

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

JOSEMAR PEREIRA DA SILVA

**ELABORAÇÃO DE CURVAS RESIDUAIS COM O AUXÍLIO DE
DIFERENÇAS FINITAS. UM ESTUDO COMPARATIVO**

Belo Horizonte – Minas Gerais
2021

JOSEMAR PEREIRA DA SILVA

**ELABORAÇÃO DE CURVAS RESIDUAIS COM O AUXÍLIO DE
DIFERENÇAS FINITAS. UM ESTUDO COMPARATIVO**

Tese de doutorado apresentada à Escola de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção de título de DOUTOR em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa. Processos Químicos

Orientador: Prof. Dr. Éder Domingos de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr Gustavo Matheus Almeida

Belo Horizonte – Minas Gerais
2021

| | |
|-------|--|
| S586e | <p>Silva, Josemar Pereira da. Elaboração de curvas residuais com o auxílio de diferenças finitas. Um estudo comparativo [recurso eletrônico] / Josemar Pereira da Silva. - 2021. 1 recurso online (xxv, 146 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Éder Domingos de Oliveira. Coorientador: Gustavo Matheus Almeida.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos e apêndices: f. 101-146.</p> <p>Bibliografia: f. 86-104. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia química - Teses. 2. Diferenças finitas - Teses. - 3. Termodinâmica - Teses. I. Oliveira, Éder Domingos de. II. Almeida, Gustavo Matheus de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0(043)</p> |
|-------|--|



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

“ELABORAÇÃO DE CURVAS RESIDUAIS COM O AUXÍLIO DE DIFERENÇAS FINITAS. UM ESTUDO COMPARATIVO”

Josemar Pereira da Silva

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

50 TESE APROVADA EM 25 DE FEVEREIRO DE 2021 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Eder Domingos de Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 25/02/2021, às 13:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 25/02/2021, às 13:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto n 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Cardoso, Professor do Magistério Superior**, em 25/02/2021, às 13:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Vicente Hallak Dangelo, Usuário Externo**, em 25/02/2021, às 13:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Reinaldo Giudici, Usuário Externo**, em 25/02/2021, às 13:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?

[acao=documento_conferir&idorgao_acesso_externo=0](#), informando o código verificador **0575268** e o código CRC **0D9B897B**.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela inspiração nos momentos mais difíceis.

À minha mãe, Maria Aparecida da Silva, pelo carinho e paciência nesta longa jornada.

À memória do meu amado pai, Dionísio Pereira da Silva que lá do alto teve uma visão privilegiada da minha caminhada.

À memória da minha saudosa madrinha Maria do Rosário Rocha Paiva pelo carinho, atenção para comigo durante a minha graduação.

Ao meu padrinho Osvaldo de Paiva pela ajuda e carinho durante a minha graduação.

À Dra Jussara Paiva pela ajuda e atenção durante a minha graduação e mestrado.

Ao meu amigo Roni Rodrigues da Silva, funcionário do Instituto Federal de Mato Grosso pela imensurável ajuda durante a minha estadia em Cuiabá.

Ao meu padrasto, Luiz Augusto de Deus, pela amizade e paciência na trilha deste caminho.

À minha esposa Elizabeth Silva de Aguiar pelo apoio, amor, carinho e paciência ao longo da vida.

Ao meu filho Felipe Silva Barrozo pelo apoio durante as traduções de texto e pelo carinho.

Ao meu irmão Rodrigo Pereira da Silva, pelo apoio e incentivo em mudar a direção da minha vida.

Ao meu amigo de fé, meu irmão camarada Paulo Sérgio Rodrigues de Sá e sua esposa Dione Aparecida, pelo incentivo em não desistir de prestar vestibular para engenharia química, pois sem este incentivo não chegaria a este ponto.

Ao professor da Escola de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Marcelo Cardoso pela ajuda nos momentos cruciais desta caminhada.

À professora Maria Helena Caño Andrade, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, que mesmo em sua aposentadoria, não poupou esforços em contribuir com este trabalho.

À Professora Dra. Míria Hespanhol Miranda Reis, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, que proporcionou que eu continuasse a trabalhar esta tese de doutorado na Universidade Federal de Minas Gerais.

Ao Professor Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela ajuda inestimável na execução desta tese.

Ao professor e engenheiro químico Márcio Ribeiro Vianna Neto, sem o qual, muito desta tese não teria saído do papel.

Às funcionárias da Escola de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Shirley Garcia e Fernanda Abreu pela ajuda, paciência, carinho e amizade nesta jornada.

Ao funcionário Alexandre, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, pela camaradagem e receitas culinárias compartilhadas durante o doutorado.

Aos professores do Instituto Federal de Mato Grosso – Campus Bela Vista, Suzana Aparecida da Silva, Andrey Maldonado Gomes da Costa, Dorival Costa, Jonas Spolador pelo companheirismo e ajuda durante a minha breve estadia na cidade de Cuiabá-MT.

Ao meu amigo Roni Rodrigues da Silva, funcionário do Instituto Federal de Mato Grosso e sua esposa Michelle Cruz pela imensurável ajuda durante a minha estadia em Cuiabá.

À memória dos meus amigos de infância, Alisson Carlos de Godoy e Newton César de Godoy que me acompanharam durante a minha vida pré-escolar, durante o meu ensino médio, durante a minha graduação e meu mestrado, mas infelizmente não estão aqui para celebrar o meu doutorado.

À Professora Dra. Vanessa Lins, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, pela ajuda nos momentos mais cruciais na elaboração deste trabalho.

Ao Professor Dr. Gustavo de Almeida, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, pela imensa colaboração durante a execução deste trabalho e pelo enfrentamento pelos caminhos tortuosos que surgiram ao longo da elaboração desta tese.

Ao meu orientador, Professor Éder Domingos de Oliveira, pela imensurável compreensão e ajuda nos momentos mais críticos vividos pessoalmente.

Aos meus “Senseis” Sérgio Leite Neto, Irineu de Paula Neto, Tranquilo Baleana e Otávio Lamartine Mendes (Sansão) por forjarem minha personalidade onde aprendi que com perseverança e humildade não se chega a lugar algum.

As amigas e irmãs de coração Sandra de Sá, Virgínia de Sá pela ajuda e carinho ao tratarem da minha mãe quando ela esteve enferma.

Em memória à querida amiga Regina Célia de Sá pelos ensinamentos que me trouxeram muita sabedoria para a vida.

