, uma vez que o fenol é uma substância muito tóxica e a concentração permitida por legislação ambiental é muito baixa.

Foi feita a verificação da existência e determinação de azeótropos binários e ternários dos sistemas estudados. Determinou-se a composição do equilíbrio ternário e desenvolveram-se os diagramas pseudo- binários para cada sistema.

Os cálculos de α foram feitos para várias composições de solvente na entrada. Calcularam-se os valores de α médio antes e depois do ponto azeótropico.

Com a caracterização dos sistemas, pretende-se verificar a adequação de solventes para a separação das misturas etanol / água e água / fenol.

Estudou-se, também, a problemática de utilização de parâmetros, uma vez que eles têm uma influência grande na qualidade da predição do equilíbrio. Os parâmetros utilizados foram obtidos através dos bancos de dados do simulador comercial HYSYS, ou na literatura (dados experimentais confiáveis) quando necessário.

3.1 – Entrada de dados

A primeira etapa deste trabalho consistiu em montar os dados de entrada para cada sistema estudado, tendo em vista a aplicação do programa AZEOT.EXE para o cálculo dos azeótropos e das composições no equilíbrio. Os arquivos de entrada devem conter:

- nº de componentes, modelo de coeficiente de atividade (γ) para a fase líquida e modelo de coeficiente de fugacidade (φ) para a fase vapor. Os modelos para a fase líquida utilizados foram: NRTL, UNIQUAC, UNIFAC. O modelo usado para a fase vapor foi o ideal, pois para estes sistemas esta fase não exerce grande influência nos resultados;
- nome dos componentes;
- temperatura crítica (Tc), pressão crítica (Pc), volume crítico (Vc), ômega (Ω); momento dipolar (μ_{dipolar});
- constantes para cálculo de capacidade calorífica (Cp);
- constantes para calcular pressão de vapor (Pv);
- temperatura de ponto de bolha (Tb), temperatura mínima (Tmin), temperatura máxima (Tmax);
- constantes de Racket (Z_{RA});
- parâmetros do modelo termodinâmico usado para a fase líquida.

A lista de componentes utilizados nos sistemas está na Tabela 3.1:

			•
Componente	N° correspondente	Fórmula Geral	Tb (K)
Hexano	1	C ₆ H ₁₄	341,88
Etanol	2	C ₂ H ₅ OH	351,40
Benzeno	3	C ₆ H ₆	353,24
Ciclohexano	4	C ₆ H ₁₂	353,88
Água	5	H ₂ O	373,15
Tolueno	6	C ₇ H ₈	383,80
Fenol	7	C ₆ H ₅ OH	455,00
Fenol	7	C ₆ H ₅ OH	453

Tabela 3.1: Componentes, fórmula geral e temperatura de ebulição.

A Tabela 3.2 mostra as propriedades termodinâmicas dos componentes utilizados.

	COMPONENTES						
PROPRIEDADES	1	2	3	4	5	6	7
Tc (K)*	507,5	513,9	562,2	553,5	647,3	591,8	694,2
Pc (bar)*	30,1	61,4	48,9	40,7	221,2	41,0	61,3
Vc (cm ³ /mol)*	370,0	167,1	259,0	308,0	57,1	316,0	229,0
Ω*	0,299	0,644	0,212	0,212	0,344	0,263	0,483
μ _{dipolar} (debye)*	0,0	1,7	0.,0	0,3	1,8	0,4	1,6
Cp-A (J.mol/K)**	-4,413E+0	9,014E+0	-3,392E+1	-5,454E+1	3,22E+1	-2,435E+1	-3,584E+1
Cp-B (J.mol/K ²)**	5,820E-1	2,141E-1	4,739E-1	6,113E-1	1,924E-3	5,125E-1	5,983E-1
Cp-C (J.mol/K ³)**	-3,119E-4	-8,390E-5	-3,017E-1	-2,523E-4	1,055E-5	-2,765E-4	-4,827E-4
Cp-D (J.mol/K ⁴)**	6,494E-8	1,373E-9	7,130E-8	1,321E-8	-3,596E-9	4,911E-8	1,527E-7
Pv (A)***	-7,46765	-8,51838	-6,98273	-6,96009	-7,76451	-7,28607	-8,75550
Pv (B)***	1,44211	0,34163	1,33213	1,31328	1,45838	1,38091	2,92651
Pv (C)***	-3,28222	-5,73683	-2,62863	-2,75683	-2,77580	-2,83433	-6,31601
Pv (D)***	-2,50941	8,32581	-3,33399	-2,45491	-1,23303	-2,79168	-1,36889
Pv (E)***	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000	0,0000	0,0000
Tb (K)*	341,9	351,4	353,2	353,8	373,2	383,8	455,0
Tmin (K)*	220,0	293,0	288,0	293,0	275,0	309,0	380,0
Tmax (K)*	507,5	513,9	562,2	553,5	647,3	591,8	694,2
Zra	0,2635	0,2502	0,2698	0,2729	0,2338	0,2644	0,2780

Tabela 3.2: Propriedades termodinâmicas dos componentes estudados.

**Constantes para o cálculo de Cp Reid et al. (1987)

***Constantes para o cálculo de Pv Reid et al. (1987)

Parâmetros Binários

Os parâmetros binários dos modelos termodinâmicos utilizados foram obtidos no banco de dados do simulador comercial HYSYS, e quando não estavam disponíveis, foram retirados da literatura DECHEMA (Gmehling – 1978 e 1982).

Os diagramas de equilíbrio foram feitos no simulador e comparados com valores experimentais. Nesta etapa, deve-se notar que as condições para o cálculo do equilíbrio no simulador foram as mesmas que os dados experimentais.

A equação NRTL, para o cálculo do coeficiente de atividade, tem a seguinte forma:

$$\ln \gamma_{i} = \frac{\sum_{j=1}^{n} \tau_{ji} x_{j} G_{ji}}{\sum_{k=1}^{n} x_{k} G_{ki}} + \sum_{j=1}^{n} \frac{x_{j} G_{ij}}{\sum_{k=1}^{n} x_{k} G_{ki}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{n} \tau_{mj} x_{m} G_{mj}}{\sum_{k=1}^{n} x_{k} G_{ki}} \right)$$
(53)

onde:

 γ_i = coeficiente de atividade do componente i

Gij = exp[-
$$\tau_{ij}$$
. c_{ij}] e $\tau_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij}T}{RT}$

a_{ij} = parâmetro de energia entre os componentes i e j, não dependente de T (cal / gmol)
b_{ij} = parâmetro de interação entre os componentes i e j dependente de T (cal / gmol.K)
c_{ij} = constantes não aleatórias para interações binárias.(c_{ij} = c_{ji})

A equação do UNIQUAC, para o cálculo do coeficiente de atividade, tem a seguinte forma:

$$\ln \gamma_{i} = \ln \left(\frac{\Phi_{i}}{x_{i}}\right) + \frac{1}{2} \mathcal{Z} \cdot q_{i} \cdot \ln \left(\frac{\Theta_{i}}{\Phi_{i}}\right) + L_{i} - \left(\frac{\Phi_{i}}{x_{i}}\right)_{j=1}^{n} L_{j} x_{j} + q_{i} \left(1, 0 - \ln \sum_{j=1}^{n} \Theta_{j} \tau_{ji}\right) - q_{i} \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\Theta_{j} \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{n} \Theta_{k} \tau_{kj}}\right)$$
(54)

1

~

onde:

 γ_i = coeficiente de atividade do componente i

$$L_{j} = 0,5.Z.(r_{j} - q_{j}) - r_{j} + 1 \qquad e \qquad \theta_{i} = \frac{q_{i}x_{i}}{\sum q_{j}x_{j}}$$
$$\Phi_{i} = \frac{x_{i}r_{i}}{\sum x_{i}r_{i}} \qquad e \qquad \tau_{ij} = \exp\left[\frac{a_{ij} + b_{ij}T}{RT}\right]$$

Z = 10,0 : número de coordenação

a_{ii} = parâmetro de energia entre i e j, não dependente da temperatura (cal / gmol)
b_{ij} = parâmetro de interação entre i e j dependente da temperatura (cal / gmol.K)
q_i = parâmetro de área de van der Waals -Aw_i / (2.5e9)
Aw = área de van der Waals

 $r_i = parâmetro de volume de van der Waals - Vw / (15.17)$

Vw = volume de van der Waals

Para se utilizar os parâmetros termodinâmicos do banco de dados do simulador, no programa desenvolvido por Perioto (1997), deve-se dividir os valores encontrados pela constante $R^* = 1,987$ (cal / gmol.K).

Quando se utilizar parâmetro da literatura, deve-se verificar se as unidades estão coerentes.

Os parâmetros b_{ij} , geralmente, são muito pequenos em relação à a_{ij} e não exercem grande influência nos resultados. Para os sistemas estudados, os valores de b_{ij} fornecidos pelo simulador eram zero ou aproximadamente zero (10⁻²⁹).

A Tabela 3.3 mostra os valores de r, q e q' do modelo UNIQUAC para os componentes estudados. Estes valores foram retirados do simulador HYSYS.

	1	2	3	4	5	6	7
r*	4,4668	2,1054	3,1877	4,0464	0,9200	3,9200	3,5517
q *	3,856	1,972	2,400	3,240	1,400	2,968	2,680
q'*	3,856	1,972	2,400	3,240	1,400	2,968	2,680

Tabela 3.3: Valores de r, q, e q' dos modelo UNIQUAC.

3.2 – Diagramas pseudo- binários e cálculos de a

Os diagramas pseudo binários são capazes de representar o efeito do solvente no equilíbrio binário, através de diagramas de equilíbrio que são construídos com X_i e Y_i numa base livre de solvente.

Para a construção destes diagramas, deve-se fixar uma concentração de solvente, x_2 , na entrada. A partir daí, calculam-se os valores de x_1 , x_3 , e y_1 e y_3 , de forma que:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \tag{55}$$

$$y_1 + y_2 + y_3 = 1 \tag{56}$$

Reescrevendo as equações (55) e (56), temos:

$$\frac{1 - x_2}{x_1 + x_3} = 1 \tag{57}$$

$$\frac{1 - y_2}{y_1 + y_3} = 1 \tag{58}$$

e fazendo,

$$X_1 = \frac{X_1}{X_1 + X_3}$$
 e $X_3 = \frac{X_3}{X_1 + X_3}$ (59)

$$Y_1 = \frac{y_1}{y_1 + y_3}$$
 e $Y_3 = \frac{y_3}{y_1 + y_3}$ (60)

tem-se que:

$$X_1 + X_3 = 1 (61)$$

$$Y_1 + Y_3 = 1 \tag{62}$$

Assim, sendo o componente 2, o solvente, e o componente 1 mais volátil que o 3, o diagrama pseudo - binário pode ser construído com valores de X_1 e Y_1 para várias concentrações de solvente.

A volatilidade relativa α_{ij} foi calculada da seguinte forma:

$$\alpha_{i,j} = \frac{X_j}{Y_i} \cdot \frac{Y_i}{X_i} \qquad \text{ou} \qquad \alpha_{i,j} = \frac{X_j}{y_j} \cdot \frac{y_i}{x_i}$$
(63)

onde: i= componente mais volátil,

j= componente menos volátil.

Nos processos de destilação extrativa, os componentes da mistura original não formam azeótropos ternários com o solvente. A partir dos diagramas pseudo binários, podese observar se o solvente é capaz de "desfazer" o azeótropo original, ou seja, existe uma concentração de solvente capaz de arrastar um dos componentes, fazendo com que a curva de equilíbrio não corte a diagonal principal. Um exemplo deste comportamento é o sistema etanol / água com MTBE, mostrado no trabalho de Vasconcelos (1998).

3.3 – Superfícies de equilíbrio

As superficies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3 foram desenvolvidas por Maciel e McGreavy em 1989. Elas representam uma importante ferramenta para caracterização de sistemas ternários, pois são capazes de representá-los graficamente em toda faixa de composição, de forma análoga às curvas xy binárias. Martini (1995) descreve detalhadamente em sua tese o procedimento para a construção das superfícies y_1 , y_2 e y_3 , e as utiliza para caracterizar vários sistemas, ideais e não ideais, homogêneos e heterogêneos.

As Figuras 3.1 (a), (b) e (c) mostram as superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3 para um sistema ternário ideal. Observa-se que a superfície y_1 é lisa e está totalmente acima do plano da diagonal. A superfície y_3 também é lisa e está abaixo do plano da diagonal. A superfície y_2 corta o plano da diagonal. Os pontos onde a superfície y_2 corta o plano da diagonal formam a **linha de inversão**, e para sistemas ideais esta linha é uma reta.

Para sistemas não ideais, as características das superficies são diferentes, ou seja, as superficies y_1 e y_3 podem cortar o plano da diagonal (indicando ou a presença de azeótropos ou outras não idealidades), podem apresentar patamares (indica duas fases líquidas), e também, a linha de inversão não é reta e pode ser descontínua.



(a) Superfície de equilíbrio y₁



(b) Superficie de equilíbrio y_2



(c) Superficie de equilíbrio y₃

Figura 3.1: Superficies de equilíbrio para um sistema ideal.

3.4 – SISTEMA 1: Etanol / Benzeno / Água

O sistema etanol / benzeno / água foi o primeiro sistema estudado neste trabalho.

A Tabela 3.4 mostra os valores dos parâmetros a_{ij} e c_{ij} utilizados no programa, assim como a fonte de onde foram retirados.

Tabela 3.4: Parâmetros de interação a_{ij} e c_{ij} do sistema etanol(1) / benzeno(2) / água(3).

	Etanol(1)	/ benzeno(2)	Etanol(1) / água(3)	Benzeno(2) / água(3)
Fonte*	a ₁₂	a ₂₁	a ₁₃	a ₃₁	a ₂₃	a ₃₂
UNIQUAC	-81,16	689,6	50,88	232,0	32865,0	232,0
NDTI	334,2	991,5	-109,6	1332,31	4843,37	3719,39
NKIL	c _{ij} =	0,2911	c _{ij} =	0,2911	$c_{ij} = 0$,2911

*HYSYS

(1) mais volátil

(3) menos volátil.

Os diagramas binários estão representados nas Figuras 3.2 (a), (b) e (c).



(a) etanol /água





(c) benzeno / água

Figura 3.2: Curvas de equilíbrio para o sistema etanol / benzeno / água, a 1 atm.

De acordo com as Figuras 3.2 (a), (b), (c), pode-se observar que os três sistemas binários formam azeótropo de mínimo ponto de ebulição. As curvas ELV foram feitas no simulador com os modelos NRTL e UNIQUAC para a fase líquida e ideal para a fase vapor.

Para o sistema água / benzeno não se obteve dados experimentais de equilíbrio no DECHEMA, e de acordo com os resultados do simulador, observa-se que o sistema forma duas fases líquidas para praticamente qualquer composição, Figura 3.2 (c). Observa-se também que existe um azeótropo heterogêneo de mínimo ponto de ebulição, sendo que a composição determinada pelo simulador, a 1 atm, foi de aproximadamente x _{benzeno} = 0,71.

Os parâmetros termodinâmicos do simulador são os mesmos da literatura (Ellis-1952 e Stabinikov *et al.* 1972), e serão utilizados nos arquivos de entrada do programa que calcula os azeótropos.

A Tabela 3.5 mostra os arquivos de entrada, um com o modelo UNIQUAC para calcular γ e outro com o modelo NRTL. Pretende-se verificar se o programa (AZEOT.EXE) consegue calcular o equilíbrio com os dois modelos, e se os resultados estão de acordo com a literatura.

UNIQUAC	
3 2 2	N° componentes 2= UNIQUAC 2 = Fase vapor ideal
'Etanol'	
Benzeno	Nome dos componentes
5139 614 1671 0644 17	To Po Vo O udipolar
562.2 48.9 259.0 0.212 0.0	
647.3 221.2 57.1 0.344 1.8	
9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9	Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D
-3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8	
3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9	
0.5 0.05 0.95	Valores inerentes do programa.
-8 51838 0 34163 -5.73683 8.32581 0.0	$P_{V}(A) = P_{V}(B) = P_{V}(C) = P_{V}(D) = P_{V}(F)$
-6.98273 1.33213 -2.62863 -3.33399 0.0	
-7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0	
351.4 293.0 513.9 1	Tb Tmin Tmax Equação para Pv (Reid-1988)
353.2 288.0 562.2 1	
373.2 275.0 532.7 1	
0.2520	Z _{RA}
0.2388	
2.1054 1.972 1.972	R O O'
3.1877 2.400 2.400	
0.9200 1.399 1.399	
0.0 -40.84 25.60	Parâmetros de interação aij do modelo UNIQUAC
347.05 0.0 16540.01	
	Parametros bij do modeto UNIQUAC.
0.0 0.0 0.0	
0.0 0.0 0.0	1
0.0 0.0 0.0	Finalização
0.0 0.0 0.0 1 	Finalização
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2	Finalização N° componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol'	Finalização N° componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'America	Finalização N° componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 5139 614 1671 0.644 17	Finalização N° componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes To Po Vo O u dipolar
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0	Finalização N° componentes Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω µ dipolar
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8	Finalização Nº componentes Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω µ dipolar
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9	Finalização Nº componentes Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω μ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8	Finalização Nº componentes Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω µ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.05	Finalização Nº componentes Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω μ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0	Finalização Nº componentes Nome dos componentes Tc Pc Vc<Ω µ dipolar
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0	Finalização Nº componentes Nome dos componentes Tc Pc Vc<Ω µ dipolar
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	Finalização Nº componentes Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω μ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa.
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0	Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω µ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Py (A) Py (B) Py (C) Py (D) Py (E)
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0 -6.98273 1.33213 -2.62863 -3.33399 0.0	Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω µ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E)
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0 -6.98273 1.33213 -2.62863 -3.33399 0.0 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0	Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω µ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E)
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0 -6.98273 1.33213 -2.62863 -3.33399 0.0 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0 3514 293.0 513.9 1	Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω µ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0 -6.98273 1.33213 -2.62863 -3.33399 0.0 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0 351.4 293.0 513.9 1 353.2 288.0 562.2 1 373.2 -275.0 532.7 1	Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω µ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax
0.0 0.0 0.0 1 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0 -6.98273 1.33213 -2.62863 -3.33399 0.0 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0 351.4 293.0 513.9 1 353.2 288.0 562.2 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2520	Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω µ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax Zo.
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' 'Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0 -6.98273 1.33213 -2.62863 -3.33399 0.0 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0 351.4 293.0 513.9 1 353.2 288.0 562.2 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2520 0.2698	Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω µ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax Z _{RA}
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0 -6.98273 1.33213 -2.62863 -3.33399 0.0 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0 351.4 293.0 513.9 1 353.2 288.0 562.2 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2520 0.2698 0.2388	Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω μ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax Z _{RA}
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.5 0.05 0.05 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0 -6.98273 1.33213 -2.62863 -3.33399 0.0 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0 351.4 293.0 513.9 1 353.2 288.0 562.2 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2520 0.2698 0.23888 <td< td=""><td>Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω μ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax Z_{RA} Parâmetros de interação aij do modelo NRTL</td></td<>	Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω μ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax Z _{RA} Parâmetros de interação aij do modelo NRTL
0.0 0.0 0.0 1 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0 -6.98273 1.33213 -2.62863 -3.33399 0.0 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0 351.4 293.0 513.9 1 353.2 288.0 562.2 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2520 0.2698 0.2388 0.0 168.19 -55.16 498.99 0.0 2437.34	Finalização N° componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω µ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax Z _{RA} Parâmetros de interação aij do modelo NRTL
0.0 0.0 0.0 1 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0 -6.98273 1.33213 -2.62863 -3.33399 0.0 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0 351.4 293.0 513.9 1 353.2 288.0 562.2 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2520 0.2698 0.2388 0.0 168.19 -55.16 498.99 0.0 2437.34 670.36 1871.66 0.0	Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω µ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax Z _{RA} Parâmetros de interação aij do modelo NRTL
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.0 </td <td>Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω μ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax Z_{RA} Parâmetros de interação aij do modelo NRTL Parâmetros cij do modelo NRTL.</td>	Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω μ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax Z _{RA} Parâmetros de interação aij do modelo NRTL Parâmetros cij do modelo NRTL.
0.0 0.0 0.0 1 1 NRTL 3 1 2 'Etanol' Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0 -6.98273 1.33213 -2.62863 -3.33399 0.0 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0 351.4 293.0 513.9 1 353.2 288.0 562.2 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2520 0.2698 0.2388 0.0 168.19 -55.16 498.99 0.0 2437.34 670.36 1871.66 0.0 0.0 0.2911 0.3031 0.2911 0.0 0.2000	Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω μ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax Z _{RA} Parâmetros de interação aij do modelo NRTL Parâmetros cij do modelo NRTL.
0.0 0.0 0.0 1 NRTL 3 1 2 "Etanol" Benzeno' 'Agua' 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 562.2 48.9 259.0 0.212 0.0 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 -3.392E+1 4.739E-1 -3.017E-4 7.130E-8 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.0 0.0 0.0 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.1 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0 351.4 293.0 51.9 1 </td <td>Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω μ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax Z_{RA} Parâmetros de interação aij do modelo NRTL Pinalização</td>	Finalização Nº componentes 1= NRTL 2 = Fase vapor ideal Nome dos componentes Tc Pc Vc Ω μ dipolar Cp-A Cp-B Cp-C Cp-D Valores inerentes do programa. Pv (A) Pv (B) Pv (C) Pv (D) Pv (E) Tb Tmin Tmax Z _{RA} Parâmetros de interação aij do modelo NRTL Pinalização

Tabela 3.5: Arquivos de entrada do sistema 1: etanol / benz	eno / água
---	------------

Quando um sistema apresenta três azeótropos binários, então, provavelmente, existe o azeótropo ternário.

Os resultados obtidos para os cálculos dos azeótropos estão na Tabela 3.6 e 3.7.

O simulador não foi capaz de calcular o ELV do sistema benzeno / água usando o modelo UNIQUAC para a fase líquida.

Para este sistema, obteve-se através do programa três azeótropos binários e um ternário. Os resultados estão coerentes com os diagramas das Figuras 3.2 (a), (b), (c), e com a literatura citada.

As composições dos azeótropos foram determinadas usando-se dois modelos termodinâmicos (NRTL e UNIQUAC), e os resultados obtidos foram muito próximos uns dos outros, tanto na composição da fase líquida global, como nas temperaturas azeotrópicas.

Houve uma diferença entre os valores calculados e os valores obtidos na literatura (Horsley - 1973). Além disso, os valores das composições experimentais citados são antigos, ou seja, seria necessário fazer novos experimentos para validá-los ou corrigi-los.

Pode-se observar que o azeótropo ternário é de mínimo ponto de ebulição, ou seja, sua temperatura é menor que a dos azeótropos binários e que a dos componentes puros. Esta mistura pode ser separada por destilação azeotrópica, ou seja, a separação do sistema etanol / água, usando benzeno como agente de arraste.

A análise das composições das fases líquidas será feita juntamente com os sistemas 2 e 3, afim de se verificar qual o solvente mais adequado para a separação da mistura azeotrópica etanol- água.

A Figura 3.3 mostra as superfícies de equilíbrio obtidas com os dados de equilíbrio calculados pelo programa (AZEOT.EXE).

	Etanol(1)/Água (2)/Benzeno (3)*	Benzeno(2)/Água(3)*	Etanol(1)/ Água(3)	Etanol(1)/ Benzeno(2)
UNIQUAC	$T_{Azeot}(K) = 337,20$	$T_{Azeot}(K) = 342,29$	$T_{Azeot}(K) = 351,25$	$T_{Azeot}(K) = 341,16$
Programa	$x_1 = 0,2784$	$x_2 = 0,7035$	$x_1 = 0,9069$	$x_1 = 0,4580$
	$x_2 = 0,5260$	$x_3 = 0,2965$	$x_3 = 0,0931$	$x_2 = 0,5420$
	$x_3 = 0,1956$			
UNIQUAC			$T_{Azeot}(K) = 351,21$	$T_{Azeot}(K) = 340,52$
HYSYS	Não calcula azeótropo ternário	Não converge	$x_1 = 0,88$	$x_1 = 0,44$
			$x_3 = 0,12$	$x_2 = 0,46$
NRTL	T_{Azeot} (K) =337,00	T_{Azeot} (K) =342,30	$T_{Azeot}(K) = 351,29$	T_{Azeot} (K) =341,09
Programa	$x_1 = 0,2791$	$x_2 = 0,7035$	$x_1 = 0,9161$	$x_1 = 0,4576$
	x ₂ =0,5274	x ₃ =0,2965	x ₃ =0,0839	$x_2 = 0,5424$
	$x_3 = 0,1935$	······································		
NRTL		$T_{Azeot}(K) = 341,48$	$T_{Azeot}(K) = 351,26$	$T_{Azeot}(K) = 340,45$
HYSYS	Não calcula azeótropo ternário	$x_2 = 0,71$	$x_1 = 0,88$	$x_1 = 0,44$
		$x_3 = 0,29$	$x_3 = 0,12$	$x_2 = 0,46$
Literatura**	$T_{Azeot}(K) = 338,01$	$T_{Azeot}(K) = 342,29$	$T_{Azeot}(K) = 351,16$	$T_{Azeot}(K) = 341,34$
	$x_1 = 0,2282$	$x_2 = 0,6998$	$x_1 = 0,8938$	$x_1 = 0,4487$
	$ x_2 = 0,5387$	$x_3 = 0,3002$	$x_3 = 0,1062$	$x_2 = 0,5513$
	x ₃ = 0,2331			

Tabela 3.6: Composição dos azeótropos na fase líquida global, a 1 atm, para o etanol/benzeno/água.

*Azeótropos heterogêneos ** Horsley (1973)

50

		Fase Líquida Global	Fase líquida II	Fase Líquida I
	Benzeno (2)/ Água(3)	x ₂ = 0,7035	$x_2 = 1,000$	$x_2 = 0,00057$
		x ₃ = 0,2965	$x_3 = 0,000$	x ₃ = 0,99943
UNIQUAC	Etanol(1)/ Benzeno(2) /	$x_1 = 0,27838$	x ₁ = 0,19678	$x_1 = 0,42859$
	Água(3)	$x_2 = 0,52600$	$x_2 = 0,78544$	$x_2 = 0,04845$
		x ₃ =0,195615	x ₃ =0,01778	$x_3 = 0,52296$
	Benzeno (2)/ Água(3)	$x_2 = 0,7035$	$x_2 = 0,99987$	$x_2 = 0,00078$
		x ₃ = 0,2965	$x_3 = 0,00013$	x ₃ = 0,99922
NRTL	Etanol (1)/ Benzeno(2)/	$x_1 = 0,279249$	x ₁ = 0,158503	$x_1 = 0,460289$
	Água(3)	$x_2 = 0,527212$	x ₂ = 0,837853	$x_2 = 0,061452$
		x ₃ =0,193539	x ₃ =0,003643	$x_3 = 0,478259$
Literatura	Etanol (1)/ Benzeno(2)/	$x_1 = 0,2885$	$x_1 = 0,2482$	$x_1 = 0,3918$
Martini (1995)	Água(3)	$x_2 = 0,5205$	$x_2 = 0,7163$	$x_2 = 0,0193$
(NRTL e Ideal)		x ₃ = 0,1910	$x_3 = 0,0355$	$x_3 = 0,5889$

Tabela 3.7: Composição dos azeótropos heterogêneos para o sistema etanol / benzeno / água
Para a construção das superfícies de equilíbrio foi utilizado outro programa, SURFACE.EXE, desenvolvido por Maciel (1989). Este programa faz a localização dos pontos os quais serão interligados pelo programa ORIGIN.





Figura 3.3: Superfícies de equilíbrio do sistema etanol(1) / benzeno(2) / água(3), a 1 atm.

Pode-se observar que as superfícies y_1 e y_3 cortam o plano da diagonal. Isto indica que existe a possibilidade do sistema formar azeótropo ternário. Além disso, observa-se que a linha da diagonal forma uma curva, outra característica de não idealidade deste sistema.

Outra característica observada é a existência de patamar, indicando a presença de duas fases líquidas (composição da fase líquida muda e a fase vapor não). Nas três superfícies y_1 , y_2 e y_3 , o patamar ocorre para x_1 (etanol) entre 0,2 e 0,4, aproximadamente. Como o azeótropo ternário calculado é heterogêneo e apresenta $x_{etanol} = 0,27$, os resultados estão fáceis de serem visualizados pelas superfícies.

A Figura 3.4 mostra os diagramas pseudo- binários para etanol / água com benzeno como solvente. Os diagramas foram construídos (no ORIGIN) com dados obtidos a partir do programa AZEOT.EXE e reflete o comportamento do azeótropo original em relação ao solvente utilizado.

Para se obter os dados necessários para a construção do diagrama, o programa calcula os dados de ELV ternários e ajusta os valores obtidos de acordo com as Equações (55) a (62).



Figura 3.4: Diagramas pseudo- binários para o sistema etanol- água, com benzeno como solvente, a 1 atm.

De acordo com as curvas obtidas na Figura 3.4, observa-se que o solvente não é adequado para a destilação extrativa, pois houve formação de um novo azeótropo. O

benzeno forma azeótropo ternário com a mistura e, portanto, para este sistema, seria possível a separação por destilação azeotrópica, usando o benzeno como solvente.

Pode-se notar que, com o aumento da porcentagem de solvente na corrente de alimentação, a concentração de etanol no azeótropo diminui. Isso significa que menos solvente estará saindo na corrente de topo, e consequentemente, mais etanol estará saindo na corrente de fundo. Assim, pode-se dizer que a adição do benzeno, no sistema azeotrópico etanol / água, favorece a separação. O esquema da destilação azeotrópica para este sistema está esquematizado na Figura 3.5.



Figura 3.5: Esquema de uma coluna de destilação azeotrópica.

Os valores da volatilidade relativa(fator de separação) estão na Tabela 3.8 e completam a análise dos diagramas pseudo binários.

A quantidade de solvente adequada para a separação está relacionada com a composição azeotrópica. Pela Figura 3.4, pode-se verificar que a partir de 20% de benzeno, a composição do azeótropo permaneceu praticamente a mesma. Este resultado é confirmado pelos valores (em azul) da Tabela 3.8. Teoricamente, esta quantidade seria suficiente para retirar quase toda água do azeótropo original. Esta água sairia na corrente de topo, no azeótropo ternário.

0% de benzeno				
Xetanol	Yetanol	α _{ij}		
0,100	0,433	7,1633		
0,200	0,537	4,6382		
0,300	0,581	3,2404		
0,400	0,617	2,4155		
0,500	0,655	1,8964		
0,600	0,700	1,5523		
0,700	0,754	1,3141		
0,800	0,821	1,1432		
0,900	0,902	1,0173		
0,910	0,911	1,006		
C	x _{médio} =2,1	6		
α _{médio ar}	tes do azeótro	_{po} =3,10		
	<u> </u>	J		
20%	6 de benz	eno		
Xetanol	Yetanol	α _{ij}		
0,100	0,367	5,2083		
0,200	0,483	3,7299		
0,300	0,533	2,6652		
0,400	0,559	1,9015		
0,500	0,576	1,3613		
0,590	0,593	1,0106		
0,600	0,595	0,9777		
0,700	0,619	0,6959		
0.800	0.655	L		
0,000	0,655	0,4743		
0,800	0,655	0,4743 0,2572		
0,910 0,910	0,655 0,722 a _{médio} =1,91	0,4743 0,2572		

50% de benzeno				
Xetanol	Yetanol	α _{ij}		
0,100	0,433	6,8728		
0,200	0,522	4,3706		
0,300	0,555	2,9061		
0,400	0,573	2,0100		
0,500	0,589	1,4337		
0,600	0,610	1,0410		
0,620	0,615	0,9912		
0,700	0,627	0,7197		
0,800	0,725	0,6603		
0,900	0,847	0,6131		
α	_{médio} =2,1	6		
α _{médio} and	es do azeótro	_{opo} =3,10		
۰ 				
60%	de benz	zeno		
60% X _{etanol}	de benz Y _{etanol}	æno a _{ij}		
60% X_{etanol} 0,100	de benz Y _{etanol} 0,330	α _{ij} 4,4326		
60% X _{etanol} 0,100 0,200	de benz Y_{etanol} 0,330 0,454	α _{ij} 4,4326 3,3267		
60% X _{etanol} 0,100 0,200 0,300	de benz Y _{etanol} 0,330 0,454 0,515	α _{ij} 4,4326 3,3267 2,4734		
60% X _{etanol} 0,100 0,200 0,300 0,400	de benz Y _{etanol} 0,330 0,454 0,515 0,547	α _{ij} 4,4326 3,3267 2,4734 1,8149		
60% X _{etanol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500	de benz Y _{etanol} 0,330 0,454 0,515 0,547 0,568	α _{ij} 4,4326 3,3267 2,4734 1,8149 1,3137		
60% X _{etanol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,580	de benz Yetanol 0,330 0,454 0,515 0,547 0,568 0,582	α _{ij} 4,4326 3,3267 2,4734 1,8149 1,3137 1,0067		
60% X _{etanol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,580 0,590	de benz Y _{etanol} 0,330 0,454 0,515 0,547 0,568 0,582 0,583	α _{ij} 4,4326 3,3267 2,4734 1,8149 1,3137 1,0067 0,9732		
60% X _{etanol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,580 0,590 0,700	de benz Y _{etanol} 0,330 0,454 0,515 0,547 0,568 0,582 0,583 0,607	α _{ij} 4,4326 3,3267 2,4734 1,8149 1,3137 1,0067 0,9732 0,6619		
60% X _{etanol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,580 0,590 0,700 0,800	de benz Y _{etanol} 0,330 0,454 0,515 0,547 0,568 0,582 0,583 0,607 0,639	α _{ij} 4,4326 3,3267 2,4734 1,8149 1,3137 1,0067 0,9732 0,6619 0,44216		
60% Xetanol 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,500 0,580 0,590 0,700 0,800 0,900	de benz Y _{etanol} 0,330 0,454 0,515 0,547 0,568 0,582 0,583 0,607 0,639 0,690	α _{ij} 4,4326 3,3267 2,4734 1,8149 1,3137 1,0067 0,9732 0,6619 0,44216 0,24752		
60% X _{etanol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,500 0,580 0,590 0,700 0,800 0,900 α	de benz Yetanol 0,330 0,454 0,515 0,547 0,568 0,582 0,607 0,639 0,690 médio=1,6	α _{ij} 4,4326 3,3267 2,4734 1,8149 1,3137 1,0067 0,9732 0,6619 0,44216 0,24752 6		

3.5 - SISTEMA 2: Etanol / Ciclohexano / Água

Os parâmetros de interação a_{ij} foram obtidos no simulador HYSYS para os pares etanol / ciclohexano e etanol / água. Para o par ciclohexano / água, foram utilizados valores preditos pelo método UNIFAC com dados de ELL e ELV, e valores reportados no DECHEMA (Gmehling – 1978).

