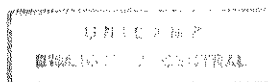


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DE
SISTEMAS TERNÁRIOS PARA ESCOLHA DE
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO**

ROGÉRIO FAVINHA MARTINI

9509832



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

**CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DE
SISTEMAS TERNÁRIOS PARA ESCOLHA DE
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO**

AUTOR : ROGÉRIO FAVINHA MARTINI

ORIENTADOR : PROFA. DRA. MARIA REGINA WOLF MACIEL

Tese submetida à comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

janeiro/1995
Campinas-SP

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Martini, Rogerio Favinha

M366c Caracterizacao termodinamica de sistemas ternarios para escolha
de processos de separacao / Rogerio Favinha Martini. - -
Campinas, SP : [s.n.], 1995.

Orientador : Maria Regina Wolf Maciel.

Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Quimica.

1. Equilibrio liquido-liquido. 2. Equilibrio liquido-vapor.
3. Destilacao. 4. Representacao de superficies. 5. Sistema
ternario. 6. Diagramas de fase terciaria. I. Maciel, Maria
Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia Quimica. III. Titulo.

Aos meus pais, Amaury e D'alva, e ao meu irmão, Álvaro.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel pela amizade e orientação e por possibilitar que este trabalho contribuísse muito para o meu aprendizado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro dado a este trabalho de mestrado.

À minha família pelo apoio e incentivo que me deram, fundamentais nesta longa caminhada.

A todos os amigos e colegas que me acompanharam até aqui, especialmente aqueles cuja amizade sincera se fortaleceu com o tempo.

A todos os que contribuíram para a realização deste trabalho.

Graças a Deus, que me tem acompanhado por tantos anos, e que me concedeu uma família unida e feliz, amigos bons e sinceros e tanta coisa em que acreditar.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| Nomenclatura | xiii |
| Resumo | xv |
| Capítulo I - Introdução e Objetivos | 1 |
| I.1 Introdução | 1 |
| I.2 Objetivos da Tese | 3 |
| I.3 Organização da Tese | 3 |
| Capítulo II - Equilíbrio Multifásico | 5 |
| II.1 Metodologia Termodinâmica para os Cálculos de Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor | 5 |
| II.2 Modelos Termodinâmicos | 7 |
| II.3 Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor e Equações de Estado | 9 |
| II.4 Parâmetros | 13 |
| II.5 Simplificações | 16 |
| II.6 Diagramas Usados na Representação do Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor | 17 |
| II.7 Sistemas com Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor | 22 |
| II.8 Aplicações do Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor | 31 |
| II.9 Destilação Azeotrópica | 33 |
| II.10 Destilação Extrativa | 36 |
| II.11 Conclusão | 39 |
| Capítulo III - Desenvolvimento das Superfícies de Equilíbrio e seus Elementos | 41 |
| III.1 Topologia das Superfícies do Equilíbrio de Fases ... | 41 |
| III.2 Plano da Diagonal e o Conceito de Inversão | 47 |
| III.3 Sistemas Não Ideais | 49 |
| III.4 Conclusão | 56 |
| Capítulo IV - Metodologia para o Cálculo do Equilíbrio Trifásico e Geração de Dados Utilizando o Simulador PROII | 57 |
| IV.1 Geração das Superfícies de Equilíbrio | 57 |
| IV.2 Utilização dos Parâmetros Binários | 59 |
| IV.3 Predição de Propriedades | 60 |
| IV.4 Desempenho do Simulador para o Cálculo do Equilíbrio Trifásico | 61 |
| IV.5 Conclusão | 64 |

| | |
|--|---------|
| Capítulo V - Estudos de Sistemas para Aplicação Industrial . | 66 |
| V.1 Sistemas Estudados | 66 |
| V.2 Modelo Termodinâmico Usado e Escolha dos Parâmetros de Interação | 70 |
| V.3 Apresentação das Superfícies de Equilíbrio | 79 |
| V.4 Análise das Superfícies de Equilíbrio | 100 |
| V.5 Azeótropos Binários e Ternários | 107 |
| V.5.1 Azeótropos Ternários - Análise..... | 130 |
| V.6 Conclusão | 136 |
| Capítulo VI - Utilização da Linha de Inversão Para Escolha de Solventes | 138 |
| VI.1 Análise da Linha de Inversão para Destilação Azeotrópica | 161 |
| VI.2 Análise da Linha de Inversão para Destilação Extrativa | 162 |
| VI.3 Conclusão | 163 |
| Capítulo VII - Conclusões e Sugestões | 164 |
| VII.1 Conclusões | 164 |
| VII.2 Sugestões | 166 |
| Capítulo VIII - Bibliografia | 168 |
| Apêndice A - Equações e Grupos Estruturais do Simulador ... | 177 |
| Apêndice B - Propriedades Preditas para o Metil-Furfural .. | 207 |
| Abstract | 212 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Fig.II.1 | - Proc. de separação via destilação azeotrópica Mistura: etanol/água. Solvente: pentano | 35 |
| Fig.II.2 | - Proc. de separação via destilação extrativa Mistura: metil-ciclohexano/tolueno | 37 |
| Fig.III.1 | - Eixos das superfícies de equilíbrio | 44 |
| Fig.III.2 | - Superfícies de equilíbrio y_1, y_2 e y_3 Sistema n-hexano(1)/n-heptano(2)/n-octano(3) ... | 45 |
| Fig.III.3 | - Superfície de equilíbrio y_1 Sistema n-hexano(1)/n-heptano(2)/n-octano(3) ... | 46 |
| Fig.III.4 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema n-hexano(1)/n-heptano(2)/n-octano(3) ... | 49 |
| Fig.III.5 | - Superfície de equilíbrio y_1 Sist. etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3).... | 51 |
| Fig.III.6 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sist. etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3) ... | 52 |
| Fig.III.7 | - Superfície de equilíbrio y_3 Sist. etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3) ... | 53 |
| Fig.III.8 | - Diagramas triangulares apresentados pelo DECHEMA para representar dados de ELV | 55 |
| Fig.V.1 | - Curva de equilíbrio - parâmetros ELL água (1) / fenol (2) | 76 |
| Fig.V.2 | - Curva de equilíbrio - parâmetros ELV água (1) / fenol (2) | 77 |
| Fig.V.3 | - Curva de equilíbrio - parâmetros ELL hexano (1) / fenol (2) | 78 |
| Fig.V.4 | - Curva de equilíbrio - parâmetros ELV hexano (1) / fenol (2) | 79 |
| Fig.V.5 | - Superfícies de equilíbrio y_1, y_2 e y_3 Sistema acetaldeído(1)/etanol(2)/água(3) | 82 |
| Fig.V.6 | - Superfícies de equilíbrio y_1, y_2 e y_3 Sistema pentano(1)/etanol(2)/água(3) | 83 |
| Fig.V.7 | - Superfícies de equilíbrio y_1, y_2 e y_3 Sistema hexano(1)/etanol(2)/água(3) | 84 |
| Fig.V.8 | - Superfícies de equilíbrio y_1, y_2 e y_3 Sistema 2,3,3-trimetil-1-buteno(1)/etanol(2)/ água(3) | 85 |
| Fig.V.9 | - Superfícies de equilíbrio y_1, y_2 e y_3 Sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3) | 86 |
| Fig.V.10 | - Superfícies de equilíbrio y_1, y_2 e y_3 Sistema etanol(1)/ciclohexano(2)/água(3) | 87 |
| Fig.V.11 | - Superfícies de equilíbrio y_1, y_2 e y_3 Sist. etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3) ... | 88 |
| Fig.V.12 | - Superfícies de equilíbrio y_1, y_2 e y_3 Sistema etanol(1)/água(2)/etileno glicol(3) | 89 |
| Fig.V.13 | - Superfícies de equilíbrio y_1, y_2 e y_3 Sistema acetona(1)/metanol(2)/furfural(3) | 91 |
| Fig.V.14 | - Superfícies de equilíbrio y_1, y_2 e y_3 Sistema acetona(1)/metanol(2)/ metil-furfural(3) | 92 |

| | | |
|----------|--|-----|
| Fig.V.15 | - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3 Sistema hexano(1)/água(2)/fenol(3) | 94 |
| Fig.V.16 | - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3 Sistema ciclohexano(1)/água(2)/fenol(3) | 95 |
| Fig.V.17 | - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3 Sistema água(1)/tolueno(2)/fenol(3) | 96 |
| Fig.V.18 | - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3 Sistema formaldeído(1)/metanol(2)/água(3) | 98 |
| Fig.V.19 | - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3 Sist. formaldeído(1)/isopropanol(2)/água(3) | 99 |
| Fig.V.20 | - Curva de equilíbrio acetaldeído (1) / etanol (2) | 101 |
| Fig.V.21 | - Ajuste fino Sist. etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3) .. | 103 |
| Fig.V.22 | - Curva de equilíbrio Sistema formaldeído (1) / água (2) | 105 |
| Fig.V.23 | - Curva de equilíbrio Sistema formaldeído (1) / metanol (2) | 106 |
| Fig.V.24 | - Curva de equilíbrio Sistema formaldeído (1) / isopropanol (2) | 107 |
| Fig.V.25 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3) | 110 |
| Fig.V.26 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema acetaldeído(1)/etanol(2)/água(3) | 112 |
| Fig.V.27 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema pentano(1)/etanol(2)/água(3) | 113 |
| Fig.V.28 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema hexano(1)/etanol(2)/água(3) | 115 |
| Fig.V.29 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema 2,3,3-trimetil-1-buteno(1)/etanol(2)/ água(3) | 116 |
| Fig.V.30 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3) | 117 |
| Fig.V.31 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema etanol(1)/ciclohexano(2)/água(3) | 119 |
| Fig.V.32 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sist. etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3) .. | 120 |
| Fig.V.33 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema etanol(1)/água(2)/etileno glicol(3) ... | 121 |
| Fig.V.34 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema acetona(1)/metanol(2)/furfural(3) | 122 |
| Fig.V.35 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema acetona(1)/metanol(2)/ metil-furfural(3) | 123 |
| Fig.V.36 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema hexano(1)/água(2)/fenol(3) | 124 |
| Fig.V.37 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema ciclohexano(1)/água(2)/fenol(3) | 125 |
| Fig.V.38 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema água(1)/tolueno(2)/fenol(3) | 126 |
| Fig.V.39 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema formaldeído(1)/metanol(2)/água(3) | 128 |
| Fig.V.40 | - Linhas de não-idealidade e de inversão Sist. formaldeído(1)/isopropanol(2)/água(3) ... | 129 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| Fig.V.41 | - Simulação de Flashes Trifásicos | 131 |
| Fig.VI.1 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema acetaldeído(1)/etanol(2)/água(3) | 140 |
| Fig.VI.2 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema pentano(1)/etanol(2)/água(3) | 141 |
| Fig.VI.3 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema hexano(1)/etanol(2)/água(3) | 142 |
| Fig.VI.4 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema 2,3,3-trimetil-1-buteno(1)/etanol(2)/ água(3) | 143 |
| Fig.VI.5 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3) | 144 |
| Fig.VI.6 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema etanol(1)/ciclohexano(2)/água(3) | 145 |
| Fig.VI.7 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sist. etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3) .. | 146 |
| Fig.VI.8 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema etanol(1)/água(2)/etileno glicol(3) ... | 147 |
| Fig.VI.9 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema acetona(1)/metanol(2)/furfural(3) | 149 |
| Fig.VI.10 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema acetona(1)/metanol(2)/ metil-furfural(3) | 150 |
| Fig.VI.11 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema hexano(1)/água(2)/fenol(3) | 152 |
| Fig.VI.12 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema ciclohexano(1)/água(2)/fenol(3) | 153 |
| Fig.VI.13 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema água(1)/tolueno(2)/fenol(3) | 154 |
| Fig.VI.14 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sistema formaldeído(1)/metanol(2)/água(3) | 156 |
| Fig.VI.15 | - Superfície de equilíbrio y_2 Sist. formaldeído(1)/isopropanol(2)/água(3) ... | 157 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------|--|-----|
| Tab.II.1 | - Modelos e equações disponíveis no PROII | 12 |
| Tab.II.2 | - Sistemas trifásicos apresentados pela literatura | 23 |
| Tab.IV.1 | - Comparação entre dados de Henley e Rosen e resultados do PROII | 64 |
| Tab.V.1 | - Divisão dos grupos com seus respectivos sistemas | 68 |
| Tab.V.2 | - Pontos de ebulição dos componentes de cada mistura | 69 |
| Tab.V.3 | - Parâmetros de interação da equação NRTL | 71 |
| Tab.V.4 | - Parâmetros NRTL do sistema água(1)/fenol(2) | 75 |
| Tab.V.5 | - Parâmetros NRTL do sistema hexano(1)/fenol(2) ... | 78 |
| Tab.V.6 | - Azeótropos binários | 108 |
| Tab.V.7 | - Azeótropo ternário (fase líquida global) | 130 |
| Tab.V.8 | - Composição das duas fases líquidas separadas ... | 131 |
| Tab.V.9 | - Azeótropo ternário (fase líquida global) | 132 |
| Tab.V.10 | - Composição das duas fases líquidas separadas ... | 132 |
| Tab.V.11 | - Azeótropo ternário (fase líquida global) | 133 |
| Tab.V.12 | - Composição das duas fases líquidas separadas ... | 133 |
| Tab.V.13 | - Azeótropo ternário (fase líquida global) | 134 |
| Tab.V.14 | - Composição das duas fases líquidas separadas ... | 135 |
| Tab.V.15 | - Azeótropo ternário (fase líquida global) | 135 |
| Tab.V.16 | - Composição das duas fases líquidas separadas ... | 136 |
| Tab.V.17 | - Azeótropo ternário homogêneo | 136 |

NOMENCLATURA

| | | |
|--------------------------|---|--|
| a_{1j}, b_{1j}, c_{1j} | - | parâmetros da equação NRTL do PROII (b_{1j} em K, c_{1j} em K ²) |
| ELL | - | equilíbrio líquido-líquido |
| ELLV | - | equilíbrio líquido-líquido-vapor |
| ELV | - | equilíbrio líquido-vapor |
| f_i^0 | - | fugacidade no estado padrão (fugacidade do componente "i" na temperatura do sistema e a uma pressão e composição escolhidas arbitrariamente) |
| FLASHTRI | - | programa desenvolvido por Andrade (1991) |
| i, j, k | - | índices referentes a um componente qualquer dos sistemas ternários |
| L_1 | - | fase líquida 1 (ou I) |
| L_2 | - | fase líquida 2 (ou II) |
| LI | - | linha de inversão |
| LLLG | - | fases líquida-líquida-líquida-gasosa |
| n, N | - | número de componentes da mistura |
| P | - | pressão do sistema (atm, bar, mmHg, Pa) |
| SIMSCI | - | Simulation Sciences |
| T | - | temperatura do sistema (°C, K) |
| T_{eb_i} | - | temperatura de ebulição do componente "i" (°C, K) |
| x_1 | - | fração molar do componente "i" na fase líquida global |
| x_1^I | - | fração molar do componente "i" na fase líquida I |
| x_1^{II} | - | fração molar do componente "i" na fase líquida II |
| x_s | - | fração molar do componente 1 na fase líquida I para um sistema binário |

- x'_2 - fração molar do componente 1 na fase líquida II para um sistema binário
- y_i - fração molar do componente "i" na fase vapor
- $\alpha'_{ji} , \beta'_{ji}$ - parâmetros da equação NRTL do PROII (β'_{ji} em K^{-1})
- γ_i - coeficiente de atividade do componente "i"
- ϕ_i^L - coeficiente de fugacidade do componente "i" na fase líquida
- ϕ_i^V - coeficiente de fugacidade do componente "i" na fase vapor
- 1,2,3 - índices dos componentes na mistura :
1 - componente mais volátil
2 - componente intermediário em volatilidade
3 - componente menos volátil

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia que permita o estudo do comportamento de fases líquida-(líquida)-vapor de sistemas ternários e a rápida determinação da miscibilidade parcial, usando como ferramenta de cálculo o simulador comercial PROII.

Essa metodologia utiliza a simulação de tambores flash para executar cálculos de equilíbrio líquido-(líquido)-vapor; os resultados são usados para gerar superfícies de equilíbrio, através das quais pode-se estudar o comportamento termodinâmico do sistema ternário. Para cada sistema há três superfícies de equilíbrio : y_1 , y_2 e y_3 .

Pelas superfícies de equilíbrio pode-se observar se o sistema apresenta separação de fases líquidas, visível através da formação de patamares. A extensão e a quantidade de patamares dá uma dimensão da região de miscibilidade parcial do sistema.

A partir das superfícies de equilíbrio são identificados os pontos em que $x_1=y_1$, $x_2=y_2$ e $x_3=y_3$; as linhas formadas por esses pontos são denominadas linhas de não-idealidade ($x_1=y_1$ e $x_3=y_3$) e linha de inversão ($x_2=y_2$), e são usadas para determinar a existência ou não de azeótropos ternários. Neste trabalho tenta-se também associar o formato característico da linha de inversão com a escolha do(s) melhor(es) solvente(s) para efetuar a separação de uma mistura binária, através de destilação azeotrópica ou extrativa.

A metodologia desenvolvida permite ainda a determinação da composição das três fases em equilíbrio na região de miscibilidade parcial, sendo que esses cálculos foram feitos para os azeótropos ternários heterogêneos; além disso, permite também que se utilize o simulador para prever propriedades físicas e correlações para os compostos que não são encontrados no banco de dados do PROII.

A partir do estudo realizado são feitas sugestões de novos trabalhos para comprovar as hipóteses aqui levantadas e expandir o número de sistemas estudados.

Palavras-chave : Equilíbrio líquido-líquido-vapor
Superfícies de equilíbrio
Processos de separação

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 INTRODUÇÃO

Os processos de separação difusionais são largamente utilizados na indústria química e petroquímica. Entretanto, a escolha do tipo de processo mais adequado para a separação de uma dada mistura é altamente dependente do comportamento do sistema e esta tarefa, embora bem acessível a sistemas ternários, é complexa para sistemas multicomponentes.

Este problema de como decidir qual processo de separação usar, para uma mistura cujo comportamento não é conhecido, motivou a realização deste trabalho, uma vez que tal problema tem sido apresentado ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) com freqüência.

Diante dessa situação, é de fundamental importância o desenvolvimento de uma metodologia que permita a rápida identificação de um dado sistema, principalmente daqueles que apresentam alta não-idealidade, como os casos de miscibilidade parcial na fase líquida. Este trabalho se concentra nos sistemas possivelmente mais não-ideais e com apresentação de duas fases líquidas e uma vapor, enquanto que Henriques (1995) está estudando sistemas ideais e não-ideais sem miscibilidade parcial.

Além da motivação deste estudo se originar de problemas apresentados pelas indústrias, outra ligação deste trabalho com a indústria é a ferramenta utilizada para efetuar os cálculos, que é o simulador comercial PROII (SIMSCI, 1992). Simuladores comerciais são amplamente usados na indústria e cada vez mais também nas universidades; sua vantagem reside no extenso banco de

dados que possuem, o que quase elimina o trabalho (muitas vezes, difícil) de se procurar propriedades físicas na literatura; outra grande vantagem é a disponibilidade de várias operações unitárias num mesmo pacote, tornando possível a simulação de processos inteiros.

Uma das desvantagens dos simuladores, entretanto, reside justamente no fato de serem "caixas pretas", ou seja, não se tem pleno conhecimento dos algoritmos e métodos utilizados pelo software, fato este que tem sido motivo de curiosidade por parte do meio acadêmico. No manual, entretanto, existem muitas explicações.

Convém salientar, entretanto, que o grande uso que se tem feito dos simuladores, tanto nas indústrias como nas universidades (mais recentemente), para tratar de problemas variados, confere a estes pacotes um grau de confiabilidade. Ainda assim, é sempre aconselhável comparar os dados obtidos via simulação com os dados existentes na literatura.

O estudo do comportamento de sistemas binários tem sido feito e apresentado na literatura há bastante tempo e com relativa facilidade; o estudo de sistemas ternários, contudo, é mais difícil principalmente devido à representação utilizada. Para sistemas ternários costuma-se representar o equilíbrio de fases através de diagramas triangulares; para o caso do equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), entretanto, os diagramas triangulares não são tão claros em termos de estudo do comportamento termodinâmico quanto os diagramas PTxy usados para sistemas binários. Devido a esse motivo, Maciel e McGreavy (1989) desenvolveram uma nova representação gráfica, as chamadas superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3 , que são baseadas na representação utilizada para sistemas binários (gráficos xy) e que serão utilizadas neste trabalho para se estudar o comportamento de sistemas ternários.

I.2 OBJETIVOS DA TESE

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia que permita o estudo de sistemas ternários e a rápida determinação da miscibilidade parcial na fase líquida, fazendo-se uso do simulador comercial PROII (SIMSCI, 1992) para realizar os cálculos de equilíbrio. São utilizadas superfícies de equilíbrio (Maciel e McGreavy, 1989) para se efetuar esse estudo, onde são analisados vários sistemas de interesse industrial. A partir desse estudo podem ser estabelecidos heurísticos que auxiliem na escolha de processos de separação adequados a cada mistura.

Também se pretende, neste trabalho, determinar a existência ou não de azeótropos ternários e sua composição.

I.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

No segundo capítulo é feita uma breve descrição da teoria de destilação extrativa e azeotrópica, e uma revisão da literatura sobre o equilíbrio líquido-líquido-vapor e a sua representação.

O terceiro capítulo trata do desenvolvimento das superfícies de equilíbrio, como são constituídas e como se obter informações a partir delas. Para se "apresentar" as superfícies é utilizado um sistema ideal: n-hexano/n-heptano/n-octano, à pressão de 1 atm.

No quarto capítulo é desenvolvida a metodologia para utilizar o simulador PROII como ferramenta de cálculo; abrange a construção dos arquivos de entrada, a leitura dos arquivos de saída pelo programa desenvolvido neste trabalho e a geração das superfícies. Também trata da correção de resultados incoerentes e da utilização do programa DATAPREP (SIMSCI, 1992) para prever propriedades físicas e parâmetros, quando não forem encontrados no banco de dados do PROII.

No quinto capítulo são apresentados os sistemas estudados neste trabalho e qual o interesse (ou aplicação) da indústria para cada sistema. Também é analisado, nas superfícies, o aparecimento de duas fases líquidas e é feita a determinação da existência ou não de azeótropos ternários.

O capítulo seis traz a exploração da linha de inversão, ou seja, é feita uma análise das linhas de inversão dos sistemas estudados, procurando-se levantar hipóteses que levem a posterior estabelecimento de heurísticos para a escolha de processos de separação.

No sétimo capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros que continuem com a obtenção de resultados ou que testem as hipóteses aqui levantadas.

No capítulo oito encontra-se a bibliografia consultada.

O apêndice A contém as equações e grupos estruturais do simulador.

O apêndice B traz as propriedades geradas pelo programa DATAPREP (SIMSCI, 1992) para o metil-furfural.

CAPÍTULO II

EQUILÍBRIO MULTIFÁSICO

Este capítulo vai rever a representação dos dados de ELLV na literatura, fazer uma revisão dos modelos, parâmetros e sistemas que a literatura tem apresentado para os casos de ELLV e apresentar uma breve descrição das teorias de destilação extrativa e azeotrópica.

II.1 METODOLOGIA TERMODINÂMICA PARA OS CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

A literatura apresenta dois métodos para se calcular o equilíbrio líquido-líquido-vapor :

- técnica da minimização da energia livre de Gibbs
- igualdade das fugacidades aliada à resolução do balanço de massa.

Entre os algoritmos que utilizam o primeiro método encontram-se os propostos por Dluzniewski et al. (1973), Gautam e Seider (1979 a,b), Ross e Seider (1980), Castillo e Grossmann (1981), Soares et al (1982) e Gautam e Wareck (1986).

O segundo método foi empregado nos algoritmos apresentados por Henley e Rosen (1969), Block e Hegner (1976), Mauri (1980), Ferraris e Morbidelli (1981), Prokopakis e Seider (1983), Wu e Bishnoi (1986) e Andrade (1991).

Os dois métodos necessitam do conhecimento prévio do número de fases em equilíbrio e de uma boa estimativa inicial das composições de equilíbrio, sendo que a técnica de minimização da energia livre de Gibbs é condição necessária e suficiente para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor. Esse método,

entretanto, é mais complexo que o da igualdade das fugacidades (Andrade, 1991). Andrade utilizou o método da igualdade das fugacidades aliado ao balanço de massa; sua principal inovação foi utilizar a metodologia de Nelson (1987) para determinar o número e tipo de fases em equilíbrio em conjunto com uma metodologia para determinação das estimativas iniciais das composições de equilíbrio.

Pucci et al. (1986) citaram, como procedimentos usados para se procurar por possíveis imiscibilidades, a minimização da entalpia livre total de mistura (que não é suficiente) e a solução da equação de isoatividade. Os autores utilizaram a igualdade das atividades, para simplificar o problema.

Já Sampath e Lelpzger (1985) desenvolveram um algoritmo que não dependeria tão fortemente das estimativas iniciais.

Schuil e Bool (1985) desenvolveram um modelo para o cálculo do valor de K (constante de equilíbrio) misturado que poderia ser facilmente adaptado a programas existentes de flash e destilação trifásicos; os autores salientaram, em problemas-exemplo, que não necessitaram de quaisquer estimativas iniciais para resolver os cálculos.

Gautam e Wareck (1986) concluíram que o método por eles desenvolvido é robusto o suficiente para manusear uma ampla faixa de estimativas iniciais.

Wu e Bishnoi (1986) também incorporaram a geração de estimativas iniciais em seu algoritmo, e descreveram o procedimento para gerá-las.

No caso do simulador comercial PROII (SIMSCI, 1992), que será utilizado neste trabalho, não há necessidade de estimativas iniciais pois as mesmas são feitas pelo próprio software; contudo, recomenda-se fortemente a indicação do componente-chave de cada fase para facilitar a convergência dos cálculos.

II.2 MODELOS TERMODINÂMICOS

Outro ponto importante, segundo Andrade (1991), para a correta resolução dos cálculos de equilíbrio trifásico é a utilização de modelos termodinâmicos realísticos, que representem adequadamente o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV).

A literatura tem apresentado vários modelos termodinâmicos para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida; Abrams e Prausnitz (1975) desenvolveram o modelo UNIQUAC para o cálculo das não-idealidades da fase líquida; este modelo utiliza dois parâmetros binários ajustáveis e pode ser utilizado tanto para cálculos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) como de equilíbrio líquido-líquido (ELL). O modelo UNIQUAC tem sido usado em diversos trabalhos, tais como : Boston e Britt (1978), Prokopakis e Seider (1983), Ohanomah e Thompson (1984), Sampath e Lelpzger (1985), Schuil e Bool (1985), Gautam e Wareck (1986), Wu e Bishnoi (1986), Kingsley e Lucia (1988) e Andrade (1991).

Outro modelo bastante freqüente na literatura é a equação NRTL (Reid et all, 1987), que foi utilizada por : Block e Hegner (1976), Newsham e Vahdat (1977a,b), Mauri (1980), Castillo e Grossmann (1981), Ferraris e Morbidelli (1981), Soares et all (1982), Schuil e Bool (1985) e Pucci et all (1986).

Cha e Prausnitz (1985) apresentaram um fator de correção para os cálculos de ELLV envolvendo g^E (energia de Gibbs molar em excesso); foram estudados dezenove sistemas ternários, sendo utilizadas as equações UNIQUAC e NRTL. Sua intenção foi melhorar os cálculos de equilíbrio líquido-líquido ternários e, conseqüentemente, os resultados obtidos para cálculos de equilíbrio líquido-líquido-vapor.

Alguns outros modelos citados na literatura porém pouco usados são : equação de Black e equação de Margules de 4ª ordem (Newsham e Vahdat, 1977a,b) e equação Van Laar modificada (Ross e Seider, 1980); um dos primeiros trabalhos publicados na área de equilíbrio líquido-líquido-vapor foi o de Henley e Rosen (1969);

em seus cálculos foi utilizada a equação de Wohl.

Fredenslund et al (1986) utilizaram os métodos UNIFAC e UNIFAC modificado para realizar predições de equilíbrios líquido-líquido-vapor.

Holldorff e Knapp (1988) fizeram vários experimentos envolvendo ELLV e determinaram parâmetros termodinâmicos para as equações de Margules, Van Laar, NRTL, UNIQUAC e UNIQUAC modificado. Também ressaltaram que, para os sistemas estudados, o método UNIFAC não produzia bons resultados, razão pela qual desenvolveram e apresentaram novos parâmetros UNIFAC para a interação água/éter (alifático); ressaltaram que é necessário haver parâmetros UNIFAC diferentes para éteres alifáticos e éteres cíclicos.

Cairns e Furzer (1990a) testaram principalmente os métodos de contribuição de grupos UNIFAC, UNIFAC-VLE, UNIFAC-LLE, UNIFAC modificado, ASOG e ASOG modificado; analisaram o desempenho de cada método na simulação das colunas de destilação; concluíram que os métodos que apresentaram melhor desempenho foram UNIFAC-VLE, UNIFAC modificado e ASOG. Ainda segundo Cairns e Furzer, entretanto, há necessidade de um modelo preditivo mais preciso para ELLV, que possa ser usado na modelagem de destilação trifásica.

Cairns e Furzer (1990b) usaram o sistema 1-propanol/água/1-butanol para testar os modelos citados anteriormente e mais os modelos NRTL e UNIQUAC; dos resultados obtidos puderam concluir que, primeiro, o modelo escolhido afeta grandemente os resultados obtidos e, segundo, que os modelos termodinâmicos testados fornecem boas estimativas da composição da fase vapor e dos pontos de bolha, porém a sua predição da extensão da região trifásica é muito pobre. Os autores simularam torres de destilação azeotrópica trifásica.

Connemann et al (1990) comentaram que as equações comumente usadas para representar simultaneamente ELL e ELV de

sistemas são pouco flexíveis e, conseqüentemente, fornecem resultados pobres. Para corrigir essa deficiência, os autores modificaram a equação NRTL de duas maneiras: a primeira (modelo I), através da substituição do parâmetro de interação original por um parâmetro modificado, e a segunda modificação (modelo II) consistia em introduzir um fator de correção, analogamente à alteração feita por Cha e Prausnitz (1985) nas equações UNIQUAC e NRTL. Os autores compararam os dois modelos separadamente e concluíram que ambos representaram melhor os dados experimentais que a equação NRTL original, sendo que o modelo I é melhor que o modelo II.

Pham e Doherty (1990a) usaram o modelo de Margules com dois parâmetros, o modelo de solução regular e a equação NRTL. Observaram que todos os modelos realizaram previsões ruins do ELLV, e que os resultados variaram muito de um modelo para outro. Apesar das previsões ruins, Pham e Doherty concluíram que a descrição era qualitativamente aceitável, o que possibilitaria se efetuarem análises em cima dos diagramas gerados.

II.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR E EQUAÇÕES DE ESTADO

Os modelos de equação de estado não têm sido muito utilizados, porém Robinson e Peng (1980) fizeram uma revisão de trabalhos que empregavam essas equações; as equações utilizadas eram Redlich-Kwong, Redlich-Kwong modificada por Wilson e Peng-Robinson. Os autores concluíram que as equações de estado existentes são adequadas para a previsão do comportamento multifásico em sistemas sem reação química, mesmo em situações que incluam água como um componente significativo (embora nestes casos deva-se tomar cuidado com as regras de mistura dos parâmetros binários de interação).

No trabalho de Cha e Prausnitz (1985) as propriedades da fase vapor foram descritas pela equação de estado virial (truncada após o segundo termo) ou por uma teoria "química" de imperfeições do vapor, quando havia formação de dímeros na fase

vapor.

Fredenslund et al (1986) utilizaram, além dos métodos UNIFAC e UNIFAC modificado, uma equação de estado denominada "equação de estado de contribuição de grupos" (GC-EOS) em seus cálculos.

Luks (1986) comentou que as equações de estado cúbicas são capazes de manifestar a maior parte dos equilíbrios de fases fluidas observados em misturas binárias apolares ou ligeiramente polares e não-eletrólitos.

Panagiotopoulos e Reid (1986) utilizaram a equação cúbica de estado de Peng-Robinson; empregaram uma regra de mistura diferente da usual para os parâmetros de interação, e efetuaram seus cálculos para pressões elevadas.

Michelsen (1986) usou, em seus cálculos, duas equações de estado para calcular todas as propriedades termodinâmicas: Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong.

Gautam e Wareck (1986) estudaram um sistema trifásico com ácido, e utilizaram a equação virial de Hayden-O'Connell para a fase vapor.

Gautam e Wareck (1986), Pucci et al (1986), Wu e Bishnoi (1986), Kingsley e Lucia (1988) e Holldorff e Knapp (1988) também utilizaram a equação virial em seus cálculos.

Segundo Benmekki e Mansoori (1988), as equações de estado não costumam prever com confiabilidade o comportamento de fases de sistemas polares; elas também falham ao descrever sistemas que exibem mais de duas fases em equilíbrio. A alternativa proposta pelos autores para solucionar este problema foi utilizar regras de mistura da mecânica estatística e introduzir os efeitos de "três corpos não semelhantes". Foi usada a equação de Peng-Robinson nesse trabalho, comparando-se os resultados obtidos com as regras de mistura originais de Peng-Robinson e as regras de

mistura da mecânica estatística.

Bishnoi et all (1989) utilizaram a equação de estado de Trebble e Bishnoi.

Trebble (1989) usou a equação de estado Soave-Redlich-Kwong com parâmetros de interação nulos.

Ritter et all (1990) usaram a equação de estado Peng-Robinson para um sistema em equilíbrio líquido-líquido-gás.

Heidemann e Kokal (1990) propuseram utilizar uma equação de estado cujas regras de mistura incorporavam modelos de energia livre em excesso; para os sistemas trifásicos estudados, eles combinaram a equação Van der Waals com parâmetros NRTL. Seu principal objetivo foi permitir o uso direto de correlações de energia livre em excesso, para dados a baixa pressão, em uma equação de estado.

Englezos et all (1990) usaram uma equação de estado cúbica proposta por Trebble e Bishnoi.

Huang (1991) usou a equação de estado desenvolvida por Patél e Teja para estudar vários sistemas em ELV ou ELL e um sistema em ELLV. Huang justificou o uso de uma equação de estado pelo fato de ser aplicável tanto a baixas pressões como a altas pressões, enquanto que os modelos de coeficientes de atividade só podem ser aplicados a pressões baixas e moderadas; também foi concluído que a equação de estado apresenta o mesmo desempenho que os modelos de coeficientes de atividade. Huang usou, contudo, as equações UNIQUAC e NRTL para calcular a entalpia livre em excesso da equação de estado, de forma que seus resultados estavam associados a esses modelos.

O simulador comercial PROII (SIMSCI, 1992) apresenta vários modelos para o cálculo do equilíbrio de fases; para cálculos de ELLV ele dispõe de modelos e equações conforme mostra a tabela II.1 (mais detalhes de cada equação são encontrados no

Apêndice A).

Tabela II.1 - Modelos e equações disponíveis no PROII

| Sigla | Método ou modelo (descrição) |
|----------|--|
| SRKKD | Soave-Redlich-Kwong (Kabadi-Danner) |
| SRKH | Soave-Redlich-Kwong (Huron-Vidal) |
| SRKP | Soave-Redlich-Kwong (Panagiotopoulos e Reid) |
| SRKM | Soave-Redlich-Kwong (SIMSCI) |
| PRH | Peng-Robinson (Huron-Vidal) |
| PRP | Peng-Robinson (Panagiotopoulos e Reid) |
| PRM | Peng-Robinson (SIMSCI) |
| IGS | Grayson-Streed melhorada |
| UNIWAAL | UNIWAALS |
| NRTL | NRTL |
| UNIQUAC | UNIQUAC |
| UNIFAC | UNIFAC |
| UFT1 | UNIFAC - Lyngby |
| UFT2 | UNIFAC - Dortmund |
| UFT3 | UNIFAC dependente da temperatura |
| UNFV | UNIFAC - opção volume livre |
| VANLAAR | equação Van Laar |
| MARGULES | equação Margules |
| REGULAR | teoria de solução regular |
| FLORY | Flory-Huggins |

II.4 PARÂMETROS

Os parâmetros utilizados nos modelos termodinâmicos são muito importantes na obtenção de bons resultados; Block e Hegner (1976) utilizaram a equação NRTL e selecionaram o melhor grupo de parâmetros ajustando dados de equilíbrio de sistemas binários. Ainda comentaram que é freqüentemente necessário ajustar os parâmetros a partir de dados de equilíbrio trifásico de misturas binárias ou de dados de equilíbrio líquido-líquido para um sistema ternário.

Já Newsham e Vahdat (1977a,b) tentaram demonstrar que cálculos confiáveis de equilíbrio líquido-líquido-vapor poderiam ser feitos exclusivamente a partir de parâmetros oriundos do equilíbrio líquido-líquido, que por sua vez é muito mais fácil de medir do que o equilíbrio líquido-vapor.

Sampath e Lelpzger (1985) usaram parâmetros UNIQUAC ajustados a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido. Para a fase vapor usaram uma equação de estado e mostraram que é muito importante utilizar-se um parâmetro de interação binário, principalmente para pressões elevadas. Comentaram que, ao se utilizar equações de estado para descrever equilíbrios trifásicos, é necessário usar parâmetros de interação dependentes da temperatura.

Robinson e Peng (1980), em sua análise sobre a utilização de equações de estado para cálculos de ELLV, citaram vários trabalhos em que os parâmetros de interação eram dependentes da temperatura.

Dados de ELL têm sido usados no ajuste de parâmetros, como fizeram Mauri (1980), Ross e Seider (1980), Soares et al. (1982) e Prokopakis e Seider (1983). Foi ressaltado ainda, por Prokopakis e Seider (1983), que, se fossem utilizados dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas ternárias ou dados de equilíbrio líquido-líquido-vapor, os resultados obtidos com o ajuste seriam melhores.

Schuil e Bool (1985) apresentaram os parâmetros utilizados ou indicaram as fontes de dados mas nada comentaram sobre a influência dos parâmetros nos cálculos.

Cha e Prausnitz (1985) comentaram bastante a influência dos parâmetros nos cálculos de equilíbrio; segundo os autores, quando se utilizam dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários para prever o equilíbrio envolvendo três componentes, as incertezas nos parâmetros binários afetam a predição; tais incertezas afetam pouco os cálculos de ELV de sistemas ternários, mas têm grande efeito sobre o ELL de misturas ternárias (para sistemas com dois pares completamente miscíveis e um par parcialmente miscível). Comentaram ainda que para se corrigir esse problema seria necessário ajustar os parâmetros binários à luz dos dados de ELL ternários; na representação simultânea do ELV e do ELL haveria, contudo, a introdução de erros nos cálculos de ELV. Para evitar esse problema, Cha e Prausnitz apresentaram um fator de correção empírico determinado a partir de dados de ELL e que não afetaria os cálculos de ELV. A temperatura dos dados binários deve ainda ser próxima da temperatura para o sistema ternário; o fator de correção apresentado não dispensa, contudo, a necessidade de se usar bons parâmetros, que forneçam pelo menos uma aproximação inicial grosseira.

Gautam e Wareck (1986) não fizeram comentários a respeito da influência dos parâmetros utilizados nos cálculos de equilíbrio; apenas citaram as fontes de onde extraíram os parâmetros UNIQUAC que utilizaram.

Wu e Bishnoi (1986) comentaram pouco a respeito dos parâmetros usados; apenas citaram as fontes de tais parâmetros e disseram que os coeficientes de atividade dados pelo modelo UNIQUAC são independentes da pressão e são funções muito fracas da temperatura; também disseram que a maioria dos casos de ELLV vistos se situavam numa faixa estreita de temperatura.

Panagiotopoulos e Reid (1986) utilizaram parâmetros encontrados na literatura, exceto para o par n-butanol/CO₂, cujos

dados foram medidos e apresentados pelos próprios autores.

Connemann et all (1990) desenvolveram e apresentaram parâmetros ajustados à temperatura de 333,1 K, para a equação NRTL modificada por eles. Para obter esses parâmetros foram utilizados dados de ELL e dados de ELV para o sistema ternário estudado, desenvolvidos no laboratório dos autores.

Englezos et all (1990) desenvolveram um programa para redução de dados e estimação de parâmetros; analisaram a influência da correlação de dados de ELLV e ELV simultaneamente, concluindo que, sempre que houver dados de ELLV disponíveis, estes devem ser usados para estimar os parâmetros e assim melhorar as predições que seriam feitas com base nos resultados obtidos. Sua análise, contudo, restringiu-se a um sistema binário.

Pham e Doherty (1990a) atribuíram aos parâmetros grande parte da "culpa" pela descrição ruim que os modelos fizeram do ELLV de diversos sistemas; para a equação NRTL, por exemplo, foram usados parâmetros de ELV binário e ELL binário e também parâmetros de ELL ternário. Quando o primeiro grupo de parâmetros foi usado, as linhas de amarração e o "envelope de pontos de ebulição do líquido heterogêneo" calculados discordavam bastante dos dados experimentais, mas foi determinado o azeótropo ternário (esse envelope se assemelha a uma curva binodal, mas não é a curva binodal pois as linhas de amarração foram determinadas a temperaturas diferentes); já quando foram usados apenas os parâmetros de ELL ternário, o "envelope" e as linhas de amarração calculados reproduziram bem os dados experimentais, mas não foi detectada a existência do azeótropo ternário. Esse mau desempenho dos parâmetros foi atribuído ao fato de que a maioria dos existentes na literatura vem de dados de ELV binário e ternário, ELL ternário e ELLV binário, e tal desempenho seria melhorado se fossem obtidos parâmetros de ELLV ternário.

Huang (1991) propôs que talvez os parâmetros de área e volume do modelo UNIQUAC sejam imprecisos, uma vez que, para

muitos sistemas, a equação de estado de Patél e Teja (PT) mais o modelo UNIQUAC não representavam tão bem os dados de ELL como de ELV. Para reforçar tal hipótese, afirmou que, se todos os parâmetros de interação fossem igualados a zero, a equação PT + UNIQUAC não seria capaz de prever com precisão o ELV de sistemas binários hidrocarboneto-hidrocarboneto, enquanto que a equação de estado PT isolada e a equação PT + NRTL conseguiriam fazê-lo.

Andrade (1991) comentou, a respeito da equação UNIQUAC, que "os parâmetros binários de interação são obtidos ou a partir de dados de ELV ou a partir de dados de ELL, sendo praticamente inexistente informações sobre os parâmetros oriundos de dados do sistema trifásico". Andrade desenvolveu um programa chamado FLASHTRI para realizar cálculos de equilíbrio trifásico e comparou os resultados obtidos com seu programa e os de Henley e Rosen (1969); para compará-los, usou os mesmos modelos e parâmetros de Henley e Rosen. Andrade testou sistemáticas de utilização de parâmetros binários do modelo UNIQUAC, obtidos a partir de dados de ELL e de ELV, em cálculos de ELLV; sua avaliação envolveu parâmetros obtidos a partir de sistemas binários, ternários ou de uma combinação dos dois.

II.5 SIMPLIFICAÇÕES

A maioria dos trabalhos tem considerado a fase vapor como sendo ideal, e portanto com coeficientes de fugacidade na fase vapor iguais a 1 (um).

Já no trabalho de Sampath e Lelpzger (1985) foi feita a simplificação que consiste em considerar a atividade da água na fase líquida aquosa igual a 1 (um). Os autores justificaram tal simplificação baseados na grande redução do tempo gasto para os cálculos, enquanto que a qualidade dos resultados não seria prejudicada; tal simplificação seria, no entanto, válida apenas para sistemas água-hidrocarboneto.

Schuil e Bool (1985) apresentaram problemas de cálculo para tambores "flash" e colunas de destilação; em um dos casos (sistema propanol/água/butanol) consideraram a fase vapor como sendo ideal; já para o sistema água/ácido fórmico/ácido acético/tolueno foram calculados os coeficientes de fugacidade da fase vapor pela teoria "química" de não-idealidade da fase vapor para substâncias fortemente interagentes.

II.6 DIAGRAMAS USADOS NA REPRESENTAÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

Block e Hegner (1976) utilizaram diagramas triangulares para os sistemas: álcool butílico/água/acetato de butila e álcool butílico/água/álcool propílico, todos à pressão de 1,013 bar. Nos diagramas apareciam as composições dos estágios, as linhas de amarração líquido-vapor, as linhas de amarração líquido-líquido e a curva binodal. Os autores procuraram mostrar quais estágios da coluna eram bifásicos e quais eram trifásicos, além de apresentar a composição das correntes de produto das colunas.

Newsham e Vahdat (1977a,b) apresentaram diagramas retangulares para as misturas: metanol(1)/n-butanol(2)/água(3) a 744,8 mmHg, etanol(1)/n-butanol(2)/água(3) a 766,8 mmHg e n-propanol(1)/n-butanol(2)/água(3) a 748,3 mmHg. Os diagramas apresentavam as composições dos componentes 1 (um) e 2 (dois) nas fases líquidas e na fase vapor.

Gautam e Seider (1979a) apresentaram um diagrama de equilíbrio líquido-líquido-vapor para o sistema glicol/álcool laurílico/nitrometano a 295,2 K e 1,013 bar, que continha os contornos onde a energia livre de Gibbs de mistura era constante; usaram esse diagrama para mostrar a região de três fases líquidas em equilíbrio, onde a energia de Gibbs é mínima; ressaltaram que os pares glicol/nitrometano, álcool laurílico/nitrometano e glicol/álcool laurílico também apresentam miscibilidade parcial. Foi também apresentado um diagrama tridimensional com a superfície hipotética da energia livre de Gibbs em função do

número de moles do componente 1 (um) nas fases L_1 e L_2 , numa tentativa de mostrar porque, quando se assume um número muito pequeno de fases em equilíbrio, a procura pelo mínimo da energia livre de Gibbs é limitada por uma fronteira dentro do espaço de procura possível.

Robinson e Peng (1980) apresentaram diagramas de: pressão versus fração molar de água (na fase vapor e na fase líquida orgânica) para o sistema metano/n-butano/água, de fração molar de hidrocarbonetos (na fase líquida rica em água) versus pressão para o mesmo sistema, de fração molar de CO_2 versus pressão para o sistema CO_2 /água, de fração molar de H_2S versus pressão para o sistema H_2S /água e de temperatura versus pressão para o sistema metano/dióxido de carbono/sulfeto de hidrogênio.

Mauri (1980) apresentou vários diagramas: diagramas T versus xy e x versus y para o sistema 1-butanol/água, gráficos de composição versus temperatura e de x versus y para o sistema água/álcool terc-butílico, uma figura com as superfícies de ponto de orvalho e de ponto de bolha para a mistura acrilonitrila/acetoneitrila/água e um diagrama ternário no ponto de ebulição sob 760 mmHg para o sistema água/benzeno/etanol. Também foi apresentado um diagrama qualitativo de composição versus temperatura para uma mistura binária qualquer com equilíbrio líquido-líquido-vapor.

Ross e Seider (1980) apresentaram diagramas de fração molar líquida média versus pratos da coluna para os sistemas água/propanol/butanol e etanol/água/n-butanol. Mostraram também o efeito que a presença de correntes laterais tem sobre a concentração dos componentes ao longo da coluna.

Soares et al (1982) utilizaram diagramas triangulares de composição para o sistema etanol/acetato de etila/água e diagramas triangulares de fase para o sistema metanol/acetato de etila/água; apresentaram também um gráfico com a influência da temperatura do flash sobre a quantidade de vapor e gráficos de energia livre de Gibbs versus composição para os sistemas

binários: acetato de etila/água, metanol/acetato de etila e metanol/água.

Prokopakis e Seider (1983) apresentaram diagramas triangulares com: composição do vapor "overhead" em equilíbrio com o líquido que sai do prato de topo da coluna, perfis de fração molar de líquido e vapor para o prato n° 41 ao longo das iterações, a curva binodal obtida usando-se apenas parâmetros de equilíbrio líquido-vapor e a curva binodal experimental. Também apresentaram gráficos com os perfis de temperatura e composição molar ao longo da coluna.

Fredenslund et all (1986) procuraram apresentar diagramas xy com ELLV, uma vez que estudaram sistemas binários trifásicos.

Zeck e Knapp (1986a) usaram o diagrama xy tradicional para representar o ELLV para o sistema etano/metanol. Para o sistema ternário $N_2/C_2H_6/CH_3OH$ utilizaram um diagrama triangular com a composição das fases líquidas e da vapor; a diferença entre sua representação e a geralmente apresentada na coleção DECHEMA (Gmehling et all, 1978) é que, em seu trabalho, Zeck e Knapp apresentaram um diagrama triangular com as composições de ELLV que delimitavam a região trifásica do sistema $N_2/C_2H_6/CH_3OH$, enquanto que a coleção DECHEMA apresenta apenas as composições de sistemas em ELV ou em ELL. Também plotaram um gráfico tridimensional, na forma de um prisma, com as variáveis Pxy.

Luks (1986) utilizou principalmente diagramas de pressão de vapor versus temperatura para descrever o comportamento multifásico em misturas.

Radosz (1986) usou diagramas triangulares para representar o ELL de misturas ternárias e diagramas na forma de prismas para sistemas ternários em que há o ELLV. O prisma tem escalas de pressão ou temperatura e de composição, sendo que cada seção transversal do mesmo representa um diagrama triangular isobárico ou isotérmico, enquanto que os lados do prisma são diagramas binários Px ou Tx. O autor também mostrou um diagrama triangular

qualitativo, onde aparecem as zonas de equilíbrio de fases (de uma até três fases).

Panagiotopoulos e Reid (1986) usaram diagramas triangulares para representar o ELLV; apresentaram vários diagramas a pressões variando de 2 MPa a 15 MPa e analisaram a influência da pressão sobre a extensão da região trifásica. Também usaram esses diagramas para um caso de equilíbrio entre quatro fases: LLLG; procuraram mostrar graficamente que essa região é o resultado da evolução de duas regiões trifásicas para uma de quatro fases, que por sua vez evoluiria novamente para duas regiões trifásicas diferentes. Além de estudarem esse comportamento apresentado pelo sistema água/n-butanol/ CO_2 , citaram que o único outro sistema conhecido que apresenta tal comportamento é o sistema isopropanol/água/ CO_2 .

Michelsen (1986) apresentou diagramas de pressão versus temperatura onde delineou a fronteira entre as fases do sistema; também foram indicados os pontos críticos nesses diagramas; Michelsen ainda indicou o ponto tricrítico, isto é, o ponto onde todas as fases em equilíbrio são mutuamente críticas.

Benmekki e Mansoori (1988) utilizaram diagramas de pressão versus temperatura para os sistemas binários (inclusive os trifásicos) e diagramas triangulares, de composição, para os sistemas ternários.

Holldorff e Knapp (1988) utilizaram principalmente diagramas P_x , porém seus sistemas eram constituídos de dois componentes.

Bishnoi et al (1989) usaram diagramas de pressão versus fração de fase (não é a fração molar dos componentes).

Treble (1989) estudou nove sistemas ternários trifásicos, porém não apresentou diagramas representando esses sistemas; seu trabalho concentrou-se em desenvolver técnicas para gerar valores de K (razão da fração molar no vapor pela fração molar no líquido

- y_i/x_i), e apenas os valores obtidos foram apresentados em um gráfico de pressão versus valores de K.

Cairns e Furzer (1990a,b) utilizaram principalmente diagramas de número de pratos na coluna versus fração molar ou temperatura, mas também apresentaram alguns diagramas triangulares para representar os sistemas multicomponentes estudados e algumas superfícies tridimensionais com a temperatura de ponto de bolha para sistemas ternários.

Ritter et al (1990) também procuraram representar um sistema trifásico ternário através de um prisma, com as composições dos componentes e a pressão do sistema.

Connemann et al (1990) utilizaram basicamente diagramas triangulares para representar o equilíbrio de fases em um sistema ternário; um dos diagramas apresentava pontos de ELL e apenas para o azeótropo heterogêneo foi plotado o ponto da fase vapor; o outro diagrama foi usado para mostrar quantos pontos de pressão total foram determinados dentro e fora da região heterogênea.

Pham e Doherty (1990a) usaram diagramas de fase para sistemas ternários em ELLV; representaram vários pontos em equilíbrio, as linhas de amarração e a linha de vapor (que liga os pontos da fase vapor em equilíbrio com os pontos das fases líquidas); as linhas de amarração impressas formam o "envelope de pontos de ebulição do líquido heterogêneo"; Pham e Doherty apresentaram também um diagrama tridimensional, na forma de um prisma, onde esse "envelope" é o perímetro da "superfície de pontos de ebulição do líquido heterogêneo" e procuraram relacionar o comportamento da linha de vapor e dessa superfície com a formação de azeótropos heterogêneos. Além disso, usaram diagramas de fase para plotar pontos experimentais de ELLV e pontos calculados em seu trabalho, compararam a forma do "envelope de pontos de ebulição do líquido heterogêneo" formado pelo pontos experimentais e pelos calculados e as linhas de amarração experimentais e calculadas.

Huang (1991) usou diagramas de pressão versus temperatura para representar o ELLV, e apresentou a composição do sistema ternário apenas em tabelas.

Andrade (1991) apresentou diagramas de fase para o sistema água/acetato de butila/butanol à temperatura de 90,6°C e 760 mmHg de pressão, onde mostrou as regiões envolvendo cada tipo de equilíbrio: ELL, ELV, ELLV e somente fase líquida.

II.7 SISTEMAS COM EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

Os sistemas trifásicos (ELLV) mais freqüentemente encontrados na literatura são compostos de três componentes, embora haja exemplos binários e quaternários. Além disso, a grande maioria é estudada à pressão de 1 atm ou próxima desse valor. Exceções: Dluzniewski et al (1973) e Gautam e Seider (1979a) → 40 atm; Zeck e Knapp (1986a), que estudaram um sistema à pressão de 25 bar.