“Somos estimulados a fazer um brinde à sabedoria e nunca desistirmos de nós mesmos por piores que sejam os nossos problemas e por mais amargas que sejam as nossas dificuldades”

Augusto Cury

RESUMO

Nesta tese é descrita uma nova metodologia de elaboração dos mapas de curvas residuais a partir do método de diferenças finitas utilizando o método de Euler explícito. Para elaborar mapas de curvas residuais a resolução de um sistema de equações diferenciais acopladas em conjunto com as equações de equilíbrio de fases se faz necessário. Os métodos geralmente empregados para a resolução dessas equações diferenciais frequentemente envolvem métodos numéricos conhecidos como métodos implícitos. Este tipo solução exige um tempo computacional adicional e costumam ser de implementação mais complexa. Os métodos explícitos surgem como uma alternativa para a resolução de equações diferenciais visto que sua implementação é usualmente mais simples. Diante desta característica, um método explícito com base em fórmulas ou técnicas de diferenças finitas, o Método de Euler, surge como uma alternativa a ser aplicada para resolver o sistema de equações diferenciais para a elaboração dos mapas de curvas residuais. O sistema de equações diferenciais a serem resolvidas pelo Método de Euler é formado pela equação obtida do balanço de massa em processo de destilação simples e a equação do bolha T que foi transformada em uma equação diferencial através do conceito do falso transiente ou também denominado de pseudo-transiente. O uso desta metodologia constitui uma alternativa inédita para este propósito. Este método foi aplicado para o sistema ideal n-pentano/n-hexano/n-heptano e para os sistemas não ideais acetona/clorofórmio/metanol, 2-propanol/água/propileno glicol, acetato de etila/n-hexano/acetona, etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano, água/1-propanol/glicerol. O desvio da fase líquida foi determinado pelos modelos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC e o desvio da fase vapor foi determinado pelo de coeficiente de fugacidade fundamentado na Equação do Virial. Os resultados obtidos por essa metodologia se apresentaram coerentes quando comparados com os mapas de curvas residuais catalogados e também se mostraram consistentes para a elaboração de mapas de curvas residuais de sistemas não catalogados. Os resultados em termos de dados termodinâmicos, como a composição dos azeótropos, detectados pelos mapas de curvas residuais pela metodologia proposta neste trabalho, foram comparados com os dados experimentais e os resultados encontrados a partir do método proposto mostraram-se equivalentes ou próximos aos obtidos a partir de métodos conhecidos.

Para o sistema acetona/clorofórmio/metanol o desvio relativo da composição molar dos azeótropos os binários acetona/clorofórmio foi de 0,001/0,004, acetona/metanol 0,003/0,001 e acetona e clorofórmio/metanol 0,004/0,074, e para o azeótropo ternário do desvio relativo foi de 0,030/0,008/0,034. Para o sistema acetato de etila/n-hexano/acetona o desvio relativo da composição do azeótropo do binário n-hexano/acetona 0,003/0,012 e do binário n-hexano/acetato de etila 0,002/0,003. Para o sistema etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano o desvio relativo na composição do azeótropo do binário etanol/3 metil pentano 0,033/0,014 e do binário etanol/metil ciclohexano 0,000/0,000. Para o sistema água/1-propanol/glicerol o desvio relativo na composição do azeótropo do binário água/1-propanol 0,017/0,023. Para o sistema etanol/água/glicerol o desvio relativo da composição de alimentação foi 0,000 para o etanol e 0,000 para água. A implementação do Método de Euler para elaborar os mapas de curvas residuais foi realizada em MATLAB e o nome do código é *curvas_residuais*.

Palavras-chave: Termodinâmica. Equilíbrio de fases. Curvas Residuais.

ABSTRACT

In this thesis a new methodology for the elaboration of residual curve maps using the finite difference method using the explicit Euler method is described. To create residual curve maps, the resolution of a system of differential equations coupled together with the phase equilibrium equations is necessary. The methods generally employed to solve these differential equations often involve numerical methods known as implicit methods. This type of solution requires additional computational time and is usually more complex to implement. Explicit methods appear as an alternative for solving differential equations since their implementation is usually simpler. In view of this characteristic, an explicit method based on finite difference formulas or techniques, the Euler Method, appears as an alternative to be applied to solve the system of differential equations for the elaboration of residual curve maps. The system of differential equations to be solved by the Euler Method is formed by the equation obtained from the mass balance in a simple distillation process and the T bubble equation that was transformed into a differential equation through the concept of false transient or also called pseudo transient. The use of this methodology is an unprecedented alternative for this purpose. This method was applied to the ideal n-pentane/n-hexane/ n-heptane system and to the non-ideal systems acetone/chloroform/methanol, 2-propanol/water/propylene glycol, ethyl acetate/n-hexane/acetone, ethanol/methylcyclohexane/3 methyl pentane, water/1-propanol/glycerol. The deviation of the liquid phase was determined by the NRTL, UNIQUAC and UNIFAC models and the deviation of the vapor phase was determined by the fugacity coefficient based on the Virial Equation. The results obtained by this methodology were coherent when compared with the cataloged residual curve maps and were also shown to be consistent for the elaboration of residual curve maps for non-cataloged systems. The results in terms of thermodynamic data, such as the composition of the azeotropes, detected by the residual curve maps by the methodology proposed in this work, were compared with the experimental data and the results found from the proposed method were shown to be equivalent or close to those obtained at from known methods. In the acetone/chloroform/methanol system, the relative deviation of the molar composition of the azeotropes, the acetone/chloroform binaries were 0.001/0.004, acetone/methanol 0.003/0.001 and acetone and chloroform/methanol 0.004/0.074, and for the ternary azeotrope of the relative deviation was 0.030/0.008/0.034. For the

ethyl acetate/n-hexane/acetone system the relative deviation of the composition of the azeotrope from the n-hexane/acetone binary 0.003/0.012 and from the n-hexane / ethyl acetate binary 0.002/0.003. For the ethanol/methyl cyclohexane/3 methyl pentane system, the relative deviation in the composition of the azeotrope of the ethanol/3 methyl pentane 0.033/0.014 and of the ethanol/methyl cyclohexane 0.000/0.000. For the water/1-propanol/glycerol system the relative deviation in the composition of the water/1-propanol binary 0.017/0.023. For the ethanol/water/glycerol system, the relative deviation of the feed composition was 0.000 for ethanol and 0.000 for water. The implementation of the Euler Method to elaborate the residual curves maps was carried out in MATLAB and the code name is residual_curves.

Key-words: Thermodynamics. Phase equilibria. Residual Curves

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Mapas de curvas residuais: (a) sistema zeotrópico. (b) sistema com um azeótropo. (Doherty e Malone, 2001)..... | 40 |
| Figura 2 - Sistema zeotrópico: pentano-hexano-heptano.(Perry e Green, 2007)..... | 41 |
| Figura 3 - Representação das curvas residuais nos pontos singulares.(A): nó estável. (B): nó instável. (C): sela..... | 42 |
| Figura 4 - Representação de um sistema de destilação simples. I (tanque destilado). (Silva, et al., 2020)..... | 44 |
| Figura 5 - Fluxograma do Método Convencional.(REIS, 2002)..... | 47 |
| Figura 6 - Fluxograma Método Binous..... | 49 |
| Figura 7 - Fluxograma do Método Lira..... | 51 |
| Figura 8 - Fluxograma do Método Proposto..... | 57 |
| Figura 9 - Mapas de curvas residuais do sistema n-pentano n-hexano n-heptano. P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto..... | 61 |
| Figura 10 - Mapa de curvas residuais do sistema acetona clorofórmio metanol. (Doherty, Malone, 2001)..... | 63 |
| Figura 11 - Mapas de curvas residuais do sistema acetona clorofórmio metanol. Modelo NRTL. P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto..... | 64 |
| Figura 12 - Mapa de curva residual do sistema 2-propanol água propileno glicol (propanodiol). P =101,325 kPa. (CHANG et al, 2014)..... | 68 |
| Figura 13 - Mapas de curvas residuais do sistema 2-propanol água propileno glicol. Modelo NRTL. P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto..... | 69 |