As Tabela 3.9 (a) e (b) mostram os valores de a_{ij} e c_{ij} utilizados no programa, assim como as fontes de onde foram retirados.

	etanol(1) / ciclohexano(2)		etanol(1) / água(3)	
Fonte*	\$12	a ₂₁	a ₁₃	a ₃₁
UNIQUAC	-117,3	1009,01	50,88	232,0
	545,7	1253,41	-109,6	1332,31
NRTL	c = 0,2896		c = 0	,2911
*HYSYS	<u>.</u>			

Tabela 3.9 (a): P	arâmetros de	interação	a _{ij} e	c _{ij} para	os pare	:S
	etanol / cic	lohexano e	e etar	nol / águ	a.	

Tabela 3.9(b): Parâmetros de interação a_{ij} e c_{ij} para o par ciclohexano / água.

	Ciclohexano(2) / água(3)			
Modelo	a ₂₃	a ₃₂		
UNIQUAC ⁽²⁾	827,18	-137,52		
NRTL ⁽¹⁾	4043,0	4720,1		
	c =0,3			
NRTL ⁽²⁾	3429,4	4370,02		
	c =	=0,2		
NRTL*	1806,5	2840,8		
	c =	=0,2		

* DECHEMA (1978)

Os diagramas de equilíbrio, a 1 atm, deste sistema são mostrados na Figura 3.6.



Figura 3.6: Curvas de equilíbrio para os sistemas etanol/água, etanol/ciclohexano, e ciclohexano/água.

De acordo com os diagramas de equilíbrio, observa-se que os três sistemas binários formam azeótropos de mínimo ponto de ebulição. O sistema etanol / água é homogêneo e o sistema água / ciclohexano é heterogêneo.

Para os cálculos no simulador considerou-se a fase vapor ideal e para a fase líquida utilizou-se os modelos NRTL e UNIQUAC. Quanto aos parâmetros, adotou-se a seguinte estratégia: para o par etanol – água, serão utilizados somente os parâmetros do simulador, uma vez que a curva de ELV está de acordo com os dados experimentais.

Para o par água – ciclohexano, utilizou-se: 1) parâmetros preditos pelo método UNIFAC, para o modelo NRTL; 2)parâmetros da literatura para os modelos NRTL e UNIQUAC.

(OBS: Não se utilizou o modelo UNIQUAC com parâmetros preditos pelo método UNIFAC, pois o simulador não foi capaz de calcular o ELV com estes valores).

Para o par etanol / ciclohexano serão utilizados parâmetros do simulador e valores obtidos no DECHEMA- Iguchi (1978).

Como se trata de um sistema ternário (etanol / ciclohexano / água) e de ELLV, não se sabe qual parâmetro, neste caso, irá representar melhor o sistema ternário, por isso a necessidade de se calcular com vários e comparar os resultados com valores da literatura.

O estudo e caracterização do sistema etanol / ciclohexano / água apesar de parecer semelhante ao anterior (etanol / benzeno / água), foi muito mais complexo, devido principalmente à influência dos parâmetros utilizados.

Foram feitos três arquivos de entrada com o modelo NRTL e um com o modelo UNIQUAC (Tabela 3.10). Todos os arquivos usam os parâmetros do banco de dados do simulador para os pares etanol / água e etanol / ciclohexano. Para o modelo UNIQUAC, utilizou-se parâmetros do par ciclohexano / água do DECHEMA, e para os arquivos com NRTL, utilizou-se três parâmetros diferentes: dois preditos pelo método UNIFAC e outro do DECHEMA.

Os resultados variaram bastante com os parâmetros utilizados. O simulador não foi capaz de calcular o ELV com o modelo UNIQUAC, usando parâmetros preditos com o método UNIFAC, como pode ser visto na Tabela 3.11.

Outra observação importante é que o azeótropo etanol – ciclohexano calculado pelo programa é homogêneo, mostrando que o programa foi capaz de determinar o ELV adequadamente.

58

UNIQUAC + UNIFAC-ELL	NRTL + UNIFAC-ELL
3 2 2	3 1 2
'Etanol'	'Etanol'
'Ciclo hexano'	'Ciclo hexano'
'Agua'	'Agua'
513.9 61.4 167.1 0.644 1.7	513.9 61.4 167.1 0.644 1.7
553.4 40.2 308.0 0.213 0.3	553.4 40.2 308.0 0.213 0.3
647.3 221.2 57.1 0.344 1.8	647.3 221.2 57.1 0.344 1.8
9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9	9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9
-13.027 1.460E-1 -6.027E-5 3.196E-9	-13.027 1.460E-1 -6.027E-5 3.196E-9
3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9	3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9
0.5 0.05 0.95	0.5 0.05 0.95
0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0
	0.0 0.0 0.0
-8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000	-8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000
-0.90009 1.31328 -2.75083 -2.45491 0.0000	-6.96009 1.31328 -2.75683 -2.45491 0.0000
-7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000	-7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000
252 9 202 0 552 5 1	351.4 293.0 513.9 1 252.9 202.0 552.5 1
273 2 275 0 532 7 1	335.6 295.0 335.3 1
0.2520	0.2520
0.2729	0.2320
0.2388	0.2388
2.1054 1.972 1.972	0.0 274.64 -55.176
4.0464 3.240 3.240	630.81 0.0 1725.68
0.92 1.4 1.4	670.51 2199.15 0.0
0.0 -59.05 25.61	0.0 0.29 0.303
507.7584 0.0 -137.52	0.29 0.0 0.2
116.7634 827.18 0.0	0.303 0.2 0.0
0.0 0.0 0.0	1
0.0 0.0 0.0	
0.0 0.0 0.0	
NRTL + DECHEMA	NRTL + UNIFAC ELV
3 1 2	3 1 2
'Etanol'	'Etanol'
'Ciclo hexano'	'Ciclo hexano'
'Agua'	'Agua'
513.9 61.4 167.1 0.644 1.7	513.9 61.4 167.1 0.644 1.7
553.4 40.2 308.0 0.213 0.3	553.4 40.2 308.0 0.213 0.3
647.3 221.2 57.1 0.344 1.8	647.3 221.2 57.1 0.344 1.8
9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9	9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9
-13.027 1.460E-1 -6.027E-5 3.196E-9	-13.027 1.460E-1 -6.027E-5 3.196E-9
3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9	3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9
-8 51838 0 34163 -5 73683 8 32581 0 0000	-8 51838 0 34163 -5 73683 8 32581 0 0000
-6.96009 1 31328 -2 75683 -2 45491 0 0000	-6.96009 1 31328 -2 75683 -2 45491 0.0000
-7 76451 1 45838 -2 77580 -1 23303 0 0000	-7 76451 1 45838 -2 77580 -1 23303 0 0000
351.4 293.0 513.9 1	351.4 293.0 513.9 1
353.8 293.0 553.5 1	353.8 293.0 553.5 1
373.2 275.0 532.7 1	373.2 275.0 532.7 1
0.2520	0.2520
0.2729	•
+	0.2729
0.2388	0.2729 0.2388
0.2388 0.0 274.64 -55.176	0.2729 0.2388 0.0 274.64 -55.176
0.2388 0.0 274.64 -55.176 630.81 0.0 1429.7	0.2729 0.2388 0.0 274.64 -55.176 630.81 0.0 2034.48
0.2388 0.0 274.64 -55.176 630.81 0.0 1429.7 670.51 909.16 0.0	0.2729 0.2388 0.0 274.64 -55.176 630.81 0.0 2034.48 670.51 2375.65 0.0
0.2388 0.0 274.64 -55.176 630.81 0.0 1429.7 670.51 909.16 0.0 0.0 0.29 0.303	0.2729 0.2388 0.0 274.64 -55.176 630.81 0.0 2034.48 670.51 2375.65 0.0 0.0 0.29 0.303
0.2388 0.0 274.64 -55.176 630.81 0.0 1429.7 670.51 909.16 0.0 0.0 0.29 0.303 0.29 0.0 0.2	0.2729 0.2388 0.0 274.64 -55.176 630.81 0.0 2034.48 670.51 2375.65 0.0 0.0 0.29 0.303 0.29 0.0 0.3

Tabela 3.10: Arquivos de entrada do sistema 2: etanol / ciclohexano / água

Observa-se que os resultados estão coerentes entre si para as composições azeotrópicas dos binários, mas somente o modelo NRTL com parâmetros preditos pelo método UNIFAC – ELV conseguiu calcular o azeótropo ternário.

Analisando-se as três tabelas de resultados, pode-se observar que os resultados variaram bastante em função dos parâmetros usados, principalmente em relação ao cálculo dos azeótropos ternários.

Na maioria dos cálculos, obteve-se resultados coerentes com os diagramas e com a literatura Perioto (1997). Para o cálculo do azeótropo ternário utilizou-se parâmetros NRTL para etanol / ciclohexano e etanol / água, e parâmetros obtidos pelo método UNIFAC (considerando ELV e ELL) para o par ciclohexano / água, e obteve-se um resultado semelhante aos valores encontrados na literatura (Martini - 1995).

	Programa UNIQUAC**	HYSYS UNIQUAC*	Literatura ⁺⁺
Etanol(1)/ Ciclohexano(2)	$T_{AZEOT}(K) = 338,17$ $x_1 = 0,4556$ $x_2 = 0,5444$	$T_{AZEOT}(K) = 338,00$ $x_1 = 0,45$ $x_2 = 0,55$	$T_{AZEOT}(K) = 337,74$ $x_1 = 0,4489$ $x_2 = 0,5510$
Etanol(1)/ Água(3)	$T_{AZEOT}(K) = 351,25$ $x_1 = 0,9044$ $x_2 = 0,0956$	$T_{AZEOT}(K) = 351,21$ $x_1 = 0,88$ $x_2 = 0,12$	$T_{AZEOT}(K) = 350,78$ $x_1 = 0,8743$ $x_2 = 0,1256$
Ciclohexano(2)/ Água(3) ⁺	$T_{AZEOT}(K) = 344,05$ $x_1 = 0,6799$ $x_2 = 0,3201$	NÃO CONVERGE	$T_{AZEOT}(\vec{K}) = 342,16$ $x_1 = 0,7012$ $x_2 = 0,2987$
Etanol(1)/ Ciclohexano(2)/ Água(3) ⁺	$T_{AZEOT}(K) = 337,25$ x ₁ = 0,3220 x ₂ = 0,5109 x ₃ = 0,1671	NÃO CALCULOU AZEÓTROPO TERNÁRIO	$T_{AZEOT}(K) = 335,41$ x ₁ = 0,3078 x ₂ = 0,5295 x ₃ = 0,1626

Tabela 3.11 : Composição dos azeótropos na fase líquida global c/UNIQUAC para o sistema etanol(1) / ciclohexano(2) / água(3), a 1atm..

* com parâmetros preditos pelo método UNIFAC

** com parâmetros preditos pelo DECHEMA

+ Duas fases líquidas

++ Perioto (1997)

	Azeot.exe*	HYSYS **	Azeot.exe **	Azeot.exe ***
	$T_{AZEOT}(K) = 338,17$	$T_{AZEOT}(K) = 338,0$	$T_{AZEOT}(K) = 338,17$	$T_{AZEOT}(K) = 338,17$
Etanol(1)/ Ciclohexano(2)	$x_1 = 0,4556$	$x_1 = 0,45$	$x_1 = 0,4556$	$x_1 = 0,4556$
	$x_2 = 0,5444$	$x_2 = 0,55$	$x_2 = 0,5444$	$x_2 = 0,5444$
	$T_{AZEOT}(K) = 351,29$	$T_{AZEOT}(K) = 351,26$	$T_{AZEOT}(K) = 351,29$	$T_{AZEOT}(K) = 351,29$
Etanol(1)/Água(3)	$x_1 = 0,9159$	$x_1 = 0,88$	$x_1 = 0,9158$	$x_1 = 0,9158$
	$x_2 = 0,0841$	$x_2 = 0,12$	$x_2 = 0,0841$	$x_2 = 0,0841$
	$T_{AZEOT}(K) = 342,69$	$T_{AZEOT}(K) = 342,49$	$T_{AZEOT}(K) = 342,69$	$T_{AZEOT}(K) = 342,83$
Ciclohexano(2)/Água(3) *	$x_1 = 0,6983$	$x_1 = 0,70$	$x_1 = 0,6983$	$x_1 = 0,7001$
	$x_2 = 0,3017$	$x_2 = 0,30$	$x_2 = 0,3017$	$x_2 = 0,2999$
Etanol(1)/	$T_{AZEOT}(K) = 336,02$		$T_{AZEOT}(K) = 338,19$	$T_{AZEOT}(K) = 338,19$
Ciclohexano(2)/	$x_1 = 0,3127$	Não calcula	$x_1 = 0,4579$	$x_1 = 0,4578$
Água(3)*	$x_2 = 0,5248$	azeótropos ternários	x ₂ =0,5421	$x_2 = 0,5422$
	$x_3 = 0,1625$		$x_3 = 0,0000$	$x_3 = 0,0000$
* NRTL + UNI	FAC-ELL ⁺ d	uas fases líquidas		

Tabela 3.12: Composição dos azeótropos na fase líquida global usando NRTL para o sistema etanol / ciclohexano / água, a 1atm.

** NRTL + UNIFAC-ELV *** NRTL + DECHEMA

(1) Mais volátil(3) Menos volátil

Tabela 3.13: Composição dos azeótropos heterogêneos para o sistema etanol / ciclohexano

	β	Fase Líquida I	Fase Líquida II	F. Líq. Global		
	NRTL + UNIFAC – ELL					
Ciclohexano(2)	0.0011	$x_2 = 0,000262$	x ₂ = 0,998866	x ₂ = 0,698318		
/ Água(3)	0,3011	x ₃ =0,999738	x ₃ =0,001134	x ₃ =0,301682		
Etanol(1)/		$x_1 = 0,579825$	x ₁ =0,088716	x ₁ =0,312712		
Ciclohexano(2)/	0,4562	x ₂ = 0,067179	x ₂ = 0,908490	x ₂ = 0,524759		
Água(3)		x3 ==0,352996	x ₃ =0,002794	x ₃ =0,162528		
	N	RTL + UNIFAC	– ELV			
Ciclohexano(2)	0 0011	$x_2 = 0,000374$	$x_2 = 0,998792$	$x_2 = 0,698329$		
/ Água(3)	0,3011	x ₃ =0,999626	x ₃ =0,001208	x ₃ =0,301671		
Etanol(1)/		$x_1 = 0,566850$	$x_1 = 0,227492$	$x_1 = 0,457884$		
Ciclohexano(2)/	0,6788	x ₂ = 0,432987	x ₂ = 0,772467	$x_2 = 0,542092$		
Água(3)		x ₃ =0,000162	x ₃ =0,000041	x ₃ =0,000024		
		NRTL + DECH	EMA			
Ciclohexano(2)	0 2015	$x_2 = 0,013179$	$x_2 = 0,996556$	$x_2 = 0,700066$		
/ Água(3)	0,3015	x ₃ =0,986821	x ₃ =0,003444	x ₃ =0,299934		
Etanol(1)/		$x_1 = 0,567830$	$x_1 = 0,226996$	$x_1 = 0,457855$		
Ciclohexano(2)/	0,6772	x ₂ = 0,431985	x ₂ = 0,772969	x ₂ = 0,542108		
Água(3)		x ₃ =0,000186	x ₃ =0,000035	x ₃ =0,000037		
	U	NIQUAC + DECI	HEMA			
Ficlohexano(2) /	0.0740	$x_2 = 0,000045$	$x_2 = 0,924780$	$x_2 = 0,679939$		
Água(3)	0,2642	x ₃ =0,999955	x ₃ =0,075220	x ₃ =0,320061		
Etanol(1)/		$x_1 = 0,562444$	$x_1 = 0,135430$	$x_1 = 0,321974$		
Ciclohexano(2)/	0,4369	$x_2 = 0,152770$	$x_2 = 0,788667$	$x_2 = 0,510870$		
Água(3)		x ₃ =0,284786	x ₃ =0,075904	x ₃ =0,167156		
		LITERATUR	A	·····		
Ciclohexano(2) /	Perioto			$x_2 = 0,7012$		
Água(3)	(1997)			x ₃ =0,2987		
Etanol(1)/	X	$x_1 = 0,6154$	$x_1 = 0,0904$	$x_1 = 0,3246$		
Ciclohexano(2)/	Martini	$x_2 = 0,0526$	$x_2 = 0,9064$	$x_2 = 0,5255$		
Água(3)	(1773)	x ₃ =0,3320	x ₃ =0,0032	x ₃ =0,1499		

/ água a 1atm.

O modelo NRTL foi o mais adequado para este sistema, pois através da Tabela 3.12 pode-se observar que quando se usou junto a este modelo, parâmetros do método UNIFAC-ELL, obteve-se um azeótropo heterogêneo com x e T semelhantes à literatura (Martini e Perioto). Nos outros casos em que se usou NRTL, (com parâmetros do DECHEMA e com UNIFAC-ELV), os azeótropos determinados não eram ternários pois coincidiram com o azeótropo do par etanol / ciclohexano.

Utilizando-se parâmetros do ELL, do DECHEMA, para o par ciclohexano / água, juntamente com o modelo UNIQUAC, os resultados também mostraram um azeótropo ternário com composição próxima àquela encontrada por Perioto (1997) que utilizou o modelo NRTL com parâmetros obtidos através do simulador comercial ProII.

Ficou evidente, neste sistema, a importância de se utilizar bons parâmetros termodinâmicos ou dados de equilíbrio que representem bem o sistema, para que se possa obter resultados coerentes com dados experimentais e com a literatura. A metodologia usada neste trabalho é muito eficaz quando se usa parâmetros adequados.

Diante dos resultados, pode-se verificar que o sistema etanol / ciclohexano / água apresenta um azeótropo ternário heterogêneo de mínimo ponto de ebulição e portanto pode ser trabalhado por destilação azeotrópica, ou seja, separação do sistema etanol / água, usando ciclohexano como agente de arraste.

Connemann et al. (1990) apresentam em seu trabalho os diagramas ternários de equilíbrio para este sistema.

A Figura 3.7 mostra as superfícies de equilíbrio obtidas a partir dos dados de equilíbrio calculados pelo programa, usando o arquivo de entrada com o modelo NRTL, com os parâmetros para o par água- ciclohexano preditos pelo método UNIFAC considerando ELL (este arquivo foi o que forneceu os melhores resultados).

Pode-se observar que as superfícies com y_1 e y_3 apresentam características de sistemas não ideais. As duas superfícies cortam o plano da diagonal, indicando a possibilidade de existir azeótropo ternário. Além disso, os pontos de não idealidade observados na superfície y_2 são contínuos e em forma de curva.

63

Nas superfícies y_1 , y_2 , y_3 , pode-se observar que existe patamar para valores de x_1 entre 0,2 a 0,6. Isto indica uma região de duas fases. Como o azeótropo ternário possui composição de etanol entre estes valores, pode-se dizer que este azeótropo será heterogêneo.





Figura 3.7 : Superfícies de equilíbrio do sistema etanol(1)/ ciclohexano(2)/ água(3)

Nas superfícies de equilíbrio pode-se observar ainda as curvas binárias de equilíbrio.

Os diagramas pseudo binários estão na Figura 3.8. As curvas ELV foram feitas para várias porcentagens de solvente na corrente de entrada, para facilitar a interpretação quanto a quantidade de solvente necessária para a separação do azeótropo original.



Figura 3.8: Diagramas pseudo- binários para o sistema etanol- água, com ciclohexano como solvente, a 1 atm.

Para este sistema, o solvente estudado não "desfez" o azeótropo original e formou um azeótropo ternário de mínimo ponto de ebulição. Assim, este solvente poderia ser utilizado no processo de destilação azeotrópica e a quantidade de solvente necessária para a separação seria calculada em função da quantidade de água a ser removida.

O esquema da destilação azeotrópica para este sistema também pode ser representado pela Figura 3.5 do item anterior. A Tabela 3.14 mostra os valores de α_{ij} referentes aos diagramas pseudo binários. Os valores em azul representam a composição próxima do azeótropo.

0%	0% de ciclohexano				
X _{etanol}	Y _{etanol}	α _{ij}			
0,100	0,433	7,1633			
0,200	0,537	4,6382			
0,300	0,581 3,240				
0,400	0,617	2,4155			
0,500	0,655	1,8964			
0,600	0,700	1,5523			
0,700	0,754	1,3141			
0,800	0,821	1,1432			
0,900	0,902	1,0173			
0,910	0,911	1,006			
C	$z_{médio}=2,10$	5			
α _{médio ar}	ites do azeótro	_{po} =3,10			
20%	de ciclohe	xano			
X _{etanol}	Yetanol	α_{ij}			
0,100	0,437				
0.200		6,9930			
0,200	0,530	6,9930 4,5187			
0,200	0,530 0,566	6,9930 4,5187 3,0478			
0,200 0,300 0,400	0,530 0,566 0,586	6,9930 4,5187 3,0478 2,1249			
0,200 0,300 0,400 0,500	0,530 0,566 0,586 0,604	6,9930 4,5187 3,0478 2,1249 1,5281			
0,200 0,300 0,400 0,500 0,600	0,530 0,566 0,586 0,604 0,632	6,9930 4,5187 3,0478 2,1249 1,5281 1,1428			
0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,630	0,530 0,566 0,586 0,604 0,632 0,643	6,99304,51873,04782,12491,52811,14281,0580			
0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,630 0,650	0,530 0,566 0,586 0,604 0,632 0,643 0,629	6,99304,51873,04782,12491,52811,14281,05800,9147			
0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,630 0,650 0,700	0,530 0,566 0,586 0,604 0,632 0,643 0,629 0,673	6,9930 4,5187 3,0478 2,1249 1,5281 1,1428 1,0580 0,9147 0,8808			
0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,630 0,650 0,700 0,800	0,530 0,566 0,586 0,604 0,632 0,643 0,629 0,673 0,766	6,9930 4,5187 3,0478 2,1249 1,5281 1,1428 1,0580 0,9147 0,8808 0,8200			
0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,630 0,650 0,700 0,800	0,530 0,566 0,586 0,604 0,632 0,643 0,629 0,673 0,766 $u_{médio}=2,27$	6,9930 4,5187 3,0478 2,1249 1,5281 1,1428 1,0580 0,9147 0,8808 0,8200			

40% de ciclohexano				
X _{etanoi}	Y _{etanol}	α _{ij}		
0,100	0,412	6,3171		
0,200	0,518	4,2992		
0,300	0,561	2,9788		
0,400	0,583	2,1008		
0,500	0,603	1,5172		
0,600	0,631	1,1413		
0,650	0,653	1,0125		
0,700	0,681	0,9146		
0,800	0,759	0,7851		
0,900	0,862	0,6965		
0	umédio=2,3	0		
α _{médio} an	tes do azeótro	_{opo} =2,15		
50%	de cicloh	exano		
X _{etanol}	Y _{etanol}	α _{ij}		
0,100	0,393	5,8309		
0,200	0,507	4,1118		
0,300	0,555	2,9154		
0,400	0,581	2,0786		
0,500	0,601	1,5074		
0,600	0,631	1,1397		
0.650		1		
.,	0,654	0,9925		
0,700	0,654	0,9925 0,9245		
0,700 0,800	0,654 0,683 0,763	0,9925 0,9245 0,8060		
0,700 0,800 0,900	0,654 0,683 0,763 0,869	0,9925 0,9245 0,8060 0,7371		
0,700 0,800 0,900 α	0,654 0,683 0,763 0,869	0,9925 0,9245 0,8060 0,7371 0		

 Tabela 3.14: Composição e α referentes ao sistema etanol –água, com ciclohexano,

 a 1 atm.

3.6 – SISTEMA 3: Hexano / Etanol / Água

Para o sistema hexano / etanol / água, usou-se parâmetros obtidos no DECHEMA (Gmehling - 1978) e no banco de dados do HYSYS. Foram feitos quatro arquivos de entrada: dois com o modelo UNIQUAC e dois com o modelo NRTL. Para o par hexano / água não havia parâmetros no HYSYS, então foi usado o método UNIFAC-ELL para predizê-los.

A Tabela 3.15 mostra os valores de aij e cij usados nos arquivos de entrada.

	Hexano(1)	/ etanol (2)	Hexano (1) / água(3)	Etanol (2	2) / água(3)
Fonte	a ₁₂	a ₂₁	a ₁₃	a ₃₁	a ₂₃	a ₃₂
UNIQUAC *	532,4659	-71,9291	652,79	288,1278	25,6087	116,7635
UNIQUAC**	830,1962	-49,2130	-196,79	1527,752	50,88460	232,0090
NRTL*	603,0883	1179,2617	3279,6	1853,3	1332,313	-109,634
	$\mathbf{c} = 0$,2887	c=	= 0,2	c = (),3031
NRTL**	1081,5610	859,9644	3300,611	4736,9829	-109,634	1332,31
	$\mathbf{c} = 0$,2887	c =	= 0,2	c = (,3031

Tabela 3.15: Parâmetros de interação a_{ii} e c_{ij} do sistema hexano / etanol / água.

* DECHEMA (1) Mais volátil

**HYSYS

As Figuras 3.9 (a), (b), (c) mostram os diagramas de equilíbrio para os sistemas binários à pressão atmosférica.

(3) Menos volátil

Observa-se que os três sistemas formam azeótropos de mínimo ponto de ebulição. O sistema etanol / hexano tem tendência a formar duas fases, mas, de acordo com os dados experimentais, observa-se que o azeótropo é homogêneo. O sistema água / hexano é heterogêneo para praticamente qualquer composição.

Não se obteve no DECHEMA valores experimentais para o sistema água - hexano e o cálculo no simulador foi feito com parâmetros do modelo NRTL. Os parâmetros utilizados foram preditos pelo método UNIFAC para ELL.

As curvas de ELV estão de acordo com os dados experimentais, e os parâmetros do simulador serão utilizados nos arquivos de entrada do programa.



Figura 3.9: Curvas de equilíbrio para os sistemas etanol / água, etanol / hexano e hexano / água.

De acordo com as curvas de equilíbrio, existem três azeótropos binários e, consequentemente, deve existir um azeótropo ternário.

UNIOUAC *	NRTL*
3 2 2	3 1 2
'n-Hexano'	'n-Hexano'
'Etanol'	'Etanol'
'Agua'	'Ama'
507 5 30 1 370 0 0 299 0 0	507 5 30 1 370 0 0 299 0 0
513.9 61.4 167.1 0.644 1.7	513.9 61.4 167.1 0.644 1.7
647 3 221 2 57 1 0 344 1 8	647 3 221 2 57 1 0 344 1 8
_4 413E+0 5 820E-1 _3 119E-4 6 494E-8	-4 413E+0 5 820E-1 -3 119E-4 6 494E-8
9 014E+0 2 141E-1 -8 390E-5 1 373E-9	9.014E+0 2.141E-1 -8.300E-5 1.373E-0
3 224E+1 1 924E-3 1 055E-5 -3 596E-9	3 224E+1 1 924E-3 1 055E-5 -3 506E-0
05 0.05 0.05	0.5 0.05 0.05
-7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000	-7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000
-8 51838 0 34163 -5 73683 8 32581 0 0000	-9.51939 0.34163 -5.73693 9.33591 0.0000
7 76451 1 45838 -2 77580 -1 22203 0.0000	776451 145929 777590 122202 0,0000
2410 2200 507 5 1	241 0 220 0 507 5 1
251 / 2020 5120 1	251 4 2020 512 0 1
272.0 275.0 520.7 1	272 2 275 0 522 7 1
0.2425	0.2625
0.2000	0.2035
0.2320	0.2320
U.4300	0.0 502 4995 022 7126
2 1054 1 072 1 072	0.0 595.4885 952.7120
0.0200 1.200 1.200	505.5170 0.0 ~55.1750 1650 5284 670 5150 0.0
0.9200 1.399 1.399	1030.3284 070.3130 0.0
71.0201 0.0 25.6097	0.0 0.2667 0.2
-/1.7291 0.0 23.0067	0.2 0.2021 0.0
	0.2 0.3031 0.0
,,,,	
	•
	-
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC **	
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC **	NRTL**
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n Havano'	NRTL** 3 1 2 (n Heyano)
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol'	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol'
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol'	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Ama'
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507 5 30 1 370 0 0 299 0 0	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507 5 30 1 370 0 0 299 0 0
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' '507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 4 413E+0 5 820E-1 -3 119E-4 6 494E-8	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 4 413E+0 5 820E-1 -3 119E-4 6494E-8
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8 390E-5 1.373E-9	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8 390E-5 1 373E-9
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1924E-3 1.055E-5 -3.596E-9	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.299 0.0 0.5
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' '507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E+1 -3.119E+4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E+1 -8.390E+5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E+3 1.055E+5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E+1 -3.119E+4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E+1 -8.390E+5 1.373E+9 3.224E+1 1.924E+3 1.055E+5 -3.596E+9 0.5 0.05 0.95 0.0
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' '507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8<51838	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' '507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -7.76451 1.45838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 NRTL**
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 373.2 275.0 532.7 1	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 373.2 275.0 532.7 1
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 373.2 275.0 532.7 1 0.7635	NRTL** 3 1 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 507.5 30.1 3 1.2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 507.5 30.1 3 1.4 647.3 221.2 57.1 0.344 4.413E+0 5.820E-1 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -7.76451 -7.76451 1.45838 -2.75.0 <t< td=""></t<>
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2635 0 2520	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2635 0 2520
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E+1 -3.119E+4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E+1 -8.390E+5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E+5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.6475 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2635 0.2520 0.3388
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' '507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 375.0 532.7 1	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E+1 -3.119E+4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E+1 -8.390E+5 1.373E+9 3.224E+1 1.924E+3 1.055E+5 -3.596E+9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2635 0.2520 0.2388 0.0 544.32 1661 10
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2635 0.2520 0.2388 4.4998 3.8559 3.8559 2.1054 1.972 1.972	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2635 0.2520 0.2388 0.0 544.32 1661.10 432.795 0.0 -551756
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2635 0.2520 0.2388 4.4998 3.8559 3.8559 2.1054 1.972 1.972 0.9200 1.399 1.399	NRTL** 3 1 2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2635 0.2520 0.2388 0.0 544.32 1661.10 432.795 0.0 -55.1756 2383 987 670.51 0.0
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2635 0.2520 0.2388 4.4998 3.8559 3.8559 2.1054 1.972 1.972 0.9200 1.399 1.399 0.0 417.81 -99.038	NRTL** 3 1 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 507.5 30.1 3 1.2 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 518.9 5.212 57.1 0.344 4.413E+0 5.820E-1 5.224E+1 1.924E-3 5.055 0.3596E-9 0.5 0.05 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 7.46765 1.44211 5.2828 0.27580 0.20 507.5
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 UNIQUAC ** 3 2 2 'n-Hexano' Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 370.0 0.299 0.0 513.9 61.4 167.1 0.644 1.7 647.3 221.2 57.1 0.344 1.8 -4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.95 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000 -8.51838 0.34163 -5.73683 8.32581 0.0000 -7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000 341.9 220.0 507.5 1 351.4 293.0 513.9 1 373.2 275.0 532.7 1 0.2635 0.2520 0.2388 4.4998 3.8559 3.8559 2.1054 1.972 1.972 0.9000 1.399 1.399 0.0 417.81 -99.038 -24.767 0.0 25.6087	NRTL** 3 1 'n-Hexano' 'Etanol' 'Agua' 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 507.5 30.1 518.3 5.2026-1 3.1924E 4.494E-8 9.014E+0 2.141E-1 -8.390E-5 1.373E-9 3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9 0.5 0.05 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.45838 0.32168 -7.6451 1.45838 -2.7580 -1.23003 0.0

Tabela 3.16: Arquivos de entrada do sistema 3: hexano / etanol / água

A Tabela 3.17 e a Tabela 3.18 mostram os resultados obtidos para os azeótropos, com cada arquivo de entrada.

	UNIQUAC*	NRTL*	UNIQUAC**	NRTL**
an de la companya de	$T_{azeot} = 331,86 \text{ K}$	Não	$T_{azeot} = 332,43 \text{ K}$	T _{azeot} =332,02 K
Hexano (1) / Etanol (2)	$x_1 = 0,6471$	encontrou	$x_1 = 0,6183$	$x_1 = 0,6363$
	$x_2 = 0,3529$	Azeótropo	x ₂ =0,3817	x ₂ =0,3637
	$T_{azeot} = 335,18 \text{ K}$	$T_{azeot} = 334,81 \text{ K}$	Não	$T_{azeot} = 334,60 \text{ K}$
Hexano (1) / Água(3)	$x_1 = 0,7840$	$x_1 = 0,7879$	encontrou	$x_1 = 0,7896$
	$x_3 = 0,2160$	x ₃ =0,2121	Azeótropo	x ₃ =0,2104
	$T_{azeot} = 351,25 \text{ K}$	$T_{azeot} = 351,29 \text{ K}$	$T_{azeot} = 351,25 \text{ K}$	$T_{azeot} = 351,29 \text{ K}$
Etanol (2) / Água(3)	$x_2 = 0,9068$	$x_2 = 0,9160$	$x_2 = 0,9069$	$x_2 = 0,9160$
	$x_3 = 0,0932$	x ₃ =0,0839	x ₃ =0,0931	x ₃ =0,0840
	$T_{azeot} = 330,76 \text{ K}$	$T_{azeot} = 330,32 \text{ K}$	Não	$T_{azcot} = 330,03 \text{ K}$
Hexano (1) /Etanol (2)/	$x_1 = 0,6325$	$x_1 = 0,6343$	encontrou	$x_1 = 0,6289$
Água(3)	$x_2 = 0,2375$	$x_2 = 0,2392$	Azeótropo	$x_2 = 0,2462$
	$x_3 = 0,1300$	x ₃ =0,1265		x ₃ =0,1249

٠

Tabela 3.17: Composição dos azeótropos na fase líquida global para o sistema hexano / etanol / água, a 1 atm.

*Parâmetros do DECHEMA

** Parâmetros do HYSYS.

	β	Fase Liquida I	Fase Líquida II	F. Líquida Geral
		NRTL com pará	âmetros do DECHE	MA
Hexano(1) /	0.0040	$x_1 = 0,001513$	$x_1 = 0,988955$	$x_1 = 0,787851$
Água(3)	0,2049	x ₃ =0,998487	x ₃ =0,00011045	x ₃ =0,212148
Hexano (1)/		$x_1 = 0,067362$	x ₁ =0,890530	x ₁ =0,634355
Etanol (2)/	0,3112	$x_2 = 0,558415$	$x_2 = 0,239224$	$x_2 = 0,239179$
Água(3)		x ₃ =0,374222	x ₃ =0,014526	x ₃ =0,124660
		NRTL +	UNIFAC - ELL	
Hexano(1) /	0.0104	$x_1 = 0,000129$	$x_1 = 0,998696$	$\mathbf{x}_1 = 0,789627$
Água(3)	0,2104	$x_3 = 0,999871$	x ₃ =0,001304	x ₃ =0,210373
Hexano (1)/		$x_1 = 0,031127$	$x_1 = 0,891236$	$x_1 = 0,628938$
Etanol (2)/	0,3050	$x_2 = 0,567877$	x ₂ = 0,105055	$x_2 = 0,246196$
Água(3)		x ₃ =0,400996	x ₃ =0,003709	x ₃ =0,124865
		UNIQUAC com pa	arâmetros do DECH	EMA
Hexano (1)/		x ₁ = 0,379674	$x_1 = 0,779798$	x ₁ = 0,647065
Etanol(2)	0,3325	$x_2 = 0,620326$	$x_2 = 0,220202$	$x_2 = 0,352945$
Hexano(1) /		$x_1 = 0,000273$	$x_1 = 0,970254$	$x_1 = 0,784005$
Água(3)	0,1911	x ₃ =0,999727	x ₃ =0,029746	x ₃ =0,215995
Hexano (1)/		$x_1 = 0,096512$	$x_1 = 0,854568$	$x_1 = 0,632555$
Etanol (2)/	0,2929	$x_2 = 0,549314$	$x_2 = 0,108346$	x ₂ = 0,237493
Água(3)		x ₃ =0,354174	x ₃ =0,037086	x ₃ =0,129952
		Literatura	(Martini – 1995)	
Hexano (1)/		$x_1 = 0,0462$	$x_1 = 0,9074$	$x_1 = 0,6366$
Etanol (2)/		$x_2 = 0,6001$	$x_2 = 0,0855$	$x_2 = 0,2473$
Água(3)		x ₃ =0,3537	$x_3 = 0,0071$	$x_3 = 0,1161$

água.