A Tabela II.2 relaciona os sistemas já estudados e a referência em que aparecem:

Tabela II.2 - Sistemas trifásicos apresentados pela literatura

| | |
|--|---------------------------|
| etanol/benzeno/água | Henley e Rosen (1969) |
| propileno/éter isopropílico/ isopropanol/água | Dluzniewski et all (1973) |
| álcool butílico/água/acetato de butila | Block e Hegner (1976) |
| álcool butílico/água/álcool propílico | |
| metanol/água/n-butanol | Newsham e Vahdat (1977a) |
| etanol/água/n-butanol | |
| n-propanol/água/n-butanol | |
| propanol/butanol/água | Swartz (1977) |
| propileno/éter isopropílico/ isopropanol/água | Gautam e Seider (1979a) |
| nitrogênio/metano/etano | Robinson e Peng (1980) |
| n-octano/octeno/1-nitroetano | |
| misturas hidrocarboneto/água | |
| metano/n-butano/água | |
| sistemas binários contendo nitrogênio, amônia, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e água | |
| metano/sulfeto de hidrogênio/ dióxido de carbono | |
| 1-butanol/água | Mauri (1980) |
| água/álcool terc-butílico | |
| água/benzeno/etanol | |

Continuação da tabela II.2

| | |
|---|------------------------------|
| propanol/água/butanol | Ross e Seider (1980) |
| etanol/água/n-butanol | |
| benzeno/acetonitrila/água | Castillo e Grossmann (1981) |
| propanol/butanol/água | Ferraris e Morbidelli (1981) |
| etanol/acetato de etila/água | Soares et all (1982) |
| metanol/acetato de etila/água | |
| etanol/benzeno/água | Prokopakis e Seider (1983) |
| água/metanol/benzeno | Ohanomah e Thompson (1984) |
| álcool butílico/água/álcool propílico | |
| metanol/água/butanol | |
| etanol/água/butanol | |
| propanol/água/butanol | Schuil e Bool (1985) |
| água/etanol/butanol | |
| água/ácido fórmico/ácido acético/ tolueno | |
| acetonitrila/n-heptano/benzeno | Cha e Prausnitz (1985) |
| metanol/n-heptano/benzeno | |
| metanol/ciclohexano/etanol | |
| acetonitrila/ciclohexano/etanol | |
| acetonitrila/ciclohexano/tolueno | |
| n-hexano/sulfolano/benzeno | |
| água/acetato de etila/metanol | |
| água/acetato de etila/etanol | |

Continuação da tabela II.2

| | |
|---|------------------------|
| água/nitroetano/1-propanol | Cha e Prausnitz (1985) |
| água/clorofórmio/acetona | |
| furfural/2,2,4-trimetil-pentano/ benzeno | |
| ciclohexano/furfural/benzeno | |
| acetonitrila/ciclohexano/benzeno | |
| ciclohexano/nitrometano/benzeno | |
| ciclohexano/sulfolano/benzeno | |
| água/acrilonitrila/acetonitrila | |
| n-heptano/n-metil-pirrolidina/ benzeno | |
| n-hexano/acetonitrila/etanol | |
| acetato de isopropila/ácido acético/água | Gautam e Wareck (1986) |
| etano/metanol | Zeck e Knapp (1986a) |
| nitrogênio/etano/metanol | |
| eteno (etileno)/metanol | Zeck e Knapp (1986b) |
| nitrogênio/etileno/metanol | |
| CO ₂ + óleo cru | Luks (1986) |
| gás rico (metano+etano+propano) + óleo cru | |
| N ₂ + etano | |
| N ₂ + propano | |
| metano + n-hexano | |
| metano + n-heptano | |

Continuação da tabela II.2

| | |
|---|---------------------|
| CO ₂ + n-tridecano | Luks (1986) |
| CO ₂ + n-alkylbenzenos | |
| etano + n-octadecano | |
| etano + n-docosano | |
| etano + n-tetracosano | |
| etano + n-octacosano | |
| etano + n-nonadecano + n-eicosano | |
| CO ₂ + n-decano + n-eicosano | |
| metano + etano + n-octano | |
| CO ₂ + n-nonadecano + N ₂ | |
| CO ₂ + n-nonadecano + propano | |
| N ₂ + metano + etano | |
| metanol + etano | |
| metanol + etileno | |
| metanol + etano + nitrogênio | |
| metanol + etileno + N ₂ | |
| metano + tolueno | |
| água/acrilonitrila/acetonitrila | Wu e Bishnoi (1986) |
| 2,2,4-trimetil-pentano/ furfural/ciclohexano/benzeno | |
| 2,2,4-trimetil-pentano/ furfural/ciclohexano | |
| 2,2,4-trimetil-pentano/ furfural/benzeno | |
| acetonitrila/n-heptano/benzeno | |

Continuação da tabela II.2

| | |
|--|-------------------------------|
| benzeno/água/etanol | Wu e Bishnoi (1986) |
| água/furfural | |
| 2-propanol/água/CO ₂ | Radosz (1986) |
| 2-butanol/água/n-butano | |
| água/metil-etil-cetona | Fredenslund et all (1986) |
| água/metil-isobutil-cetona | |
| água/n-amil-álcool | |
| água/isoamil álcool | |
| CO ₂ /n-butanol/água | Panagiotopoulos e Reid (1986) |
| CH ₄ -CO ₂ -H ₂ S | Michelsen (1986) |
| metano/etano/n-octano | |
| etano/n-octano/água | Nelson (1987) |
| n-hexano/1-propanol/água | Davies et all (1987) |
| ciclohexano/1-propanol/água | |
| n-hexano/etanol/água | |
| metil-etil-cetona/metanol/água | |
| benzeno/acetonitrila/água | Lantagne et all (1988) |
| etanol/benzeno/água | Kingsley e Lucia (1988) |
| etano/metanol | Benmekki e Mansoori (1988) |
| nitrogênio supercrítico/etano/ metanol | |
| éter dimetílico/água | Holldorff e Knapp (1988) |
| cloreto de metila/água | |

Continuação da tabela II.2

| | |
|---|-------------------------|
| etanol/água/alquilato (mistura de vários hidrocarbonetos) | Cairns e Furzer (1989) |
| condensado(vários componentes)/água/metanol | Bishnoi et all (1989) |
| metano/etano/octano | Trebble (1989) |
| metano/propano/octano | |
| metano/CO ₂ /octano | |
| CO ₂ /nitrogênio/nonadecano | |
| CO ₂ /propano/nonadecano | |
| CO ₂ /isopropanol/água | |
| CO ₂ /ácido acético/água | |
| CO ₂ /ácido propiônico/água | |
| CO ₂ /ácido butírico/água | |
| etanol/água/2,2,4-trimetil-pentano | |
| etanol/água/alquilato | |
| 1-propanol/água/1-butanol | Cairns e Furzer (1990b) |
| etanol/água/1-butanol | |
| propileno/benzeno/n-hexano/água | |
| acetona/clorofórmio/água | |
| 1-butanol/água/acetato de butila | |
| acrilonitrila/acetonitrila/água | |
| acetonitrila/tricloroetileno/água | |
| benzeno/água/etanol | |
| propano/butano/pentano/metanol/sulfeto de hidrogênio | |

Continuação da tabela II.2

| | |
|--|--------------------------|
| água/acetona/furfural | Cairns e Furzer (1990b) |
| <i>trans</i> -decalina/n-decano/dióxido de carbono | Ritter et all (1990) |
| água/2-butanona | Heidemann e Kokal (1990) |
| metanol/hexano | |
| etanol/água/ciclohexano | Connemann et all (1990) |
| sulfeto de hidrogênio/água | Englezos et all (1990) |
| acetato de etila/etanol/água | Pham e Doherty (1990a) |
| metanol/benzeno/heptano | |
| benzeno/isopropanol/água | |
| benzeno/etanol/água | |
| água/ácido fórmico/1,2-dicloro etano | |
| acrilonitrila/acetonitrila/água | |
| álcool alílico/água/tricloro etileno | |
| álcool alílico/água/tetracloro de carbono | |
| isopropil-amina/diisopropil-amina/água | |
| álcool isopropílico/diisopropil amina/água | |
| nitro-ciclohexano/ciclo-hexanona-oxima/água | |
| água/ácido acético/ <i>p</i> -xileno | |
| hexano/benzeno/sulfolano | |

Continuação da tabela II.2

| | |
|--|------------------------|
| água/etanol/tricloro eteno | Pham e Doherty (1990a) |
| água/ácido fórmico/metaxileno | |
| água/acetona/clorofórmio | |
| água/acetona/fenol | |
| etanol/benzeno/tetracloroeto de carbono | |
| água/acetona/clorofórmio | Pham e Doherty (1990b) |
| etanol/água/benzeno | Pham e Doherty (1990c) |
| etanol/água/tetracloroeto de carbono | |
| etanol/água/tricloro etileno | |
| isopropanol/água/benzeno | |
| álcool alílico/água/tricloro-etileno | |
| álcool alílico/água/tetracloroeto de carbono | |
| ácido acético/água/dicloro etileno | |
| ácido acético/água/formiato de propila | |
| etanol/água/éter etílico | |
| etanol/água/butanol | |
| etanol/água/ciclohexano | |
| etanol/água/acetato de etila | |
| isopropanol/água/ciclohexano | |
| água/ácido fórmico/metaxileno | |
| etanol/água/isooctano | |

Continuação da tabela II.2

| | |
|---|------------------------|
| etanol/água/pentano | Pham e Doherty (1990c) |
| propanol/água/butanol | |
| ácido acético/água/acetato de etila | |
| ácido acético/água/acetato de propila | |
| ácido acético/água/acetato de butila | |
| butileno/amônia/água | |
| butadieno/buteno/amônia | |
| sulfeto de hidrogênio/dióxido de carbono/metano | Huang (1991) |
| água/benzeno/etanol | Andrade (1991) |
| água/acetato de butila/butanol | |

Pucci et all (1986) citaram vários exemplos de sistemas com equilíbrio líquido-líquido-vapor; em seu trabalho estudaram uma mistura denominada cerveja butílica, composta de água, acetona, etanol e butanol.

Falaram também em um azeótropo binário heterogêneo, mas não esclareceram quais os componentes deste azeótropo; deram a impressão de ser água/butanol.

II.8 APLICAÇÕES DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

Ross e Seider (1980) citaram a fermentação de grãos para produzir etanol e a produção de fluorocarbonos; na fermentação de grãos para produzir etanol é formada uma mistura de álcoois de pesos moleculares superiores ao do etanol, conhecida como óleo

fúsel; o óleo fúsel é parcialmente miscível com água, ocorrendo então separação de fases líquidas durante a destilação. Na produção de fluorocarbonos, tetracloreto de carbono reage com fluoreto de hidrogênio (HF) para produzir CF_2Cl_2 e $CFCl_3$; quando a mistura é destilada e o HCl removido, há formação de duas fases líquidas entre HF não reagido e CF_2Cl_2 .

Luks (1986) citou alguns processos em que pode haver ocorrência de ELLV, como quando se pressuriza misturas de "gás rico" (metano+etano+propano) com óleo cru em um meio poroso; outro exemplo citado refere-se à separação/refinamento de gases sintéticos e naturais, como no caso da recuperação de gás natural por destilação a baixas temperaturas (especialmente de misturas gasosas ricas em N_2). Esse comportamento multifásico também foi observado em misturas de gás natural composto unicamente por hidrocarbonetos; também pode ocorrer no processamento de gases contendo CO (monóxido de carbono), como é o caso da gaseificação do carvão, bem como nos processos de absorção a altas pressões para retirada de componentes, desejáveis ou indesejáveis, de misturas de gás sintético ou natural. E na extração supercrítica de compostos orgânicos de soluções aquosas também pode aparecer uma segunda fase líquida.

Panagiotopoulos e Reid (1986) citaram que sistemas ternários incluindo água, um composto orgânico polar e um fluido supercrítico apresentam regiões de coexistência multifásica, e tais sistemas podem ser usados na extração supercrítica de compostos orgânicos de soluções aquosas.

Michelsen (1986) citou os processos de recuperação de óleo "enriquecido" e a injeção de dióxido de carbono em reservatórios a baixas temperaturas como casos em que o equilíbrio multifásico a altas pressões tem grande interesse.

Pucci et al (1986) citaram exemplos de aplicação do ELLV: desidratação de etanol com benzeno, desidratação de ácido acético com acetato de butila, destilação de cerveja etílica; estudaram a retificação de cerveja butílica concentrada, que pertence ao

campo da biotecnologia.

Cairns e Furzer (1989) estudaram a desidratação de etanol usando uma mistura industrial de hidrocarbonetos (alquilato) como "entrainer".

II.9 DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA

Uma mistura pode formar um azeótropo se os pontos de ebulição dos componentes forem suficientemente próximos; uma mistura de componentes com temperaturas de ebulição muito próximas pode formar um azeótropo mesmo quando ocorrerem desvios pequenos em relação à solução líquida ideal; por outro lado, se os componentes puros têm pontos de ebulição muito afastados, a mistura pode não exibir um azeótropo mesmo quando formar uma mistura líquida fortemente não-ideal.

Um azeótropo é homogêneo se somente uma fase líquida estiver presente; o azeótropo pode ser um azeótropo de máximo ponto de ebulição (se a sua temperatura de ebulição for maior que as dos componentes puros) ou um azeótropo de mínimo ponto de ebulição (se a sua temperatura de ebulição for menor que as dos componentes puros). Se a mistura apresentar separação de fases e tiver um azeótropo, este pode ser heterogêneo, ou seja, apresentar duas fases líquidas em equilíbrio com uma fase vapor, ou pode ser homogêneo (neste caso o azeótropo é formado fora da região trifásica apresentada pelo sistema). Azeótropos heterogêneos são sempre de mínimo ponto de ebulição. Todos esses tipos de azeótropo são importantes, pois:

- (1) azeótropos podem tornar uma dada separação impossível por destilação simples em uma determinada faixa de pressão ou,
- (2) azeótropos podem ser utilizados para separar misturas não comumente separáveis por destilação simples ou para aumentar a recuperação de alguns componentes de certas

misturas.

Além dos azeótropos de máximo e de mínimo, há também o azeótropo "sela" (formado por, no mínimo, três componentes), que não apresenta temperatura de ebulição maior nem menor que as dos componentes puros. Um exemplo desses azeótropos é formado pelo sistema acetona/clorofórmio/metanol.

Perry et all (1984) descrevem dois métodos para predição de dados azeotrópicos de misturas ternárias e multicomponentes: um baseado na teoria de soluções regulares e aplicável apenas a azeótropos ternários homogêneos, e outro mais geral, baseado no uso de várias equações para predição dos coeficientes de atividade na fase líquida.

O termo "destilação azeotrópica" refere-se aos processos em que um componente (chamado de solvente ou "entrainer") é adicionado na corrente de refluxo para formar com um ou mais dos componentes originais um azeótropo, que é removido como destilado. Também se refere a um processo em que um solvente é adicionado para "quebrar" um azeótropo formado pelos componentes da alimentação; neste caso, o processo difere da destilação extrativa porque o solvente aparece no destilado (pois o solvente deve ser mais volátil que os componentes originais ou de volatilidade intermediária), do qual deve ser separado e reciclado de volta para a seção do topo da coluna. A figura II.1 (Perry et all, 1984) mostra um processo de destilação azeotrópica para separar etanol e água usando pentano como solvente.

Etanol quase puro é obtido como produto de fundo de uma coluna azeotrópica, enquanto que um azeótropo heterogêneo de mínimo ponto de ebulição é retirado como destilado, condensado e decantado; a corrente rica em pentano, que sai do condensador, é refluxada para a coluna, enquanto que uma corrente aquosa de etanol é destilada em outra coluna; dessa segunda torre se obtém água quase pura como produto de fundo e um destilado que é combinado com o refluxo do condensador.

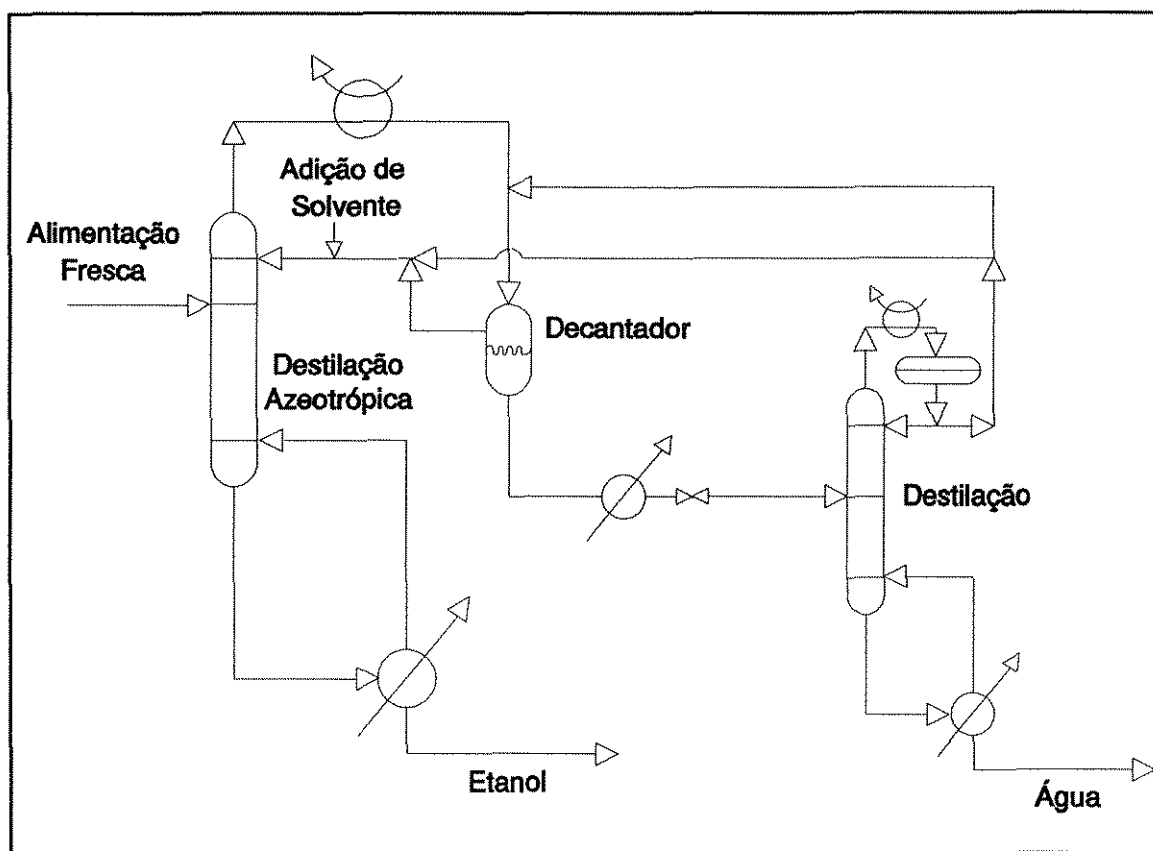


Figura II.1 - Processo de separação via destilação azeotrópica
Mistura: etanol/água. Solvente: pentano

A escolha do solvente para separação por destilação azeotrópica é mais complexa que por destilação extrativa; Perry et al citaram que para separar um azeótropo de máximo ou um par de componentes de pontos de ebulição próximos deve-se selecionar um solvente que:

- (1) forme um azeótropo binário de mínimo com somente um dos componentes, ou
- (2) forme azeótropos binários de mínimo com os dois componentes do sistema mas um dos novos azeótropos tem temperatura de ebulição suficientemente inferior à do outro, ou

- (3) forme um azeótropo ternário de mínimo com temperatura de ebulição suficientemente menor que a de qualquer azeótropo binário da mistura; o azeótropo ternário (de preferência, heterogêneo) deve ser separável de algum modo.

Para separar um azeótropo de mínimo é necessário selecionar um solvente:

- (1) que forme um azeótropo binário de mínimo, com temperatura de ebulição suficientemente abaixo da do azeótropo original ou
- (2) que forme um azeótropo ternário de mínimo com ponto de ebulição suficientemente baixo para realizar a separação.

II.10 DESTILAÇÃO EXTRATIVA

O termo "destilação extrativa" refere-se aos processos em que um solvente de elevado ponto de ebulição é adicionado a um prato em uma coluna para alterar as volatilidades relativas dos componentes na alimentação principal da coluna. Os motivos que tornam desejável a alteração das volatilidades são :

- (1) pressões de vapor dos componentes da alimentação próximas,
- (2) presença de um azeótropo.

O solvente geralmente apresenta um ponto de ebulição tão acima dos componentes originais que é impossível haver formação de novos azeótropos. Além disso, quaisquer azeótropos problemáticos presentes na alimentação da coluna desaparecem na presença do solvente. A destilação extrativa é menos complexa e mais amplamente usada que a destilação azeotrópica por causa da ausência de azeótropos e pelo fato do solvente poder ser

recuperado por destilação simples.

A figura II.2 (Perry et all, 1984) mostra uma configuração típica para um processo de destilação extrativa no qual se deseja separar metil-ciclohexano de tolueno. Esses dois componentes não formam um azeótropo mas sua volatilidade relativa é menor que 1,01 para concentrações baixas de tolueno. A adição de um solvente aumenta a volatilidade do metil-ciclohexano em relação ao tolueno e permite que os dois sejam separados com menos estágios do que seria necessário na destilação simples.

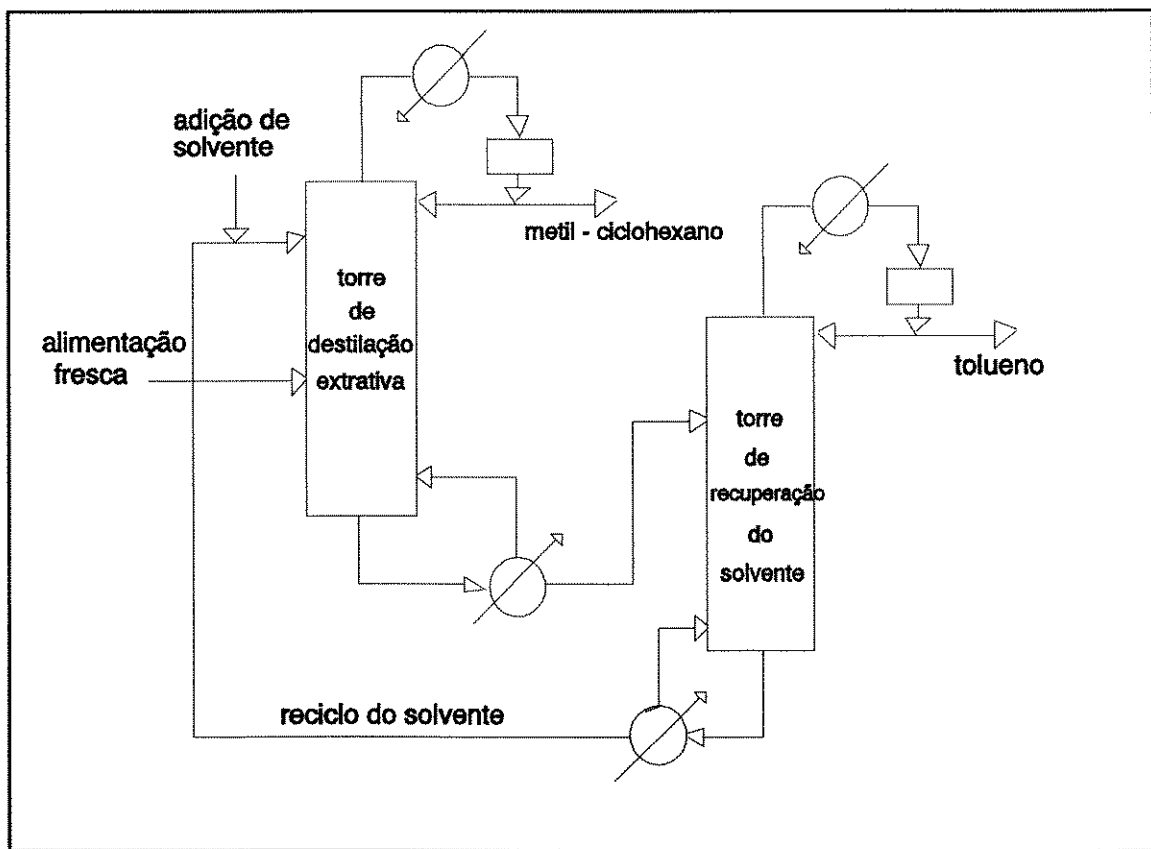


Figura II.2 - Processo de separação via destilação extrativa
Mistura: metil-ciclohexano/tolueno.

O solvente escolhido é menos volátil que os dois componentes originais e é introduzido na torre de destilação extrativa acima do estágio de alimentação fresca; isso é feito

para manter uma alta concentração de solvente através da maior parte da coluna. Ele é geralmente introduzido uns poucos estágios abaixo do topo da coluna, sendo que a localização exata depende da necessidade de se reduzir a concentração de solvente no vapor ascendente a uma quantidade desprezível, antes que seja retirado o produto de topo.

A vazão de solvente líquido é relativamente constante, de um estágio para outro, por causa da sua baixa volatilidade. Já a concentração real de solvente mudará abruptamente no estágio de alimentação fresca se essa alimentação for líquida; algumas vezes usa-se a corrente de alimentação na fase vapor para evitar a diluição do solvente que está descendo pela coluna.

O refluxo no topo da coluna de destilação extrativa também tende a diluir o solvente pois aumenta a quantidade de material não-solvente no fluxo de líquido. Portanto, a vantagem inerente de taxas de refluxo maiores deve ser balanceada contra o efeito na concentração de solvente e as mudanças nas volatilidades relativas que ocorrerão.

Geralmente são desejadas altas concentrações de solvente nos pratos, para maximizar a diferença nas volatilidades relativas entre os componentes a serem separados; entretanto, é preciso tomar cuidado para se evitar regiões de miscibilidade parcial, se houverem, e também deve-se levar em conta que quantidades maiores de solvente demandam mais energia para operar a coluna.

A escolha do solvente determina qual dos componentes originais é removido predominantemente na destilação; por exemplo, para separar a mistura etanol/água pode-se usar etileno glicol; neste caso, a volatilidade do etanol aumenta mais que a da água e ele é removido como destilado na torre de destilação extrativa, enquanto que água e etileno glicol são separados na torre de recuperação do solvente. Se um hidrocarboneto de alto ponto de ebulição fosse usado como solvente (por exemplo, octano), a volatilidade da água seria aumentada e ela se tornaria

o destilado na primeira torre.

O número de solventes possíveis para separação por destilação extrativa é geralmente maior do que para destilação azeotrópica, pois as restrições de volatilidade são menos severas para destilação extrativa; incluem somente: (1) que a temperatura de ebulição do solvente seja suficientemente elevada para evitar formação de um azeótropo e, (2) que a temperatura de ebulição do solvente não seja tão alta a ponto da necessidade de energia inviabilizar o processo.

Em geral a seleção de solventes é feita da seguinte maneira: escolhe-se um composto semelhante ao componente original de maior ponto de ebulição e então procura-se na série homóloga daquele composto por um homólogo cujo ponto de ebulição seja alto o suficiente para que não haja formação de azeótropo solvente/não-solvente. Isso naturalmente pode fornecer muitos solventes possíveis, de diferentes estruturas.

II.11 CONCLUSÃO

A literatura tem apresentado trabalhos isolados sobre ELLV de sistemas ternários, e nenhum estudo sistemático sobre o comportamento de tais sistemas tem aparecido. Isso, contudo, tem se mostrado cada vez mais necessário, de modo que é preciso desenvolver uma metodologia que permita a realização deste objetivo de forma rápida, acessível e abrangente.

A existência de simuladores comerciais é um fator que pode auxiliar no desenvolvimento dessa metodologia, pois possuem amplo banco de dados e modelos termodinâmicos à disposição do usuário; o PROII, em particular, tem grande utilidade uma vez que pode realizar cálculos de ELLV sendo, portanto, peça fundamental neste trabalho.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi importante ver como a literatura utiliza os modelos e parâmetros existentes, as

simplificações feitas e a representação gráfica empregada; ainda sobre a representação gráfica, percebeu-se que os diagramas apresentados na literatura não são totalmente úteis à realização deste estudo, de forma que é necessário usar outra representação gráfica.

CAPÍTULO III

DESENVOLVIMENTO DAS SUPERFÍCIES DE EQUILÍBRIO E SEUS ELEMENTOS

Os objetivos deste capítulo são apresentar as superfícies de equilíbrio e seus elementos e descrever como é efetuada a leitura de dados nestas superfícies.

III.1 TOPOLOGIA DAS SUPERFÍCIES DO EQUILÍBRIO DE FASES

O conceito das superfícies de equilíbrio foi desenvolvido por Maciel em 1989 e desde então muitos trabalhos vêm sendo realizados utilizando esta definição. A finalidade é a geração da superfície que representa o equilíbrio líquido-(líquido)-vapor de sistemas ternários em analogia aos diagramas xy de sistemas binários.

Uma mistura multicomponente em equilíbrio heterogêneo pode ser descrita por um grupo de variáveis que especificam a composição em todas as fases. Esse grupo representa um ponto em um espaço de coordenadas cartesianas. Os eixos de tal sistema de coordenadas incluem as variáveis concentração x_i ($i=1, 2, 3, \dots, N$). O domínio fisicamente perceptível é limitado por segmentos de comprimento finito uma vez que cada quantidade x_i só pode variar de 0 a 1. Além disso, só $N-1$ variáveis são independentes, desde que $\sum_{i=1}^N x_i = 1$, então só são necessários $N-1$

eixos para definir completamente o estado.

A composição de sistemas ternários é normalmente representada pelo assim chamado diagrama triangular de Gibbs (ou

de concentração), que consiste de três segmentos de linha com o mesmo comprimento. Linhas de fração molar constante para qualquer componente são paralelas ao lado oposto ao vértice que representa este componente puro; os lados do triângulo representam sistemas binários, desde que a fração molar do componente representado no vértice oposto é zero. Pontos no interior do triângulo representam três componentes. A composição de misturas ternárias também pode ser representada por pontos no interior de um triângulo reto isósceles de altura unitária; a composição do componente não plotado é encontrada por diferença: $x_k = 1 - x_1 - x_2$.

Se o sistema for homogêneo, ou seja, envolve uma única fase líquida, então a composição global do sistema é a mesma composição daquela fase. Contudo, se o sistema for heterogêneo, há mais do que uma fase líquida coexistente e os componentes estão distribuídos entre as fases. Cada fase tem sua própria composição, que é geralmente diferente da composição das outras fases e da composição global do sistema.

O esquema triangular normalmente usado não representa de forma totalmente conveniente as condições nas fases líquida e vapor simultaneamente e ao longo da curva de equilíbrio, e isto representa uma perda de informação importante para problemas de caracterização termodinâmica de sistemas ternários. Para superar esta desvantagem é necessário considerar como projetar dados multidimensionais através de um grupo de subespaços, de modo que os estados em cada fase possam ser comparados.

As equações que descrevem o equilíbrio entre líquido e vapor podem ser escritas na seguinte forma funcional, baseada nos coeficientes de fugacidade (Reid et al, 1987) :

$$\phi_i^V y_i = \phi_i^L x_i \quad i=1,2,3$$

ou baseadas também nos coeficientes de atividade :

$$\gamma_i x_i f_i^0 = \phi_i^V y_i P \quad i=1,2,3$$

Portanto, sob condições isobáricas, y_1 pode ser expresso, em qualquer dos dois casos acima, como :

$$y_1 = y_1 (P, T, x_1, x_2, x_3)$$

Para três componentes y_1 está relacionado com x_1 através de uma função envolvendo os componentes 1, 2 e 3. Isto significa que, para um valor fixo de x_1 , há um número infinito de possibilidades para y_1 , dependendo das combinações dos valores de x_2 e x_3 . Portanto, quando todas as combinações de x_1 , x_2 e x_3 , sujeitas a

$$\sum_{i=1}^3 x_i = 1 \quad , \quad \text{são consideradas, as três variáveis } (y_1 \text{ e duas dentre}$$

$x_1, x_2 \text{ e } x_3)$ gerarão uma superfície ao invés de uma linha. O espaço topológico é definido como superfície de equilíbrio (neste caso, superfície de equilíbrio y_1). Existem superfícies correspondentes para y_2 e y_3 , e elas são funcionalmente relacionadas entre si, obviamente. Portanto, a representação completa do diagrama de equilíbrio é composta das três superfícies de equilíbrio.

O procedimento desenvolvido por Maciel é baseado na estrutura de eixos da figura III.1, onde as variáveis independentes são as frações molares na fase líquida e a variável dependente é a fração molar na fase vapor (e $i \neq j$) :

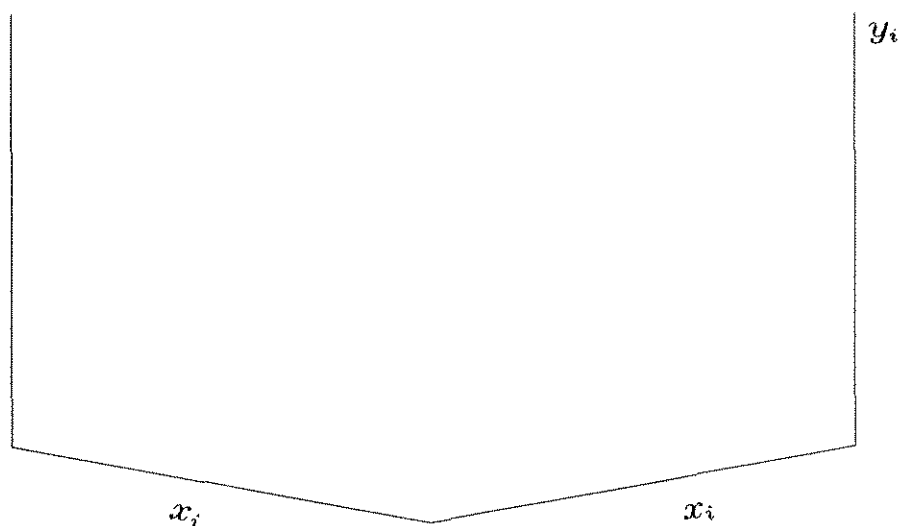


Figura III.1 - Eixos das superfícies de equilíbrio

A superfície para três componentes é gerada a partir de um grupo finito de coordenadas de composição regularmente espaçadas; contornos específicos são então computados, de forma a cobrir valores específicos das variáveis independentes (de composição) na superfície de equilíbrio.

Sistemas ideais assumem que tanto a fase líquida como a vapor são ideais e obedecem a lei de Raoult; isto é típico para muitos sistemas com moléculas similares tais como n-hexano(1)/n-heptano(2)/n-octano(3) à pressão de 1 atm. Para se construir essas superfícies foi utilizada a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (Reid et al, 1987) para a fase líquida, e a fase vapor foi considerada ideal.

As superfícies de equilíbrio para esse sistema são apresentadas na figura III.2 :

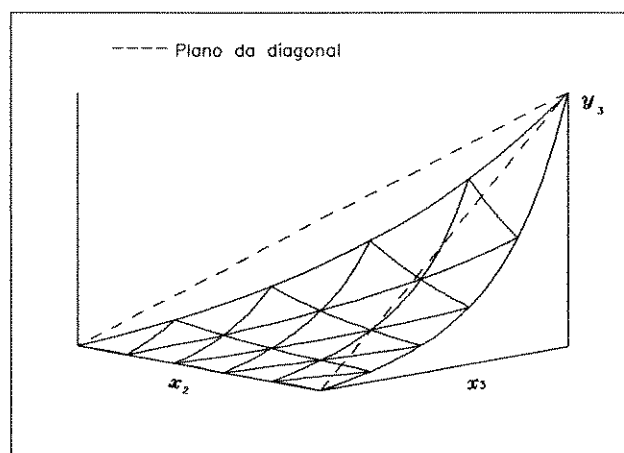
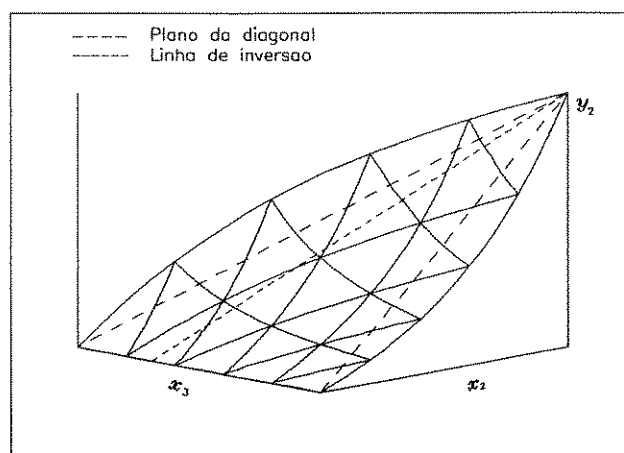
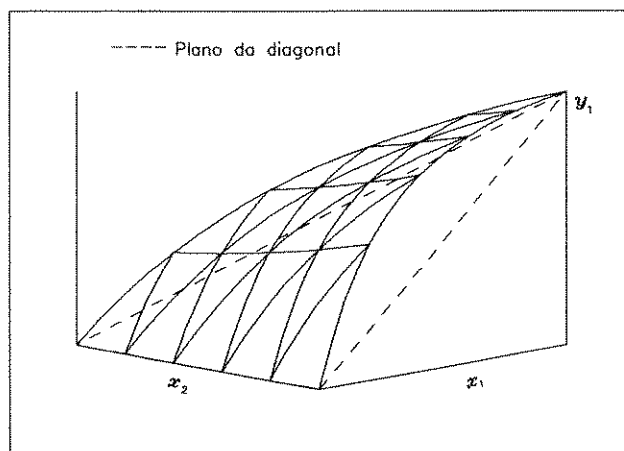


Figura III.2 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
Sistema n-hexano(1)/n-heptano(2)/n-octano(3)

Neste trabalho, o componente número 1 é o mais volátil, o número 2 é o intermediário e o componente 3 é o menos volátil.

Todas as superfícies da figura III.2 têm curvaturas "lisas" (sem vale), sem pontos de inflexão. As restrições implícitas das variáveis caracterizam as linhas que limitam as superfícies (linhas onde $x_1=0,0$ ou $x_2=0,0$ ou $x_3=0,0$); no limite, essas linhas são consistentes com a forma conhecida para curvas representando pares binários. Duas outras características, que serão úteis nas discussões subseqüentes, são o plano da diagonal e a linha de inversão.

É apresentada abaixo a superfície y_1 (para o componente mais volátil), na qual é indicada a forma de se obter os dados, ou seja, como "ler" a superfície:

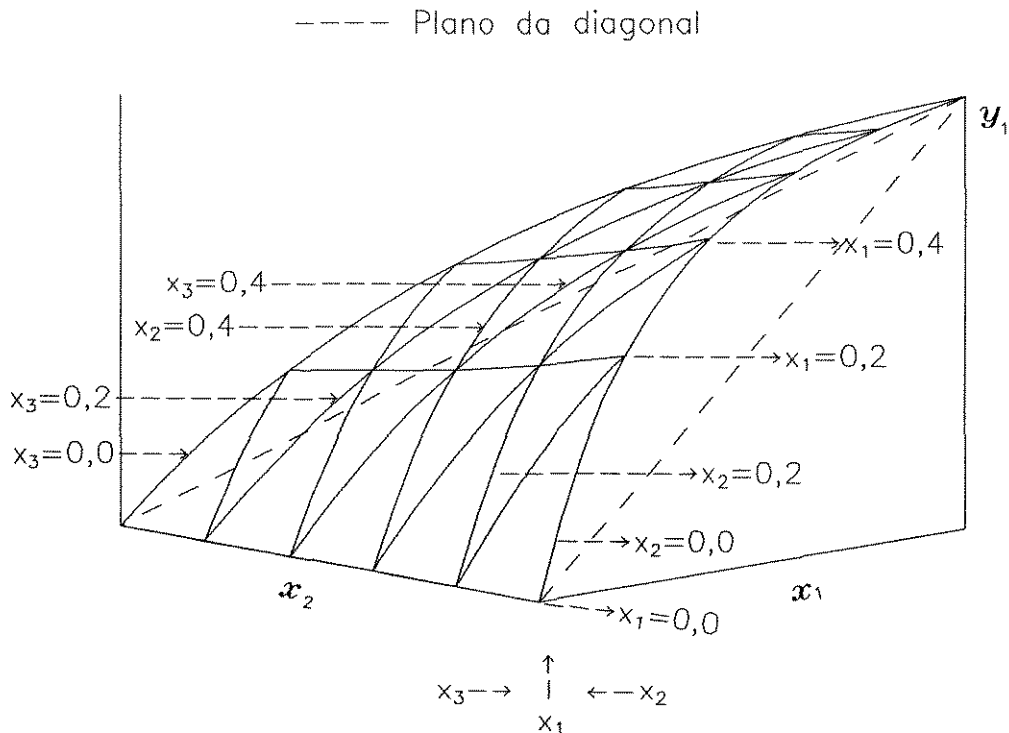
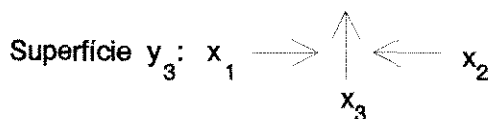
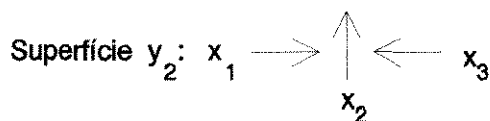
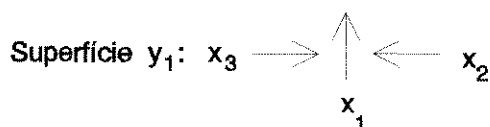


Figura III.3 - Superfície de equilíbrio y_1
 Sistema n-hexano(1)/n-heptano(2)/n-octano(3)

Qualquer superfície, seja ela de y_1 , de y_2 ou de y_3 , tem dois eixos com variáveis independentes (x_2x_1 , x_3x_2 ou x_2x_3 , respectivamente); a variável que fica no eixo direito cresce de baixo para cima; a variável do eixo esquerdo, da direita para a esquerda e a variável que não é plotada nos eixos cresce da esquerda para a direita. Para cada superfície de equilíbrio tem-se então:



III.2 PLANO DA DIAGONAL E O CONCEITO DE INVERSÃO

Como é bem conhecido do diagrama McCabe-Thiele binário, a linha da diagonal ($x_i=y_i$) é uma referência útil que marca um limite inferior para as linhas de operação possíveis; o limite superior é marcado pelo equilíbrio termodinâmico, que depende da pressão.

O elemento correspondente à linha da diagonal, para um sistema ternário, é um plano, gerado por :

$$x_i = y_i \quad \forall x_j \quad 0 \leq x_j \leq 1 - x_i - x_k$$

$$\quad \quad \quad \forall y_j \quad 0 \leq y_j \leq 1 - y_i - y_k$$

$$i \in \{1, 2, 3\}$$

$$j \in \{1, 2, 3\}$$

$$k \in \{1, 2, 3\}$$

Isto define três diferentes planos, um para cada uma das variáveis dependentes do sistema (y_1 , y_2 e y_3). Os planos da diagonal podem ser vistos na figura III.2, impressos como linhas tracejadas.

A superfície de equilíbrio para o componente 1 é "lisa" e totalmente convexa para cima e está acima do plano da diagonal ($x_1=y_1$). Portanto, y_1 é sempre maior do que x_1 . Para um sistema ideal não haverá nenhum ponto de inflexão. Analogamente, a superfície representando o terceiro componente é côncava para cima e está totalmente abaixo do plano da diagonal ($x_3=y_3$); além disso, ela é a imagem espelhada de y_1 .

O componente intermediário é separado em dois domínios: a baixas concentrações do componente 1 o comportamento é similar ao do componente 1, e a concentrações maiores do componente 1 a superfície se comporta como o componente 3. A separação entre essas duas regiões é definida pela linha gerada pela intersecção da superfície de equilíbrio e do plano da diagonal $x_2=y_2$. Essa linha é denominada linha de inversão e, para o sistema estudado, é uma reta. Como, pela forma das superfícies de equilíbrio y_1 e y_2 , este sistema é ideal e através da comprovação de outros sistemas ideais por Henriques (1995), pode-se concluir que um sistema ideal sempre apresentará este formato da linha de inversão. Para sistemas não ideais em geral, ela será uma curva e para alguns sistemas pode até haver mais do que uma linha. A figura III.4 mostra a linha de inversão como uma linha tracejada (traços menores). A linha de inversão fornece uma ferramenta muito útil para se explorar estratégias de separação possíveis, uma vez que pode ajudar a localizar pontos de alimentação e influenciar a separação do componente intermediário entre produtos de topo e de fundo. Da mesma forma, ela pode ajudar a decidir onde introduzir solventes para destilação azeotrópica e/ou extrativa.

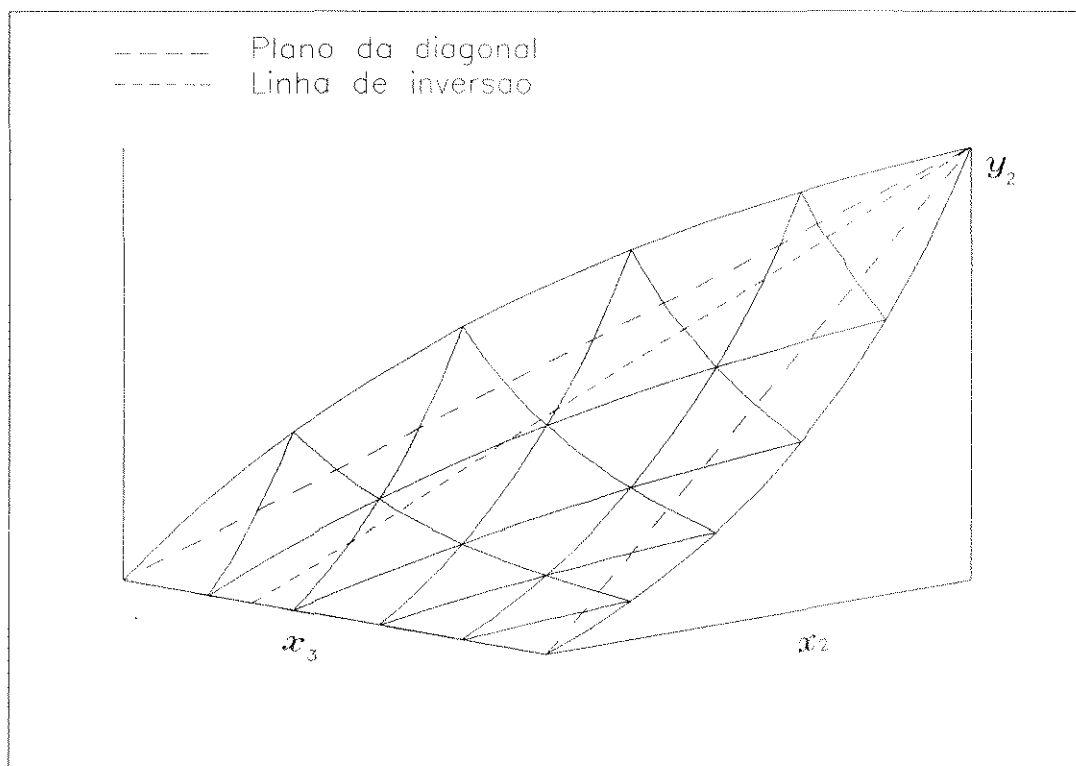


Figura III.4 - Superfície de equilíbrio y_2
 Sistema n-hexano(1)/n-heptano(2)/n-octano(3)

III.3 SISTEMAS NÃO IDEAIS

Do teorema de Gibbs-Konovalov (Maciel, 1989) para sistemas multicomponentes, as seguintes condições devem ser satisfeitas no ponto de azeotropia :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_j} \right)_{T, x_i}^{Az} = 0 \quad \left(\frac{\partial P}{\partial y_j} \right)_{T, y_i}^{Az} = 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_j} \right)_{P, x_i}^{Az} = 0 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial y_j} \right)_{P, y_i}^{Az} = 0$$

$$x_i = y_i \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad j = 1, 2, \dots, N$$

onde o sobrescrito Az significa azeótropo.

Na realidade, qualquer uma dessas condições implica nas outras, de modo que pode-se usar qualquer uma delas para definir o estado azeotrópico. O critério adotado neste trabalho é $x_i = y_i$, onde $i = 1, 2, 3$.

Para estudar as características das superfícies de equilíbrio para um sistema não ideal, será usado o sistema formado por etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3), observável nas figuras III.5, III.6 e III.7.

Na figura III.5 podem ser observadas algumas diferenças entre o comportamento apresentado por sistemas ideais e não ideais; neste caso, a superfície do componente mais volátil é côncava para cima em algumas regiões e tem um vale. A seção côncava pode ainda cruzar o plano da diagonal, como se observa na curva $x_3 = 0,0$. Para o componente mais volátil, sempre que $y_1 < x_1$ há o cruzamento (e, uma vez que a superfície é contínua e passou de $y_1 > x_1$ para $y_1 < x_1$, existe um ponto onde $y_1 = x_1$).

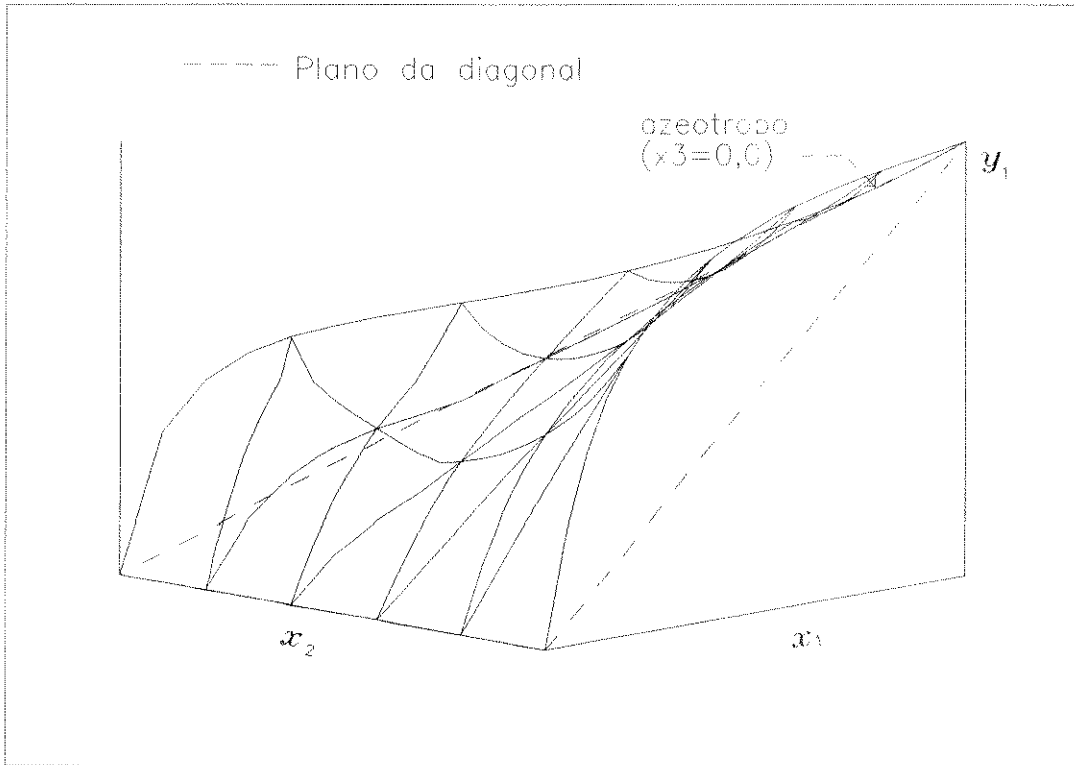


Figura III.5 - Superfície de equilíbrio y_1

Sistema etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3)

Na figura III.6 podem ser visualizados com mais clareza os azeótropos nas curvas $x_1=0,0$ e $x_3=0,0$; como se percebe, se ocorrer cruzamento de uma curva representando um subsistema binário ($x_1=0,0$) em uma superfície, também deve ocorrer em outra (por exemplo, $x_3=0,0$ cruzou o plano da diagonal nas superfícies y_1 e y_2). Portanto, o cruzamento da superfície y_1 (ou da superfície y_3) com o plano da diagonal é característica de um comportamento não ideal.

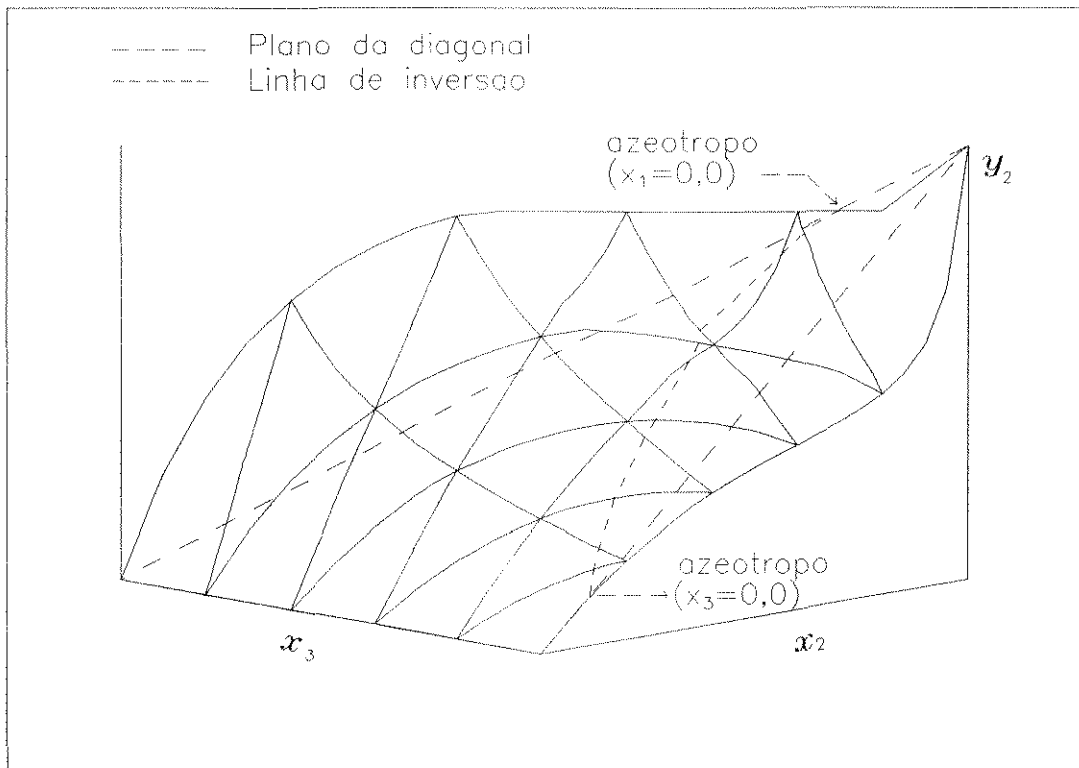
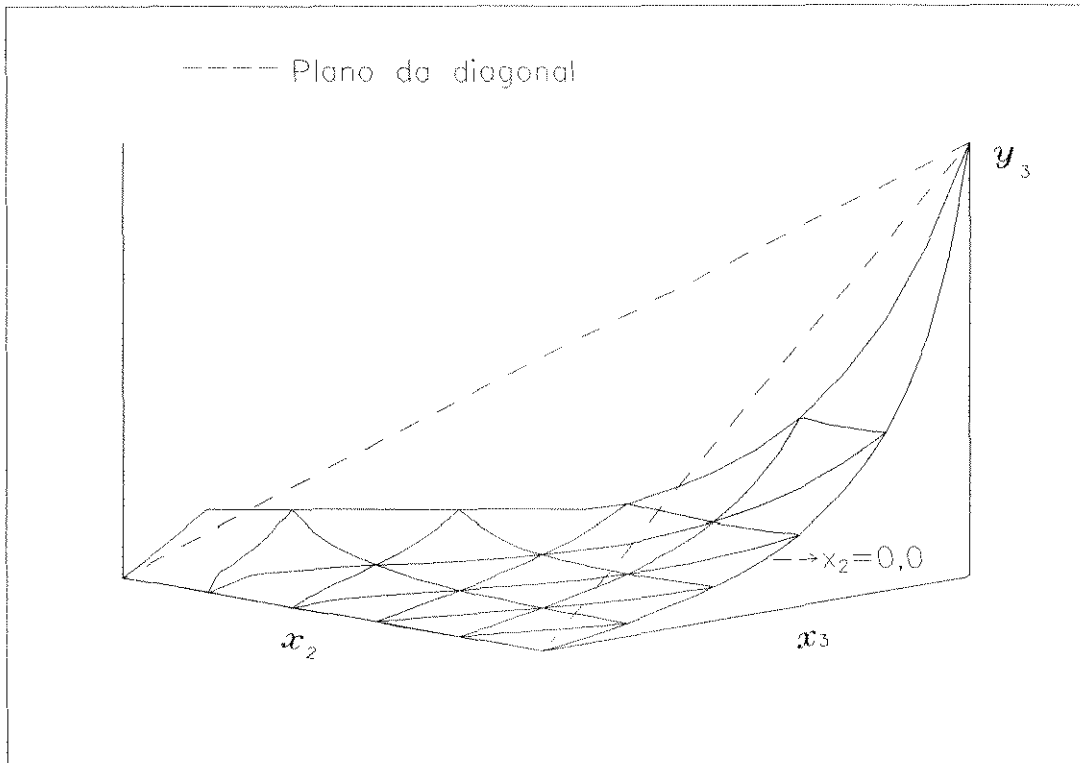


Figura III.6 - Superfície de equilíbrio y_2
 Sistema etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3)

A figura III.7 mostra novamente a linha $x_1=0,0$ cruzando o plano da diagonal, enquanto que a curva $x_2=0,0$ está totalmente abaixo do plano (não há azeótropo etanol/3-metil-1-butanol).

Figura III.7 - Superfície de equilíbrio y_3

Sistema etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3)

Das três superfícies nota-se que esse sistema tem apenas dois azeótropos binários (etanol/água e água/3-metil-1-butanol). Apesar das três superfícies cruzarem o plano da diagonal em determinadas regiões, de modo que para estas regiões tem-se $x_1=y_1$, $x_2=y_2$ ou $x_3=y_3$, isso não quer dizer que o sistema forme um azeótropo ternário; para que isso aconteça é necessário haver um ponto para o qual $x_1=y_1$, $x_2=y_2$ e $x_3=y_3$ simultaneamente.

Os pontos em que $x_1=y_1$ e $x_3=y_3$ também formam uma linha, denominada de linha de não-idealidade (Henriques, 1995); essa linha é usada para ajudar na determinação de azeótropos ternários, como será visto no capítulo V.

Um tipo particular de não-idealidade algumas vezes apresentado por sistemas é a separação de fases líquidas ou miscibilidade parcial. Esse comportamento altamente não ideal é importante de ser previsto e analisado pois influi na escolha do processo de separação.

As superfícies de equilíbrio podem ainda prever esse tipo de comportamento, através da formação de um ou mais patamares, como se observa nas figuras III.6 e III.7 para a curva $x_1=0,0$ (na superfície y_1 isso não é observado porque essa curva e o eixo x_2 coincidem), indicando que água/3-metil-1-butanol são parcialmente miscíveis.

A figura III.8 apresenta diagramas triangulares usados no DECHEMA (Gmehling et al, 1981) para representar o ELV de sistemas ternários.

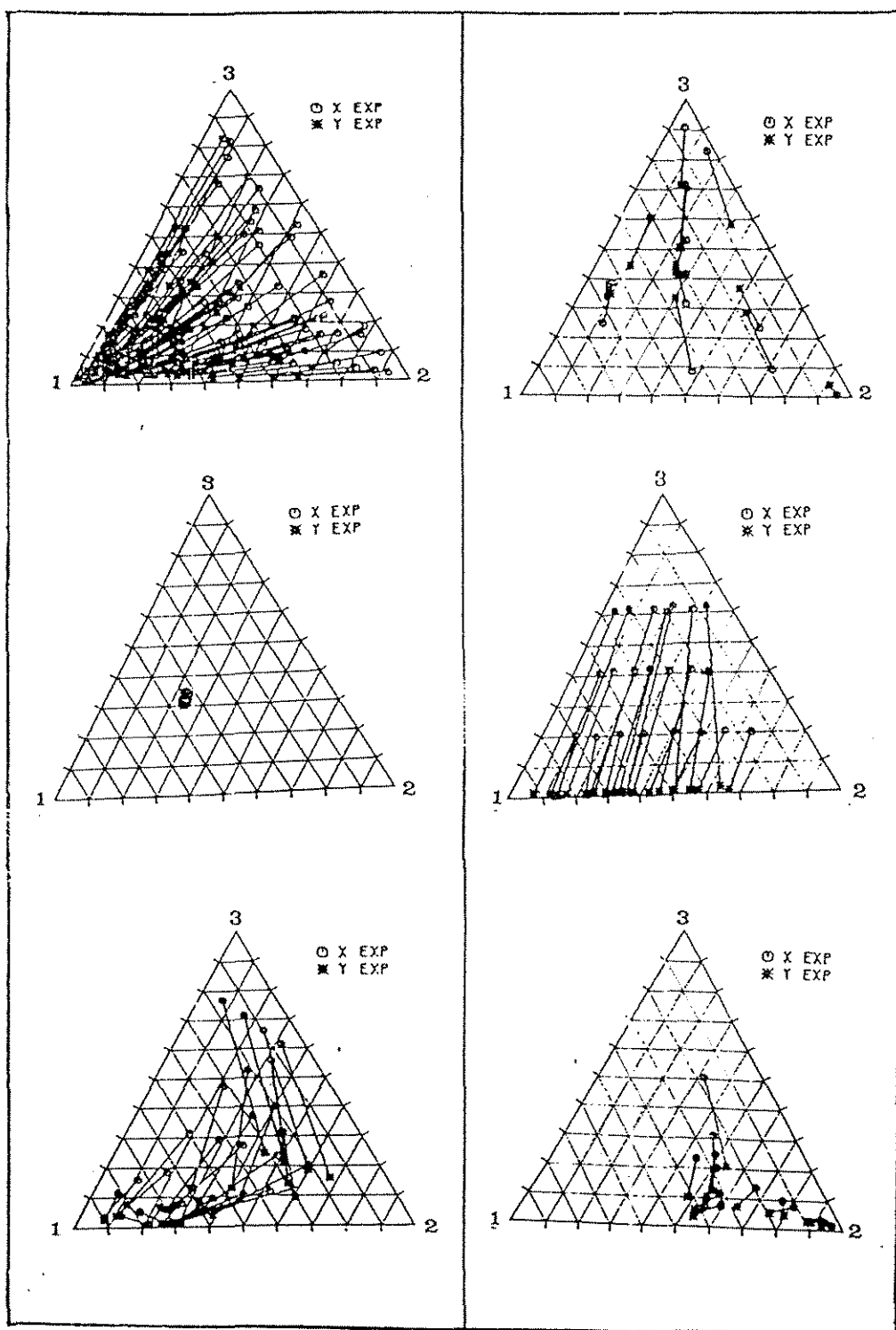


Figura III.8 - Diagramas triangulares apresentados pelo DECHEMA para representar dados de ELV

III.4 CONCLUSÃO

Essa nova representação, proposta por Maciel (1989), permite uma visualização global de um sistema ternário qualquer em equilíbrio bifásico ou trifásico. Além disso, a superfície de equilíbrio junto com o plano da diagonal e a linha de inversão definem um conjunto útil de elementos para caracterizar sistemas. Esta representação supera as limitações da representação triangular convencional, que é planar, especialmente quando se trata de representar fases diferentes.