| | |
|--|-----|
| Figura 14 - Mapas de curvas residuais do sistema Acetato de etila n-hexano acetona. Modelo NRTL.P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto..... | 74 |
| Figura 15 - Mapas de curvas residuais do sistema etanol metil ciclohexano 3 metil pentano. Modelo NRTL.P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto..... | 78 |
| Figura 16 - Mapa de curvas residuais do sistema etanol água glicerol (GIL, D.I, et al.,2012)..... | 82 |
| Figura 17 - Mapa de curvas residuais do sistema etanol/água/glicerol. Método Mapa de curvas residuais do sistema etanol/água/glicerol. Método Proposto. Modelo NRTL..... | 82 |
| Figura 18 - Mapa de curvas residuais para o sistema água 1-propanol-glicerol. Método Proposto. P = 101.3 kPa. Modelo NRTL..... | 84 |
| Figura 19 - Fluxograma proposto do cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor..... | 108 |
| Figura 20 - Resultados do programa ELLV para o sistema água (1) 1-butanol (2) p-xileno (3). Coeficiente de atividade NRTL. Coeficiente de fugacidade Virial. P = 101,3 kPa..... | 111 |
| Figura 21 - Resultados do programa ELLV para o sistema água (1) 1-butanol (2) p-xileno (3). Coeficiente de atividade NRTL. Coeficiente de fugacidade Peng-Robinson. P = 101,3 kPa..... | 112 |
| Figura 22 - Resultados do programa ELLV para o sistema água (1) 1-butanol (2) tolueno (3). Coeficiente de atividade NRTL. Coeficiente de fugacidade Peng-Robinson. P = 101,3 kPa..... | 113 |
| Figura 23 - Diagrama T, x ₁ ,x ₂ sobre a existência da temperatura máxima (T _{max}). (SCHMITZ, 2006)..... | 115 |
| Figura 24 - Mapas de curvas residuais do sistema acetona clorofórmio metanol. Modelo UNIQUAC. P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto..... | 130 |

| | |
|--|-----|
| Figura 25 - Mapas de curvas residuais do sistema acetona clorofórmio metanol. Modelo UNIQUAC. P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto..... | 133 |
| Figura 26 - Mapas de curvas residuais do sistema 2-propanol água propileno glicol. Modelo UNIQUAC. P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto..... | 135 |
| Figura 27 - Mapas de curvas residuais do sistema 2-propanol água propileno glicol. Modelo UNIFAC. P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto..... | 137 |
| Figura 28 - Mapas de curvas residuais do sistema acetato de etila- n-hexano-acetona glicol. Modelo UNIQUAC.P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto..... | 138 |
| Figura 29 - Mapas de curvas residuais do sistema 2-propanol água propileno glicol. Modelo UNIQUAC.P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto..... | 141 |
| Figura 30 - Mapas de curvas residuais do etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano. Modelo UNIQUAC.P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto..... | 143 |
| Figura 31 - Mapas de curvas residuais do etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano. Modelo UNIFAC.P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto..... | 145 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema n-pentano n-hexano n-heptano..... | 60 |
| Tabela 2 - Resultados dos esforços computacionais de cada método de elaboração de mapas de curvas residuais. Modelo NRTL..... | 65 |
| Tabela 3 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário acetona (1) - metanol (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo NRTL..... | 66 |
| Tabela 4 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário acetona (1) - clorofórmio (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo NRTL..... | 66 |
| Tabela 5 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário clorofórmio (1) - metanol (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo NRTL..... | 66 |
| Tabela 6 - Comparação do esforço computacional para cada método de elaboração dos mapas de curvas residuais e para cada modelo de coeficiente de atividade. $(t_m \pm \sigma)$. Modelo NRTL..... | 67 |
| Tabela 7 - Comparação entre os desvios relativos em relação à composição do azeótropos binários por cada metodologia de elaboração dos mapas residuais. Modelo NRTL..... | 67 |
| Tabela 8 - Comparação entre os desvios relativos em relação à composição do azeótropo ternário acetona/clorofórmio/metanol por cada metodologia de elaboração dos mapas residuais. Modelo NRTL..... | 67 |
| Tabela 9 - Resultados dos esforços computacionais de cada método de elaboração de mapas de curvas residuais. Modelo NRTL..... | 70 |