Usando os parâmetros do modelo NRTL do HYSYS, obteve-se os três azeótropos binários e o azeótropo ternário. Neste caso o sistema hexano / etanol encontrado é homogêneo.

Para o azeótropo ternário, o programa apresentou composições próximas às encontradas na literatura (Martini -1995), tanto para a fase líquida global como para as ises líquidas separadas. Quando os cálculos foram feitos com o modelo UNIQUAC, o azeótropo para o par hexano- etanol obtido apresentava duas fases líquidas, ou seja, azeótropo heterogêneo. Este desvio em relação aos dados experimentais (Iguchi -1978) está relacionado, ao fato da variação da fase vapor ser muito pequena no ponto azeotrópico.

Pelas características já observadas até aqui, a separação do azeótropo etanol- água pode ser feita por destilação azeotrópica, usando-se o hexano como solvente.

A Figura 3.10 mostra as superfícies de equilíbrio para este sistema. Observou-se características semelhantes aos sistemas 1 e 2, pois as superfícies y_1 e y_3 cortam o plano da diagonal. Em relação à superfície y_2 , observa-se uma linha de inversão maior que as dos sistemas 1 e 2. Pode-se observar também nas superfícies as curvas de equilíbrio binárias (linhas em vermelho) e os patamares, onde ocorre o ELLV.

Para este sistema, a região de ELLV também é maior, quando comparada aos sistemas anteriores (1 e 2), e está entre 0,4 e 0,8 para x_1 .

Os diagramas pseudo binários estão traçados na Figura 3.11 e seguem a mesma tendência dos diagramas já estudados para o sistema 1 e 2.

O hexano favorece a separação do etanol / água, uma vez que também diminui sua concentração no azeótropo, fazendo com que mais etanol saia na corrente de fundo.





72



Figura 3.10: Superfícies de equilibrio para o sistema hexano(1) / etanol(2) /água(3)

O esquema de destilação azeotrópica para este sistema também pode ser representado pela Figura 3.4, no item 3.3.

A Tabela 3.19 mostra os valores de α referentes ao diagrama da Figura 3.11.



Figura 3.11: Diagramas pseudo- binários para o sistema etanol / água, usando hexano como solvente.

α _{ij} 7,1633 4,6382 3,2404 2,4155 1,8964 1,5523		
7,1633 4,6382 3,2404 2,4155 1,8964 1,5523		
4,6382 3,2404 2,4155 1,8964 1,5523		
3,2404 2,4155 1,8964 1,5523		
2,4155 1,8964 1,5523		
1,8964 1,5523		
1,5523		
1,3141		
1,1432		
1,0173		
1,006		
10		
no _{Cij}		
no α _{ij} 7,1073		
no α _{ij} 7,1073 4,5620		
no α _{ij} 7,1073 4,5620 3,0788		
no α _{ij} 7,1073 4,5620 3,0788 2,1654		
no α _{ij} 7,1073 4,5620 3,0788 2,1654 1,5790		
no α _{ij} 7,1073 4,5620 3,0788 2,1654 1,5790 1,1956		
no α _{ij} 7,1073 4,5620 3,0788 2,1654 1,5790 1,1956 1,05641		
no α _{ij} 7,1073 4,5620 3,0788 2,1654 1,5790 1,1956 1,0564 0,8638		
no α _{ij} 7,1073 4,5620 3,0788 2,1654 1,5790 1,1956 1,0564 0,8638 0,7959		
no α _{ij} 7,1073 4,5620 3,0788 2,1654 1,5790 1,1956 1,0564 0,8638 0,7959 0,7391		
$0,900$ $0,901$ $1,0111$ $0,800$ $0,821$ $1,1432$ $0,900$ $0,902$ $1,0173$ $0,910$ $0,911$ $1,006$ $\alpha_{médio}=2,16$ $\alpha_{médio}=3,10$		

Tabela 3.19:	Composição e	lpha referentes	ao sistema	etanol –água,	com hexano
--------------	--------------	-----------------	------------	---------------	------------

(1 atm).

50%	% de hex	ano
Xetanol	Yetanol	α_{ij}
0,100	0,399	5,9808
0,200	0,511	4,1788
0,300	0,558	2,9438
0,400	0,584	2,1030
0,500	0,606	1,5368
0,600	0,635	1,1599
0,660	0,66	0,9996
0,700	0,681	0,9138
0,800	0,752	0,7563
0,900	0,855	0,6557
0	. _{médio} =2,2	8
α _{médio an}	tes do azeótr	_{opo} =2,12
709/ do horano		
70%	6 de hex	ano
70% X _{etanol}	⁄o de hexa Y _{etanol}	ano α _{ij}
709 X _{etanol} 0,100	6 de hexa Y _{etanol} 0,335	ano α _{ij} 4.5275
709 X _{etanol} 0,100 0,200	6 de hex Y _{etanol} 0,335 0,465	αno α _{ij} 4.5275 3.4769
709 X _{etanol} 0,100 0,200 0,300	6 de hex Y _{etanol} 0,335 0,465 0,530	αno α _{ij} 4.5275 3.4769 2.6363
709 X _{etanol} 0,100 0,200 0,300 0,400	6 de hex Y _{etanol} 0,335 0,465 0,530 0,567	ano α _{ij} 4.5275 3.4769 2.6363 1.9680
709 Xetanol 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500	6 de hexa Y _{etanol} 0,335 0,465 0,530 0,567 0,593	αno α _{ij} 4.5275 3.4769 2.6363 1.9680 1.4571
709 Xetanol 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600	 6 de hex Y_{etanol} 0,335 0,465 0,530 0,567 0,593 0,621 	ano α _{ij} 4.5275 3.4769 2.6363 1.9680 1.4571 1.0946
709 Xetanol 0,100 0,200 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,640	 6 de hex Y_{etanol} 0,335 0,465 0,530 0,567 0,593 0,621 0,637 	ano α _{ij} 4.5275 3.4769 2.6363 1.9680 1.4571 1.0946 0.9866
709 Xetanol 0,100 0,200 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,640 0,700	 6 de hexa Y_{etanol} 0,335 0,465 0,530 0,567 0,593 0,621 0,637 0,667 	ano α _{ij} 4.5275 3.4769 2.6363 1.9680 1.4571 1.0946 0.9866 0.9527
709 Xetanol 0,100 0,200 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,640 0,700 0,800	 6 de hexa Y_{etanol} 0,335 0,465 0,530 0,567 0,593 0,621 0,637 0,667 0,741 	ano α _{ij} 4.5275 3.4769 2.6363 1.9680 1.4571 1.0946 0.9866 0.9527 0.7139
709 Xetanol 0,100 0,200 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,640 0,640 0,700 0,800 0,900	6 de hex Y _{etanol} 0,335 0,465 0,530 0,567 0,593 0,621 0,637 0,667 0,741 0,850	α _{ij} 4.5275 3.4769 2.6363 1.9680 1.4571 1.0946 0.9866 0.9527 0.7139 0.6292
70% Xetanol 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,640 0,700 0,800 0,900	6 de hex Y _{etanol} 0,335 0,465 0,530 0,567 0,593 0,621 0,637 0,667 0,741 0,850 médio=1,8	ano α _{ij} 4.5275 3.4769 2.6363 1.9680 1.4571 1.0946 0.9866 0.9527 0.7139 0.6292 7

3.7 - Avaliação dos solventes propostos para separar etanol - água

O sistema etanol - água forma azeótropo homogêneo e, portanto, não pode ser separado totalmente por destilação convencional. Utilizando-se um solvente adequado, a separação pode ser realizada por destilação extrativa ou azeotrópica, ou por extração líquido-líquido.

Antes de se analisar os solventes estudados, verificou-se se o azeótropo original poderia ser quebrado com modificação da pressão. Para isto foram construídas várias curvas de equilíbrio com pressões entre 0,1 e 10 atm.

As Figuras 3.12 (a) e (b) mostram as curvas de equilíbrio para o sistema etanol / água, para várias pressões. Observa-se que a curva de equilíbrio não sofre muita alteração com a pressão, o que indica que a variação de pressão não é uma alternativa vantajosa. A Figura 3.12 (c) mostra curvas de $\alpha_{i,j}$ pela composição na fase vapor, para várias pressões e, novamente, observa-se que todas as curvas apresentam o valor unitário indicando a presença de azeótropo.

De acordo com as Figuras 3.12 e com os diagramas pseudo binários (Figuras 3.4, 3.8 e 3.11), pode-se dizer que a adição de um "solvente" na mistura original favorece a separação do que simplesmente a variação de pressão.



(a) Curva de equilíbrio para o sistema etanol- água para várias pressões.



(b) Curva de equilíbrio para etanol-água, para várias pressões $(0, 8 \le x \le 1, 0)$.



(c) Volatilidade Relativa versus composição, para várias pressões.



Pela Figura 3.12, observa-se também que o aumento da pressão deslocou a composição do azeótropo para a esquerda, ou seja diminui a composição de etanol. A diminuição da pressão aumenta a composição de etanol no azeótropo, mas em ambos os casos, a variação da composição foi muito pequena em relação à variação de pressão.

Nos três primeiros sistemas estudados, foi possível verificar que os componentes adicionados ao sistema etanol / água formavam azeótropos ternários heterogêneos, de mínimo ponto de ebulição. Assim, tanto o benzeno, o ciclohexano ou hexano podem ser usados como solventes no processo de destilação azeotrópica para purificação do etanol.

Vários fatores devem ser analisados antes de se escolher qual solvente é mais adequado para uma determinada separação.

A Tabela 3.20 mostra alguns fatores que influenciam na escolha do solvente, como: β (separação das fases líquidas), as composições nas fases líquida I e líquida II, e as temperaturas dos azeótropos e dos componentes puros.

Quando se analisa os valores de β (fase aquosa /fase líquida total) e das composições das fases líquidas I e II, pode-se verificar qual solvente é mais eficiente na separação. A Figura 3.5 do item 3.4 mostra um esquema para um processo de destilação azeotrópica. Pode-se observar que quando a fase aquosa possui uma alta composição em etanol, o reciclo que sai da segunda coluna e retorna para a coluna de destilação será maior, e, portanto, maior será o gasto energético do sistema .

Pela Tabela 3.20, pode-se observar que o benzeno apresentou a menor composição de etanol na fase aquosa, o que favorece este solvente em relação aos outros. Porém como já foi dito, o benzeno tem características muito tóxicas que inviabilizam sua utilização como solvente neste processo.

Em relação ao hexano e ciclohexano, pode-se observar que a concentração de etanol na fase "aquosa" é maior para o ciclohexano.

Uma desvantagem do hexano em relação ao ciclohexano é que o primeiro é mais volátil, e na pressão atmosférica, o solvente poderia sair no topo da coluna sem formar o azeótropo ternário. Para que isto não ocorresse, seria necessário resfriar a corrente de alimentação, o que também torna o processo mais caro.

Tabela 3.20: Temperatura azeotrópica, fator de separação das fases e composições para o par etanol /água com três solventes diferentes.

	Sisten	<u>na 1</u> *	Sistem	<u>na 2</u> **	Siste	<u>ma 3</u> ***
	Etanol(1) / Benze	eno(2)/ Água(3)	Etanol(1) / Cicloho	exano(2)/ Água(3)	Hexano(1) / Et	anol(2) / Água(3)
			T _{azeot} etanol-ág	gua (K) = 351,2	L	
Tb solvente (K)	353	1,2	353	3,8	3	41,2
T azeot. (K)	337	,10	336	,02	33	30,76
β	0,35	521	0,45	562	0,	2929
Fase líquida	$\mathbf{x}_1 = 0$	0,28	x ₁ =	0,31	X1 =	= 0,63
global	$\mathbf{x}_2 = 0$	0,53	x ₂ =	0,52	x ₂ =	= 0,24
	x ₃ = 0	0,19	x ₃ =	0,16	X3 =	= 0,13
Composições	$x_{1,I} = 0,46$	$x_{1,II} = 0,15$	$x_{1,I} = 0,57$	$x_{1,II} = 0,089$	$x_{1,I} = 0,097$	$x_{1,II} = 0,854$
	$x_{2,1} = 0,06$	$x_{2,II} = 0,84$	$x_{2,I} = 0,07$	$x_{2,II} = 0,908$	$x_{2,1} = 0,549$	$x_{2,\Pi} = 0,108$
	$x_{3,i} = 0,48$	$x_{3,II} = 0,01$	$x_{3,1} = 0,35$	$x_{3,II} = 0,003$	$x_{3,I} = 0,354$	$x_{3,II} = 0,037$

* Resultado obtidos com UNIQUAC.

(1) Mais volátil

** NRTL + UNIFAC- ELL

(3) Menos volátil

*** UNIQUAC+DECHEMA

3.8 – SISTEMA 4: Ciclohexano / Água / Fenol

Neste item será estudado o comportamento do azeótropo água / fenol na presença do ciclohexano. Será feita uma caracterização deste sistema, determinando se existe azeótropo, qual a característica do azeótropo encontrado, e qual o comportamento de alguns solventes em relação ao binário original.

Os parâmetros utilizados nos cálculos do ELV, no simulador e no programa, foram obtidos no banco de dados do simulador. Para o par água / fenol os parâmetros termodinâmicos dos modelos UNIQUAC e NRTL estavam disponíveis no banco de dados. Os valores dos outros parâmetros foram preditos pelo método UNIFAC.

As Tabelas 3.21 (a) e (b) mostram os valores dos parâmetros a_{ij} e c_{ij} para os pares deste sistema.

Tabela 3.21 (a): Parâmetros de interação a_{ij} e c_{ij} para o par água(2)/fenol(3).

	UNIQUAC	NRTL
Água (2) /	a ₂₃ =1054,3	a ₂₃ =2422,7
Fenol(3)	$a_{32} = -553,6$	$a_{32} = 1840,8$
		c = 0,632

Tabela 3.21(b): Parâmetros de interação a_{ij} e c_{ij} para os pares ciclohexano(1) / água(2) eciclohexano(1) / fenol(3), preditos pelo método UNIFAC.

	UNIQUAC*	UNIQUAC**	NRTL*	NRTL**
Ciclohexano(1)/	$a_{12} = -273,244$	$a_{12} = -684,302$	$a_{12} = 3428,93$	$a_{12} = 4042,515$
Água(2)	$a_{21} = 1643,602$	$a_{21} = 2662,067$	$a_{21} = 4369,711$	$a_{21} = 4720,422$
			$\alpha = 0,2$	$\alpha = 0,3$
Ciclohexano(1)/	$a_{13} = 1273,983$	$a_{13} = 784,407$	$a_{13} = 2823,714$	$a_{13} = 1446,286$
Fenol(3)	$a_{31} = -188,933$	$a_{31} = -142,827$	$a_{31} = -0,767$	$a_{31} = 265,753$
			α=0,2	α=0,3

*preditos com UNIFAC- ELL

** preditos com UNIFAC- ELV

As Figuras 3.13 (a), (b), (c) mostram os diagramas de equilíbrio, a 1 atm.



Figura 3.13: Curvas de equilíbrio para os sistemas água / fenol, água / ciclohexano e ciclohexano / fenol, a 1atm.

Água – fenol formam azeótropo homogêneo de mínimo ponto de ebulição, com x água aproximadamente 0,98. Apesar da concentração, aparentemente, baixa no azeótropo, o fenol é uma substância altamente tóxica e não pode estar presente nas correntes de saída em concentrações maiores que as especificadas pelas normas ambientais. De acordo com os padrões estabelecidos pela CETESB (Decreto Estadual nº 8468/76) o fenol só pode estar presente na água, numa concentração inferior a 0,001 mg/L (2.10^{-8} % em mol).

Pretende-se, então, verificar se os solventes propostos são capazes de separar esta mistura azeotrópica até os níveis de concentração adequados. O ciclohexano será o primeiro solvente estudado.

As curvas de ELV foram feitas no HYSYS, usando-se os modelos UNIQUAC e NRTL. A Figura 3.13 mostra duas curvas de equilíbrio, para o sistema água – fenol, calculadas: com NRTL + ideal, e NRTL + Virial. Pode-se observar que a curva obtida com a fase vapor ideal se ajustou melhor aos dados experimentais (Schreinemakers -1900).

As curvas de equilíbrio para os sistema água – ciclohexano e ciclohexano - fenol, foram calculadas com NRTL + ideal. Para estes sistemas não se obteve no DECHEMA valores experimentais. Horsley (1973) e Martini (1995) também apresentam o sistema ciclohexano - fenol sem a presença de azeótropo binário, à pressão atmosférica.

De acordo com os diagramas de equilíbrio, pode-se verificar que o ciclohexano forma azeótropo com a água, mas não forma com o fenol. O azeótropo formado é heterogêneo e de mínimo ponto de ebulição.

Como este sistema não apresentou três azeótropos binários, nada se pode concluir a respeito da existência de azeótropo ternário. Apenas, pode-se dizer que é provável que ele não exista.

Foram construídos dois arquivos de entrada para este sistema, um com o modelo NRTL, e outro com o modelo UNIQUAC (Tabela 3.22).

Os parâmetros foram escolhidos da seguinte forma: para o par água -fenol, utilizouse os parâmetros do banco de dados do simulador. Para o par água- ciclohexano, utilizou-se parâmetros preditos pelo método UNIFAC para cálculo do ELL e para o par ciclohexano – fenol, parâmetros preditos pelo método UNIFAC para ELV. Esta escolha foi feita baseada nas curvas de equilíbrio obtidas, pois pode-se observar que o sistema ciclohexano- água possui um grande patamar de duas fases líquidas, sendo, então, melhor representado pelo ELL. Já o ciclohexano / fenol apresentou uma curva de equilíbrio sem patamar (a curva de equilíbrio cresce lentamente) e seria melhor representado pelo ELV.

A Tabela 3.23 mostra os resultados obtidos com os dois arquivos de entrada. Podese observar que os resultados calculados com os dois modelos termodinâmicos são semelhantes.

81

UNIQUAC	NRTL
3 2 2	3 1 2
'Ciclohexano'	'Ciclohexano'
'Agua'	'Agua'
'Fenol'	'Fenol'
553.5 40.7 308.0 0.212 0.3	553.5 40.7 308.0 0.212 0.3
647.3 221.2 57.1 0.344 1.8	647.3 221.2 57.1 0.344 1.8
694.2 61.3 229.0 0.483 1.6	694.2 61.3 229.0 0.483 1.6
-5.454E+1 6.113E-1 -2.523E-4 1.321E-8	-5.454E+1 6.113E-1 -2.523E-4 1.321E-8
3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9	3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9
-3.584E+1 5.983E-1 -4.827E-4 1.527E-7	-3.584E+1 5.983E-1 -4.827E-4 1.527E-7
0.5 0.05 0.95	0.5 0.05 0.95
0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0
-6.96009 1.31328 -2.75683 -2.45491 0.0000	-6.96009 1.31328 -2.75683 -2.45491 0.0000
-7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000	-7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000
-8.75550 2.92651 -6.31601 -1.36889 0.0000	-8.75550 2.92651 -6.31601 -1.36889 0.0000
353.8 293.0 553.5 1	353.8 293.0 553.5 1
373.2 275.0 647.3 1	373.2 275.0 647.3 1
455.0 380.0 694.2 1	455.0 380.0 694.2 1
0.2729	0.2729
0.2338	0.2338
0.2780	0.2780
4.0464 3.240 3.240	0.0 1725.68 727.87
0.9200 1.400 1.400	2198.99 0.0 1219.3
3.5517 2.680 2.680	-133.74 926.409 0.0
0.0 137.516 394.77	0.0 0.2 0.3
827.178 0.0 530.599	0.2 0.0 0.632
-71.88 -268.598 0.0	0.3 0.632 0.0
0.0 0.0 0.0	1
0.0 0.0 0.0	
0.0 0.0 0.0	

Tabela 3.22: Arquivos de entrada do sistema 4: ciclohexano / água / fenol

Tabela 3.23: Temperatura e composição dos azeótropos para o sistema ciclohexano(1)/água(2) / fenol(3), a 1 atm.

	(1)/ (2)	(1)/(3)	(2)/(3)
	$T_{azeot} = 344,67 \text{ K}$	Não	$T_{azeot} = 372,79 \text{ K}$
UNIQUAC	$x_1 = 0,6713$	existe	x ₂ = 0,9719
	$x_2 = 0,3287$	azeótropo	x ₃ = 0,0251
	$T_{azeot} = 342,49 \text{ K}$	Não	$T_{azeot} = 372,85 \text{ K}$
NRTL	$x_1 = 0,7010$	existe	$x_2 = 0,9772$
	x ₂ =0,2990	azeótropo	x ₃ =0,0228

Não se obteve para este sistema azeótropo ternário, e este resultado está de acordo com o trabalho de Martini (1995).

Pode-se dizer que os modelos e os parâmetros utilizados no programa AZEOT.EXE foram adequados para representar os sistemas binários e o ternário.

Este sistema difere dos sistemas estudados até aqui, uma vez que o solvente adicionado para favorecer a separação do azeótropo original (água / fenol) não formou azeótropo ternário.

Para o processo de destilação extrativa, o solvente não pode formar azeótropo com nenhum componente da mistura original. Para a destilação azeotrópica, o solvente deve formar azeótropo heterogêneo, e a maioria dos sistemas estudados na literatura apresentam azeótropos ternários.

Como o ciclohexano formou azeótropo heterogêneo com a água, e com temperatura menor que a do azeótropo original, ele será estudado como um possível solvente para o processo de destilação azeotrópica.

A Figura 3.14 mostra um esquema para destilação azeotrópica usando um solvente que forma azeótropo binário heterogêneo.



Figura 3.14: Esquema de destilação azeotrópica com solvente que forma azeótropo binário heterogêneo.

Neste caso, o azeótropo binário (solvente- água) de mínimo ponto de ebulição sai no topo da coluna azeotrópica e o fenol sai no fundo. Se o objetivo da separação for uma corrente de água pura, ou nas especificações ambientais, pode-se observar que a quantidade de solvente necessária será grande, uma vez que a alimentação é rica em água.

A Figura 3.15 mostra as superfícies de equilíbrio para este sistema.

83

Pode-se observar que a superfície y_1 corta o plano da diagonal e apresenta um patamar (ELLV) para quase toda fração de x_1 .





Figura 3.15: Superficies de equilíbrio para o sistema ciclohexano(1) / água(2) / fenol(3).

A superfície y_3 está abaixo e longe do plano da diagonal, mostrando que este sistema apresenta volatilidade relativa alta, a não ser no ponto azeotrópico (situado na linha em vermelho).

Observa-se uma grande faixa de miscibilidade parcial nas três superfícies.

Outra característica observada é que a linha de inversão apresenta um formato de curva, mas, bem mais abaixo que o semicírculo na parte superior do plano da diagonal.

A Figura 3.16 mostra os diagramas pseudo binários para este sistema. As curvas foram obtidas para várias porcentagens de solvente na alimentação. Deve-se observar que a visualização fica difícil por se tratar de um azeótropo com mais de 97% em mol de água.

Observa-se que as características das curvas são diferentes daquelas para o sistema etanol - água, pois neste caso, não se trata de azeótropo ternário e sim de um binário heterogêneo. De acordo com a estequiometria do problema, pode-se calcular a quantidade aproximada de solvente para tratar toda a água. A Tabela 3.24 mostra os valores de α referentes aos diagramas da Figuras 3.16.

Considerando, na Figura 3.14, uma alimentação de 98 moles de água + 2 moles de fenol (composição azeotrópica), a quantidade de ciclohexano necessária para separar todo fenol da água será de 228,6 moles. Esta quantidade faz com que no topo da coluna saiam 98 moles de água e o solvente. Esta quantidade corresponde a 30% de água e 70% de ciclohexano, ou seja a composição do azeótropo heterogêneo. Com estes valores tem –se que a corrente de alimentação deve ser 76% de solvente e 24% de mistura água - fenol na composição azeotrópica.



Figura 3.16: Diagramas pseudo- binários para o sistema água- fenol usando ciclohexano como solvente, a 1 atm.

Tabela 3.24: Composição e α referentes ao sistema água – fenol, com ciclohexano,

0%	de ciclohe	xano
X _{fenol}	Y _{fenol}	α_{ij}
0,100	0,875	62,89
0,200	0,895	34,25
0,300	0,913	24,57
0,400	0,930	20,04
0,500	0,942	16,26
0,600	0,955	14,12
0,700	0,965	11,88
0,800	0,973	8,86
0,900	0,976	4,50
0,977	0,977	1,007
α	médio=18,2	15
amédio ant	es do azeótrop	,=19,945
	-	
20%	de ciclohe	exano
20% X _{fenol}	de ciclohe Y _{fenol}	xano a _{ij}
20% X _{fenol} 0,100	de ciclohe Y _{fenol} 0,946	xano α _{ij} 158,73
20% X _{fenol} 0,100 0,200	de ciclohe Y _{fenol} 0,946 0,952	α _{ij} 158,73 79,36
20% X _{fenol} 0,100 0,200 0,300	de ciclohe Y _{fenol} 0,946 0,952 0,956	xano α _{ij} 158,73 79,36 51,02
20% X _{fenol} 0,100 0,200 0,300 0,400	de ciclohe Y _{fenol} 0,946 0,952 0,956 0,949	xano α _{ij} 158,73 79,36 51,02 27,70
20% X fenol 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500	de ciclohe Y _{fenol} 0,946 0,952 0,956 0,949 0,959	α _{ij} 158,73 79,36 51,02 27,70 23,25
20% X fenol 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,700	de ciclohe Y _{fenol} 0,946 0,952 0,956 0,949 0,959 0,975	α _{ij} 158,73 79,36 51,02 27,70 23,25 16,95
20% X _{fenol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,700 0,800	de ciclohe Y _{fenol} 0,946 0,952 0,956 0,949 0,959 0,975 0,981	α _{ij} 158,73 79,36 51,02 27,70 23,25 16,95 12,88
20% X _{fenol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,700 0,800 0,900	de ciclohe Y _{fenol} 0,946 0,952 0,956 0,949 0,959 0,975 0,981 0,984	α _{ij} 158,73 79,36 51,02 27,70 23,25 16,95 12,88 6,71
20% X _{fenol} 0,100 0,200 0,300 0,300 0,400 0,500 0,500 0,700 0,800 0,900 0,980	de ciclohe Y _{fenol} 0,946 0,952 0,956 0,949 0,959 0,975 0,981 0,984 0,983	α _{ij} 158,73 79,36 51,02 27,70 23,25 16,95 12,88 6,71 1,17
20% X _{fenol} 0,100 0,200 0,300 0,300 0,400 0,500 0,500 0,700 0,800 0,900 0,980 0,990	de ciclohe Y _{fenol} 0,946 0,952 0,956 0,949 0,959 0,975 0,981 0,984 0,983 0,987	α _{ij} 158,73 79,36 51,02 27,70 23,25 16,95 12,88 6,71 1,17 0,76
20% X fenol 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,700 0,500 0,700 0,800 0,900 0,980 0,990 α	de ciclohe Y _{fenol} 0,946 0,952 0,956 0,949 0,959 0,975 0,981 0,984 0,983 0,987 médio=43,1	α _{ij} 158,73 79,36 51,02 27,70 23,25 16,95 12,88 6,71 1,17 0,76 7

a 1 atm.

50% de ciclohexano					
X _{fenol}	Y _{fenol}	α _{ij}			
0,100	0,957	200,0			
0,200	0,955	86,20			
0,300	0,940	36,36			
0,400	0,949	27,85			
0,500	0,959	23,42			
0,600	0,968	20,20			
0,800	0,981	12,97			
0,900	0,984	6,71			
0,980	0,984	1,22			
0,990	0,988	0,86			
α	nédio=43,1	6			
α _{médio} ant	es do azeótro	_{po} =43,17			
700/					
70% (le cicloho	exano			
70% (X _{fenol}	te cicloho Y _{fenol}	exano α _{ij}			
70% (X _{fenol} 0,100	te cicloho Y _{fenol} 0,952	exano α _{ij} 178,57			
70% (X _{fenol} 0,100 0,200	te cicloho Y _{fenol} 0,952 0,937	α _{ij} 178,57 59,52			
70% (X _{fenol} 0,100 0,200 0,300	te cicloho Y _{fenol} 0,952 0,937 0,940	α _{ij} 178,57 59,52 36,90			
70% (X _{fenol} 0,100 0,200 0,300 0,400	te cicloho Y _{fenol} 0,952 0,937 0,940 0,950	exano α _{ij} 178,57 59,52 36,90 28,57			
70% (X _{fenol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500	te cicloh Y _{fenol} 0,952 0,937 0,940 0,950 0,960	exano α _{ij} 178,57 59,52 36,90 28,57 24,09			
70% (X _{fenol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600	Ie cicloh Y _{fenol} 0,952 0,937 0,940 0,950 0,960 0,969	α _{ij} 178,57 59,52 36,90 28,57 24,09 20,83			
70% (X _{fenol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,700	le cicloh Y _{fenol} 0,952 0,937 0,940 0,950 0,960 0,969 0,976	α _{ij} 178,57 59,52 36,90 28,57 24,09 20,83 17,57			
70% (X _{fenol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,700 0,800	le ciclohe Y _{fenol} 0,952 0,937 0,940 0,950 0,960 0,969 0,976 0,982	α _{ij} 178,57 59,52 36,90 28,57 24,09 20,83 17,57 13,28			
70% (X _{fenol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,700 0,800 0,900	le ciclohe Y _{fenol} 0,952 0,937 0,940 0,950 0,960 0,969 0,976 0,982 0,984	α _{ij} 178,57 59,52 36,90 28,57 24,09 20,83 17,57 13,28 6,69			
70% (X _{fenol} 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,600 0,700 0,800 0,900 0,990	le ciclohe Y _{fenol} 0,952 0,937 0,940 0,950 0,960 0,969 0,976 0,982 0,984 0,993	α _{ij} 178,57 59,52 36,90 28,57 24,09 20,83 17,57 13,28 6,69 1,37			
70% (X fenol 0,100 0,200 0,300 0,400 0,500 0,600 0,700 0,800 0,990 α,	le ciclohe Y _{fenol} 0,952 0,937 0,940 0,950 0,960 0,960 0,969 0,976 0,982 0,984 0,993 nédio=38,7	α _{ij} 178,57 59,52 36,90 28,57 24,09 20,83 17,57 13,28 6,69 1,37 74			

3.9 – <u>SISTEMA 5: Hexano / Água / Fenol</u>

Novamente, para este sistema, os parâmetros dos modelos termodinâmicos só estavam disponíveis no banco de dados do simulador para o par água – fenol. Os outros parâmetros foram preditos pelo método UNIFAC.

Os parâmetros binários de interação a_{ij} e c_{ij} estão nas Tabelas 3.25 (a) e (b).

	UNIQUAC	NRTL	
Água (2) /Fenol(3)	$a_{23} = 1054,3$	$a_{23} = 2422,7$	
	$a_{32} = -553,6$	$a_{32} = 1840,8$	
		c = 0,632	

Tabela 3.25 (a): Parâmetros de interação a_{ii} e c para o par água(2)/fenol(3)

Tabela 3.25(b): Parâmetros de interação a_{ij} e c para: hexano / água e hexano / fenol.

	UNIQUAC*	UNIQUAC**	NRTL*	NRTL**	
Hexano(1)/	$a_{12} = -196,79$	$a_{12} = -684,810$	$a_{12} = 330,611$	$a_{12} = 3908,17$	
Água(2)	$a_{21} = 1527,7520$	$a_{21} = 2712,721$	$a_{21} = 4736,98$	$a_{21} = 5042,13$	
-			c = 0,2	c = 0,3	
Hexano(1)/	$a_{13} = 1281, 14$	$a_{13} = 780,685$	$a_{13} = 2633, 16$	$a_{13} = 1315,14$	
Fenol(3)	$a_{31} = -185,881$	$a_{31} = -139,603$	$a_{31} = 290,942$	a ₃₁ = 533,547	
			c =0,2	c =0,3	

* preditos com UNIFAC- ELL ** preditos com UNIFAC- ELV

Os diagramas binários da Figura 3.17 foram construídos com o modelo NRTL para a fase líquida e ideal para a fase vapor.

Observa-se um comportamento semelhante ao sistema anterior, ou seja, o solvente estudado forma azeótropo heterogêneo com a água e não forma azeótropo com o fenol.

Os arquivos de entrada estão na Tabela 3.26.
Foram construídos quatro arquivos de entrada. Os parâmetros dos pares hexano / água e hexano / fenol foram obtidos pelo método UNIFAC de ELL e ELV.

A Tabela 3.27 mostra os resultados para os cálculos dos azeótropos deste sistema.