As superfícies de equilíbrio podem ser aplicadas igualmente bem para sistemas ideais e não ideais; a ocorrência de azeótropos, imiscibilidades e outras não-idealidades são identificáveis através da forma apresentada pelas superfícies: se a superfície apresenta um ou mais patamares, há separação de fases líquidas; além disso, se uma ou mais das curvas em que $x_1=0,0$, $x_2=0,0$ ou $x_3=0,0$ cruzar o plano da diagonal tem-se então o azeótropo binário (2+3 ou 1+3 ou 1+2, respectivamente).

Os diagramas triangulares para representação dos dados de ELV, como apresentados no DECHEMA (Gmehling et al., 1981), ver figura III.8, são absolutamente confusos e ineficientes.

CAPÍTULO IV

METODOLOGIA PARA O CÁLCULO DO EQUILÍBRIO TRIFÁSICO E GERAÇÃO DE DADOS UTILIZANDO O SIMULADOR PROII

Os objetivos deste capítulo são apresentar a metodologia desenvolvida para utilizar o simulador PROII para o cálculo do equilíbrio trifásico, apresentar a metodologia desenvolvida para prever propriedades físicas e correlações de propriedades e a metodologia de geração das superfícies de equilíbrio.

IV.1 GERAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE EQUILÍBRIO

A elaboração das superfícies de equilíbrio exige uma varredura de toda a região de composição dos componentes, isto é, a fração molar de cada componente é variada de $x=0,0$ até $x=1,0$ primeiramente para o componente mais volátil (1), depois para o componente intermediário (2) e finalmente para o menos volátil (3), conforme detalhado em Maciel e McGreavy (1989).

Para se efetuar os cálculos de equilíbrio de fases no simulador foi utilizada a simulação de tambores flash com uma corrente de alimentação e duas de saída (uma corrente vapor e uma corrente líquida). É fornecida a pressão do flash, a composição da alimentação e é especificada a composição desejada na corrente líquida de saída (esta composição especificada deve ser igual à composição da alimentação, para que se possa controlar os valores de x_i); como cada simulação exige a criação de um arquivo de entrada para o PROII, analisou-se qual a melhor alternativa para a confecção dos arquivos:

- (1) - um único tambor flash por arquivo,
- (2) - um determinado número de tambores flash por arquivo.

A primeira alternativa é, a princípio, a mais adequada, pois cada flash estaria completamente isolado, assegurando-se então que não haveria interferência de outros tambores no cálculo do mesmo. Esta opção foi, entretanto, posta de lado pois acarretaria num número excessivo de arquivos de entrada e arquivos de saída (gerados pelo simulador). A título de esclarecimento, cada sistema demanda, para elaboração das superfícies de equilíbrio, 300 pontos; como cada flash fornece um ponto, seriam necessários 300 flashes para cada sistema estudado. O simulador gera 2 arquivos de resposta para cada arquivo de entrada, o que resultaria em 600 arquivos de resposta. Somando-se todos, ter-se-ia 900 arquivos, o que proporcionaria muitos problemas operacionais para o usuário.

A grande vantagem da 2ª opção é, portanto, a limitação do número de arquivos a um nível razoável para posterior manipulação. Foi determinado que a quantidade ideal de flashes para cada arquivo é 20 (vinte), o que corresponde ao número de pontos em cada curva da superfície. Sendo assim, a distribuição dos flashes em relação às composições fica:

| FLASHES | CURVA | FLASHES | CURVA | FLASHES | CURVA |
|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|
| 01-20 | $x_1 = 0,0$ | 01-20 | $x_2 = 0,0$ | 01-20 | $x_3 = 0,0$ |
| 21-40 | $x_1 = 0,2$ | 21-40 | $x_2 = 0,2$ | 21-40 | $x_3 = 0,2$ |
| 41-60 | $x_1 = 0,4$ | 41-60 | $x_2 = 0,4$ | 41-60 | $x_3 = 0,4$ |
| 61-80 | $x_1 = 0,6$ | 61-80 | $x_2 = 0,6$ | 61-80 | $x_3 = 0,6$ |
| 81-100 | $x_1 = 0,8$ | 81-100 | $x_2 = 0,8$ | 81-100 | $x_3 = 0,8$ |

Ficaram então 15 arquivos de entrada mais 30 de saída, totalizando-se 45 arquivos para cada sistema.

Dentre os arquivos de saída gerados pelo PROII (2 para cada ponto), um deles foi denominado arquivo "sujo"; este arquivo contém dados referentes apenas às correntes de alimentação e saída de cada flash e é posteriormente utilizado para a construção dos gráficos. Foi então desenvolvido um programa em linguagem Turbo C para "limpar" esse arquivo. O arquivo "limpo" é então transformado em arquivos próprios para a construção dos

gráficos através de programas em Fortran desenvolvidos por Henriques (1995) e que incorporam técnicas desenvolvidas por Maciel e McGreavy (1989).

Conforme mencionado anteriormente, apenas estando isolado em um arquivo o flash pode apresentar resultados totalmente isentos da influência de outros tambores flash; ao se optar pela 2ª alternativa, anteriormente descrita, aparece o risco de alguns flashes apresentarem resultados errôneos ou mesmo não serem simulados (o simulador não consegue convergir para uma resposta), mesmo estando os flashes desconectados.

A presença de resultados errôneos é indicada, nos próprios gráficos, pelo aparecimento de distorções ou descontinuidades nas curvas e a não-convergência dos cálculos é acusada na fase de cálculo, pelo próprio simulador. Esses resultados errôneos e a não-convergência dos cálculos ocorrem somente quando o sistema apresenta miscibilidade parcial; isso foi observado em todos os sistemas onde houve formação de patamar.

Os flashes correspondentes a tais erros são então separados dos demais e rodados isoladamente; os resultados corrigidos são então adicionados aos outros e os gráficos, refeitos.

Uma vez que os gráficos estão prontos, o programa que "limpa" os arquivos separa os pontos vizinhos aos pontos referentes às linhas de não-idealidade ($x_1=y_1$ ou $x_3=y_3$) e de inversão ($x_2=y_2$). A partir desses pontos vizinhos é feita nova simulação, desta vez iterativamente, para se achar os pontos de igualdade entre as fases líquida e vapor para os componentes ($x_1=y_1$, $x_2=y_2$ ou $x_3=y_3$). A partir desses pontos plota-se então a linha de inversão nas superfícies de equilíbrio $x_3x_2y_2$ e as linhas de não-idealidade e de inversão nos gráficos x_1x_2 e x_2x_3 .

IV.2 UTILIZAÇÃO DOS PARÂMETROS BINÁRIOS

Antes de se construir as superfícies é preciso analisar os

parâmetros existentes no banco de dados do PROII; o simulador tem um procedimento padrão de procura por parâmetros em seu banco de dados; quando o método de cálculo se refere ao equilíbrio líquido-líquido-vapor, ele procura por :

- 1º - parâmetros fornecidos pelo usuário
- 2º - parâmetros do banco de dados de ELL
- 3º - parâmetros do banco de dados de ELV

e esses parâmetros são impressos no arquivo de resposta; se o simulador utilizar parâmetros de equilíbrio líquido-vapor é porque não tem dados de equilíbrio líquido-líquido; mas em alguns casos ele pode possuir parâmetros de ELL e de ELV e nesses casos optará sempre pelos de ELL. É preciso, no entanto, testar o par em questão: faz-se uma simulação (do binário em questão) com os parâmetros de ELV e outra com os de ELL; se houver formação de patamar, indicando separação de fases líquidas, escolhem-se os parâmetros de ELL; caso contrário, usam-se os de ELV.

IV.3 PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES

Para os sistemas em geral o PROII usa seu banco de dados para conseguir as propriedades necessárias; no caso, por exemplo, do sistema estudado acetona/metanol/metil-furfural não foi possível agir da mesma forma pois o composto metil-furfural não constava do banco de dados; uma vez que os dados para esse composto também são escassos na literatura, recorreu-se à predição de propriedades. Para se efetuar essa predição recorreu-se ao programa DATAPREP (SIMSCI, 1992), que faz parte do pacote do simulador.

O DATAPREP pode predizer propriedades usando duas estruturas de grupo: UNIFAC e Joback (Reid et al, 1987); embora UNIFAC seja usado para calcular coeficientes de atividade e Joback seja usado para predizer propriedades críticas (temperatura, pressão e volume críticos) e temperaturas de ebulição e de congelamento, o simulador estabelece uma relação

entre os grupos estruturais desses dois métodos para predizer as propriedades, ou seja, se for fornecida a estrutura de grupos pelo método UNIFAC, o simulador encontra os grupos equivalentes, no método Joback, para predizer propriedades críticas, etc; se for fornecida a estrutura de grupos Joback, o PROII segue o caminho inverso para poder calcular os coeficientes de atividade. A estrutura UNIFAC é aconselhada pois o banco de dados do simulador a utiliza.

Utilizou-se então essa estrutura, sendo que a mesma reserva um grupo próprio para o furfural. Para saber se o grupo adicionado ao furfural seria um grupo metila $-CH_3$ ou $>CH_2$, foi feito um teste com benzeno e tolueno, a partir do qual concluiu-se que o grupo $>CH_2$ era mais apropriado.

Uma vez determinada a estrutura, o programa predisse as propriedades e criou-se então um arquivo com as propriedades e as correlações geradas; esse arquivo já tem a forma necessária para ser inserido nos arquivos de entrada do simulador.

IV.4 DESEMPENHO DO SIMULADOR PARA O CÁLCULO DO EQUILÍBRIO TRIFÁSICO

De posse dos gráficos, é possível analisar o comportamento do sistema; a formação de patamares indica a formação de duas fases líquidas em equilíbrio com o vapor; pode-se fazer uma analogia com o comportamento de sistemas binários:

Freqüentemente um sistema com forte tendência a formar um azeótropo de mínimo é formado por dois componentes que não são completamente miscíveis na fase líquida; nesse sistema haverá então uma solubilidade máxima do componente 1 no componente 2, designada como x_s , e uma solubilidade máxima do componente 2 no componente 1, designada como $1-x'_s$. Se for preparada uma mistura líquida com composição global entre x_s e x'_s , ela separar-se-á em duas fases, uma com composição x_s e outra com composição x'_s .

As fases de composição x_s e x'_s têm o mesmo ponto de bolha, de modo que a composição do vapor em equilíbrio é a mesma para ambas as fases líquidas, e isso é que dá origem ao patamar observado nos gráficos xy (Null, 1970).

Um vapor tendo composição azeotrópica formará, quando condensado, duas fases líquidas com frações molares x_s e x'_s ; portanto, o vapor com essa composição é conhecido como azeótropo heterogêneo. Azeótropos heterogêneos são invariavelmente azeótropos de mínimo (de ponto de ebulição) e, uma vez que a composição das fases líquidas nunca é igual à da fase vapor, é possível obter ambos os componentes puros por destilação.

É possível para um sistema parcialmente miscível não exibir um azeótropo; tal sistema também terá as solubilidades de equilíbrio x_s e x'_s , e uma única composição de vapor em equilíbrio com ambas as fases (formando então um patamar); contudo, a composição do vapor em equilíbrio não se situará entre x_s e x'_s , como no caso do azeótropo heterogêneo, e o ponto de bolha da mistura situar-se-á entre os pontos de ebulição dos dois componentes puros.

Null (1970) comenta ainda que é possível um sistema exibir miscibilidade parcial e ter um azeótropo na região homogênea.

Algumas vezes há separação de fases líquidas apenas para um dos subsistemas que compõem o sistema ternário, perceptível pela formação de patamar na curva $x_1=0,0$ ou $x_2=0,0$ ou $x_3=0,0$; como a próxima curva da superfície refere-se à composição $x_1=0,2$, não é possível ver a partir de qual composição do componente "i" a problemática da separação de fases desaparece. Então, nesses casos, é feito um "ajuste fino", isto é, procura-se efetuar novas simulações onde x_i esteja tão próximo de $x_i=0,0$ (a curva que apresentou patamar) quanto possível, para que seja possível conhecer a composição (x_i) para a qual deixa de haver separação de fases líquidas.

As superfícies de equilíbrio informam a composição da fase

líquida global, ou seja, das duas fases líquidas combinadas. Dessa forma, se for desejável conhecer a composição das duas fases líquidas em um ponto qualquer, é necessário fazer nova simulação; com a composição da fase líquida global, a pressão e a temperatura, simula-se um flash com correntes líquidas separadas, onde a corrente de alimentação tem a composição da fase líquida global (o flash funciona como um separador de fases).

Para testar a performance do simulador quanto aos cálculos de equilíbrio líquido-líquido-vapor, e ao mesmo tempo testar se era possível obter a composição de todas as fases em equilíbrio, foi simulado um flash com etanol/benzeno/água, cujos resultados foram comparados com os de Henley e Rosen (1969).

Henley e Rosen usaram a equação de Wohl para cálculo dos coeficientes de atividade; os parâmetros dos pares etanol/água e etanol/benzeno foram deduzidos de Adler et al (1966); os coeficientes para o sistema benzeno-água foram estimados a partir de dados de solubilidade.

O simulador PROII não dispõe da equação de Wohl, portanto foi necessário utilizar outra equação; foi escolhida a equação NRTL, que é a mesma equação usada para os outros sistemas deste trabalho (vide capítulo V); os parâmetros de interação são apresentados no capítulo V, junto com os dos outros sistemas; para os pares etanol/água e etanol/benzeno o simulador usou parâmetros de equilíbrio líquido-vapor e para o par benzeno/água, de equilíbrio líquido-líquido.

A tabela IV.1 traz os resultados obtidos e os de Henley e Rosen.

Tabela IV.1 - Comparação entre dados de Henley e Rosen e resultados do PROII

| Componentes | Vapor (lit.) | Vapor (ProII) | Desvio | Liq.1 (lit.) | Liq.1 (ProII) | Desvio | Liq.2 (lit.) | Liq.2 (ProII) | Desvio |
|-------------|-----------------|------------------|---------|-----------------|------------------|---------|-----------------|------------------|---------|
| Etanol | 0,2599 | 0,2639 | -0,0040 | 0,2245 | 0,2630 | -0,0385 | 0,0966 | 0,1612 | -0,0646 |
| Benzeno | 0,5399 | 0,5348 | 0,0051 | 0,0042 | 0,0070 | -0,0028 | 0,8902 | 0,8150 | 0,0752 |
| Água | 0,2002 | 0,2013 | -0,0011 | 0,7713 | 0,7300 | 0,0413 | 0,0132 | 0,0238 | -0,0106 |

A utilização de uma equação e parâmetros diferentes podem ser responsáveis pela diferença entre os resultados da simulação e os dados de Henley e Rosen.

IV.5 CONCLUSÃO

A literatura não apresenta uma metodologia que permita o estudo sistemático do comportamento de sistemas ternários trifásicos. Essa metodologia foi desenvolvida aqui, utilizando o simulador PROII para efetuar os cálculos.

A metodologia desenvolvida permite que se efetue os cálculos de ELLV, que se prediga as propriedades de componentes que não constem do banco de dados e que se calcule a composição de todas as fases em equilíbrio, se desejado. Além disso, os resultados permitem que se visualize a região trifásica de uma forma global e definitiva.

A utilização do simulador PROII é essencial, pois além de ser capaz de efetuar os cálculos, dispõe de amplo banco de dados; entretanto, algumas deficiências ainda existem, como o fato de necessitar e gerar vários arquivos, implicando em algumas dificuldades operacionais para o usuário, e também o fato de não

convergir em alguns casos; convém salientar, entretanto, que isso se deve à complexidade dos cálculos de equilíbrio trifásicos.

CAPÍTULO V

ESTUDOS DE SISTEMAS PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL

Este capítulo vai analisar se há ou não duas fases líquidas no sistema, estudar a dimensão da miscibilidade parcial e analisar azeótropos binários e ternários.

V.1 SISTEMAS ESTUDADOS

Todos os sistemas deste trabalho foram estudados à pressão de 1 atmosfera.

Neste trabalho são estudados quinze sistemas que podem ser encontrados em processos industriais e cujo comportamento abrange uma grande quantidade de casos.

O sistema acetaldeído/etanol/água está presente nas fábricas de produção de acetaldeído a partir da oxidação de etanol, sendo, portanto, de interesse para a indústria álcoolquímica.

A separação de etanol e água é um assunto de grande interesse industrial e pode ser realizada por destilação simples (se não for exigido um elevado teor de pureza do álcool), ou por destilações azeotrópica e extrativa, casos em que é necessário acrescentar um solvente para efetuar a separação; uma vez que a escolha do solvente mais adequado é fundamental, o laboratório tem interesse em estudar vários solventes; neste trabalho são estudados pentano, hexano, 2,3,3-trimetil-1-buteno, benzeno, ciclohexano, 3-metil-1-butanol e etileno glicol.

Outro problema apresentado ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/DPQ/FEQ/UNICAMP)

refere-se ao sistema acetona/metanol/furfural, que aparece em problemas de purificação de furfural. Um composto similar ao furfural, e que poderia ser utilizado como substituto, é o metil-furfural.

Um problema enfrentado pelas indústrias de resina é o tratamento de efluentes com fenol, que não pode ser descartado na natureza devido à sua toxicidade; dessa forma, é importante estudar a utilização de solventes para separar água e fenol; neste trabalho são estudados hexano, ciclohexano e tolueno.

A mistura formada por formaldeído, metanol e água tem interesse para as indústrias que produzem formol, enquanto que formaldeído, isopropanol e água aparecem nos problemas de separação do isopropanol.

Para se poder analisar os diversos sistemas estudados, foi feita uma divisão em quatro grupos : A, B, C e D. A tabela V.1 mostra os grupos e seus sistemas.

Tabela V.1 - Divisão dos grupos com seus respectivos sistemas

| Grupo | Sistemas |
|-------|---|
| A | 1) acetaldeído(1)/etanol(2)/água(3) |
| | 2) pentano(1)/etanol(2)/água(3) |
| | 3) hexano(1)/etanol(2)/água(3) |
| | 4) 2,3,3-trimetil-1-buteno(1)/etanol(2)/água(3) |
| | 5) etanol(1)/benzeno(2)/água(3) |
| | 6) etanol(1)/ciclohexano(2)/água(3) |
| | 7) etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3) |
| | 8) etanol(1)/água(2)/etileno glicol(3) |
| B | 9) acetona(1)/metanol(2)/furfural(3) |
| | 10) acetona(1)/metanol(2)/metil-furfural(3) |
| C | 11) hexano(1)/água(2)/fenol(3) |
| | 12) ciclohexano(1)/água(2)/fenol(3) |
| | 13) água(1)/tolueno(2)/fenol(3) |
| D | 14) formaldeído(1)/metanol(2)/água(3) |
| | 15) formaldeído(1)/isopropanol(2)/água(3) |

Para se poder avaliar a volatilidade de cada componente dos sistemas, a tabela V.2 apresenta os compostos e seus pontos de ebulição.

Tabela V.2 - Pontos de ebulição dos componentes de cada mistura

| Substância | T _{ebulição} (°C) |
|-------------------------|----------------------------|
| acetaldeído | 20,4 |
| etanol | 78,32 |
| água | 100,0 |
| pentano | 36,074 |
| hexano | 68,74 |
| 2,3,3-trimetil-1-buteno | 77,85 |
| benzeno | 80,1 |
| ciclohexano | 80,74 |
| 3-metil-1-butanol | 131,25 |
| etileno glicol | 197,3 |
| acetona | 56,29 |
| metanol | 64,7 |
| furfural | 161,7 |
| metil-furfural | 162,39 |
| fenol | 181,84 |
| tolueno | 110,63 |
| formaldeído | -19,1 |
| isopropanol | 82,33 |

V.2 MODELO TERMODINÂMICO USADO E ESCOLHA DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO

Para todos os sistemas apresentados foi utilizada a equação NRTL para representar a(s) fase(s) líquida(s). A fase vapor foi considerada como sendo ideal; mesmo para sistemas fortemente não-ideais, como é o caso dos sistemas que apresentam problemas de miscibilidade parcial, essa suposição tem sido encontrada em muitos casos na literatura.

A equação NRTL usada no PROII tem a forma :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_k^N G_{ki} X_k} + \sum_j^N \frac{X_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} X_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N X_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} X_k} \right)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + \frac{c_{ij}}{T^2}$$

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

$$\alpha_{ji} = \alpha'_{ji} + \beta'_{ji} T$$

onde $c_{ij} = 0$ e $\beta'_{ji} = 0$ para a forma da equação selecionada no PROII.

Os parâmetros de interação da equação NRTL, para cada binário, são mostrados na tabela V.3.

Tabela V.3 - Parâmetros de interação da equação NRTL

| Par | a_{ij} a_{ji} | b_{ij} [K] b_{ji} [K] | α_{ji} | Banco de dados |
|--------------------------------|----------------------|------------------------------|---------------|----------------|
| acetaldeído/etanol | 0 0 | 4309,7598 -2867,700 | 0,0404 | ELV |
| acetaldeído/água | 0 0 | 520,3680 156,2740 | 0,2878 | ELV |
| etanol/água | 0,498538 1,015340 | -456,0020 536,2640 | 0,1448 | ELV |
| pentano/etanol | 0 0 | 595,4980 207,7060 | 0,2886 | ELV |
| pentano/água | -8,98000 11,82270 | 4578,7900 -613,3110 | 0,2000 | ELL |
| hexano/etanol | 0 0 | 721,9020 481,7470 | 0,4647 | ELV |
| hexano/água | -11,1620 10,8617 | 5171,6699 25,6370 | 0,2000 | ELL |
| 2,3,3-trimetil-1-buteno/etanol | 0 0 | 337,0087 462,5266 | 0,4053 | UNIFAC |
| 2,3,3-trimetil-1-buteno/água | 0 0 | 1167,8451 2536,9436 | 0,2042 | UNIFAC |
| etanol/benzeno | -0,44852 -2,74807 | 440,5140 1472,2400 | 0,5355 | ELV |
| benzeno/água | -5,64504 5,25643 | 2886,3398 219,6850 | 0,2000 | ELL |

Continuação da tabela V.3

| | | | | |
|--------------------------|---------------------|------------------------|--------|--------|
| etanol/ciclohexano | 0 0 | 441,2180 699,6850 | 0,4485 | ELV |
| ciclohexano/água | 0 0 | 1806,5000 2840,8000 | 0,2000 | ELL |
| etanol/3-metil-1-butanol | 0 0 | 181,1400 -104,4520 | 0,4533 | ELV |
| água/3-metil-1-butanol | 9,22380 -2,50376 | -1053,870 568,3300 | 0,2000 | ELL |
| etanol/etileno glicol | 0 0 | 827,3160 -102,5400 | 0,3704 | ELV |
| água/etileno glicol | 0 0 | 1888,7500 -1445,470 | 0,0733 | ELV |
| acetona/metanol | 0 0 | 92,9449 112,0390 | 0,3084 | ELV |
| acetona/furfural | 0 0 | 363,5257 32,8081 | 0,4077 | UNIFAC |
| metanol/furfural | 0 0 | 185,1035 -141,0892 | 0,8000 | UNIFAC |
| acetona/metil-furfural | 0 0 | 344,3661 8,6149 | 0,5206 | UNIFAC |
| metanol/metil-furfural | 0 0 | 203,5206 -160,5403 | 0,8000 | UNIFAC |
| hexano/fenol | 0 0 | 563,7504 418,8828 | 0,4760 | UNIFAC |
| água/fenol | 0 0 | 1200,3600 142,2580 | 0,4942 | ELV |

Continuação da tabela V.3

| | | | | |
|-------------------------|----------------------|------------------------|---------|--------|
| ciclohexano/fenol | 0 0 | 878,6800 397,1375 | 0,5314 | UNIFAC |
| água/tolueno | 10,66030 -3,68136 | -994,8510 2402,7800 | 0,2000 | ELL |
| tolueno/fenol | 0 0 | 426,6120 -32,3787 | 0,1720 | ELV |
| formaldeído/metanol | 0 0 | 1272,0100 -1831,040 | 0,5814 | ELV |
| formaldeído/água | 0 0 | 637,0330 -1928,400 | 0,5325 | ELV |
| metanol/água | 0,736107 0,511068 | -360,6920 199,8540 | 0,2442 | ELV |
| formaldeído/isopropanol | 0 0 | -1697,470 -1993,880 | -0,2200 | ELV |
| isopropanol/água | 0,753267 1,058520 | -267,1320 461,7190 | 0,3111 | ELV |

Nos casos em que o simulador não dispõe de parâmetros de interação, foi utilizado o método UNIFAC para predizê-los; os grupos estruturais UNIFAC encontram-se no Apêndice A.

Uma das vantagens oferecidas pelos simuladores comerciais é justamente a existência do banco de dados, o que facilita muito o trabalho, evitando que seja necessário recorrer à literatura, na maioria dos casos, para se coletar valores de propriedades físicas, parâmetros ou correlações. Como neste trabalho se propôs usar o simulador PROII para realizar os cálculos de ELLV, todos os parâmetros utilizados vieram do banco de dados do PROII ou

foram gerados pelo próprio simulador. Não foram feitas simulações com parâmetros da literatura uma vez que essa não era uma das intenções do presente trabalho.

O PROII tem como método padrão o cálculo de equilíbrio líquido-vapor; se o usuário desejar que sejam realizados cálculos de equilíbrio líquido-líquido-vapor ele deve determinar que o simulador o faça, adicionando o comando correspondente ao arquivo de entrada. Feito isso, o simulador tem uma metodologia para procurar por parâmetros de interação nos seus bancos de dados; quando o método de cálculo se refere ao ELLV, o simulador procura por :

- 1º - parâmetros fornecidos pelo usuário
- 2º - parâmetros do banco de dados de ELL
- 3º - parâmetros do banco de dados de ELV

Caso os bancos de dados não contenham parâmetros de interação, o binário é considerado ideal (sem interação); entretanto, se o usuário especificar um método de predição de dados (por exemplo, UNIFAC), este é usado como alternativa quando não houver parâmetros nos bancos de dados.

Essa metodologia empregada pelo PROII tem, contudo, uma desvantagem séria: quando o simulador dispõe de parâmetros tanto de ELL como de ELV para um determinado par, são usados os parâmetros de ELL. Neste trabalho, verificou-se que nem sempre o parâmetro de ELL é o mais indicado; os sistemas envolvendo água e fenol são exemplos disso.

O PROII dispõe dos seguintes parâmetros para o sistema água/fenol (Tabela V.4) :

Tabela V.4 - Parâmetros NRTL do sistema água(1)/fenol(2)

| ij | aij aji | bij [K] bji [K] | α_{ji} | Banco de dados PROII |
|----------|-----------------------|------------------------|---------------|-------------------------|
| 12 21 | 7,930390 -5,701030 | -525,9280 1128,6200 | 0,2000 | ELL |
| 12 21 | 0 0 | 1200,3600 142,2580 | 0,4942 | ELV |

As figuras V.1 e V.2 apresentam o comportamento para o sistema água/fenol usando-se parâmetros de ELL e ELV, respectivamente; pode-se observar na figura V.1 que o modelo não foi capaz de representar o azeótropo, que existe, como mostrado nos dados apresentados por Gmehling et al (1981); os parâmetros de ELV possibilitaram que se determinasse o azeótropo, como se pode observar na figura V.2. Esses parâmetros de ELL, portanto, não são adequados para representar o sistema água/fenol à pressão de 1 atmosfera. Isso contradiz, ao menos para este caso, a proposta de Newsham e Vahdat (1977a,b) de que cálculos de ELLV poderiam ser feitos exclusivamente a partir de parâmetros de ELL.

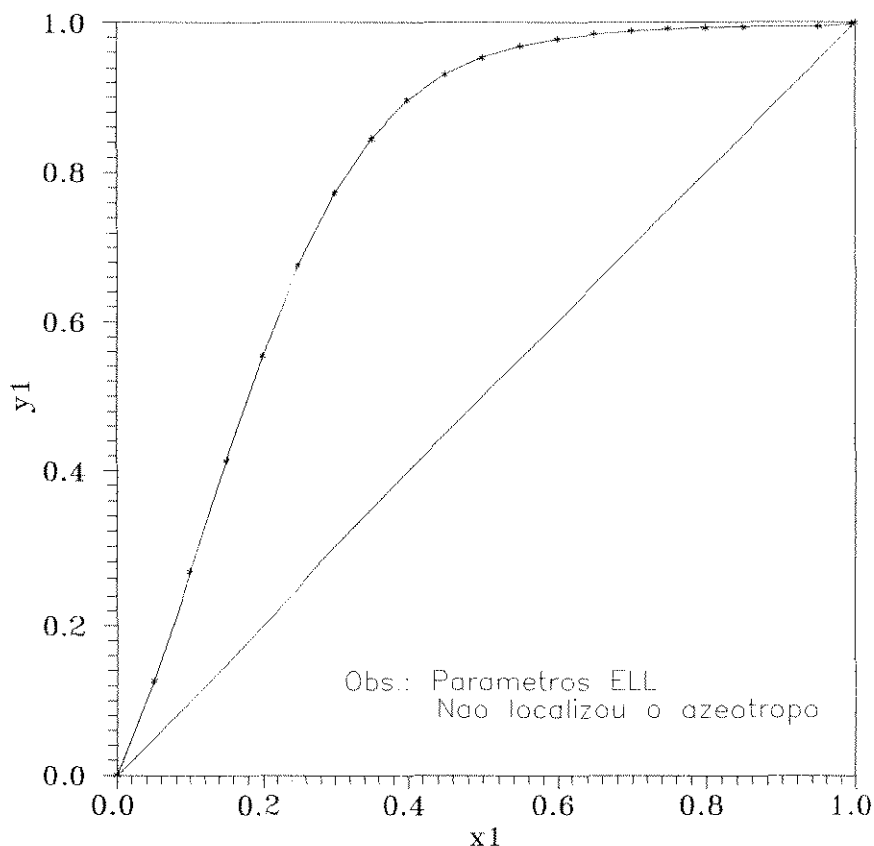


Figura V.1 - Curva de equilíbrio - parâmetros ELL
Água (1) / Fenol (2)

Um procedimento que se costuma adotar quando se está realizando cálculos de equilíbrio líquido-líquido-vapor é usar parâmetros de equilíbrio líquido-vapor para o par miscível e parâmetros de equilíbrio líquido-líquido para o par imiscível; esta é uma forma de se contornar o problema da falta de dados experimentais de ELLV, que gerariam parâmetros mais adequados. Com base nesse procedimento, e a partir dos resultados encontrados para o sistema água/fenol (figuras V.1 e V.2), conclui-se que é necessário testar-se os parâmetros para qualquer binário para o qual o PROII dispõe de parâmetros de ELL e de ELV.

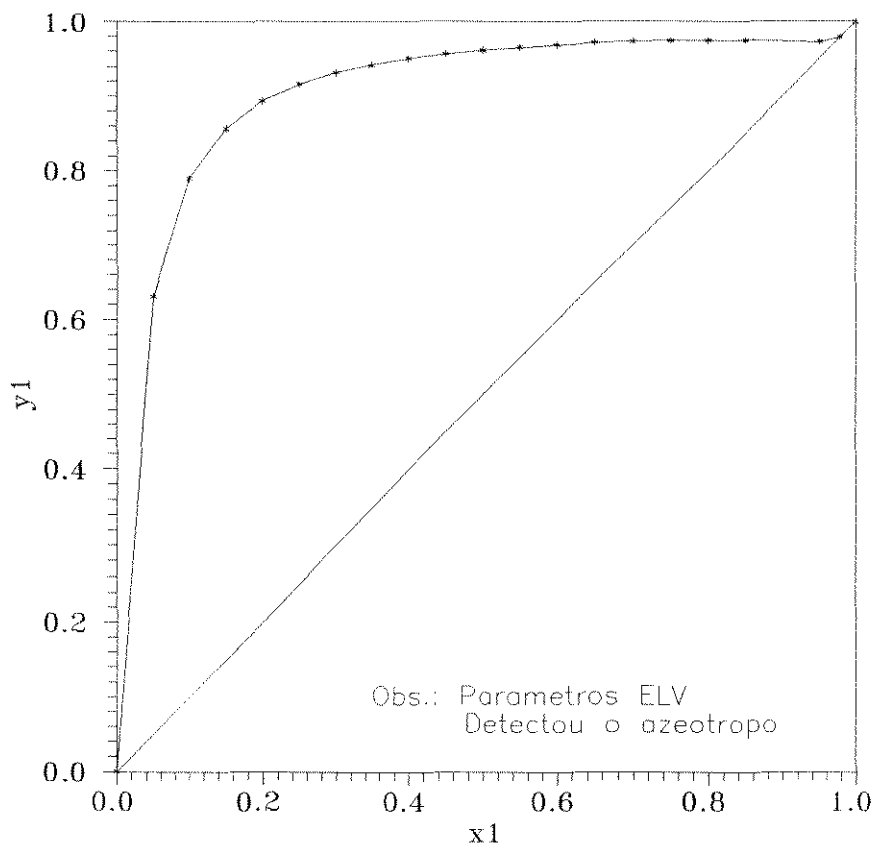


Figura V.2 - Curva de equilíbrio - parâmetros ELV
 Água (1) / Fenol (2)

O teste consiste em construir diagramas xy para o sistema binário em questão, segundo parâmetros de ELL e ELV; se houver formação de patamar, indicando separação de fases líquidas, usam-se os valores de ELL, caso contrário escolhem-se os parâmetros de ELV.

Para o sistema binário hexano(1)/fenol(2), o PROII também dispõe de parâmetros de ELL, porém as figuras V.3 e V.4 mostram que não há separação de fases líquidas, razão pela qual os parâmetros UNIFAC de ELV foram selecionados para o cálculo posterior de ELLV. A tabela V.5 traz os parâmetros NRTL para hexano/fenol.

Tabela V.5 - Parâmetros NRTL do sistema hexano(1)/fenol(2)

| ij | aij aji | bij [K] bji [K] | α_{ji} | Banco de dados PROII |
|----------|-----------------------|------------------------|---------------|----------------------|
| 12 21 | -12,48400 3,332000 | 4521,7998 -794,1160 | 0,2000 | ELL |
| 12 21 | 0 0 | 563,7504 418,8828 | 0,4760 | ELV (UNIFAC) |

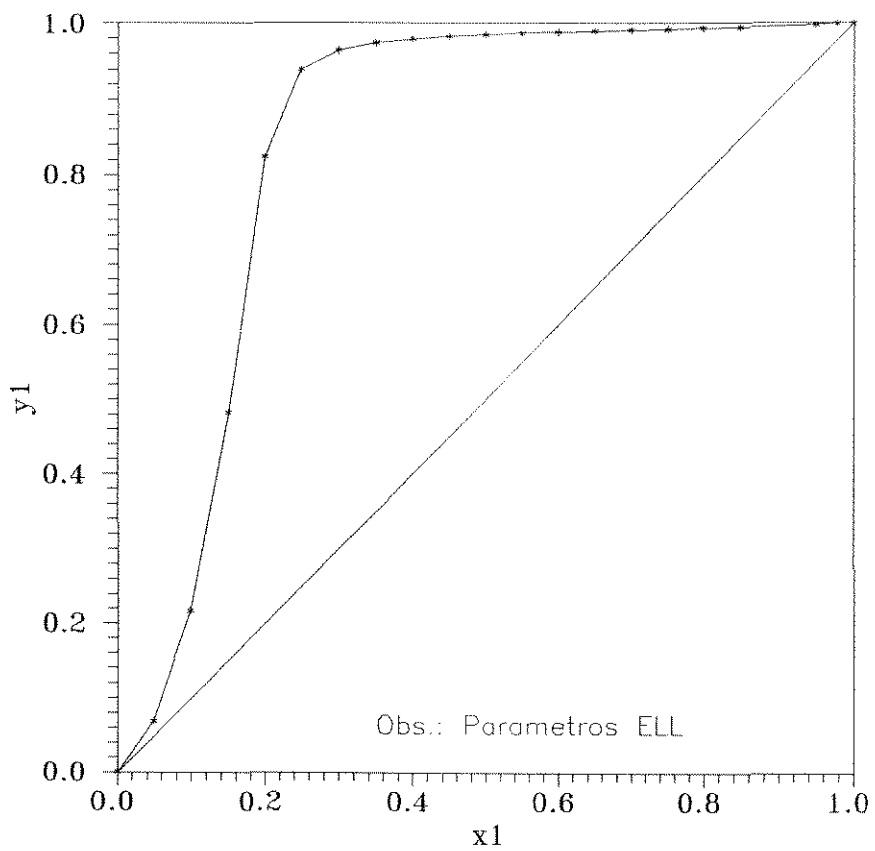


Figura V.3 - Curva de equilíbrio - parâmetros ELL
Hexano (1) / Fenol (2)

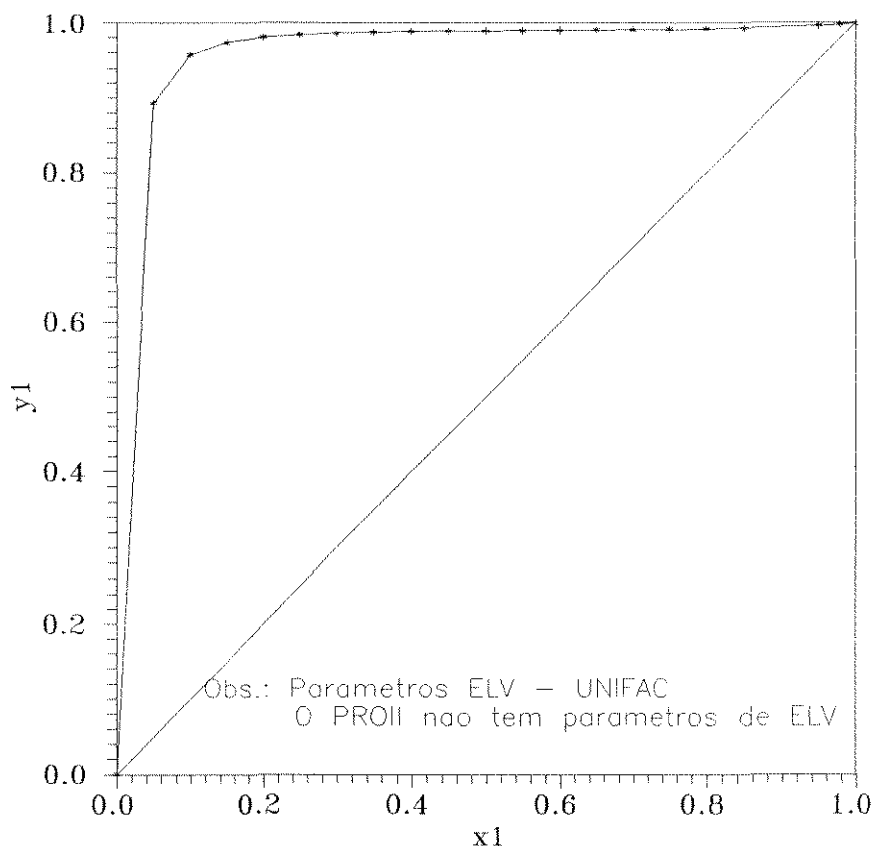


Figura V.4 - Curva de equilíbrio - parâmetros ELV
Hexano (1) / Fenol (2)

V.3 APRESENTAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE EQUILÍBRIO

Uma vez desenvolvidas as metodologias para utilização do simulador PROII para efetuar cálculos de ELV e ELLV, foram construídas as superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3 . Foi utilizado neste trabalho o software desenvolvido por Maciel (1989) que possibilita a construção de figuras tridimensionais quando as variáveis independentes são restritas ($\sum x_i = 1$). Os pacotes disponíveis para geração de gráficos em três dimensões somente são válidos para problemas onde as variáveis independentes não são restritas.

As figuras V.5 a V.19 apresentam as superfícies de

equilíbrio para os sistemas estudados, agrupadas segundo a divisão feita para os sistemas (grupos A, B, C, D).

GRUPO A

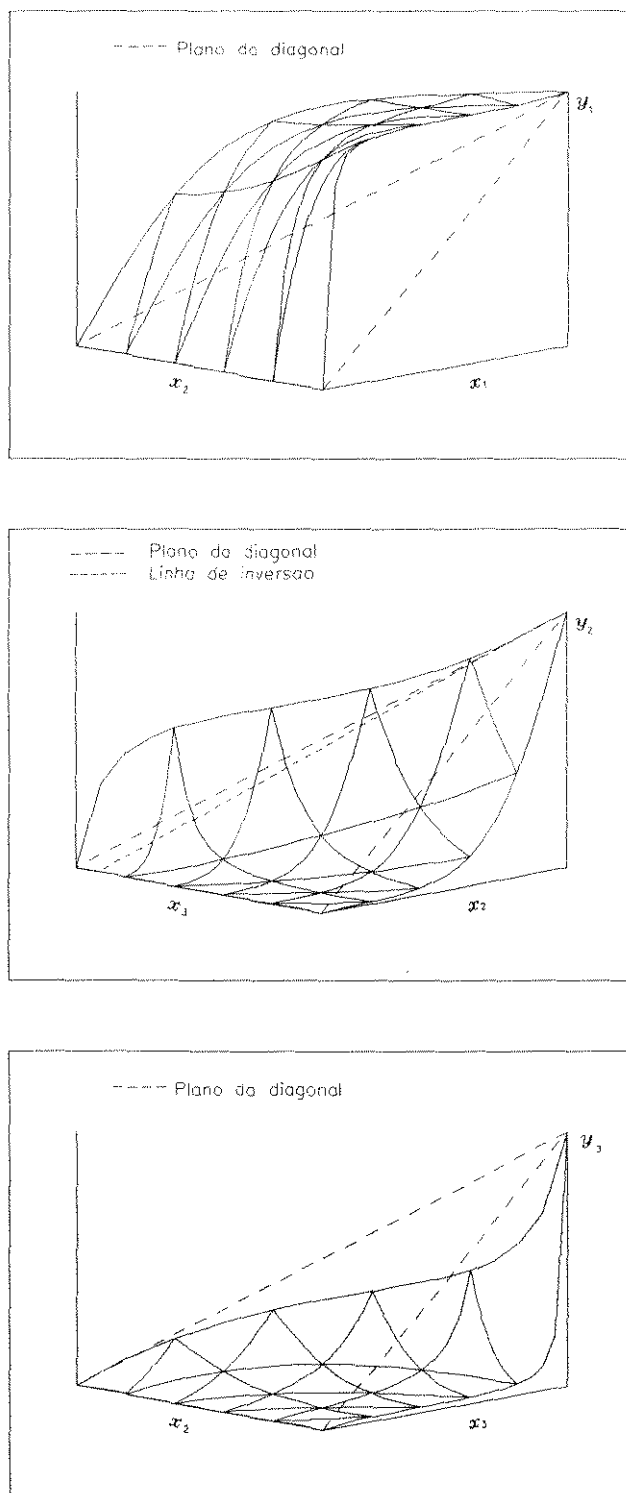


Figura V.5 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
 Sistema acetaldéido(1)/etanol(2)/água(3)

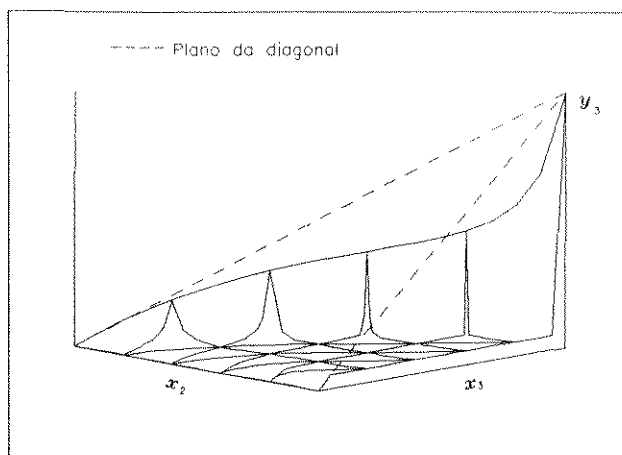
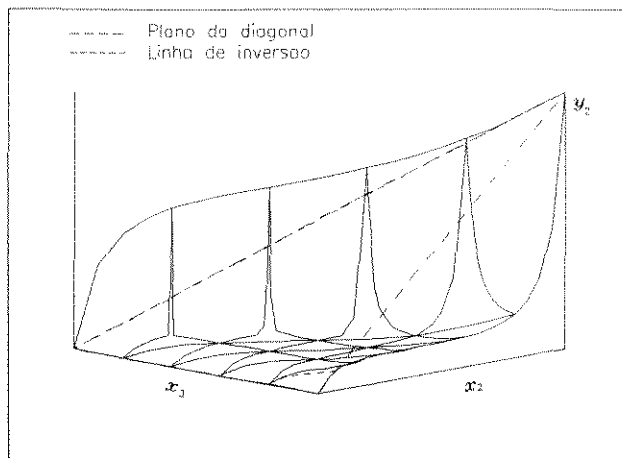
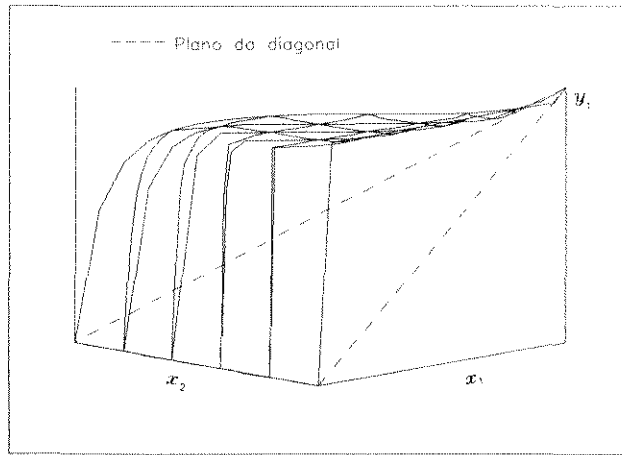


Figura V.6 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
 Sistema pentano(1)/etanol(2)/água(3)

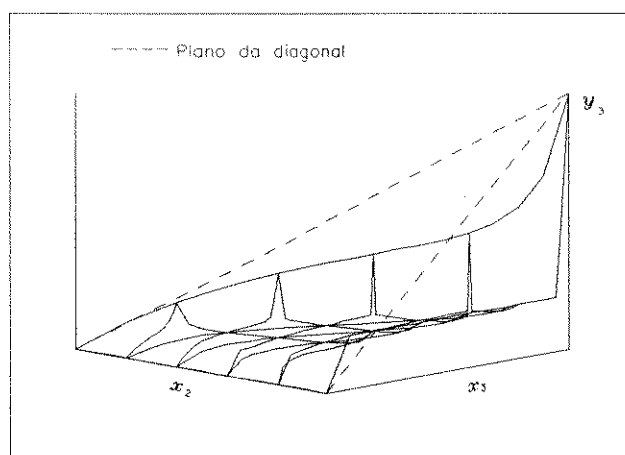
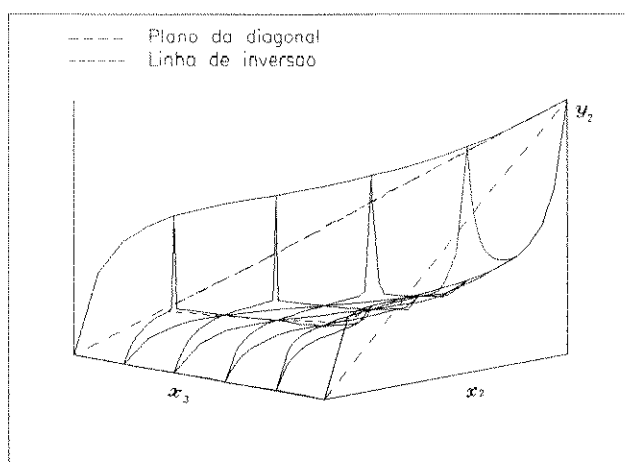
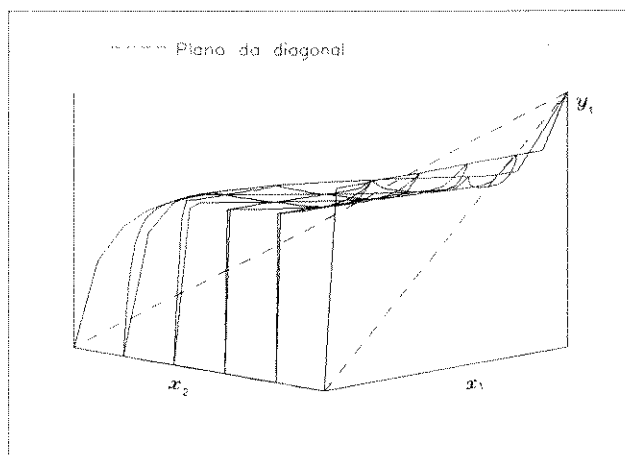


Figura V.7 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
Sistema hexano(1)/etanol(2)/água(3)

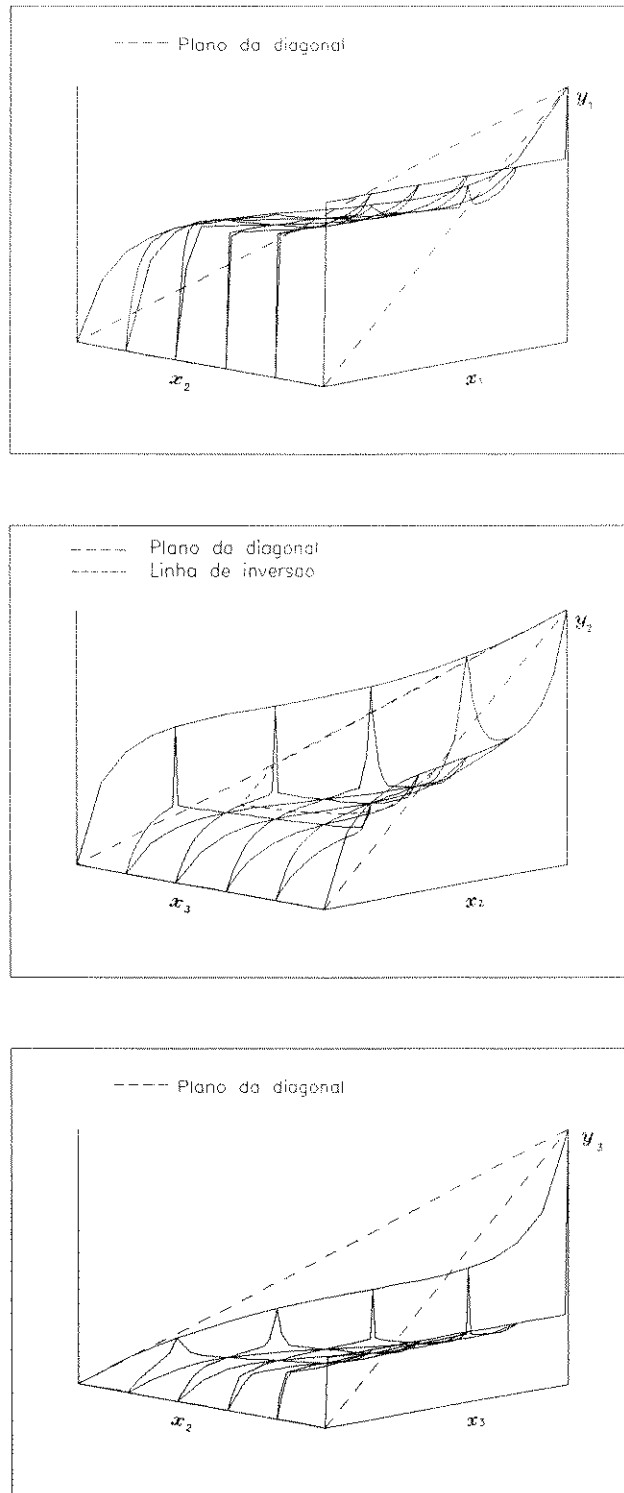


Figura V.8 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
 Sistema 2,3,3-trimetil-1-buteno(1)/etanol(2)/água(3)

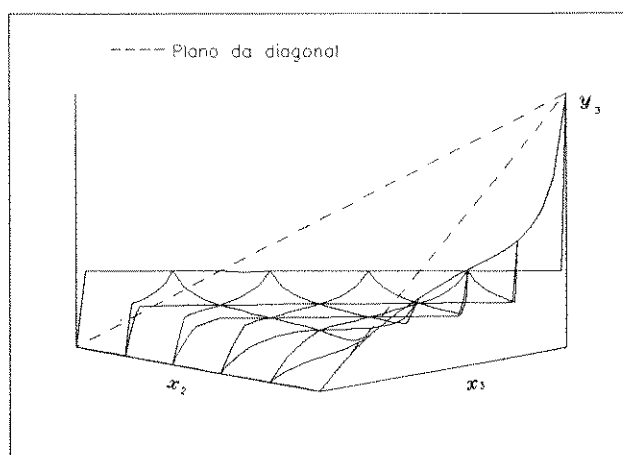
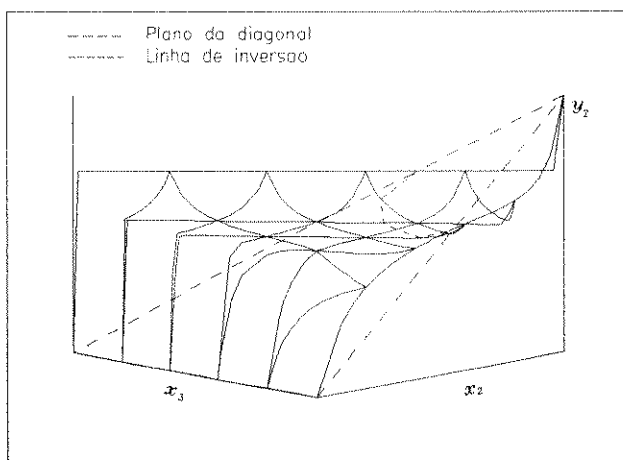
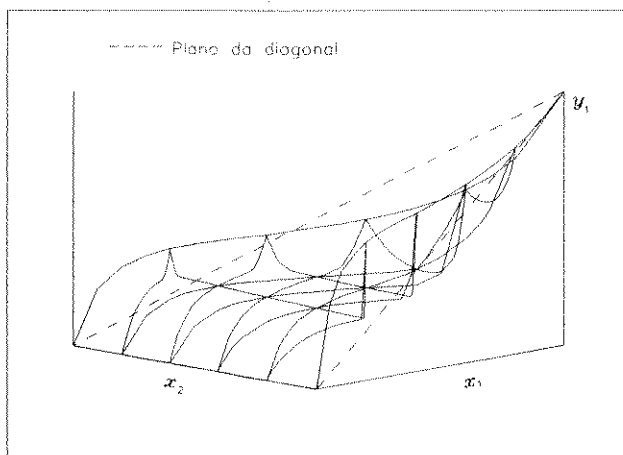


Figura V.9 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
Sistema etanol(1)/benzene(2)/água(3)