| | |
|--|----|
| Tabela 10 - Comparação do esforço computacional para cada método de elaboração..... | 70 |
| Tabela 11 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário 2-propanol (1) água (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo NRTL..... | 71 |
| Tabela 12 - Comparação entre os desvios relativos em na composição do azeótropos dos binários para cada modelo de elaboração dos mapas residuais. Modelo NRTL..... | 71 |
| Tabela 13 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema acetato de etila n-hexano acetona. Modelo NRTL..... | 75 |
| Tabela 14 - Composição do azeótropo binário n-hexano e acetona e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo NRTL..... | 75 |
| Tabela 15 - Composição do azeótropo binário n-hexano e acetato de etila e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo NRTL..... | 75 |
| Tabela 16 - Comparação do esforço computacional para cada método de elaboração dos mapas de curvas residuais e para cada modelo de coeficiente de atividade. (tm ± σ)..... | 76 |
| Tabela 17 - Comparação entre os desvios relativos da composição do azeótropos dos binários para cada modelo de elaboração dos mapas residuais. Modelo NRTL..... | 76 |
| Tabela 18 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema etanol-metilciclohexano-3 metil pentano. Modelo NRTL..... | 79 |
| Tabela 19 - Composição do azeótropo do binário etanol/3 metil pentano e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo NRTL..... | 79 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 20 - Composição do azeótropo do binário etanol/metil ciclohexano e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo NRTL..... | 80 |
| Tabela 21 – Comparação do esforço computacional para cada método de elaboração dos mapas de curvas residuais e para cada modelo de coeficiente de atividade ($t_m \pm \sigma$)..... | 80 |
| Tabela 22 - Comparação entre os desvios de cada componente em cada fase e da temperatura do sistema água 1-butanol p-xileno..... | 111 |
| Tabela 23 - Comparação entre os desvios de cada componente em cada fase e da temperatura do sistema água ciclo hexano ácido acético..... | 112 |
| Tabela 24 - Comparação entre os desvios de cada componente em cada fase e da temperatura do sistema água 1-butanol tolueno..... | 113 |
| Tabela 25 - Constantes de Antoine do sistema n-pentano n-hexano n-heptano..... | 119 |
| Tabela 26 - Constantes de Antoine do sistema acetona-clorofórmio-Metanol..... | 119 |
| Tabela 27 - Constantes de Antoine do sistema 2-propanol-água propileno-glicol..... | 119 |
| Tabela 28 - Constantes de Antoine do sistema acetato de etila n-hexano acetona..... | 120 |
| Tabela 29 - Constantes de Antoine do sistema etanol metil ciclohexano 3 metil pentano..... | 120 |
| Tabela 30 - Constantes de Antoine do sistema água 1-propanol glicerol..... | 120 |
| Tabela 31 - Constantes de Antoine do sistema água 1-butanol p-xileno..... | 120 |
| Tabela 32 - Constantes de Antoine do sistema água ciclohexano ácido acético..... | 121 |
| Tabela 33 - Constantes de Antoine do sistema água 1-butanol tolueno..... | 121 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 34 - Parâmetros (A_{ij}) de coeficiente de atividade modelo NRTL. (J/mol). acetona clorofórmio metanol..... | 121 |
| Tabela 35 - Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL acetona clorofórmio metanol..... | 122 |
| Tabela 36 - Parâmetros (A_{ij}) de coeficiente de atividade modelo UNIQUAC. (J/mol) acetona clorofórmio metanol..... | 122 |
| Tabela 37 - Parâmetros (A_{ij}) de coeficiente de atividade modelo NRTL. (K) 2-propanol água propileno glicol..... | 122 |
| Tabela 38 - Parâmetros (α_{ij}) de coeficiente de atividade modelo NRTL. 2-propanol água propileno glicol..... | 122 |
| Tabela 39 - Parâmetros (A_{ij}) de coeficiente de atividade modelo UNIQUAC (K). 2-propanol água propileno glicol..... | 123 |
| Tabela 40 - Parâmetros (A_{ij}) de coeficiente de atividade modelo NRTL. (J/mol) acetato de etila n-hexano acetona..... | 123 |
| Tabela 41 - Parâmetros (α_{ij}) do modelo NRTL acetato de etila n-hexano acetona..... | 123 |
| Tabela 42 - Parâmetros de coeficiente de atividade modelo UNIQUAC. (J/mol) acetato de etila n-hexano acetona..... | 123 |
| Tabela 43 - Parâmetros (A_{ij}) de coeficiente de atividade modelo NRTL. (J/mol) etanol metil ciclohexano 3 metil pentano..... | 123 |
| Tabela 44 - Parâmetros (α_{ij}) do modelo NRTL etanol metil ciclohexano 3 metil pentano..... | 124 |
| Tabela 45 - Parâmetros de coeficiente de atividade modelo UNIQUAC. (J/mol) etanol metil ciclohexano 3 metil pentano..... | 124 |
| Tabela 46 - Parâmetros (a_{ij}) de coeficiente de atividade modelo NRTL. água 1-propanol glicerol..... | 124 |
| Tabela 47 - Parâmetros b_{ij} (K) do modelo NRTL água 1-propanol glicerol..... | 124 |
| Tabela 48 - Parâmetros c_{ij} do modelo NRTL água 1-propanol glicerol..... | 124 |
| Tabela 49 - Parâmetros A_{ij} (J/mol) do modelo NRTL água etanol glicerol..... | 124 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 50 - Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL água etanol glicerol..... | 125 |
| Tabela 51 - Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL água etanol glicerol..... | 125 |
| Tabela 52 - Parâmetros A_{ij} (K) do modelo NRTL água 1-butanol p-xileno..... | 125 |
| Tabela 53 - Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL água 1-butanol p-xileno..... | 125 |
| Tabela 54 - Parâmetros A_{ij} (K) do modelo NRTL água ciclohexano ácido acético..... | 125 |
| Tabela 55 - Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL água ciclohexano ácido acético..... | 126 |
| Tabela 56 - Parâmetros A_{ij} (K) do modelo NRTL Água 1-butanol Tolueno..... | 126 |
| Tabela 57 - Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL Água 1-butanol Tolueno..... | 127 |
| Tabela 58 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema acetona-clorofórmio-metanol..... | 127 |
| Tabela 59 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema 2-propanol água propileno glicol..... | 127 |
| Tabela 60 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema acetato de etila n-hexano acetona..... | 127 |
| Tabela 61 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema etanol metil ciclohexano 3 metil pentano..... | 128 |
| Tabela 62 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema água 1-propanol glicerol..... | 128 |
| Tabela 63 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema água etanol glicerol..... | 128 |
| Tabela 64 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema água 1-butanol p-xileno..... | 129 |
| Tabela 65 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema água ciclohexano ácido acético..... | 129 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 66 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema água 1-butanol tolueno..... | 129 |
| Tabela 67 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema Acetona Clorofórmio Metanol. Modelo UNIQUAC..... | 131 |
| Tabela 68 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário acetona (1) - metanol (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo UNIQUAC..... | 131 |
| Tabela 69 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário acetona (1) - clorofórmio (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo UNIQUAC..... | 131 |
| Tabela 70 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário clorofórmio (1) - metanol (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo UNIQUAC..... | 132 |
| Tabela 71 - Comparação entre os desvios relativos da composição do azeótropo ternário do sistema acetona (1)/ clorofórmio (2)/ metanol (3). Modelo UNIQUAC..... | 132 |
| Tabela 72 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema acetona clorofórmio metanol. Modelo UNIFAC..... | 133 |
| Tabela 73 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário acetona (1) - metanol (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo UNIFAC..... | 134 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 74 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário acetona (1) - clorofórmio (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo UNIFAC..... | 134 |
| Tabela 75 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário clorofórmio (1) - metanol (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo UNIQUAC..... | 134 |
| Tabela 76 - Comparação entre os desvios relativos da composição do azeótropo Ternário do sistema acetona (1)/ clorofórmio (2)/ metanol (3). Modelo UNIFAC..... | 134 |
| Tabela 77 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema 2-propanol água propileno glicol. Modelo UNIQUAC..... | 136 |
| Tabela 78 - Comparação entre os desvios relativos em da composição do azeótropo 2-propanol/água para cada modelo de elaboração dos mapas residuais. Modelo UNIQUAC..... | 136 |
| Tabela 79 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema 2-propanol água propileno glicol. Modelo UNIFAC..... | 137 |
| Tabela 80 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema acetato de etila n-hexano acetona. Modelo UNIQUAC..... | 139 |
| Tabela 81 - Composição do azeótropo do binário n-hexano e acetona e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIQUAC..... | 139 |
| Tabela 82 - Composição do azeótropo do binário n-hexano e acetato de etila e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIQUAC..... | 139 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 83 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema Acetato de etila n-hexano acetona. Modelo UNQUAC..... | 140 |
| Tabela 84 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema Acetato de etila n-hexano acetona. Modelo UNIFAC..... | 142 |
| Tabela 85 - Composição do azeótropo do binário n-hexano e acetona e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIFAC..... | 142 |
| Tabela 86 - Composição do azeótropo do binário N-Hexano e Acetato de etila e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIFAC..... | 142 |
| Tabela 87 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema Etanol metil ciclohexano 3 Metil pentano. Modelo UNQUAC..... | 144 |
| Tabela 88 - Composição do azeótropo do binário etanol metil ciclohexano e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNQUAC..... | 144 |
| Tabela 89 - Composição do azeótropo do binário etanol 3 metil pentano e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNQUAC..... | 144 |
| Tabela 90 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema etanol metil ciclohexano 3 Metil pentano. Modelo UNIFAC..... | 146 |
| Tabela 91 - Composição do azeótropo do binário etanol metil ciclohexano e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIFAC..... | 146 |
| Tabela 92 - Composição do azeótropo do binário etanol 3 metil pentano e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIFAC..... | 146 |