Figura 3.17 : Curvas de equilíbrio para os sistemas água / fenol, água / hexano e hexano / fenol, a latm

UNIOUAC	NDTI
2 7 2	2 1 7
	J 1 2
riexano	ricano
- Agua	'Eanol'
507 5 20 1 270 0 0 200 0 0	507 5 20 1 270 0 0 200 0 0
507.5 50.1 570.0 0.299 0.0	647.2 221.2 57.1 0.244 1.9
047.5 221.2 57.1 0.544 1.6	647.5 221.2 57.1 0.544 1.6
4 412ELO 5 920E 1 2 110E 4 5 404E 9	4 412ELO 5 920E 1 2 110E 4 6 404E 9
2 224E+1 1 024E 2 1 055E 5 2 506E 0	2 224E±1 1 024E-3 1 055E-5 -3 506E-0
$2594E\pm 1$ $5092E_1$ $A97E_4$ $157E_7$	-2 584E+1 5 082E-1 -4 827E-4 1 527E-7
05 005 005	05 005 005
7.46765 1.44211 -3.28222 -2.50941 0.0000	-7 46765 1 44211 -3 28222 -2 50941 0 0000
-7.76703 1.44211 -5.20222 -2.30341 0.0000	-7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000
-8 75550 2 92651 -6 31601 -1 36889 0 0000	-8 75550 2 92651 -6 31601 -1 36889 0 0000
341 0 220 0 507 5 1	341 9 220 0 507 5 1
373.2 275.0 647.3 1	373.2 275.0 647.3 1
455.0 380.0 694.2 1	455.0 380.0 694.2 1
0.2635	0.2635
0.2338	0.2338
0.2780	0.2780
4 4668 3 856 3 856	0.0 1661 10 1325 19
0 9200 1 400 1 400	2383 99 0.0 1219.3
3 5517 2 680 2 680	146 42 926 41 0.0
0.0 -99.039 644.763	0.0 0.2 0.2
768.874 0.0 530.599	0.2 0.0 0.632
-93.549 -278.598 0.0	0.2 0.632 0.0
1	1
UNIQUAC	NRTL
3 2 2	3 1 2
'Нехапо'	'Hexano'
'Agua'	'Agua'
'Fenol'	'Fenol'
507.5 30.1 370.0 0.299 0.0	507.5 30.1 370.0 0.299 0.0
647.3 221.2 57.1 0.344 1.8	647.3 221.2 57.1 0.344 1.8
694.2 61.3 229.0 0.483 1.6	694.2 61.3 229.0 0.483 1.6
-4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8	-4.413E+0 5.820E-1 -3.119E-4 6.494E-8
3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9	3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9
-3.584E+1 5.983E-1 -4.827E-4 1.527E-7	-3.584E+1 5.983E-1 -4.827E-4 1.527E-7
0.5 0.05 0.95	0.5 0.05 0.95
	0.0 0.0 0.0
U.U. U.U. U.U. 7 ACTCS 1 AAD11 2 28222 2 50041 0 0000	U.U U.U U.U 7 ACTES 1 AAD11 2 08000 0 50041 0 0000
-7.40703 1.44211 -3.28222 -2.30941 0.0000	-7.40703 1.44211 -3.28222 -2.30941 0.0000
975550 202651 6 31601 1 26000 0.0000	-7.70+31 1.+3030 *2.77300 *1.23303 0.0000 _8 75550 2 92651 _6 31601 _1 36980 0.0000
3410 2200 5075 1	341 9 220 0 507 5 1
373.2 275.0 647.3 1	373.2 275.0 647.3 1
455.0 380.0 694.2 1	455.0 380.0 694.2 1
0.2635	0.2635
0.2338	0.2338
0.2780	0.2780
4.4668 3.856 3.856	0.0 1966.87 661.87
0.9200 1.400 1.400	2537.56 0.0 1219.3
3.5517 2.680 2.680	268.52 926.41 0.0
0.0 -344.645 392.896	0.0 0.3 0.3
1365.23 0.0 530.599	0.3 0.0 0.632
-70.258 -278.598 0.0	0.3 0.632 0.0
0.0 0.0 0.0	1
0.0 0.0 0.0	

Tabela 3.26: Arquivos de entrada do sistema 5: hexano / água / fenol.

Tabela 3.27: Temperatura e composição dos azeótropos na fase liquida global do sistema hexano/água / fenol, a 1 atm.

	UNIQUAC*	UNIQUAC**	NRTL*	NRTL**
Hexano(1)/ Água (2)	Não encontrou Azeótropo	Não encontrou Azeótropo	$T_{azeot} = 334.6$ $x_1 = 0,7010$ $x_2 = 0,2990$	$T_{azect} = 342,49$ $x_1 = 0,7010$ $x_2 = 0,2990$
Hexano (1)/ Fenol(3)	Não encontrou Azeótropo	Não encontrou Azeótropo	Não encontrou Azeótropo	Não encontrou Azeótropo
Água (2) / Fenol (3)	Não encontrou Azeótropo	$T_{azeot} = 372,89$ $x_2 = 0,9749$ $x_3 = 0,0251$	$T_{azeot} = 372,85$ $x_2 = 0,9772$ $x_3 = 0,0228$	Não encontrou Azeótropo
Hexano (1) / Água (2) /Fenol (3)	Não encontrou Azeótropo	Não encontrou Azeótropo	Não encontrou Azeótropo	Não encontrou Azeótropo

* UNIFAC - ELL

** UNIFAC - ELV

Pode-se observar, pela Tabela 3.27, que o modelo UNIQUAC não foi eficiente na determinação dos azeótropos quando seus parâmetros foram estimados pelo método UNIFAC. Neste caso, o programa não foi capaz de determinar, nem mesmo, o azeótropo água- fenol.

Vale lembrar que no sistema 3, o modelo UNIQUAC não tinha sido capaz de representar o equilíbrio. Este resultado se repetiu neste sistema, como era esperado.

Quando se utilizou o modelo NRTL, os resultados foram coerentes com os diagramas de equilíbrio, pois conseguiu-se determinar os azeótropos binários água / fenol e hexano / água, sendo que o segundo é heterogêneo. Estes resultados estão semelhantes aos valores de Horsley (1973).

As superficies de equilíbrio, da Figura 3.18, ajudam a caracterizar este sistema. Observa-se um comportamento semelhante ao sistema ciclohexano / água / fenol. Há uma grande faixa de miscibilidade parcial, observada claramente nas três superfícies. A superfície y_1 corta o plano da diagonal, e a superfície y_3 está praticamente abaixo do plano da diagonal.





Figura 3.18: Superficies de equilíbrio para o sistema hexano(1) / água(2) / fenol(3).

Para verificar o comportamento da mistura azeotrópica água – fenol com o hexano, foram construídos os diagramas pseudo binários. A Figura 3.19 mostra as curvas obtidas para este sistema, à pressão atmosférica.

Para calcularmos a quantidade hexano necessária para a separação completa da mistura azeotrópica água fenol, deve-se fazer o mesmo procedimento do item anterior. Como neste caso a composição do azeótropo hexano – água é de aproximadamente 78% em mol de hexano, a alimentação deverá ter aproximadamente 77,5% (em mol) de solvente.



Figura 3.19: Diagramas pseudo- binários para o sistema água- fenol usando hexano como solvente, a 1 atm.



50	% de hexa	no		70%	6 de hex:	ano
Xetanol	Yetanol	αij		X _{etanol}	Yetanol	α _{ij}
0,100	0,957	200,0		0,100	0,952	178,57
0,200	0,955	86,20		0,200	0,937	59,52
0,300	0,940	36,36		0,300	0,940	36,90
0,400	0,949	27,85		0,400	0,950	28,57
0,500	0,959	23,42		0,500	0,960	24,09
0,600	0,968	20,20		0,600	0,969	20,83
0,800	0,981	12,97		0,700	0,976	17,57
0,900	0,984	6,71		0,800	0,982	13,28
0,980	0,984	1,22		0,900	0,984	6,69
0,990	0,988	0,86		0,990	0,993	1,37
0	$\alpha_{m\acute{e}dio}$ =43,16			α	_{nédio} =38,7	4
α _{médio antes do azeótropo} =43,17						

Tabela 3.28: Composição e α referentes ao sistema água – fenol, com hexano, a 1 atm.

3.10 – <u>SISTEMA 6: Água / Tolueno / Fenol</u>

Para os sistema água / tolueno / fenol, os parâmetros termodinâmicos dos modelos UNIQUAC e NRTL estavam disponíveis no banco de dados do simulador, e estão mostrados na Tabela 3.29.

Tabela 3.29: Parâmetros de interação a_{ij} e c_{ij} do sistema água(1) / tolueno(2) / fenol(3).

	Água(1) / tolueno(2)		Água (1) / fenol(3)		Tolueno (2) / fenol (3)	
Fonte*	a ₁₂	a ₂₁	a ₁₃	a ₃₁	a ₂₃	a ₃₂
UNIQUAC	572,672	32865,0	1054,3	-553,575	387,267	-88,796
	4293,93	5642,37	2422,75	1840,78	847,77	-64,34
NRIL	c = (0,200	c = (0,632	c = 0),172

*HYSYS

As curvas de equilíbrio, a 1 atm, estão na Figura 3.20. Elas foram calculadas com o modelo NRTL para a fase líquida e ideal para a fase vapor.

Os arquivos de entrada estão na Tabela 3.30.

Os resultados obtidos no programa AZEOT.EXE estão na Tabela 3.31.





Figura 3.20 : Curvas de equilíbrio para o sistema água(1) / tolueno(2) /fenol(3), a 1 atm

UNIOUAC	NRTI
3 2 2	3 1 2
'Agua'	'Agua'
'Tohueno'	'Tolueno'
Tenol'	'Fenol'
647.3 221.2 57.1 0.344 1.8	647.3 221.2 57.1 0.344 1.8
591.8 41.0 316.0 0.263 0.4	591.8 41.0 316.0 0.263 0.4
694.2 61.3 229.0 0.483 1.6	694.2 61.3 229.0 0.483 1.6
3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9	3.224E+1 1.924E-3 1.055E-5 -3.596E-9
-2.435E+1 5.125E-1 -2.765E-4 4.911E-8	-2.435E+1 5.125E-1 -2.765E-4 4.911E-8
-3.584E+1 5.983E-1 -4.827E-4 1.527E-7	-3.584E+1 5.983E-1 -4.827E-4 1.527E-7
0.5 0.05 0.95	0.5 0.05 0.95
0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0
-7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000	-7.76451 1.45838 -2.77580 -1.23303 0.0000
-7.28607 1.38091 -2.83433 -2.79168 0.0000	-7.28607 1.38091 -2.83433 -2.79168 0.0000
-8.75550 2.92651 -6.31601 -1.36889 0.0000	-8.75550 2.92651 -6.31601 -1.36889 0.0000
373.2 275.0 647.3 1	373.2 275.0 647.3 1
383.8 309.0 591.8 1	383.8 309.0 591.8 1
455.0 380.0 694.2 1	455.0 380.0 694.2 1
0.2338	0.2338
0.2644	0.2644
0.2780	0.2780
0.9200 1.400 1.400	0.0 660.95 1219.305
3.9200 2.968 2.968	1100.05 0.0 426.657
3.5517 2.680 2.680	926.410 -32.382 0.0
0.0 288.209 530.399	0.0 0.2 0.0323
10540.01 0.0 194.9	10.2 0.0 0.172
	0.0323 0.172 0.0
	1

Tabela 3.30: Arquivos de entrada do sistema 6: água / tolueno / fenol.

O tolueno forma azeótropo heterogêneo com a água e não forma azeótropo com o fenol. Não se obteve dados experimentais no DECHEMA, para os sistemas água – tolueno e tolueno – fenol, para serem comparados com os valores obtidos no simulador, mas é de se esperar que os sistemas tenham comportamento semelhante ao calculado, uma vez que o simulador tem se mostrado uma ferramenta muito eficiente nos cálculos de ELV.

Assim como o hexano e o ciclohexano, o tolueno pode ser utilizado como solvente no processo de destilação azeotrópica para separação do azeótropo água / fenol. O comportamento deste sistema é semelhante aos sistemas 4 e 5.

Tabela 3.31: Composição dos azeótropos na fase líquida global, a 1 atm, para o sistema água(1) / tolueno(2) / fenol(3).

	(1)/ (2)*	(1)/ (3)	(2)/(3)	(1)/ (2)/ (3)
······	$T_{AZ}(K) = 357,51$	$T_{AZ}(K) = 372,89$	Não	Não
UNIQUAC	$x_1 = 0,5565$	$x_1 = 0,9749$	encontrou	encontrou
	x ₂ =0,4435	$x_3 = 0,0251$	Azeótropo	Azeótropo
	$T_{AZ}(K) = 358,19$	$T_{AZ}(K) = 372,85$	Não	Não
NRTL	x ₁ =0,5526	x ₁ =0,9772	encontrou	encontrou
	$x_2 = 0,4474$	x ₃ =0,0227	Azeótropo	Azeótropo

* Azeótropo heterogêneo

Os resultados obtidos através dos dois modelos termodinâmicos são muito semelhantes, tanto para a composição como para a temperatura do azeótropo. Além disso, os resultados do programa também mostram que o azeótropo água – tolueno é heterogêneo e com composição semelhante à do diagrama de equilíbrio.

Não foi determinada a existência de azeótropos ternários, e este resultado está de acordo com a literatura (Horsley - 1973).

A Tabela 3.32 mostra as composições de cada fase líquida para o azeótropo heterogêneo água - tolueno.

As superfícies de equilíbrio para este sistema estão na Figura 3.21.

Tabela 3.32: Composição do Azeótropo Heterogêneo para o par água(1)/ tolueno(2).

	UNIQUAC	NRTL
β ⁽¹⁾	0,4427	0,4318
Fase Líquida I	$x_1 = 0,000000$	$x_1 = 0,015203$
	$x_2 = 1,000000$	$x_2 = 0,984797$
Fase líquida II	$x_1 = 0,999715$	x ₁ = 0,961368
ă 	$x_2 = 0,000285$	$x_2 = 0,038632$
Fase Líquida Global	$x_1 = 0,556510$	$x_1 = 0,552568$
	$x_2 = 0,443490$	$x_2 = 0,447432$

(1) β = Fator de Separação das Fases Líquidas.









As características das superfícies são semelhantes às dos sistemas 4 e 5.

Pode-se observar que a superfície y_1 corta o plano da diagonal e apresenta região de duas fases líquidas. A superfície y_2 mostra a linha de inversão deste sistema num formato de curva. A superfície y_3 está abaixo do plano da diagonal.

A Figura 3.22 mostra as curvas do equilíbrio pseudo binário para água / fenol com tolueno como solvente.



Figura 3.22: Diagramas pseudo binários para o sistema água- fenol usando tolueno como solvente, a 1 atm.

Para este sistema não fica clara a influência do solvente apenas observando o diagrama pseudo binário, pois a região de interesse está muito próxima da extremidade do diagrama.

Para se determinar estequiometricamente a quantidade de tolueno necessária para a separação, é preciso verificar a composição do azeótropo água / tolueno. De acordo com a Tabela 3.31, tem-se que o azeótropo possui aproximadamente 55% (em mol) de água.

Assim, a fração molar de solvente, necessária na alimentação, seria de 0,44 aproximadamente.

atm.

Tabela 3.33: Composição e α referentes ao sistema água / fenol, com tolueno, a 1

	0% de tolueno				
X _{fenol}	Y _{fenol}	α_{ij}			
0,100	0,4330	7,1633			
0,200	0,5370	4,6382			
0,300	0,5810	3,2404			
0,400	0,6170	2,4155			
0,500	0,6550	1,8964			
0,600	0,7000	1,5523			
0,700	0,7540	1,3141			
0,800	0,8210	1,1432			
0,900	0,9020	1,0173			
0,910	0,9110	1,006			
C	λ _{médio} =2,16	5			
α _{médio ar}	ites do azeótro	_{po} =3,10			
20 °	% de tolue	no			
X _{fenol}	Y _{fenol}	α _{ij}			
0,100	0,4370	6 9930			
0,200		0,7750			
	0,5300	4,5187			
0,300	0,5300 0,5660	4,5187 3,0478			
0,300 0,400	0,5300 0,5660 0,5860	4,5187 3,0478 2,1249			
0,300 0,400 0,500	0,5300 0,5660 0,5860 0,6040	4,5187 3,0478 2,1249 1,5281			
0,300 0,400 0,500 0,600	0,5300 0,5660 0,5860 0,6040 0,6320	4,5187 3,0478 2,1249 1,5281 1,1428			
0,300 0,400 0,500 0,600 0,630	0,5300 0,5660 0,5860 0,6040 0,6320 0,6430	4,5187 3,0478 2,1249 1,5281 1,1428 1,0580			
0,300 0,400 0,500 0,600 0,630 0,650	0,5300 0,5660 0,5860 0,6040 0,6320 0,6430 0,6290	0,3330 4,5187 3,0478 2,1249 1,5281 1,1428 1,0580 0,9147			
0,300 0,400 0,500 0,600 0,630 0,650 0,700	0,5300 0,5660 0,5860 0,6040 0,6320 0,6430 0,6290 0,6730	4,5187 3,0478 2,1249 1,5281 1,1428 1,0580 0,9147 0,8808			
0,300 0,400 0,500 0,600 0,630 0,650 0,700 0,800	0,5300 0,5660 0,5860 0,6040 0,6320 0,6430 0,6290 0,6730 0,7660	4,51873,04782,12491,52811,14281,05800,91470,88080,8200			
0,300 0,400 0,500 0,600 0,630 0,650 0,700 0,800	0,5300 0,5660 0,5860 0,6040 0,6320 0,6430 0,6290 0,6730 0,7660 c _{médio} =2,27	4,5187 3,0478 2,1249 1,5281 1,1428 1,0580 0,9147 0,8808 0,8200			

40% de tolueno			
Xfenol	Y _{fenol}	α_{ij}	
0,100	0,4120	6,3171	
0,200	0,5180	4,2992	
0,300	0,5610	2,9788	
0,400	0,5830	2,1008	
0,500	0,6030	1,5172	
0,600	0,6310	1,1413	
0,650	0,6530	1,0125	
0,700	0,6810	0,9146	
0,800	0,7590	0,7851	
0,900	0,8620	0,6965	
α		0	
α _{médio} an	tes do azeótro	_{po} =2,15	
60%	6 de tolu	eno	
X _{fenol}	Y _{fenol}	α_ii	
0,100	0,3930	5,8309	
0,200	0,5070	4,1118	
0,300	0,5550	2,9154	
0,400	0,5810	2,0786	
0,500	0,6010	1,5074	
0,600	0,6310	1,1397	
0,650	0,6540	0,9925	
0,700	0,6830	0,9245	
0,800	0,7630	0,8060	
0,900	0,8690	0,7371	
$\alpha_{médio}=2,10$			

 $\alpha_{\text{médio antes do azeótropo}} = 2,08$

3.11 - Avaliação dos solventes propostos para separar água - fenol

A Figura 3.23 mostra a influência da pressão em relação à composição da mistura no equilíbrio para o sistema água - fenol.



(a) Curva de equilíbrio para o sistema água / fenol, para várias pressões.



(b) Volatilidade Relativa versus composição, para várias pressões.

Figura 3.23: Equilíbrio termodinâmico do sistema água / fenol em função da pressão.

Pode-se observar que a composição no equilíbrio varia pouco com a pressão. Neste caso a diminuição da pressão aumentou a composição de água no azeótropo, enquanto que o aumento da pressão diminuiu a composição de água.

Como uma variação de pressão de 0,1 atm a 10 atm não foi suficiente para "desfazer" o azeótropo original, para este sistema também deve-se adicionar um terceiro componente que favoreça a separação.

Ciclohexano, hexano e tolueno foram utilizados como solventes ou "entrainer" na separação do azeótropo água / fenol. Nenhum dos três componentes formou azeótropo ternário, e portanto a análise deve estar baseada principalmente nos azeótropos binários formados entre o "entrainer" e os componentes do azeótropo original água / fenol.

O desafio, agora, é verificar se uma coluna de destilação azeotrópica funciona com a presença de apenas azeótropos binários e não ternários. Isto é matéria de outra tese. Estudos preliminares (Vasconcelos - 1999), no entanto, já demonstram esta possibilidade.

A Tabela 3.34 mostra a composição dos azeótropos formados entre o solvente e a água.

Água(1) /	Ciclohexano(1) /	Hexano(1) /	Água (1) /
Fenol(2)	Água(2)	Água(2)	Tolueno(2)
	353,88	341,88	383,80
372,8	342,5	334,6	358,2
$x_1 = 0,977$	$x_1 = 0,701$	$x_1 = 0,790$	$x_1 = 0,553$
$x_2 = 0,023$	$x_2 = 0,299$	$x_2 = 0,210$	$x_2 = 0,447$
	0,2982	0,2104	0,4318
$x_1 = 0,977$	$x_1 = 0,0002$	$x_1 = 0,00013$	$x_1 = 0,9614$
$x_2 = 0,023$	$x_2 = 0,9998$	$x_2 = 0,99987$	$x_2 = 0,0386$
Não têm	$x_1 = 0,9989$	$x_1 = 0,99870$	$x_1 = 0,0152$
duas fases	$x_2 = 0,0011$	x ₂ = 0,0013	$x_2 = 0,9848$
	Água(1) / Fenol(2) $372,8$ $x_1 = 0,977$ $x_2 = 0,023$ $x_1 = 0,977$ $x_2 = 0,023$ Não têm duas fases	Água(1) / Fenol(2)Ciclohexano(1) / Água(2) $353,88$ $372,8$ $372,8$ $372,8$ $342,5$ $x_1 = 0,977$ $x_2 = 0,023$ $x_2 = 0,023$ $x_2 = 0,299$ $0,2982$ $x_1 = 0,977$ $x_1 = 0,9002$ $x_2 = 0,023$ $x_2 = 0,9998$ Não têm $x_1 = 0,9989$ duas fases $x_2 = 0,0011$	Água(1) / Fenol(2)Ciclohexano(1) / Água(2)Hexano(1) / Água(2)353,88341,88372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,5372,8342,534,6x1 = 0,701x1 = 0,977x1 = 0,2999x2 = 0,023x2 = 0,9998x2 = 0,023x2 = 0,9998x2 = 0,023x1 = 0,9989x1 = 0,9989x1 = 0,99870duas fasesx2 = 0,0011x2 = 0,0013

Tabela 3.34: Temperatura azeotrópica, fator de separação das fases e composições para o sistema água / fenol com três solventes diferentes.

(1) Mais volátil; (2) Menos volátil

A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que os três azeótropos formados com a água possuem temperatura menor que a do azeótropo original água- fenol. Além disso, a temperatura normal de ebulição do tolueno é maior que a do azeótropo água – fenol, e esta característica é muito importante, pois no caso de se utilizar os outros solventes (ciclohexano e hexano) seria necessário resfriar a alimentação a fim de promover a formação do azeótropo entre o solvente e a água.

Como já foi visto em cada item, a quantidade de solvente necessária para promover a separação está diretamente relacionada com a composição azeotrópica do solvente com a água. Pode-se, então, verificar, neste aspecto, que o tolueno é mais eficiente, uma vez que sua concentração é menor.

Porém, de acordo com as composições das fases líquidas individuais, pode-se observar que a concentração de tolueno na fase aquosa é maior, quando comparada aos outros solventes.

Para a escolha do melhor solvente, deve-se, então, considerar, entre outros aspectos, a quantidade permitida de cada solvente na corrente de saída, a fim de verificar quais os outros equipamentos necessários no processo.

Vasconcelos (1999) em seu trabalho cita que a quantidade de tolueno permitida na corrente aquosa é de 50 ppm (em massa); assim, seria necessário retirar os traços de tolueno presentes na fase aquosa.

Pode-se dizer que os três solventes estudados podem ser utilizados como solventes no processo de destilação azeotrópica para a separação da mistura água –fenol, sendo que, neste trabalho, os resultados indicam que o tolueno seria mais eficiente.

Conclusão

A metodologia utilizada para a caracterização dos seis sistemas propostos é eficiente. Foi possível determinar através do programa azeot.exe a existência dos azeótropos binários e ternários, homogêneos e heterogêneos. Os valores obtidos estão de acordo com outros valores publicados na literatura.

Para os sistemas contendo etanol – água, observou-se que os três solventes propostos formavam azeótropos ternários heterogêneos, sendo, portanto, indicados para o processo de destilação azeotrópica.

Para os sistemas contendo água – fenol, os componentes adicionados formavam azeótropo binário (heterogêneo) com a água, e novamente a separação poderia ser feita por destilação azeotrópica.

Foi possível verificar que os valores da volatilidade relativa nos dois casos não são constantes em relação à variação de fração na fase vapor.

Para analisar a viabilidade dos solventes propostos utilizou-se como parâmetros a temperatura normal de ebulição do solvente, que preferencialmente deve ser maior que a temperatura do azeótropo original, as composições nas fases global e nas fases líquidas individuais e o fator de separação das fases líquidas.

Introdução

As aminas são muito utilizadas em processos de separação, como por exemplo: absorção de gases ácidos (CO₂ e H_2S), extração de ácidos carboxílicos, separação de metais, entre outros.

Na literatura, pode-se encontrar vários trabalhos com aplicação de aminas em vários tipos de processos, no entanto, não existe muitas publicações com dados de equilíbrio, sendo que neste aspecto, este trabalho é inovador, facilitando a etapa de caracterização de sistemas contendo aminas.

Austgen *et al.* (1989) desenvolveram um modelo termodinâmico consistente para representar o ELV de sistemas aquosos de gás ácido com aminas. Neste trabalho, o cálculo de γ é feito com o modelo NRTL eletrolítico, ou seja, considerando as interações iônicas na fase líquida. Os parâmetros termodinâmicos do modelo foram obtidos a partir de dados binários e ternários do equilíbrio. Os resultados obtidos com o modelo proposto apresentaram boa concordância com dados experimentais. Os sistemas estudados pelos autores foram: água- (CO₂ ou H₂S) – (monoetanolamina ou dietanolamina), numa faixa de temperatura de 15 – 120 ° C.

Kuranov *et al.* (1997) propõem um modelo para descrever o ELV de sistemas contendo metildietanolamina (MDEA), dióxido de carbono (CO₂), ácido sulfídrico (H₂S) e água. O ELV é estudado para aplicação no processo de absorção química, onde o gás ácido reage com a amina formando um íon não- volátil. Os autores utilizam um modelo termodinâmico para o cálculo das propriedades nas fases líquida e vapor que considera efeitos relacionados ao tamanho das moléculas e associações. O modelo HM (Quasichemical Hole Model) foi inicialmente desenvolvido por Smirnova and Victorov (1987), sendo depois modificado por alguns autores para situações específicas. O modelo utiliza apenas um parâmetro e pode ser aperfeiçoado de várias maneiras, sendo uma delas, modificando os parâmetros de interação entre as moléculas.

103

UNICLE.

Saha *et al.* (1999) estudaram um novo processo de absorção de CO_2 usando aminas como solvente, sendo que o contato entre as fases ocorre num agitador mecânico. Os autores consideraram a cinética da reação sendo de primeira ordem, compararam o modelo proposto com dados experimentais, e obtiveram excelente concordância entre os resultados.

Poposka *et al.* (1999) estudaram a extração reativa do ácido tartárico em solução aquosa com uma mistura de amina e álcool. Os autores observaram que existe a formação de um complexo ácido- amina com várias concentrações diferentes, e que o modelo utilizado para o cálculo do equilíbrio deve considerar as reações existentes.

King (1987) apresenta um processo de extração para recuperação do ácido acético não ionizado usando um solvente pesado, como as aminas terciárias. O autor apresenta várias referências relacionadas ao comportamento do sistema ácido / amina e compara a eficiência do processo de acordo com os valores de seletividade e de coeficiente de distribuição.

Wardel e King (1978) estudaram a extração de ácidos orgânicos (ácido acético e ácido fórmico) da água usando aminas (trioctilamina e tributilamina) dissolvidas num quarto componente. Os autores calculam os valores dos coeficientes de distribuição (K_D) para cada sistema, e observam que a trioctilamina possui um (K_D) maior, devido à maior solubilidade do produto da reação no solvente utilizado (clorofórmio e álcoois).

As aminas também são utilizadas nos processos de extração de metais (Chapman-1987), também por possuírem alto K_D, porém deve-se considerar outros fatores como seletividade, estabilidade, solubilidade, cinética, custo, etc. Outro fator crucial na escolha do extratante, neste processo, é a facilidade de se reverter a extração, para recuperar o metal e o reagente.

Sastre *et al.* (1999) propõem a utilização de aminas para um novo processo de separação de ouro (Au), que tradicionalmente é feito por troca iônica, cementação, adsorção em carbono. De acordo com os resultados obtidos, as aminas se mostraram eficientes na extração do Au, principalmente quando se adiciona um reagente de solvatação. A recuperação do ouro pode ser feita por "stripping".

Muitos trabalhos na literatura utilizam as aminas nos processos de separação, pois elas possuem características adequadas, principalmente quando a substância a ser separada é um ácido ou um metal.

Outros autores estudam a recuperação de aminas contaminadas, utilizando como solvente hidrocarbonetos, como o trabalho de Abedinzadegan e Meisen (1999) e Carrol *et al.* (1992).

A Tabela 4.1 mostra algumas aplicações de aminas nos processos de separação.

Amina	Aplicação
Dimetilanilina	Absorção de SO ₂ de "Smelter gas"
Monoetanolamina	Absorção de CO2 de gás de exaustão
Mono- ou dietanolamina	Absorção de CO_2 e H_2S
Aminas ternárias	Extração de ácidos carboxílicos
	Extração do Zn e Hg de soluções de ácido clorídrico
	Extração do U, V, W e Mo de soluções de sulfato ácido
	Separação de Co e Cu do Ni em soluções de ácido clorídrico
Aminas quaternárias	Extração de Mo de soluções de carbonato
	Extração do Na ₂ CrO ₄
	Extração de V de solução cáustica

Tabela 4.1: Processos de separação que utilizam aminas como agente separador.

4.1 – Características Gerais

Para estudar o comportamento das aminas no equilíbrio, foram propostos cinco sistemas gerais. São eles:

٠	Amina / Água / Ácido	•	Amina / Alcano / Éster
•	Amina / Ácido / Álcool	•	Amina / Alceno / Éster
•	Amina / Éster / Água		

Será analisado o comportamento dos sistemas binários para cada sistema proposto, verificando ou não a existência de azeótropos.

Pretende-se caracterizar os azeótropos existentes em homogêneos, heterogêneos, de máximo ou de mínimo ponto de ebulição. Além disso, pretende-se verificar a influência do tamanho da molécula no comportamento do sistema.

Serão analisados a influência dos parâmetros termodinâmicos utilizados e o modelo termodinâmico escolhido, para os cálculos dos coeficientes de atividade e de fugacidade.

Os modelos utilizados para o cálculo de γ foram: NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, enquanto que para o cálculo de ϕ (fase vapor) utilizou-se a equações do Virial, ou considerou-se a fase vapor ideal ($\phi = 1$).

A ferramenta utilizada para o cálculo do equilíbrio foi o simulador comercial HYSYS, comparando os resultados obtidos com valores da literatura, sempre que disponível. Os dados experimentais também foram analisados, verificando se os testes de consistência exigidos pelo DECHEMA eram positivos ou negativos.

• Aminas:

As aminas são compostos orgânicos com fórmula geral RNH_2 (primárias), R_2NH (secundárias) ou R_3N (terciárias), onde R representa um grupo alquilo ou arilo. Possuem características básicas (Figura 4.1) e nucleofílicas (Morrison e Boyd-1983).

NH3	<	RNH ₂	~	R ₃ N	<	R_2NH
Amônia		Amina Primária		Amina Terciária		Amina Secundária
(menos básica)						(mais básica)



A maioria das aminas são compostos polares (com exceção de algumas aminas terciárias), com pontos de ebulição mais baixos que os álcoois e ácidos carboxílicos, de

mesmo peso molecular.

Morrison e Boyd (1983) e Carey (1996) apresentam valores das constantes de basicidade (K_b) para algumas aminas, como mostra a Tabela 4.2

Algumas observações sobre a basicidade das aminas: aminas alifáticas são mais básicas que a amônia (NH₃, Kb =1,8E-5). Aminas aromáticas são bases muito mais fracas que a amônia e que as aminas alifáticas, pois o anel aromático "dispersa" a carga positiva do íon amonium.

Carey (1996) cita que na fase gasosa, a basicidade das aminas pode ser diferente, devido aos efeitos de solvatação.

Nome	Tb	Solubilidade	Kb	
	(K)	(g/100g H ₂ O)		
Amina Primária	<u></u>	urentarioninininininininininininininininininin		
Metilamina	280,65	Muito Solúvel	4,4E-4	
Etilamina	290,15	∞	5,6E-4	
Isopropilamina	307,15	∞	4,3E-4	
Tert-Butilamina	319,15	œ	2,8E-4	
Anilina	457,15	3,7	3,8E-4	
Amina Secundária				
Dimetilamina	280,65	Muito Solúvel	5,1E-4	
Dietilamina	328,15	Muito Solúvel	1,3E-3	
N-Metilanilina	469,15	Pouco Solúvel	6,1E-10	
Amina Terciária				
Trimetilamina	276,15	91	5,3E-5	
Trietilamina	362,15	14	5,6E-4	
N,N-Dimetilanilina	467,15	1,4	1,2E-9	

Tabela 4.2: Temperatura de ebulição, solubilidade e basicidade das aminas.

• Ácidos Carboxílicos:

Os ácidos carboxílicos são compostos com fórmula geral do tipo R-CO₂H, onde o termo CO₂H corresponde ao grupo carboxil. São ácidos fracos ($pK_a \sim 5$), porém mais fortes que a água e que os álcoois. Quando em solução aquosa, em geral, apenas uma pequena porcentagem é ionizada (Ex.: 0.1M de ácido acético em água- somente 1.3% é ionizado). Os ácidos alifáticos com até 4 carbonos são miscíveis com água, os ácidos de cinco carbonos são parcialmente solúveis e os mais altos (>6 C) são insolúveis. A solubilidade resulta da formação de pontes de hidrogênio entre o ácido carboxilíco e a água.

A Tabela 4.3 apresenta valores de temperatura de ebulição e solubilidade, obtidos através dos trabalhos de Carey (1996) e Morrison e Boyd (1983).

Nome	Tb	Solubilidade
(trivial)	(K)	(g/100g H ₂ O)
Ácido Fórmico	373,65	∞
Ácido Acético	391,15	
Ácido Propanóico	414,15	00
Ácido Butílico	437,15	
Ácido Cáprico	542,15	3,7
Ácido Palmítico	624,15	Muito Solúvel
Ácido Oleico	631,15	Muito Solúvel

Tabela 4.3: Temperatura de ebulição e solubilidade dos ácidos carboxílicos.

• Éster:

Os ésteres são compostos químicos conhecidos por derivados funcionais dos ácidos carboxílicos. Estes derivados resultam da substituição do grupo –OH por –OR' (pode ser alquilo ou arilo). Os ésteres podem ser alifáticos ou aromáticos, e tem caráter polar. Quanto à solubilidade em água: são insolúveis os ésteres com mais de 5 carbonos.

Os ésteres carboxílicos hidrolizam-se, com formação de um ácido carboxílico (ou sal do ácido) e de um álcool ou fenol, quando aquecidos em meio aquoso, alcalino ou ácido. Morrison e Boyd (1983) citam um exemplo:

• Alcool:

Os álcoois são compostos com fórmula geral R-OH, em que R é qualquer grupo de cadeia aberta ou fechada. Pode conter uma ligação dupla, um átomo de halogênio, um anel aromático, ou outros grupos hidroxilo (-OH).

As propriedades físicas, características dos álcoois estão relacionadas ao grupo R e ao grupo(-OH), de acordo com o tamanho e forma. Os álcoois são substâncias polares, cujo ponto de ebulição aumenta com o aumento do número de átomos e diminui com as ramificações. Os altos pontos de ebulição estão associados à maior energia que é necessária para romper as ligações de hidrogênio que unem as moléculas.

Os álcoois de menor peso molecular são miscíveis em água. Com o aumento da cadeia de carbono, a solubilidade em água diminui.

A Tabela 4.4 mostra algumas características dos álcoois, como ponto de ebulição, fórmula e solubilidade em água.

Nome	Fórmula	Tb	Solubilidade
(trivial)		(K)	(g/100g H ₂ O)
Metanol	СН ₃ ОН	337,65	œ
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	351,45	œ
n-Propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	370,15	œ
n-Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	391,15	7,9
n-Hexanol	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	429,65	0,6
n-Octanol	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	468,15	0,05
i-Propanol	CH ₃ CHOHCH ₃	355,65	00
i-Butanol	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	381,15	10,0
s-Butanol	CH ₃ CH ₂ CHOHCH ₃	372,65	12,5
t-Butanol	(CH ₃) ₃ COH	356,15	œ
Etileno-glicol	CH ₂ OHCH ₂ OH	470,15	alta

Tabela 4.4: Fórmula Geral, temperatura de ebulição, solubilidade dos álcoois.