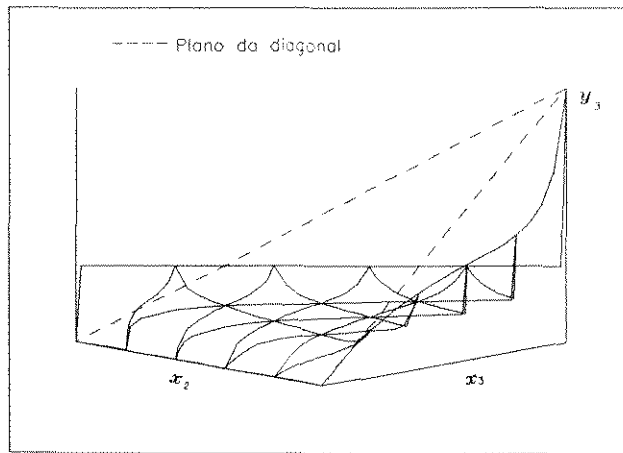
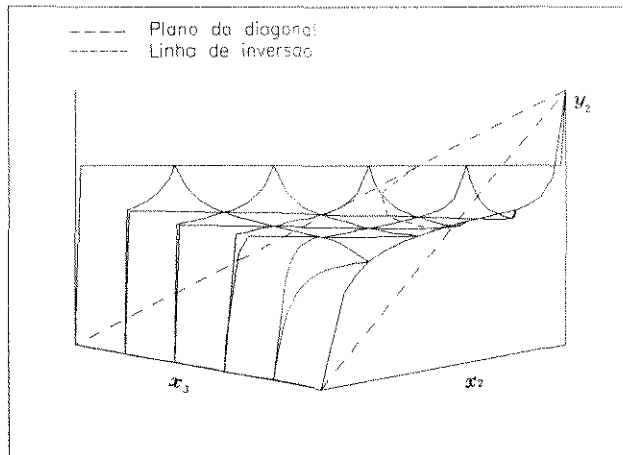
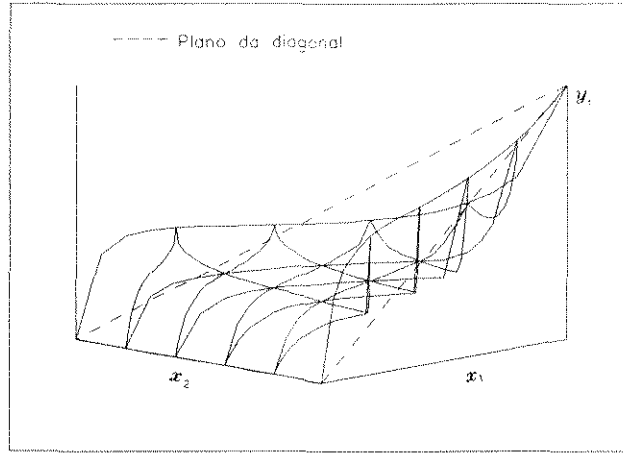


Figura V.10 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
Sistema etanol(1)/ciclohexano(2)/água(3)

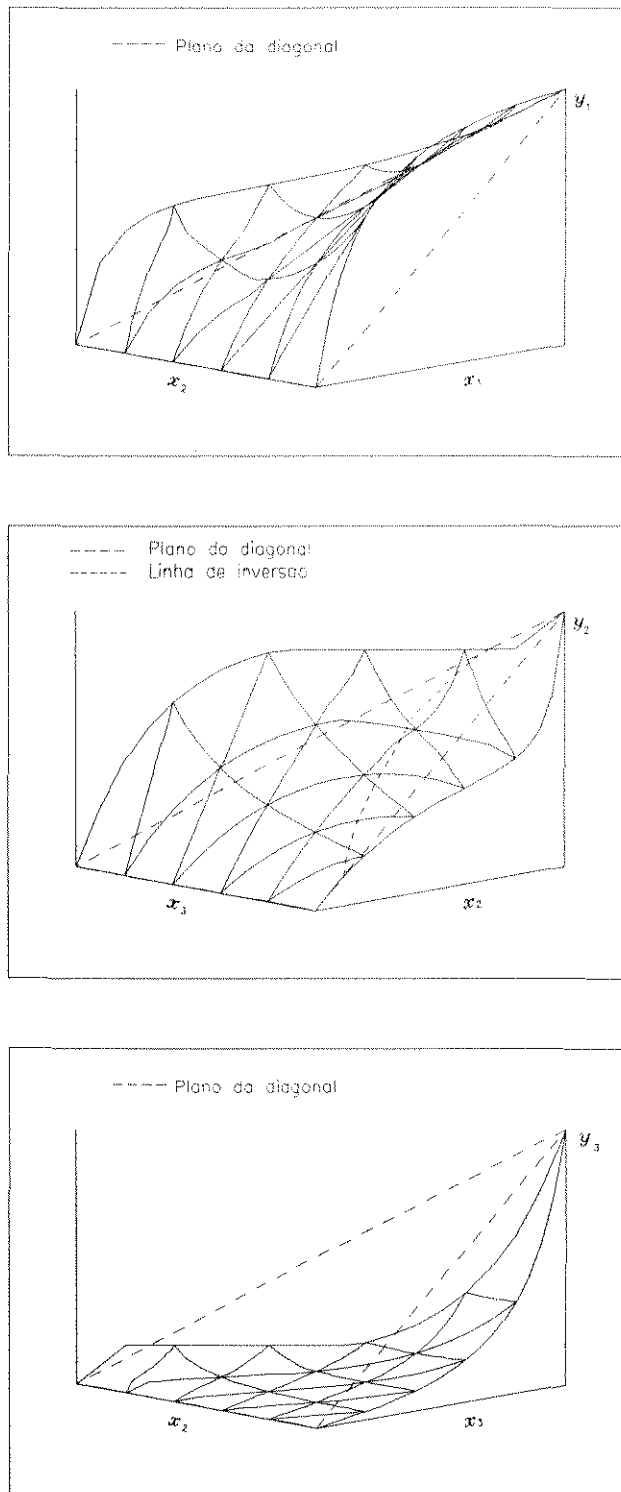


Figura V.11 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
 Sistema etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3)

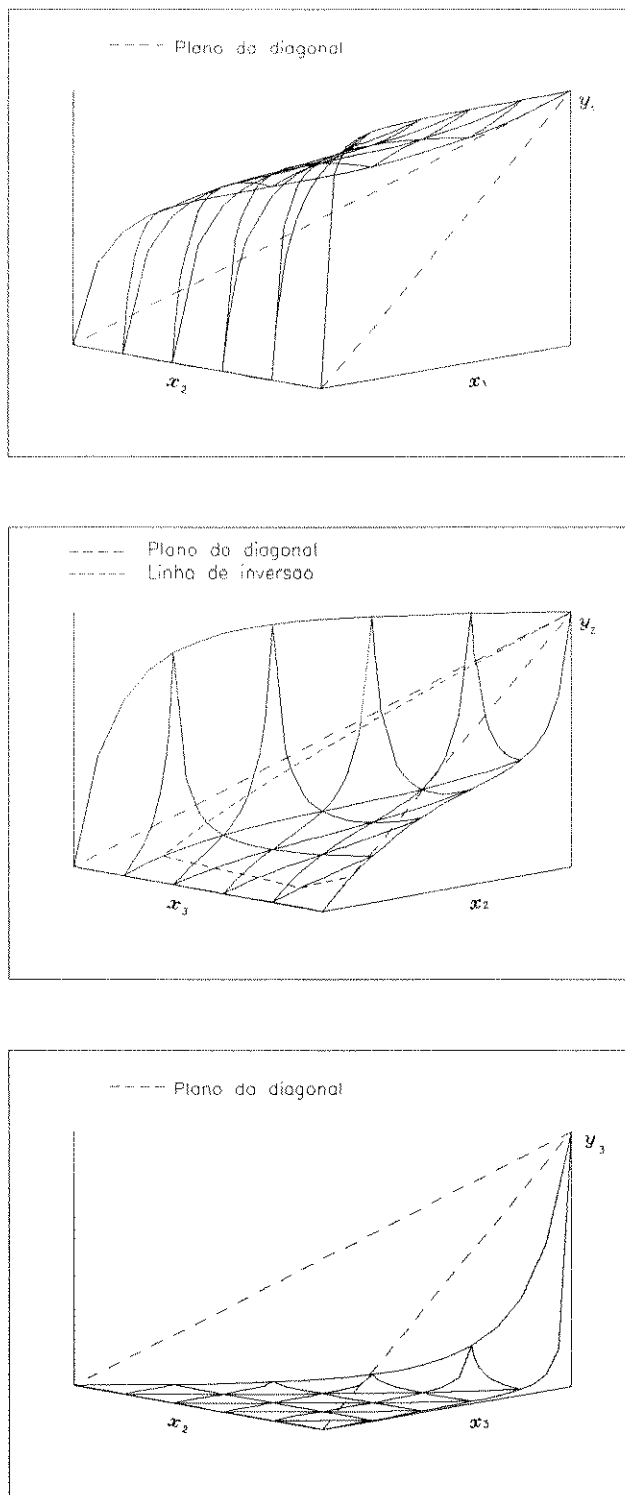


Figura V.12 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
 Sistema etanol(1)/água(2)/etileno glicol(3)

GRUPO B

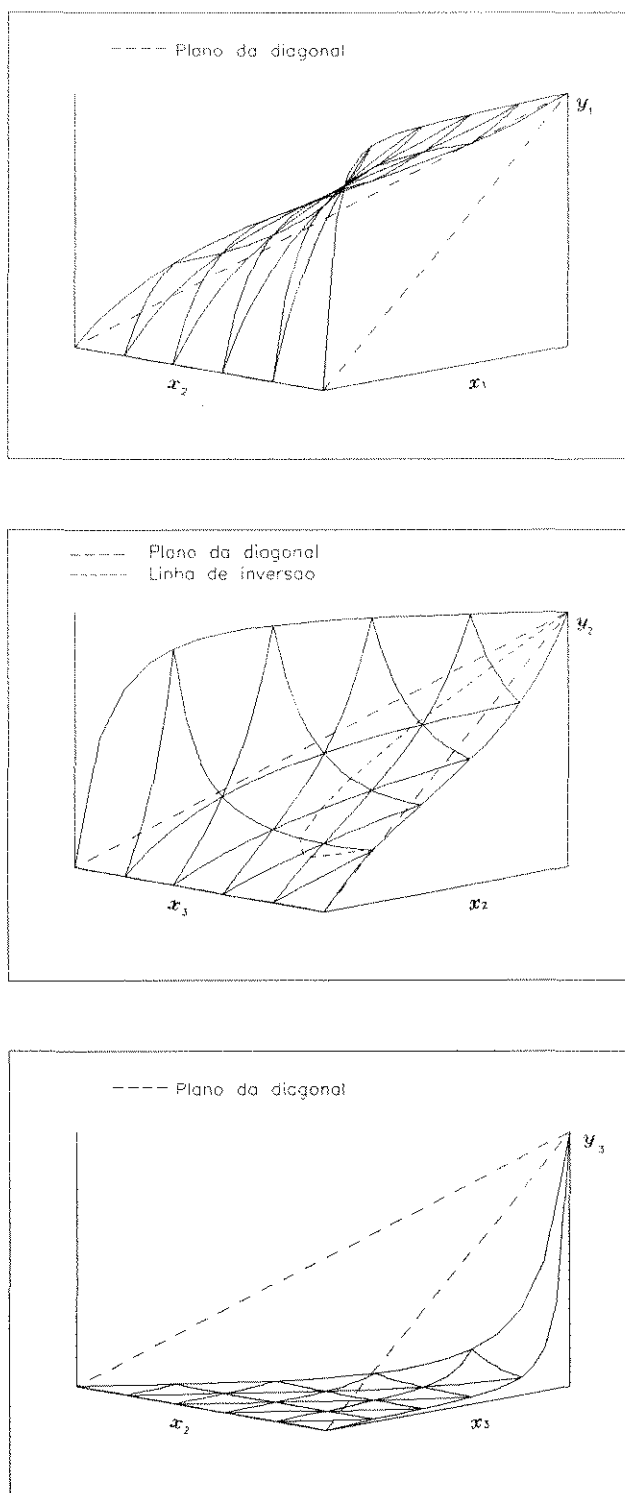


Figura V.13 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
 Sistema acetona(1)/metanol(2)/furfural(3)

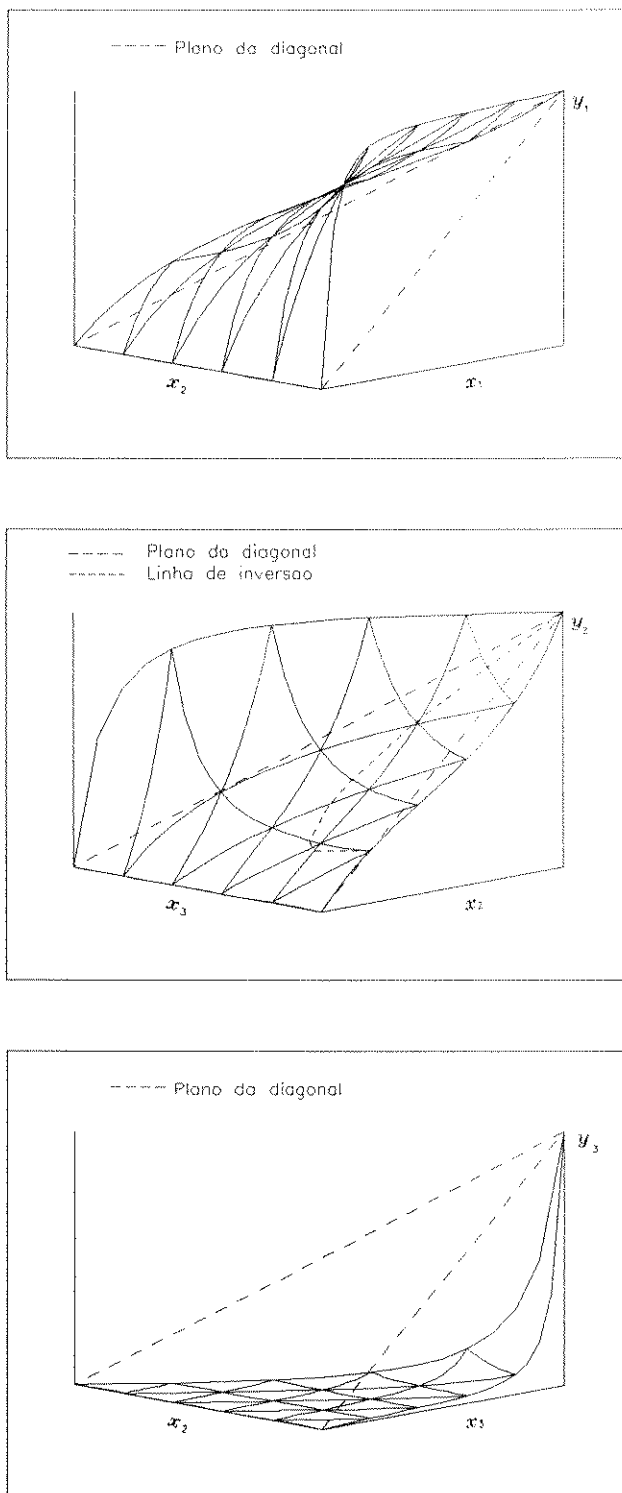


Figura V.14 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
 Sistema acetona(1)/metanol(2)/metil-furfural(3)

GRUPO C

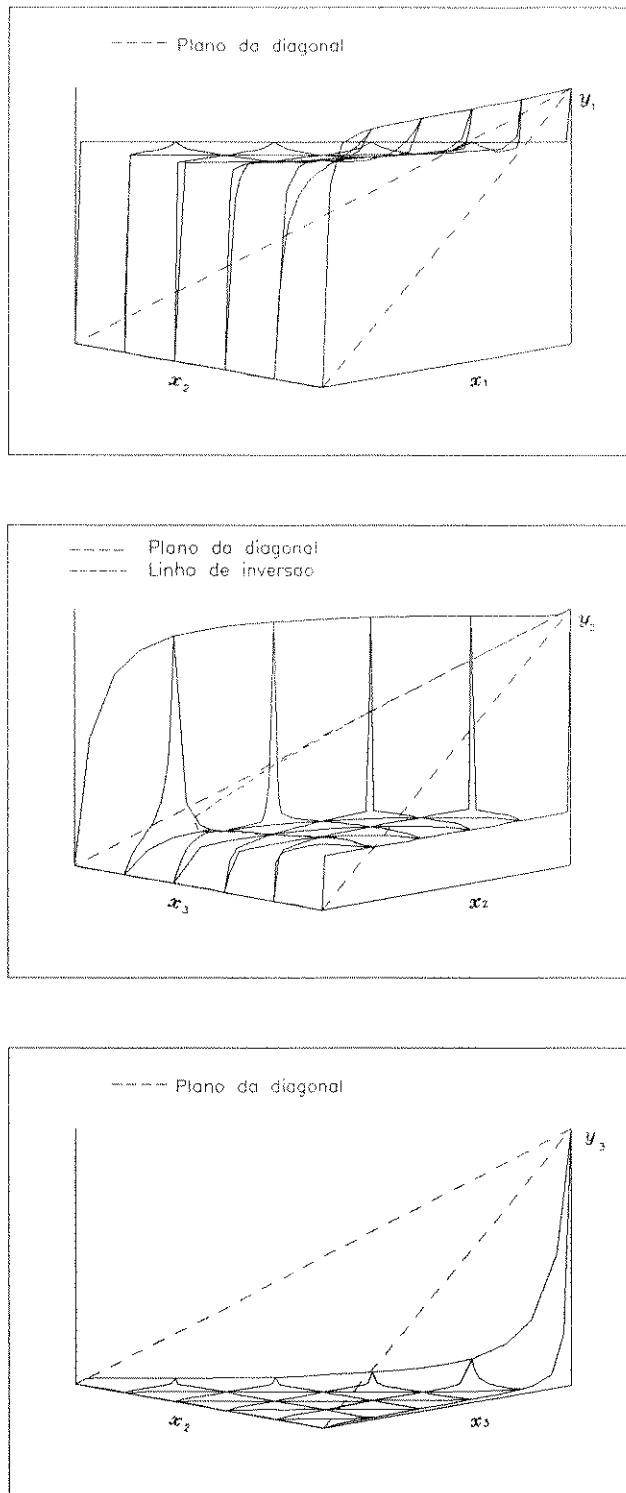


Figura V.15 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
 Sistema hexano(1)/água(2)/fenol(3)

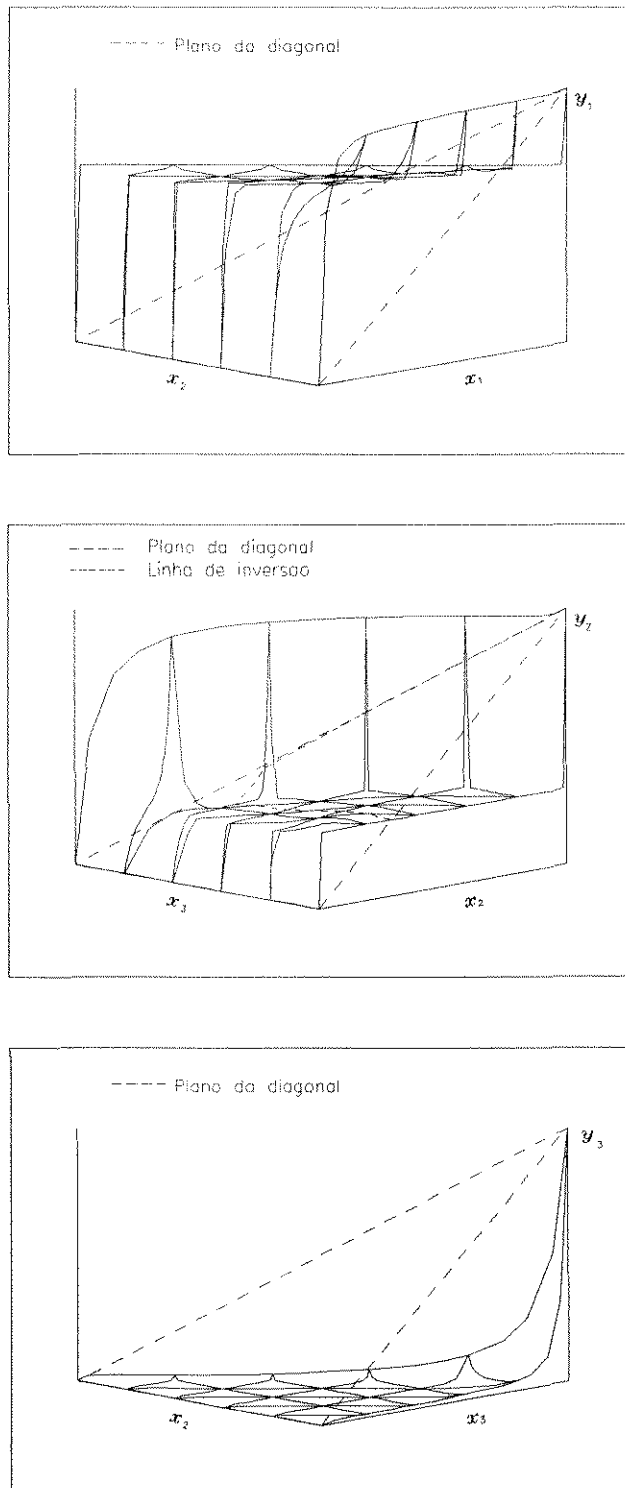


Figura V.16 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
 Sistema ciclohexano(1)/água(2)/fenol(3)

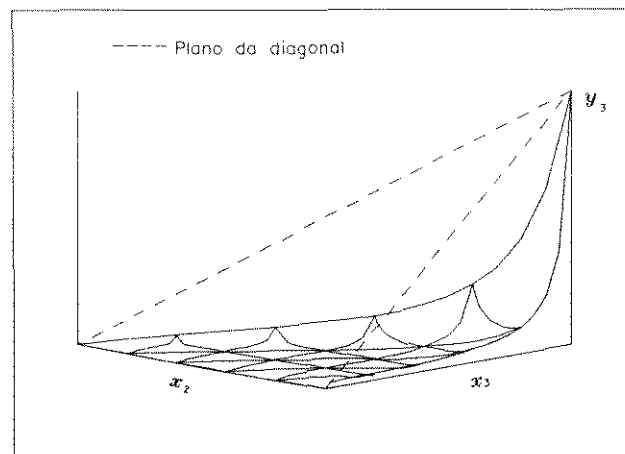
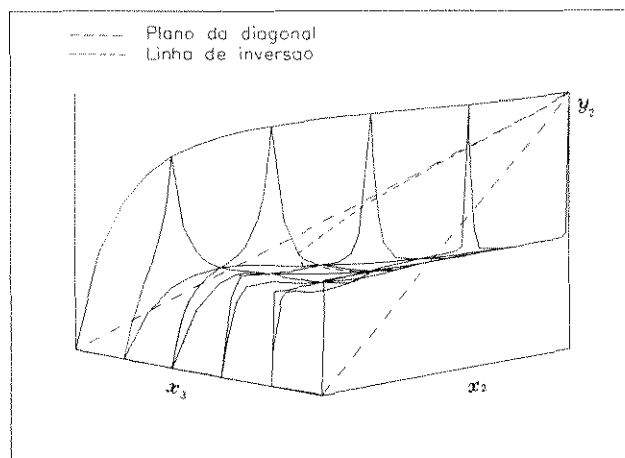
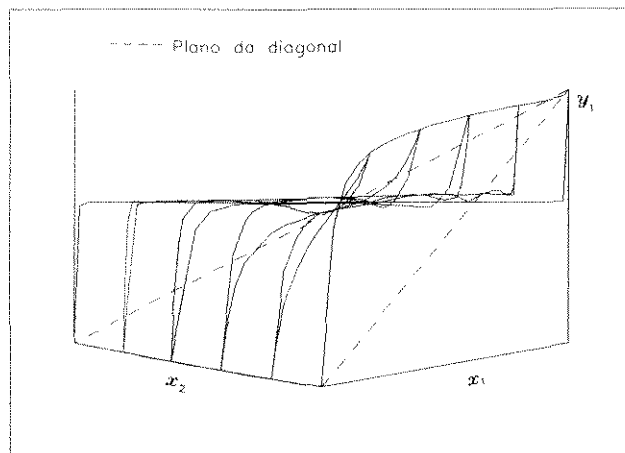


Figura V.17 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
Sistema água(1)/tolueno(2)/fenol(3)

GRUPO D

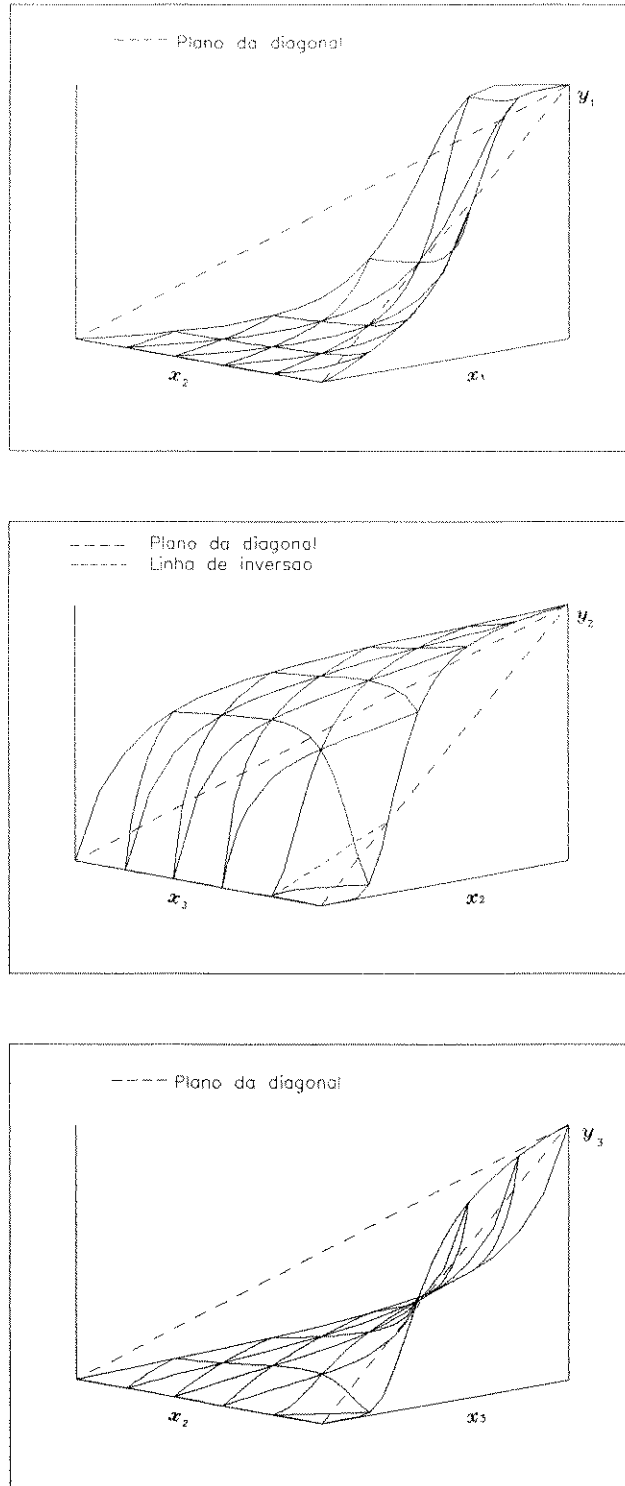


Figura V.18 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
 Sistema formaldeído(1)/metanol(2)/água(3)

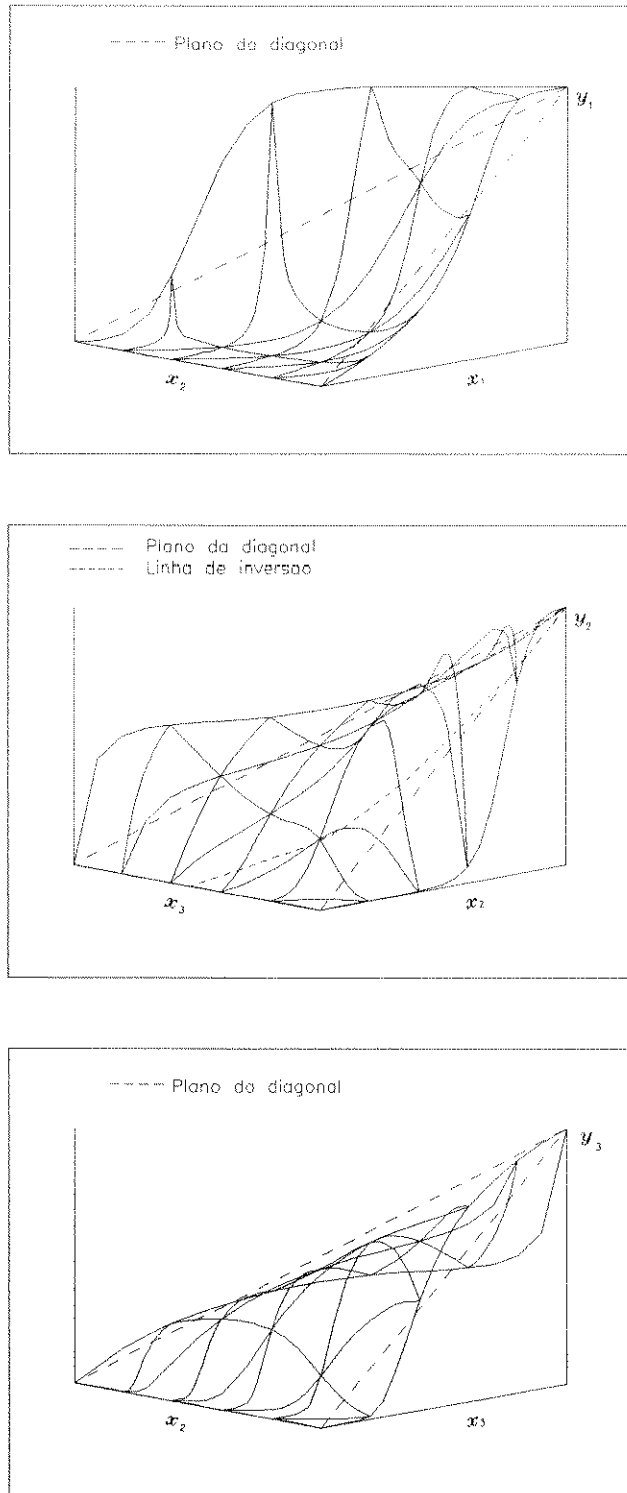


Figura V.19 - Superfícies de equilíbrio y_1 , y_2 e y_3
 Sistema formaldeído(1)/isopropanol(2)/água(3)

Para sistemas binários, a análise da curva de equilíbrio para um dos componentes é suficiente para a caracterização do sistema, uma vez que $y_1 + y_2 = 1$. Já para sistemas ternários, onde $y_1 + y_2 + y_3 = 1$, são necessárias análises de no mínimo duas superfícies de equilíbrio. A escolha de quais delas analisar, para fins de caracterização, depende unicamente da clareza final da superfície de equilíbrio.

V.4 ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE EQUILÍBRIO

Como verificado por Maciel (1989) com o estudo de apenas um (01) sistema e por Henriques (1995) com um estudo sistemático envolvendo vários sistemas, quando as superfícies de equilíbrio y_1 e y_3 forem lisas ("smooth") sem nenhum ponto de inflexão, o sistema é ideal se a superfície estiver distante do plano da diagonal, no mesmo sentido que prontamente se visualiza a linha de equilíbrio em relação à linha da diagonal no gráfico y_1 versus x_1 para sistemas binários. Se, por outro lado, estas mesmas superfícies (sem ponto de inflexão) estiverem próximas à diagonal, o sistema apresenta volatilidades relativas próximas, embora não apresente azeótropos.

No caso deste trabalho, verificando-se as superfícies das figuras V.5 a V.19, verifica-se que nenhuma delas apresenta a característica acima mencionada. Todas possuem superfícies com inflexão. Outra característica destas figuras é a presença de patamares, ou seja, existem faixas de composição da fase líquida com a mesma composição da fase vapor. Esta é a característica dos sistemas que apresentam miscibilidade parcial na fase líquida.

Observando-se as superfícies de equilíbrio do grupo A, pode-se comparar a extensão da miscibilidade parcial para os vários sistemas; na figura V.5 percebe-se que não há formação de patamares em nenhuma das superfícies, ou seja, não há separação de fases líquidas para toda a faixa de composição da mistura acetaldeído/etanol/água. Apenas a curva $x_3=0$, na superfície y_1 , parece quase formar o patamar; foi simulado então o sistema

acetaldeído/etanol (figura V.20), de onde se conclui que realmente não há separação de fases líquidas.

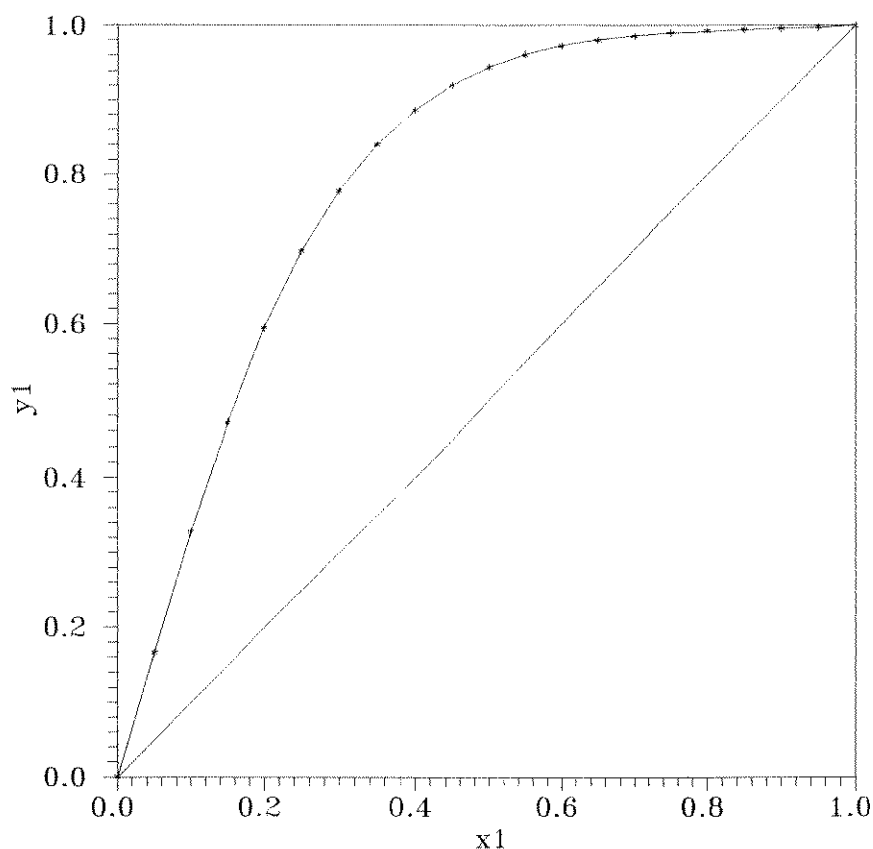


Figura V.20 - Curva de equilíbrio
Acetaldeído (1) / Etanol (2)

Já os sistemas 2,3,4,5,6 e 7 apresentam miscibilidade parcial, que pode ser observada pelos patamares formados. Desses sistemas, os que contém 2,3,3-trimetil-1-buteno, hexano e ciclohexano apresentam maior faixa de imiscibilidade; no sistema pentano(1)/etanol(2)/água(3) a separação de fases líquidas vai de $x_2=0,0$ até $x_2=0,4$ (isso pode ser observado em todas as superfícies de equilíbrio, mas é mais visível na superfície y_3). Já para hexano(1)/etanol(2)/água(3) e 2,3,3-trimetil-1-buteno(1)/etanol(2)/água(3), vai de $x_2=0,0$ até $x_2=0,6$, como se pode ver na superfície y_2 .

No sistema cujo solvente é ciclohexano a concentração de etanol para a qual há miscibilidade parcial vai de $x_1=0,0$ até $x_1=0,6$; a superfície com melhor visualização dos patamares para esse sistema é a de y_2 .

O sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3) tem patamares de $x_1=0,0$ até $x_1=0,4$ que podem ser vistos claramente nas três superfícies. O sistema 7 apresenta apenas um patamar, correspondente às concentrações binárias água/3-metil-1-butanol; para uma fração de etanol $x_1=0,2$ já não há mais separação de fases líquidas; para visualizar melhor a composição de etanol para a qual não há mais separação de fases líquidas (entre $x_1=0,0$ e $x_1=0,2$), foi feito um "ajuste fino" da superfície; esse ajuste poderia ser feito tanto para a superfície y_2 como para a y_3 ; como a superfície que permite melhor visualização é a de y_2 , essa foi a escolhida. Na figura V.21 pode-se observar o ajuste fino, segundo o qual conclui-se que para $x_1=0,01$ parece haver uma tendência à separação de fases líquidas, embora não haja um patamar completamente estabelecido.

O sistema 8, etanol(1)/água(2)/etileno glicol(3), figura V.12, não apresenta miscibilidade parcial em toda a faixa de composição.

No grupo B pode-se observar que não há separação de fases líquidas em nenhum dos sistemas estudados. A utilidade do sistema acetona/metanol/metil-furfural, para este trabalho, se baseia no fato de que possibilitou desenvolver a metodologia para predição de dados usando-se o PROII. Os dois sistemas apresentam superfícies de equilíbrio semelhantes às do sistema etanol/água/etileno glicol, embora os compostos sejam bem diferentes, e isto é indicado pelos formatos das linhas de inversão.

Os sistemas do grupo C também apresentam miscibilidade parcial; o sistema hexano(1)/água(2)/fenol(3) apresenta separação de fases líquidas nas concentrações de $x_3=0,0$ até $x_3=0,6$; essa separação pode ser vista facilmente na superfície y_3 , enquanto

que a superfície y_2 deixa dúvidas quanto à curva $x_3=0,6$ porque o patamar é pequeno e na superfície y_1 não é possível ver a faixa completa de miscibilidade parcial.

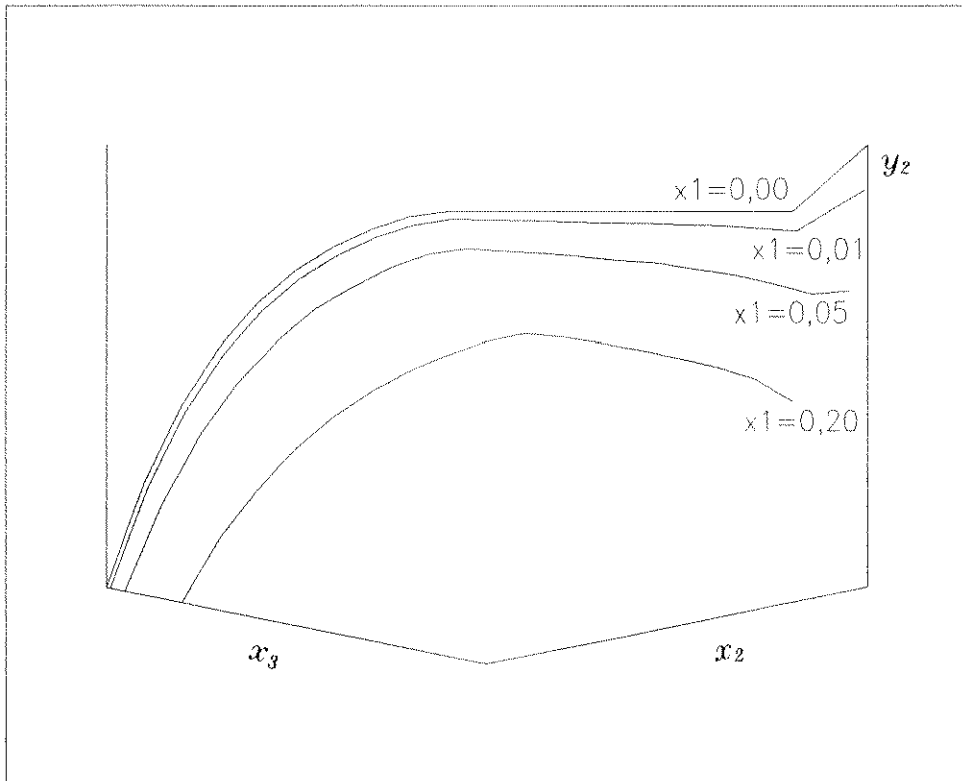


Figura V.21 - Ajuste fino

Sistema Etanol(1)/Água(2)/3-metil-1-Butanol(3)

A miscibilidade parcial para o sistema ciclohexano(1)/água(2)/fenol(3) vai de $x_3=0,0$ até $x_3=0,6$ como se pode observar nas três superfícies (y_3 é a melhor). O sistema água(1)/tolueno(2)/fenol(3) tem miscibilidade parcial nas concentrações de $x_3=0,0$ até $x_3=0,4$; a melhor superfície para se ver isso é a de y_3 . Dos três, os que apresentam maior faixa de miscibilidade parcial são os sistemas ciclohexano/água/fenol e hexano/água/fenol, enquanto que o de menor faixa é

água/tolueno/fenol.

Os dois sistemas do grupo D apresentam uma faixa muito pequena de separação de fases líquidas, observável pelos patamares formados nas curvas $x_2=0,0$ até $x_3=0,0$ para valores de $x_1>0,8$ (figuras V.18 e V.19) (pode-se ver os patamares nas três superfícies, mas nas superfícies y_2 e y_3 é preciso considerar que o patamar coincide com os eixos x_2 e x_3 , respectivamente).

Uma vez que os patamares se formam na mesma região das linhas $x_2=0,0$ até $x_3=0,0$ é razoável supor que, para $x_1>0,8$ e qualquer faixa de x_2 (ou x_3), haverá separação de fases. Para testar essa suposição tentou-se fazer um "ajuste fino", simulando-se novos flashes na região, mas o simulador não conseguiu convergir para as diversas tentativas feitas; como já foi observado que o PROII só apresentou esses problemas de convergência nas regiões de ELLV, é razoável concluir que a suposição feita está correta (um dos motivos porque os cálculos não convergiram pode ser que os parâmetros usados são gerados a partir de dados de ELV e nesta região há separação de fases líquidas). Para melhor visualização dos patamares, foram plotadas as linhas de equilíbrio $x_2=0,0$ (formaldeído/água), na figura V.22, e $x_3=0,0$ (formaldeído/metanol e formaldeído/isopropanol), nas figuras V.23 e V.24.

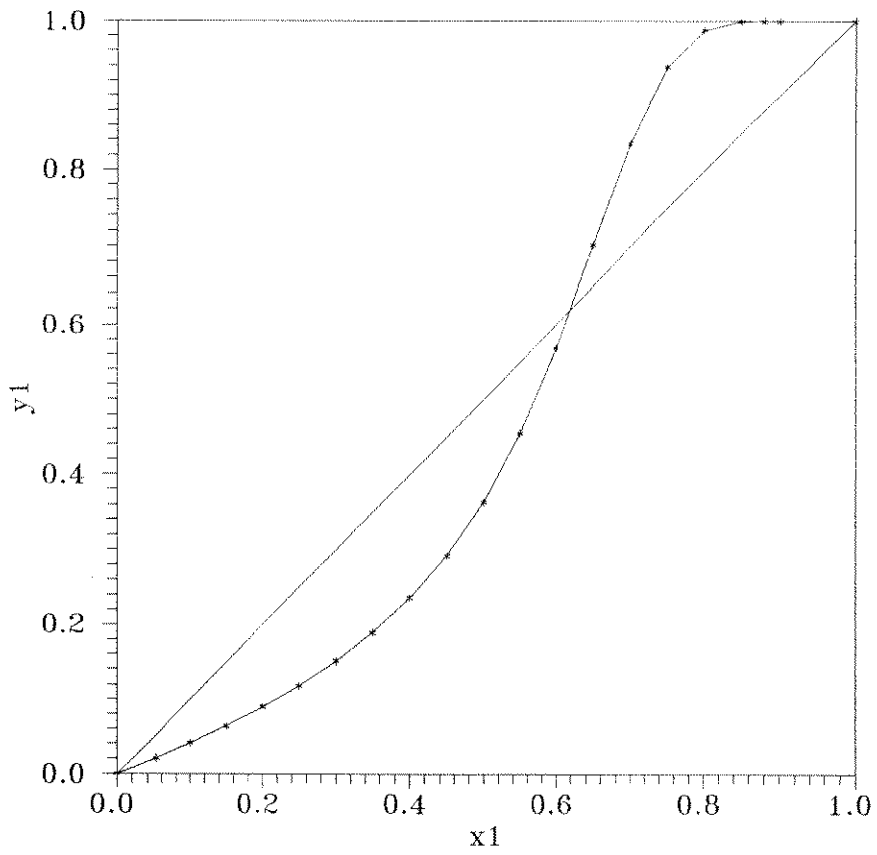


Figura V.22 - Curva de equilíbrio
 Sistema Formaldeído (1) / Água (2)

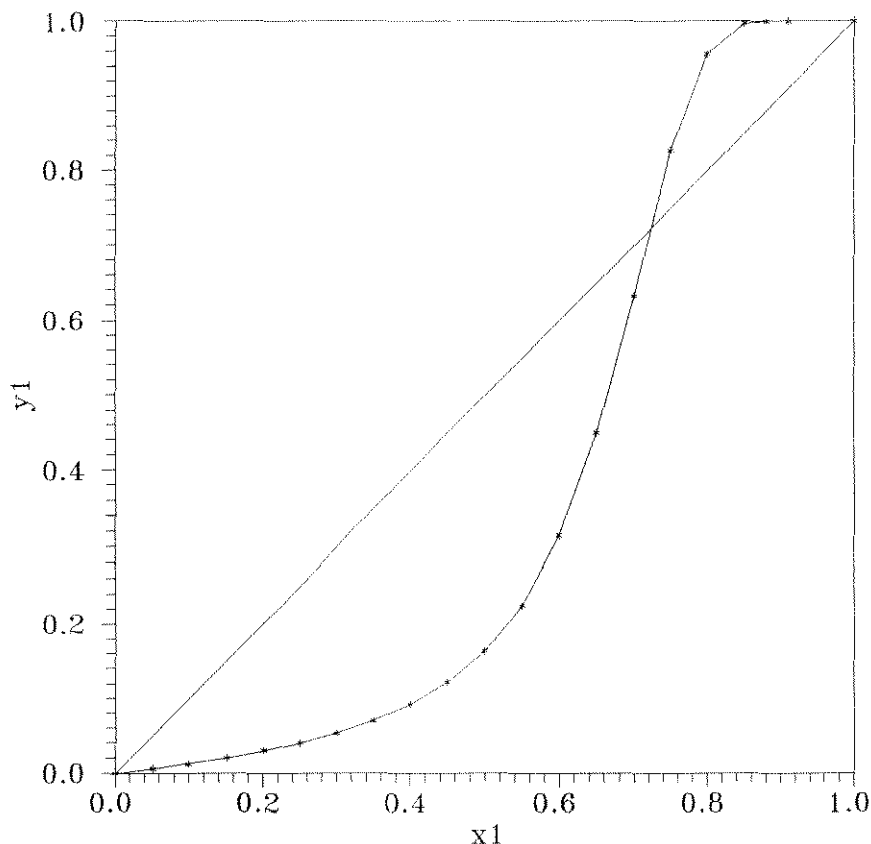


Figura V.23 - Curva de equilíbrio
Sistema Formaldeído (1) / Metanol (2)

Já que há separação de fases líquidas, o correto seria usar parâmetros de ELL para descrever esses dois sistemas; o PROII, contudo, não possui esses parâmetros; tentou-se, então, obtê-los usando o método UNIFAC (disponível no PROII), mas isso não foi possível pois o simulador não é capaz de gerar parâmetros UNIFAC para ELL. Como é intenção deste trabalho usar os recursos do simulador sem ter que recorrer à literatura, escolheu-se usar os parâmetros de ELV disponíveis no banco de dados, mesmo havendo separação de fases líquidas.

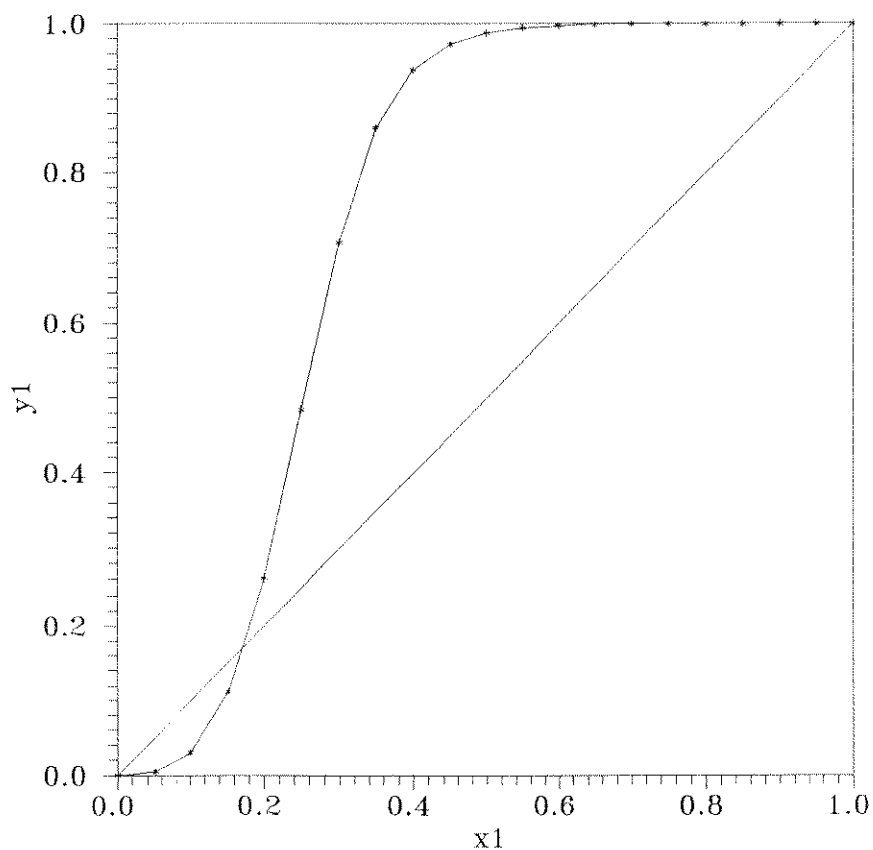


Figura V.24 - Curva de equilíbrio
Sistema Formaldeído (1) / Isopropanol (2)

V.5 AZEÓTROPOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS

Ainda, a partir das superfícies de equilíbrio pode-se determinar a existência de azeótropos binários; na curva onde $x_1=0$ tem-se o azeótropo 2-3; na curva $x_2=0$, o azeótropo 1-3 e, na curva $x_3=0$, o azeótropo 1-2.

A partir das figuras V.5 a V.19, então, foi construída a tabela V.6 :

Tabela V.6 - Azeótropos binários

| Sistema | Azeótropo | Tipo de azeótropo |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------|
| 1,2,3,4,5,6,7,8 | etanol/água | mínimo ponto de ebulição |
| 2 | pentanol/etanol | mínimo ponto de ebulição |
| 2 | pentano/água | mínimo ponto de ebulição |
| 3,11 | hexano/água | mínimo ponto de ebulição |
| 3 | hexano/etanol | mínimo ponto de ebulição |
| 4 | 2,3,3-trimetil-1-buteno/etanol | mínimo ponto de ebulição |
| 4 | 2,3,3-trimetil-1-buteno/água | mínimo ponto de ebulição |
| 5 | etanol/benzeno | mínimo ponto de ebulição |
| 5 | benzeno/água | mínimo ponto de ebulição |
| 6 | etanol/ciclohexano | mínimo ponto de ebulição |
| 6,12 | ciclohexano/água | mínimo ponto de ebulição |
| 7 | água/3-metil-1-butanol | mínimo ponto de ebulição |
| 9,10 | acetona/metanol | mínimo ponto de ebulição |
| 11,12,13 | água/fenol | mínimo ponto de ebulição |
| 13 | água/tolueno | mínimo ponto de ebulição |
| 14,15 | formaldeído/água | máximo ponto de ebulição |
| 14 | formaldeído/metanol | máximo ponto de ebulição |
| 15 | formaldeído/isopropanol | máximo ponto de ebulição |
| 15 | isopropanol/água | mínimo ponto de ebulição |

Como já foi visto nas superfícies de equilíbrio apresentadas, a superfície y_2 não é a única a cruzar o plano da diagonal, em se tratando de sistemas não-ideais; as superfícies y_1 e y_3 também podem fazê-lo, e quando isso acontece também é possível determinar uma linha que une os pontos em que $x_1=y_1$ e $x_3=y_3$. Essa linha foi denominada de linha de não-idealidade (Henriques, 1995), porém não é plotada junto com as superfícies de equilíbrio, como é feito com a linha de inversão. A finalidade das linhas de não-idealidade é auxiliar na determinação de azeótropos ternários; para se determinar sua existência, plotam-se as linhas em que $x_1=y_1$ e $x_2=y_2$ num gráfico x_1 versus x_2 , e as linhas em que $x_2=y_2$ e $x_3=y_3$ num gráfico x_2 versus x_3 . O cruzamento das linhas de inversão e de não-idealidade num gráfico pode indicar a presença de azeótropo ternário se $\Sigma x_i=1$.

A figura V.25 mostra as linhas de não-idealidade e de inversão para o sistema etanol/benzeno/água; também são indicados os pontos correspondentes aos azeótropos binários etanol/benzeno e benzeno/água; uma vez que os gráficos não mostram as duas linhas de não-idealidade juntas, não é possível visualizar o azeótropo 1-3 (neste caso, etanol/água); entretanto, isso não constitui uma deficiência grave, uma vez que o objetivo principal em se plotar as linhas de não-idealidade e de inversão juntas é determinar se há um azeótropo ternário. Os azeótropos binários podem ser identificados nas próprias superfícies de equilíbrio, como já foi mostrado anteriormente. O azeótropo ternário formado por etanol/benzeno/água também é indicado nessa figura; para se identificar se o cruzamento das linhas se refere ao azeótropo ternário, somam-se as composições extraídas dos gráficos para aqueles pontos; se $x_1+x_2+x_3 = 1,0$, o ponto de intersecção representa um azeótropo formado pelos três componentes da mistura. Nesse caso, parte-se das frações molares encontradas graficamente nesse ponto para simular novos flashes, iterativamente, e determinar a composição do azeótropo ternário.

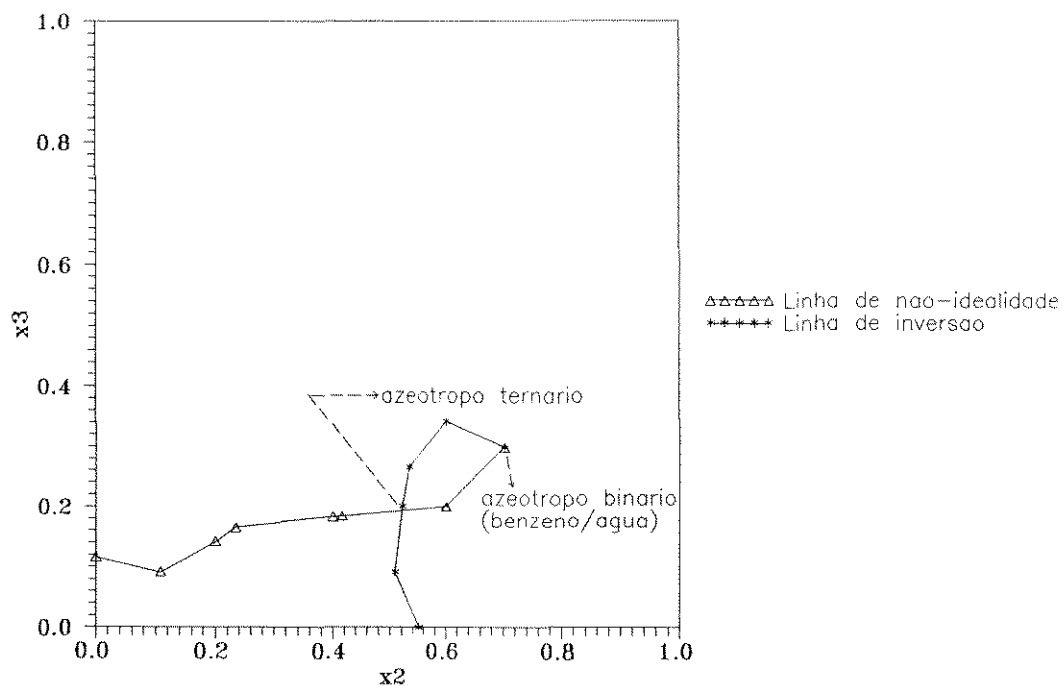
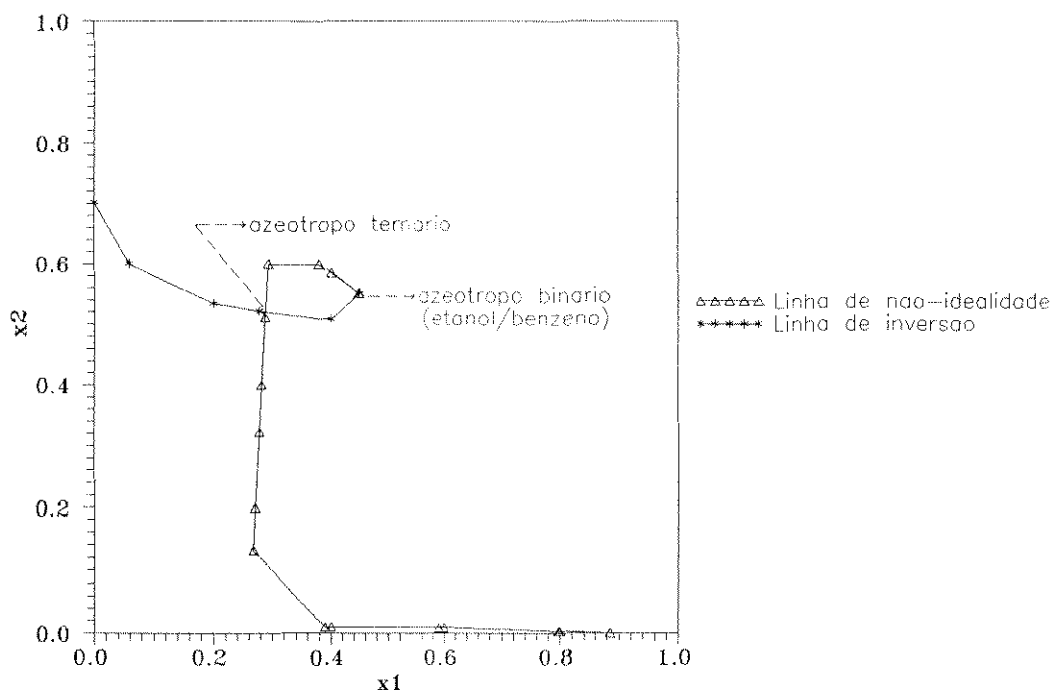


Figura V.25 - Linhas de não-idealidade e de inversão
 Sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3)

Na figura V.25 percebe-se que aparece o ponto do azeótropo ternário nos dois gráficos (x_1x_2 e x_2x_3), mas isso nem sempre acontece; nas figuras V.27 e V.28 apenas um dos gráficos apresentou esse cruzamento que indica existência do azeótropo ternário. Isso acontece devido ao número de linhas utilizadas para desenhar cada superfície; às vezes o azeótropo se situa numa região em que há poucos pontos, ou fora de uma das linhas traçadas e por isso não é percebido em um dos gráficos (x_1x_2 ou x_2x_3), de forma que basta que um dos gráficos apresente esse 2º ponto de intersecção (e, nesse caso, verifica-se se $x_1 + x_2 \neq 1,0$ ou $x_2 + x_3 \neq 1,0$) para que haja indicação da existência de um azeótropo ternário.