LISTAS DE SÍMBOLOS

| Símbolo | Unidades | Descrição |
|---------------|--|--|
| A | - | Constante de Antoine |
| a_i | - | Atividade do componente i |
| a | - | Parâmetro intermolecular para misturas |
| a_i | $\text{cm}^6\text{atm}^2/\text{mol}^2$ | Parâmetro de atração |
| ac | $\text{cm}^6\text{atm}/\text{mol}^2\text{K}^2$ | Parâmetro de atração crítico |
| a_{ij} | - | Parâmetros de interação para binários polares |
| a | - | Parâmetro de contribuição polar da equação do Virial |
| B_{ij} | cm^3/mol | Segundo coeficiente do Virial |
| B | - | Constante da Equação de Antoine |
| b_{ij} | - | Parâmetros de interação para binários polares |
| b | - | Parâmetro de contribuição polar da equação Virial |
| C | - | Constante de Antoine |
| D | - | Desvio relativo da composição do azeótropo |
| dV | - | Taxa de vaporização |
| \hat{f}_i^V | - | Fugacidade do componente i na fase gasosa |
| \hat{f}_i^L | - | Fugacidade do componente i na fase líquida |
| $f^{(0)}$ | - | Termos adimensionais da equação do Virial |
| $f^{(1)}$ | - | Termos adimensionais da equação do Virial |
| $f^{(2)}$ | - | Termos adimensionais da equação do Virial |
| K | - | Número de fases líquidas |
| N1 | - | É a quantidade de componentes puros que são nós |

| | | |
|----------------|------------------------|--|
| N2 | - | É a quantidade de azeótropos binários que são nós |
| N3 | - | É a quantidade de azeótropos ternários que são nós |
| NC | - | Número de componentes |
| P | bar, kPa | Pressão |
| Pc | bar | Pressão crítica |
| Pr | - | Pressão reduzida |
| R | atm. L/molK; J/molK | Constante Universal dos gases |
| σ | segundo | Desvio padrão |
| T | °C, K | Temperatura |
| Tc | K | Temperatura crítica |
| t _m | s | Tempo médio |
| Vc | cm ³ /mol | Volume crítico |
| V | cm ³ /mol | Volume molar |
| x ^o | - | Composição molar global |
| xi | - | Composição molar do componente i na fase líquida |
| yi | - | Composição molar do componente i na fase vapor |
| z | - | Fator de compressibilidade |
| Zc | - | Fator de compressibilidade crítico |
| α | - | Parâmetro do modelo NRTL |
| μ | debye | Momento dipolar |
| Δg | cal/mol | Energia de Gibbs molar de mistura |
| Φ | - | Coeficiente de fugacidade |
| ϕ_i | - | Coeficiente de fugacidade do componente i na fase gasosa |

Ω

K/kPa

Fator de conversão

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 26 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 29 |
| 2.1 O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR..... | 29 |
| 2.2 OS MODELOS DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE..... | 31 |
| 2.2.1 O modelo NRTL..... | 31 |
| 2.2.2 O modelo UNIQUAC..... | 32 |
| 2.2.3 O modelo UNIFAC..... | 33 |
| 2.3 O MODELO DE COEFICIENTE DE FUGACIDADE VIRIAL..... | 35 |
| 2.4 OS MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS..... | 38 |
| 2.5 O EQUACIONAMENTO DOS MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS..... | 44 |
| 2.6 OS MÉTODOS DE ELABORAÇÃO DOS MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS..... | 45 |
| 2.6.1 O método convencional..... | 45 |
| 2.6.2 O método Binous..... | 47 |
| 2.6.3 O método Lira..... | 49 |
| 2.7 OS MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS NA ATUALIDADE..... | 51 |
| 3. METODOLOGIA..... | 54 |
| 3.1 O MÉTODO PROPOSTO..... | 55 |
| 3.2 VALIDAÇÃO E COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS PARA A CONSTRUÇÃO DE MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS..... | 58 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 59 |
| 4.1 SISTEMA IDEAL N-PENTANO/N-HEXANO/N-HEPTANO..... | 60 |
| 4.2 SISTEMAS NÃO IDEAIS..... | 62 |
| 4.2.1 Sistema acetona/clorofórmio/metanol..... | 62 |
| 4.2.2 Sistema 2-propanol/água/propileno glicol..... | 68 |
| 4.2.3 Sistema acetato de etila/n-hexano/acetona..... | 72 |
| 4.2.4 Sistema etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano..... | 76 |
| 4.2.5 Aplicação do glicerol como agente na quebra de azeótropos..... | 81 |
| 4.2.5.1 Sistema água/etanol/glicerol..... | 81 |
| 4.2.5.2 Sistema água/1-propanol/glicerol..... | 83 |
| 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES..... | 86 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 88 |

| | |
|--|------------|
| 7. ANEXO 1..... | 105 |
| 7.1 O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR..... | 105 |
| 7.1.1 Sistema água/1-butanol/p-xileno..... | 111 |
| 7.1.2 Sistema água/ciclohexano/ácido acético..... | 112 |
| 7.1.3 Sistema água/1-butanol/tolueno..... | 113 |
| 8. ANEXO 2..... | 114 |
| 8.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DO MAPA DE CURVA RESIDUAIS..... | 114 |
| 9. ANEXO 3..... | 115 |
| 9.1 O TESTE DE ESTABILIDADE..... | 115 |
| 10. ANEXO 4..... | 118 |
| 10.1 O EQUACIONAMENTO DO MÉTODO LIRA..... | 118 |
| 11. APÊNDICE 1..... | 119 |
| 11.1 DADOS DAS CONTANTES DE ANTOINE..... | 119 |
| 11.1.1 Sistema n-pentano/n-hexano/n-heptano..... | 119 |
| 11.1.2 Sistema acetona/clorofórmio/metanol..... | 119 |
| 11.1.3 Sistema 2-propanol/água/propileno glicol..... | 119 |
| 11.1.4 Sistema acetato de etila/n-hexano/acetona..... | 120 |
| 11.1.5 Sistema etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano..... | 120 |
| 11.1.6 Sistema água/1-propanol/glicerol..... | 120 |
| 11.1.7 Sistema água/etanol/glicerol..... | 120 |
| 11.1.8 Sistema água/1-butanol/p-xileno..... | 121 |
| 11.1.9 Sistema água/ciclohexano/ácido acético..... | 121 |
| 11.1.10 Sistema água/1-butanol/tolueno..... | 121 |
| 12. APÊNDICE 2..... | 122 |
| 12.1 DADOS DOS MODELOS DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE..... | 122 |
| 12.1.1 Sistema acetona/clorofórmio/metanol..... | 122 |
| 12.1.2 Sistema 2-propanol/água/propileno glicol..... | 122 |
| 12.1.3 Sistema acetato de etila/n-hexano/acetona..... | 123 |
| 12.1.4 Sistema etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano..... | 124 |
| 12.1.5 Sistema água/1-propanol/glicerol..... | 124 |
| 12.1.6 Sistema água/1-butanol/p-xileno..... | 125 |
| 12.1.7 Sistema água/ciclohexano/ácido acético..... | 126 |
| 12.1.8 Sistema água/1-butanol/tolueno..... | 126 |