• Alcano:

O petróleo e o gás natural constituem as principais fontes dos alcanos. Segundo Morrison e Boyd (1983) o carvão é potencialmente uma segunda fonte de alcanos, pois estão em desenvolvimento processos de hidrogenação, para converter o carvão em gás sintético.

O gás natural contém apenas os alcanos mais voláteis, ou seja, os de menor cadeia de carbono. Acima dos pentanos, o número de isômeros de cada homólogo se torna tão grande e as diferenças de temperatura entre eles tão pequena, que deixa de ser possível a separação individual em compostos puros. Estes alcanos, podem ser obtidos por síntese.

Os alcanos são inertes a alguns ácidos (HCl e H₂SO₄), podem ser oxidados por halogênios. São apolares ou fracamente polares.

A Tabela 4.5 mostra a temperatura de ebulição, e a fórmula para alguns alcanos.

Nome	Fórmula	Tb (K)
Metano	CH ₄	111,15
Etano	CH ₃ CH ₃	184,65
Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	231,15
n-Butano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	273,15
Isobutano	(CH ₃) ₂ CHCH ₃	261,15
n-Pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	309,15
Isopentano	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	301,15
n-Hexano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	342,15
Isohexano	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH ₃	333,15
n-Heptano	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	371,15
n-Octano	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	399,15
n-Nonano	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	424,15
n-Decano	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	447,15
2,2-Dimetilbutano	(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₃	323,15
2,3-Dimetilbutano	(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂	331,15

Tabela 4.5: Propriedades dos Alcanos

• Alceno:

A ligação dupla carbono- carbono constitui a principal característica da estrutura dos alcenos. Possuem essencialmente as mesmas propriedades físicas que os alcanos. São insolúveis em água, mas bastante solúveis em solventes apolares como o benzeno, o éter, o clorofórmio. São menos densos que a água, e a temperatura de ebulição de alguns alcenos está na Tabela 4.6. Verifica-se novamente que a medida que aumenta a cadeia de carbono, a temperatura de ebulição aumenta, e as ramificações diminuem o ponto de ebulição.

Os alcenos com cinco ou menos carbonos são fornecidos pelas petroquímicas. Os alcenos de cadeias maiores e ramificadas podem ser obtidos industrialmente a partir dos alcenos menores e de metano.

Nome	Fórmula	Tb (K)
Etileno	$CH_2 = CH_2$	171,15
Propeno	$CH_2 = CHCH_3$	225,15
Buteno-1	$CH_2 = CHCH_2CH_3$	266,65
Penteno-1	$CH_2 = CH(CH_2)_2CH_3$	303,15
Hexeno-1	$CH_2 = CH(CH_2)_3CH_3$	336,65
Hepteno-1	$CH_2 = CH(CH_2)_4CH_3$	366,15
Octeno-1	$CH_2 = CH(CH_2)_5CH_3$	395,65
Noneno-1	$CH_2 = CH(CH_2)_6CH_3$	419,15
Deceno-1	$CH_2 = CH(CH_2)_7CH_3$	444,15
cis-Buteno-2	$cis-CH_3CH = CHCH_3$	277,15
trans-Buteno-2	trans- $CH_3CH = CHCH_3$	274,15
2-Metilpropeno	$CH_2 = C(CH_3)_2$	267,15
cis-Penteno-2	$cis-CH_3CH = CHCH_2CH_3$	310,15
3-Metilbuteno-1	$CH_2 = CHCH(CH_3)_2$	298,15
2-Metilbuteno-2	$CH_3CH = C(CH_3)_2$	312,15

Tabela 4.6: Propriedades dos Alcenos

4.2 – <u>Amina / Água / Ácido Carboxílico</u>

1º Parte: Água / Amina

Os sistemas estudados foram:

•	Água / Etilinediamina	•	Água / Etilamina
•	Água / Anilina	•	Água / Dietilamina
•	Água / Piridina	•	Água / Trietilamina

A Tabela 4.7 mostra a Tb, a fórmula geral e o peso molecular de cada componente estudado.

O único critério usado para a escolha dos sistemas foi a disponibilidade de dados na literatura, a fim de comparar com os resultados obtidos no simulador.

Componente	Fórmula	P.M. (g/mol)	Tb (°C)	
Água	H ₂ O	18,02	100,00	
Etilenediamina	$C_2H_8N_2$	60,10	117,25	
Anilina	C_6H_7N	93,13	184,45	
Piridina	C5H5N	79,10	115,25	
Etilamina	C_2H_7N	45,08	16,55	
Dietilamina	$C_4H_{11}N$	73,14	55,45	
Trietilamina	$C_6H_{15}N$	101,19	89,35	

Tabela 4.7 : Fórmula geral, peso molecular e Tb para água / amina.*

*Fonte: HYSYS.

As Figura 4.2, 4.3 e 4.4 mostram os diagramas binários para três sistemas comparando os dados experimentais obtidos no DECHEMA e dados do simulador (HYSYS) usando-se o modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade (γ) da fase líquida e considerando a fase vapor ideal ($\phi = 1$) ou calculado pelo Virial.



Figura 4.2: Diagrama de equilíbrio do sistema água/etilenediamina.

De acordo com a Figura 4.2, a etilenediamina forma azeótropo homogêneo (de máximo ponto de ebulição) com a água na pressão de 600 mmHg. Pode-se observar que nesta pressão, e usando-se o modelo NRTL (com parâmetros so HYSYS) para o cálculo de γ , considerando a fase vapor ideal, o simulador forneceu resultados coerentes com os dados experimentais obtidos no DECHEMA (Rivenk-1963).



Figura 4.3: Diagrama de equilíbrio do sistema água/anilina.

O sistema água – anilina apresenta um azeótropo heterogêneo, como pode ser visto na Figura 4.3. No diagrama está traçada a curva de equilíbrio e dados experimentais nas mesmas condições.



Figura 4.4: Diagrama de equilíbrio do sistema água/piridina.

Na Figura 4.4 estão traçadas as curvas de equilíbrio e os dados experimentais para o sistema água – piridina. Observa-se que, para a pressão atmosférica, o sistema apresenta duas fases para composição de água próxima de 0,8 em mol de água. Os resultados do simulador no equilíbrio estão melhores nesta região. Os dados experimentais de Fowler (1952) não possuem teste de consistência positivo, o que justifica, um pouco, o desvio observado.

Para verificar a influência do modelo termodinâmico e dos parâmetros utilizados, no sistema água/ piridina, fez-se os cálculos do equilíbrio no simulador usando o modelo UNIQUAC ou NRTL para o cálculo de γ , e para a fase vapor os cálculos foram feitos ou considerando $\phi = 1$, ou calculado pela equação do Virial. Além disso, utilizou-se parâmetros do próprio simulador ou da literatura citada. Os resultados estão representados nas Figuras 4.5 e 4.6.



Figura 4.5: Diagrama de equilíbrio do sistema água/piridina com modelo UNIQUAC.

De acordo com a Figura 4.5, pode-se observar que quando se utilizou os parâmetros do próprio simulador para o modelo UNIQUAC os resultados foram semelhantes, para os dois modelos da fase vapor. Nota-se que as duas curvas de equilíbrio seguem a mesma tendência que os dados experimentais. Quando se utilizou os parâmetros da literatura (Andon *et al.* –1957) no modelo UNIQUAC, o desvio dos valores calculados em relação aos dados experimentais diminuiu.

Os resultados obtidos com o modelo NRTL estão na Figura 4.6. Novamente, observa-se que o desvio dos valores calculados em relação aos dados experimentais é menor quando se utiliza parâmetros obtidos na literatura (Andon *et al.*-1957) para o modelo NRTL.

O diagrama, mostrado na Figura 4.7, foi feito com os modelos NRTL e UNIQUAC, com parâmetros da literatura, e observou-se que o modelo NRTL se ajustou melhor aos dados experimentais.

Através da análise das Figuras 4.5, 4.6 e 4.7, pode-se concluir que os resultados dependem do modelo escolhido para o cálculo de γ , do modelo para o cálculo de ϕ e dos parâmetros termodinâmicos escolhidos para cada modelo.



Figura 4.6: Diagrama de equilíbrio do sistema água/piridina com modelo NRTL.



Figura 4.7: Comparação entre NRTL e UNIQUAC para o sistema água/ piridina.

De um modo geral, observou-se que as aminas são capazes de formar azeótropos homogêneos e heterogêneos, de máximo e de mínimo ponto de ebulição com a água. Além disso, há também aminas que não formam azeótropos com a água, como por exemplo a isobutilamina (Horsley - 1973). Isso indica que não há um comportamento padrão dos sistemas água / amina, em relação à formação de azeótropos e suas características.

Outro fator importante é que os resultados do simulador serão confiáveis quando os parâmetros termodinâmicos utilizados forem obtidos a partir de dados experimentais que realmente representam o sistema. Estes parâmetros podem ser obtidos na literatura ou no próprio banco de dados do simulador.

A análise da influência do tamanho das aminas, será feita através da Figura 4.8 e da Tabela 4.8, construída com resultados do simulador e do trabalho de Horsley (1973).

Os diagramas de equilíbrio (Figura 4.8) foram feitos no simulador HYSYS, usando o modelo NRTL para a fase líquida e Virial para fase vapor. A análise dos gráficos foi feita de forma qualitativa, ou seja, apenas analisando a existência ou não de azeótropos, uma vez que não se encontrou dados de equilíbrio experimentais para todos sistemas. A Figura 4.8 mostra as curvas de equilíbrio obtidas no HYSYS.



Figura 4.8: Curvas de equilíbrio para os sistemas amina/ água a 1 atm.

X	y1	y2
0,9	0,99839	0,96243
0,92	0,99878	0,97037
0,94	0,99914	0,97812
0,96	0,99946	0,98565
0,98	0,99974	0,99295

Tabela 4.8: Composição do equilíbrio.

 y_1 : etilamina ; y_2 : dietilamina

Para o sistema trietilamina / água, alguns valores do ELV foram encontrados à $T=15^{\circ}$ C. Os resultados obtidos no simulador apresentaram um grande desvio em relação aos dados experimentais, porém , observa-se nos dois casos a tendência a formação de duas fases e a presença de azeótropo de mínimo ponto de ebulição. À medida que a cadeia de carbono aumenta, a tendência à formação de duas fases também aumenta.

Componente 1	Componente 2	Fórmula	Tb ₂ (° C)	Forma azeótropo? 1 2*	
	Metilamina	CH ₅ N	-6	não	não
	Dimetilamina	C ₂ H ₇ N	7,3	não	não
	Trimetilamina	C3H9N	3,2	não	não
	Etanolamina	C ₂ H ₇ NO	170,5	não	não
Água	Dietanolamina	$C_4H_{11}NO_2$	269,0	não	não
Ç	Trietanolamina	C ₆ H ₁₅ NO ₃	360		não
	Propilamina	C ₃ H ₉ N	47,8	não	não
	Ciclohexilamina	C ₆ H ₁₃ N	134,5	não	
	o-Toluidine	C7H9N	199,7	sim	sim
	n-Etilciclohexil-amina	C ₈ H ₁₇ N	159,5	sim	
	Trialilamina		151,1	sim	
	n-Butilanilina	$C_{10}H_{15}N$	240,4	sim	·····

Tabela 4.9 : Existência ou não de azeótropos para: aminas e água, a 1 atm.

1-Horsley (1973)

2-HYSYS-usando modelo NRTL para fase líquida e fase vapor ideal.

*P = 1atm

Pode-se observar que as aminas com mais de seis carbonos têm tendência a formar azeótropo com a água, enquanto que as aminas com menos de seis carbonos possuem a tendência de não formar azeótropos com a água. Esta tendência não é uma regra, uma vez que a etilenediamina possui somente dois carbonos e forma azeótropo de máximo com a água.

Pode-se notar que o simulador foi capaz de determinar a existência de quase todos os azeótropos, mostrando-se eficiente neste aspecto.

Os sistemas binários formados por amina e água podem formar azeótropo ou não. Os azeótropos formados podem ser de máximo ou de mínimo ponto de ebulição. Podem ser homogêneos ou heterogêneos (essa característica aumenta com o aumento da cadeia de carbono, Carey-1996).

Os resultados obtidos no simulador estavam de acordo com os dados experimentais em quase todos os sistemas estudados. A diferença entre estes valores diminui quando se utiliza parâmetros termodinâmicos obtidos a partir de dados que realmente representem o sistema. No DECHEMA, a qualidade dos dados experimentais é assegurada pelos testes de consistência positivos.

Adequação do método UNIFAC para os cálculos do equilíbrio.

Até aqui, verificou-se que os resultados obtidos pelo simulador representaram adequadamente os sistemas, quando se utilizou o modelo NRTL para o cálculo de γ com parâmetros da literatura ou do próprio banco de dados do simulador. O objetivo desta seção é verificar o que acontece com a qualidade dos resultados, quando os parâmetros utilizados nos cálculos forem estimados pelo método UNIFAC.

No caso dos sistemas à temperatura constante, a estimativa do parâmetro foi feita nesta mesma temperatura. Quando os dados experimentais estavam à pressão constante, a estimativa foi feita numa temperatura média.

Para o sistema água /etilinediamina (Figura 4.9), pode-se observar que o desvio dos dados experimentais em relação aso valores calculados aumentou (comparar com a Figura 4.2), principalmente na região do azeótropo. Isto indica que o método UNIFAC não é tão adequado para o cálculo dos parâmetros deste sistema.

Apesar do desvio observado, o perfil da curva está de acordo com os dados experimetais, então, caso os parâmetros não estivessem disponíveis, poderia ser utilizado o

método UNIFAC para predizê-los, afim de se ter uma noção do comportamento do sistema no equilíbrio.



Figura 4.9: Curvas de equilíbrio para os sistemas água/ etilenediamina, a 1 atm.



Figura 4.10: Curvas de equilíbrio para os sistemas água/ piridina, a 1 atm.

Para o sistema água / piridina , mostrado na Figura 4.10, o desvio entre os valores calculados e os dados experimentais é menor, verificando que para este sistema o método UNIFAC é adequado para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL.



Figura 4.11: Curvas de equilíbrio para os sistemas água/ anilina, a 1 atm.

Para o sistema água / anilina, novamente observa-se que os resultados obtidos através do método UNIFAC estão coerentes com os dados experimentais, Figura 4.11

Para o sistema trietilamina / água a 15°C o simulador não foi capaz de calcular o equilíbrio líquido vapor usando o método UNIFAC para estimar os parâmetros do modelo NRTL.

Os resultados com o método UNIFAC também se ajustaram aos dados experimentais para o sistema água / dietilamina e água / isobutilamina.

De um modo geral, os resultados obtidos com parâmetros estimados pelo método UNIFAC se ajustaram bem aos dados experimentais. Mas sempre que possível seria mais adequado utilizar parâmetros obtidos a partir de dados experimentais. Outra alternativa seria obter os parâmetros através da regressão de dados experimentias, como foi feito no caso do sistema trietilamina/ água.

Cálculo e avaliação do fator de separação a ij.

A Figura 4.12 mostra três gráficos de volatilidade relativa versus composição. As três curvas foram feitas a tempetatura constante igual a 100°C, com os modelos NRTL e Ideal.



Figura 4.12: Gráficos de α versus x para sistemas água / amina, a 100°C.
Através das curvas mostradas na Figura 4.12, observa-se que os sistemas compostos por água e aminas apresentam uma grande variação de α com a composição. Este comportamento está relacionado a sistemas não ideais, uma vez que α é somente função da temperatura para sistemas ideais, e a curva seria uma reta paralela ao eixo x.

Para o sistema água / etilinediamina, observa-se que para valores de x_1 menores que 0,5 tem-se α aproximadamente constante e muito próximo de 1, o que mostra a dificuldade de se separar esta mistura.

Para o sistema água / anilina, observa-se uma grande variação de α em relação à composição sendo que para x₁ próximo de 0,95, $\alpha = 1,0$ (apresenta azeótropo).

Para o sistema água / etilamina, observa-se um ponto de azeótopo para x_1 aproximadamente 0,76.

As três curvas de $\alpha_{1,2}$ versus x_1 estão de acordo com os diagramas binários.

2º Parte: Água / Ácido Carboxílico

Novamente, pretende-se determinar a existência ou não de azeótropos e classificálos, determinar a existência de duas fases líquidas no equilíbrio, verificar se existe um comportamento "padrão" nos sistemas ácido / água e se existir, caracterizá-lo.

Os sistemas água / ácido estudados são:

Ácido acético / água	• A	Ácido propiônico) / água
----------------------	-----	------------------	----------

Acido fórmico / água
 Ácido butílico / água

A Tabela 4.10 mostra as temperaturas de ebulição, a fórmula geral, o peso molecular da água e dos ácidos estudados.

Substâncias	Fórmula	P.M (g /mol)	Tb (°C)
Água	H ₂ O	18,0	100,00
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	60,05	117,95
Ácido fórmico	CH_2O_2	46,03	100,65
Ácido propiônico	$C_3H_6O_2$	74,08	141,35
Ácido butílico	$C_4H_8O_2$	88,11	164,05

Tabela 4.10 : Tb, fórmula geral e peso molecular para: água / ácidos .

Sistemas compostos por ácidos carboxílicos tendem a formar dímeros e, portanto, seria mais adequado representar a fase vapor usando as equações do Virial (Prausnitz *et al.*-1980).

Através do simulador, foram feitos diagramas ELV considerando a fase vapor ideal ($\phi = 1$), ou calculando ϕ com as equações do Virial. Para a fase líquida, os modelos utilizados para cálculo de γ foram NRTL ou UNIQUAC.

As Figuras 4.13 a 4.16 mostram as curvas de ELV. Os dados experimentais foram obtidos no DECHEMA (não foram encontrados dados com teste de consistência positivos). Mesmo assim, é possível analisar se o simulador está calculando valores que seguem a mesma tendência dos dados experimentais.



Figura 4.13: Diagrama de equilíbrio do sistema água / ácido acético.

Na Figura 4.13, de acordo com os dados experimentais (Brow e Ewald -1950), pode-se observar que o ácido acético não forma azeótropo com a água na pressão atmosférica, o mesmo comportamento foi obtido quando se utilizou os modelos UNIQUAC e NRTL para o cálculo de γ Virial para cálculo de ϕ , ou seja, quando se considerou os efeitos de dimerização ($\phi \neq 1$).

Quando se considerou a fase vapor ideal, obteve-se um resultado diferente, apesar do comportamento da curva ser muito semelhante. Neste caso, obteve-se um azeótropo de mínimo ponto de ebulição, e de acordo com a literatura citada este azeótropo não existe.

Outro fator importante que pode ser observado na Figura 4.13 é a volatilidade relativa (α_{ij}), que é próxima de 1, para quase todo valor de composição, o que indica que este sistema é difícil de ser separado por destilação convencional.

O ácido fórmico possui temperatura de ebulição praticamente semelhante à da água, e de acordo com a Figura 4.14, pode-se observar novamente que α_{ij} é muito próxima da unidade.



Figura 4.14: Diagrama de equilíbrio do sistema água / ácido fórmico.

O desvio dos valores calculados em relação aos dados experimentais (Chalov et al. -1958) foram menores quando se considerou a fase vapor não ideal, utilizando novamente as equações do Virial. Este resultado reforça a idéia de que para sistemas ácidos / água, mesmo com baixo coeficiente de ionização, é importante considerarmos os efeitos de dimerização.

Outra característica importante de se observar é que, o ácido fórmico forma um azeótropo homogêneo de máximo ponto de ebulição. A fração molar de água (x _{água}) no azeótropo calculado é de aproximadamente 0,34, e T_{azeot} é de aproximadamente 108,4°C. No trabalho Chalov *et al.* (1958) a x _{água} = 0,36 e T_{azeot} = 107°C.

De acordo com os resultados, pode-se dizer que o simulador foi capaz de representar o ELV adequadamente quando utilizou os modelos NRTL e Virial nos cálculos.

De acordo com a Figura 4.15, observa-se que o ácido propiônico tem α_{ij} alta em quase toda faixa de composição, e forma um azeótropo homogêneo de mínimo ponto de ebulição com a água.

Novamente, os resultados obtidos com o modelo NRTL para a fase líquida e com o Virial para a fase vapor apresentaram um desvio menor em relação aos dados experimentais (Aristovich *et al.* - 1962).



Figura 4.15: Diagrama de equilíbrio do sistema água / ácido propiônico.

A fração molar de água no azeótropo, pelo simulador (com NRTL e Virial) é de $0.94 \text{ e T} = 99.79^{\circ}\text{C}$. Na literatura, x _{água} = $0.93 \text{ e T}_{azeot} = 99.7^{\circ}\text{C}$.

A Tb do ácido butílico é 63,3°C maior que a da água, e como pode ser visto na Figura 4.16, a mistura possui alta volatilidade relativa em quase toda faixa de composição. Observa-se também que existe um azeótropo de mínimo ponto de ebulição e que o sistema apresenta um patamar, indicando uma tendência à existência de duas fases líquidas.



Figura 4.16: Diagrama de equilíbrio do sistema água / ácido butílico.

Os cálculos para este sistema foram feitos à pressão atmosférica, usando os modelos NRTL e Virial. Os parâmetros do simulador são os mesmos da literatura, o que facilitou a concordância entre os resultados obtidos e os dados experimentais. Quando se usou a fase vapor ideal o desvio dos resultados em relação aos dados experimentais aumentou e novamente verificou-se que a fase vapor é melhor representada quando se considera os efeitos de dimerização.

De acordo com os resultados, pode-se concluir que os sistemas binários de ácidos carboxílicos com água têm um comportamento variado quando se trata da existência e tipo de azeótropos, ou seja, enquanto o ácido acético não forma azeótropo com a água, o ácido fórmico é capaz de formar um azeótropo de máximo ponto de ebulição, e os ácidos

propiônico e butílico formam azeótropo de mínimo, homogêneo e heterogêneo, respectivamente, fazendo com que cada um tenha um comportamento diferente no equilíbrio de fases.

Em apenas um dos casos houve separação de fases, pois os ácidos com menos de quatro carbonos são totalmente miscíveis em água. Já os ácidos com mais de quatro carbonos são parcialmente solúveis ou praticamente insolúveis em água (Morrison e Boyd-1983).

Em relação ao simulador, pode-se dizer que os resultados representaram bem os sistemas, mostrando a eficiência desta ferramenta na caracterização de sistemas. Aqui, vale lembrar que se deve sempre escolher os modelos termodinâmicos mais adequados para cada caso, pois eles exercem grande influência nos resultados.

Para estes sistemas, observou-se que o desvio dos valores calculados, em relação aos dados experimentais, aumenta quando se considera a fase vapor ideal, e este comportamento já era esperado, uma vez que sistemas com ácidos carboxílicos podem formar dímeros.

A Figura 4.17 mostra comparativamente os resultados obtidos com parâmetros da literatura e do simulador. Os modelos termodinâmicos utilizados foram NRTL e Virial. As curvas são muito semelhantes, mas o desvio foi menor com os parâmetros da literatura.

Pode-se observar que os resultados são confiáveis se forem utilizados parâmetros da literatura, desde que estes parâmetros sejam obtidos a partir de dados experimentais confiáveis.

Não se pode determinar a eficiência do simulador para ácidos com mais de seis carbonos, uma vez que não estão disponíveis no banco de dados os parâmetros de interação dos modelos UNIQUAC e NRTL.

Para analisar o efeito do tamanho dos ácidos, utilizou-se o trabalho de Horsley (1973) uma vez que não foi possível obter dados de equilíbrio experimentais para vários sistemas ácido carboxílico / água.



Figura 4.17: Diagrama de equilíbrio do sistema água / ácido fórmico.

A Tabela 4.11 mostra resultados encontrados na literatura citada e no simulador.

Componente 1	Componente 2	Fórmula		Forma az	Forma azeótropo?*	
	Componente 2	I UI III UIA	102 (C)	1	2	
	Ac. Fórmico	CH ₂ O ₂	100,75	sim	sim	
	Ac. Acético	$C_2H_4O_2$	117,95	não	não	
	Ac. Acrílico	$C_2H_4O_2$	141,0	sim	sim	
,	Ac. Propiônico	$C_3H_6O_2$	141,35	sim	sim	
Agua	Ac. Metacrílico	C ₄ H ₆ O ₂	161,0	sim	sim	
	Ac. Butílico	$C_4H_8O_2$	164,05	sim	sim	
	Ac. Isovalérico	$C_5H_{10}O_2$	176,5	sim	sim	
	Ac. Hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	204,7	sim	sim	
	Ac. Iso-octanóico	C ₈ H ₁₁₆ O ₂	220	sim		

Tabela 4.11: Existência ou não de azeótropos para: água / ácido carboxílico.

1-Horsley (1973); 2-HYSYS-usando modelos NRTL e Virial; *P = 1atm

Pode-se observar que quase todos os ácidos formam azeótropos com a água, e além disso, de acordo com os resultados do simulador, a maioria dos azeótropos encontrados era

de mínimo ponto de ebulição, e com composição da água maior que 95%. Os cálculos no simulador foram feitos a 1 atm, utilizando os modelos NRTL e Virial. O ácido acético, como já foi visto, não forma azeótropo com a água e o ácido fórmico forma azeótropo de máximo ponto de ebulição.

A Figura 4.18 mostra três curvas ELV, a 1 atm, usando-se os modelos NRTL e Virial. Todos os parâmetros foram obtidos no banco de dados do simulador.



Figura 4.18: Diagrama de equilíbrio para três sistemas água / ác. carboxílico, a 1 atm.

A Tabela 4.12 mostra as composições de equilíbrio referente a Figura 4.18, para frações de água maiores 0,9.

X	У1	y2	Уз
0,9	0,9275	0,9376	0,9902
0,92	0,9333	0,9383	0,9900
0,94	0,9423	0,9412	0,990
0,96	0,9556	0,9485	0,9944
0,98	0,9751	0,9647	0,9901
1	1	1	1

Tabela 4.12 : Composições do equilíbrio.

yl: ác. propiônico

y2: ác. metacrílico

y3: ac. hexanóico

De acordo com a Figura 4.18, observa-se uma tendência a formação de duas fases com o aumento da cadeia de carbono. Este resultado não pode ser comprovado por dados experimentais, mas espera-se que este comportamento seja verdadeiro, uma vez que o simulador tem sido uma ferramenta eficiente na caracterização de sistemas água/ ácido.

Outra característica observada pela Figura 4.18 e pela Tabela 4.12 é que o ácido propiônico e o ácido metacrílico formam azeótropos de mínimo ponto de ebulição com a água (e com alta porcentagem de água em mol).

Adequação do método UNIFAC para os cálculos do equilíbrio.

Os diagramas ELV das Figuras 4.19 e 4.20 foram construídos com os modelos NRTL e Virial, com parâmetros preditos pelo método UNIFAC, com o objetivo de verificar se este método é adequado para este modelo e para este sistema. Os cálculos foram feitos nas mesmas condições dos dados experimentais.

Na Figura 4.19, estão representadas as curvas ELV dos sistemas água / ácido acético e água / ácido fórmico. Observa-se que os resultados estão de acordo com os dados experimentais.



Figura 4.19: Curvas de equilíbrio para dois sistemas água / ác. carboxílico, a 1 atm.

Para o sistema água / ácido acético a curva de equilíbrio não apresenta ponto de azeotropia, o que está de acordo com os dados experimentais. Os desvios observados estão relacionados às considerações do método e também ao fato dos dados experimentais possuirem teste de consistência negativos.



Figura 4.20: Curvas de equilíbrio para dois sistemas água / ác. carboxílico, a 1 atm.

Os resultados obtidos com parâmetros preditos pelo método UNIFAC também estavam de acordo com os dados experimentais para os sistemas água / ac.propiônico e água / ac. butílico, mostrados na Figura 4.20.

Observa-se que para estes sistemas o desvio é maior para frações menores de água. Na região do azeótropo, observa-se maior concordância entre os valores calculados e da literatura.

De uma forma geral, para os sistemas binários formados por água e ácidos carboxílicos, os resultados calculados através do método UNIFAC estavam de acordo com os dados experimentais. O desvio entre os valores foi um pouco maior do que o desvio obtido quando se utilizou os parâmetros do banco de dados ou da literatura, devido às considerações do método.

Pode-se dizer que, nos casos onde se sabe que o modelo NRTL é adequado para representar o sistema, pode-se utilizar parâmetros preditos pelo método UNIFAC, quando não for possível obtê-los na literatura. Em todos os casos, utilizou-se as equações do Virial, uma vez que estas equações representaram melhor a fase vapor.

Cálculo e avaliação do fator de separação a ij.

A Figura 4.21 mostra as curvas de $\alpha_{1,2}$ versus x_1 para os quatro sistemas compostos por água e ácido carboxílico.

As curvas foram feitas a partir de dados de equilíbrio obtidas no simulador com os modelos NRTL e Virial, à temperatura constante de 100°C.

Para o sistema água / ácido acético, observa-se que α permanece praticamente constante (1,75), mas como o valor é próximo de 1 este sistema é difícil de ser separado por destilação comum.

A Figura 4.21 (b) mostra a curva de α para o sistema água / ácido fórmico. Os valores de α aumentam com o aumento da composição e para x_1 aproximadamente 0,35 α é igual a 1, indicando a presença de um azeótropo.

O sistema água / ácido propiônico também apresenta uma curva de α variando com a composição x₁; além disso observa-se a presença de um azeótropo (x₁ \approx 0,95).

Observa-se na Figura 21 (d) que o sistema apresenta azeótropo com alta fração molar do componente 1, além de apresentar a maior variação de α , quando comparado com as outras curvas.

Os quatro sistemas apresentam características de não idealidades, sendo que podem ser observadas nas curvas da Figura 21 a presença de azeótropo e a variação de α com a composição.









(c)



Figura 4.21: Gráficos de α versus x : sistemas água / ácido carboxílico, a 100°C.

3º Parte: Amina / Ácido Carboxílico

Para minimizar os efeitos de possíveis reações nos sistemas estudados, serão utilizados parâmetros termodinâmicos do pacote AMSIM do HYSYS, pois os valores do banco de dados consideram as não idealidades deste sistema.

Os sistemas foram escolhidos, para que fosse possível comparar os resultados calculados com dados experimentais. É importante lembrar que a eficiência do simulador está relacionada com os modelos e com os parâmetros termodinâmicos para cada sistema.

Os sistemas binários estudados foram:

- Piridina / ácido acético
 Trietilamina / ácido acético
 n,n-dimetilanilina / ácido acético
 n,n-dimetilanilina / ácido acético
 n,n-dietilanilina / ácido isobutílico
- n,n-dimetilanilina / ácido butílico

A Tabela 4.13 mostra a Tb, a fórmulas geral, e o PM de cada componente das misturas.

Substâncias	Fórmula	P.M (g /mol)	Tb (°C)
Ac. Acético	$C_2H_4O_2$	60,05	117,95
Ac. Butílico	$C_4H_8O_2$	88,11	164,05
Ac. Isobutílico	$C_4H_8O_2$	88,11	154,75
Piridina	C_5H_5N	79,10	115,25
Trietilamina	$C_6H_{15}N$	101,19	89,35
n,n-dimetilanilina	$C_8H_{11}N$	121,18	194,15
n,n-dietilanilina	C ₁₀ H ₁₅ N	149,24	216,27

Tabela 4.13: Tb, fórmula geral e peso molecular para: ácidos e aminas.

As Figuras 4.22 a 4.27 mostram os diagramas de equilíbrio calculados e os dados experimentais para cada sistema.



Figura 4.22: Diagrama de equilíbrio do sistema piridina / ácido acético.

Observa-se, na Figura 4.22, que os valores calculados pelo HYSYS com os modelos NRTL e ideal seguem a mesma tendência dos dados experimentais (Zawidzki - 1900). Nota-se que o desvio entre os pontos não pode ser desprezado, principalmente para frações maiores de amina. Quando se utilizou a equação do Virial para o cálculo de ϕ não houve convergência e não se obteve resultados para este caso.

Outro modelo para fase vapor foi testado, as equações de SRK, e neste caso os resultados foram semelhantes ao modelo NRTL com fase vapor ideal. Este resultado foi inesperado, uma vez que se trata de sistema composto por ácido carboxílico, e portanto a fase vapor deveria ser melhor representada pelas equações do Virial.

O sistema piridina / ácido acético apresenta um azeótropo homogêneo de máximo ponto de ebulição sendo que a composição encontrada pelo simulador está de acordo com os dados experimentais.

Para o sistema trietilamina / ácido acético, pode-se observar (Figura 4.23) que a curva ELV calculada pelo simulador não está de acordo, e não segue a mesma tendência que os dados experimentais. O motivo para tal diferença, está no fato do simulador não ter os parâmetros termodinâmicos dos modelos NRTL ou UNIQUAC para este sistema e, neste caso, os cálculos foram feitos usando o método UNIFAC para o cálculo dos parâmetros.



Figura 4.23: Diagrama de equilíbrio do sistema trietilamina / ácido acético.

Como se trata de um sistema altamente não ideal, ou seja, apresenta azeótropo e duas fases líquidas, o método UNIFAC não se mostrou adequado para os cálculos, daí a grande diferença entre a curva calculada e os dados experimentais. Infelizmente, nos dois trabalhos experimentais, Plekhotkin e Markuzin (1964) e Van Klooster e Douglas (1945), não se têm os valores dos parâmetros termodinâmicos, o que seria muito útil, uma vez que o simulador aceita parâmetros externos ao seu banco de dados, para realizar os cálculos.

De acordo com os dados experimentais, existe um azeótropo de máximo ponto de ebulição, e duas fases líquidas depois do azeótropo. No trabalho de Horsley (1973), este sistema também apresenta azeótropo, mas as condições de pressão são diferentes para cada autor e, portanto, não se pode comparar os valores das composições.

Outra alternativa para os cálculos do equilíbrio no simulador é a utilização de parâmetros obtidos a partir da regressão de dados experimentais. Esta regressão foi feita no simulador Destil (Hyprotec-Ltd), para obtenção dos parâmetros do modelo UNIQUAC.

A curva de equilíbrio está representada na Figura 4.24. Pode-se observar que os resultados têm a mesma tendência que os dados experimentais, e que os desvio entre os valores são bem menores.



Figura 4.24: Diagrama de equilíbrio do sistema trietilamina / ác. acético com o modelo

UNIQUAC.

A partir deste resultado, pode-se dizer que o simulador é eficiente na caracterização de sistemas binários, quando se tem dados experimentais disponíveis na literatura, pois os parâmetros termodinâmicos podem ser obtidos a partir da regressão destes dados, através de outro simulador, o Destil.

A Figura 4.25 mostra a curva de equilíbrio calculada pelo simulador, e alguns dados experimentais (Garwin e Haddad – 1953) para o sistema n,n-dimetilanilina / ácido acético, a 1 atm.



Figura 4.25: Diagrama de equilíbrio do sistema n,n-dimetilanilina / ácido acético.

Este sistema é homogêneo para toda composição e não apresenta azeótropo nesta pressão e, além disso, observa-se pelo diagrama que α_{ij} é grande para quase todo x_{acido} .