Para todos os sistemas foram determinadas as linhas de não-idealidade ($x_1=y_1$ e/ou $x_3=y_3$) e de inversão ($x_2=y_2$), e construídos os gráficos x_1x_2 e/ou x_2x_3 . A seguir são apresentados esses gráficos para todos os sistemas.

Sistema 1

A figura V.26 confirma a existência de um único azeótropo, binário (etanol/água). Pelas superfícies de equilíbrio observa-se que as curvas de equilíbrio $x_2=0,0$ e $x_3=0,0$ estão bem acima do plano da diagonal e também Horsley (1973) afirma que acetaldeído não forma azeótropos com etanol e água.

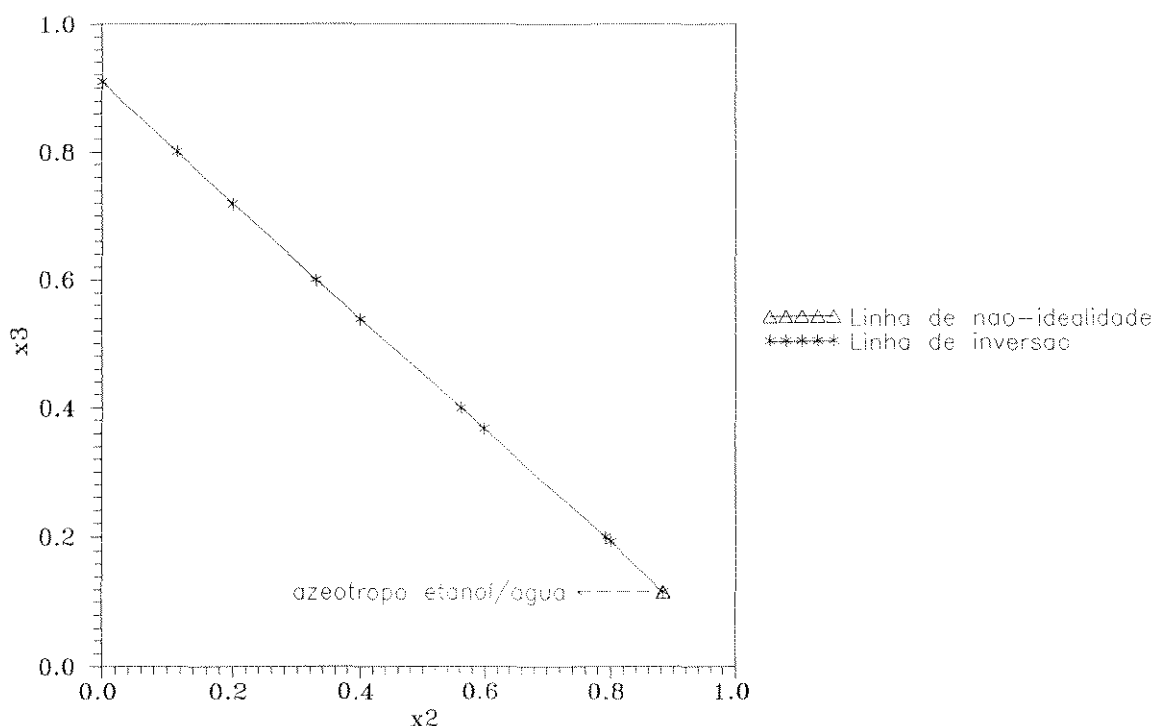


Figura V.26 - Linhas de não-idealidade e de inversão
Sistema acetaldéido(1)/etanol(2)/água(3)

Sistema 2

A figura V.27 confirma a existência dos azeótropos binários etanol/água e pentano/etanol.

O segundo ponto de intersecção no gráfico x_2x_3 , nas concentrações $x_2 \approx 0,06$ e $x_3 \approx 0,05$, indica a existência de um azeótropo ternário com essa composição. Partiu-se então desses valores e, através de ajuste fino no PROII, chegou-se à composição $x_1 = 0,9045$, $x_2 = 0,0475$ e $x_3 = 0,0480$ para a fase líquida global (que é igual à composição da fase vapor).

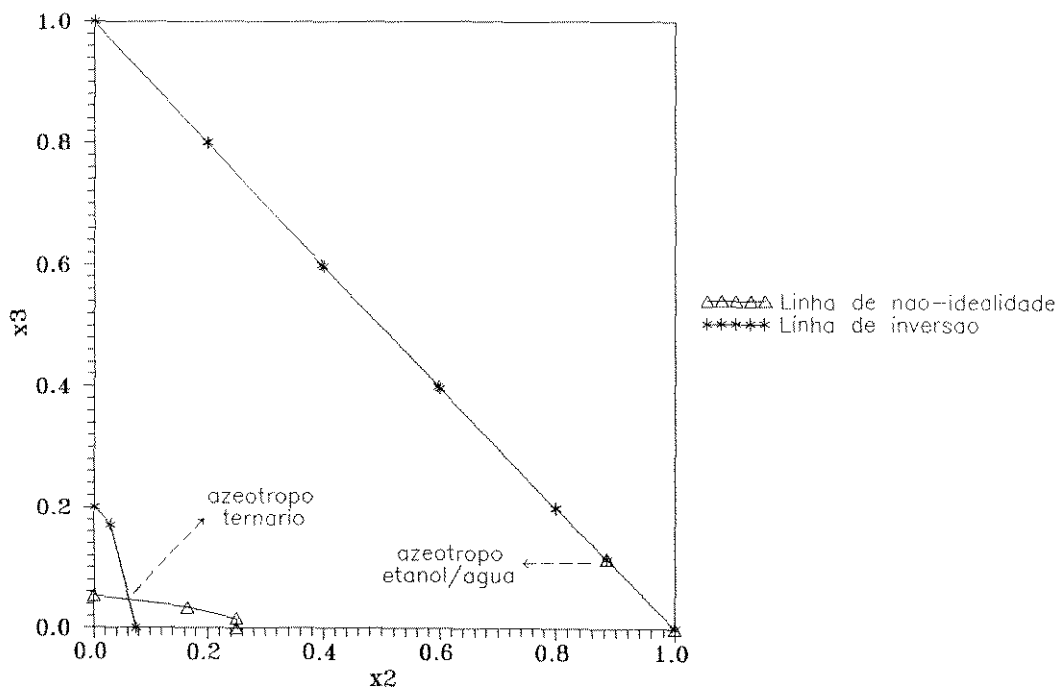
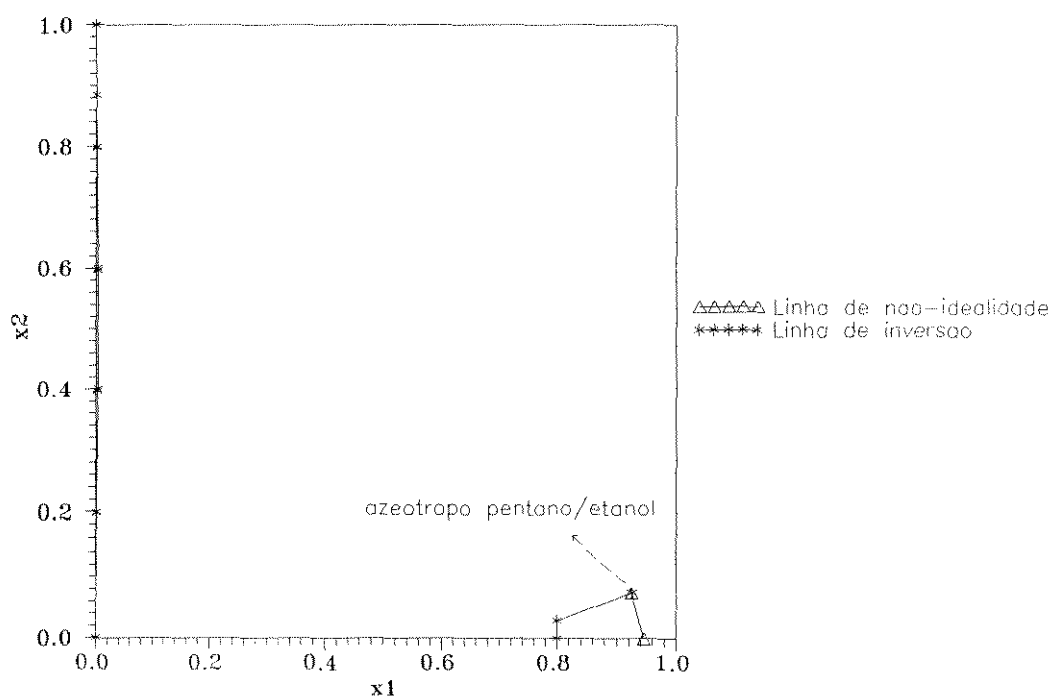


Figura V.27 - Linhas de não-idealidade e de inversão
 Sistema pentano(1)/etanol(2)/água(3)

Os resultados de todos os azeótropos ternários obtidos, e sua análise, serão apresentados no item V.5.1.Azeótropos Ternários - Análise.

Sistema 3

Na figura V.28 podem ser visualizados os azeótropos binários hexano/etanol e etanol/água; percebe-se ainda um azeótropo ternário, na intersecção que ocorre no gráfico x_2x_3 , na composição $x_2 \approx 0,265$ e $x_3 \approx 0,11$. A partir desses valores foram feitas novas simulações no PROII, chegando-se à composição $x_1 = 0,6366$, $x_2 = 0,2473$ e $x_3 = 0,1161$.

Na seção V.5.1 é feita análise desses resultados, que também são comparados com dados da literatura.

Sistema 4

A figura V.29 indica a existência dos azeótropos binários 2,3,3-trimetil-1-buteno/etanol e 2,3,3-trimetil-1-buteno/água; o segundo ponto de intersecção, que aparece nos dois gráficos, fornece a composição inicial para o azeótropo ternário: $x_1 \approx 0,535$, $x_2 \approx 0,295$ e $x_3 \approx 0,17$. Pela simulação feita em seguida foram obtidos os valores: $x_1 = 0,5311$, $x_2 = 0,2960$ e $x_3 = 0,1729$.

A composição das três fases será apresentada na seção V.5.1.

Sistema 5

Os azeótropos binários etanol/benzeno e benzeno/água aparecem nos gráficos da figura V.30. Analogamente ao sistema 4, os dois gráficos apresentam um segundo ponto de intersecção ($x_1 \approx 0,3$, $x_2 \approx 0,52$ e $x_3 \approx 0,18$), relativo ao azeótropo ternário.

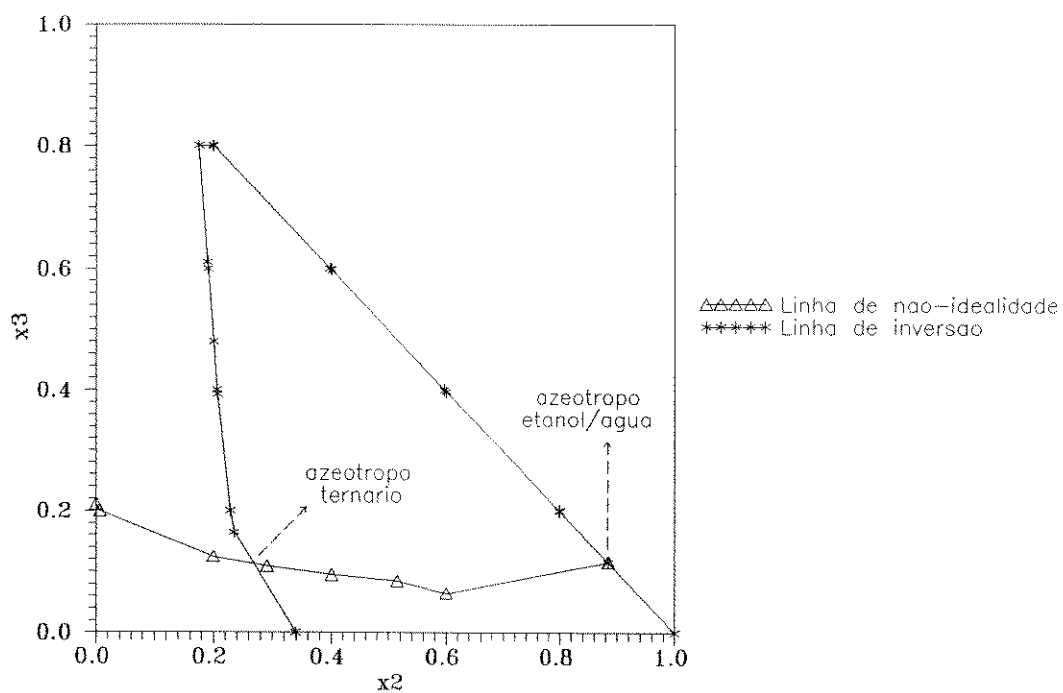
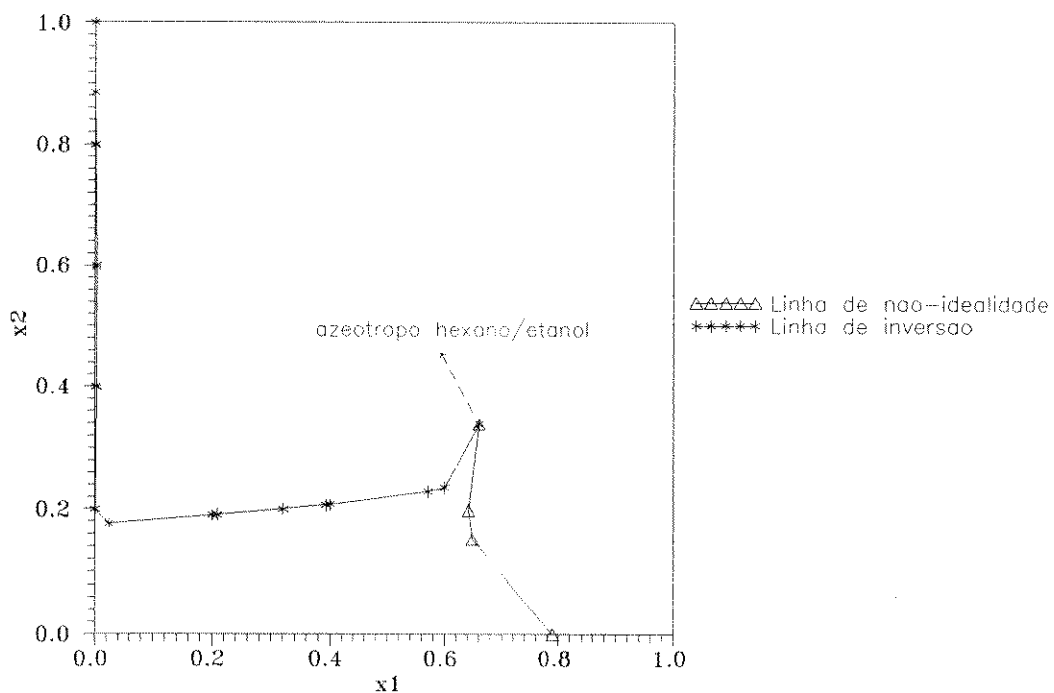


Figura V.28 - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema hexano(1)/etanol(2)/água(3)

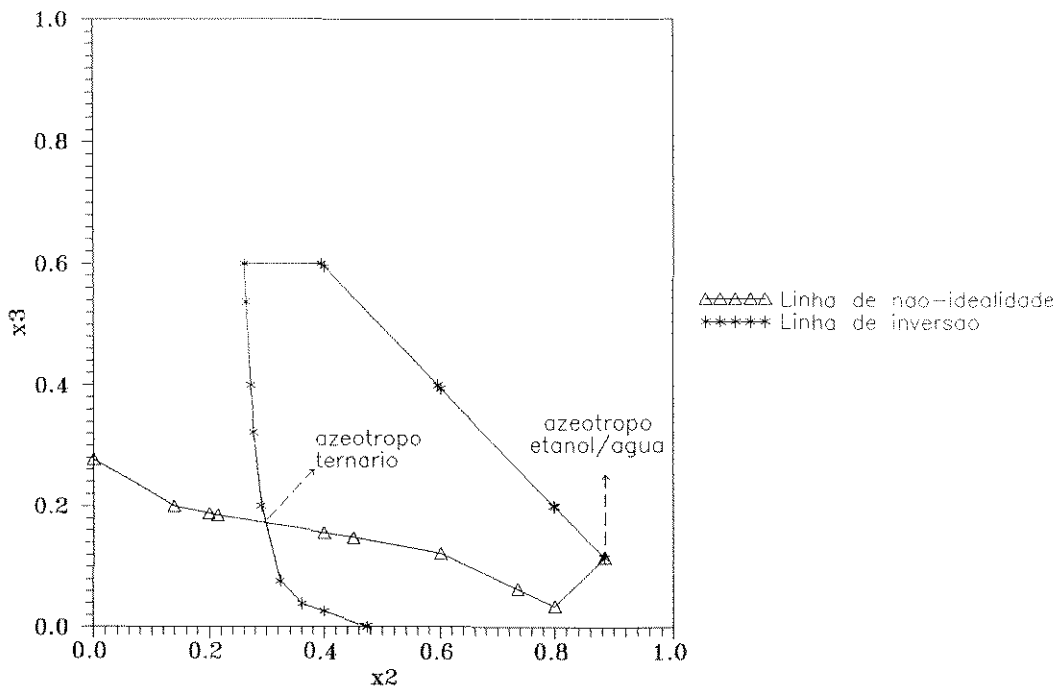
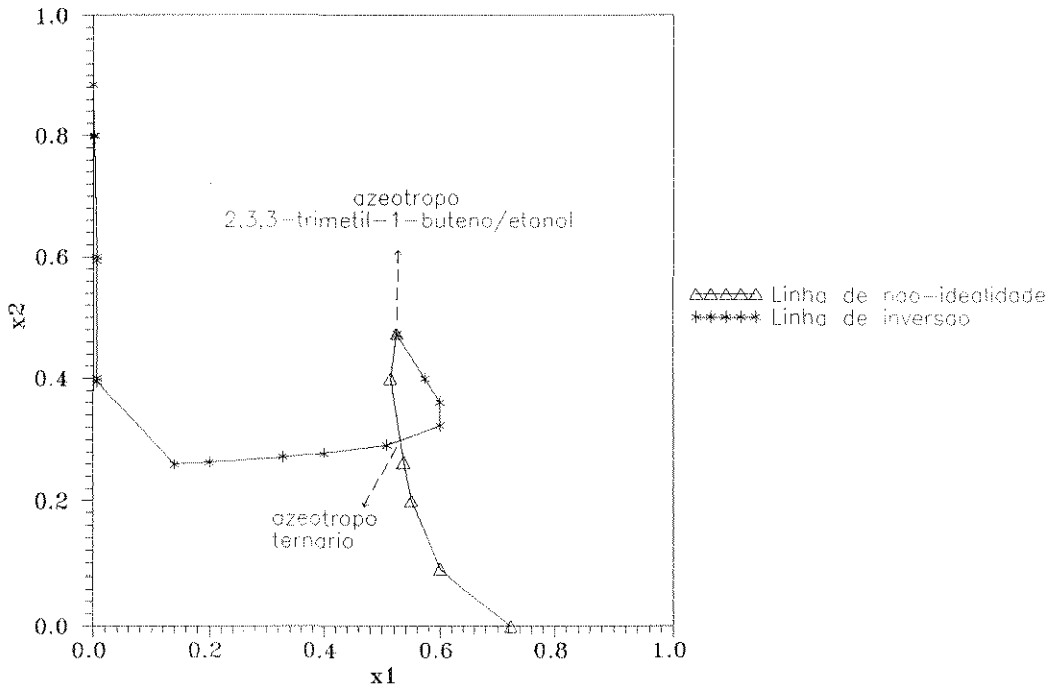


Figura V.29 - Linhas de não-idealidade e de inversão
Sistema 2,3,3-trimetil-1-buteno(1)/etanol(2)/água(3)

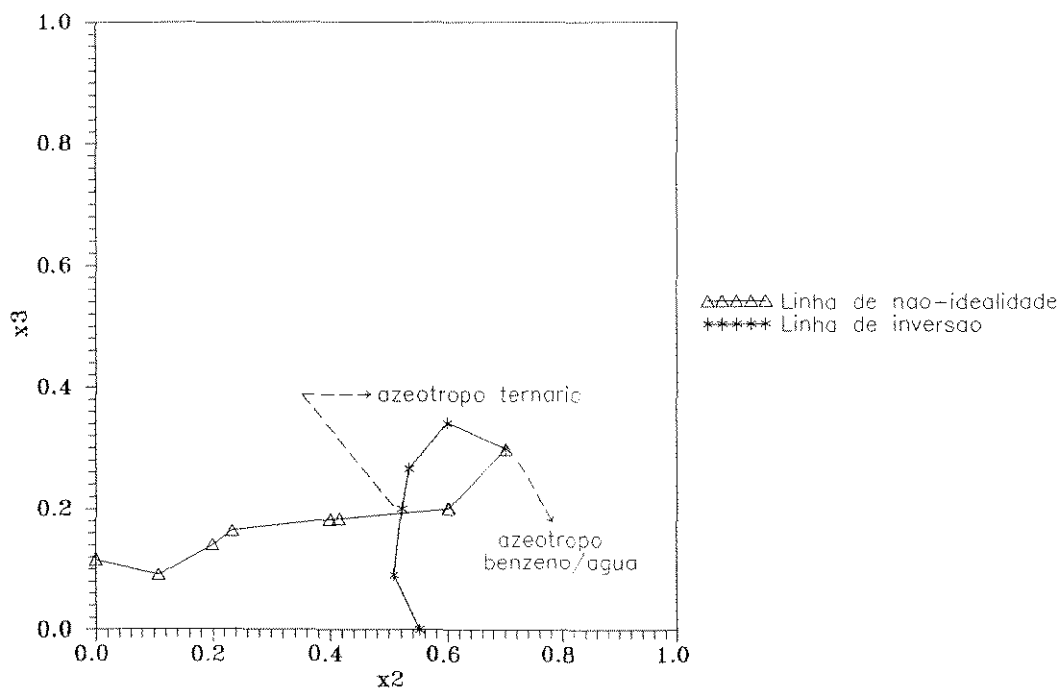
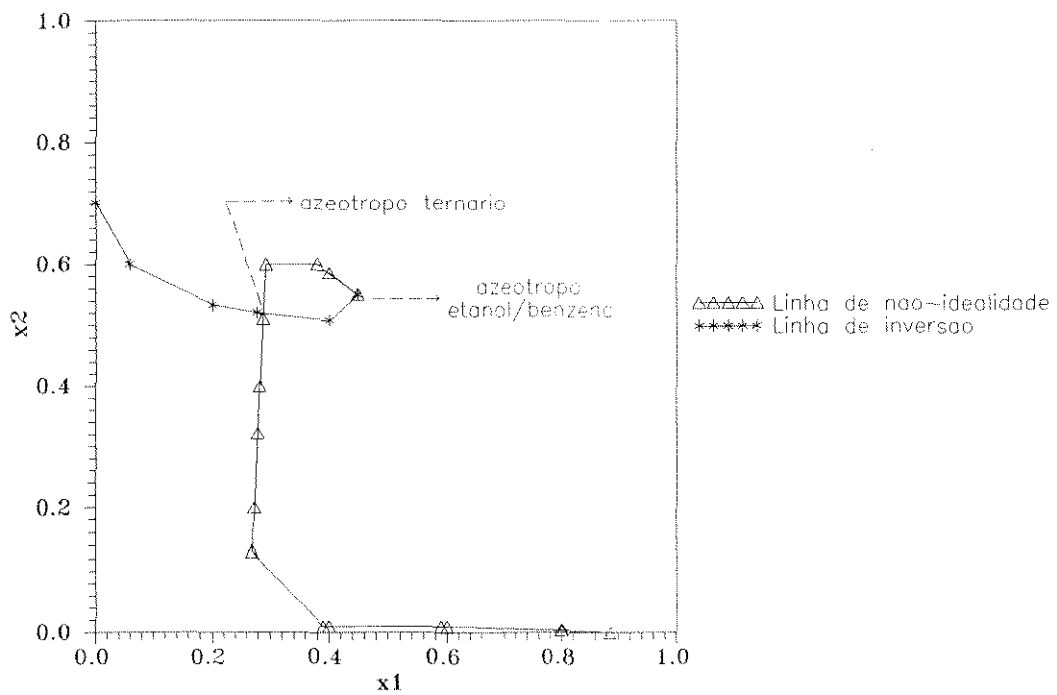


Figura V.30 - Linhas de não-idealidade e de inversão
 Sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3)

Do PROII foi obtida a composição do azeótropo: $x_1=0,2885$, $x_2=0,5205$ e $x_3=0,1910$, que será comparada com valores da literatura na seção V.5.1.

Sistema 6

Na figura V.31 encontram-se os azeótropos etanol/ciclohexano e ciclohexano/água. O segundo ponto de intersecção, presente nos dois gráficos, forneceu a composição inicial para o azeótropo etanol/ciclohexano/água: $x_1 \approx 0,34$, $x_2 \approx 0,52$ e $x_3 \approx 0,15$. A composição exata, obtida pelo PROII, é: $x_1=0,3246$, $x_2=0,5255$ e $x_3=0,1499$.

Sistema 7

Os dois únicos azeótropos binários existentes no sistema 7, etanol/água e água/3-metil-1-butanol, aparecem na figura V.32. Pelos gráficos nota-se que não há azeótropo ternário.

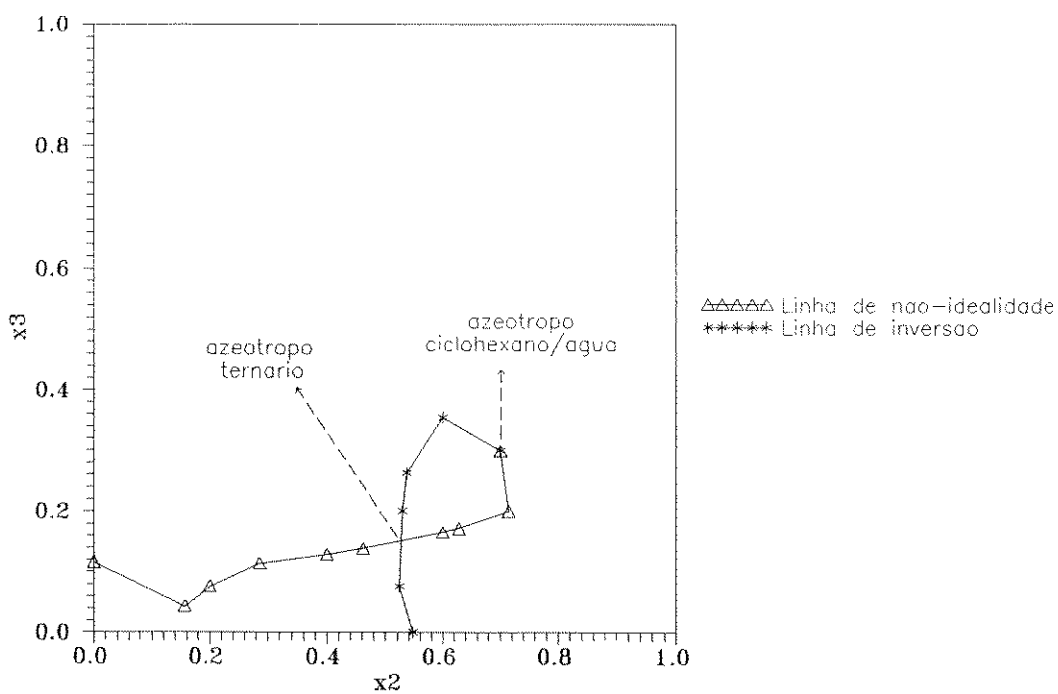
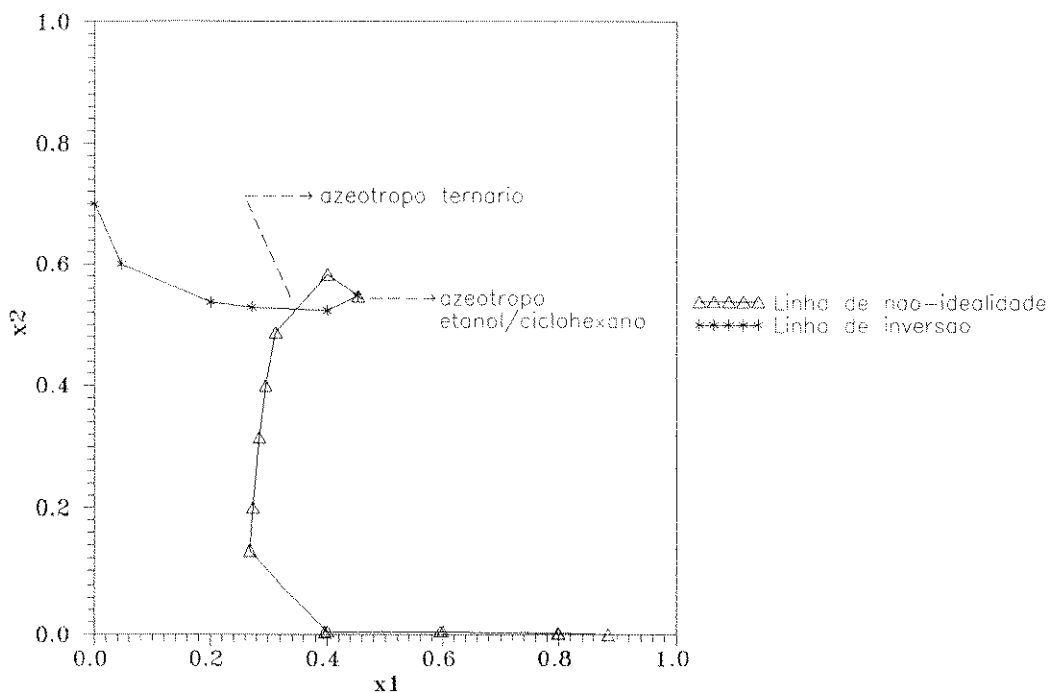


Figura V.31 - Linhas de não-idealidade e de inversão
 Sistema etanol(1)/ciclohexano(2)/água(3)

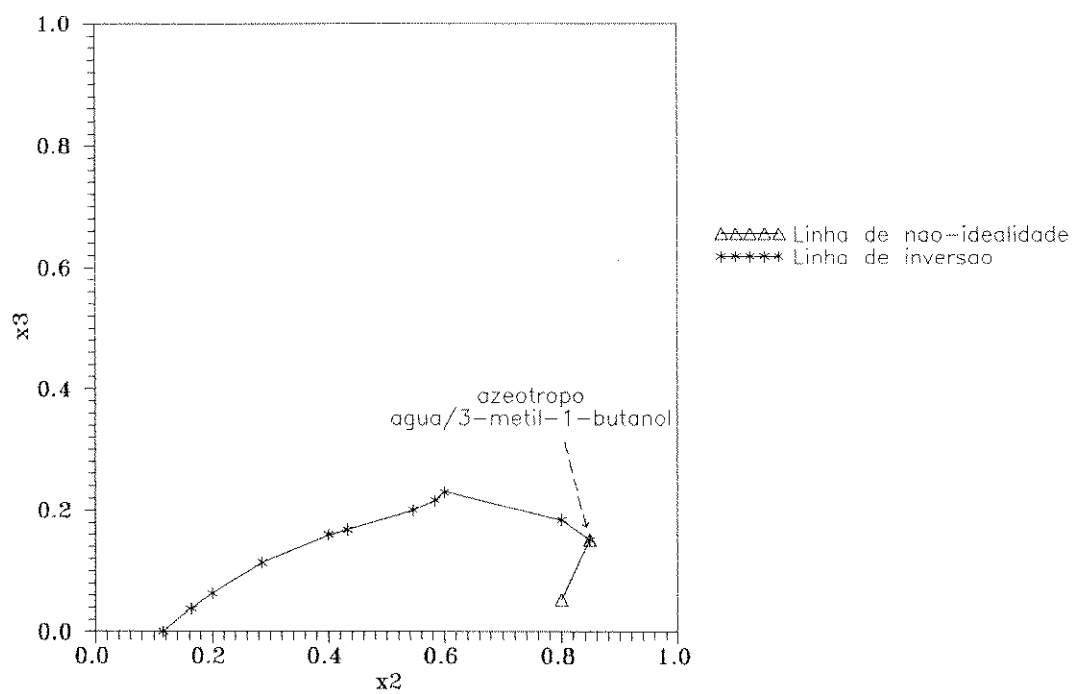
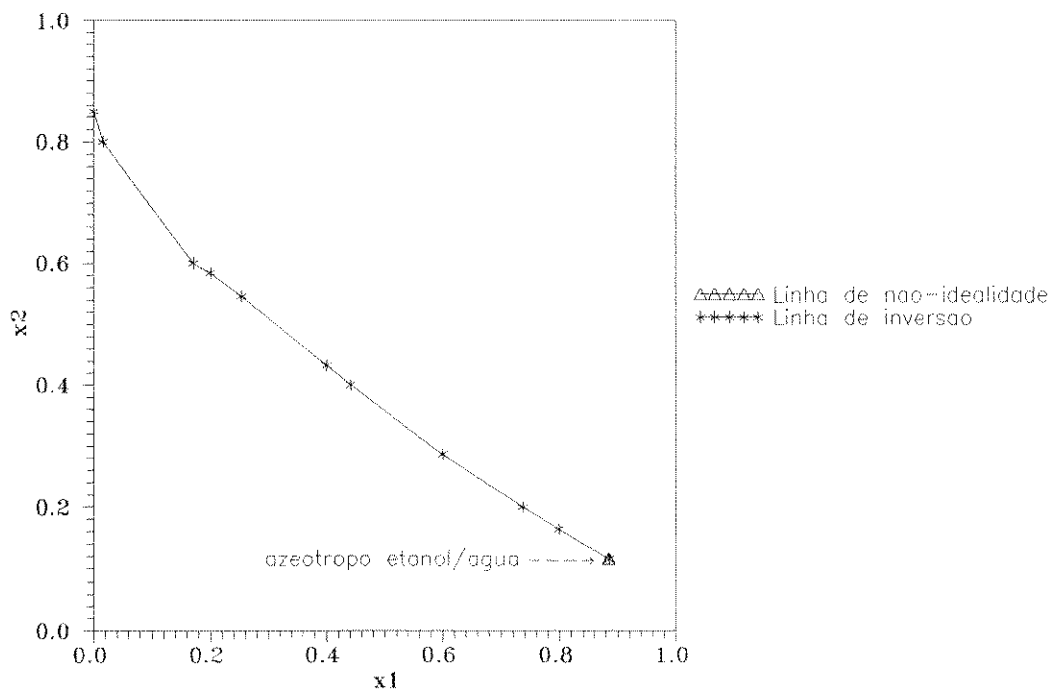


Figura V.32 - Linhas de não-idealidade e de inversão
 Sistema etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3)

Sistema 8

O único azeótropo do sistema 8, etanol/água, aparece na figura V.33. A linha de não-idealidade é tão pequena que aparece como um único ponto, embora sejam plotados dois pontos nessa linha, na figura V.33.

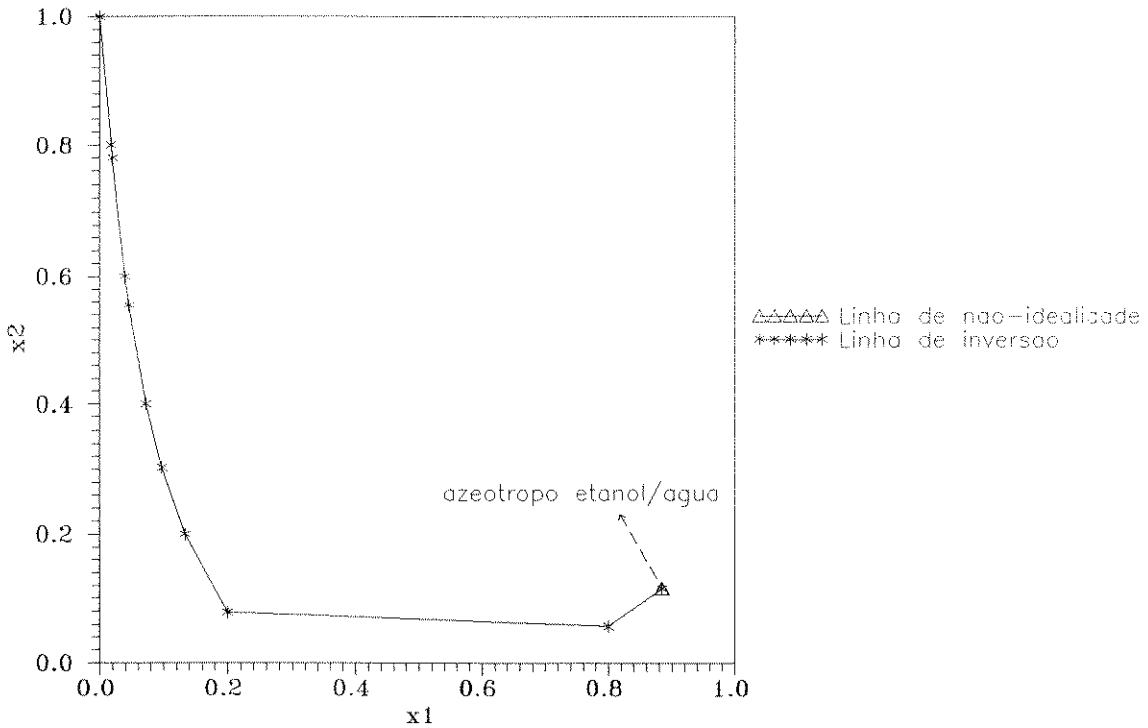


Figura V.33 - Linhas de não-idealidade e de inversão
 Sistema etanol(1)/água(2)/etileno glicol(3)

Sistema 9

Só existe um azeótropo - acetona/metanol - conforme indica a figura V.34. Convém ressaltar ainda que a linha de não-idealidade $x_1=y_1$, é tão curta que aparenta ser apenas um ponto, quando, na realidade, é composta de três pontos.

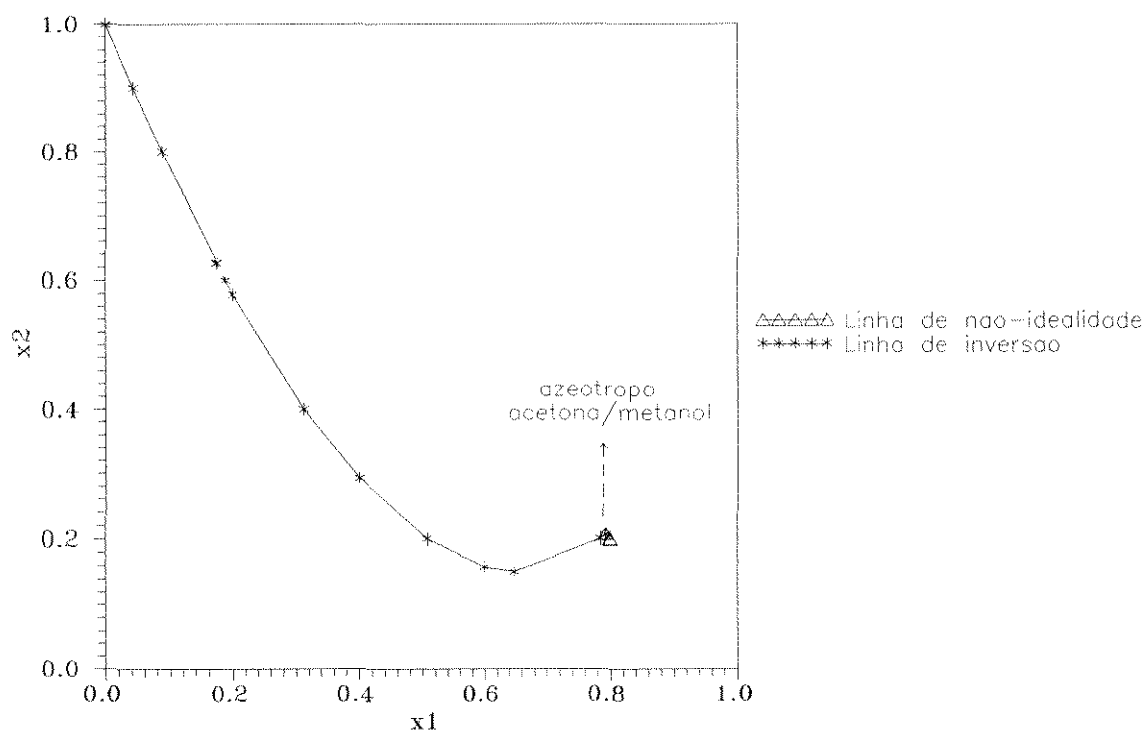


Figura V.34 - Linhas de não-idealidade e de inversão
Sistema acetona(1)/metanol(2)/furfural(3)

Sistema 10

As linhas de inversão e de não-idealidade são parecidas com as do sistema 9, como pode ser visto na figura V.35. Novamente a linha de não-idealidade é muito pequena, parecendo mais um único ponto. Há apenas um azeótropo nesse sistema: acetona/metanol.

Sistema 11

A figura V.36 apresenta os azeótropos binários hexano/água e água/fenol. Não há indicação de azeótropo ternário.

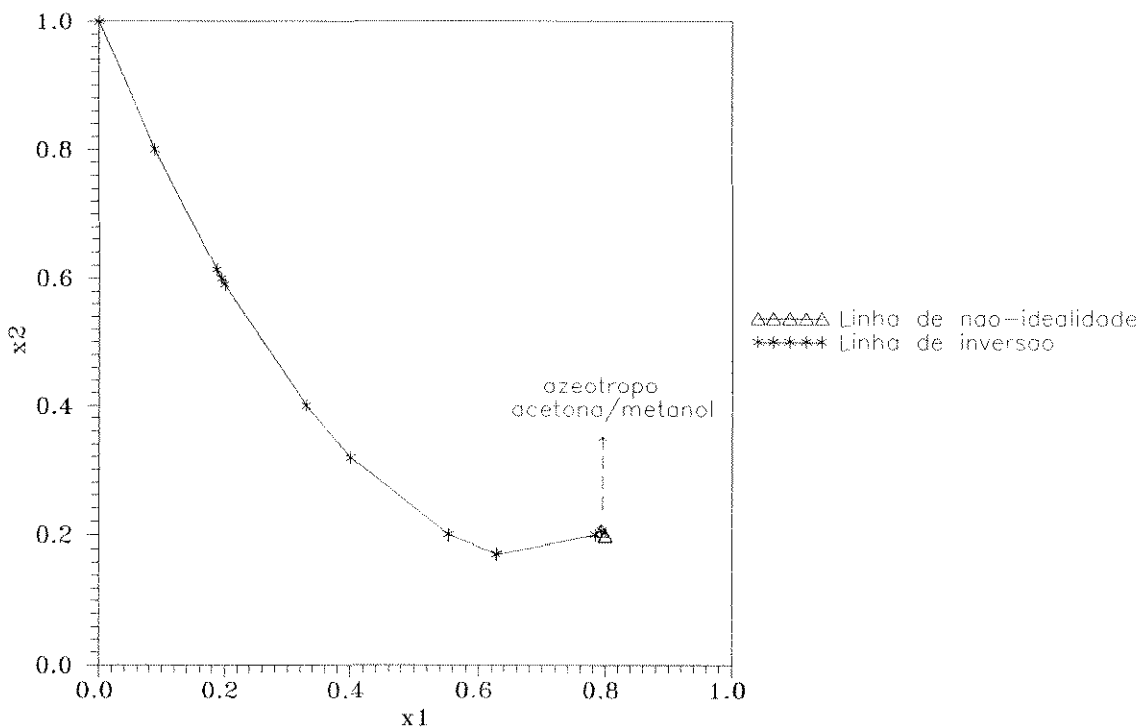


Figura V.35 - Linhas de não-idealidade e de inversão
 Sistema acetona(1)/metanol(2)/metil-furfural(3)

Sistema 12

Na figura V.37 encontram-se os dois únicos azeótropos desse sistema: ciclohexano/água e água/fenol. Não há azeótropo ternário.

Sistema 13

Na figura V.38 nota-se o azeótropo água/tolueno na intersecção das linhas $x_1=y_1$ e $x_2=y_2$ (gráfico x_1x_2).

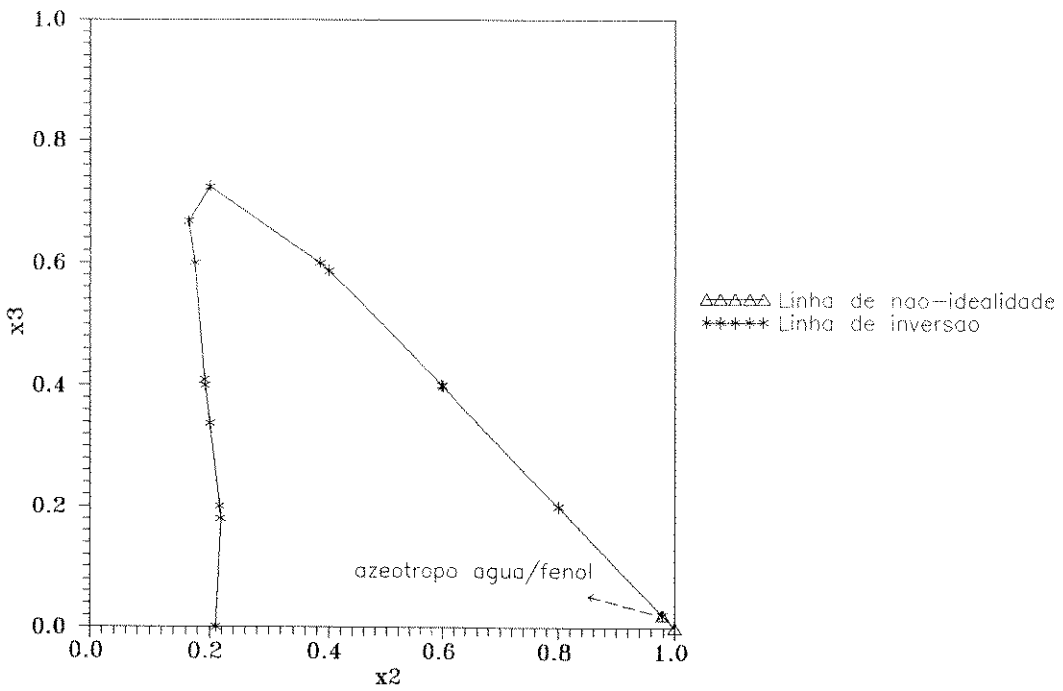
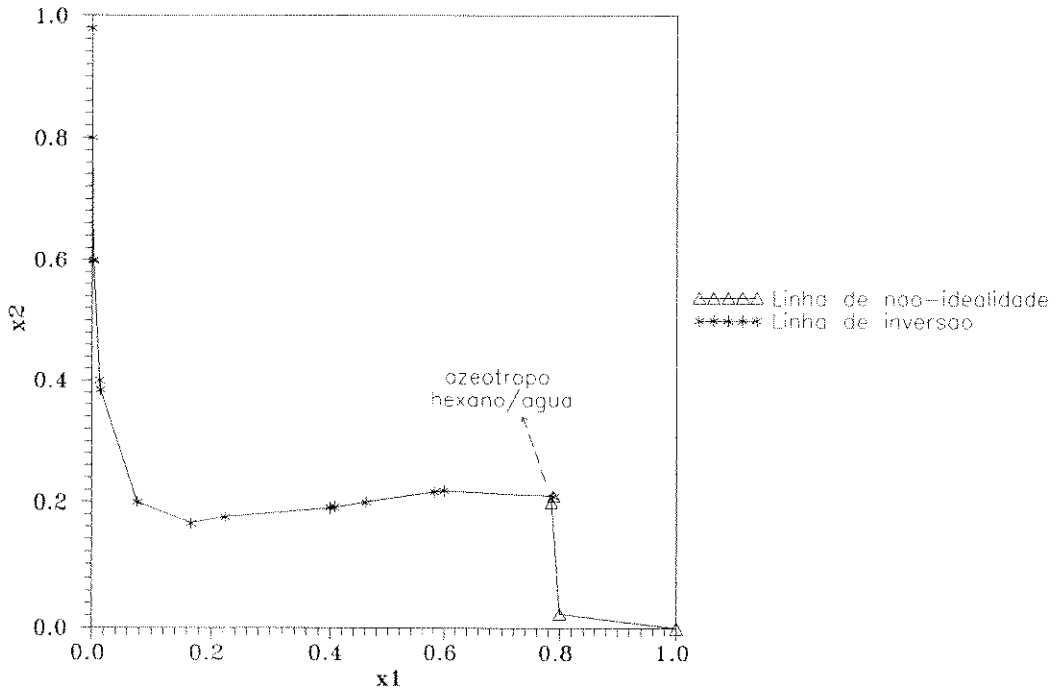


Figura V.36 - Linhas de não-idealidade e de inversão Sistema hexano(1)/água(2)/fenol(3)

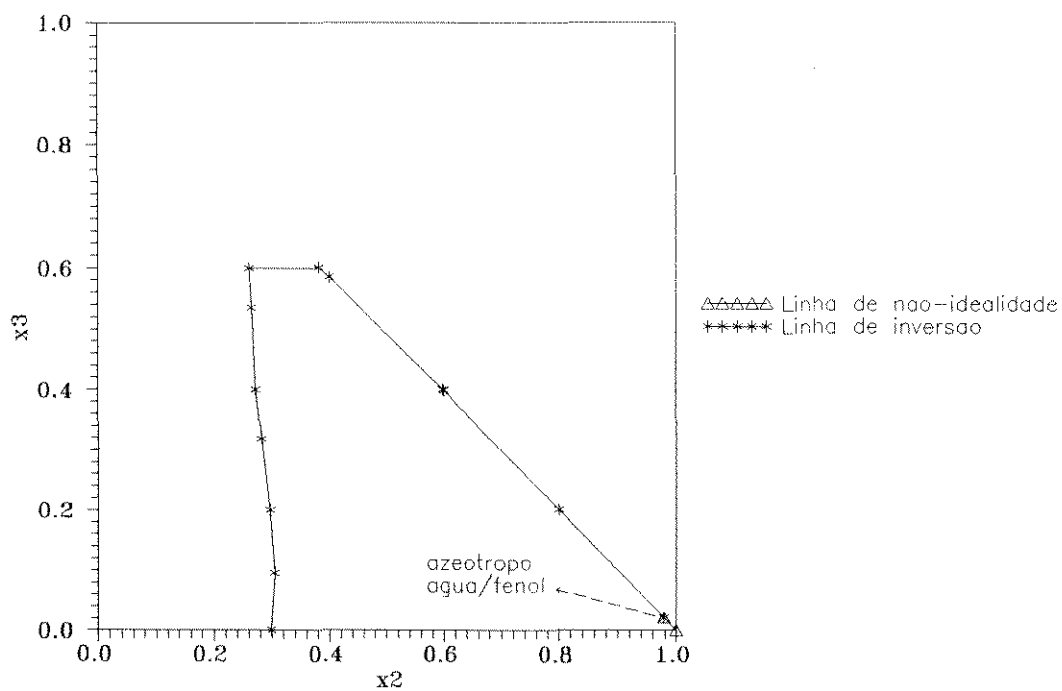
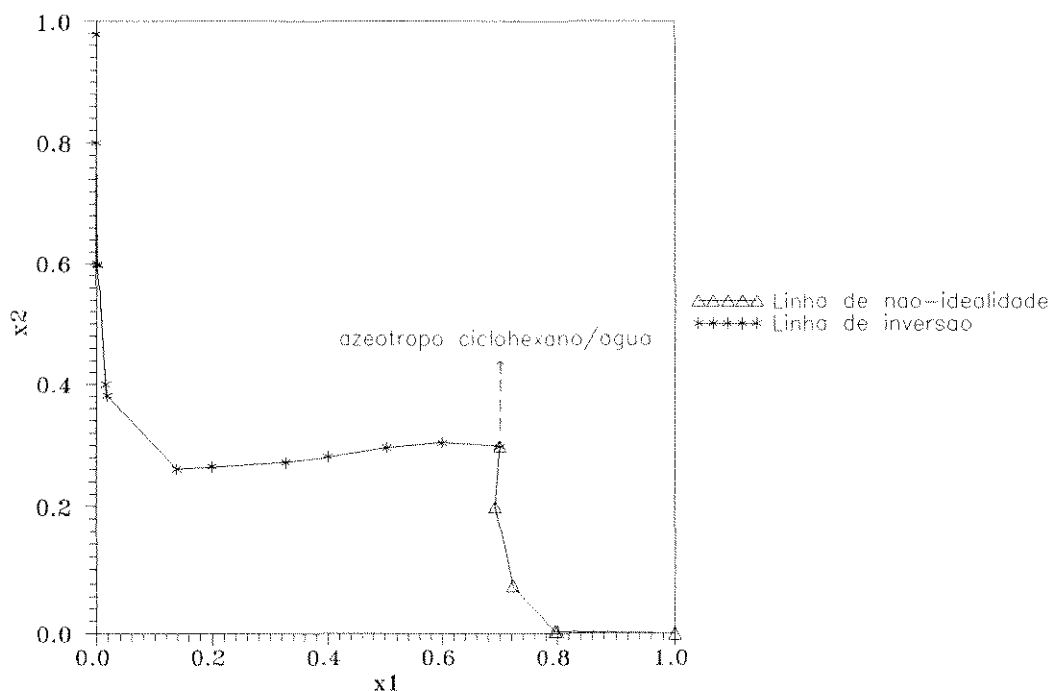


Figura V.37 - Linhas de não-idealidade e de inversão
Sistema ciclohexano(1)/água(2)/fenol(3)

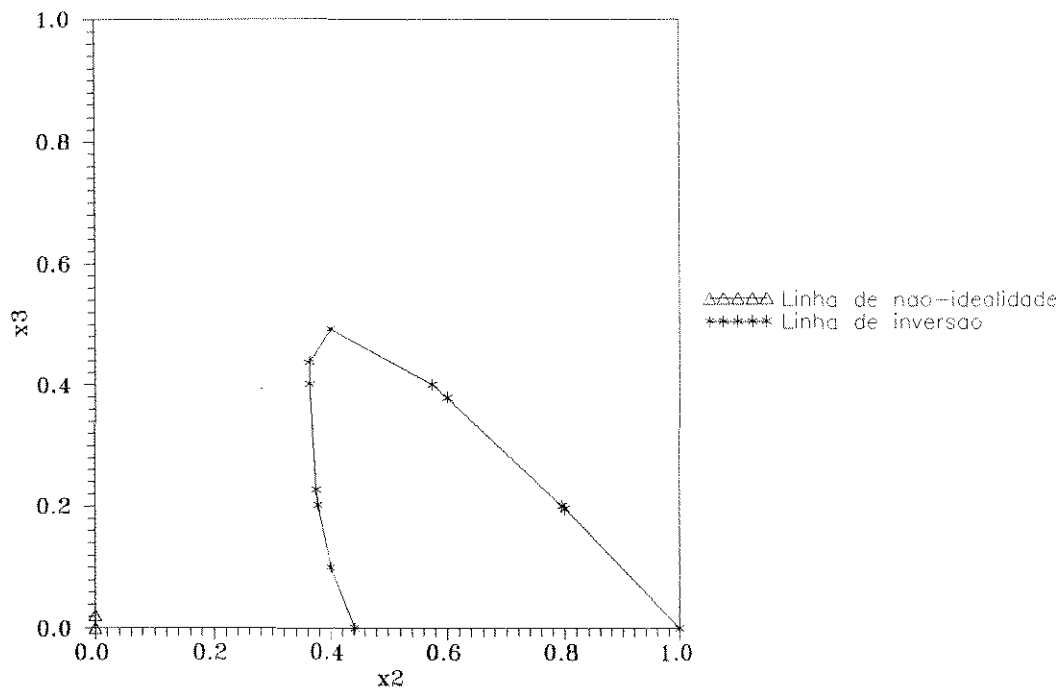
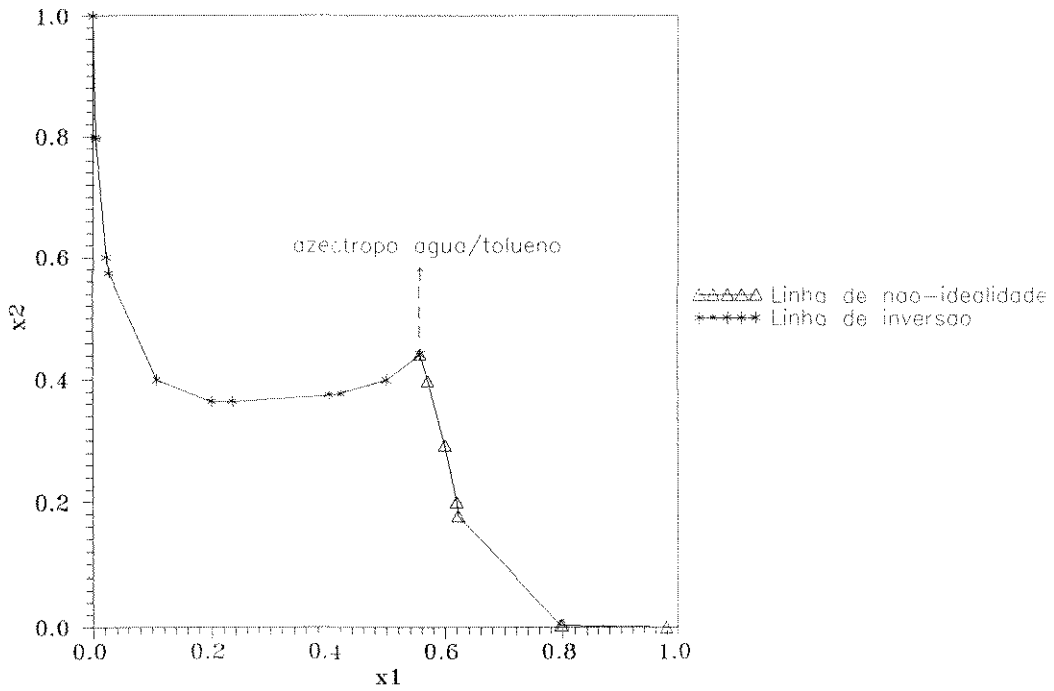


Figura V.38 - Linhas de não-idealidade e de inversão
Sistema água(1)/tolueno(2)/fenol(3)

Sistema 14

Como pode ser observado pelas linhas da figura V.39, há um azeótropo formaldeído/metanol.