| | |
|---|------------|
| 13. APÊNDICE 13..... | 127 |
| 13.1 DADOS DAS PROPRIEDADES CRÍTICAS, FATOR ACÊNTRICO E MOMENTO DIPOLAR..... | 127 |
| 13.1.1 Sistema acetona/clorofórmio/metanol..... | 127 |
| 13.1.2 Sistema 2-propanol/água /propileno glicol..... | 127 |
| 13.1.3 Sistema acetato de etila/n-hexano/acetona..... | 127 |
| 13.1.4 Sistema etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano..... | 128 |
| 13.1.5 Sistema água/1-propanol/glicerol..... | 128 |
| 13.1.6 Sistema água/etanol/glicerol..... | 128 |
| 13.1.7 Sistema água/1-butanol/p-xileno..... | 129 |
| 13.1.8 Sistema água/ciclohexano/ácido acético..... | 129 |
| 13.1.9 Sistema água/1-butanol/tolueno..... | 129 |
| 14. APÊNDICE 4..... | 130 |
| 14.1 SISTEMA ACETONA/CLOROFÓRMIO/METANOL..... | 130 |
| 14.1.1 Modelo UNIQUAC..... | 130 |
| 14.1.2 Modelo UNIFAC..... | 133 |
| 15. APÊNDICE 5..... | 135 |
| 15.1 SISTEMA 2-PROPANOL/ÁGUA/PROPILENO GLICOL | 135 |
| 15.1.1 Modelo UNIQUAC..... | 135 |
| 15.1.2 Modelo UNIFAC..... | 137 |
| 16. APÊNDICE 6..... | 138 |
| 16.1 SISTEMA ACETATO DE ETILA/N-HEXANO/ACETONA..... | 138 |
| 16.1.1 Modelo UNIQUAC..... | 138 |
| 16.1.2 Modelo UNIFAC..... | 141 |
| 17. APÊNDICE 7..... | 143 |
| 17.1 SISTEMA ETANOL METIL CICLOHEXANO/3-METIL PENTANO..... | 143 |
| 17.1.1 Modelo UNIQUAC..... | 143 |
| 17.1.2 Modelo UNIFAC..... | 145 |

1. INTRODUÇÃO

Uma das tarefas mais comuns e desafiadoras da engenharia química é separar produtos com o maior grau de pureza possível que estão presentes numa mistura líquida. Para realizar esta tarefa a engenharia de processos nos fornece algumas alternativas tais como a destilação, a destilação reativa, a destilação extrativa e a cristalização para realizar esta separação. De todas essas alternativas supracitadas a mais utilizada é a destilação e talvez essa alternativa eventualmente venha a ser substituída. (DOHERTY e MALONE, 2001).

Os mapas de curvas residuais são uma ferramenta que pode ser utilizada para o projeto de colunas de destilação. Estes mapas possuem curvas que indicam o comportamento em razão da composição em quantidade de matéria da fase líquida à medida que a destilação se processa. Assim, os mapas de curvas residuais podem ser utilizados como um parâmetro inicial na estimativa dos possíveis produtos obtidos na destilação. Os mapas de curvas residuais são empregados na seleção de uma substância adequada para ser usada como solvente de arraste (PERRY e GREEN, 2007).

Segundo Schreinemakers (1901) - pioneiro na introdução do conceito de mapas de curvas residuais - mapas residuais indicam a composição do líquido remanescente de um processo de destilação simples (DOHERTY e PERKINS, 1977). A destilação batelada é a vaporização de uma dada mistura líquida, realizada em um tanque sem alimentação contínua, corrente(s) de reciclo, e componentes internos, como pratos ou recheios. Desse modo, com o passar do tempo, o vapor é retirado e o líquido remanescente no tanque é mais rico naquele componente menos volátil. Segundo (VAN DONGEN e DOHERTY, 1985), pode-se estender esse conceito para colunas com dispositivos internos, sejam pratos, ou recheios, e com correntes de alimentação e de refluxo (SILVA, et al., 2020).

Embora a visualização dos mapas de curvas residuais ser mais amigável para misturas ternárias, eles podem ser construídos para misturas com qualquer número de componentes (REIS, 2002). Para as misturas ternárias, utilizam-se diagramas triangulares, cujos vértices representam os componentes puros. As trajetórias das curvas seguem o sentido de aumento de temperatura durante o processo de destilação e elas são indicadas por meio de setas (REIS, 2002).

As curvas residuais apresentam uma série de aplicações, conforme indicado a seguir (PERRY e CHILTON, 2007).

1. Visualização do sistema: Localização de fronteiras de destilação, azeótropos, regiões de destilação, prováveis produtos, e regiões bifásicas.
2. Avaliação de dados laboratoriais: Localização e confirmação de azeótropos ternários, e avaliação da consistência de dados termodinâmicos.
3. Síntese de processos: Desenvolvimento conceitual, construção de fluxogramas para novos processos, e modificação daqueles já existentes.
4. Modelagem de processos: Identificação de não convergência pelas especificações da coluna, e determinação de estimativas iniciais de parâmetros, incluindo a localização da posição de alimentação, o número de estágios, a razão de refluxo, e a composição dos produtos.
5. Controle de processos: Análise do balanço material e de perfis da coluna como auxílio a sistemas de controle.

Especificamente, as curvas residuais são utilizadas na seleção de um solvente extrator, também denominado de *entrainer*, e na seleção do sequenciamento adequado das colunas para o processo de separação. Apesar dessa versatilidade, os mapas de curvas residuais apresentam uma limitação, que é a representação apenas de dados de equilíbrio, por exemplo, associados aos processos de destilação.

A obtenção de mapas de curvas residuais pode ser de fácil elaboração, como no caso de sistemas ideais, ou consideravelmente difíceis, como no caso de sistemas não ideais - principalmente os que apresentam pontos de azeótropos.

Na elaboração dos mapas de curvas residuais, é necessário ser resolvido um sistema de equações diferenciais, acoplado com um cálculo de equilíbrio de fases, no caso o equilíbrio líquido-vapor. Para o caso específico dos mapas de curvas residuais, o conjunto de equações diferenciais é ordinário e de primeira ordem.

A resolução deste sistema de equações é realizada, frequentemente, por meio de métodos numéricos implícitos (BINOUS, 2013). Por esta metodologia, o esforço computacional pode ser consideravelmente elevado e costumam ser de implementação mais complexa. Uma alternativa para contornar esse problema é a utilização de métodos explícitos para a resolução do sistema de equações diferenciais. Por essa metodologia a implementação é geralmente mais amigável e o

esforço computacional usualmente não é alto (CONSTANTINIDES e MOSTOUFI,1999). Como exemplo, pode-se citar o sistema ideal n-pentano/n-hexano/n-pentano cujo mapa residual é confeccionado por (LIRA, 2001) que utiliza o Método de Euler para elaborar os mapas de curvas residuais, o seu esforço computacional é em torno de 1 segundo.