Neste sistema, γ foi calculado com o modelo NRTL (com parâmetros do banco de dados) e ϕ com as equações do Virial. (Para $\phi = 1$ os resultados foram semelhantes.) Podese dizer, de acordo com a curva, que o simulador foi capaz de representar bem o ELV deste sistema.

O diagrama de equilíbrio do sistema ácido butílico /n,n-dimetilanilina está representado na Figura 4.26.

As curvas obtidas pelo simulador com os modelos NRTL e Virial (ou ideal) seguem a mesma tendência dos dados experimentais (Radwa e Hanna – 1976) e o desvio entre os valores pode estar associado a erros nos dados experimentais, uma vez que eles não têm teste de consistência positivos. Além disso, deve-se considerar que os parâmetros dos modelos também têm de ser obtidos a partir de dados experimentais que realmente representem o sistema, e no caso do simulador, não se tem esta informação. Além disso, verificou-se que as equações do Virial não representaram melhor o equilíbrio, como era esperado.

De acordo com o resultado do simulador, obteve-se uma fração azeotrópica com aproximadamente 0,99 de ácido. Infelizmente, este valor não pode ser comprovado pelos dados experimentais, uma vez que não se tem dados experimentais com x _{ácido} maiores que 0,95. Porém, observa-se que se existir um azeótropo ele será de mínimo ponto de bolha e com fração de ácido acima de 0,95.



Figura 4.26: Diagramas de equilíbrio dos sistemas n,n-dimetilanilina / ácido butílico e n,n-dietilanilina / ácido butílico, a 1 atm.

Para o sistema ácido butílico / n,n-dietilanilina, Figura 4.26, os parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL não estavam disponíveis no banco de dados, e também não foi possível fazer o cálculo destes parâmetros através do método UNIFAC. Os valores

dos parâmetros estavam disponíveis no trabalho experimental de Radwan e Hanna (1976) e foram utilizados no simulador. Pode-se observar que os resultados calculados estão de acordo com os dados experimentais.

Não se obteve para este sistema azeótropo na pressão atmosférica, e pelas características da curva de equilíbrio pode-se dizer que é possível separar os componentes com processo de destilação comum.



Figura 4.27: Diagrama de equilíbrio do sistema n,n-dimetilanilina / ácido isobutílico.

Este exemplo mostra a eficiência de se utilizar o simulador, para o cálculo do equilíbrio de fases, quando os parâmetros termodinâmicos estão disponíveis na literatura.

No caso dos sistemas da Figura 4.27, pode-se observar que com o aumento da cadeia de carbono (e do peso molecular), α_{ij} aumentou, e a tendência a formar azeótropo, diminuiu. Este comportamento não pode ser generalizado, uma vez que poucos sistemas estão sendo estudados.

Os sistemas ácido isobutílico / n,n-dimetilanilina e ácido isobutílico / n,ndietilanilina (Figura 4.27) tem comportamento semelhante aos sistemas da Figura 4.26, ou seja, não apresentam azeótropo e a curva de equilíbrio está toda acima da diagonal principal. Pode-se observar também que α_{ij} é menor no caso da n,n-dimetilanilina, para todo x_{acido} .

O cálculo no simulador foi feito com os modelos NRTL e ideal. Quando se calculou o ELV considerando a equação do Virial para o cálculo de ϕ , o resultado foi praticamente o mesmo, indicando que o modelo da fase vapor não influenciou os resultados para este sistema.

Para o sistema ác. isobutílico / n,n-dietilanilina, novamente os parâmetros usados no simulador foram tirados do trabalho de Radwan e Hanna (1976) e, neste caso, observa-se um desvio maior em relação aos dados experimentais.

Quanto aos dados experimentais, pode-se dizer que eles possuem incertezas que não podem ser desprezadas, uma vez que os testes de consistência exigidos pelo DECHEMA são negativos. Além disso, os parâmetros termodinâmicos utilizados foram calculados a partir destes dados experimentais, propagando o erro experimental para os cálculos do simulador.

Mesmo com as incertezas nos cálculos, é possível observar que a tendência das curvas nas Figuras 4.26 e 4.27 é a mesma, o que indica que o simulador foi capaz de representar estes sistemas.

Para os sistemas binários formados por ácidos carboxílicos e aminas, observou-se que eles podem ou não formar azeótropos, e que todos os azeótropos estudados eram de máximo ponto de ebulição e, consequentemente, homogêneos.

Não foi encontrado na literatura nenhum exemplo de sistemas com estes grupos que apresentassem azeótropos de mínimo e heterogêneos, o que indica que se houver a formação de azeótropo, ele deverá ser homogêneo e de máximo.

Adequação do método UNIFAC para os cálculos do equilíbrio.

Para alguns sistemas estudados, foram feitos os diagramas de equilíbrio usando o método UNIFAC para a predição dos parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL, a fase

vapor foi considerada ideal, já que para a maioria dos sistemas os resultados foram satisfatórios. Os resultados estão nas Figuras 4.28 e 4.29.

Para o sistema piridina / ácido acético (Figura 4.28), observa-se que os resultados obtidos com parâmetros preditos pelo método UNIFAC seguem a mesma tendência que os dados experimentais. O desvio observado pode estar relacionado às simplificações deste método, que não leva em consideração efeitos de dimerização do ácido, ou de possíveis reações ácido-base que possam ocorrer neste sistema.



Figura 4.28: Diagrama de equilíbrio do sistema piridina / ácido acético usando o método UNIFAC.

Para os sistemas ácido butílico / n,n-dimetilanilina e ác. butílico / n,n-dietilanilina, as curvas de equilíbrio feitas com o método UNIFAC estão na Figura 4.26. Os resultados também estão de acordo com os dados experimentais.

Para o sistema ácido isobutílico / n,n-dietilanilina, o banco de dados do simulador não apresentava os parâmetros do modelo NRTL e também não foi possível calcular estes parâmetros usando o método UNIFAC. O método UNIFAC não se mostrou eficiente para o cálculo dos parâmetros do sistema trietilamina / ácido acético, como pode ser visto na Figura 4.23. Para este sistema, observou-se também que os resultados do simulador só se mostraram satisfatórios, ou seja, de acordo com os dados experimentais, quando se utilizou parâmetros obtidos a partir da regressão dos dados experimentais, mas para isto, foi necessário utilizar outra ferramenta, o simulador Destil (Hyprotech).

De acordo com a Figura 4.29 observa-se que o modelo NRTL com parâmetros preditos pelo método UNIFAC apresenta a mesma tendência que os dados experimentais, isto mostra que para o sistema ácido isobutílico / n,n-dimetilanilina, o método UNIFAC é, apesar do desvio, eficiente para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos.



Figura 4.29: Diagrama de equilíbrio do sistema ácido isobutílico / n,n-dimetilanilina usando o método UNIFAC.

De um modo geral, os sistemas compostos por ácidos carboxílicos e aminas, o método UNIFAC forneceu resultados razoáveis, sendo que para alguns sistemas, não foi possível fazer o cálculo do equilíbrio de fases e para outros o resultado foi muito diferente dos dados experimentais.

Cálculo e avaliação do fator de separação α_{ij} .

Geralmente os sistemas contendo ácidos carboxílicos apresentam características não ideais, e este comportamento pode ser observado nas curvas de $\alpha_{1,2}$ versus x₁, Figuras 4.30.

As curvas foram feitas a partir de dados de equilíbrio obtidos no simulador com os modelos NRTL e ideal, a temperatura fixa de 100°C. As duas curvas variam com a composição e cortam a reta $\alpha = 1$, indicando a presença de azeótropo.



Figura 4.30: Gráficos de α versus x : sistemas amina / ácido carboxílico, a 100°C.

Sistemas Ternários

Até aqui estudou-se separadamente os sistemas binários compostos por aminas/ ácidos carboxílicos / água.

A Tabela 4.14 mostra resumidamente os resultados obtidos para os pares estudados.

Sistemas		Características	Exemplos
	Formam	-de máximo	Água/Etilenediamina
Água	ou não	-de mínimo	Água/Trietilamina
Amina	azeótropos	-homogêneos	Água/Piridina
	*	-heterogêneos	Água/ Anilina
	Formam	-de máximo	Água/Ác. Fórmico
Água	ou não	-de mínimo	Água/Ác. Propiônico
Ácido Carboxílico	azeótropos	-homogêneos	Água/Ác. Fórmico
	1	-heterogêneos	
	Formam	-de máximo	Trietilamina/Ác. Acético
Amina	ou não	-de mínimo	
Ácido Carboxílico	azeótropos	-homogêneos	Piridina/Ác. Acético
	¥	-heterogêneos	

Tabela 4.14: Resultados dos sistemas binários: aminas(1)/ ácidos carboxílicos(2)/ água(3).

O sistema ternário proposto foi:

• Piridina/ Água/ Ácido Acético

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL SEÇÃO CIRCULANTE

Para caracterizar os sistemas ternários, pretende-se determinar se existe azeótropo, e se o sistema é homogêneo ou heterogêneo.

Observou-se, pelos resultados já obtidos, que para os pares água- ácido acético e água – piridina, os modelos que melhor representaram o equilíbrio foram NRTL e Virial. Porém não foi possível fazer o cálculo do equilíbrio com as equações do Virial para o par piridina – ácido acético, pois os resultados no simulador não convergiram. Outra restrição relacionada aos modelos termodinâmicos escolhidos seria que o modelo Ideal para a fase vapor não é adequado para o cálculo do equilíbrio do sistema água – ácido acético.

Assim, não é possível utilizar o programa AZEOT.EXE pois para cada par binário, o modelo termodinâmico que melhor representa o equilíbrio não é necessariamente o mesmo.

O diagrama ternário mostrado na Figura 4.31 foi construído pelo simulador DISTIL (Hyprotech). As condições de cálculo foram: pressão atmosférica e 25°C.

Observa-se que a região de duas fases está de acordo com os diagramas binários.

Utilizou-se para o cálculo do ELL, os modelos NRTL e Virial e os parâmetros termodinâmicos foram retirados do banco de dados do simulador. Para o par piridina - ácido acético, considerou-se que a fase vapor ideal.



Figura 4.31: Diagrama ternário de equilíbrio para o sistema piridina/ água/ ac. acético.

A Tabela 4.15 mostra alguns dados do equilíbrio de fases oobtidos através do simulador. Estes mesmos dados foram utilizados na construção das superfícies de equilíbrio da Figura 4.32.

x1	x2	x3	y1	y2	y3	(°C) T
0.00	0.00	1.00	0.0000	0.0000	1.0000	117.8
0.00	0.10	0.90	0.0000	0.0103	0.9897	124.3
0.00	0.20	0.80	0.0000	0.0474	0.9526	132.8
0.00	0.30	0.70	0.0000	0.1464	0.8536	140.8
0.00	0.40	0.60	0.0000	0.3390	0.6610	145.6
0.00	0.50	0.50	0.0000	0.5913	0.4087	145.1
0.00	0.60	0.40	0.0000	0.8029	0.1971	140.0
0.00	0.70	0.30	0.0000	0.9219	0.0781	132.6
0.00	0.80	0.20	0.0000	0.9733	0.0267	125.5
0.00	0.90	0.10	0.0000	0.9929	0.0071	119.6
0.00	1.00	0.00	0.0000	1.0000	0.0000	115.3
0.10	0.00	0.90	0.1735	0.0000	0.8265	113.8
0.10	0.10	0.80	0.2746	0.0126	0.7128	116.8
0.10	0.20	0.70	0.4010	0.0478	0.5512	119.1
0.10	0.30	0.60	0.5159	0.1170	0.3671	119.8
0.10	0.40	0.50	0.5762	0.2167	0.2071	118.6
0.10	0.50	0.40	0.5699	0.3294	0.1007	115.9
0.10	0.60	0.30	0.5188	0.4378	0.0434	112.7
0.10	0.70	0.20	0.4503	0.5332	0.0165	109.6
0.10	0.80	0.10	0.3822	0.6130	0.0048	107.0
0.10	0.90	0.00	0.3219	0.6781	0.0000	105.2
0.20	0.00	0.80	0.3200	0.0000	0.6800	110.8
0.20	0.10	0.70	0.4737	0.0161	0.5102	111.6
0.20	0.20	0.60	0.6178	0.0529	0.3293	111.1
0.20	0.30	0.50	0.7051	0.1128	0.1821	109.5
0.20	0.40	0.40	0.7215	0.1902	0.0883	107.3
0.20	0.50	0.30	0.6842	0.2772	0.0386	104.9
0.20	0.60	0.20	0.6179	0.3671	0.0151	102.9
0.20	0.70	0.10	0.5411	0.4544	0.0045	101.4
0.20	0.80	0.00	0.4646	0.5354	0.0000	100.5
0.30	0.00	0.70	0.4439	0.0000	0.5561	108.4
0.30	0.10	0.60	0.6174	0.0215	0.3611	107.8
0.30	0.20	0.50	0.7386	0.0625	0.1990	105.9
0.30	0.30	0.40	0.7832	0.1208	0.0960	103.5
0.30	0.40	0.30	0.7658	0.1924	0.0418	101.3
0.30	0.50	0.20	0.7102	0.2735	0.0163	99.50
0.30	0.60	0.10	0.6348	0.3602	0.0050	98.30
0.30	0.70	0.00	0.5515	0.4485	0.0000	97.70

Tabela 4.15: Dados de ELV para o sistema água /piridina /ácido acético, a 1 atm.

x1	x2	x3	y1	y2	у3	T (°C)
0.40	0.00	0.60	0.5490	0.0000	0.0451	106.5
0.40	0.10	0.50	0.7193	0.0300	0.2507	105.0
0.40	0.20	0.40	0.8030	0.0774	0.1196	102.4
0.40	0.30	0.30	0.8105	0.1384	0.0511	99.77
0.40	0.40	0.20	0.7694	0.2019	0.0197	97.78
0.40	0.50	0.10	0.7000	0.2940	0.0060	96.51
0.40	0.60	0.00	0.6146	0.3854	0.0000	95.87
0.50	0.00	0.50	0.6398	0.0000	0.3602	105.1
0.50	0.10	0.40	0.7880	0.0435	0.1686	102.8
0.50	0.20	0.30	0.8309	0.0996	0.0695	99.79
0.50	0.30	0.20	0.8085	0.1657	0.0259	97.27
0.50	0.40	0.10	0.7488	0.2435	0.0077	95.60
0.50	0.50	0.00	0.6654	0.3346	0.0000	94.64
0.60	0.00	0.40	0.7197	0.0000	0.2803	103.9
0.60	0.10	0.30	0.8282	0.0650	0.1067	100.9
0.60	0.20	0.20	0.8318	0.1314	0.0369	97.72
0.60	0.30	0.10	0.7854	0.2041	0.0105	95.38
0.60	0.40	0.00	0.7084	0.2916	0.0000	93.85
0.70	0.00	0.30	0.7934	0.0000	0.0207	102.9
0.70	0.10	0.20	0.8408	0.0995	0.0597	99.02
0.70	0.20	0.10	0.8100	0.1748	0.0152	95.75
<u>0.70</u>	0.30	0.00	0.7442	0.2558	0.0000	93.46
0.80	0.00	0.20	0.8647	0.0000	0.1353	102.0
0.80	0.10	0.10	0.8000	1.0000	1.0000	96.67
0.80	0.20	0.00	0.7698	0.2302	0.0000	93.41
0.90	0.00	0.10	0.9367	0.0000	0.0633	101.2
0.90	0.10	0.00	0.7746	0.2254	0.0000	93.45
1.00	0.00	0.00	1.0000	0.0000	0.0000	100.0

Continuação da Tabela 4.15.

Durante os cálculos do equilíbrio, encontrou-se um azeótropo ternário heterogêneo com fração molar da fase líquida global 0,8; 0,1; 0,1, respectivamente, de água, piridina e ácido acético. Esta característica não é muito comum, uma vez que poucos sistemas ternários possuem azeótropo sem possuir três azeótropos binários, como neste sistema.

Determinou-se, então, no simulador, a composição de cada fase e foram obtidos os valores mostrados na Tabela 4.16.

A Tabela 4.17 ajuda a classificar o tipo de azeótropo quanto a sua temperatura. Observa-se que a temperatura do azeótropo ternário é menor que a temperatura de todos os componentes puros e também é menor que a temperatura do azeótropo binário piridina / ácido acético, mas é maior que a temperatura do azeótropo binário água piridina.

	X _(água)	X(piridina)	X(ácido acético)
Fase Líquida I	0,7384	0,1422	0,1195
Fase Líquida II	0,8451	0,0692	0,0858
Fase Líquida Global	0,8	0,1	0,1

Tabela 4.16: Composições azeotrópicas nas fases líquidas.

Tabela 4.17: Temperaturas dos componentes puros e dos azeótropos do sistema água / piridina / ácido acético

	Temperatura (°C)	
Água	100,0	
Piridina	115,25	
Ácido Acético	117,95	
Água + Piridina	93,40	
Piridina + Ác. Acético	146,0	
Água + Piridina + Ác. Acético	96,67	

Este tipo de azeótropo pode ser classificado como azeótropo ternário de "sela". Outra característica observada é que se trata de um azeótropo ternário heterogêneo.

As superfícies de equilíbrio da Figura 4.32 ajudam a caracterizar este sistema. Elas foram construídas a 1 atm com dados de equilíbrio obtidos no simulador e utilizados no programa "superfície.exe".

Observa-se que se trata de um sistema não ideal, pois y_1 e y_3 cortam o plano da diagonal. Além disso, a linha de inversão apresenta uma descontinuidade, que também está relacionada a sistemas não ideais. Na superfície y_1 , fica um pouco difícil visualizar a região de duas fases, uma vez que ela ocorre para valores de x_1 maiores que 0,8.









4.3 - Amina / Álcool / Ácido Carboxílico

1º Parte: Amina / Ácido

Os sistemas compostos por aminas / ácidos carboxílicos já foram estudados no item 4.3 e serão utilizados novamente .

Foram estudados sete sistemas e as curvas de equilíbrio estão nas Figuras 4.22 a 4.27. As características das substâncias estudadas, como peso molecular, fórmula geral e temperatura estão na Tabela 4.13. As curvas de α versus x estão na Figura 4.30.

Como foi visto anteriormente, os sistemas podem formar ou não azeótropos e nos casos estudados os azeótropos formados eram de máximo ponto de ebulição. Formaram azeótropos de máximo os sistemas: piridina / ácido acético e trietilamina/ ácido acético.

Para os cálculos do equilíbrio, foram utilizados os modelos NRTL ou UNIQUAC para a fase líquida, e ideal ou Virial para a fase vapor. Os resultados obtidos pelo simulador estavam de acordo com os dados experimentais.

Observou-se que, apesar dos sistemas estudados serem compostos por aminas e ácidos, os resultados estavam mais de acordo com os dados experimentais quando se considerou a fase vapor ideal (principalmente quando se utilizou o modelo NRTL e fase vapor ideal), o que mostra a eficiência do simulador e dos modelos para o cálculo do equilíbrio de fases destes sistemas.

2º Parte: Amina / Álcool

Os sistemas binários compostos por aminas e álcoois estudados nesta parte são:

- Metanol / Butilamina
- Metanol / Piridina
- Metanol / Trietilamina
- Metanol / Dietilamina

- Etanol / Dietilamina
- Etanol / Anilina
- Etanol / Trietilamina
- 1-Propanol / Propilamina

A temperatura normal de ebulição, a fórmula geral, o peso molecular das substâncias estudas estão na Tabela 4.18.

Componente	Fórmula	P.M. (g/mol)	Tb (°C)
Metanol	CH4O	32,04	64,65
Etanol	C_2H_6O	46,07	78,25
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	60,10	97,15
Propilamina	C ₃ H ₉ N	59,11	48,55
Dietilamina	$C_4H_{11}N$	73,14	55,45
Butilamina	$C_4H_{11}N$	73,14	76,35
Anilina	C ₆ H ₇ N	93,13	184,45
Piridina	C5H5N	79,10	115,25
Trietilamina	$C_6H_{15}N$	101,19	89,35

Tabela 4.18: Fórmula geral, peso molecular e Tb para: álcoois / aminas.

A Figura 4.33 mostra as curvas de equilíbrio para os sistemas metanol / butilamina, metanol/ piridina e metanol / trietilamina. Os cálculos foram feitos usando-se os modelos NRTL e ideal. Para estes sistemas, os parâmetros termodinâmicos disponíveis no banco de dados do simulador eram os mesmos que os encontrados na literatura correspondente. Os mesmos resultados foram obtidos quando se calculou ϕ com as equações do Virial.

Observa-se que o sistema metanol / butilamina apresenta um azeótropo de máximo ponto de ebulição. No trabalho de Nakanish *et al.* (1967), a fração molar de etanol no azeótropo é de aproximadamente 0,28, enquanto que o simulador encontrou uma fração de metanol de 0,44. Este mesmo resultado foi obtido quando se usou o modelo UNIQUAC para a fase líquida e também quando se utilizou a equação do Virial para fase vapor.

Apesar do desvio observado em relação as composições azeotrópicas, o perfil da curva de equilíbrio está de acordo com os dados experimentais. Além disso, nota-se que a curva de equilíbrio está muito próxima da diagonal antes do ponto de azeótropo.



Figura 4.33: Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por metanol / amina, a 1 atm.

Para o sistema metanol / piridina, observa-se uma ótima concordância entre os valores calculados e os dados experimentais, Nakanishi *et al.* (1976). Este sistema é homogêneo e não apresenta azeótropo à pressão atmosférica.

O sistema metanol / trietilamina também está representado na Figura 4.31, e novamente observa-se que o resultado do simulador está de acordo com os dados experimentais, Nakanishi *et al.* (1976). O sistema é homogêneo e não apresenta azeótropo à pressão atmosférica.

A Figura 4.34 mostra a curva de equilíbrio para o sistema metanol / dietilamina, e novamente para este sistema houve concordância dos valores calculados pelo simulador com os dados experimentais de Nakanishi *et al.* (1976).

Os cálculos do equilíbrio foram feitos com os modelos NRTL e ideal. Os parâmetros disponíveis no banco de dados do simulador eram os mesmos que os da literatura citada.



Figura 4.34: Diagrama de equilíbrio para metanol / dietilamina

O sistema apresenta um azeótropo de máximo ponto de ebulição, sendo que a composição do azeótropo obtida pelo simulador é aproximadamente 24% em amina, e a temperatura é de 69,4° C. Estes valores estão de acordo com a literatura.



Figura 4.35: Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por etanol / amina

Os sistemas apresentados na Figura 4.35 apresentam comportamento no equilíbrio muito diferentes. Nos dois casos, os resultados do simulador foram coerentes com os dados experimentais.

Para o sistema etanol / trietilamina, a curva mostra um azeótropo de mínimo ponto de ebulição com fração molar de etanol próxima de 0,60.

Para o sistema etanol / anilina, observa-se que para toda faixa de composição, α_{ij} é alta e existe a tendência à formação de duas fases líquidas. Este sistema não formou azeótropo à pressão atmosférica.

De acordo com a Figura 4.36 observa-se que os resultados obtidos pelo simulador para os sistemas dietilamina / etanol e propilamina / propanol estão de acordo com os dados experimentais (Nakanishi *et al.*-1969 e Krichevtsov *et al.* -1970). Os sistemas têm tendência a formar azeótropo com fração molar de amina menor que 0,1. Observa-se também que os sistemas são homogêneos.



Figura 4.36: Diagramas de equilíbrio para dois sistemas: metanol / amina.

Pode-se, então, dizer que os sistemas compostos por aminas e álcoois não têm um comportamento específico quanto à existência de azeótropos, ou seja, alguns sistemas estudados formam azeótropos, e outros não. Outro aspecto observado, é que os azeótropos podem ser de máximo ou de mínimo. Não se obteve azeótropos heterogêneos.

Adequação do método UNIFAC para os cálculos do equilíbrio.

A Figura 4.37 mostra os diagramas de equilíbrio para três sistemas contendo metanol e amina. Os cálculos foram feitos utilizando-se o modelo NRTL, com parâmetros preditos pelo método UNIFAC. Observa-se que os resultados são semelhantes aos obtidos com os parâmetros já existentes no banco de dados (Figura 4.33).



Figura 4.37: Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por metanol / amina, a 1 atm.

Para os sistemas etanol – dietilamina e propanol - propilamina, as curvas de equilíbrio com parâmetros obtidos pelo método UNIFAC, a 1 atm, estão na Figura 4.38.



Figura 4.38: Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por álcool / amina, a 1 atm..

Para o sistema propilamina - propanol, a curva de equilíbrio se ajustou bem aos dados experimentais, Nakanishi et al. (1969).

Para o sistema etanol - dietilamina, o desvio da curva obtida com os valores experimentais é maior, mas pode-se dizer que a tendência da curva está de acordo com os valores da literatura, Krichevtsov *et al.*(1970).

De um modo geral, para sistemas álcool – amina, os resultados obtidos com parâmetros preditos pelo método UNIFAC representaram bem os sistemas no equilíbrio.

Cálculo e avaliação do fator de separação α_{ij} .

As curvas de $\alpha_{1,2}$ versus x_1 para os sistemas compostos por álcool / aminas estão na Figura 4.39.
As curvas foram feitas a partir de dados de equilíbrio obtidos através do simulador, com os modelos NRTL e Ideal, a uma temperatura constante de 60°C.



Figura 4.39: Gráficos de α versus x para sistemas álcool / amina, a 100°C.

A Figura 4.39(a) apresenta fortes características de um sistema não ideal, pois há uma faixa de composição onde α é muito próximo de 1, e na outra há uma grande variação de α com a composição. Trata-se do sistema metanol / butilamina.

Para o sistema metanol / piridina, Figura 4.39(b), a curva de α permanece aproximadamente igual a 6,0 para toda composição. Como a variação é pequena, pode-se dizer que este sistema tem comportamento semelhante a um sistema ideal (para T = 60°C), e assim α pode ser considerado praticamente constante, variando somente com a temperatura.

As curvas das Figuras 4.39 (c) e (f) são semelhantes, pois variam com a composição e não atingem o valor 1.

Para o sistema metanol / dietilamina, apesar da variação de α não ser grande ela, é próxima do valor 1 para quase toda faixa de composição, indicando a dificuldade de separar esta mistura.

3º Parte: Ácido Carboxílico / Álcool

Os sistemas binários compostos por ácidos e álcoois estudados nesta parte são:

- Metanol / ácido acético
- Etanol / ácido acético
- 1-Propanol / ácido acético
- 2-Propanol / ácido acético
- 1-Butanol / ácido acético
- 1-Octanol / ácido acético

- 1-Propanol / ácido propiônico
- 1-Propanol / ácido metacrílico
- 1-Butanol / ácido fórmico
- 1-Hexanol / ácido fórmico
- 1-Octanol / ácido fórmico

A Tabela 4.19 mostra algumas características das substâncias estudadas.

Componente	Fórmula	P.M. (g/mol)	Tb (°C)
Metanol	CH ₄ O	32,04	64,65
Etanol	C_2H_6O	46,07	78,25
1-Propanol	C_3H_8O	60,10	97,15
2-Propanol	C_3H_8O	60,10	82,25
1-Butanol	$C_4H_{10}O$	74,12	117,75
1-Hexanol	$C_6H_{14}O$	102,18	157,05
1-Octanol	$C_8H_{18}O$	130,23	195,15
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	60,05	117,95
Ácido fórmico	CH_2O_2	46,03	100,65
Ácido propiônico	$C_3H_6O_2$	74,08	141,35
Ácido metacrílico	$C_4H_6O_2$	86,09	161,00

Tabela 4.19: Fórmula geral, peso molecular, Tb das substâncias estudadas.

As Figuras 4.40 a 4.42 mostram os diagramas obtidos no simulador para alguns sistemas com álcool e ácido acético. Os sistemas foram feitos com os modelos NRTL e Virial (ou Ideal).



Figura 4.40: Diagramas de equilíbrio dos sistemas: metanol / ácido acético e 1propanol / ácido acético, a 1 atm.



Figura 4.41: Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por etanol / ácido acético, a 1 atm.



Figura 4.42: Diagrama de equilíbrio para 2-propanol / ácido acético, a 1 atm.

Pode-se observar que todos os sistemas são homogêneos e não apresentam azeótropo. Em todos os diagramas, observa-se que o modelo Virial representou melhor a fase vapor, isso porque este modelo considera os efeitos de dimerização que ocorre principalmente em sistemas contendo ácidos carboxílicos e álcoois.

Os resultados obtidos com o modelo UNIQUAC são semelhantes e por isto não estão representados nos diagramas.

A Figura 4.43 mostra a curva de equilíbrio e os dados experimentais para o sistema 1--octanol / ácido acético. Observa-se que existe a tendência à formação de duas fases, mas segundo as composições experimentais de Wagner (1979), este sistema também é homogêneo. Porém os dados experimentais não são totalmente confiáveis, uma vez que não possuem teste de consistência positivos.



Figura 4.43: Diagrama de equilíbrio para 1-octanol / ácido acético, a 45°C.

A Figura 4.44 mostra o diagrama de equilíbrio para o sistema 1-butanol / ácido acético.



Figura 4.44: Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por 1-butanol / ácido acético, a 1 atm.

O sistema é homogêneo e α_{ij} é próxima de um para toda composição (a Tb dos componentes é muito próxima - Tabela 4.19). O sistema apresentou azeótropo de máximo ponto de ebulição, sendo que a composição experimental é aproximadamente 55% em mol de álcool. O valor obtido pelo simulador foi de x _{álcool} = 0,5. Este desvio se deve principalmente à proximidade da curva de equilíbrio com a diagonal.

Para os sistemas, mostrados na Figura 4.45, as curvas calculadas pelo simulador com os modelos NRTL e ideal, ou Virial, foram praticamente coincidentes. Observa-se que as curvas estão de acordo com os dados experimentais, sendo que o desvio foi menor para o sistema 1-propanol/ácido metacrílico.

Os cálculos do equilíbrio também foram feitos com o modelo UNIQUAC e os resultados foram muito semelhantes. Isto indica que, para estes sistemas, os dois modelos escolhidos para a fase líquida, e os dois para a fase vapor, conseguiram representar adequadamente o equilíbrio termodinâmico.



Figura 4.45: Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por 1-propanol / ácido carboxílico, a 1 atm.

As Figuras 4.46 e 4.47 mostram os diagramas para os sistemas com ácido fórmico e 1-butanol, e 1-hexanol. Os diagramas foram construídos com os modelo NRTL e UNIQUAC para a fase líquida e Virial, ou ideal, para a fase vapor.

Para o sistema ácido fórmico / 1-butanol, observa-se (Figura 4.46) que os resultados obtidos com o modelo NRTL se ajustaram melhor aos dados experimentais (Wagner – 1979), quando se utilizou as equações do Virial para o cálculo do coeficiente de fugacidade.

Para o sistema ácido fórmico/ 1-hexanol, não houve convergência do simulador quando se utilizou Virial para a fase vapor. Os resultados obtidos com NRTL + Ideal apresentam um grande desvio em relação aos dados experimentais.

Como os parâmetros do banco de dados do simulador são os mesmos da literatura citada, era esperado que o desvio fosse menor, uma vez que, até aqui, o simulador se mostrou eficiente no cálculo do ELV.



Figura 4.46: Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por 1-butanol / ácido fórmico e 1-hexanol/ ácido fórmico, com NRTL.

Quando se utilizou o modelo UNQUAC para a fase líquida, observa-se que os resultados (Figura 4.47) apresentaram um desvio ainda maior em relação aos dados experimentais, principalmente para as pressões mais baixas (0, 0 < x < 0, 4).



Figura 4.47: Curvas de equilíbrio para os sistemas: 1-butanol / ácido fórmico e 1hexanol/ ácido fórmico, com UNIQUAC.

A curva de equilíbrio, para o sistema 1-hexanol / ácido fórmico, foi feita à temperatura constante (35°C) e se verificou que a pressão variou entre 2,40 mmHg e 42,10 mmHg. Como os resultados obtidos apresentaram um grande desvio em relação aos dados experimentais, foi feito novo cálculo do equilíbrio a 45 °C, para se verificar se o desvio obtido está relacionado às baixas pressões. O diagrama ELV está representado na Figura 4.48.



Figura 4.48: Diagramas ELV para 1-hexanol/ácido fórmico, com NRTL, a 45°C.

Observa-se que para pressões menores que 18,0 mmHg, o simulador não consegue calcular adequadamente o equilíbrio destes sistemas.

A Figura 4.49 mostra a curva de equilíbrio e os dados experimentais para o sistema 1-octanol / ácido fórmico, a 45°C.

Observa-se que o sistema apresenta uma grande região de duas fases líquidas, à temperatura constante e igual a 45°C, mas para a pressão atmosférica constante essa região diminui. Os resultados obtidos no simulador estão de acordo com os dados experimentais, principalmente quando se usou os modelos NRTL e Virial, com parâmetros da literatura.



Figura 4.49: Diagrama de equilíbrio para 1-octanol / ácido fórmico.

De um modo geral, os sistemas compostos por álcoois e ácidos carboxílicos não formam azeótropos e são homogêneos, sendo que o único sistema estudado que apresentou ponto de azeotropia foi o sistema 1-butanol / ácido acético (Figura 4.44).

Adequação do método UNIFAC para os cálculos do equilíbrio.

A Figura 4.50 mostra as curvas de equilíbrio para os sistemas: etanol / ácido acético e metanol / ácido acético, calculadas com o modelo NRTL, com parâmetros estimados pelo método UNIFAC. Para estes sistemas, ϕ foi calculado com a equação do Virial, pois esta equação representou melhor o equilíbrio dos sistemas (Figuras 4.40 e 4.41).

As curvas ELV obtidas são semelhantes às das Figuras 4.40 e 4.41, obtidas com parâmetros do simulador, e estão de acordo com os dados experimentais. Então, pode-se dizer que o método UNIFAC é eficiente para estimar os parâmetros do modelo NRTL.

Os resultados para o equilíbrio do sistema 1-butano1/ácido acético também estão de acordo com os dados experimentais e com a Figura 4.44, como pode ser visto na Figura 4.51.



Figura 4.50: Diagramas de equilíbrio para os sistemas: etanol / ác. acético e metanol/ ác. acético, com UNIFAC.



Figura 4.51: Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por 1-butanol / ácido fórmico e 1-butanol / ácido acético, com UNIFAC.

Nesta mesma figura, está traçada a curva ELV para o sistema ácido fórmico / 1butanol. Observa-se que os resultados não estão de acordo com os dados experimentais, e também discordam dos resultados representados na Figura 4.46.

Para este sistema os parâmetros do modelo NRTL, estimados pelo método UNIFAC não foram eficientes para calcular o equilíbrio.

Na Figura 4.52 estão traçadas as curvas de equilíbrio de três sistemas binários contendo 1-propanol. Observa-se que as curvas seguem a mesma tendência que os dados experimentais, e que existe um desvio entre os valores calculados e os experimentais. Os três sistemas são homogêneos e não apresentam azeótropos.



Figura 4.52: Diagramas de equilíbrio para sistemas compostos por 1-propanol // I ácido carboxílico, com UNIFAC.

De um modo geral, para sistemas contendo álcool e ácido carboxílicos o método UNIFAC se mostrou eficiente no cálculo dos parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL.