Sistema 15

A figura V.40 confirma os dois azeótropos binários: formaldeído/isopropanol e isopropanol/água; o azeótropo formaldeído/água não aparece mas foi detectado nos cálculos; a intersecção em $x_1 \approx 0,59$, $x_2 \approx 0,18$ e $x_3 \approx 0,24$ indica o azeótropo ternário. A composição exata, obtida via simulações do PROII, é: $x_1 = 0,5944$, $x_2 = 0,1692$ e $x_3 = 0,2364$.

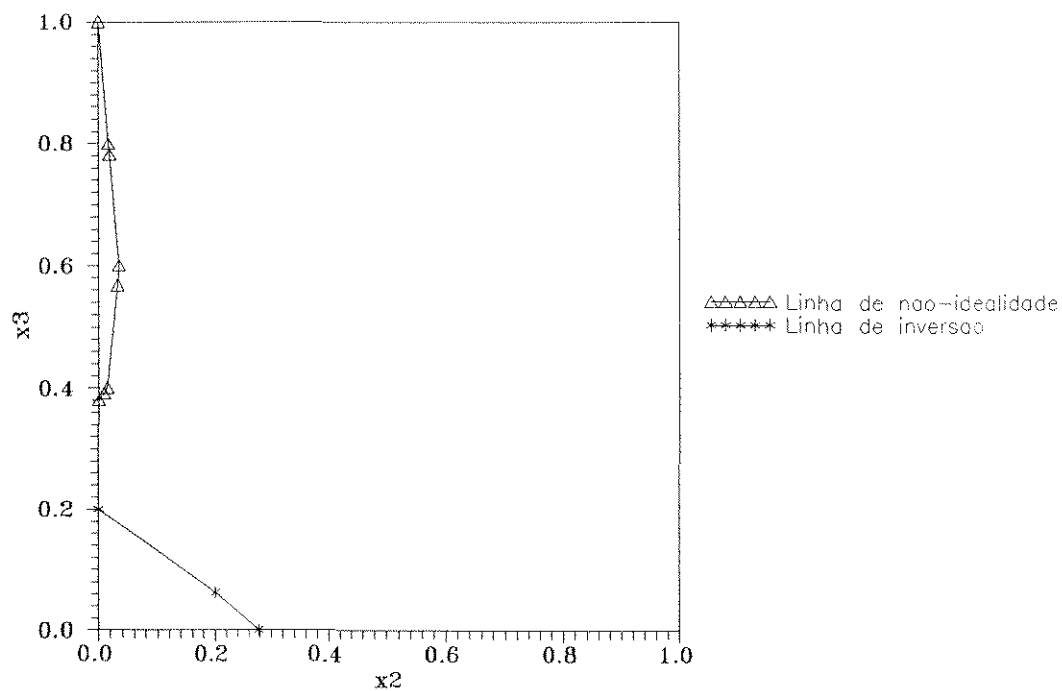
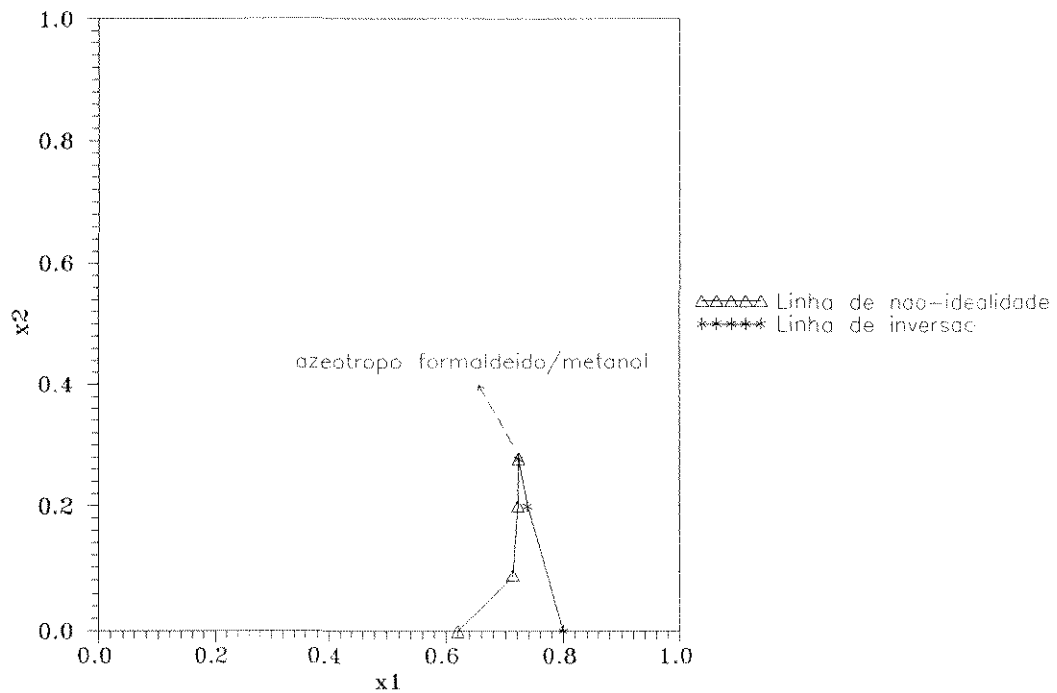


Figura V.39 - Linhas de não-idealidade e de inversão
 Sistema formaldeído(1)/metanol(2)/água(3)

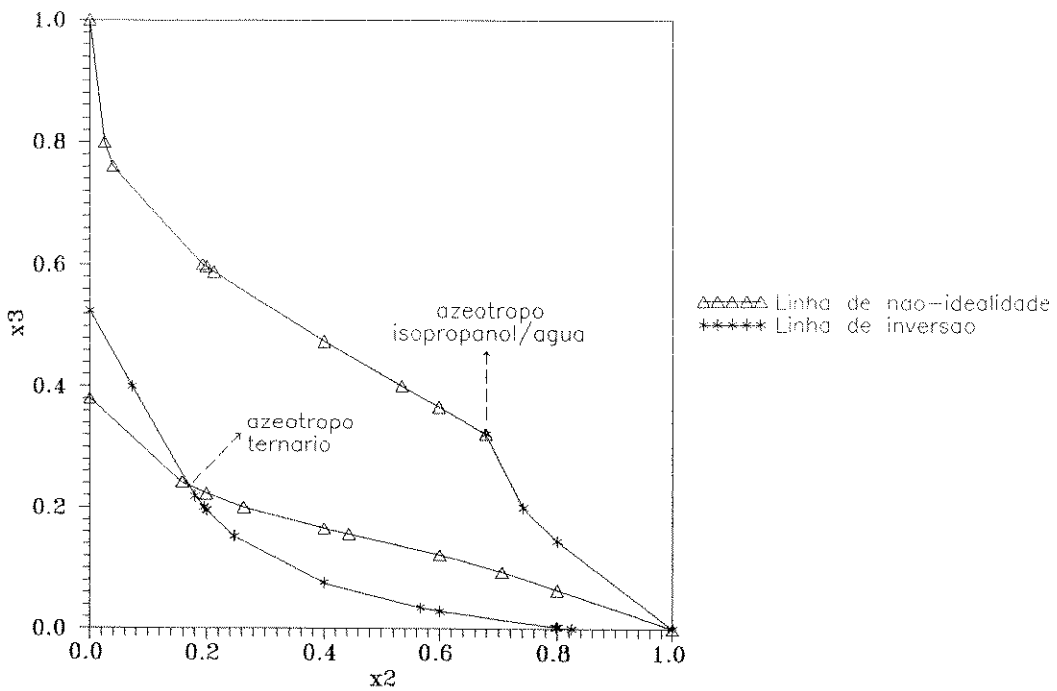
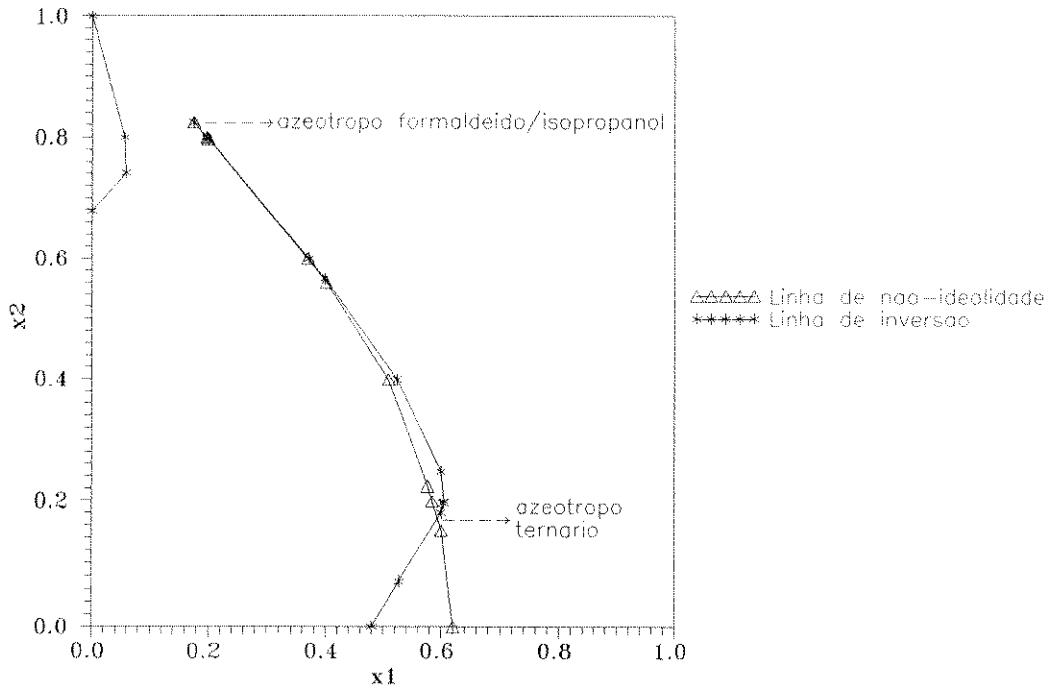


Figura V.40 - Linhas de não-idealidade e de inversão
 Sistema formaldeído(1)/isopropanol(2)/água(3)

V.5.1 AZEÓTROPOS TERNÁRIOS - ANÁLISE

Conforme apresentado anteriormente, seis dos quinze sistemas estudados possuem azeótropo ternário:

- sistema 2: pentano/etanol/água
- sistema 3: hexano/etanol/água
- sistema 4: 2,3,3-trimetil-1-butenol/etanol/água
- sistema 5: etanol/benzeno/água
- sistema 6: etanol/ciclohexano/água
- sistema 15: formaldeído/isopropanol/água

Dos seis azeótropos encontrados, apenas o formaldeído/isopropanol/água é um azeótropo homogêneo; os outros cinco são heterogêneos e, portanto, de mínimo ponto de ebulição, enquanto que o azeótropo formaldeído/isopropanol/água é de máximo ponto de ebulição.

A tabela V.7 mostra os resultados obtidos para o azeótropo pentano/etanol/água; não foram encontrados dados na literatura para comparar com estes :

Tabela V.7 - Azeótropo ternário (fase líquida global)

| fonte | X_{pentano} | X_{etanol} | $X_{\text{água}}$ | T (°C) |
|---------------|----------------------|---------------------|-------------------|---------|
| este trabalho | 0,9045 | 0,0475 | 0,0480 | 34,1958 |

Depois de obtida a composição da fase líquida global, que é igual à composição da fase vapor, efetuou-se a separação das fases líquidas, de modo a obter as composições das duas fases (x_1^I e x_1^{II}). A figura V.41 apresenta um esquema de como é feita essa separação; para isso utiliza-se um segundo flash com três

correntes de saída, sendo duas líquidas e uma vapor (o segundo flash funciona como um separador de fases), e dessa forma obtém-se a composição de todas as fases em equilíbrio.

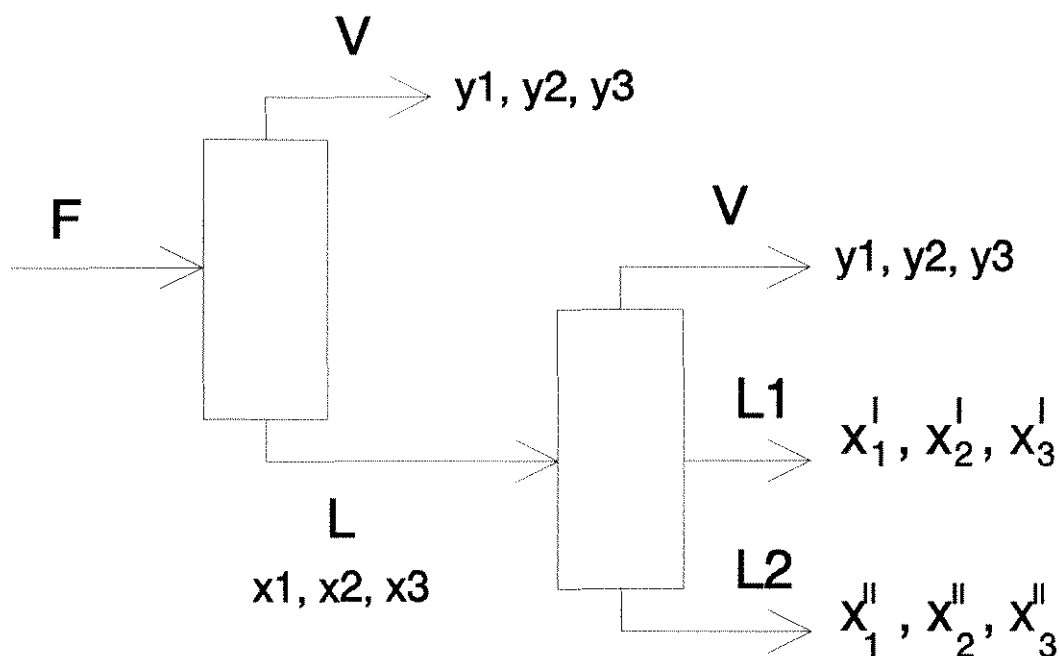


Figura V.41 - Simulação de Flashes Trifásicos

A composição das três fases do azeótropo pentano/etanol/água é apresentada na tabela V.8 :

Tabela V.8 - Composição das duas fases líquidas separadas

| Componentes | x_1^I | x_1^{II} | y_1 |
|-------------|---------|------------|--------|
| pentano | 0,9559 | 0,0010 | 0,9045 |
| etanol | 0,0424 | 0,1379 | 0,0475 |
| água | 0,0017 | 0,8611 | 0,0480 |

A composição do azeótropo hexano/etanol/água é apresentada na tabela V.9, e a composição das duas fases líquidas, na tabela V.10 :

Tabela V.9 - Azeótropo ternário (fase líquida global)

| fonte | x_{hexano} | x_{etanol} | $x_{\text{água}}$ | T (°C) |
|-------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------|
| este trabalho | 0,6366 | 0,2473 | 0,1161 | 56,5250 |
| literatura ¹ | 0,6135 | 0,2741 | 0,1124 | 56,4 |
| literatura ² | 0,6979 | 0,1843 | 0,1178 | 56 |

1 - Horsley (1973), Swietoslowski et all (1959)

2 - Horsley (1973), Union Carbide Chemicals Co. (1958,1961)

Alguns dos resultados obtidos pelo PROII estão distantes dos experimentais, contudo observa-se que os valores experimentais também diferem bastante entre si.

Tabela V.10 - Composição das duas fases líquidas separadas

| Componentes | x_i^I | x_i^{II} | Y_i |
|-------------|---------|------------|--------|
| hexano | 0,0462 | 0,9074 | 0,6366 |
| etanol | 0,6001 | 0,0855 | 0,2473 |
| água | 0,3537 | 0,0071 | 0,1161 |

O sistema 2,3,3-trimetil-1-buteno/etanol/água também forma azeótropo ternário. As tabelas V.11 e V.12 ilustram os dados

(onde 233M1B refere-se ao 2,3,3-trimetil-1-buteno). Não foram encontrados dados na literatura para comparação.

Tabela V.11 - Azeótropo ternário (fase líquida global)

| fonte | X_{233M1B} | X_{etanol} | $X_{\text{água}}$ | T (°C) |
|---------------|--------------|---------------------|-------------------|---------|
| este trabalho | 0,5311 | 0,2960 | 0,1729 | 62,6815 |

Tabela V.12 - Composição das duas fases líquidas separadas

| Componentes | x_i^I | x_i^{II} | y_i |
|-------------------------|---------|------------|--------|
| 2,3,3-trimetil-1-buteno | 0,7518 | 0,0212 | 0,5311 |
| etanol | 0,2193 | 0,4733 | 0,2960 |
| água | 0,0289 | 0,5055 | 0,1729 |

O sistema etanol/benzeno/água tem sido bastante estudado na literatura, razão pela qual há mais dados na literatura deste sistema que dos outros; a tabela V.13 apresenta os valores encontrados para o azeótropo ternário a partir da metodologia desenvolvida neste trabalho, os dados experimentais fornecidos por Pham e Doherty (1990a) e os valores calculados por Pham e Doherty usando a equação NRTL.

Tabela V.13 - Azeótropo ternário (fase líquida global)

| fonte | X_{etanol} | X_{benzeno} | $X_{\text{água}}$ | T (°C) |
|-----------------------------|---------------------|----------------------|-------------------|--------|
| este trabalho | 0,2885 | 0,5205 | 0,1910 | 63,86 |
| Pham e Doherty ¹ | 0,2738 | 0,5217 | 0,2045 | 64,26 |
| Pham e Doherty ² | 0,2282 | 0,5387 | 0,2331 | 64,86 |

1 - calculado com equação NRTL

2 - experimental - Horsley (1973), Young e Fortey (1902)

Como se pode observar, os resultados deste trabalho e os de Pham e Doherty estão próximos, porém ambos estão distantes dos pontos experimentais; essa distância dos pontos calculados e dos experimentais também foi observada para os outros azeótropos ternários; Pham e Doherty a atribuíram aos parâmetros utilizados, que ainda não são adequados para representar o ELLV de misturas ternárias; outro fator que merece estudo é o próprio fato dos valores experimentais terem sido obtidos há muito tempo atrás, sendo, portanto, interessante se efetuar novos experimentos a fim de se confirmar ou se corrigir os valores antigos.

Na tabela V.14 encontram-se as composições das duas fases líquidas azeotrópicas apenas para os resultados deste trabalho:

Tabela V.14 - Composição das duas fases líquidas separadas

| Componentes | x_1^I | x_1^{II} | Y_1 |
|-------------|---------|------------|--------|
| etanol | 0,2482 | 0,3918 | 0,2885 |
| benzeno | 0,7163 | 0,0193 | 0,5205 |
| água | 0,0355 | 0,5889 | 0,1910 |

Os resultados encontrados para o sistema etanol/ciclohexano/água são mostrados nas tabelas V.15 e V.16.

Tabela V.15 - Azeótropo ternário (fase líquida global)

| fonte | X_{etanol} | $X_{\text{ciclohexano}}$ | $X_{\text{água}}$ | T (°C) |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|-------------------|---------|
| este trabalho | 0,3246 | 0,5255 | 0,1499 | 62,3568 |
| literatura ¹ | 0,2688 | 0,5638 | 0,1674 | 62,6 |
| literatura ² | 0,2222 | 0,5438 | 0,2340 | 62,1 |

1 - Horsley (1973), Zieborak e Galska (1955)

2 - Horsley (1973), Union Carbide Chemicals Co. (1958,1961)

Também para o sistema com ciclohexano se observa, como no caso do azeótropo hexano/etanol/água, que os dois valores experimentais relatados na literatura diferem entre si, o que reforça a necessidade de se comprovar a reprodutibilidade dos mesmos.

Tabela V.16 - Composição das duas fases líquidas separadas

| Componentes | x_1^I | x_1^{II} | Y_1 |
|-------------|---------|------------|--------|
| etanol | 0,0904 | 0,6154 | 0,3246 |
| ciclohexano | 0,9064 | 0,0526 | 0,5255 |
| água | 0,0032 | 0,3320 | 0,1499 |

Por último, o sistema formaldeído/isopropanol/água também tem um azeótropo ternário; é um azeótropo de máximo ponto de ebulição, homogêneo (ou seja, não está situado na região trifásica apresentada pelo sistema), como se observa na tabela V.17. Não foram encontrados, na literatura, dados para este azeótropo.

Tabela V.17 - Azeótropo ternário homogêneo

| fonte | $X_{\text{formaldeído}}$ | $X_{\text{isopropanol}}$ | $X_{\text{água}}$ | T (°C) |
|---------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|---------|
| este trabalho | 0,5944 | 0,1692 | 0,2364 | 116,241 |

V.6 CONCLUSÃO

Apesar da vantagem que o simulador possui de fornecer os parâmetros de interação para o modelo termodinâmico escolhido, ou de gerar tais parâmetros, é necessário verificar se são adequados; para sistemas com separação de fases líquidas deve-se usar parâmetros procedentes de dados do equilíbrio líquido-líquido, e para sistemas que não as formem, os parâmetros

procedentes do equilíbrio líquido-vapor.

As superfícies de equilíbrio permitem ver qual a faixa de composição em que ocorre a separação de fases líquidas e para que concentração de solvente não há mais separação de fases líquidas. Convém ressaltar que Cairns e Furzer (1990b) observaram que os modelos termodinâmicos atuais não têm predito com exatidão a extensão da região trifásica; os autores deste trabalho, contudo, acreditam que tal deficiência seja causada pelos parâmetros de interação, e não pelos modelos em si.

A partir das linhas de não-idealidade e de inversão de um sistema é possível identificar os azeótropos ternários, se existirem. Também é possível confirmar a existência de azeótropos binários, que são visíveis nas próprias superfícies de equilíbrio. A metodologia desenvolvida permite ainda determinar a composição do azeótropo ternário e, no caso de ser heterogêneo, a composição de cada uma das fases em equilíbrio.

Neste trabalho observou-se que todos os sistemas com azeótropo ternário possuíam três azeótropos binários (sistemas 2 a 6 e 15); esse fato sugere que, quando um sistema ternário apresentar três azeótropos binários, há forte indicação de que existe também o azeótropo ternário. O fato de não haver três azeótropos binários, entretanto, não impede a existência de um azeótropo ternário, uma vez que Horsley (1973) relata três azeótropos ternários envolvendo água/metanol: água/metanol/cloroacetato de metila, água/metanol/2-metil-furano e água/metanol/isopreno - enquanto que o par água/metanol não forma azeótropo à pressão de 1 atmosfera. Por essa razão tornam-se ainda mais importantes as linhas de não-idealidade e de inversão, que permitem visualizar se existe ou não um azeótropo ternário.

Ainda há necessidade de mais parâmetros de interação, principalmente baseados em dados de ELLV ternários, para representar com exatidão o equilíbrio trifásico.

CAPÍTULO VI

UTILIZAÇÃO DA LINHA DE INVERSÃO PARA ESCOLHA DE SOLVENTES

Este capítulo vai estudar o comportamento da linha de inversão para diversos sistemas e sugerir hipóteses que associem a linha de inversão à escolha de processos de separação, mais especificamente as destilações azeotrópica e extrativa.

As figuras VI.1 a VI.15 apresentam as superfícies de equilíbrio y_2 , com as respectivas linhas de inversão, para os sistemas 1 a 15 (tabela V.1).

GRUPO A

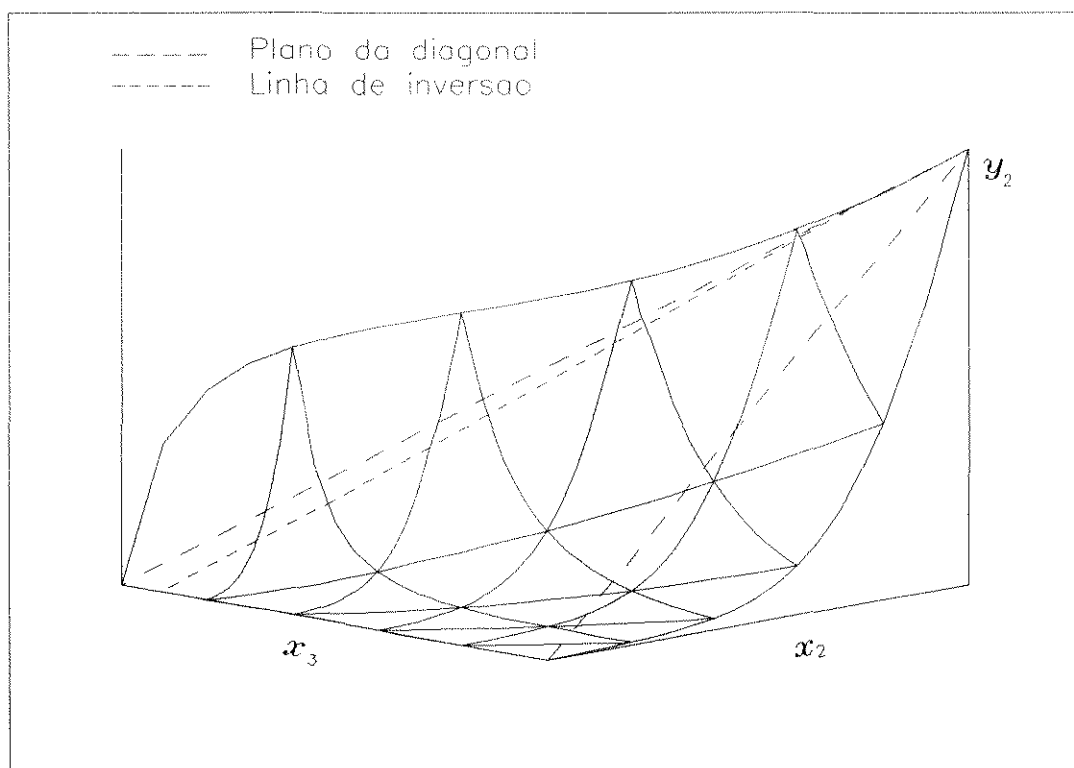


Figura VI.1 - Superfície de equilíbrio y_2
 Sistema acetaldéido(1)/etanol(2)/água(3)

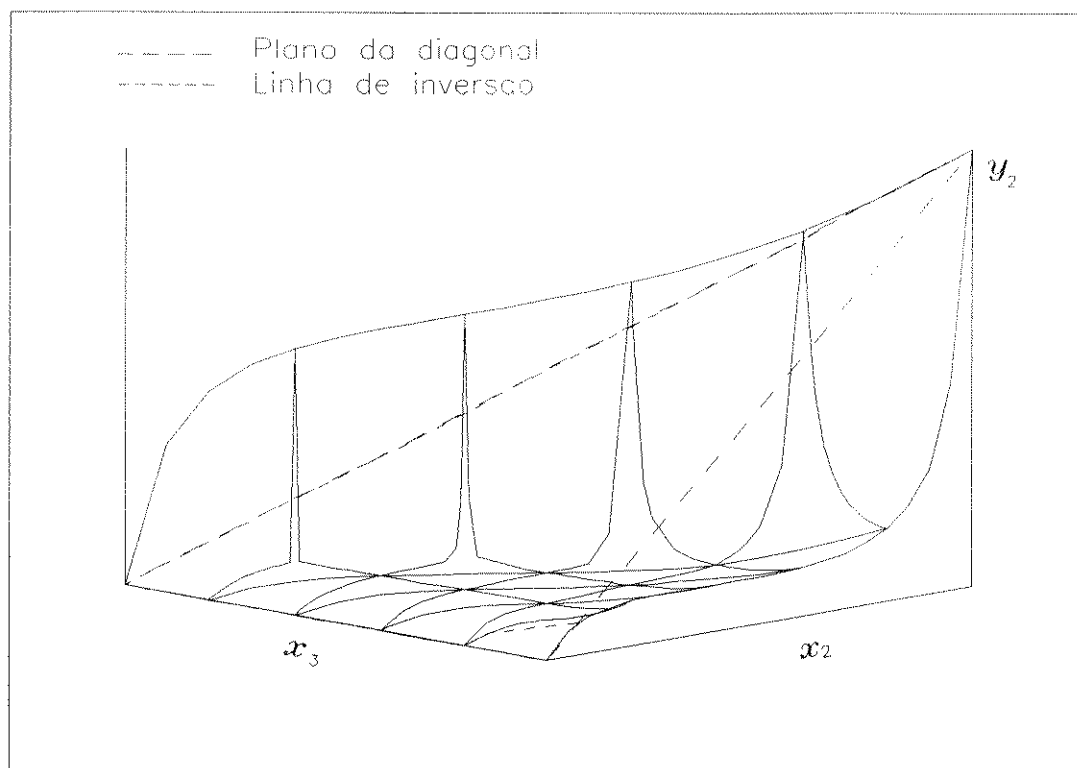


Figura VI.2 - Superfície de equilíbrio y_2
Sistema pentano(1)/etanol(2)/água(3)

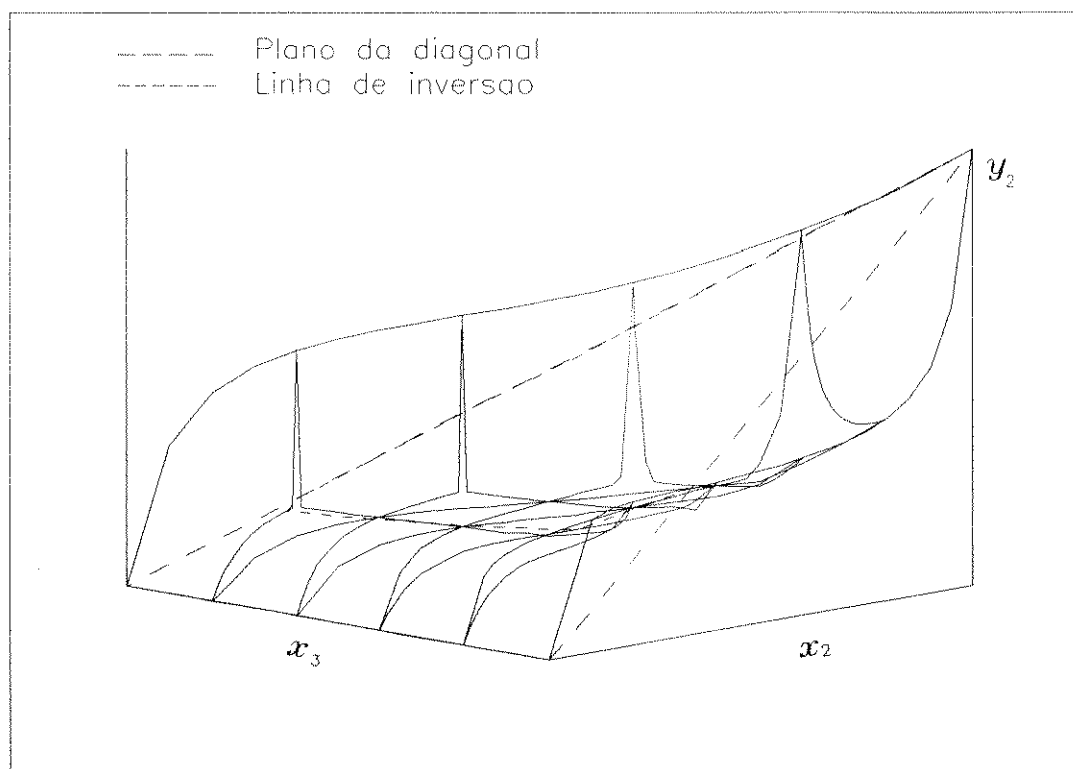


Figura VI.3 - Superfície de equilíbrio y_2
Sistema hexano(1)/etanol(2)/água(3)

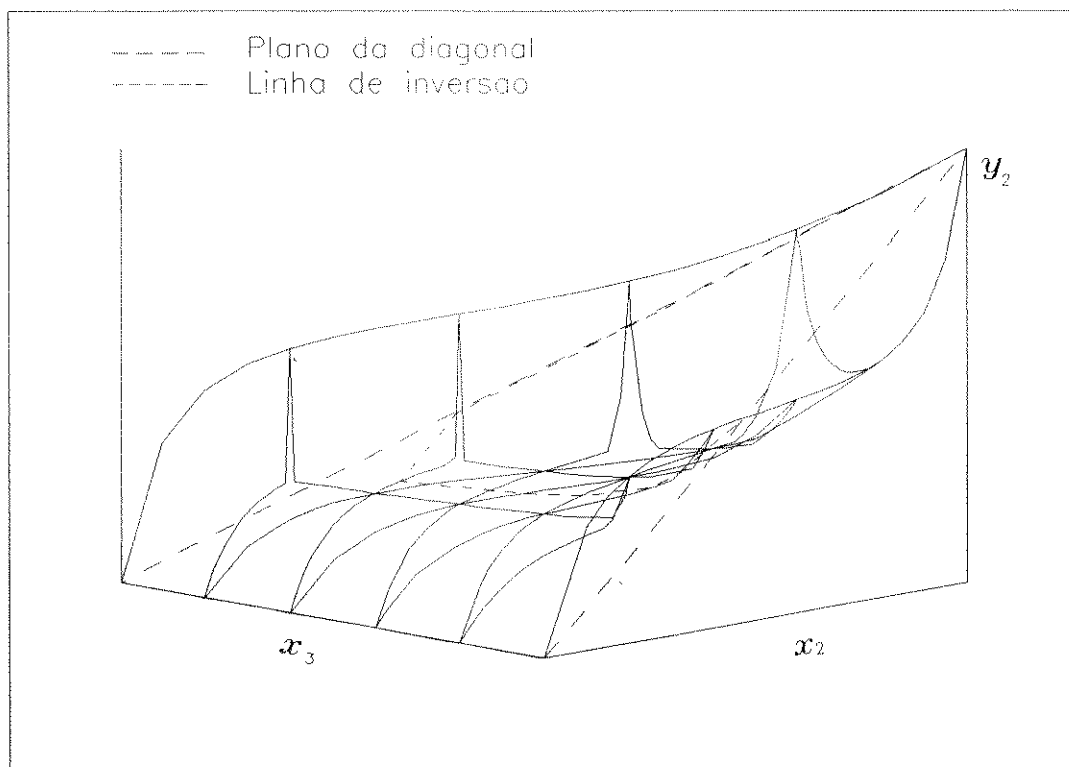


Figura VI.4 - Superfície de equilíbrio y_2

Sistema 2,3,3-trimetil-1-buteno(1)/etanol(2)/água(3)

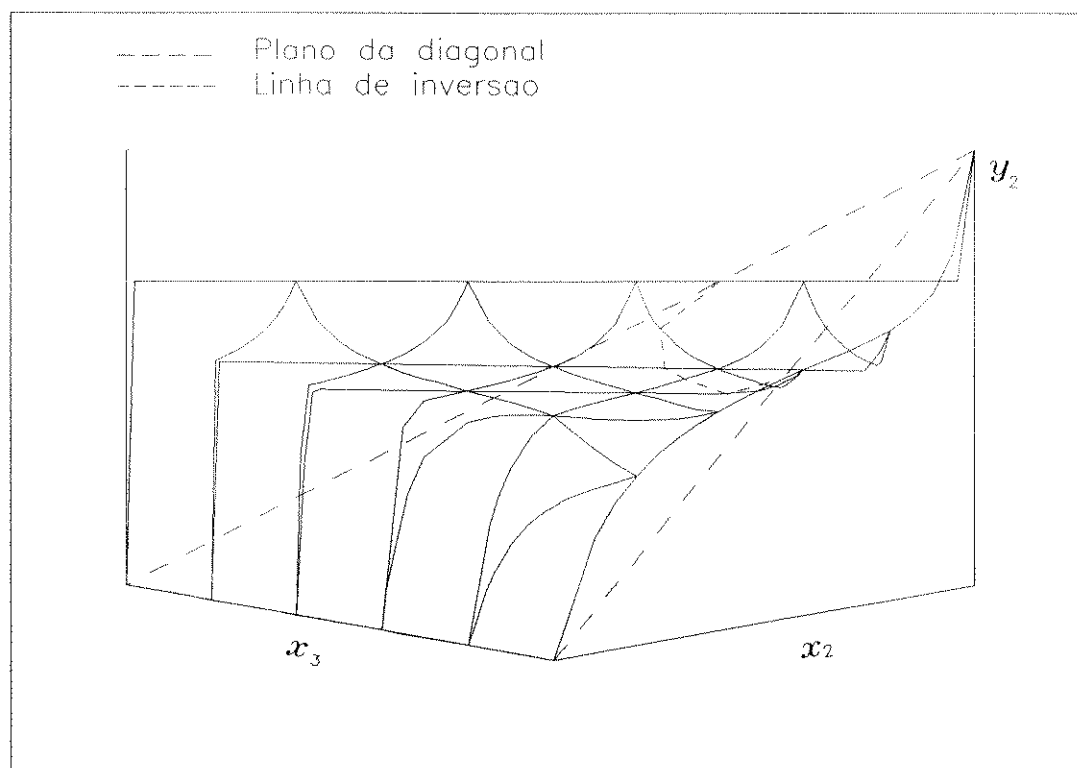


Figura VI.5 - Superfície de equilíbrio y_2
Sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3)

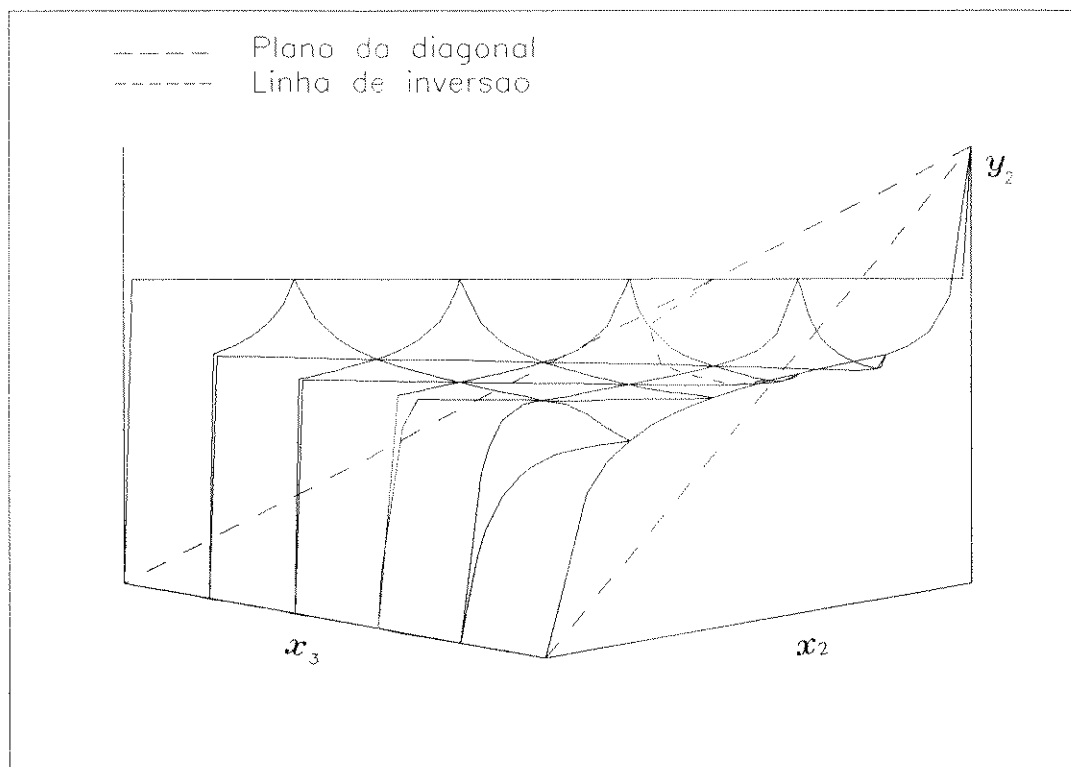


Figura VI.6 - Superfície de equilíbrio y_2
Sistema etanol(1)/ciclohexano(2)/água(3)

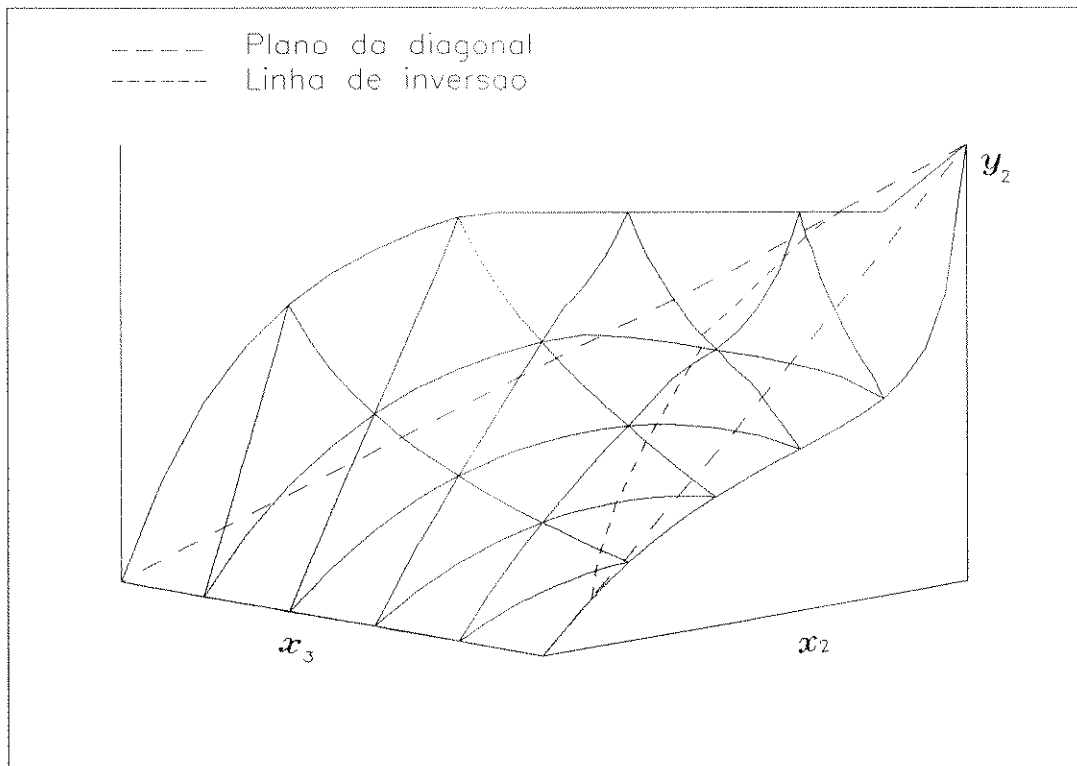


Figura VI.7 - Superfície de equilíbrio y_2
Sistema etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3)

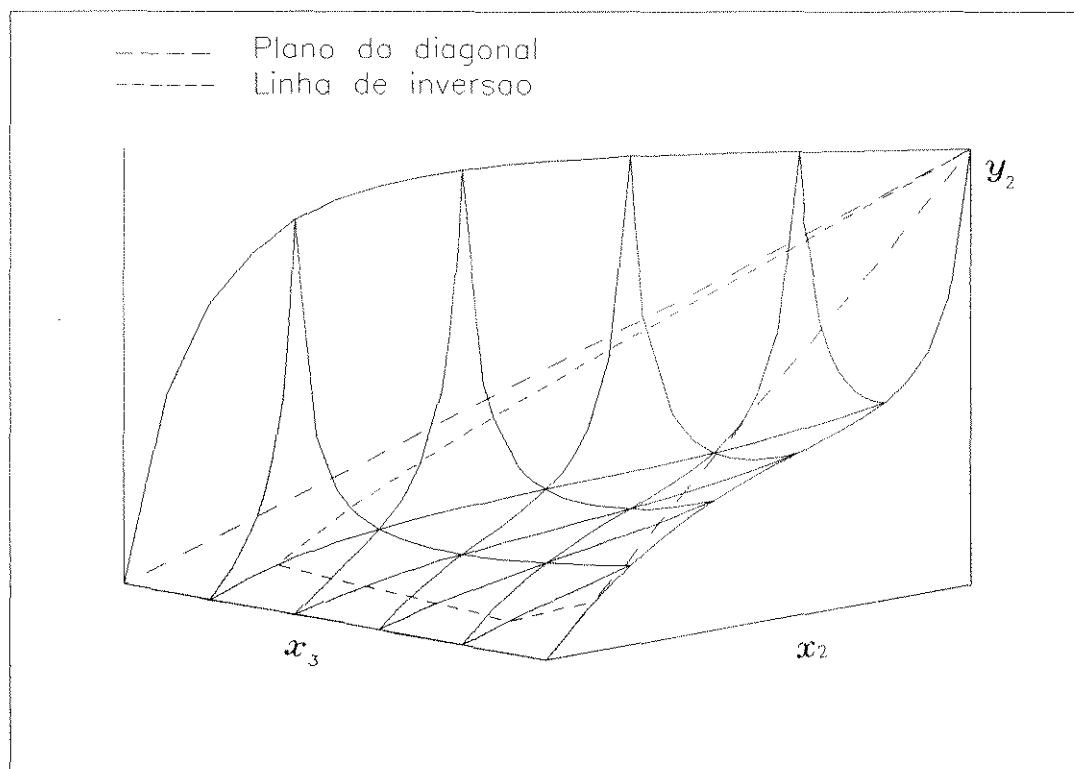


Figura VI.8 - Superfície de equilíbrio y_2
Sistema etanol(1)/água(2)/etileno glicol(3)

GRUPO B

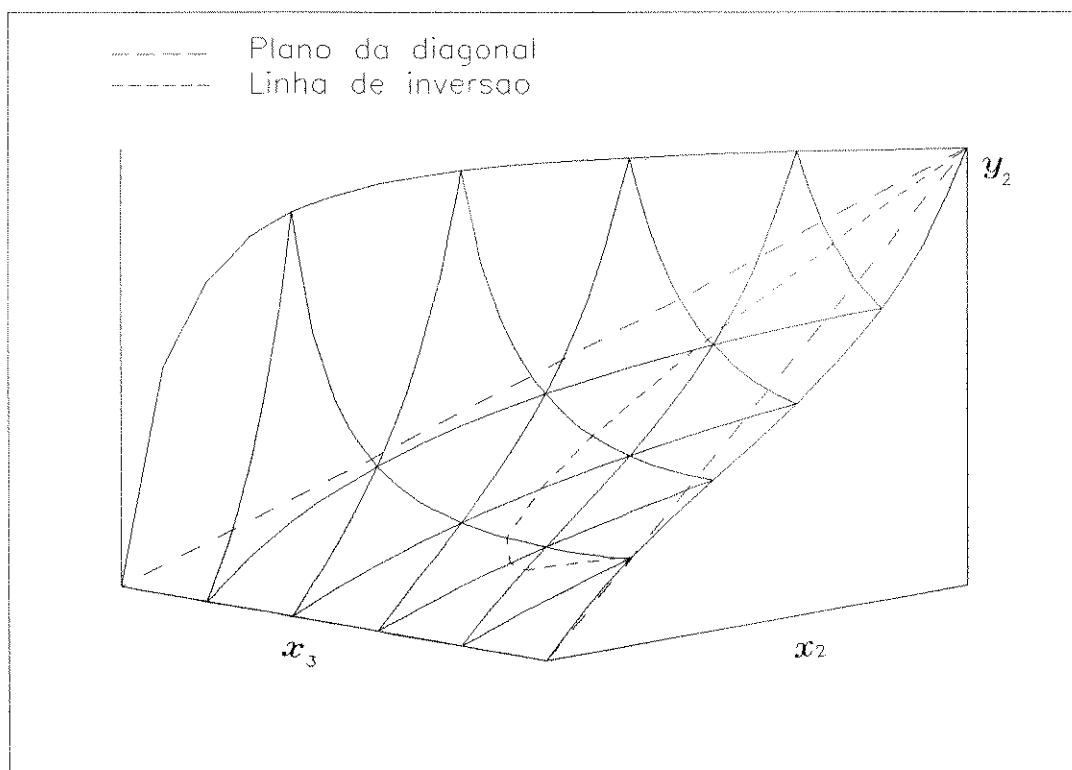


Figura VI.9 - Superfície de equilíbrio y_2
Sistema acetona(1)/metanol(2)/furfural(3)

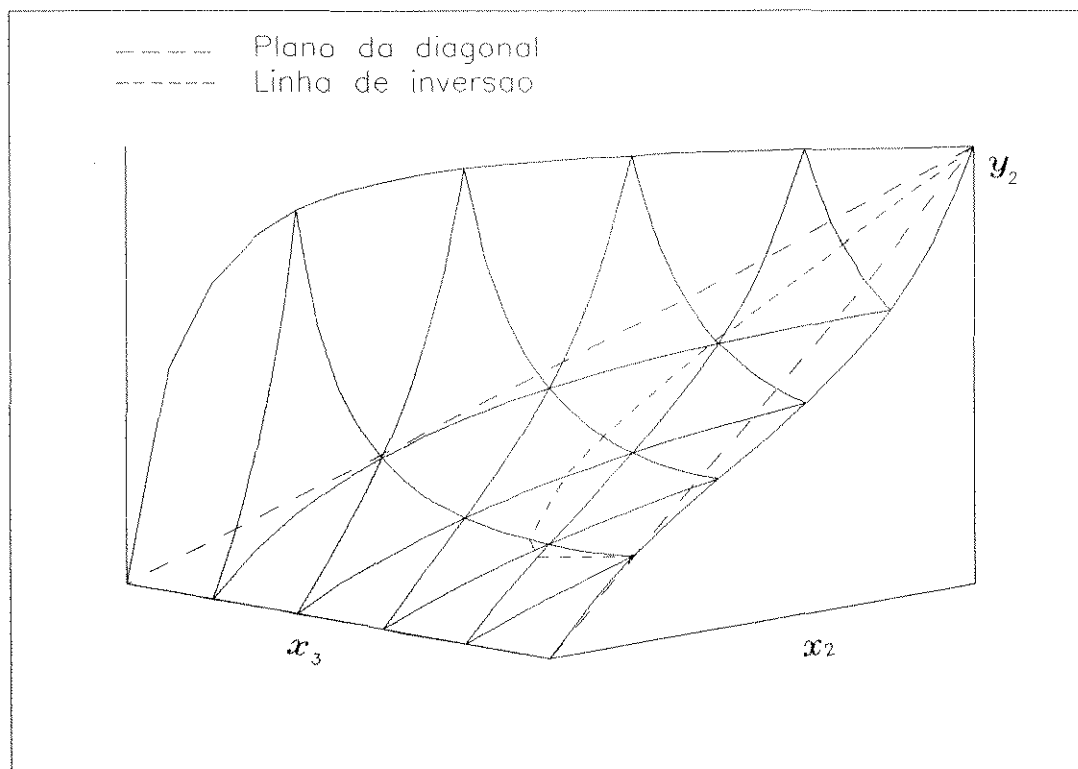


Figura VI.10 - Superfície de equilíbrio y_2
Sistema acetona(1)/metanol(2)/metil-furfural(3)

GRUPO C

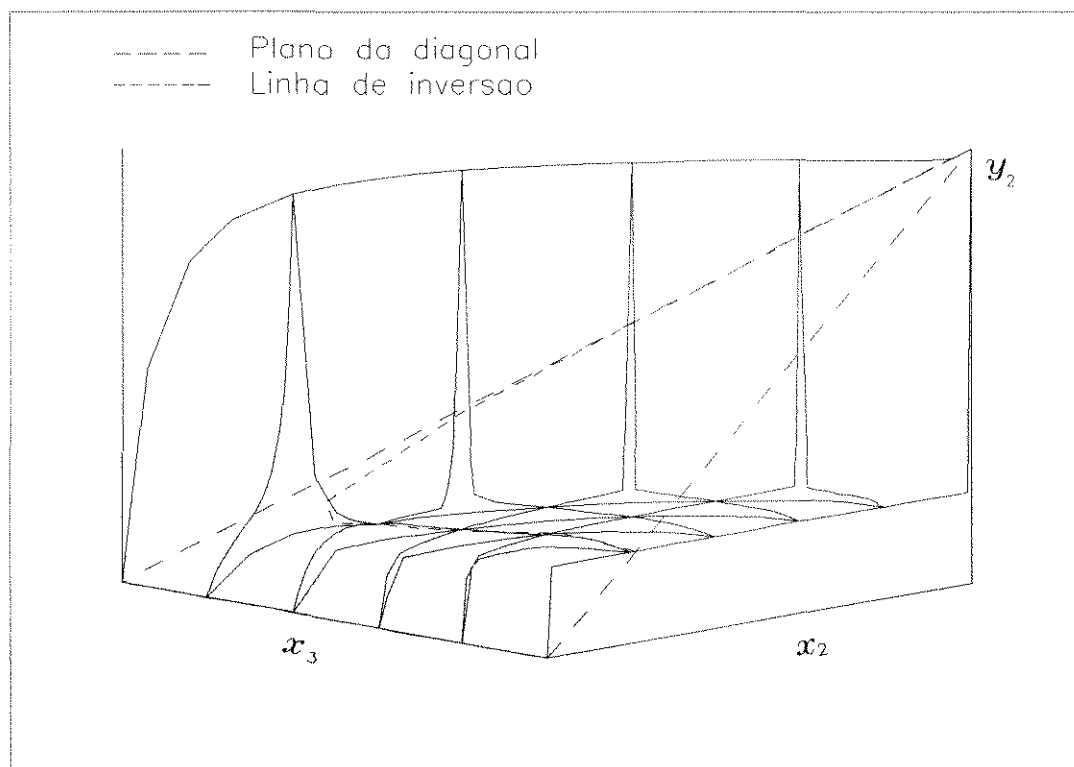


Figura VI.11 - Superfície de equilíbrio y_2
Sistema hexano(1)/água(2)/fenol(3)

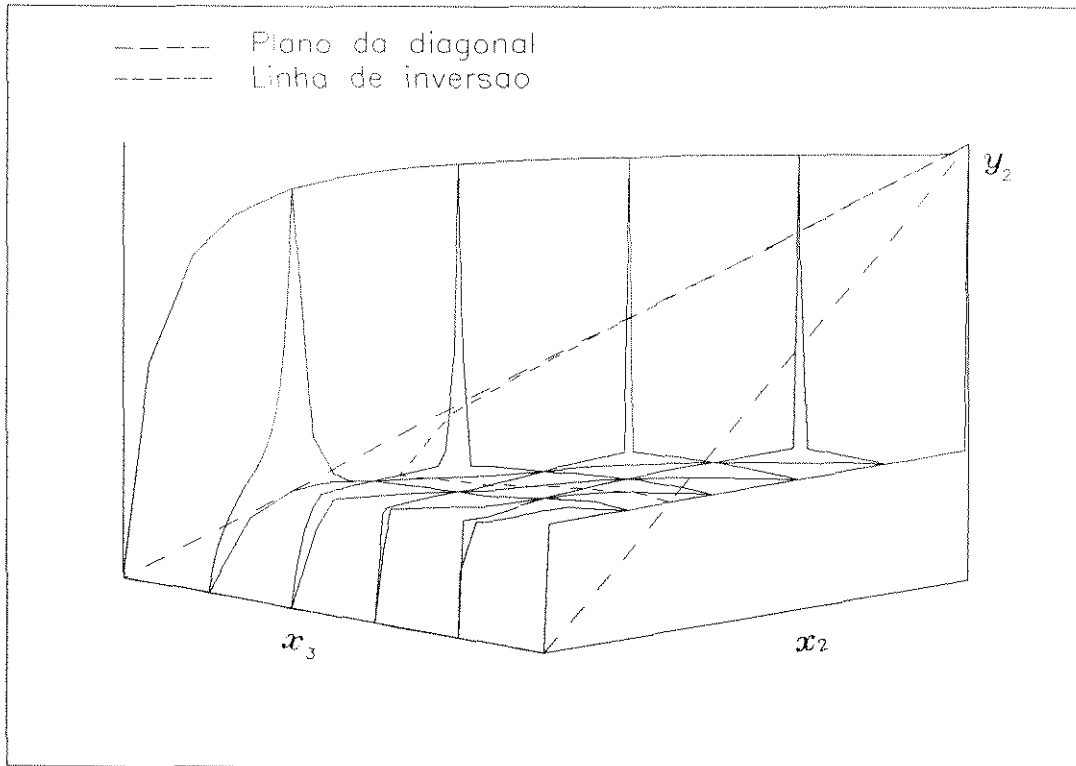


Figura VI.12 - Superfície de equilíbrio y_2
Sistema ciclohexano(1)/água(2)/fenol(3)