O objetivo deste trabalho é apresentar o Método de Euler na elaboração de mapas de curvas residuais, a partir de uma análise termodinâmica e computacional. Esta metodologia é inovadora e foi estudada a fim de oferecer um código, em MATLAB, aberto, porque em boa parte dos estudos de equilíbrio líquido-vapor a maioria dos pesquisadores utilizam simuladores como o ASPEN PLUS para a elaboração dos mapas residuais (MOTEGAONKAR, et al., 2016) e (HUANG, et al., 2004). Para este fim foi utilizado o *software* MATLAB, implementado no computador LENOVO Intel® Core™ i7-7500 CPU, disponível na Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, para o cálculo e análise do comportamento das misturas azeotrópicas.

A viabilidade de aplicação da nova metodologia de elaboração de mapas de curvas residuais, aqui doravante denominado de Método Proposto, foi analisada comparando o esforço computacional bem como a análise termodinâmica da composição molar dos possíveis pontos de azeótropos dos sistemas estudados, tanto para sistemas que possuem mapas residuais disponíveis tanto quanto para sistemas que não possuem os mapas de curvas catalogados.

Neste trabalho, a metodologia proposta (Método Proposto) também incorpora o cálculo da temperatura de equilíbrio do sistema (bolha T) como uma equação diferencial, como proposto por (BINOUS, 2013); porém, adotou-se resolvê-la (em conjunto com as equações de balanço material) diretamente com o auxílio de fórmulas de diferenças finitas (estendendo ou generalizando a metodologia proposta por Lira).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A determinação precisa de dados de equilíbrio líquido-vapor é um problema que os engenheiros químicos encontram frequentemente. Quando se atinge o equilíbrio termodinâmico, o equilíbrio líquido-vapor, a uma dada pressão e temperatura, a energia de Gibbs atinge um mínimo (LIRA e ELLIOT, 1998). As composições que estão distribuídas entre as fases dependem da temperatura, pressão e da característica química das substâncias envolvidas (SMITH, et al., 2020)

Outra maneira de determinarmos o equilíbrio de fases é partindo do critério de equilíbrio dado pela Equação (1) (KORESTKY, 2007):

$$\hat{f}_i^{(V)} = \hat{f}_i^{(L)} \quad (1)$$

No caso da não-idealidade da fase líquida usamos a definição do coeficiente de atividade e para a fase vapor o coeficiente de fugacidade (SMITH, et al., 2020)

$$\hat{f}_i^{(L)} = \gamma_i x_i f_i \quad (2)$$

$$\hat{f}_i^{(V)} = y_i \hat{\phi}_i^{(V)} P \quad (3)$$

Onde f_i é a fugacidade de um líquido puro, a qual é definida como:

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^{(L)}(P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (4)$$

O termo exponencial da equação (4) é denominado de fator de correção de Poynting (SMITH, et al, 2020).

Da condição de equilíbrio da equação (1), temos:

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (5)$$

Sendo que o Φ_i é dado por (SMITH, et al., 2020):

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp \left[-\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (6)$$

Onde o coeficiente de fugacidade na condição de líquido saturado, pode calculado por (SMITH, et al., 2020):

$$\phi_i^{sat} = \exp \left(\frac{B_{ii} P_i^{sat}}{RT} \right) \quad (7)$$

E na qual deve-se aplicar:

$$B_{ii} = \frac{BRT_c}{P_c} \quad (8)$$

$$B = B^0 + \omega B^1 \quad (9)$$

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad (10)$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,173}{T_r^{4,2}} \quad (11)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (12)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (13)$$

Os valores de pressão crítica (P_c), temperatura crítica (T_c), fator acêntrico (ω) foram obtidos a partir de (YAWS, 2009).

Na Equação (5) a P_i^{sat} é dado por (YAWS, 2009).

$$\log P(mmHg) = A - \frac{B}{T(^{\circ}C) + C} \quad (14)$$

A Equação (5) é denominada de abordagem $\gamma\text{-}\Phi$ para o equilíbrio líquido-vapor, e nela são aplicados os seguintes parâmetros

- y_i é a composição em quantidade de matéria da fase vapor do componente i;
- Φ_i é o coeficiente de fugacidade da fase vapor do componente i;
- P é a pressão do sistema;
- x_i é a composição em quantidade de matéria da fase líquida do componente i;
- γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida ;
- P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i;
- ϕ_i^{sat} é o coeficiente de atividade na condição de líquido saturado;
- V_i^L é o volume molar do líquido na condição de líquido saturado;
- R é a constante universal dos gases;
- T_r é a temperatura reduzida;
- P_r é a pressão reduzida;
- ω é o fator acêntrico;
- T_c é a temperatura crítica, e
- P_c é a pressão crítica.

2.2 OS MODELOS DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE

Na literatura estão disponíveis vários modelos de coeficiente de atividade para diversos tipos de misturas. A decisão sobre qual o modelo de coeficiente de atividade a ser usado depende o tipo de sistema que está sendo estudado. Os modelos mais utilizados estão descritos a seguir (REIS, 2002).

2.2.1 O modelo NRTL

O modelo NRTL (*nonrandom two-liquid*) é uma equação proposta por RENON e PRAUSNITZ, 1968, a qual é baseada na composição local da energia de Gibbs em excesso (G^E) de misturas líquidas (RENON e PRAUSNITZ, 1968). A equação do modelo NRTL pode ser aplicada para analisar o comportamento de misturas multicomponentes (POLING, et al., 2001):

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{i=1}^{NC} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{NC} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{NC} \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{NC} G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{NC} x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^{NC} G_{kj} x_k} \right) \right] \quad (15)$$

sendo:

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (16)$$

e

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{RT} \quad (17)$$

O parâmetro α_{ji} é o parâmetro não-aleatório para uma interação binária e A_{ij} são os parâmetros de interação energética entre os componentes i e j. (WALAS, 1995)

2.2.2 O modelo UNIQUAC

ABRAMS e PRAUSNITZ (1975) desenvolveram o modelo possuindo parâmetros binários ajustáveis, o qual pode ser usado tanto para determinar o equilíbrio líquido-vapor como para o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975).

O modelo proposto pelos autores tem como ponto de partida a mecânica estatística e a teoria quase-química de Guggenheim (WALAS, 1995) para representar o comportamento molecular de um composto quando na fase líquida.. Este modelo é estendido para misturas contendo compostos ou substâncias com diferentes tamanhos e formas. Da mesma maneira que no modelo NRTL utiliza-se o conceito das composições locais. (WALAS, 1995).

Este modelo é composto por duas partes:

1. A contribuição combinatorial que está relacionada com a forma e o tamanho da molécula.
2. Uma contribuição residual que está relacionada com as interações energéticas entre as moléculas.