<u>Cálculo e avaliação do fator de separação α_{ij} .</u>

A Figura 4.53 mostra as curvas de α versus composição para os sistemas compostos por álcool e ácido carboxílico.

Utilizou-se o simulador para obter os dados de equilíbrio, usando os modelos NRTL e Virial, à temperatura constante de 100°C.

Na Figura 4.53 (a), observa-se três curvas de α para sistemas com ácido acético e álcool. As curvas têm formato semelhante, sendo que para o sistema 1-propanol / ácido acético a variação de α em relação a x₁ é menor. Os três sistemas não apresentaram pontos de azeótropo.

O sistema 1-butanol / ácido fórmico, Figura 4.53 (b), apresenta uma curva de α com pouca variação em relação a x, e com valor aproximado de 20 (T= 100°C). De acordo com este resultado, pode-se dizer que este sistema (a T = 100°C) tem um comportamento semelhante a um sistema ideal (T = 100°C).

Também na Figura 4.53 (b) está traçada a curva para o sistema 1-butanol / ácido acético, apresentando um ponto de azeótropo ($\alpha = 1$) para x₁ aproximadamente igual a 0,55 e variação ao longo de x₁. Os dois sistemas apresentam características termodinâmicas muito diferentes.

Observa-se na Figura 4.53 (c) que o sistema 1-hexanol / ácido fórmico apresenta características semelhantes a de um sistema ideal, em relação a curva de α versus x, uma vez que α permanece praticamente constante (aproximadamente 8) para toda composição.

Todas as curvas calculadas apresentam características que estão de acordo com os diagramas binários de equilíbrio já obtidos.







Figura 4.53: Gráficos de α versus x para sistemas álcool / ácido, a 100°C.

Sistemas Ternários.

A Tabela 4.20 mostra esquematicamente os resultados referentes ao cálculo do ELV para os pares binários dos sistemas formados por amina / álcool / ácido carboxílico.

Sistemas		Características	Exemplos
	Formam	de máximo	Metanol / Butilamina
Amina	ou não	-de mínimo	Etanol / Trietilamina
Álcool	azeótropos	-homogêneos	Metanol / Dietilamina
		-heterogêneos	
	Formam	-de máximo	Trietilamina/Ác. Acético
Amina	ou não	-de mínimo	
Ácido Carboxílico	azeótropos	-homogêneos	Piridina/Ác. Acético
		-heterogêneos	
	A maioria não	,	- ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ، ،
	forma	-de máximo	1-Butanol / Ác. Acético
Acido Cardoxinco	azeótropo.		

Tabela 4.20: Características dos sistemas binários: amina / álcool / ácido carboxílico.

O sistema ternário proposto para a caracterização é:

• Metanol / Piridina / Ácido Acético

A caracterização do sistema ternário foi feita utilizando-se o simulador comercial HYSYS e o programa "superfície.exe".

Não se obteve diagramas ternários experimentais, para os sistemas escolhidos e, os resultados serão analisados de acordo com os diagramas binários obtidos.

A Tabela 4.21 mostra as temperaturas de ebulição das substâncias puras e dos azeótropos binários para o sistema ternário proposto.

	(1)	(2)	(3)	(2)/(3)*
Tb (°C)	64,65	115,25	117,95	146,02

Tabela 4.21: Tb para o sistema metanol(1) / piridina(2)/ ácido acético(3).

* Calculado no HYSYS, com os modelos NRTL e Ideal.

Observa-se que este sistema apresenta apenas um azeótropo binário, à pressão atmosférica, formado por piridina e ácido acético. Outra característica encontrada com o auxílio do simulador, é que na pressão atmosférica, o sistema ternário é homogêneo.

As superfícies de equilíbrio para este sistema estão representadas na Figura 4.54. Observa-se que a superfície y_1 não corta o plano da diagonal, e está totalmente acima deste plano. Quanto mais afastada da diagonal principal, maior será a volatilidade relativa do sistema, indicando uma maior facilidade para separação da mistura. Uma característica da não idealidade desta superfície é a grande variação na curvatura.

A superfície y_3 corta o plano da diagonal, e apresenta um patamar, indicando a presença de duas fases líquidas para $0 < x_3 < 0.2$.

Os cálculos dos dados de ELLV foram feitos no simulador HYSYS, usando os modelo NRTL para o cálculo de γ e Virial para o cálculo de ϕ .

Para o par piridina / ácido acético considerou-se a fase vapor ideal, uma vez que este modelo representou melhor o ELV. Durante os cálculos não se encontrou nenhum azeótropo ternário, e pode-se dizer que este resultado está de acordo com as superfícies obtidas.







Figura 4.54: Superficies de equilíbrio para : metanol(1) / piridina(2) / ác. acético(3).

4.4 – <u>Amina / Água / Éster</u>

1º Parte: Água / Amina

Como já foi visto anteriormente (item 4.3), as aminas podem ou não formar azeótropos com a água. Os azeótropos podem ser homogêneos ou heterogêneos, de máximo ou de mínimo ponto de ebulição.

Os modelos NRTL e UNIQUAC foram capazes de representar adequadamente a fase vapor. Para os cálculos de ϕ , os resultados foram mais coerentes com os dados experimentais quando se utilizou a equação do Virial. O método UNIFAC se mostrou adequado para o cálculo dos parâmetros do modelo NRTL.

Os diagramas de equilíbrio estão mostrados nas Figuras 4.2 a 4.8.

A Tabela 4.7 apresenta as características das substâncias.

As curvas de $\alpha_{1,2}$ vesrus x₁ estão na Figura 4.12.

2º Parte: Éster / Amina

Somente dois sistemas formados por ésteres e aminas foram encontrados no DECHEMA, o que dificulta um pouco a caracterização, já que não será possível observar as tendências quanto ao tamanho das moléculas, ou mesmo se existe a tendências de formar duas fases líquidas ou azeótropos.

Os sistemas binários estudados foram:

- Acetato de Etila / Dietilamina
- Formiato de Butila/ Piridina

A Tabela 4.22 mostra a temperatura normal de ebulição, a fórmula geral, e o peso molecular para dois ésteres e duas aminas.

Substâncias	Fórmula	P.M (g /mol)	Tb (°C)
Acetato de Etila	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	77,15
Formiato de Butila	$C_{5}H_{10}O_{2}$	102,13	106,10
Dietilamina	$C_4H_{11}N$	73,14	55,45
Piridina	C5H5N	79,10	115,25

Tabela 4.22: Tb, fórmula geral e peso molecular para ésteres e aminas.

A Figura 4.55 mostra os diagramas de equilíbrio, comparando os valores calculados pelo simulador com dados experimentais, para dois sistemas compostos por aminas e ésteres.



² Engelmann e Bittrich (1966), P = 550 mmHg

³ Korovina et al. (1973)

Figura 4.55: Diagramas de equilíbrio dos sistemas dietilamina / acetato de etila e formiato de butila / piridina, a 1 atm.

Observa-se que o sistema dietilamina / acetato de etila não forma azeótropo na pressão atmosférica. Os cálculos no simulador foram feitos usando-se o modelo NRTL e, ideal ou Virial. Os valores calculados estão de acordo com os dados experimentais, mostrando que o simulador consegue representar bem este sistema, nesta condição.

Os cálculos do equilíbrio feitos com os parâmetros da literatura, apresentaram um ajuste melhor, o que era esperado.

Para o sistema formiato de butila / piridina também não se observou a presença de azeótropo. Os cálculos no simulador apresentaram a mesma tendência que os dados experimentais. Este sistema é homogêneo e apresenta α próxima de 1, para toda faixa de composição, indicando que a separação por destilação convencional é praticamente impossível. Todos os modelos testados (UNIQUAC, NRTL, ideal, Virial)representaram bem o equilíbrio.

Os resultados obtidos com o modelo UNIQUAC não estão apresentados na Figura 4.55 e foram semelhantes para os dois sistemas.

Apenas com estes resultados não se pode concluir sobre a existência de azeótropos para outros sistemas compostos por aminas e ésteres.

Adequação do método UNIFAC para os cálculos do equilíbrio.

A Figura 4.56 mostra as curvas de equilíbrio obtidas com parâmetros do modelo NRTL preditos pelo método UNIFAC.

Observa-se que para o sistema dietilamina / acetato de etila, os resultados obtidos estão de acordo com os dados experimentais.

Para o sistema formiato de butila / piridina, o desvio dos valores calculados em relação aos dados experimentais é muito grande, e o formato da curva não segue a mesma tendência.



Figura 4.56: Diagrama de equilíbrio do sistema formiato de butila / piridina.

Cálculo e avaliação do fator de separação α_{ii} .

A Figura 4.57 mostra as curvas de $\alpha_{1,2}$ versus x_1 para os sistemas contendo aminas e ésteres. As curvas foram feitas a partir de dados de equilíbrio obtidos através do simulador com os modelos NRTL e Virial, a temperatura constante de 100°C.

Observa-se que os dois sistemas possuem características muito diferentes. Para a mistura dietilamina / acetato de etila, há uma variação de α em função da composição. Este comportamento não é observado para o sistema formiato de butila / piridina, pois este apresenta α praticamente constante (aproximadamente 1,5). As duas curvas não apresentam pontos de azeótropos.



Figura 4.57: Gráficos de α versus x para sistemas éster / amina, a 100°C.

3° Parte: Éster / Água

Os sistemas, compostos por ésteres e água, estudados nesta parte são:

- Água / Acetato de Etila
- Água / Acetato de Isopentila
- Água / Acetato de Butila

Os três sistemas encontrados na literatura não apresentaram os testes de consistência positivos, o que indica que os dados experimentais não são totalmente corretos.

A Tabela 4.23 mostra a temperatura normal de ebulição, a fórmulas geral, e o peso molecular de cada componente das misturas.

Substâncias	Fórmula	P.M (g /mol)	Tb (°C)
Acetato de Etila	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	77,15
Acetato de Butila	$C_6H_{12}O_2$	116,16	126,15
Acetato de Isopentila	$C_7H_{14}O_2$	130,19	142,55
Água	H_2O	18,00	100,00

Tabela 4.23: Tb, fórmula geral e peso molecular para ésteres e água.

As Figuras 4.58, a 4.60 mostram os diagramas para os sistemas estudados.



Figura 4.58: Curva de equilíbrio para o sistema água – acetato de etila, a 1 atm.

Observa-se para o sistema água- acetato de etila, representado na Figura 4.58, que a curva obtida com o modelos UNIQUAC e ideal ajustou de forma razoável os dados experimentais (Kato *et al.* – 1971), sendo que o desvio foi maior para frações molares de éster menores que 0,1.

O simulador não foi capaz de calcular o ELV com o modelo NRTL para a fase líquida, e também não foi capaz de fazer os cálculos quando se utilizou a equação do Virial para o cálculo de ϕ .

Outra observação importante é que quando se utilizou os parâmetros reportados na literatura, a curva de equilíbrio obtida pelo simulador não convergiu na faixa onde apresenta duas fases líquidas. Este comportamento é interessante, uma vez que até aqui, o simulador havia calculado com eficiência o equilíbrio quando se utilizou parâmetros da literatura.



Figura 4.59: Curva de equilíbrio para o sistema água – acetato de butila, a 1 atm.

A Figura 4.59 mostra curvas de equilíbrio e dados experimentais (Beregovykh *et al.* -1971) para o sistema água – acetato de butila.

Observa-se que as curvas calculadas com os modelos NRTL e UNIQUAC são muito semelhantes, e observa-se que a concordância entre os valores calculados e experimental é maior para a região de duas fases.

Para este sistema não foi possível fazer os cálculos com o modelo NRTL. Também não houve convergência quando se utilizou os parâmetros da literatura (Beregovykh *et al.* – 1971).

A Figura 4.60 mostra as curvas de equilíbrio e dados experimentais para o sistema água – acetato de isopentila.



Figura 4.60: Curva de equilíbrio para o sistema água – acetato de isopentila, a 1 atm.

Observa-se que as curvas obtidas com os modelo NRTL e UNIQUAC, considerando a fase vapor ideal são semelhantes e estão de acordo com os dados experimentais (Andreeva *et al.*-1978).

Não foi possível fazer os cálculos do equilíbrio usando-se a equação do Virial para o cálculo de ϕ . Para este sistema os parâmetros termodinâmicos dos modelos utilizados eram os mesmos dos encontrados no banco de dados do simulador.

De um modo geral, pode-se dizer que a fase vapor ideal representa melhor os sistemas formados por água e éster, enquanto que para a fase líquida, as curvas de equilíbrio foram melhores para o modelo UNIQUAC.

Adequação do método UNIFAC para os cálculos do equilíbrio.

A Figura 4.61 mostra três curvas de ELV para sistemas contendo água e ésteres. Utilizou-se o modelo NRTL com parâmetros preditos pelo método UNIFAC. Os cálculos foram feitos a 1 atm.



Figura 4.61: Curva de equilíbrio para o sistema água – acetato de isopentila, a 1 atm.

Para os sistemas acetato de etila / água e acetato de isopentila / água, os resultados estão semelhantes aos das Figura 4.58 e 4.59, e também estão de acordo com os dados experimentais.

A curva ELV do sistema água / acetato de butila é semelhante aos resultados obtidos com os parâmetros originais do banco de dados do simulador. Observa-se que os resultados seguem a mesma tendência dos dados experimentais, apresar do desvio observado.

Para os três sistemas estudados, observou-se que os resultados obtidos com parâmetros preditos pelo método UNIFAC são satisfatórios e representam adequadamente os sistemas. A Figura 4.62 mostra as curvas de $\alpha_{1,2}$ versus x_1 para os sistemas contendo água e ésteres. As curvas foram feitas a partir de dados de equilíbrio obtidos através do simulador com os modelos UNIQUAC e Ideal, à temperatura constante de 100°C.

Observa-se que os três sistemas apresentam características de não idealidades, como variação de α com a composição e α igual a 1. O sistema água / acetato de isopentila foi o sistema que apresentou a menor variação.



Figura 4.62: Gráficos de α versus x para sistemas éster / água, a 100°C.

Sistemas Ternários

Os sistemas ternários estudados nesta etapa foram escolhidos aleatoriamente, buscando sempre que possível comparar os resultados com dados experimentais e com os diagramas binários.

A Tabela 4.24 mostra genericamente os resultados obtidos para os sistemas binários relacionados a este sistema.

Sistemas		Características	Exemplos
	Formam	-de máximo	Água / Etilenediamina
Amina	ou não	-de mínimo	Água / Piridina
Água	azeótropos	-homogêneos	
		-heterogêneos	
Amina	Não formaram		Acetato de etila / Dietilamina
Éster	azeótropos		Formiato de Butila / Piridina
Água	Formaram	-de mínimo e	Água / Acetato de Etila
Éster	azeótropos	heterogêneos	Água / Acetato de Butila
			Água / Acetato de Isopentila

Tabela 4.24 : Características referentes ao cálculo do ELV para os pares binários.

O sistema ternário proposto foi:

• Acetato de etila / Água / Piridina

A caracterização do sistema ternário foi feita utilizando-se o simulador comercial HYSYS e o programa "superfície.exe".

Este sistema apresenta algumas restrições quanto aos modelos utilizados para os cálculos de γ e de ϕ . Para o sistema acetato de etila / água, o modelos que melhor representaram o equilíbrio foram UNIQUAC e ideal. Os modelos NRTL e Virial não se mostraram adequados.

Para o par água / piridina, os modelos NRTL e Virial forneceram o melhor ajuste dos valores calculados com os dados experimentais. No entanto, observou-se que os modelos UNIQUAC e ideal também foram capazes de representar o equilíbrio, apresentando um desvio maior.

Para o par acetato de etila / piridina foi necessário usar parâmetros preditos pelo método UNIFAC, uma vez que estes valores não estavam disponíveis no banco de dados do simulador.

Assim, para o cálculo dos dados de ELLV utilizou-se os seguintes modelos: UNIQUAC e Virial, sendo que para o par água / acetato de etila, considerou-se fase vapor ideal, e para o par acetato de etila / piridina, parâmetros do UNIQUAC foram estimados pelo método UNIFAC.

A Tabela 4.25 mostra as temperaturas de ebuliçãodas substâncias puras e dos azeótropos binários para o sistema ternário proposto. Observa-se que este sistema apresenta dois azeótropos binários de mínimo ponto de ebulição.

Durante os cálculos determinou-se um azeótropo ternário homogêneo de mínimo ponto de ebulição.

Tabela 4.25: Temperaturas de ebulição para: acetato de etila(1) / água(2)/ piridina(3).

	(1)	(2)	(3)	(1)/(2)	$(2)/(3)^{*}$	$(1)/(2)/(3)^*$
Tb (°C)	77,15	100,0	115,25	71,01	92,64	80,20

* Calculado no HYSYS, com os modelos NRTL e Ideal.

As superfícies de equilíbrio para este sistema estão na Figura 4.63. Pelas características das três curvas, pode-se dizer que este sistema é não ideal.

A superfície y_1 corta o plano da diagonal e apresenta uma grande variação em sua curvatura. Outra característica relacionada à volatilidade relativa é que a curva está próxima do plano da diagonal, indicando que α é pequeno nesta região.

A superfície y_2 mostra os pontos da linha da diagonal, apresentando um formato de curva e continuidade.

A superficie y₃ também corta o plano da diagonal, sendo que a maior parte está abaixo deste plano. A curvatura da superficie também varia muito, o que representa outra característica de não idealidade.

Nas superfícies também é possível verificar a existência dos azeótropos binários que já foram determinados.



Ý







Figura 4.63: Superficies de equilíbrio para: acetato de etila (1) / água (2) / piridina (3).

4.5 - Amina / Éster / Alcano

1º Parte: Éster / Amina

Os sistemas formados por ésteres e aminas já foram estudados no item 4.4. As temperaturas de ebulição dos componentes estudados estão na Tabela 4.22.

Os diagramas binários estão mostrados na Figura 4.55. Os dois sistemas são homogêneos e não apresentaram azeótropos.

As curvas de $\alpha_{1,2}$ versus x_1 estão na Figura 4.57, e nelas é possível observar características de sistemas não ideais.

Para o sistema formiato de butila / piridina, o método UNIFAC não se mostrou adequado para o cálculo dos parâmetros do modelo NRTL (Figura 4.56).

2º Parte: Alcano / Amina

Os sistemas binários estudados foram:

- Heptano / Piridina
- Heptano / Anilina
- Heptano / Butilamina
- Heptano / Trietilamina

- Heptano / Dietilamina
- Octano / Piridina
- Nonano / Piridina
- Decano / Piridina

A Tabela 4.26 mostra a temperatura de ebulição, a fórmulas geral, e o peso molecular de cada componente dos sistemas.

As Figuras 4.64 mostram os diagramas de equilíbrio para os sistemas heptano / piridina e heptano / anilina, comparando os valores calculados com os experimentais. Os cálculos foram feitos com os modelos NRTL e UNIQUAC para cálculo de γ e ideal para a fase vapor. Os parâmetros do banco de dados do simulador são os mesmos da literatura. Os resultados estão de acordo com os dados experimentais para os dois sistemas.

Substâncias	Fórmula	P.M (g /mol)	Tb (°C)
Heptano	C ₇ H ₁₆	100,21	98,43
Octano	C8H18	114,23	125,67
Nonano	$C_{9}H_{20}$	128,26	150,82
Decano	$C_{10}H_{22}$	142,29	174,15
Butilamina	$C_4H_{11}N$	73,14	76,35
Dietilamina	$C_4H_{11}N$	73,14	55,45
Piridina	C5H5N	79,10	115,25
Anilina	C_6H_7N	93,13	184,45
Trietilamina	$C_5H_{15}N$	101,19	89,35

Tabela 4.26: Tb, fórmula geral e peso molecular para alcanos e aminas.

De acordo com a curva de equilíbrio, o sistema heptano / anilina é homogêneo e não apresenta azeótropo.



Figura 4.64: Curva de equilíbrio dos sistemas heptano / aminas.

O sistema heptano / piridina apresentou um azeótropo homogêneo de mínimo ponto de ebulição, com fração molar de hexano aproximadamente 0,68.

Para o sistema heptano / trietilamina, as curvas de equilíbrio calculadas com os modelos NRTL e UNIQUAC (com $\phi = 1$), estão de acordo com os dados experimentais, Figura 4.65.

Observa-se que o sistema é homogêneo e apresenta α próximo de 1 para qualquer fração molar de hexano, o que indica que a destilação convencional não seria o processo de separação mais adequado.



Figura 4.65: Curva de equilíbrio do sistema heptano / trietilamina.

Outras curvas de equilíbrio para os sistemas compostos por heptano e aminas estão mostradas na Figura 4.66. Os sistemas são homogêneos e não apresentam azeótropo. As curvas obtidas estão de acordo com os dados experimentais.



Figura 4.66: Curvas de equilíbrio dos sistemas heptano / aminas.

A Figura 4.67 mostra as curvas de equilíbrio e os dados experimentais para três sistemas. Os cálculos foram feitos com os modelos NRTL e UNIQUAC ($com \phi = 1$), e os parâmetros do simulador eram os mesmos da literatura citada. Para os três sistemas as curvas ELV calculadas estão de acordo com os dados experimentais.

Observa-se que o sistema piridina / octano forma azeótropo homogêneo de mínimo ponto de ebulição, com fração molar de piridina aproximadamente 0,65.

Os sistemas piridina / nonano e piridina / decano são homogêneos e não apresentam azeótropo para a pressão de 720 mmHg.



¹ Maczynska e Zieborak (1963); P = 720 mmHg

Figura 4.67: Curvas de equilíbrio dos sistemas piridina / alcanos.

Os modelo NRTL e UNIQUAC representaram adequadamente todos os sistemas estudados. A fase vapor pode ser aproximada para ideal, uma vez que os resultados se mostraram de acordo com os dados experimentais, para $\phi = 1$.

Adequação do método UNIFAC para os cálculos do equilíbrio.

Para verificar se o método UNIFAC é eficiente para predizer os parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL, para os sistemas compostos por aminas e alcanos, foram feitos os diagramas de equilíbrio para os sistema já estudados.

A Figura 4.68 mostra quatro curvas de equilíbrio para os sistemas contendo heptano e aminas. Não foi possível calcular as curvas de equilíbrio com parâmetros preditos pelo método UNIFAC para os sistemas contendo piridina.



Figura 4.68: Curva de equilíbrio do sistema heptano / amina, usando o modelo UNIFAC.

O método UNIFAC não foi capaz de predizer adequadamente todos os parâmetros desejados. Para os sistemas contendo heptano, os resultados foram satisfatórios, mas para os sistemas contendo piridina, não foi possível calcular o ELV.

Cálculo e avaliação do fator de separação a ij.

A Figura 4.69 mostra as curvas de $\alpha_{1,2}$ versus x_1 para os sistemas contendo aminas e alcanos. As curvas foram feitas a partir de dados de equilíbrio obtidos através do simulador com os modelos NRTL e Ideal, à temperatura constante.

O sistema heptano / piridina (Figura 4.69-a) apresenta um ponto de azeótropo e variação de α com a composição. A curva foi feita à temperatura constante de 100°C.


Figura 4.69: Gráficos de α versus x para sistemas alcano / amina, a T constante.

Apesar de não apresentar azeótropo o sistema água / anilina foi o que apresentou maior variação de α com x, caracterizando a não idealidade deste sistema.

A Figura 4.69 (c) apresenta três curvas com características diferentes, traçadas a temperatura constante de 90°C. Para o sistema trietilamina / heptano, a variação de α foi muito pequena, mas o valor é próximo de 1. Para os sistemas butilamina / heptano e dietilamina / heptano, há uma variação de α com x.

As curvas para os sistemas contendo piridina / alcano estão traçadas na Figura 4.69 (d) para uma temperatura constante igual a 120°C.

3º Parte: Alcano / Éster

Os sistemas compostos por água e alcanos são:

3	Hexano / Formiato de Metila	• Heptano / Acetato de Butila
9	Hexano / Acetato de Vinila	• Heptano / Butirato de Etila
9	Hexano / Acetato de Etila	• Octano / Dietil Oxalato

A Tabela 4.27 mostra a temperatura de ebulição, a fórmula geral e o peso molecular de cada substância dos sistemas estudados.

A Figura 4.70 mostra as curvas ELV para os três sistemas com hexano.

Os modelos termodinâmicos usados para o cálculo de γ foram: NRTL e UNIQUAC. A fase vapor foi considerada ideal ($\phi = 1$). Os parâmetros do simulador eram os mesmos da literatura citada.

Substâncias	Fórmula	P.M (g /mol)	Tb (°C)
Hexano	C ₆ H ₁₄	86,18	68,73
Heptano	$C_{7}H_{16}$	100,21	98,43
Octano	C_8H_{18}	114,23	125,67
Formiato de Metila	$C_2H_4O_2$	60,05	31,75
Acetato de Vinila	$C_4H_6O_2$	86,09	72,85
Acetato de Etila	$C_4H_8O_2$	88,11	77,15
Acetato de Butila	$C_6H_{12}O_2$	116,16	126,15
Butirato de Etila	$C_6H_{12}O_2$	116,16	121,55
Dietil Oxalato	$C_{6}H_{10}O_{4}$	146,14	185,70

Tabela 4.27: Temperaturas de ebulição, fórmula e peso molecular das substâncias.



Figura 4.70: Curva de equilibrio do sistema hexano / éster, a 1 atm.

Os três sistemas são homogêneos e apresentam azeótropo de mínimo ponto de ebulição.

Para o sistema formiato de metila / hexano, a composição azeotrópica calculada é semelhante à experimental ($x_{éster}=0,849$). Neste caso, os dados experimentais apresentavam teste de consistência positivos.

Para o sistema hexano / acetato de vinila, a fração molar de hexano no azeótropo calculada pelo simulador é de 0,5, enquanto que o valor experimental é de 0,445. Para este sistema os dados experimentais apresentavam teste de consistência negativos, o que justifica o desvio observado.

Não se obteve dados experimentais para o sistema hexano / acetato de etila, mas a curva ELV está de acordo com o trabalho de Gorbunova *et al.* (1965).

A Figura 4.71 mostra as curvas ELV para os sistemas contendo heptano e ésteres. Os dois sistemas estudados são homogêneos e não apresentam azeótropo. Os resultados estão coerentes com os dados experimentais, tanto para o modelo NRTL, como para UNIQUAC (com $\phi = 1$). Os parâmetros do banco de dados do simulador são os mesmos da literatura.



Figura 4.71: Curva de equilíbrio do sistema heptano / éster, a 74,7 °C.

Para o sistema heptano / acetato de butila os dados experimentais tinham teste de consistência negativos, o que justifica o pequeno desvio observado.

A Figura 4.72 mostra a curva de equilíbrio para o sistema octano / dietiloxalato, a 90°C. O sistema é homogêneo e não apresenta azeótropo.



Figura 4.72: Curva de equilíbrio do sistema octano / dietiloxalato, a 90 °C.

Adequação do método UNIFAC para os cálculos do equilíbrio.

As curvas de equilíbrio para os sistemas contendo alcanos e ésteres, obtidas com parâmetros (NRTL) preditos pelo método UNIFAC estão nas Figuras 4.73 e 4.74.

Para o sistema formiato de metila / hexano, a curva de equilíbrio está de acordo com os dados experimentais, então para este sistema pode-se dizer que o método UNIFAC foi eficiente para predizer os parâmetros NRTL deste sistema.

O desvio entre os valores calculados e os dados experimentais é maior para o sistema hexano / acetato de vinila.

Para o sistema hexano / acetato de etila, a curva ELV está semelhante à Figura 4.70.



Figura 4.73: Curvas de equilíbrio para hexano / éster, a 1 atm, com método UNIFAC.



Figura 4.74: Curvas de equilíbrio para heptano / éster e octano / éster, com método

UNIFAC.

De um modo geral, o método UNIFAC se mostrou adequado para predição de parâmetros termodinâmicos do modelo UNIFAC, para sistemas compostos por alcanos e ésteres. Foi possível obter as curvas ELV para todos os sistemas, sendo que os desvios em relação aos dados experimentais são aceitáveis.

Cálculo e avaliação do fator de separação α_{ij}.

A Figura 4.75 mostra as curvas de $\alpha_{1,2}$ versus x_1 para os sistemas contendo ésteres e alcanos. As curvas foram feitas a partir de dados de equilíbrio obtidos através do simulador com os modelos NRTL e Ideal, a temperatura constante.

Os três sistemas representados na Figura 4.75 (a) apresentam características de sistemas não ideais, sendo que a mistura formiato de metila / hexano apresentou menor variação de α (para T = 60°C). Os sistemas hexano / acetato de vinila e hexano / acetato de etila apresentam ponto de azeotropia e suas curvas foram traçadas a T = 70°C.

A maior variação de α com a composição, observada na Figura 4.75 (b), corresponde ao sistema octanol / dietil oxalato, a temperatura de 150°C. Os outros dois sistemas apresentam pequena variação de α para uma temperatura constante igual a 100°C.





Figura 4.75: Gráficos de α versus x para sistemas éster / alcano.

Sistemas Ternários.

Os sistemas propostos por amina / éster / alcano apresentam as seguintes características:

- Amina / Éster : os sistemas estudados são homogêneos e não apresentaram azeótropo;
- Amina / Alcano : os sistemas estudados são homogêneos e podem apresentar ou não azeótropo. Os azeótropos encontrados são de mínimo ponto de ebulição.
- Alcano / Éster : todos os sistemas estudados são homogêneos. Alguns apresentaram azeótropo homogêneo de mínimo ponto de ebulição, outros sistemas não apresentavam azeótropo na condição estudada.

Os modelo NRTL e UNIQUAC se mostraram adequados para o cálculo de γ , e o modelo ideal representou satisfatoriamente a fase vapor.

Quando se usou parâmetros do modelo NRTL, preditos pelo método UNIFAC, a maioria dos resultados estava de acordo com os dados experimentais, exceto os sistemas compostos por piridina / alcano.

O sistema ternário proposto para caracterização é:

• Dietilamina (1) / Hexano (2) / Acetato de Etila (3)

A Tabela 4.28 mostra as temperaturas das substâncias puras e dos azeótropos binários para o sistema ternário proposto. Observa-se que, à pressão atmosférica, este sistema apresenta um azeótropo homogêneo de mínimo ponto de ebulição entre hexano e acetato de etila.

Tabela 4.28: Temperaturas de ebulição para: acetato de etila(1) / água(2)/ piridina(3).

	(1)	(2)	(3)	(2)/(3)*
Tb (°C)	55,45	68,73	77,15	65,55

*Azeótropo calculado no HYSYS, com os modelos NRTL e Ideal.

As superfícies de equilíbrio para este sistema estão mostradas na Figura 4.76. Observa-se mudança na curvatura das três superfícies.

A superficie y_1 está acima do plano da diagonal, mas observa-se pela distância entre elas que o valor da volatilidade relativa é pequeno. Outra característica observada é a mudança na curvatura da superficie.

A superfície y₃ corta o plano da diagonal, sendo que sua maior parte está abaixo deste plano. Novamente, observa-se mudança na curvatura e proximidade da superfície com o plano da diagonal.









Figura 4.76: Superficies de equilíbrio: dietilamina (1) /hexano (2) / acetato de etila (3)

4.6 – Amina / Éster / Alceno

1º Parte: Amina / Éster

Os sistemas contendo aminas e ésteres já foram estudados nos ítens 4.4 e 4.5. Os dois sistemas estudados são: dietilamina / acetato de etila e formiato de butila / piridina. Não foi encontrado azeótropo na pressão atmosférica. Os modelos NRTL e UNIQUAC para a fase líquida, e ideal para a fase vapor foram adequados para representar os sistemas no equilíbrio. O método UNIFAC se mostrou adequado para predizer os parâmetros do sistema dietilamina / acetato de etila.

2º Parte: Alceno / Amina

Os sistemas binários estudados foram:

- 1-Hexeno / Diisopropilamina1-Hexeno / Hexilamina 1-Hexeno / Dietilamina
- 1-Hexeno / Butilamina

A Tabela 4.29 mostra a temperatura normal de ebulição, a fórmulas geral, e o peso molecular de cada componente das misturas.

Substâncias	Fórmula	P.M (g /mol)	Tb (°C)	
1-Hexeno	C ₆ H ₁₂	84,16	63,45	
Butilamina	C ₄ H ₁₁ N	73,14	76,35	
Dietilamina	C ₄ H ₁₁ N	73,14	55,45	
Diisopropilamina	C ₆ H ₁₅ N	101,19	83,95	
Hexilamina	C ₆ H ₁₅ N	101,19	131,5	

Tabela 4.29: Tb, fórmula feral e peso molecular para alcenos e aminas.

A Figura 4.77 mostra os resultados para o sistema 1-hexano / butilamina. Os cálculos foram feitos em duas condições: $T = 60^{\circ}C$ e P = 1 atm, e são coincidentes.

Considerou-se a fase vapor ideal e o cálculo de γ foi feito com os modelos NRTL ou UNIQUAC. Os quatro resultados obtidos são muito semelhantes entre si e estão de acordo com os dados experimentais (a 60°C). O sistema é homogêneo e apresenta azeótropo de mínimo ponto de ebulição, com fração molar de alceno igual a 0,82. De acordo com os dados experimentais, a composição seria maior que 0,88. Os resultados obtidos com a equação do Virial para o cálculo de ϕ são praticamente os mesmos, mas não estão traçados na Figura 4.77.

Para este sistema, os parâmetros termodinâmicos reportados na literatura são os mesmos do banco de dados do simulador, o que favorece a concordância entre os valores calculados e os dados experimentais.



Figura 4.77: Diagrama de equilíbrio do sistema 1-hexeno / butilamina.

A Figura 4.78 mostra as curvas de equilíbrio e os dados experimentais para o sistema 1-hexeno / dietilamina. Os cálculos foram feitos da mesma forma que para o sistema anterior, ou seja, duas curvas a T = 60 °C (NRTL e UNIQUAC) e duas com P = 1 atm (NRTL e UNIQUAC). Os resultados foram semelhantes para fase vapor ideal ou calculada com a equação do Virial.

Os parâmetros e os resultados estão de acordo com a literatura e observa-se que para qualquer composição de amina, α é próxima da unidade. O sistema é homogêneo e apresenta azeótropo de sela (de acordo com os resultados do simulador).



Figura 4.78: Diagrama de equilíbrio do sistema 1-hexeno / dietilamina.

A Figura 4.79 mostra os resultados relacionados ao sistema 1-hexeno / diisopropilamina. Observa-se que as curvas estão coerentes com os dados experimentais. Foram obtidas quatro curvas de ELV com o mesmo procedimento feito para os sistemas anteriores. Os parâmetros termodinâmicos usados são os mesmos da literatura citada. Os resultados são semelhantes com os modelos ideal e Virial, para a fase vapor.

A Figura 4.80 mostra as curvas de equilíbrio e os dados experimentais para o sistema 1-hexeno / hexilamina. Os dados experimentais estão a $T = 60^{\circ}$ C, e estão de acordo com os valores calculados nesta condição. Na mesma figura está traçada a curva ELV a 1 atm, e pode-se observar um pequeno deslocamento em relação aos dados experimentais.

O Sistema 1-hexeno / hexilamina é homogêneo e não apresenta azeótropo. Os parâmetros do banco de dados do simulador são os mesmos da literatura citada.