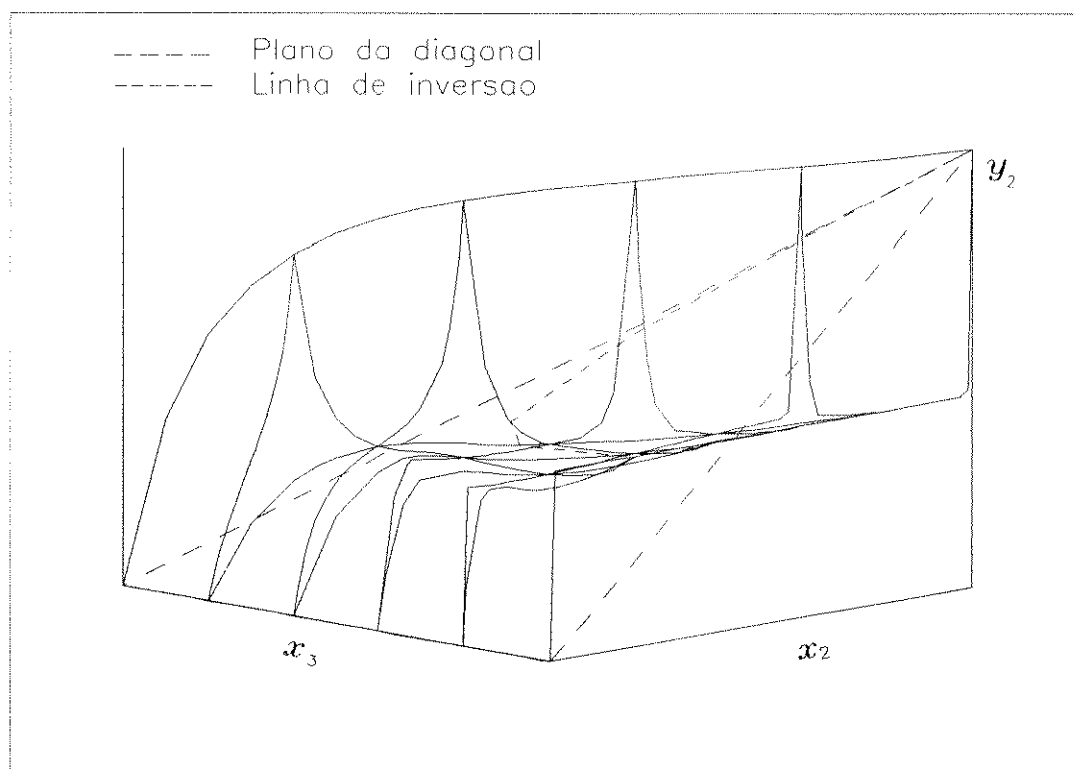


Figura VI.13 - Superfície de equilíbrio y_2
Sistema água(1)/tolueno(2)/fenol(3)

GRUPO D

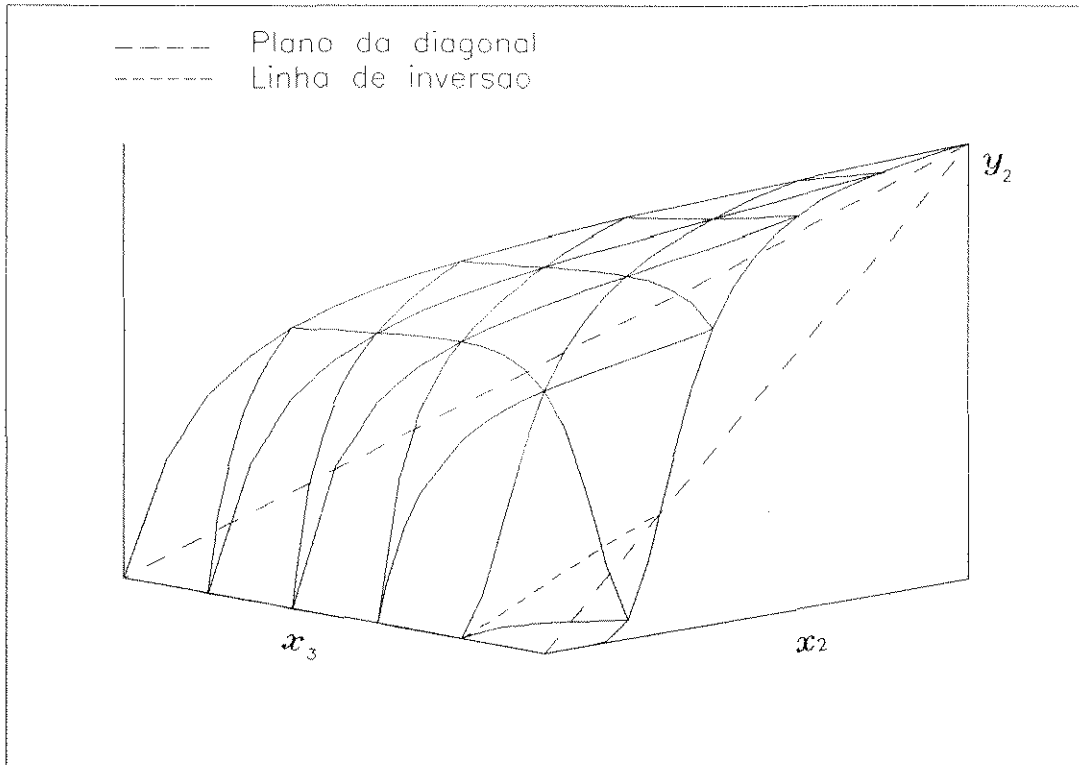


Figura VI.14 - Superfície de equilíbrio y_2
Sistema formaldeído(1)/metanol(2)/água(3)

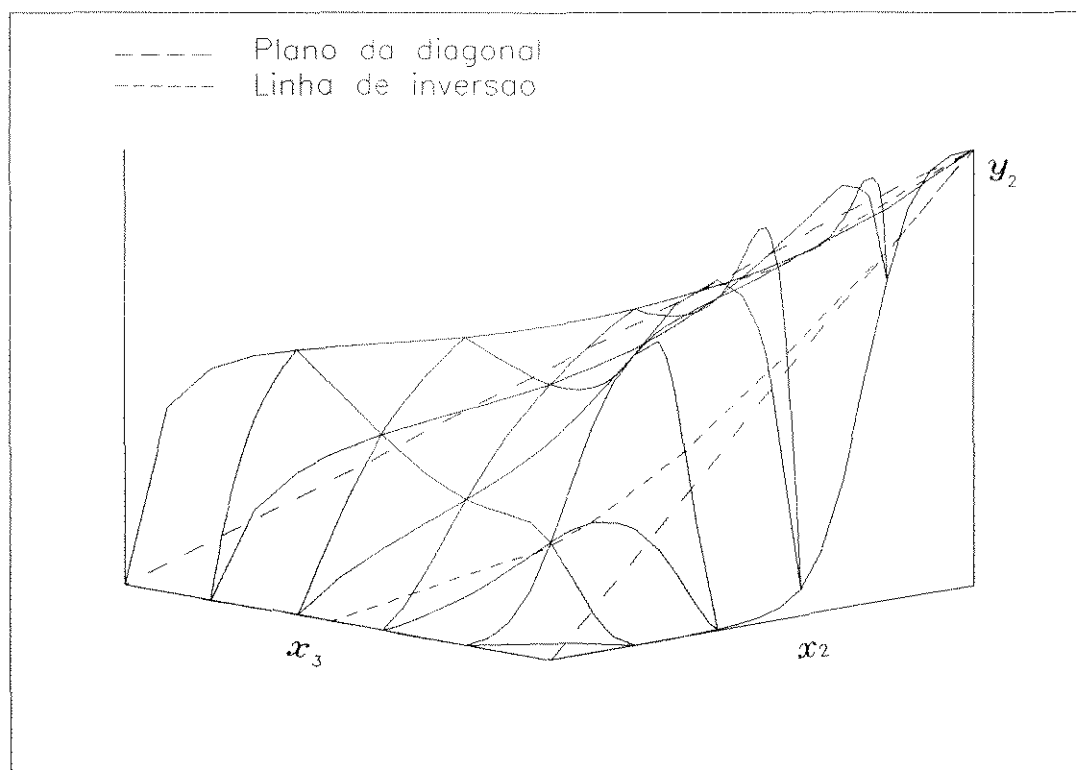


Figura VI.15 - Superfície de equilíbrio y_2
Sistema formaldeído(1)/isopropanol(2)/água(3)

No grupo A estão apresentados vários sistemas envolvendo etanol/água + solvente. Nos sistemas 2,3 e 4 o solvente (pentano, hexano e 2,3,3-trimetil-1-butenol, respectivamente) é o componente mais volátil; nos sistemas 5 e 6 o solvente (benzeno e ciclohexano, respectivamente) é o componente de volatilidade intermediária, e nos sistemas 7 e 8 ele é o componente menos volátil (3-metil-1-butanol e etileno glicol).

A linha de inversão (LI) do sistema acetaldeído/etanol/água (figura VI.1) é uma reta que cruza todo o plano da diagonal, e quase coincide com um dos lados do plano.

Na figura VI.2 (sistema pentano/etanol/água) observa-se que a linha de inversão parece formar um "L", mas ela se sobrepõe a um dos lados do plano da diagonal e ao eixo x_3 ; apenas um trecho é mais visível, entre as curvas $x_1=0,8$ e $x_3=0,0$.

A linha de inversão na figura VI.3 (hexano/etanol/água) já "subiu" um pouco no plano da diagonal; ainda tem formato semelhante a um "L", e uma parte da LI ainda se sobrepõe a um dos lados do plano da diagonal; o trecho mais visível da LI fica situado perto da curva $x_2=0,2$.

A linha de inversão na figura VI.4 está um pouco mais acima no plano que as anteriores e já tem uma forma intermediária entre as anteriores e as dos próximos sistemas.

Nos sistemas 5 e 6 (figuras VI.5 e VI.6) as linhas de inversão são visíveis na parte superior do plano da diagonal e assemelham-se a um semi-círculo. Esses sistemas são constituídos de etanol/benzeno/água e etanol/ciclohexano/água.

Já etanol/água/3-metil-1-butanol têm uma linha de inversão bem diferente das outras, visível na figura VI.7, e que parece estar "descendo" no plano da diagonal.

A mistura etanol/água/etileno glicol (figura VI.8)

apresenta uma linha de inversão com formato semelhante a um "L", que cobre uma grande área do plano da diagonal, sendo visível em quase toda a extensão do plano.

Uma análise das linhas de inversão desses sistemas mostra que ela começa apresentando a forma de um "L" - figuras VI.2, VI.3 e VI.4 - (quando o solvente é o componente mais volátil); em seguida, tem a forma de um semi-círculo (figuras VI.5 e VI.6) no alto do plano da diagonal (quando o solvente é o componente intermediário) e, quando o solvente passa a ser o componente menos volátil, a linha de inversão volta a ser uma curva (figura VI.7) ou "descer" no plano e assumir a forma de um "L" (figura VI.8).

O grupo B tem acetona/metanol/furfural (figura VI.9) e acetona/metanol/metil-furfural (figura VI.10); as duas linhas de inversão são muito semelhantes e se situam na parte direita do plano da diagonal, não totalmente se assemelhando com um semi-círculo como nas figuras VI.4, 5 e 6.

No grupo C, constituído de hexano/água/fenol (figura VI.11), ciclohexano/água/fenol (figura VI.12) e água/tolueno/fenol (figura VI.13), as linhas de inversão não são totalmente visíveis porque uma parte delas coincide com um dos lados do plano da diagonal; além disso, a LI na figura VI.11 também se sobrepõe à curva $x_2=0,2$, dificultando a sua visualização; ainda assim, assemelha-se a um "L". À medida que se usa solventes de temperaturas de ebulição maiores ($T_{eb_{hexano}} < T_{eb_{ciclohexano}} < T_{eb_{tolueno}}$), a LI "sobe" no plano e começa a tomar a forma de um semi-círculo, da mesma maneira como aconteceu com os sistemas do grupo A.

Os sistemas do grupo D têm comportamentos distintos dos apresentados pelos outros grupos. A linha de inversão apresentada por formaldeído/metanol/água é quase uma reta, pequena, situada no canto direito inferior do plano. Já a mistura formaldeído/isopropanol/água tem uma linha de inversão descontínua; o trecho maior fica na parte direita do plano, e o menor fica no canto esquerdo superior do plano da diagonal.

Para se analisar o desempenho dos solventes em relação aos processos de separação por destilação azeotrópica e extrativa utilizaram-se as análises feitas anteriormente quanto à presença ou não de miscibilidade parcial e ao comportamento da linha de inversão para cada caso. O solvente para destilação azeotrópica deve ser mais volátil que os outros componentes ou de volatilidade intermediária; para destilação extrativa, o solvente deve ser o componente menos volátil da mistura.

Sendo assim, os sistemas a serem analisados quanto à destilação azeotrópica são:

- (2) pentano/etanol/água
- (3) hexano/etanol/água
- (4) 2,3,3-trimetil-1-butenol/etanol/água
- (5) etanol/benzeno/água
- (6) etanol/ciclohexano/água
- (11) hexano/água/fenol
- (12) ciclohexano/água/fenol
- (13) água/tolueno/fenol

E os sistemas ligados à destilação extrativa:

- (7) etanol/água/3-metil-1-butanol
- (8) etanol/água/etileno glicol

Alguns dos sistemas estudados neste trabalho não fazem parte dessas análises das linhas de inversão em relação às destilações azeotrópica e extrativa; o objetivo, nesse caso, é observar o comportamento apresentado pelos mesmos.

Acetaldeído, etanol e água são geralmente separados por destilação convencional; observou-se que não há formação de duas fases líquidas neste caso e ressalta-se o fato de que também não há formação de azeótropo ternário neste sistema, o que pode ser atribuído à forma da linha de inversão, ou seja, quando a linha

de inversão é uma reta o sistema não apresentaria azeótropo ternário.

Acetona/metanol/furfural e acetona/metanol/metil-furfural também não são analisados pois não são próprios para destilação azeotrópica por não apresentarem miscibilidade parcial.

Os sistemas com formaldeído apresentam uma região pequena de separação de fases líquidas e linhas de inversão com comportamento bem diferente dos outros observados, razões pelas quais também não entram nessa análise.

VI.1 ANÁLISE DA LINHA DE INVERSÃO PARA DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA

Etanol e água formam um azeótropo de mínimo de ponto de ebulição (azeótropo de mínimo); sendo assim, um solvente apropriado para separar essa mistura por destilação azeotrópica deve também formar novos azeótropos de mínimo (Stichlmair, 1989). Isso realmente acontece para todos os solventes apresentados, indicando que todos poderiam ser utilizados. Já se observou, contudo, que à medida que o ponto de ebulição do solvente aumenta, a linha de inversão tende a formar um semi-círculo no alto do plano da diagonal (sistemas 1 a 6). Ainda, segundo Maciel et al (1992), justamente benzeno e ciclohexano são os melhores solventes para a separação da mistura etanol/água em termos de gasto total de energia (coluna azeotrópica propriamente dita e coluna de recuperação de água). Daí sugere-se a hipótese de que, quando a linha de inversão tiver a forma de um semi-círculo, tem-se o(s) melhor(es) solvente(s) para a separação de qualquer mistura binária (do ponto de vista de gasto de energia). Obviamente, essa hipótese precisa ser testada para tantos sistemas quanto possível, a fim de ser confirmada.

Água e fenol também formam um azeótropo de mínimo; como os solventes hexano, ciclohexano e tolueno formam azeótropos de mínimo, os três podem ser usados para separar água e fenol. Aqui também é preciso testar se o tolueno é o melhor solvente, para

comprovar (ou contestar) a hipótese levantada anteriormente (a linha de inversão do sistema com tolueno é a que mais se aproxima de um semi-círculo, como pode ser visto pelas figuras VI.11, VI.12 e VI.13). É importante salientar que na indústria de resinas fenólicas o tolueno é usado como solvente para a separação da mistura fenol-água. No trabalho de Maciel e Prestes (1994) foi feita a simulação com este sistema usando o tolueno e os resultados foram atraentes.

VI.2 ANÁLISE DA LINHA DE INVERSÃO PARA DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Os sistemas 7 e 8 envolveriam separação da mistura etanol/água via destilação extrativa, sendo que a temperatura de ebulição do etileno glicol é maior que a do 3-metil-1-butanol. Os critérios de seleção de solventes apresentados por Stichlmair (1989) não são aplicáveis neste caso, uma vez que não se trata mais de destilação azeotrópica.

A comparação das figuras VI.7 e VI.8 mostra duas linhas de inversão bem diferentes; a linha de inversão do sistema etanol/água/etileno glicol tem a forma de um "L" e abrange uma grande área do plano da diagonal, ao contrário da linha de inversão da mistura etanol/água/3-metil-1-butanol. Um fator que torna o 3-metil-1-butanol um solvente impróprio para essa separação é o fato de que ele forma um azeótropo com o componente intermediário, o que é indesejável; além disso, existe a problemática de separação de fases líquidas para este sistema ternário, o que também não é desejável para a destilação extrativa.

Levanta-se a hipótese, neste caso de separação por destilação extrativa, da forma apresentada pela linha de inversão do sistema com etileno glicol ser característica de sistemas com um bom solvente (uma forma em "L" que cobre uma grande área do plano da diagonal).

VI.3 CONCLUSÃO

A linha de inversão parece assumir um formato característico de acordo com a volatilidade dos componentes, como observado pelos sistemas com separação de fases líquidas.

Foram sugeridas duas hipóteses relacionando a linha de inversão com escolha de solventes para separação por destilação azeotrópica ou extrativa:

- para destilação azeotrópica os melhores solventes seriam aqueles cujas linhas de inversão têm um formato de semi-círculo (seriam os solventes para os quais a separação exigiria menos gasto de energia);
- para destilação extrativa os melhores solventes seriam aqueles que produzem linhas de inversão cobrindo grande área do plano da diagonal e com a forma de um "L".

Essas hipóteses visam selecionar, dentre uma série de solventes possíveis, os melhores; esses então seriam analisados via simulação em computador ou por outros testes que forem necessários para decidir qual o melhor. Dessa forma, utilizando a linha de inversão economiza-se muito tempo na medida em que ela pode ser usada para restringir o espaço de busca, isto é, o número de solventes a serem estudados.

Essas duas hipóteses confirmam casos clássicos da separação de misturas ternárias, todavia é necessário que se proceda com cálculos de destilação para misturas que ainda não foram testadas, para validade geral.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

VII.1 CONCLUSÕES

As superfícies de equilíbrio são de grande utilidade para caracterização de sistemas ternários, principalmente com relação à identificação da miscibilidade parcial; elas também permitem uma visualização global das regiões de separação das fases líquidas, bem como fornecem uma idéia comparativa da extensão da miscibilidade parcial com relação a diversos tipos de sistemas; é possível ver a partir de que composição a problemática da separação de fases líquidas desaparece.

As superfícies de equilíbrio mostraram-se adequadas para a caracterização de sistemas ternários, possibilitando que se faça um estudo sistemático de sistemas em equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido-vapor. A literatura tem usado diagramas triangulares para descrever os sistemas ternários, porém tais diagramas não são totalmente adequados para realizar o estudo de sistemas em ELV e ELLV.

Um problema comum quando da escolha de processos de separação é a escolha do solvente mais adequado; muitas vezes os engenheiros se defrontam com uma gama variada e extensa de solventes possíveis, e que levaria muito tempo para ser analisada completamente; neste trabalho tentou-se mostrar que, com a ajuda da linha de inversão, que é gerada nas superfícies de equilíbrio y_2 , é possível diminuir o número de solventes a serem analisados, de modo que se possa limitar a uma quantidade razoável de compostos os estudos posteriores de simulação, análise de viabilidade econômica, seletividade, etc. Dessa forma, a linha de inversão é um elemento importante na caracterização de sistemas.

A partir das linhas de não-idealidade e de inversão de um sistema qualquer é possível identificar a formação ou não de azeótropos ternários e obter uma estimativa da composição desses azeótropos. Esta estimativa é então refinada com um ou dois cálculos posteriores.

Foram feitas duas hipóteses relacionando a linha de inversão com a escolha de solventes, para separação por destilação azeotrópica ou extrativa, e essas hipóteses são confirmadas com casos clássicos da literatura, como por exemplo a separação da mistura etanol-água.

A metodologia desenvolvida para usar o PROII mostrou-se adequada para gerar os pontos necessários à construção das superfícies de equilíbrio de sistemas altamente não ideais e dos gráficos das linhas de não-idealidade e de inversão. A composição de todas as fases em equilíbrio pode ser determinada; quando o banco de dados do simulador não dispõe das propriedades físicas e correlações necessárias, é possível usar o programa de predição de propriedades do pacote (DATAPREP) para cobrir essa deficiência.

Assim, espera-se que com a metodologia e os programas desenvolvidos se consiga entender melhor os sistemas ternários e definir as estratégias de separação mais rapidamente.

VII.2 SUGESTÕES

Predizer dados do metil-furfural para comparar com dados gerados pelo DATAPREP e avaliar a confiabilidade dos mesmos.

Reunir todos os programas utilizados (desenvolvidos em C e em Fortran) em um único programa com interface "amigável ao usuário" para facilitar o manuseio de dados e arquivos.

Testar parâmetros obtidos da literatura para os sistemas que apresentam mais problemas, para que se possa testar a qualidade dos parâmetros fornecidos pelo simulador.

Simular colunas de destilação azeotrópica e extrativa para comprovar as hipóteses feitas a respeito das linhas de inversão e escolha dos melhores solventes (principalmente para os sistemas com fenol).

Unir conclusões elaboradas com base na análise dos diversos sistemas estudados (neste trabalho e no de Henriques, 1995) para desenvolver um programa de inteligência artificial para decidir que processo de separação usar em face do tipo de sistema (ideal, não-ideal sem azeótropo, não-ideal com azeótropo e com miscibilidade parcial).

Construir superfícies de equilíbrio para outros sistemas, procurando analisar a volatilidade relativa do solvente, ou seja, estudar solventes mais voláteis, intermediários e menos voláteis para um dado sistema. Alguns exemplos de sistemas que poderiam ser estudados (todos são apresentados pela literatura como sendo sistemas trifásicos) são:

éter etílico/etanol/água

tetracloroeto de carbono/etanol/água

etanol/tricloroetileno/água

acetato de etila/água/ácido acético
formato de propila/água/ácido acético
água/acetato de propila/ácido acético
água/ácido acético/acetato de butila

No capítulo VI foi dito que seria necessário usar hidrocarbonetos de pontos de ebulição próximos aos do 3-metil-1-butanol e etileno glicol para confirmar (ou contestar) a análise das formas da linha de inversão para os sistemas envolvendo etanol/água; alguns solventes sugeridos são:

| | | | | |
|----------------------------|---|----------------|---|----------------|
| n-propil-ciclopentano | - | C_8H_{16} | - | Teb = 130,95°C |
| metil-cicloheptano | - | C_8H_{16} | - | Teb = 133,95°C |
| n-undecano | - | $C_{11}H_{24}$ | - | Teb = 195,95°C |
| 1,2,3,5-tetrametil-benzeno | - | $C_{10}H_{14}$ | - | Teb = 197,95°C |

CAPÍTULO VIII

BIBLIOGRAFIA

ABRAMS, D.S. e J.M. PRAUSNITZ; "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems", AICHE Journal, Vol. 21 (1): 116-128, 1975.

ADLER, S.B., L. FRIEND e R.L. PIGFORD; "Application of the Wohl Equation to Ternary Liquid-Vapor Equilibria", AICHE Journal, Vol. 12 (4) : 629, 1966.

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.

BENMEKKI, E.-H. e G.A. ALI MANSOORI; "The Role of Mixing Rules and Three-Body Forces in the Phase Behavior of Mixtures: Simultaneous VLE and VLLE Calculations"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 41 : 43-57, 1988.

BISHNOI, P.R., A.K. GUPTA, P. ENGLEZOS e N. KALOGERAKIS; "Multiphase Equilibrium Flash Calculations For Systems Containing Gas Hydrates"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 53 : 97-104, 1989.

BLOCK, U. e B. HEGNER; "Development and Application of a Simulation Model for Three-Phase Distillation", AICHE Journal, Vol. 22 (3): 582-589, 1976.

BOSTON, J.F. e H.I. BRITT; "A Radically Different Formulation and Solution of the Single-Stage Flash Problem", Computers and Chemical Engineering, Vol. 2 (4): 109-122, 1978.

- CAIRNS, B.P. e I.A. FURZER; "Three-Phase Azeotropic Distillation. Experimental Results."; I. Chem. E. Symposium Series N° 104, 1989.
- CAIRNS, B.P. e I.A. FURZER; "Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 1.Extensive Experimental Data and Simulation Results"; Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 29 : 1349-1363, 1990a.
- CAIRNS, B.P. e I.A. FURZER; "Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 3.Modern Thermodynamic Models and Multiple Solutions"; Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 29 : 1383-1395, 1990b.
- CASTILLO, J. e I.E. GROSSMANN; "Computation of Phase and Chemical Equilibria"; Computers and Chemical Engineering, Vol. 5 (2): 99-108, 1981.
- CHA, T-H. e J.M. PRAUSNITZ; "Thermodynamic Method for Simultaneous Representation of Ternary Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria"; Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 24: 551-555, 1985.
- CONNEMANN, M. , J. GAUBE, L. KARRER, A. PFENNIG e U. REUTER; "Measurement and Representation of Ternary Vapour-Liquid-Liquid Equilibria"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 60 : 99-118, 1990.
- DAVIES, B., Z. ALI e K.E. PORTER; "Distillation of Systems Containing Two Liquid Phases"; AIChE Journal, Vol. 33 (1) : 161-163, 1987.
- DLUZNIEWSKI, J.H., S.B. ADLER, H. OZKARDESH e H.E. BARNER; "Aid to Correlation of Complex Equilibria"; Chemical Engineering Progress, Vol. 69 (11): 79-80, 1973.

- ENGLEZOS, P., N. KALOGERAKIS e P.R. BISHNOI; "Simultaneous Regression of Binary VLE and VLLE Data"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 61 : 1-15, 1990.
- FERRARIS, G.B. e M. MORBIDELLI; "Distillation Models for Two Partially Immiscible Liquids"; AIChE Journal, Vol. 27 (6): 881-888, 1981.
- FREDENSLUND, AA., K. TOCHIGI e K. KOJIMA; "Prediction of Vapor-Liquid-Liquid Equilibria Using The UNIFAC, Modified UNIFAC and GC-EOS Models"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 25 : 231-235, 1986.
- GAUTAM, R. e W.D. SEIDER; "Computation of Phase and Chemical Equilibrium: Part I. Local and Constrained Minima in Gibbs Free Energy", AIChE Journal, Vol. 25 (6): 991-999, 1979a.
- GAUTAM, R. e W.D. SEIDER; "Computation of Phase and Chemical Equilibrium: Part II. Phase splitting", AIChE Journal, Vol. 25 (6): 999-1006, 1979b.
- GAUTAM, R. e J.S. WARECK; "Computation of Physical and Chemical Equilibria - Alternate Specifications"; Computers and Chemical Engineering, Vol. 10 (2): 143-151, 1986.
- GMEHLING, J., U. ONKEN e W. ARLT; "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Organic Hydroxy Compounds: Alcohols and Phenols"; Chemistry Data Series, Vol. I, Part 2b; DECHEMA, 1978.
- GMEHLING, J., U. ONKEN e W. ARLT; "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Aqueous-Organic Systems (Supplement 1)"; Chemistry Data Series, Vol. I, Part 1a; DECHEMA, 1981.
- GMEHLING, J. e B. KOLBE; "Limitations of Modern Expressions for the Excess Gibbs Energy"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 13: 227-242, 1983.

- HEIDEMANN, R.A. e S.L. KOKAL; "Combined Excess Free Energy Models and Equations of State"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 56 : 17-37, 1990.
- HENLEY, E.J. e E.M. ROSEN; Material and Energy Balance Computation, New York, Wiley, 1969.
- HENRIQUES, R.C.F., Tese de Mestrado, DPQ/FEQ/UNICAMP, em preparação, 1995.
- HOLLDORFF, H. e H. KNAPP; "Binary Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium of Dimethyl Ether-Water and Mutual Solubilities of Methyl Chloride and Water: Experimental Results and Data Reduction"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 44 : 195-209, 1988.
- HORSLEY, L.H.; Azeotropic Data - III; Advances in Chemistry Series 116, American Chemical Society, Washington, D.C., 1973.
- HUANG, H.; "Study of Ternary Liquid-Liquid Equilibria and of Multiphase Equilibria"; Fluid Phase Equilibria, Vol 65 : 181-207, 1991.
- KINGSLEY, J.P. e A. LUCIA; "Simulation and Optimization of Three-Phase Distillation Processes"; Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 27 : 1900-1910, 1988.
- LANTAGNE, G., B. MARCOS e B. CAYROL; "Computation of Complex Equilibria by Nonlinear Optimization"; Computers and Chemical Engineering, Vol. 12 (6) : 589-599, 1988.
- LUKS, K.D.; "The Occurrence and Measurement of Multiphase Equilibria Behavior"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 29 : 209-224, 1986.
- MACIEL, M.R.W.; PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Leeds, 1989.

- MACIEL, M.R.W. e C. MCGREAVY, International Chem. Eng. Conference, CHEMPOR'89, Lisbon, 1989.
- MACIEL, M.R.W., S.G. D'ÁVILA, C.A. SBAITE e A.O. STINGHEN; "Desidratação do Etanol por Destilação Azeotrópica"; 9º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ : 152-161, 1992.
- MACIEL, M.R.W. e J.M. PRESTES; "Modelagem de Colunas de Destilação Azeotrópica em Batelada para a Minimização de Poluentes Industriais"; ELAIQ'94, Actas páginas 54-58, Chile, 22-26 de maio, 1994.
- MAURI, C.; "Unified Procedure for Solving Multiphase-Multicomponent Vapor-Liquid Equilibrium Calculation"; Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 19: 482-489, 1980.
- MICHELSEN, M.L.; "Some Aspects of Multiphase Calculations"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 30 : 15-29, 1986.
- NAPHTALI, L.M. e D.P. SANDHOLM; "Multicomponent Separation Calculations by Linearization"; AIChE Journal, Vol. 17 (1): 148-153, 1971.
- NELSON, P.A.; "Rapid Phase Determination in Multiple-Phase Flash Calculations"; Computers and Chemical Engineering, Vol. 11 (6): 581-591, 1987.
- NEWSHAM, D.M.T. e N. VAHDAT; "Prediction of Vapour-Liquid-Liquid Equilibria from Liquid-Liquid Equilibria. Part I: Experimental Results for the Systems Methanol-Water-n-Butanol, Ethanol-Water-n-Butanol and n-Propanol-Water-n-Butanol"; The Chemical Engineering Journal, Vol. 13: 27-31, 1977a.

- NEWSHAM, D.M.T. e N. VAHDAT; "Prediction of Vapour-Liquid-Liquid Equilibria from Liquid-Liquid Equilibria. Part II: Computational Procedures"; The Chemical Engineering Journal, Vol. 13: 33-39, 1977b.
- NULL, H.R.; Phase Equilibrium in Process Design; Wiley-Interscience, 1970
- OHANOMAH, M.O. e D.W. THOMPSON; "Computation of Multicomponent Phase Equilibria - Part III. Multiphase Equilibria"; Computers and Chemical Engineering, Vol. 8 (3/4): 163-170; 1984.
- PANAGIOTOPOULOS, A.Z. e R.C. REID; "Multiphase High Pressure Equilibria in Ternary Aqueous Systems"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 29 : 525-534, 1986.
- PERRY, R.H., D.W. GREEN e J.O. MALONEY; Chemical Engineers' Handbook, 6th edition; McGraw-Hill, 1984.
- PHAM, H.N. e M.F. DOHERTY; "Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations - I.Heterogeneous Phase Diagrams"; Chemical Engineering Science, Vol. 45 (7) : 1823-1836, 1990a.
- PHAM, H.N. e M.F. DOHERTY; "Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations - II.Residue Curve Maps"; Chemical Engineering Science, Vol. 45 (7) : 1837-1843, 1990b.
- PHAM, H.N. e M.F. DOHERTY; "Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations - III.Column Sequences"; Chemical Engineering Science, Vol. 45 (7) : 1845-1854, 1990c.
- PROKOPAKIS, G.J. e W.D. SEIDER; "Feasible Specifications in Azeotropic Distillation"; AIChE Journal, Vol. 29 (1): 49-60, 1983.

- PUCCI, A., P. MIKITENKO e L. ASSELINEAU; "Three-Phase Distillation. Simulation and Application to the Separation of Fermentation Products"; Chemical Engineering Science, Vol. 41 (3) : 485-494, 1986.
- RADOSZ, M.; "Multiphase Equilibria in High-Pressure Ternary Systems Containing Secondary Alcohols and Water"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 29 : 515-523, 1986.
- REID, R.C., J.M. PRAUSNITZ e B.E. POLING; The Properties of Gases and Liquids, 4th edition; McGraw-Hill, 1987.
- RITTER, J.M., A.M.F. PALAVRA, C.P. CHAI KAO e M.E. PAULAITIS; "Three-Phase Liquid-Liquid-Gas Equilibrium in the Ternary System of trans-Decalin-n-Decane-Carbon Dioxide"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 55 : 173-191, 1990.
- ROBINSON, D.B. e D.-Y. PENG; "The Use of Equations of State in Multiphase Equilibrium Calculations"; 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry, Berlin, 1980.
- ROSS, B.A. e W.D. SEIDER; "Simulation of Three-Phase Distillation Towers"; Computers and Chemical Engineering, Vol. 5 (1): 7-20, 1980.
- SAMPATH, V.R. e S. LELPZLGER; "Vapor-Liquid-Liquid Equilibria Computations"; Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 24: 652-658, 1985.
- SCHUIL, J.A. e K.K. BOOL; "Three-Phase Flash and Distillation"; Computers and Chemical Engineering, Vol. 9 (3): 295-300, 1985.
- SIMULATION SCIENCES, Inc., PROII, versão 3.02, 1992.

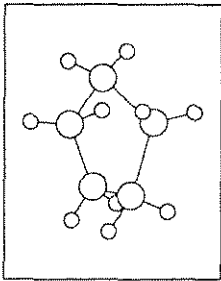
- SOARES, M.E., A.G. MEDINA, C. MCDERMOTT e N. ASHTON; "Three Phase Flash Calculations Using Free Energy Minimisation"; Chemical Engineering Science, Vol. 37 (4): 521-528, 1982.
- STICHLMAIR, J., J.R. FAIR e J.L. BRAVO; "Separation of Azeotropic Mixtures via Enhanced Distillation"; Chemical Engineering Progress, Vol. 85 (1): 63-69, 1989.
- SWARTZ, C.L.E. e W.E. STEWART; "Finite-Element Steady State Simulation of Multiphase Distillation"; AIChE Journal, Vol. 33 (12) : 1977-1985, 1987.
- SWIETOSLAWSKI, ZIEBORAK e GALSKA-KRAJEWSKA, Bull. Acad. Polon. Sci., Classe III 7, 43 (1959); C.A. 54, 16068 (Fonte: Horsley, 1973).
- TREBBLE, M.A.; "A Preliminary Evaluation of Two and Three Phase Flash Initiation Procedures"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 53: 113-122, 1989.
- UNION CARBIDE CHEMICALS CO., "Glycols" (1958); "Alcohols" (1961) (Fonte: Horsley, 1973).
- WANG, J.C. e G.E. HENKE; "Tridiagonal Matrix for Distillation"; Hydrocarbon Processing, Vol. 45 (8): 155-163, 1966.
- WU, J.S. e P.R. BISHNOI; "An Algorithm for Three-Phase Equilibrium Calculations"; Computers and Chemical Engineering, Vol. 10 (3) : 269-276, 1986.
- YOUNG e FORTEY, J. Chem. Soc., Trans. 81, 717 (1902) (Fonte: Horsley, 1973).
- ZECK, S. e H. KNAPP; "Vapor-Liquid and Vapor-Liquid-Liquid Phase Equilibria for Binary and Ternary Systems of Nitrogen, Ethane and Methanol : Experiment and Data Reduction"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 25 : 303-322, 1986a.

ZECK, S. e H. KNAPP; "Vapor-Liquid and Vapor-Liquid-Liquid Phase Equilibria of Binary and Ternary Systems of Nitrogen, Ethene and Methanol : Experiment and Data Evaluation"; Fluid Phase Equilibria, Vol. 26 : 37-58, 1986b.

ZIEBORAK e GALSKA, Bull. Acad. Polon. Sci., Classe III 3, 383 (1955); C.A. 50, 9080 (Fonte: Horsley, 1973).

APÊNDICE A

EQUAÇÕES E GRUPOS ESTRUTURAIS DO SIMULADOR



UNIFAC STRUCTURAL GROUPS

PRO/II supports the UNIFAC method for predicting liquid activity coefficients. Components chosen from the component library have built in structural definitions. User supplied components require structural data if UNIFAC is to be used.

Keyword Description

Component Structural Data for UNIFAC *(optional)*

The STRUCTURE and GROUP statements may be used to provide data for non-library components for use with the UNIFAC method. In addition, the predefined data for PRO/II library components may be overridden.

Available group data are given in Table 18.1. Groups are denoted with a four digit integer with an 'ijk' format. 'i' represents a major grouping of components. 'j' denotes a subgroup and 'k' identifies individual groups. Major groups of 70-99 are reserved for user-defined structural groups (corresponding to individual group identifiers of 7000-9999).

STRUCTURE i, igroup(n)/...

This statement is used to define the individual structural groups for any component(s). If desired, the individual structural groups for any library component may also be redefined.

- | | |
|-----------|--|
| i | Component number. |
| igroup(n) | The four digit identifier for an individual structural group contained in the component with 'n' being used to define the number of such groups. Up to 10 individual structural groups may be defined for any component. |

GROUP igroup, Q_j, R_i

This statement is used to define new structural groups and override the van der Waals area and volume values.

- | | |
|----------------|---|
| igroup | A four digit individual group identifier. Existing groups may be identified from Table 18.1. Use 7000-9999 for user defined groups. |
| Q _j | van der Waals area parameter for the individual group . |

$$Q_j = A_{w_j} / (2.5 \times 10^9)$$

where A_{w_j} = van der Waals area for group j, (cm²/g-mole).

R_j van der Waals volume parameter for the individual group .

$$R_j = V_{wj}/15.17$$

where V_{wj} = van der Waals area for group j, (cm³/g-mole).

Example: For demonstration purposes, normal butane and benzene are entered with UNIFAC structural data and van der Waals group parameters. In practice, these data are available automatically for PRO/II library components and would not be entered.

COMPONENT DATA LIBID1,NC4/2,BENZENE
STRUCTURE 1,0900(2),0901(2)/2,1200(6)
GROUP 0900,0.848,0.9011/&
0901,0.540,0.6744/1200,0.400,0.5313

**Table 18.1
UNIFAC Interaction Groups**

| Name | | ii | j | k | Structure |
|-----------|-------|----|---|---|---|
| Acids | 010 | 01 | 0 | 0 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$ |
| | 011 | 01 | 1 | 1 | AC-OH |
| | - | 01 | 2 | 2 | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$ |
| Alcohols | 020 | 02 | 0 | 0 | -OH |
| | 021 | 02 | 1 | 1 | -CH ₂ -CH ₂ -OH |
| | (021) | 02 | 1 | 2 | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ |
| | (021) | 02 | 1 | 3 | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ |
| | (021) | 02 | 1 | 4 | $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ |
| | 027 | 02 | 7 | 7 | -CH ₂ -OH |
| Aldehydes | 030 | 03 | 0 | 0 | -CH=O |
| Amides | 040 | 04 | 0 | 0 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$ |
| | (040) | 04 | 1 | 1 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HC}-\text{NH}- \end{array}$ |
| | 043 | 04 | 3 | 3 | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2- \\ \quad \\ -\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2- \end{array}$ |
| | (043) | 04 | 4 | 4 | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$ |

Table 18.1
UNIFAC Interaction Groups

| Name | | ii | j | k | Structure |
|--------|-------|----|---|---|---|
| | (043) | 04 | 5 | 5 | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2- \\ \quad \\ -\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$ |
| | 046 | 04 | 6 | 6 | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$ |
| Amines | 050 | 05 | 0 | 0 | $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ |
| | (050) | 05 | 0 | 1 | $\begin{array}{c} \\ -\text{CH}-\text{NH}_2 \end{array}$ |
| | (050) | 05 | 0 | 2 | $\begin{array}{c} \\ -\text{CH}-\text{NH}_2 \\ \end{array}$ |
| | 052 | 05 | 2 | 2 | $\text{CH}_3-\text{NH}-$ |
| | (052) | 05 | 2 | 3 | $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ |
| | (052) | 05 | 2 | 4 | $\begin{array}{c} \\ -\text{CH}-\text{NH}- \end{array}$ |
| | (055) | 05 | 5 | 5 | $\text{AC}-\text{NH}_2$ |
| | 056 | 05 | 6 | 6 | $\begin{array}{c} \\ -\text{N}- \end{array}$ |
| | (055) | 05 | 7 | 7 | $\text{AC}-\text{NH}-$ |
| | (055) | 05 | 8 | 8 | $\text{AC}-\begin{array}{c} \\ \text{N}- \end{array}$ |
| | 059 | 05 | 9 | 8 | $-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \\ \text{N}- \end{array}$ |
| | 059 | 05 | 9 | 9 | $\text{CH}_3-\begin{array}{c} \\ \text{N}- \end{array}$ |
| Ethers | 060 | 06 | 0 | 0 | $\text{CH}_3-\text{O}-$ |
| | (060) | 06 | 0 | 1 | $-\text{CH}_2-\text{O}-$ |

18 UNIFAC

| Table 18.1 UNIFAC Interaction Groups | | | | | |
|---|-------|----|---|---|---|
| Name | | II | J | k | Structure |
| | (060) | 06 | 0 | 2 | $\begin{array}{c} \\ -CH-O- \end{array}$ |
| | (060) | 06 | 0 | 3 | $-CH_2-\ominus-$ |
| | (060) | 06 | 0 | 4 | $\begin{array}{c} \\ -\ominus CH \ominus \end{array}$ |
| | (060) | 06 | 5 | 5 | $AC-O-$ |
| | (060) | 06 | 8 | 8 | $\begin{array}{c} \\ -C-O- \\ \end{array}$ |
| Esters | 070 | 07 | 0 | 0 | $\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C-O- \end{array}$ |
| | (070) | 07 | 0 | 1 | $\begin{array}{c} O \\ \\ -CH_2-C-O- \end{array}$ |
| | (070) | 07 | 0 | 2 | $\begin{array}{c} O \\ \\ -CH-C-O- \end{array}$ |
| | 073 | 07 | 3 | 3 | $\begin{array}{c} O \\ \\ HC-O- \end{array}$ |
| | 076 | 07 | 6 | 6 | $\begin{array}{c} O \\ \\ -C-O \end{array}$ |
| Chlorine Derivatives | - | 08 | 0 | 0 | $Cl-$ |
| | 081 | 08 | 1 | 1 | $-CH_2-Cl$ |
| | (081) | 08 | 1 | 2 | $\begin{array}{c} \\ -CH-Cl \end{array}$ |
| | (081) | 08 | 1 | 3 | $\begin{array}{c} \\ -C-Cl- \\ \end{array}$ |

Table 18.1
UNIFAC Interaction Groups

| Name | | ii | j | k | Structure |
|----------------|-------|----|---|---|--|
| | 084 | 08 | 4 | 4 | $\begin{array}{c} Cl \\ \\ -CH-Cl \end{array}$ |
| | (084) | 08 | 4 | 5 | $\begin{array}{c} Cl \\ \\ -C-Cl \\ \end{array}$ |
| | 086 | 08 | 6 | 6 | $\begin{array}{c} Cl \\ \\ Cl-C-Cl \\ \end{array}$ |
| | 087 | 08 | 7 | 7 | AC-Cl |
| | 088 | 08 | 8 | 8 | Cl-(C=C) |
| Paraffins | 090 | 09 | 0 | 0 | -CH ₃ |
| | (090) | 09 | 0 | 1 | -CH ₂ - |
| | (090) | 09 | 0 | 2 | $\begin{array}{c} \\ -CH- \end{array}$ |
| | (090) | 09 | 0 | 3 | $\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$ |
| Naphthenes | (090) | 10 | 0 | 0 | -CH ₂ - |
| | (090) | 10 | 0 | 1 | $\begin{array}{c} \\ -CH- \end{array}$ |
| | (090) | 10 | 0 | 2 | $\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$ |
| Unsaturated HC | 110 | 11 | 0 | 0 | CH ₂ =CH- |
| | (110) | 11 | 0 | 1 | -CH=CH- |

Table 18.1
UNIFAC Interaction Groups

| Name | | ii | j | k | Structure |
|-----------|-------|----|---|---|---|
| | (110) | 11 | 0 | 2 | $\text{CH}_2=\overset{ }{\text{C}}-$ |
| | (110) | 11 | 0 | 3 | $-\text{CH}-\overset{ }{\text{C}}-$ |
| | (110) | 11 | 0 | 4 | $-\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{C}}-$ |
| | 114 | 11 | 4 | 4 | $-\text{C}=\text{C}-$ |
| | (114) | 11 | 4 | 5 | $-\text{C}=\text{CH}$ |
| | (110) | 11 | 5 | 5 | $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-$ |
| | (110) | 11 | 5 | 6 | $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-\overset{ }{\text{C}}-$ |
| | (110) | 11 | 5 | 7 | $-\overset{ }{\text{C}}=\overset{ }{\text{C}}-$ |
| | (110) | 11 | 8 | 8 | $-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2$ |
| | (110) | 11 | 8 | 9 | $-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}-$ |
| Aromatics | 120 | 12 | 0 | 0 | ACH |
| | (120) | 12 | 0 | 1 | AC- |
| | 122 | 12 | 2 | 2 | AC-CH ₃ |
| | (122) | 12 | 2 | 3 | AC-CH ₂ - |
| | (122) | 12 | 2 | 4 | AC- $\overset{ }{\text{C}}\text{H}-$ |
| | (122) | 12 | 2 | 5 | AC- $\overset{ }{\text{C}}-$ |

Table 18.1
UNIFAC Interaction Groups

| Name | | ii | j | k | Structure |
|----------------------|-------|----|---|---|---|
| Ketones | 130 | 13 | 0 | 0 | $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ |
| | (130) | 13 | 0 | 1 | $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ |
| | (130) | 13 | 2 | 2 | $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ |
| Nitrogen Derivatives | 140 | 14 | 0 | 0 | $-\text{CH}_2-\text{CN}$ |
| | 141 | 14 | 1 | 1 | $-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ |
| | (141) | 14 | 1 | 2 | $ \text{CH}-\text{NO}_2$ |
| | 143 | 14 | 3 | 3 | $\text{AC}-\text{NO}_2$ |
| | 144 | 14 | 4 | 4 | $-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ |
| | (144) | 14 | 4 | 5 | $-(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})-$ |
| | (052) | 14 | 6 | 6 | $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ |
| | - | 14 | 7 | 7 | $=\text{CH}-\text{NH}-$ |
| | - | 14 | 8 | 8 | $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ |
| | - | 14 | 9 | 9 | $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ |
| Sulfur | 150 | 15 | 0 | 0 | $-\text{CH}_2-\text{SH}$ |
| | - | 15 | 1 | 1 | $\text{CH}_3-\text{S}-$ |
| | - | 15 | 1 | 2 | $\text{CH}_2-\text{S}-$ |
| | - | 15 | 4 | 4 | $ \text{C}-\text{S}-$ |

Table 18.1
UNIFAC Interaction Groups

| Name | | ii | j | k | Structure |
|----------------------|-------|----|---|-----------------|--|
| | - | 15 | 6 | 6 | $-\text{CH}_2-\text{S}-$ |
| | - | 15 | 7 | 7 | $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-\text{S}-$ |
| Individual Compounds | 161 | 16 | 1 | 1 | Methanol |
| | 162 | 16 | 2 | 2 | Water |
| | (050) | 16 | 3 | 3 | Methyl Amine |
| | (140) | 16 | 4 | 4 | Acetonitrile |
| | (010) | 16 | 5 | 5 | Formic Acid |
| | (084) | 16 | 6 | 6 | Dichloro Methane |
| | (086) | 16 | 7 | 7 | Chloroform |
| | 168 | 16 | 8 | 8 | Carbon Tetrachloride |
| | (141) | 16 | 9 | 9 | Nitromethane |
| | 170 | 17 | 0 | 0 | Carbon Disulfide |
| | 171 | 17 | 1 | 1 | Furfural |
| | (144) | 17 | 2 | 2 | Pyridine |
| | (114) | 17 | 3 | 3 | Acetylene |
| | (385) | 18 | 5 | 5 | Ethylene Glycol |
| | - | 18 | 6 | 6 | Glycerine |
| | (030) | 18 | 7 | 7 | Formaldehyde |
| | (040) | 18 | 8 | 8 | Formamide |
| | (150) | 18 | 9 | 9 | Methyl Mercaptan |
| (081) | 19 | 0 | 0 | Methyl Chloride | |

UNIFAC

Table 18.1
UNIFAC Interaction Groups

| Name | | II | J | k | Structure |
|----------------------|-------|----|---|---|--|
| | — | 19 | 1 | 1 | Methyl Bromide |
| | (281) | 19 | 2 | 2 | Methyl Fluoride |
| | 203 | 20 | 3 | 3 | Acrylonitrile |
| | 247 | 24 | 7 | 7 | Methyl Sulfoxide |
| | (110) | 24 | 8 | 8 | Ethylene |
| | (046) | 24 | 9 | 9 | Dimethyl Formamide |
| | 250 | 25 | 0 | 0 | NMP |
| Silanes | 260 | 26 | 0 | 0 | SiH ₃ |
| | (260) | 26 | 0 | 1 | —SiH ₂ |
| | (260) | 26 | 0 | 2 | $\begin{array}{c} \\ \text{—SiH} \end{array}$ |
| | (260) | 26 | 0 | 3 | $\begin{array}{c} \\ \text{—Si} \\ \end{array}$ |
| Siloxanes | 270 | 27 | 0 | 0 | SiH ₂ —O |
| | (270) | 27 | 0 | 1 | —SiH—O |
| | (270) | 27 | 0 | 2 | $\begin{array}{c} \\ \text{—Si—O} \end{array}$ |
| Fluorine Derivatives | — | 28 | 0 | 0 | —F |
| | 281 | 28 | 1 | 1 | —CH ₂ —F |
| | (281) | 28 | 1 | 2 | $\begin{array}{c} \\ \text{—CH—F} \end{array}$ |
| | (281) | 28 | 1 | 3 | $\begin{array}{c} \\ \text{—C—F} \\ \end{array}$ |

**Table 18.1
UNIFAC Interaction Groups**

| Name | | ii | j | k | Structure |
|---------------------|-------|----|---|---|---|
| | - | 28 | 4 | 4 | $\begin{array}{c} F \\ \\ -CH-F \end{array}$ |
| | (281) | 28 | 5 | 5 | $\begin{array}{c} \\ -C-F \\ \\ F \end{array}$ |
| | (281) | 28 | 6 | 6 | $\begin{array}{c} F \\ \\ -C-F \\ \\ F \end{array}$ |
| | 287 | 28 | 7 | 7 | $AC-F$ |
| Bromine Derivatives | 300 | 30 | 0 | 0 | $-Br$ |
| Iodine Derivatives | 320 | 32 | 0 | 0 | $-I$ |
| Chlorosilanes | 330 | 33 | 0 | 0 | SH_3Cl |
| | | 33 | 0 | 1 | $-SH_2Cl$ |
| | | 33 | 0 | 2 | $\begin{array}{c} \\ -SHCl \end{array}$ |
| | | 33 | 0 | 3 | $\begin{array}{c} \\ -S_2Cl \\ \end{array}$ |
| | 340 | 34 | 0 | 0 | SH_2Cl_2 |
| | | | 0 | 1 | $-SHCl_2$ |
| | | | 0 | 2 | $\begin{array}{c} \\ -S_2Cl_2 \end{array}$ |
| | 350 | 35 | 0 | 0 | S_2Cl_3 |
| | | | 0 | 1 | $-S_2Cl_3$ |
| | 360 | 36 | 0 | 0 | S_2Cl_4 |

Table 18.1
UNIFAC Interaction Groups

| Name | | ll | J | k | Structure |
|--|---|----|---|---|--|
| Poly Functional | - | 38 | 0 | 0 | $\text{NH}_2-\overset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$ |
| Note: © is a naphthenic ring carbon, ⊙ is a naphthenic ring oxygen. AC is an aromatic carbon | | | | | |

#####<JOBACK FUNCTIONAL GROUP TABLE>#####

:
: Enter Structure For: [SCRATCH]teste

| NON-RING | RING | OXYGEN | NITROGEN |
|----------|---------|------------------|----------------|
| -CH3 | >CH2 | -OH (alcohols) | -NH2 |
| >CH2 | >CH- | -OH (phenols) | >NH (non-ring) |
| >CH- | >C< | -O- (non-ring) | >NH (ring) |
| >C< | =CH- | -O- (ring) | >N- (non-ring) |
| =CH2 | =C< | >C=O (non-ring) | -N= (non-ring) |
| =CH- | | >C=O (ring) | -N= (ring) |
| =C< | HALOGEN | -HC=O (aldehyde) | =NH |
| =C= | -F | -COOH (acid) | -CN |
| ->CH | -Cl | -COO- (ester) | -NO2 |
| ->C- | -Br | =O | SULFUR |
| | -I | | -SH |
| | | | -S- (non-ring) |
| | | | -S- (ring) |

#####

#####;
: F1-Help, F2-Done, Move cursor by UP & DOWN Arrows :
: Enter item then press the ENTER key, ESC to quit :
#####<

DATAFREP Help Facility

| | | | |
|--------------|-----------------|------------------|----------------|
| CHLORINES | NAPHTHENES | AROMATICS | NITROGEN |
| 800 -Cl | 1000 >(C)H2 | 1200 ACH | 1400 -CHCN |
| 811 -CH2Cl | 1001 >(C)H- | 1201 AC- | 1411 -CH2NO2 |
| 812 >CHCl | 1002 >(C)< | 1222 ACCH3 | 1412 >CHNO2 |
| 813 ->CCl | | 1223 ACCH2- | 1433 ACNO2 |
| 844 >CHCl2 | UNSATURATES | 1224 ACCH< | 1444 -CSH4N |
| 845 >CCl2 | 1100 CH2=CH- | 1225 ACC<- | 1445 >C5H3N |
| 866 -CCl3 | 1101 -CHCH- | | 1466 -(C)H2NH- |
| 877 ACCl | 1102 CH2C< | KETONES | 1477 =(C)HNH- |
| 888 (C=C)-Cl | 1103 -CHC< | 1300 CH3CO- | 1488 -CHCHCN |
| | 1104 >CC< | 1301 -CH2CO | 1499 -NCO |
| PARAFFINS | 1144 -CC- | 1322 -(C)H2(C)O- | |
| 900 -CH3 | 1145 -CCH | | SULFUR |
| 901 >CH2 | 1155 -(C)H(C)H- | | 1500 -CH2SH |
| 902 >CH- | 1156 -(C)H(C)< | | 1511 CH3S |
| 903 >C< | 1157 >(C)(C)< | | 1512 -CH2S |
| | 1188 >(C)CH2 | | 1544 ->CS- |
| | 1189 >(C)CH- | | 1566 -(C)H2S- |
| | | | 1577 >CAHS |

Press Any Key

DATAFREP Help Facility

| | | | |
|-------------|-------------|---------------|-----------------|
| MISC | MISC(cont.) | HALOGENS | CHLOROSILANE |
| 1600 C2H6O | 1900 CH3Cl | 2800 -F | 3300 SiH3Cl |
| 1611 CH4O | 1911 CH3Br | 2811 -CH2F | 3301 -SiH2CCl |
| 1622 H2O | 1922 CH3F | 2812 >CHF | 3302 >SiHCl |
| 1633 CH5N | 2033 C3H3N | 2813 ->CHF2 | 3303 ->SiCl |
| 1644 C2H3N | 2211 H2O2 | 2844 -CHF2 | 3400 SiH2C12 |
| 1655 CH2O2 | 2477 C2H6O5 | 2855 >CF2 | 3401 -SiHC12 |
| 1666 CH2Cl2 | 2488 C2H4 | 2866 -CF3 | 3402 >SiCl2 |
| 1677 CHCl3 | 2499 C3H7NO | 2877 ACF | 3500 SiHC13 |
| 1688 CCl4 | 2500 C5H9NO | 3000 -Br | 3501 -SiCl3 |
| 1699 CH3NO2 | | 3200 -I | 3600 SiCl4 |
| 1700 CS2 | SILANE | | |
| 1722 C5H5N | 2601 >SiH2 | | GLYCOLS |
| 1733 C2H2 | 2602 ->SiH | | 3855 -CHOHCH2OH |
| 1855 C2H6O2 | 2603 >Si< | KEY: - single | |
| 1866 C3H8O3 | | = double | () multiplier |
| 1877 CH2O | SILOXANES | + triple | [] ring |
| 1888 CH3NO | 2700 SiH2O | > 2 single | A aromatic [C] |
| 1899 CH4S | 2701 -SiHO | -> 3 single | |
| | 2702 >SiO | | |

Press Any Key

<Enter UNIFAC Structure For: [SCRATCH]teste2>

| | | | | | | | | | |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|------|--------|--------|--------|
| CIDS | 455 | 602 | 866 | 1144 | NITROG | MISC | 1888 | 2701 | 3400 |
| 100 | 466 | 603 | 877 | 1145 | 1400 | 1600 | 1899 | 2702 | 3401 |
| 111 | AMINES | 604 | 888 | 1155 | 1411 | 1611 | 1900 | HALOGE | 3402 |
| 122 | 500 | 655 | PARAFI | 1156 | 1412 | 1622 | 1911 | 2800 | 3500 |
| COHO | 501 | 688 | 900 | 1157 | 1433 | 1633 | 1922 | 2811 | 3501 |
| 200 | 502 | ESTERS | 901 | 1188 | 1444 | 1644 | 2033 | 2812 | 3600 |
| 211 | 522 | 700 | 902 | 1189 | 1445 | 1655 | 2211 | 2813 | GYLCOL |
| 212 | 523 | 701 | 903 | AROMAT | 1466 | 1666 | 2477 | 2844 | 3855 |
| 213 | 524 | 702 | NAPHTH | 1200 | 1477 | 1677 | 2488 | 2855 | |
| 214 | 555 | 733 | 1000 | 1201 | 1488 | 1688 | 2499 | 2866 | |
| 277 | 566 | 766 | 1001 | 1222 | 1499 | 1699 | 2500 | 2877 | |
| DEHY | 577 | CHLORI | 1002 | 1223 | SULFUR | 1700 | SILANE | 3000 | |
| 300 | 588 | 800 | UNISAT | 1224 | 1500 | 1711 | 2600 | 3200 | |
| IDES | 598 | 811 | 1100 | 1225 | 1511 | 1722 | 2601 | CHLORO | |
| 400 | 599 | 812 | 1101 | KETONE | 1512 | 1733 | 2602 | 3300 | |
| 411 | ETHERS | 813 | 1102 | 1300 | 1544 | 1855 | 2603 | 3301 | |
| 433 | 600 | 844 | 1103 | 1301 | 1566 | 1866 | SILOXA | 3302 | |
| 444 | 601 | 845 | 1104 | 1322 | 1577 | 1877 | 2700 | 3303 | |

; F1-Help, F2-Done, Move cursor by UP & DOWN Arrows ;
 ; Enter item then press the ENTER key, ESC to quit ;
 ;

PA07 or SA07 or VA07
PA08 or SA08 or VA08
PA09 or SA09 or VA09
PA10 or SA10 or VA10
PA11 or SA11 or VA11

i, c₁ / ...
i, c₁, c₂, c₃ / ...
i, c₁, c₂, c₃ / ...
i, c₁, c₂ / ...
i, c₁, c₂ / ...