Figura 4.79: Diagrama de equilíbrio do sistema 1-hexeno / diisopropilamina.



Figura 4.80: Diagrama de equilíbrio do sistema 1-hexeno / hexilamina.

Adequação do método UNIFAC para os cálculos do equilíbrio.

Foram feitos os diagramas de equilíbrio para os sistemas aminas e alcenos já estudados, com parâmetros do modelo NRTL preditos pelo método UNIFAC. Pretende-se aqui verificar se este método é útil nos cálculos do ELV.

Na Figura 4.81 estão traçadas quatro curvas de equilíbrio. Observa-se que todas estão de acordo com os dados experimentais, o que indica que o método UNIFAC é adequado para predizer os parâmetros do modelo NRTL.



Figura 4.81: Diagrama de equilíbrio dos sistemas alceno / amina, com método UNIFAC.

Cálculo e avaliação do fator de separação α_{ij} .

A Figura 4.82 mostra as curvas de $\alpha_{1,2}$ versus x_1 para os sistemas contendo aminas e alcenos. As curvas foram feitas a partir de dados de equilíbrio obtidos através do simulador com os modelos NRTL e Ideal, a temperatura constante.



Figura 4.82: Gráficos de α versus x para sistemas alceno / amina, a T constante.

As curvas apresentadas na Figura 4.82 apresentam pouca variação com x, mas ou cortam a reta $\alpha = 1$ ou estão próximas deste valor, o que representa uma dificuldade no processo de separação.

Para a Figura 4.82 (b), observa-se uma grande variação de α com x, caracterizando a não idealidade.

3º Parte: Alceno / Éster

Os sistemas estudados são:

- 1-Hexeno / Acetato de Metila (395)
- 1-Hexeno / Acetato de Vinila (424)
- 1-Hexeno / Acetato de Etila (510)
- 1-Octeno / Acetato de etila (542)
- 1-Deceno / Acetato de butila (592)

A Tabela 4.30 mostra as temperaturas normais de ebulição, o peso molecular e a fórmula geral das substâncias estudadas.

Fórmula	P.M (g /mol)	/mol) Tb (°C)	
C ₆ H ₁₂	84,16	63,45	
C ₈ H ₁₆	112,21	121,25	
C10H20	140,25	170,60	
$C_3H_6O_2$	74,08	57,25	
$C_4H_6O_2$	86,09	72,85	
$C_4H_8O_2$	88,11	77,15	
$C_6H_{12}O_2$	116,16	126,15	
	Fórmula C_6H_{12} C_8H_{16} $C_{10}H_{20}$ $C_3H_6O_2$ $C_4H_6O_2$ $C_4H_8O_2$ $C_6H_{12}O_2$	FórmulaP.M (g /mol) C_6H_{12} 84,16 C_8H_{16} 112,21 $C_{10}H_{20}$ 140,25 $C_3H_6O_2$ 74,08 $C_4H_6O_2$ 86,09 $C_4H_8O_2$ 88,11 $C_6H_{12}O_2$ 116,16	

Tabela 4.30: Tb, fórmula geral e peso molecular para alcenos e ésteres.

A Figura 4.83 mostra as curvas ELV e os dados experimentais para três sistemas contendo 1-hexeno / aminas. Os três sistemas estudados são homogêneos e apresentam azeótropo de mínimo ponto de ebulição. Os parâmetros termodinâmicos do banco de dados do simulador são os mesmos das literaturas citadas. Para os cálculos do equilíbrio foram utilizados os modelos NRTL e UNIQUAC, para fase líquida e ideal para a fase vapor. Observa-se que os modelos utilizados representam bem o equilíbrio dos sistemas. As curvas foram obtidas a temperatura fixa de 50°C.

As Figuras 4.84 e 4.85 mostram duas curvas ELV, uma para o sistema 1-octeno / acetato de etila, a 75°C e outra para o sistema 1-deceno / acetato de butila, a 90°C.



Figura 4.83: Diagrama de equilíbrio dos sistemas alceno / amina.







Figura 4.85: Curva de equilíbrio para o sistema acetato de butila / 1-deceno.

Os sistemas acetato de etila / 1-octeno e acetato de butila / 1-deceno são homogêneos na condição estudada e não apresentaram azeótropos. Os modelo NRTL e UNIQUAC se mostraram adequados para representar a fase líquida, enquanto que a fase vapor foi bem representada pelo modelo ideal. Todas as curvas obtidas estão coerentes com os dados experimentais.

Adequação do método UNIFAC para os cálculos do equilíbrio.

As Figuras 4.86, 4.87 e 4.88 mostram as curvas de equilíbrio para os sistemas contendo alcenos e ésteres, obtidas com parâmetros (NRTL) preditos pelo método UNIFAC.



Figura 4.86: Diagrama de equilíbrio dos sistemas 1-hexeno / éster, com método UNIFAC.

Para o sistema acetato de etila / 1-hexeno, a curva de equilíbrio calculada pelo simulador está de acordo com os dados experimentais. Para os outros dois sistemas, observa-se que o desvio das curvas em relação aos dados é maior quando comparada coma Figura 4.83.

Mas, de um modo geral, pode-se dizer que o método UNIFAC é adequado para o cálculo dos parâmetros dos três sistemas contendo 1-hexeno.





Figura 4.87: Curva de equilíbrio para o sistema acetato de etila / 1-octeno, usando o método UNIFAC.

Figura 4.88: Curva de equilíbrio para o sistema acetato de butila / 1-deceno, usando o método UNIFAC

O método UNIFAC também foi capaz de predizer com eficiência os parâmetros, de interação do modelo NRTL, para os sistemas acetato de etila / 1-octeno e acetato de butila / 1-deceno, como pode ser visto nas Figuras 4.87 e 4.88.

<u>Cálculo e avaliação do fator de separação α_{ij} .</u>

A Figura 4.89 mostra as curvas de $\alpha_{1,2}$ versus x_1 para os sistemas contendo ésteres e alcenos. As curvas foram feitas a partir de dados de equilíbrio obtidos através do simulador com os modelos NRTL e Ideal, a temperatura constante.



Figura 4.89: Gráficos de α versus x para sistemas alceno / éster, a T constante.

As curvas da Figura 4.89 (a) foram feitas a temperatura constante igual a 60°C e são muito semelhantes. Observa-se que existe ponto de azeótropo nos três sistemas e que α varia com a composição.

Para os sistema da Figura 4.89 (b) não há azeótropos na condição estudada (T = 100° C para 1-octeno / acetato de etila e T= 150° C para 1-deceno / acetato de butila). Observa-se a variação de α com x.

Sistemas Ternários.

As características dos sistemas compostos por aminas / ésteres / alcenos, são:

- Amina / Éster : os sistemas estudados são homogêneos e não apresentaram azeótropo;
- Amina / Alceno : os sistemas estudados (com 1-hexeno) são homogêneos e podem apresentar ou não azeótropo. O azeótropo encontrado é de mínimo ponto de ebulição.
- Alceno / Éster : todos os sistemas estudados são homogêneos. Alguns apresentaram azeótropo homogêneo de mínimo ponto de ebulição, outros sistemas não apresentavam azeótropo na condição estudada.

Para os sistemas estudados, os modelos NRTL e UNIQUAC são adequados para representar a fase vapor, enquanto que a fase líquida pode ser considerada ideal.

De um modo geral, o método UNIFAC se mostrou adequado para predizer os parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL.

O sistema ternário proposto é :

• Dietilamina (1) / 1-Hexeno (2) / Acetato de Etila (3)

A Tabela 4.31 mostra as temperaturas das substâncias puras e dos azeótropos binários para o sistema ternário proposto. Observa-se que, à pressão atmosférica, este sistema apresenta dois azeótropos homogêneos de mínimo ponto de ebulição.

Tabela 4.31: Temperaturas de ebulição: piridina (1) / 1-hexeno(2)/ acetato de etila (3).

	(1)	(2)	(3)	(1)/(2)*	(2)/(3)*
Tb (°C)	55,45	63,45	77,15	55,55	62,96

*Azeótropos calculado no HYSYS, com os modelos NRTL e Ideal.

A Figura 4.90 mostra as superfícies de equilíbrio para o sistema ternário proposto.

A superfície y_1 e y_3 apresenta mudança de curvatura e tocam o plano da diagonal nos pontos dos azeótropos binários (extremidades).







Figura 4.90: Superfícies de equilíbrio: piridina (1) /1-hexano (2) / acetato de etila (3)

Conclusão

Neste capítulo foi possível caracterizar os sistemas ternários propostos contendo aminas. Primeiramente, fez-se a caracterização dos binários, determinando e caracterizando os possíveis azeótropos.

Os dados de equilíbrio foram obtidos através do simulador comercial HYSYS, sendo que nesta etapa foi possível verificar a influência dos modelos usados para os cálculos dos coeficientes de atividade e de fugacidade, além dos parâmetros de interação.

Observou-se que, para a maioria dos sistemas, o método UNIFAC se mostrou eficiente (qualitativamente) para os cálculos dos parâmetros de interação.

Para a maioria dos sistemas contendo ácidos carboxílicos a fase vapor foi melhor representada pela equação do Virial. Este resultado não foi confirmado para os sistemas contendo aminas e ácidos, provavelmente pela interação ácido – base que ocorre nestes sistemas, minimizando os efeitos de dimerização.

As curvas de volatilidade relativa versus fração molar, à temperatura constante são capazes de mostrar se o sistema se aproxima ou se afasta do comportamento ideal, e se existe a presença de azeótropo na condição estudada.

Para cada tipo de sistema proposto, foram feitos os cálculos de equilíbrio líquido – (líquido) – vapor para uma determinada mistura e com os dados obtidos foram traçadas as curvas de equilíbrio que ajudam na caracterização dos mesmos. Através das curvas obtidas, é possível verificar se o sistema é homogêneo ou heterogêneo e se existe azeótropo. Observa-se, também, se a volatilidade do sistema é baixa, dependendo da proximidade da superfície com o plano da diagonal.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os objetivos propostos para este trabalho foram alcançados. Foi possível caracterizar todos os sistemas propostos, usando o simulador HYSYS, o programa AZEOT.EXE e o programa SUPERFICIE.EXE. Além disso, este trabalho é inovador no que diz respeito ao estudo e caracterização de sistemas ternários contendo aminas.

Na primeira parte deste trabalho, foram estudados dois sistemas de interesse industrial, etanol- água e água- fenol. Para cada sistema, verificou-se a influência de um terceiro componente no equilíbrio termodinâmico.

Os componentes adicionados ao sistema etanol -água foram: benzeno, ciclohexano e hexano; e para o sistema água- fenol foram: hexano, ciclohexano e tolueno.

A caracterização quanto à existência ou não de azeótropos foi feita usando-se o programa AZEOT.EXE, desenvolvido por Perioto (1997) no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação. O programa determina os azeótropos existentes e verifica se o sistema é homogêneo ou heterogêneo. Além disso, este programa é capaz de gerar os dados de equilíbrio ternários, não necessitando de estimativas iniciais.

Com os dados de equilíbrio foram desenvolvidos os diagramas pseudo- binários e os cálculos de α , para a avaliação do solvente (terceiro componente) no processo de destilação azeotrópica. Para o sistema etanol –água, os "solventes" propostos formaram azeótropo ternário heterogêneo, enquanto que para água – fenol, os "solventes" propostos formaram azeótropo heterogêneo com a água.

De acordo com as curvas de α versus x, observa-se que mesmo com uma grande variação de pressão, o azeótropo não se desfaz, sendo, então, necessária a adição de um terceiro componente para promover a separação.

Com os dados do equilíbrio foram feitas as superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 , y_3 utilizando-se o programa SUPERFICIE.EXE desenvolvido por Maciel (1989). Estas superfícies são capazes de fornecer informações como faixas de miscibilidade parcial, pontos de azeotropia e α .

Observou-se que os resultados sofrem uma grande influência dos modelos termodinâmicos e dos parâmetros escolhidos. O programa AZEOT.EXE foi eficaz nos cálculos do azeótropo e dos dados de equilíbrio, sendo que os modelos termodinâmicos escolhidos exercem grande influência nos resultados obtidos.

Quanto a avaliação dos solventes propostos se verificou que a temperatura normal de ebulição é um importante parâmetro a ser analisado, uma vez que para substâncias com Tb menor que a temperatura do azeótropo original seria necessário resfriar a corrente de entrada, para favorecer a formação do novo azeótropo entre o solvente e a mistura original.

Para trabalhos futuros, seria interessante que se estudasse uma otimização energética, incluindo troca de calor entre as correntes, a fim de verificar de forma mais completa este parâmetro. Outra sugestão ainda relacionada a esta parte do trabalho seria o estudo de novos solventes que formam azeótropo com apenas um dos componentes da mistura original, para o processo de destilação azeotrópica.

Na segunda parte, foram estudados sistemas ternários compostos por aminas, com o objetivo principal de verificar o comportamento no equilíbrio para estes sistemas. Foi feito um estudo sistemático, com vários componentes, sendo que, para a maioria, foram utilizados valores reportados na literatura para verificar a consistência dos resultados obtidos.

Para os sistemas compostos por aminas / água / ácidos carboxílicos, observou-se que não há um comportamento padrão, em relação à existência de azeótropos. O método UNIFAC se mostrou adequado para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL para a maioria dos sistemas estudados. Outra observação importante é que os resultados tiveram melhor concordância, com os dados experimentais, quando se utilizou parâmetros termodinâmicos da literatura. Para a maioria dos sistemas contendo ácidos carboxílicos os resultados estavam de acordo com a literatura, quando a fase vapor era calculada através da equação do Virial, devido aos efeitos de dimerização, mas para os sistemas compostos por aminas e ácidos carboxílicos, verificou-se que a fase vapor foi melhor representada pelo modelo ideal, e seria interessante que se estudasse outros sistemas a fim de comprovar os resultados obtidos neste trabalho.

Os sistemas aminas/ ácidos carboxílicos / álcoois também não apresentaram um comportamento padrão. Os diagramas binários obtidos através do simulador estavam de acordo com os dados experimentais para a maioria dos sistemas. As curvas de α versus x foram capazes de mostrar que estes sistemas não são ideais e, portanto, α não pode ser considerado constante.

Outros três sistemas foram propostos contendo amina / éster e um terceiro componente. Novamente, observou-se um comportamento variado. Para alguns sistemas contendo éster, os resultados obtidos com parâmetros preditos pelo método UNIFAC não estavam de acordo com os dados experimentais.

De um modo geral, observou-se que não existe um comportamento padrão para os sistemas compostos por aminas, ou seja, eles podem ou não formar azeótropos e os azeótropos existentes podem ser homogêneos ou heterogêneos, de máximo ou de mínimo ponto de ebulição.

Foi possível verificar a grande influência dos modelos termodinâmicos nos cálculos de equilíbrio, assim como dos parâmetros utilizados, sendo que sempre que possível devese utilizar parâmetros da literatura (obtidos a partir de dados experimentais consistentes).

De acordo com as curvas obtidas para $\alpha_{i,j}$, pode-se concluir que este valor não é somente função da pressão, principalmente porque os sistemas estudados apresentavam várias características de não idealidade.

O simulador se mostrou uma ferramenta eficiente na etapa de caracterização de sistemas ternários, sendo que sua principal limitação está em não se conhecer as rotinas de cálculo.

As superfícies de equilíbrio e os diagramas pseudo- binários também são eficazes na caracterização dos sistemas propostos, auxiliando na escolha do solvente mais adequado

Para trabalhos futuros, sugerimos continuar com o estudo de outros sistemas pertencentes às classes em estudo neste trabalho e incluir todas as outras classes cobrindo os sistemas de interesse da indústria química, petroquímica e química fina (independentemente da questão da degradação térmica).

- ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M., "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems", AIChe Journal, v. 21 (1), p116-128, (1975).
- ABEDINZADEGAN, A. M., MAISEN, A., "Novel Process for Diethanolamine Recovery from Partially Degraded Solutions. 1- Process Description and Phase Equilibria of the DEA-BHEP-THEED-Hexadecane System", Industrial and Engineering Chemistry Research, v.38, i8, p.3096-3104, (1999).
- AMER, A., BIARGE, F., An. Quim., v.69, p.569e 587 (1973), in **DECHEMA** (vol. I, part 2c e 2d).
- AMER, A., S. An. Quim., v.71, p.117, (1975), in DECHEMA (vol.I, parte2c).
- ANDON R. J., COX J. D., HERINGTON E. F. G., Trans. Faracay Soc., v.53, p.410, (1957), in **DECHEMA** (sistemas aquosos).
- ANDRADE, M. H. C. de, "Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor de Misturas Ternárias: Algoritmo de Cálculo e Aspectos Termodinâmicos", Tese de Mestrado, DPQ, FEQ/UNICAMP, (1991).
- ANDREEVA, N. G., KOMAROVA L. F., GARBER Y. N., Zh. Prilk. Khim. (Leningrad) v. 51, p. 2031 (1978), in **DECHEMA** (sistemas aquosos).
- ARCE, A.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J., "Vapor-Líquid Equilibrium of the System Methanol+ Benzene+ Ciclohexane at 760 mmHg", Journal of Chemical Engineering Data, Spain, v.35, n.1, p.30-33, (1990).
- ARISTOVICH V., LEVIN A I., MORACHEVSKY A. G., Tr. Vses. Nauchn. Inst. Neftekhim. Protsessov, v.5, p.84, (1962), in **DECHEMA** (sistemas aquosos).

- AUSTGEN, R., PENG, X., CHEN, C., "Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte – NRTL Equation", Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 28, p. 1060-1073, (1989).
- BECK, C., DUVIGNEAUD, F. A., MURPHY, C. D., Private communication, in **DECHEMA** (vol. I, part 5).
- BEREGOVYKH, V. V., TIMOFEEV, V. S., LUKYANOVA, R. N., Uch. Zap. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol. v. 1, p 38 (1971), in **DECHEMA** (sistemas aquosos).
- BROW I., EWALD A. H., Austr. J. Sci. Res., v.3, p.306, (1950), in DECHEMA (sistemas aquosos).
- CAIRNS, B. P., FURZER, I. A, "Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation.
 2.Extensive Experimental Data and Simulation Results", Industrial and Engineering Chemistry Research, v.29, p 1349-1363, (1990a).
- CAIRNS, B. P., FURZER, I. A, "Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation.
 3.Modern Termodynamic Models and Multiple Solutions", Industrial and Engineering Chemistry Research, v.29, p 1383-1395. (1990b)
- CAREY F. A., Organic Chemistry, 3rd ed., International Edition, p. 893-914, (1996).
- CARROL, J., FANG-YUAN, JOU, MATHER, ALAN, OTTO, "Phase Equilibria in the System Water-Methyldiethanolamine-Propane", AIChE Journal, v.38 i4, p. 511-520, (1992).
- CHA, T.; PRAUSNITZ, J. M., "Thermodinamic Method for Simultaneous Representation of Ternary Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Industrial Engineering Chemistry Process Desing and Development, California, USA, v.24, p 551-555, (1985).
- CHALOV N. V., ALEKSANDROVA O. A., Sbornik Trudov Vsfs. Nauch.-Issled. Inst. Gidroliz. I, Sulfitno-Spirt. Prom., v.6, p.149, (1958), in **DECHEMA** (sistemas aquosos).

- CONNEMAN, M., GAUBE, J., KARRER, L., PFENNING, REUTER, U., "Measurement and Representation of Ternary Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Fluid Phase Equilibria, v.60, p.99-118, (1990).
- COPP, J. L., EVERETT, D. H., (1953), in DECHEMA (vol. I, parte 2c. álccois).
- ELLIS, S. R., Trans. Inst. Chem. Engr., v.30, p. 58. (1952), in DECHEMA (vol.1, part 2).
- EFREMOV, R. V., DANOV, S. M., CHUBAROV, G. A., Zn. Fiz. Khim. 47, (1973), in **DECHEMA** (vol. I, part 2c e d.).
- ENGELMANN, K., BITTRICH, H., J., Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg, v.8, p.289 (1966), in **DECHEMA** (vol. I, part 5).
- ENGLEZOS, P., KALOGERAKIS, N., BISHNOI, P. R., "Simultaneos Regression of Binary VLE and VLLE Data", Fluid Phase Equilibria, v.61, p.1-15, (1990).
- FOWLER, R. T., J. Appl. Chem., v.2, p.246, (1952), in DECHEMA (sistemas aquosos).
- GARWIN, L., HADDAD, Ind. Eng. Chem., v.45, p. 1558 (1953), in DECHEMA (vol. I parte 5, ácidos carboxílicos).
- GMEHLING, J, Dubmited to J. Chem. Eng. Data, in DECHEMA (vol. I part 5).
- GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W., Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. Aqueous-Organic Systems (Suplement 1), Chemistry Data Series, DECHEMA, Germany, v.1, parte 1a, (1978).
- GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W., Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. Organic Hidroxy Compounds: Alcohols (Suplement 1), Chemistry Data Series, DECHEMA, Germany, v.1, parte 2c, (1982).
- GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W., Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. Organic Hidroxy Compounds: Alcohols and Phenols (Suplement 2), Chemistry Data Series, DECHEMA, Germany, v.1, parte 2d, (1982).

- GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W., Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Carboxylic Acids, Anhydrides, Esters, Chemistry Data Series, DECHEMA, Germany, v.1, parte 5, (1982).
- GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W., Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Aqueous-Organic Systems (Suplement 1), Chemistry Data Series, DECHEMA, Germany, v.1, parte 1a, (1981).
- GMEHLING, J., "Group Contribution Methods for the Estimation of Activity Coefficients, Amsterdam", Fluid Phase Equilibria, v.30, p.119-134, (1986).
- GORAL M.; ORACZ, P.; WARYCHA S., "Vapor- Liquid Equilibria XIII. The Ternary System Cyclohexane- Methanol- Hexane at 303.15 K", Fluid Phase Equilibria, v.152, p.109-120, (1998).
- GULTEKIN, N., "Vapor-Líquid Equilibria at 1 atm for Binary and Ternary Systems Composed of Benzene, Toluene, and m-xylene", Journal of Chemical Engineering Data, Turkey, v.35(2), p.130-132, (1990a).
- GULTEKIN, N.; "Vapor-Líquid Equilibria at 1 atm for Ternary and Quaternary Systems Composed of Acetone, Methanol, 2-Propanol, 1-Propanol", Journal of Chemical Engineering Data, Turkey, v.35(2), p.132-136, (1990b).
- GUPTA, S. K.; RAWAT, B. S.; GOSWAMI, A. N.; NANOTI, S. M.; KRISHNA, R., "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of the Systems: Benzene-Triethylene Glycol, Toluene- Triethylene Glycol and Benzene-methylpyrrolidone", Fluid Phase Equilibria, v.46, p.96-102, (1989).
- HACK C. W., VAN WINKLE M., Ind. Eng. Chem., v.46, p.2392, (1954), in DECHEMA (sistemas aquosos).
- HENLEY, E. J., ROSEN, E. M., Material and Energy Balance Computation, New York, Wiley, (1969).

- HOLLDORF, H., KNAPP, H., "Binary Vapor-Liquid Equilibrium of Dimethyl Ether-Water and Mutual Solubilities of Methyl Chloride and Water: Experimental Results and Data Reduction", Fluid Phase Equilibria, v.44, p.195-209, (1988).
- HOLLO, J., EMBEP, C., LENGYEL, T., WIEG, A. ,(1957), in DECHEMA (vol I, part 2c).
- HORYMA I., Collect. Czech. Chem. Commum., v.24, p.3253, (1959), in DECHEMA (sistemas aquosos).
- HORSLEY, L. H., Azeotropic Data-III. Advances in Chemistry Series 116, American Chemical Society, Washington, D.C. (1973).
- HUMPHREY, J. L., WINKLE, M., J. Chem. Eng. Data, v.12, p. 526, (1967), in **DECHEMA**.
- IGUCHI, A.; Kagaku Sochi, v.20, p.66 (1978) in DECHEMA (vol.1, part 2c).
- KATO, M., KONISHI, H., HIRATA, M., J. Chem. Eng. Data, v. 15, p. 435. (1971), in **DECHEMA** (sistemas aquosos).
- KOROVINA, T. V., BALASHOV, M. J., SERAFIMOV, L.A., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), v.46, p.2477, (1973), in DECHEMA (vol. I, part 5).
- KRICHEVTSOV, B. K., KOMAROV, V. M., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), v.43, p.112, (1970), in **DECHEMA** (vol. I, parte 2c. álccois).
- KURANOV, G.; UMPF, B.; MAURER, G. SMIRNOVA, S.; "VLE modelling for Aqueous Systems Containing Methyldiethanolamine, Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide", Fluid Phase Equilibria, v. 136, n.1-2, p. 147-162, (1997).
- LEE, F.; PAHL, R., "Solvent Screening Study and Conceptual Extractive Distillation Process to Produce Anhydrous Ethanol from Fermentation Broth", Industrial Engineering Chemistry Process Desing and Development, v.24, p.168-172, (1985).

- LEE, H. S., MUN S. Y., LEE H., "High- Pressure Phase Equilibria of Binary and Ternary Mixtures Containing the Methyl- Substituted Butanols", Fluid Phase Equilibria, v.167, p.131-144, (2000).
- LETCHER, T. M., BAYLES, J. W., J. Chem. Eng. Data, v.16, p.266, (1971), in **DECHEMA**.
- MACIEL, M. R.W., MCGREAVY, C., "International Chem. Eng. Conference, CHEMPOR'89, Lisbon, (1989).
- MACZYNSKA, Z., ZIEBORAK, K., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. Geogr., v.11, p.219, 225, (1963), in **DECHEMA** (sistemas binários).
- MARTINI, R. F., " Caracterização Termodinâmica de Sistemas Ternários para Escolha de Processos de Separação", **Tese de Mestrado**, DPQ, FEQ/UNICAMP, (1995).
- MAURI, C., "Unified Procedure for Solving Multiphase-Multicomponent Vapor-Liquid Equilibrium Calculation", Industrial and Engineering Chemestry Process Desing Development, v.19, p 482-489, (1980).
- MCDONAL, M., FLOUDAS, C., A., "Glopeq: A New Computational Tool for the Phase and Chemical Equilibrium Problem", Fluid Phase Equilibria, v.21, n.1, p.1-23, (1996).
- MCKETTA, J., "Unit Operation Handbook", Marcel Dekker Inc., v.1, 1st ed., New York (1993).
- MORRISON R., BOYD R., "Química Orgânica", 8^a ed., Fundação Caloust Gulbenkian, p. 1060-1065, (1983).
- NAGATA, I., "Modification of the Extended UNIQUAC Model for Ternary and Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium Calculations", Amsterdam, Fluid Phase Equilibria, v.51, p.53-70, (1989).
- NAKAYAMA, T.; SAGARA, H.; ARAI, K.; SAITO, S., "An Equation for the Excess Gibbs Enery of Expandable Liquid Mixtures", J. of Chemical Engineering of Japan, Japan, v.21, n.5, p.509-515, (1988).

- NAKANISH, SHIRAI, H., MINAMIYAMA, T., Journal of Chemical Engineering Data, v.12, p.501, 591 (1967), in **DECHEMA** (vol. I, parte 2c. álccois).
- NAKANISH, SHIRAI, H., MINAMIYAMA, T., Journal of Chemical Engineering Data, v.13, p. 188(1968), in **DECHEMA** (vol. I, parte 2c. álccois).
- NAKANISH, SHIRAI, H., J. Chem. Eng. Japan, v.2, p.4 (1969), in DECHEMA (vol. I, parte 2c. álccois).
- NELSON, P. A., "Rapid Phase Determination in Multiple-Phase Flash Calculations", Computers and Chemical Engineering, v.11, n.6, p.581-591, (1987).
- OGORODNIKOV S. K., KOGAN, V. B., NEMTSOV M. S., Zh. Prikl. Khim., v.34, p.581, (1961), in **DECHEMA** (vol.I, part 5).
- OHANOMAH, M. O, THOMPSON, D. W., "Computation of Multicomponente Phase Equilibria- PartI. Vapor-Liquid Equilibria", Computers and Chemical Engineering, v.8, n.3/4, p.147-156, (1984).
- OTHMER, D. F., "Azeotropic and Extractive Distillation." AIChE Symposium Series, New York, USA, n.235, v.80, p.90-117, (1984).
- PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; REID R. C., "Multiphase High Pressure Equilibria in Ternary Aqueous Systems", Fluid Phase Equilibria, v.29, p.525-534, (1986).
- PERIOTO, F.R., LUZ Jr., L. F., MACIEL, M. R. W., "Software for Interactive Generation of Equilibrium Surfaces", 12th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA' 96, Prague, Czech Republic, 25th-30th April (1996).
- PERIOTO, F. R., "Síntese e Modelagem do Processo de Destilação Azeotrópica", Tese de Mestrado, LDPS/FEQ/UNICAMP, (1997).
- PLACKOV, D., "Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Sistems", Fluid Phase Equilibria, v.57, p.327-340, (1990).

- PHAM, H. N., DOHERTY, M. F., "Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations – I. Heterogeneous Phase Diagrams", Chemical Engineering Science, v.45 (7), p.1823-1836, (1990).
- PLEKHOTKIN, V. F., MARKUZIN, N. Z., Fiz. Khim. Svoistva Rastvorov, Leningrad (1964), in **DECHEMA**, (vol. I parte 5, ácidos carboxílicos).
- POPOSKA, F.A.; PROCHAZKA,J.; TOMOVSKA,R.; NIKOLOVSKI, K., GRIZO, A., "Extraction of tartaric acid from aqueous solutions with tri-iso-octylamine (HOSTAREX A 324). Equilibrium and kinetics", Chemical Engineering Science, v. 55, n. 9, p. 1591-1604, (1999).
- PRAUSNITZ, J. M., Molecular Thermodynamics of Fluid- Phase Equilibria, 2nd ed. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, N J 07632, (1986).
- PROKOPAKIS, G. J., SEIDER, W. D., "Feasible Specifications in Azeotropic Distillation", AIChe Journal, v.29 (1), p.49-60, (1983).
- RANDALL, B. R., Masters Thesis of Texas (1944), in DECHEMA.
- RADWAN, M., HANNA, A., J. Chem. Eng. Data, v.21, p. 285 (1976), in DECHEMA (vol. I parte 5, ácidos carboxílicos).
- REID,R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E., The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hill Book Company, (1987).

RIVENK F., Bull. Soc. Chim. Fr., p.1606, (1963a), in DECHEMA (sistemas aquosos).

RIVENK. F., Bull. Soc. Chim. Fr., p.1192, (1962), in DECHEMA (sistemas aquosos).

- ROUSSEAU, R. W., Handbook of Separation Process Technology, Wiley-Interscience Publication (1987).
- RUDAKOVSKAYA, T. S., VINOGRADOVA, L. I., TIMOFEEV, V. S., Sb. Nauch. Tr., Ivanov. Energ., Inst., v.14, p.249, (1972), in **DECHEMA** (vol. I, part. 5).

- SAHA, A. K.; BISWAS, A. K.; BANDYOPADHYAY, S. S., "Absorption of CO₂ in a Sterically Hindered Amine: Modeling Absorption in a Mechanically Agitated Contactor", Separation and Purification Technology, v. 15, n.2, p. 101-112, (1999).
- SANCHEZ, F. G., SCHWARTZENTRUBER, J., AMMAR, M. N., RENON, H., "Modeling of Multiphase Liquid Equilibria for Multicomponent Mixtures", Fluid Phase Equilibria, v.121, n.1-2, p.207-225, (1996).
- SASTRE, A. M; MARTÍNEZ, S.; ALGUACIL, F. J., "Solvent Extraction of Gold (III) by the Chloride Salt of the Tertiary Amine Hostarex A327. Estimation of the Interaction Coefficient Between AuCl4- and H+", **Hydrometallurgy**, v. 52, n. 1, p. 63-70, (1999).
- SCHELLER, W. A., TORRES-SOTO, A. R., DAPHTARY, K. J., J. Chem. Eng. Data, v.14, p.17, 439, (1969), in **DECHEMA** (vol. I, part 5).
- SCHREINEMAKERS, F. A., Z. Phys. Chem., v.35, p.459, (1900), in DECHEMA (sistemas aquosos).
- SOARES, M. E., MEDINA, A G., MCDERMOTT, C., ASHTON, N., "Three Phase Flah Calculations Using Free Energy Minimization", Chemical Engineering Science, v.37 (4), p.521-528 (1982)
- SPELYNG W. A., TASSIOS D. P., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., v.13, p.328, (1974), in DECHEMA, (vol. I, part.5).
- SMIRNOVA, VICYOROV, Fluid Phase Equilibria, v.34, p.235-263, (1987).
- STABNIKOV, V. N.; MATYUSHEV, B. Z.; PROTSYUK, T. B.; YUSHCHENKO, N. M., Pishch. Prom. (Kiev), v. 15, p. 49, (1972), in **DECHEMA** (sistemas aquosos).
- VAN KLOSOSTER, DOUGLAS, W. A., J. Phiys. Chem., v.49, p. 67 (1945), in **DECHEMA** (vol. I parte 5, ácidos carboxílicos).
- VASCONCELOS, C. J., "Simulação e Otimização de Processos de Separação de Misturas não Ideais: das Superfícies de Equilíbrio ao Projeto Fatorial.", 1º Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul, (1997).
- VASCONCELOS, C. J., "Separação de Misturas não Ideais: Comparação entre os Processos Completos de Extração Líquido- Líquido, Destilação Extrativa e Destilação Azeotrópica.", 1º Congresso Interamericano de Engenharia Química, Poto Rico, (1998).
- VASCONCELOS, C., J., "Simulação, Otimização e Controle de Processos para a Separação de Misturas não-Ideais", Tese de Mestrado (LDPS)-FEQ-UNICAMP, (1999).
- WARDELL, J. M., KING, C. J., "Solvent Equilibria for Extraction of Carboxylic Acids from Water", Journal of Chemical Engineering Data, v.23, n.2, p.144-148 (1978).
- WAGNER, M., "Master's Thesis Bem Gurion University of the Negev" (1979), in **DECHEMA** (vol. I, parte 2d. álccois).
- WEN, T. Y.; TANG, M.; CHEN, Y-P, "Vapor- Liquid Equilibria of Binary Mixtures 2-Butanone + t- Pentanol, t-Pentanol + Butyl Acetate and 2- Propanol + Diethylketone at 101.3 kPa", Fluid Phase Equilibria , v.163, p.99-108, (1999).
- WU, J. S., BISHNOI, P. R., "An Algoritm for Three-Phase Equilibrium Calculations", Computers and Chemical Engineering, v.10 (3), p. 269-276, (1986).
- ZHANG, Z., HILL, G. A, "Ternary Liquid-Liquid-Equilibria of Water, Ethanol, and Oleic Acid", J. of Chemical Engineering Data, v.36, p.453-456, (1991).
- ZAWIDZKI, V., J., Z. Phys. Chem., v.35, p. 129 (1900), in DECHEMA (vol. I parte 5, ácidos carboxílicos).
- ZHU, Y., XU, Z., "Reliable Prediciton of the Global Phase Stability for Liquid-liquid Equilibrium Through the Simulated Annealing Algorithm", Fluid Phase Equilibria, v.154, n.1, p.55-69, (1999).