These data statements supply the alpha formulations for methods based on the cubic equation of state. They may be used with any property that is computed using any SRK, PR, or UNIWAAL method. The *PRO/II Reference Manual* presents a general discussion of the cubic equations of state, as well as a description of the particular equations available in PRO/II that are derivations of the general form.

The data statements all have similar forms, but are differentiated by a prefix on the statement identifier to indicate the method to which the data applies. Statements that have a 'P' prefix apply to any form of the Peng-Robinson equation, those prefixed with 'S' apply to any form of the Soave-Redlich-Kwong method. Statements prefixed with 'V' may be used only with the UNIWAAL method. Table 24.4 lists all methods that allow these statements. The eleven available forms are presented below.

Each statement includes a component number 'i' (assigned in the Component Data category) followed by one or more dimensionless coefficients that define the alpha formulation for that component. Any number of components may appear on each statement.

The temperature unit for the temperature dependent forms is always degree Kelvin.

**Table 24.4
Methods That Allow
Alpha Data Statements**

| Property Method | | Allowable Data Statements |
|-----------------------|---------------------|--|
| PR, PRP, PRP, | PRH, PRM, PRM | PA01, PA02, PA03, PA04, PA05, PA06, PA07, PA08, PA09, PA10, PA11 |
| SRK, SRKH, SRKM | SRKKD, SRKP, | SA01, SA02, SA03, SA04, SA05, SA06, SA07, SA08 SA09, SA10, SA11 |
| UNIWAAL | | VA01, VA02, VA03, VA04, VA05, VA06, VA07, VA08, VA09, VA10, VA11 |

24 DATA STATEMENTS

| Alpha Formulations SAxx or PAxx or VAxx | | |
|--|---|---|
| xx = | Equation | Reference |
| 01 | $\alpha = [1 + C_1(1 - T_r^{0.5})]^2$ | Soave (1972) |
| 02 | $\alpha = [C_1 + C_2(1 - T_r^{C_2})]^2$ | Peng-Robinson (1980) |
| 03 | $\alpha = 1 + (1 - T_r)(C_1 + \frac{C_2}{T_r})$ | Soave (1979) |
| 04 | $\alpha = \exp [C_1(1 - T_r^{C_2})]$ | Boston-Mathias (1980) |
| 05 | $\alpha = T_r^{2(C_2 - 1)} \exp [C_1(1 - T_r^{2C_2})]$ | Twu (1988) |
| 06 | $\alpha = T_r^{C_2(C_2 - 1)} \exp [C_1(1 - T_r^{C_2C_3})]$ | Twu-Bluck-Cunningham (1990) (Recommended by SimSci) |
| 07 | $\alpha = \exp \left[\frac{2C_1}{1 + C_1} (1 - T_r^{(C_1 + 1)/2}) \right]$ | Alternative for form (04) |
| 08 | $\alpha = T_r^{C_2} \exp [C_1(1 - T_r^{C_2})]$ | Alternative for form (06) |
| 09 | $\alpha = [1 + C_1(1 - T_r^{0.5}) + C_2(1 - T_r^{0.5})^2 + C_3(1 - T_r^{0.5})^3]^2$ | Mathias-Copeman (1983) |
| 10 | $\alpha = [1 + C_1(1 - T_r^{0.5}) + C_2(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$ | Mathias (1983) |
| 11 | $\alpha = \exp [C_1(1 - T_r) + C_2(1 - T_r^{0.5})^2]$ | Melhem-Saini-Goodwin (1989) |

Soave-Redlich-Kwong or Peng-Robinson Interaction Data

(Use with KVALUE, PHI, DENSITY, ENTHALPY or ENTROPY statements)

PRO/II supports several formulations of the cubic equations of state. For a more detailed description of the methods, and definition of the variables, see the *PRO/II Reference Manual*. Note that PRO/II Regress program supports all versions of PR and SRK. See your SimSci representative for details.

Standard SRK and PR equations

SRK(K or R) or $i, j, k_{ij}, k_{ijb}, k_{ijc}/\dots$
PR(K or R)

where k_{ij} , the interaction parameter, is given by:

$$k_{ij} = k_{ija} + k_{ijb}/T + k_{ijc}/T^2$$

A k_{ij} of 0.0 implies no interaction.

Note: Some references use a value of $K_{ij} = 1 - k_{ij}$, and should be adjusted accordingly.

Note: Temperature dependent k_{ij} s in PROCESS are given in the form:

$$k_{ij} = k_{ija} + k_{ijb} T + k_{ijc} T^2$$

These coefficients must be converted to PRO/II format prior to use.

Kabadi-Danner modification to the SRK equation

SRKKD(K or R) $i, j, k_{ija}/\dots$

Panagiotopoulos and Reid two parameter interactions

SRKP(K or R) or $i, j, k_{ija}, k_{jia}, k_{ijb}, k_{jib}, k_{ijc}, k_{jic}/\dots$
PRP(K or R)

where k_{ij} is given by:

$$k_{ij} = k_{ija} + k_{ijb}/T + k_{ijc}/T^2$$

Refer to PRO/II Reference Manual for further information on the Panagiotopoulos and Reid formulation.

SimSci modification to Panagiotopoulos and Reid two parameter interactions

SRKM(K or R) or $i, j, k_{ija}, k_{jia}, k_{ijb}, k_{jib}, k_{ijc}, k_{jic}, c_{ij}, c_{ji}/\dots$
PRM(K or R)

where k_{ij} is given by:

$$k_{ij} = k_{ija} + k_{ijb}/T + k_{ijc}/T^2$$

Refer to the PRO/II Reference Manual for further information on the SimSci modification to the interaction parameters.

Huron-Vidal

SRKH(K or R) or $i, j, a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, a_{ji}, b_{ji}, c_{ji}, \alpha_{ij}, \beta_{ij}/\dots$
PRH(K or R)

Refer to PRO/II Reference Manual for further information on the Huron-Vidal formulation.

BWRS Binary Interaction Data *(optional)*

Binary interaction data is used by equations of state and liquid activity methods when calculating equilibrium K-values. Several equations of state also are able to compute other thermodynamic properties, such as enthalpy or density.

Interaction data may be supplied for each property calculated by using one of these methods. When used, an interaction data statement must immediately follow an appropriate property statement in the input file.

BWRS i, j, k_{ij} / ...

The BWRS statement supplies interaction parameters for component pairs that are used by the Benedict-Webb-Rubin-Starling equation of state. Each entry includes the component ID number for each of the two components in the pair, followed by the interaction parameter value. Each statement may include data for any number of component pairs.

Hayden-O'Connell Interaction Data (optional)

HOCV i, i, n_{ij} / i, j, n_{ij} / ...

The HOCV statement supplies interaction data for the Hayden-O'Connell virial equation (refer to the *PRO/II Reference Manual*). Each entry includes the component ID number for each of the two components in the pair, followed by the interaction parameter value. Each statement may include data for any number of component pairs.

Truncated Virial Association Data

TVIRIAL i, η_i / ...

The TVIRIAL statement supplies data for the truncated virial equation. Refer to the *PRO/II Reference Manual* for information.

Redlich-Kister Excess Properties Data (optional)

(Currently for heat of mixing only)

RK1(K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}, g_{ij}, h_{ij}, / ...

or

RK2(K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}, g_{ij}, h_{ij}, / ...

The RK1 and RK2 statements are used to enter interaction parameters for the Redlich-Kister excess properties methods. The statement *must correspond to the entry on the property data statement*. Each entry includes the component ID etc.

These statements are exclusive of each other and cannot be mixed in the same property data section.

Redlich-Kister equation is given as:

when unit is K:

$$\frac{H^{EX}}{RT} - \frac{1}{T} \left(\sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ij} + b_{ij} X + c_{ij} X^2 + d_{ij} X^3 + e_{ij} X^4 + f_{ij} X^5 + g_{ij} X^6 + h_{ij} X^7) \right)$$

when unit is KCAL or KJ:

$$\frac{H^{EX}}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ij} + b_{ij} X + c_{ij} X^2 + d_{ij} X^3 + e_{ij} X^4 + f_{ij} X^5 + g_{ij} X^6 + h_{ij} X^7) \right)$$

where:

$$X = x_i - x_j \quad (\text{form 1 of Redlich-Kister})$$

$$X = \frac{x_i - x_j}{x_i + x_j} \quad (\text{form 2 of Redlich-Kister})$$

Liquid Phase Activity Binary Equilibrium Data (optional)

NRTL Data (optional)

NRT3 (K or KCAL or KJ) i, j, b_{ij}, b_{ji}, α_{ij} / ...
and/or

NRTL (K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, b_{ij}, a_{ji}, b_{ji}, α_{ij} / ...
and/or

NRT6 (K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, b_{ij}, a_{ji}, b_{ji}, α'_{ij}, β'_{ij} / ...
and/or

NRT8 (K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, a_{ji}, b_{ji}, c_{ji}, α'_{ij}, β'_{ij} / ...

The above statements are used to enter binary interaction data for the NRTL liquid activity method. The statements can be mixed to enter the data in the most convenient form. Data can be entered in different units using separate statements. The following equations define the input parameters:

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

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + \frac{c_{ij}}{T^2} \quad (\text{when unit is K})$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{RT} + \frac{c_{ij}}{R^2 T^2} \quad (\text{when unit is KCAL or KJ})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}), \quad \alpha_{ji} = \alpha'_{ji} + \beta'_{ji} T$$

UNIQUAC Data (optional)

UNIQUAC (K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, a_{ji} / ...
and/or

UNQ4 (K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji} / ...

The above statements are used to enter binary interaction data for the UNIQUAC liquid activity method. The statements can be mixed to enter the data in the most convenient form. Data can be entered in different units using separate statements. The following equations define the input parameters:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{\bar{Z}}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^M x_j l_j$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^M \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^M \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^M \theta_k \tau_{kj}} \right]$$

$$\tau_{ij} = \exp \left[-\frac{U_{ij}}{T} \right] \quad (\text{when unit is K})$$

$$\tau_{ij} = \exp \left[-\frac{U_{ij}}{RT} \right] \quad (\text{when unit is KCAL or KJ})$$

$$U_{ij} = a_{ij} + b_{ij} T$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^M x_i q_i}, \quad l_j = \frac{\bar{Z}}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^M x_j r_j}$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{2.5 \times 10^9}, \quad r_i = \frac{V_{wi}}{15.17}, \quad \bar{Z} = 10$$

Wilson Data (optional)

WILSON (K or KCAL or KJ or NODIME) $i, j, a_{ij}, a_{ji} / \dots$

The WILSON statement is used to enter binary interaction data for the Wilson liquid activity method. The statements can be mixed to enter the data in the most convenient form. Data can be entered in different units using separate statements. Except for the NODIME option, this option cannot be mixed with K, KCAL or KJ.

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j A_{ij} - \sum_{k=1}^N \frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j A_{kj}}$$

where:

$$A_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left[-\frac{a_{ij}}{T} \right] \quad (\text{when unit is K})$$

$$A_{ij} = \frac{V_i^L}{V_j^L} \exp \left[-\frac{a_{ij}}{RT} \right] \quad (\text{when unit is KCAL or KJ})$$

$$A_{ij} = a_{ij} \quad (\text{when unit is NODIME})$$

and V_i^L is the liquid molar volume of component i .

Van Laar Data *(optional)*

VANLAAR

$i, j, a_{ij}, a_{ji} / \dots$

The VANLAAR statement is used to enter binary interaction data for the van Laar liquid activity method.

$$\ln \gamma_i = \sum_{j=1}^N a_{ij} Z_j - \sum_{j=1}^N a_{ij} Z_i Z_j - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1, k \neq j}^N a_{jk} \frac{a_{ij}}{a_{ji}} Z_j Z_k$$

where:

$$Z_i = \frac{x_i}{\sum_j x_j \left(\frac{a_{ij}}{a_{ji}} \right)}$$

Margules Data *(optional)*

MARGULES

$i, j, a_{ij}, a_{ji}, d_{ij} / \dots$

The MARGULES statement is used to enter binary interaction data for the Margules liquid activity method.

$$\ln \gamma_i = (1 - x_i)^2 \left[A_i + 2(B_i - A_i - D_i)x_i + 3D_i x_i^2 \right]$$

where:

$$A_i = \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}$$

$$B_i = \sum_{j=1}^N x_j a_{ji}$$

$$D_i = \sum_{j=1}^N x_j d_{ij}$$

$$d_{ij} = d_{ji}$$

Other Binary Data For Liquid Activity Methods *(optional)*

(For use with any liquid activity methods, including all forms of NRTL, UNIQUAC, Wilson, van Laar, and the Margules methods.)

| | |
|--|---|
| AZEOTROPE (basis, punit, tunit) | i, j, pres, temp, x _i / ... |
| INFINITE (tunit) | i, j, temp, γ_i^∞ , γ_j^∞ ... |
| MUTUAL (basis, tunit) | i, j, temp, x _i , x _j / ... |
| IDEAL | i, j / ... |

The AZEOTROPE, INFINITE and MUTUAL statements are used to enter data for binary pairs. This data will be regressed to the relevant liquid activity method coefficients. Multiple statements can be used to enter data with different units or the data can be entered on a single statement.

The IDEAL statement is used to set binary pairs to ideal. This statement is usually used in conjunction with the FILL option on the Property Data statement.

All of the statements can be used in the same property data section.

Henry's Law Data *(optional)*

| | |
|-------------------------------|---|
| SOLUTE | i, {j, ...} |
| HENDATA (punit, tunit) | i, l, C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ / ... |

The SOLUTE statement is used to enter the component ID numbers of the components to be treated as solutes in the system.

The HENDATA statement is used to enter the coefficients for solute i in solvent l.

Group Interaction Data *(optional)*

UNIFAC Group Contribution Data *(optional)*

(For K value calculations only)

| | |
|---------------------------------|---|
| UNIFAC (K or KCAL or KJ) | l, k, A _{lk} , A _{kl} / ... |
|---------------------------------|---|

The UNIFAC statement is used to enter group interaction data for the UNIFAC method. Any units can be mixed with the use of multiple UNIFAC statements. Refer to Table 24.5 for group interaction data available in the SimSci data bank.

This method defines the structure of each component by the number of functional groups in the component. Every component in the SIMSCI pure component library has a pre-defined group structure. The user can modify this structure or define the structure of a non-library component in the Component Data category (see Section 18). PRO/II automatically estimates the structure of petroleum components based on the Watson K-factor and the molecular weight of each component.

The liquid activity for each component is computed from:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

where:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{Z q_i}{2} \left(\ln \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{NOC} x_j r_j}, \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{NOC} x_j q_j}$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{NK} v_k^i R_k, \quad q_i = \sum_{k=1}^{NK} v_k^i Q_k$$

R_k = volume parameter for group k

Q_k = surface area parameter for group k

v_k^i = number of type k groups in component i

x_i = liquid mole fraction of component i

Z = co-ordination number ($Z = 10$)

$$\ln (\gamma_i^R) = \sum_{k=1}^{NK} v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i)$$

$$\ln (\Gamma_k) = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{NK} \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_{n=1}^{NK} \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^{NK} \theta_n \Psi_{nm}} \right]$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(-\frac{A_{nm}}{T} \right) \quad (\text{when unit is K})$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(-\frac{A_{nm}}{RT} \right) \quad (\text{when unit is KCAL or KJ})$$

$$\theta_{nm} = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^{NK} Q_n X_n}$$

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^{NOC} v_m^j x_j}{\sum_{n=1}^{NK} \sum_{j=1}^{NOC} v_n^j x_j}$$

A_{mn} = group interaction parameter for the interaction between groups m and n.

UNIFAC Temperature Dependent Data (optional)

UFT1/2/3 must correspond to the property. UNIFAC may be used with any of the three if non-temperature dependent data is entered. Refer to Table 24.5 for group interaction data available in the SimSci data bank.

UFT1 - Lyngby Modification of the UNIFAC Method

UFT1(K) I, k, a_{ik}, a_{kl}, b_{ik}, b_{kl}, c_{ik}, c_{kl} / ...

Similar to the UNIFAC method except

$$A_{mk} = a_{mk} + b_{mk} (T - T_0) + c_{mk} \left(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0 \right)$$

where:

$$T_0 = 298.15 \text{ K}$$

$$\ln \gamma_i^f = \ln \frac{\omega_i}{x_i} + 1 - \frac{\omega_i}{x_i}, \quad \omega_i = \frac{r_i^{2/3} x_i}{\sum_{j=1}^{NOC} r_j^{2/3} x_j}$$

UFT2 - Dortmund Modification of the UNIFAC Method

UFT2(K) I, k, a_{ik}, a_{kl}, b_{ik}, b_{kl}, c_{ik}, c_{kl} / ...

Similar to the UNIFAC method, except

$$A_{mk} = a_{mk} + b_{mk} T + c_{mk} T^2$$

$$\ln \gamma_i^f = \ln \frac{\omega_i}{x_i} + 1 - \frac{\omega_i}{x_i} - \frac{Z q_i}{2} \left(\frac{\ln \Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\Theta_i} \right)$$

$$\omega_i = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_{j=1}^{NOC} r_j^{3/4} x_j}$$

UFT3 - Modification of the UNIFAC Method

UFT3(K) I, k, a_{ik}, a_{kl}, b_{ik}, b_{kl}, c_{ik}, c_{kl} / ...

Similar to the UNIFAC method, except:

$$A_{mk} = a_{mk} + b_{mk} T + c_{mk} T^3$$

UNIFAC Free Volume Data (optional)

UNFV(K or KCAL or KJ) I, k, A_{ik}, A_{kl} / ...

Used for free volume option.

This modification to the UNIFAC method is designed to model polymer solutions, and should not be used for non-polymer systems. This model uses the same combinatorial and residual terms as UNIFAC, but it also includes a third term, the free volume effect. The liquid activity is defined by:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^{FV}$$

$$\ln \gamma_i^{FV} = 3C_i \ln \left(\frac{\tilde{V}_i^{1/3} - 1}{\tilde{V}_m^{1/3} - 1} \right) - C_i \left(\left(\frac{\tilde{V}_i}{\tilde{V}_m} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{\tilde{V}_i^{1/3}} \right) \right)$$

$$\tilde{V}_i = \frac{V_i}{15.17 b r_i}, \quad r_i = \frac{1}{M_i} \sum_{k=1}^{NK} v_k R_k$$

$$\tilde{V}_m = \frac{V_i w_i + V_j w_j}{15.17 b (r_i w_i + r_j w_j)}, \quad b = 1.28$$

where:

V_i = volume per gram of solvent i

M_i = molecular weight of solvent i

w_i = weight fraction of component i

$3C_i$ = number of degrees of freedom per molecule of solvent i (=3.3)

UNIWAALS Modified Group Contribution Data (optional)

UFT1(K) $i, k, a_{ik}, a_{ki}, b_{ik}, b_{ki}, c_{ik}, c_{ki} / \dots$

UNIFAC(K or KCAL or KJ) $i, k, A_{ik}, A_{ki} / \dots$

Use UFT1 for temperature dependent data, UNIFAC for non-temperature dependent data.

Binary Solubility Data (optional)

(Used only with the KVALUE(SLE) property statement)

SOLUTE i, j, k, \dots

The SOLUTE statement identifies solute components.

SOLDATA(tunit) $i, j, C_1, C_2, C_3 / \dots$

The SOLDATA statement supplies the molar solubility of component i (in a mixture of i and j) as a function of temperature.

$$\ln(x_{ij}) = C_1 + C_2 / T + C_3 \ln T$$

The solubility of i in a multicomponent stream is given as:

$$\ln(x_{i,mix}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NOC} x_j \ln(x_{ij})$$

These values are used by the CRYSTALLIZER and DISSOLVER unit operation to determine the solid-liquid equilibrium state.

Transport Property Data *(optional)*

Version 3.02 of PRO/II generally does not support method-specific data for computing transport properties. In most cases, the user must supply a single set of pure component data for transport properties in the Component Data category. The exception is diffusivity, which is a binary property used by the DISSOLVER unit operation (see Section 105).

(Used only with the DIFFUSIVITY(L) property statement)

DIFDATA(tunit) i, j, c1, c2, c3 / ...

Diffusivity is given according to:

$$\ln D_{ab} = C_1 + C_2/T + C_3 \ln T$$

where T is in absolute units (K or R).

Diffusivity is a measure of the rate at which a quantity diffuses through a given area in a given period of time for a given concentration gradient. The dimensions for diffusivity are always in m²/sec.

User-Added Subroutine Data *(optional)*

(See the User-Added Subroutines Manual)

UDATA i, value / ...

The UDATA statement supplies method-specific information that may be used by a user-added subroutine for the calculation of a particular thermodynamic property. Refer to the *PRO/II User-Added Subroutine Manual* for more information.

#####<JOBACK FUNCTIONAL GROUP TABLE>#####

:
: Enter Structure For: [SCRATCH]teste

| NON-RING | RING | OXYGEN | NITROGEN |
|----------|---------|------------------|----------------|
| -CH3 | >CH2 | -OH (alcohols) | -NH2 |
| >CH2 | >CH- | -OH (phenols) | >NH (non-ring) |
| >CH- | >C< | -O- (non-ring) | >NH (ring) |
| >C< | =CH- | -O- (ring) | >N- (non-ring) |
| =CH2 | =C< | >C=O (non-ring) | -N= (non-ring) |
| =CH- | | >C=O (ring) | -N= (ring) |
| =C< | HALOGEN | -HC=O (aldehyde) | =NH |
| =C= | -F | -COOH (acid) | -CN |
| ->CH | -Cl | -COO- (ester) | -NO2 |
| ->C- | -Br | =O | SULFUR |
| | -I | | -SH |
| | | | -S- (non-ring) |
| | | | -S- (ring) |

#####

#####;
: F1-Help, F2-Done, Move cursor by UP & DOWN Arrows :
: Enter item then press the ENTER key, ESC to quit :
#####<

DATAFREP Help Facility

| | | | |
|--------------|-----------------|------------------|----------------|
| CHLORINES | NAPHTHENES | AROMATICS | NITROGEN |
| 800 -Cl | 1000 >(C)H2 | 1200 ACH | 1400 -CHCN |
| 811 -CH2Cl | 1001 >(C)H- | 1201 AC- | 1411 -CH2NO2 |
| 812 >CHCl | 1002 >(C)< | 1222 ACCH3 | 1412 >CHNO2 |
| 813 ->CCl | | 1223 ACCH2- | 1433 ACNO2 |
| 844 >CHCl2 | UNSATURATES | 1224 ACCH< | 1444 -CSH4N |
| 845 >CCl2 | 1100 CH2=CH- | 1225 ACC<- | 1445 >C5H3N |
| 866 -CCl3 | 1101 -CHCH- | | 1466 -(C)H2NH- |
| 877 ACCl | 1102 CH2C< | KETONES | 1477 =(C)HNH- |
| 888 (C=C)-Cl | 1103 -CHC< | 1300 CH3CO- | 1488 -CHCHCN |
| | 1104 >CC< | 1301 -CH2CO | 1499 -NCO |
| PARAFFINS | 1144 -CC- | 1322 -(C)H2(C)O- | |
| 900 -CH3 | 1145 -CCH | | SULFUR |
| 901 >CH2 | 1155 -(C)H(C)H- | | 1500 -CH2SH |
| 902 >CH- | 1156 -(C)H(C)< | | 1511 CH3S |
| 903 >C< | 1157 >(C)(C)< | | 1512 -CH2S |
| | 1188 >(C)CH2 | | 1544 ->CS- |
| | 1189 >(C)CH- | | 1566 -(C)H2S- |
| | | | 1577 >CAHS |

Press Any Key

DATAPREP Help Facility

| MISC | MISC(cont.) | HALOGENS | CHLOROSILANE |
|-------------|-------------|---------------|-----------------|
| 1600 C2H6O | 1900 CH3Cl | 2800 -F | 3300 SiH3Cl |
| 1611 CH4O | 1911 CH3Br | 2811 -CH2F | 3301 -SiH2CCl |
| 1622 H2O | 1922 CH3F | 2812 >CHF | 3302 >SiHCl |
| 1633 CH5N | 2033 C3H3N | 2813 ->CHF2 | 3303 ->SiCl |
| 1644 C2H3N | 2211 H2O2 | 2844 -CHF2 | 3400 SiH2Cl2 |
| 1655 CH2O2 | 2477 C2H6O5 | 2855 >CF2 | 3401 -SiHCl2 |
| 1666 CH2Cl2 | 2488 C2H4 | 2866 -CF3 | 3402 >SiCl2 |
| 1677 CHCl3 | 2499 C3H7NO | 2877 ACF | 3500 SiHCl3 |
| 1688 CCl4 | 2500 C5H9NO | 3000 -Br | 3501 -SiCl3 |
| 1699 CH3NO2 | | 3200 -I | 3600 SiCl4 |
| 1700 CS2 | SILANE | | |
| 1722 C5H5N | 2601 >SiH2 | | GLYCOLS |
| 1733 C2H2 | 2602 ->SiH | | 3855 -CHOHCH2OH |
| 1855 C2H6O2 | 2603 >Si< | KEY: - single | |
| 1866 C3H8O3 | | = double | () multiplier |
| 1877 CH2O | SILOXANES | + triple | [] ring |
| 1888 CH3NO | 2700 SiH2O | > 2 single | A aromatic [C] |
| 1899 CH4S | 2701 -SiHO | -> 3 single | |
| | 2702 >SiO | | |

Press Any Key

Enter UNIFAC Structure For: [SCRATCH]teste2>

| | | | | | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|--------|--------|-------|
| ACIDS | 455 | 602 | 866 | 1144 | NITROG | MISC | 1888 | 2701 | 3400 |
| 100 | 466 | 603 | 877 | 1145 | 1400 | 1600 | 1899 | 2702 | 3401 |
| 111 | AMINES | 604 | 888 | 1155 | 1411 | 1611 | 1900 | HALOGE | 3402 |
| 122 | 500 | 655 | PARAFI | 1156 | 1412 | 1622 | 1911 | 2800 | 3500 |
| ALCOHO | 501 | 688 | 900 | 1157 | 1433 | 1633 | 1922 | 2811 | 3501 |
| 200 | 502 | ESTERS | 901 | 1188 | 1444 | 1644 | 2033 | 2812 | 3600 |
| 211 | 522 | 700 | 902 | 1189 | 1445 | 1655 | 2211 | 2813 | GYLCO |
| 212 | 523 | 701 | 903 | AROMAT | 1466 | 1666 | 2477 | 2844 | 3855 |
| 213 | 524 | 702 | NAPHTH | 1200 | 1477 | 1677 | 2488 | 2855 | |
| 214 | 555 | 733 | 1000 | 1201 | 1488 | 1688 | 2499 | 2866 | |
| 277 | 566 | 766 | 1001 | 1222 | 1499 | 1699 | 2500 | 2877 | |
| ALDEHY | 577 | CHLORI | 1002 | 1223 | SULFUR | 1700 | SILANE | 3000 | |
| 300 | 588 | 800 | UNISAT | 1224 | 1500 | 1711 | 2600 | 3200 | |
| ALIDES | 598 | 811 | 1100 | 1225 | 1511 | 1722 | 2601 | CHLORO | |
| 400 | 599 | 812 | 1101 | KETONE | 1512 | 1733 | 2602 | 3300 | |
| 411 | ETHERS | 813 | 1102 | 1300 | 1544 | 1855 | 2603 | 3301 | |
| 433 | 600 | 844 | 1103 | 1301 | 1566 | 1866 | SILOXA | 3302 | |
| 444 | 601 | 845 | 1104 | 1322 | 1577 | 1877 | 2700 | 3303 | |

;
 ; F1-Help, F2-Done, Move cursor by UP & DOWN Arrows ;
 ; Enter item then press the ENTER key, ESC to quit ;
 ;

PA07 or SA07 or VA07
PA08 or SA08 or VA08
PA09 or SA09 or VA09
PA10 or SA10 or VA10
PA11 or SA11 or VA11

i, c₁ / ...
i, c₁, c₂, c₃ / ...
i, c₁, c₂, c₃ / ...
i, c₁, c₂ / ...
i, c₁, c₂ / ...

These data statements supply the alpha formulations for methods based on the cubic equation of state. They may be used with any property that is computed using any SRK, PR, or UNIWAAL method. The *PRO/II Reference Manual* presents a general discussion of the cubic equations of state, as well as a description of the particular equations available in PRO/II that are derivations of the general form.

The data statements all have similar forms, but are differentiated by a prefix on the statement identifier to indicate the method to which the data applies. Statements that have a 'P' prefix apply to any form of the Peng-Robinson equation, those prefixed with 'S' apply to any form of the Soave-Redlich-Kwong method. Statements prefixed with 'V' may be used only with the UNIWAAL method. Table 24.4 lists all methods that allow these statements. The eleven available forms are presented below.

Each statement includes a component number 'i' (assigned in the Component Data category) followed by one or more dimensionless coefficients that define the alpha formulation for that component. Any number of components may appear on each statement.

The temperature unit for the temperature dependent forms is always degree Kelvin.

**Table 24.4
Methods That Allow
Alpha Data Statements**

| Property Method | | Allowable Data Statements |
|-----------------------|---------------------|--|
| PR, PRP, PRP, | PRH, PRM, PRM | PA01, PA02, PA03, PA04, PA05, PA06, PA07, PA08, PA09, PA10, PA11 |
| SRK, SRKH, SRKM | SRKKD, SRKP, | SA01, SA02, SA03, SA04, SA05, SA06, SA07, SA08 SA09, SA10, SA11 |
| UNIWAAL | | VA01, VA02, VA03, VA04, VA05, VA06, VA07, VA08, VA09, VA10, VA11 |

24 DATA STATEMENTS

| Alpha Formulations SAxx or PAxx or VAxx | | |
|--|---|---|
| xx = | Equation | Reference |
| 01 | $\alpha = [1 + C_1(1 - T_r^{0.5})]^2$ | Soave (1972) |
| 02 | $\alpha = [C_1 + C_2(1 - T_r^{C_2})]^2$ | Peng-Robinson (1980) |
| 03 | $\alpha = 1 + (1 - T_r)(C_1 + \frac{C_2}{T_r})$ | Soave (1979) |
| 04 | $\alpha = \exp [C_1(1 - T_r^{C_2})]$ | Boston-Mathias (1980) |
| 05 | $\alpha = T_r^{2(C_2 - 1)} \exp [C_1(1 - T_r^{2C_2})]$ | Twu (1988) |
| 06 | $\alpha = T_r^{C_2(C_2 - 1)} \exp [C_1(1 - T_r^{C_2C_3})]$ | Twu-Bluck-Cunningham (1990) (Recommended by SimSci) |
| 07 | $\alpha = \exp \left[\frac{2C_1}{1 + C_1} (1 - T_r^{(C_1 + 1)/2}) \right]$ | Alternative for form (04) |
| 08 | $\alpha = T_r^{C_2} \exp [C_1(1 - T_r^{C_2})]$ | Alternative for form (06) |
| 09 | $\alpha = [1 + C_1(1 - T_r^{0.5}) + C_2(1 - T_r^{0.5})^2 + C_3(1 - T_r^{0.5})^3]^2$ | Mathias-Copeman (1983) |
| 10 | $\alpha = [1 + C_1(1 - T_r^{0.5}) + C_2(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$ | Mathias (1983) |
| 11 | $\alpha = \exp [C_1(1 - T_r) + C_2(1 - T_r^{0.5})^2]$ | Melhem-Saini-Goodwin (1989) |

Soave-Redlich-Kwong or Peng-Robinson Interaction Data

(Use with KVALUE, PHI, DENSITY, ENTHALPY or ENTROPY statements)

PRO/II supports several formulations of the cubic equations of state. For a more detailed description of the methods, and definition of the variables, see the *PRO/II Reference Manual*. Note that PRO/II Regress program supports all versions of PR and SRK. See your SimSci representative for details.

Standard SRK and PR equations

SRK(K or R) or $i, j, k_{ij}, k_{ijb}, k_{ijc}/\dots$
PR(K or R)

where k_{ij} , the interaction parameter, is given by:

$$k_{ij} = k_{ija} + k_{ijb}/T + k_{ijc}/T^2$$

A k_{ij} of 0.0 implies no interaction.

Note: Some references use a value of $K_{ij} = 1 - k_{ij}$, and should be adjusted accordingly.

Note: Temperature dependent k_{ij} s in PROCESS are given in the form:

$$k_{ij} = k_{ija} + k_{ijb} T + k_{ijc} T^2$$

These coefficients must be converted to PRO/II format prior to use.

Kabadi-Danner modification to the SRK equation

SRKKD(K or R) $i, j, k_{ija}/\dots$

Panagiotopoulos and Reid two parameter interactions

SRKP(K or R) or $i, j, k_{ija}, k_{ija}, k_{ijb}, k_{jib}, k_{ijc}, k_{jic}/\dots$
PRP(K or R)

where k_{ij} is given by:

$$k_{ij} = k_{ija} + k_{ijb}/T + k_{ijc}/T^2$$

Refer to PRO/II Reference Manual for further information on the Panagiotopoulos and Reid formulation.

SimSci modification to Panagiotopoulos and Reid two parameter interactions

SRKM(K or R) or $i, j, k_{ija}, k_{ija}, k_{ijb}, k_{jib}, k_{ijc}, k_{jic}, c_{ij}, c_{ji}/\dots$
PRM(K or R)

where k_{ij} is given by:

$$k_{ij} = k_{ija} + k_{ijb}/T + k_{ijc}/T^2$$

Refer to the PRO/II Reference Manual for further information on the SimSci modification to the interaction parameters.

Huron-Vidal

SRKH(K or R) or $i, j, a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, a_{ji}, b_{ji}, c_{ji}, \alpha_{ij}, \beta_{ij}/\dots$
PRH(K or R)

Refer to PRO/II Reference Manual for further information on the Huron-Vidal formulation.

BWRS Binary Interaction Data *(optional)*

Binary interaction data is used by equations of state and liquid activity methods when calculating equilibrium K-values. Several equations of state also are able to compute other thermodynamic properties, such as enthalpy or density.

Interaction data may be supplied for each property calculated by using one of these methods. When used, an interaction data statement must immediately follow an appropriate property statement in the input file.

BWRS i, j, k_{ij} / ...

The BWRS statement supplies interaction parameters for component pairs that are used by the Benedict-Webb-Rubin-Starling equation of state. Each entry includes the component ID number for each of the two components in the pair, followed by the interaction parameter value. Each statement may include data for any number of component pairs.

Hayden-O'Connell Interaction Data (optional)

HOCV i, i, n_{ij} / i, j, n_{ij} / ...

The HOCV statement supplies interaction data for the Hayden-O'Connell virial equation (refer to the *PRO/II Reference Manual*). Each entry includes the component ID number for each of the two components in the pair, followed by the interaction parameter value. Each statement may include data for any number of component pairs.

Truncated Virial Association Data

TVIRIAL i, η_i / ...

The TVIRIAL statement supplies data for the truncated virial equation. Refer to the *PRO/II Reference Manual* for information.

Redlich-Kister Excess Properties Data (optional)

(Currently for heat of mixing only)

RK1(K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}, g_{ij}, h_{ij}, / ...

or

RK2(K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}, g_{ij}, h_{ij}, / ...

The RK1 and RK2 statements are used to enter interaction parameters for the Redlich-Kister excess properties methods. The statement *must correspond to the entry on the property data statement*. Each entry includes the component ID etc.

These statements are exclusive of each other and cannot be mixed in the same property data section.

Redlich-Kister equation is given as:

when unit is K:

$$\frac{H^{EX}}{RT} - \frac{1}{T} \left(\sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ij} + b_{ij} X + c_{ij} X^2 + d_{ij} X^3 + e_{ij} X^4 + f_{ij} X^5 + g_{ij} X^6 + h_{ij} X^7) \right)$$

when unit is KCAL or KJ:

$$\frac{H^{EX}}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ij} + b_{ij} X + c_{ij} X^2 + d_{ij} X^3 + e_{ij} X^4 + f_{ij} X^5 + g_{ij} X^6 + h_{ij} X^7) \right)$$

where:

$$X = x_i - x_j \quad (\text{form 1 of Redlich-Kister})$$

$$X = \frac{x_i - x_j}{x_i + x_j} \quad (\text{form 2 of Redlich-Kister})$$

Liquid Phase Activity Binary Equilibrium Data (optional)

NRTL Data (optional)

NRT3 (K or KCAL or KJ) i, j, b_{ij}, b_{ji}, α_{ij} / ...
and/or

NRTL (K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, b_{ij}, a_{ji}, b_{ji}, α_{ij} / ...
and/or

NRT6 (K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, b_{ij}, a_{ji}, b_{ji}, α'_{ij}, β'_{ij} / ...
and/or

NRT8 (K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, a_{ji}, b_{ji}, c_{ji}, α'_{ij}, β'_{ij} / ...

The above statements are used to enter binary interaction data for the NRTL liquid activity method. The statements can be mixed to enter the data in the most convenient form. Data can be entered in different units using separate statements. The following equations define the input parameters:

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

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + \frac{c_{ij}}{T^2} \quad (\text{when unit is K})$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{RT} + \frac{c_{ij}}{R^2 T^2} \quad (\text{when unit is KCAL or KJ})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}), \quad \alpha_{ji} = \alpha'_{ji} + \beta'_{ji} T$$

UNIQUAC Data (optional)

UNIQUAC (K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, a_{ji} / ...
and/or

UNQ4 (K or KCAL or KJ) i, j, a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji} / ...

The above statements are used to enter binary interaction data for the UNIQUAC liquid activity method. The statements can be mixed to enter the data in the most convenient form. Data can be entered in different units using separate statements. The following equations define the input parameters:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{\bar{Z}}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^M x_j l_j$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^M \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^M \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^M \theta_k \tau_{kj}} \right]$$

$$\tau_{ij} = \exp \left[-\frac{U_{ij}}{T} \right] \quad (\text{when unit is K})$$

$$\tau_{ij} = \exp \left[-\frac{U_{ij}}{RT} \right] \quad (\text{when unit is KCAL or KJ})$$

$$U_{ij} = a_{ij} + b_{ij} T$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^M x_i q_i}, \quad l_j = \frac{\bar{Z}}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^M x_j r_j}$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{2.5 \times 10^9}, \quad r_i = \frac{V_{wi}}{15.17}, \quad \bar{Z} = 10$$

Wilson Data (optional)

WILSON (K or KCAL or KJ or NODIME) $i, j, a_{ij}, a_{ji} / \dots$

The WILSON statement is used to enter binary interaction data for the Wilson liquid activity method. The statements can be mixed to enter the data in the most convenient form. Data can be entered in different units using separate statements. Except for the NODIME option, this option cannot be mixed with K, KCAL or KJ.

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j A_{ij} - \sum_{k=1}^N \frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j A_{kj}}$$

where:

$$A_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left[-\frac{a_{ij}}{T} \right] \quad (\text{when unit is K})$$

$$A_{ij} = \frac{V_i^L}{V_j^L} \exp \left[-\frac{a_{ij}}{RT} \right] \quad (\text{when unit is KCAL or KJ})$$

$$A_{ij} = a_{ij} \quad (\text{when unit is NODIME})$$

and V_i^L is the liquid molar volume of component i .

Van Laar Data *(optional)*

VANLAAR

$i, j, a_{ij}, a_{ji} / \dots$

The VANLAAR statement is used to enter binary interaction data for the van Laar liquid activity method.

$$\ln \gamma_i = \sum_{j=1}^N a_{ij} Z_j - \sum_{j=1}^N a_{ij} Z_i Z_j - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1, k \neq j}^N a_{jk} \frac{a_{ij}}{a_{ji}} Z_j Z_k$$

where:

$$Z_i = \frac{x_i}{\sum_j x_j \left(\frac{a_{ij}}{a_{ji}} \right)}$$

Margules Data *(optional)*

MARGULES

$i, j, a_{ij}, a_{ji}, d_{ij} / \dots$

The MARGULES statement is used to enter binary interaction data for the Margules liquid activity method.

$$\ln \gamma_i = (1 - x_i)^2 \left[A_i + 2(B_i - A_i - D_i)x_i + 3D_i x_i^2 \right]$$

where:

$$A_i = \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}$$

$$B_i = \sum_{j=1}^N x_j a_{ji}$$

$$D_i = \sum_{j=1}^N x_j d_{ij}$$

$$d_{ij} = d_{ji}$$

Other Binary Data For Liquid Activity Methods *(optional)*

(For use with any liquid activity methods, including all forms of NRTL, UNIQUAC, Wilson, van Laar, and the Margules methods.)

| | |
|--|---|
| AZEOTROPE (basis, punit, tunit) | i, j, pres, temp, x _i / ... |
| INFINITE (tunit) | i, j, temp, γ_i^∞ , γ_j^∞ ... |
| MUTUAL (basis, tunit) | i, j, temp, x _i , x _j / ... |
| IDEAL | i, j / ... |

The AZEOTROPE, INFINITE and MUTUAL statements are used to enter data for binary pairs. This data will be regressed to the relevant liquid activity method coefficients. Multiple statements can be used to enter data with different units or the data can be entered on a single statement.

The IDEAL statement is used to set binary pairs to ideal. This statement is usually used in conjunction with the FILL option on the Property Data statement.

All of the statements can be used in the same property data section.

Henry's Law Data *(optional)*

| | |
|-------------------------------|---|
| SOLUTE | i, {j, ...} |
| HENDATA (punit, tunit) | i, l, C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ / ... |

The SOLUTE statement is used to enter the component ID numbers of the components to be treated as solutes in the system.

The HENDATA statement is used to enter the coefficients for solute i in solvent l.

Group Interaction Data *(optional)*

UNIFAC Group Contribution Data *(optional)*

(For K value calculations only)

| | |
|---------------------------------|---|
| UNIFAC (K or KCAL or KJ) | l, k, A _{lk} , A _{kl} / ... |
|---------------------------------|---|

The UNIFAC statement is used to enter group interaction data for the UNIFAC method. Any units can be mixed with the use of multiple UNIFAC statements. Refer to Table 24.5 for group interaction data available in the SimSci data bank.

This method defines the structure of each component by the number of functional groups in the component. Every component in the SIMSCI pure component library has a pre-defined group structure. The user can modify this structure or define the structure of a non-library component in the Component Data category (see Section 18). PRO/II automatically estimates the structure of petroleum components based on the Watson K-factor and the molecular weight of each component.

The liquid activity for each component is computed from:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

where:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{Z q_i}{2} \left(\ln \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{NOC} x_j r_j}, \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{NOC} x_j q_j}$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{NK} v_k^i R_k, \quad q_i = \sum_{k=1}^{NK} v_k^i Q_k$$

R_k = volume parameter for group k

Q_k = surface area parameter for group k

v_k^i = number of type k groups in component i

x_i = liquid mole fraction of component i

Z = co-ordination number ($Z = 10$)

$$\ln (\gamma_i^R) = \sum_{k=1}^{NK} v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i)$$

$$\ln (\Gamma_k) = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{NK} \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_{n=1}^{NK} \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^{NK} \theta_n \Psi_{nm}} \right]$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(-\frac{A_{nm}}{T} \right) \quad (\text{when unit is K})$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(-\frac{A_{nm}}{RT} \right) \quad (\text{when unit is KCAL or KJ})$$

$$\theta_{nm} = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^{NK} Q_n X_n}$$

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^{NOC} v_m^j x_j}{\sum_{n=1}^{NK} \sum_{j=1}^{NOC} v_n^j x_j}$$

A_{mn} = group interaction parameter for the interaction between groups m and n.

UNIFAC Temperature Dependent Data (optional)

UFT1/2/3 must correspond to the property. UNIFAC may be used with any of the three if non-temperature dependent data is entered. Refer to Table 24.5 for group interaction data available in the SimSci data bank.

UFT1 - Lyngby Modification of the UNIFAC Method

UFT1(K) I, k, a_{ik}, a_{kl}, b_{ik}, b_{kl}, c_{ik}, c_{kl} / ...

Similar to the UNIFAC method except

$$A_{mk} = a_{mk} + b_{mk} (T - T_0) + c_{mk} \left(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0 \right)$$

where:

$$T_0 = 298.15 \text{ K}$$

$$\ln \gamma_i^f = \ln \frac{\omega_i}{x_i} + 1 - \frac{\omega_i}{x_i}, \quad \omega_i = \frac{r_i^{2/3} x_i}{\sum_{j=1}^{NOC} r_j^{2/3} x_j}$$

UFT2 - Dortmund Modification of the UNIFAC Method

UFT2(K) I, k, a_{ik}, a_{kl}, b_{ik}, b_{kl}, c_{ik}, c_{kl} / ...

Similar to the UNIFAC method, except

$$A_{mk} = a_{mk} + b_{mk} T + c_{mk} T^2$$

$$\ln \gamma_i^f = \ln \frac{\omega_i}{x_i} + 1 - \frac{\omega_i}{x_i} - \frac{Z q_i}{2} \left(\frac{\ln \Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\Theta_i} \right)$$

$$\omega_i = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_{j=1}^{NOC} r_j^{3/4} x_j}$$

UFT3 - Modification of the UNIFAC Method

UFT3(K) I, k, a_{ik}, a_{kl}, b_{ik}, b_{kl}, c_{ik}, c_{kl} / ...

Similar to the UNIFAC method, except:

$$A_{mk} = a_{mk} + b_{mk} T + c_{mk} T^3$$

UNIFAC Free Volume Data (optional)

UNFV(K or KCAL or KJ) I, k, A_{ik}, A_{kl} / ...

Used for free volume option.

This modification to the UNIFAC method is designed to model polymer solutions, and should not be used for non-polymer systems. This model uses the same combinatorial and residual terms as UNIFAC, but it also includes a third term, the free volume effect. The liquid activity is defined by:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^{FV}$$

$$\ln \gamma_i^{FV} = 3C_i \ln \left(\frac{\tilde{V}_i^{1/3} - 1}{\tilde{V}_m^{1/3} - 1} \right) - C_i \left(\left(\frac{\tilde{V}_i}{\tilde{V}_m} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{\tilde{V}_i^{1/3}} \right) \right)$$

$$\tilde{V}_i = \frac{V_i}{15.17 b r_i}, \quad r_i = \frac{1}{M_i} \sum_{k=1}^{NK} v_k R_k$$

$$\tilde{V}_m = \frac{V_i w_i + V_j w_j}{15.17 b (r_i w_i + r_j w_j)}, \quad b = 1.28$$

where:

V_i = volume per gram of solvent i

M_i = molecular weight of solvent i

w_i = weight fraction of component i

$3C_i$ = number of degrees of freedom per molecule of solvent i (=3.3)

UNIWAALS Modified Group Contribution Data (optional)

UFT1(K) i, k, a_{ijk}, a_{ki}, b_{ik}, b_{ki}, c_{ik}, c_{ki} / ...

UNIFAC(K or KCAL or KJ) i, k, A_{ik}, A_{ki} / ...

Use UFT1 for temperature dependent data, UNIFAC for non-temperature dependent data.

Binary Solubility Data (optional)

(Used only with the KVALUE(SLE) property statement)

SOLUTE i, j, k, ...

The SOLUTE statement identifies solute components.

SOLDATA(tunit) i, j, C₁, C₂, C₃ / ...

The SOLDATA statement supplies the molar solubility of component i (in a mixture of i and j) as a function of temperature.

$$\ln(x_{ij}) = C_1 + C_2 / T + C_3 \ln T$$

The solubility of i in a multicomponent stream is given as:

$$\ln(x_{i,mix}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NOC} x_j \ln(x_{ij})$$

These values are used by the CRYSTALLIZER and DISSOLVER unit operation to determine the solid-liquid equilibrium state.

Transport Property Data *(optional)*

Version 3.02 of PRO/II generally does not support method-specific data for computing transport properties. In most cases, the user must supply a single set of pure component data for transport properties in the Component Data category. The exception is diffusivity, which is a binary property used by the DISSOLVER unit operation (see Section 105).

(Used only with the DIFFUSIVITY(L) property statement)

DIFDATA(tunit) i, j, c1, c2, c3 / ...

Diffusivity is given according to:

$$\ln D_{ab} = C_1 + C_2/T + C_3 \ln T$$

where T is in absolute units (K or R).

Diffusivity is a measure of the rate at which a quantity diffuses through a given area in a given period of time for a given concentration gradient. The dimensions for diffusivity are always in m²/sec.

User-Added Subroutine Data *(optional)*

(See the User-Added Subroutines Manual)

UDATA i, value / ...

The UDATA statement supplies method-specific information that may be used by a user-added subroutine for the calculation of a particular thermodynamic property. Refer to the *PRO/II User-Added Subroutine Manual* for more information.

APÊNDICE B

PROPRIEDADES PREDITAS PARA O METIL-FURFURAL

PROPRIEDADES FÍSICAS CONSTANTES

| | |
|------------------------------------|--|
| Peso molecular | : 110,11 |
| Densidade* | : 0,9613823 |
| Volume crítico | : 0,3235 m ³ /kgmol |
| Fator de compressibilidade crítica | : 0,2299606 |
| Fator acêntrico | : 0,3922811 |
| Ponto de ebulição normal | : 435,54 K |
| Temperatura crítica | : 645,5531 K |
| Pressão crítica | : 3815104 Pa |
| Parâmetro Rackett | : 0,2561373 |
| Parâmetro de solubilidade | : 9,445672 (cal/cm ³) ^{1/2} |
| Volume molar de líquido | : 0,1216727 m ³ /kgmol |

Para a fase vapor e T = 25°C

| | |
|------------------------------------|----------------------|
| Entalpia de formação | : -199840000 J/kgmol |
| Energia livre de Gibbs de formação | : -91450000 J/kgmol |

* - densidade relativa à da água a 60°F e 14,7 psi.

PROPRIEDADES FÍSICAS DEPENDENTES DA TEMPERATURA

Pressão de vapor da fase líquida (unidade : Pascal)

Faixa de validade : 193,6659 K < T < 645,5531 K

$$\ln(PVAP) = 0,6110651 \cdot 10^2 + \frac{(-0,7694261 \cdot 10^4)}{T} + (-0,5125453 \cdot 10^1) \ln T - (-0,8122573 \cdot 10^{-5}) T^2 + 0,9326174 \cdot 10^{-8} T^3$$

Calor latente de vaporização (unidade : Joule/kgmol)

Faixa de validade : 387,3319 K < T < 639,0976 K

$$L = 0,3857571 \cdot 10^{10} + (-0,3957605 \cdot 10^8) T + 0,1638201 \cdot 10^6 T^2 + (-0,3377517 \cdot 10^3) T^3 + 0,3464843 T^4 + (-0,1416577 \cdot 10^{-3}) T^5$$

Viscosidade do líquido (unidade : Pascal-segundo)

Faixa de validade : 435,54 K < T < 639,0976 K

$$\log(viscL) = (-0,1468311 \cdot 10^2) + \frac{0,2066859 \cdot 10^4}{T} + 0,3126266 \ln T$$

Tensão superficial do líquido (unidade : Newton/metro)

Faixa de validade : 254,63 K < T < 639,0976 K

$$tensão = 0,5753018 \cdot 10^{-1} + 0,5348419 \cdot 10^{-4} T + (-0,9589561 \cdot 10^{-6}) T^2 + 0,2511948 \cdot 10^{-8} T^3 + (-0,3137868 \cdot 10^{-11}) T^4 + 0,1575554 \cdot 10^{-14} T^5$$

Entalpia do líquido (unidade : Joule/kgmol)

Faixa de validade : 254,63 K < T < 639,0976 K

$$HL = (-0,1965397 \cdot 10^9) + 0,2225108 \cdot 10^7 T + (-0,1103264 \cdot 10^5) T^2 + 0,2878823 \cdot 10^2 T^3 + (-0,3629033 \cdot 10^{-1}) T^4 + 0,179038 \cdot 10^{-4} T^5$$

Entalpia do vapor (unidade : Joule/kgmol)

Faixa de validade : 254,63 K < T < 1500 K

$$HV = 0,3567972 \cdot 10^8 + (-0,1040905 \cdot 10^5) T + 0,2660002 \cdot 10^3 T^2 + (-0,1240069) T^3 + (0,2515016 \cdot 10^{-4}) T^4 + (-0,3649128 \cdot 10^{-13}) T^5$$

Massa específica do líquido (unidade : kgmol/m³)

Faixa de validade : 254,63 K < T < 639,0976 K

$$d = 0,3644654 \cdot 10^2 + (-0,3420014) T + 0,1715332 \cdot 10^{-2} T^2 + (-0,4306317 \cdot 10^{-5}) T^3 + (0,529753 \cdot 10^{-8}) T^4 + (-0,2570667 \cdot 10^{-11}) T^5$$

Viscosidade do vapor (unidade : Pascal-segundo)

Faixa de validade : 254,63 K < T < 1291,106 K

$$viscV = 0,1190251 \cdot 10^{-5} + 0,1168615 \cdot 10^{-7} T + 0,292954 \cdot 10^{-10} T^2 + (-0,3856524 \cdot 10^{-13}) T^3 + 0,2162832 \cdot 10^{-16} T^4 + (-0,4675616 \cdot 10^{-20}) T^5$$

Condutividade térmica do vapor (unidade : Watt/metro-Kelvin)

Faixa de validade : 228,5258 K < T < 1291,106 K

$$\text{condV} = (-0,1497181 \cdot 10^{-1}) + 0,6589339 \cdot 10^{-4} T + 0,5469651 \cdot 10^{-9} T^2 + \\ 0,5387806 \cdot 10^{-10} T^3 + (-0,669375 \cdot 10^{-13}) T^4 + 0,2274708 \cdot 10^{-16} T^5$$

Condutividade térmica do líquido (unidade : Watt/metro-Kelvin)

Faixa de validade : 254,63 K < T < 639,0976 K

$$\text{condL} = 0,4190085 + (-0,3090681 \cdot 10^{-2}) T + 0,1483298 \cdot 10^{-4} T^2 + \\ (-0,3733722 \cdot 10^{-7}) T^3 + 0,460358 \cdot 10^{-10} T^4 + (-0,225277 \cdot 10^{-13}) T^5$$

ABSTRACT

The objective of this work is to develop a methodology for studying the vapor-(liquid)-liquid phase behaviour of ternary systems and for rapidly determining the partial miscibility presence by using the commercial simulator PROII.

The methodology uses flash simulation to do liquid-(liquid)-vapor equilibrium calculations; simulation results are used to generate equilibrium surfaces, which help the study of ternary systems thermodynamic behaviour. Every system has three equilibrium surfaces: y_1 , y_2 and y_3 .

In the equilibrium surfaces one can observe if one system presents a gap of miscibility by observing a flat line formation. The number and extent of flat lines give the dimensions of partial miscibility region of a system.

One can identify, from equilibrium surfaces, points for which $x_1=y_1$, $x_2=y_2$ e $x_3=y_3$; lines formed by these points are designated non-ideality lines ($x_1=y_1$ e $x_3=y_3$) and inversion line ($x_2=y_2$), and they are used to verify if there exist ternary azeotropes. In this work one also tries to establish a relationship between characteristic shape of the inversion line and the choice of best solvent(s) or entrainers to separate a binary mixture by azeotropic or extractive distillation.

The developed methodology still can determine three phases equilibrium compositions; this has been done for ternary heterogeneous azeotropes; methodology also allows to predict physical properties and correlations for those compounds which cannot be found in PROII databank.

With basis in the study made in this work one suggests new work ideas to confirm the hypotheses proposed here and to increase the number of studied systems.