Para uma mistura multicomponente, o modelo UNIQUAC é dado por (LIRA, 1998):

$$\ln(\gamma_k) = \ln(\gamma_k)^{COMB} + \ln(\gamma_k)^{RES} \quad (18)$$

sendo:

$$\ln(\gamma_k)^{COMB} = \ln\left(\frac{\Psi_k}{x_k}\right) + \left(1 - \frac{\Psi_k}{x_k}\right) - 5q_k \left[\ln\left(\frac{\Psi_k}{\theta_k}\right) + \left(1 - \frac{\Psi_k}{\theta_k}\right) \right] \quad (19)$$

e:

$$\ln(\gamma_k)^{RES} = q_k \left[1 - \ln\left(\sum_i \theta_i \tau_{ik}\right) - \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{kj}}{\sum_i \theta_i \tau_{ij}}\right) \right] \quad (20)$$

Os parâmetros moleculares de tamanho (r_j) e de forma (q_j) podem ser calculados multiplicando o parâmetro de grupo pelo número de vezes que cada grupo aparece na molécula e somando todos os grupos da molécula (WALAS, 1995):

$$r_j = \sum_k v_k^{(j)} R_k \quad (21)$$

$$q_j = \sum_k v_k^{(j)} Q_k \quad (22)$$

A fração do volume molecular, (ψ_j), e na fração da superfície, (θ_j), são dados conforme as equações a seguir:

$$\psi_j = \frac{x_j r_j}{\sum_i x_i r_i} \quad (23)$$

$$\theta_j = \frac{x_j q_j}{\sum_i x_i q_i} \quad (24)$$

2.2.3 O modelo UNIFAC

Para determinar o coeficiente de atividade pelo método UNIFAC deve-se tratar a mistura líquida como uma solução de unidades estruturais que formam as moléculas da mistura. As unidades estruturais são denominadas de subgrupos e estes são definidos com o subíndice k (WALAS, 1995; SMITH, et al., 2020).

As propriedades dos subgrupos são caracterizadas pelos fatores R_k e Q_k os quais representam, respectivamente, o volume relativo e a área superficial relativa. (SMITH, et al., 2020).

Uma vantagem do modelo de coeficiente de atividade pelo modelo UNIFAC é que um número pequeno de subgrupos se combina para formar um grande número de moléculas. Os subgrupos, todos eles, pertencem ao mesmo grupo principal e são considerados idênticos em relação às interações entre os grupos. Logo, os parâmetros que caracterizam as interações entre os grupos são dados com pares dos grupos principais. Estes parâmetros de interação energética. Estes parâmetros de interação energética são representados por meio da notação a_{mk} e podem ser encontrados na literatura.

$$\ln(\gamma_k) = \ln(\gamma_k)^{COMB} + \ln(\gamma_k)^{RES} \quad (25)$$

$$\ln(\gamma_i)^{COMB} = 1 - J_i + \ln(J_i) - 5q_i \left[1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln\left(\frac{J_i}{L_i}\right) \right] \quad (26)$$

$$\ln(\gamma_i)^{RES} = q_i \left[1 - \sum_k \theta_k \left(\frac{B_{ik}}{S_k} - e_{ki} \ln\left(\frac{B_{ik}}{S_k}\right) \right) \right] \quad (27)$$

sendo:

$$J_i = \frac{r_k}{\sum_j r_j x_j} \quad (28)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (29)$$

$$S_i = \tau_{li} \sum_l \theta_l \quad (30)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (31)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (32)$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad (33)$$

$$B_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad (34)$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \quad (35)$$

$$\tau_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right) \quad (36)$$

2.3 O MODELO DE COEFICIENTE DE FUGACIDADE VIRIAL

O coeficiente de fugacidade de um componente em uma dada mistura gasosa pode ser obtido a partir da equação do virial truncada no segundo termo de acordo com a Equação (37) (TSONOPOULOS, HEIDMAN, 1990):

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} = \frac{V}{V^{gi}} \quad (37)$$

sendo:

Z é o fator de compressibilidade;

P é a pressão absoluta do sistema;

R é a constante dos gases;

V_m é o volume molar;

T é a temperatura absoluta do sistema, e

B é o segundo coeficiente do virial. É uma função da substância e da temperatura;

A principal vantagem de se usar a equação do virial é porque sua fundamentação teórica permite que seja prontamente estendida ou generalizada para descrever o comportamento de misturas com vários componentes. Para uma mistura multicomponente, o segundo coeficiente do virial, B, é dada por (TSONOPOULOS, HEIDMAN, 1990):

$$B = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j B_{ij} \quad (38)$$

A equação do coeficiente de fugacidade de um componente numa mistura gasosa, utilizando a equação do virial é dada por:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left(\frac{2}{V_m} \right) \sum_{j=1}^{NC} y_j B_{ij} - \ln Z \quad (39)$$

sendo:

$\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase gasosa;

V_m é o volume molar;

y_j é fração molar do componente j na fase gasosa;

B_{ij} é o segundo coeficiente do virial, e

Z é o fator de compressibilidade

O segundo coeficiente do virial para misturas, B_{ij} , pode ser descrito em função da temperatura, conforme a expressão (TSONOUPoulos, HEIDMAN, 1990):

$$B_{ij} = \left(\frac{RT_{cij}}{P_{cij}} \right) \left(f_{ij}^{(0)} + \omega_{ij} f_{ij}^{(1)} + f_{ij}^{(2)} \right) \quad (40)$$

A temperatura crítica T_{cij} relacionado a um par binário na mistura é dada pela expressão:

$$T_{cij} = \left(\sqrt{T_{ci} * T_{cj}} \right) (1 - k_{ij}) \quad (41)$$

Na Equação (41) os valores de k_{ij} foram tomados como zero uma vez que, nos sistemas estudados não existe disponível dados experimentais que permitam determinar o seu valor. O fator k_{ij} é uma constante característica para cada par binário da mistura. Os parâmetros de mistura para pressão crítica (P_{cij}), fator acêntrico (ω_{ij}), $f_{ij}^{(0)}$, $f_{ij}^{(1)}$ e $f_{ij}^{(2)}$ são mostrados a seguir.

$$P_{cij} = \frac{4T_{cij} \left(\frac{P_{ci} V_{ci}}{T_{ci}} + \frac{P_{cj} V_{cj}}{T_{cj}} \right)}{\left(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3} \right)^3} \quad (42)$$

Nesta equação, os parâmetros P_c , T_c , V_c para os componentes i e j representam, respectivamente, a pressão crítica, a temperatura crítica e o volume crítico.

O fator acêntrico relacionado a um par binário na mistura (ω_{ij}) é dado pela expressão:

$$\omega_{ij} = 0,5(\omega_i + \omega_j) \quad (43)$$

Na qual o ω para os componentes i e j representa o fator acêntrico desses componentes puros.

$$f_{ij}^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,330}{T_{Rij}} - \frac{0,1385}{T_{Rij}^2} - \frac{0,0121}{T_{Rij}^3} - \frac{0,000607}{T_{Rij}^8} \quad (44)$$

$$f_{ij}^{(1)} = 0,0637 + \frac{0,331}{T_{Rij}^2} - \frac{0,423}{T_{Rij}^3} - \frac{0,008}{T_{Rij}^8} \quad (45)$$

$$f_{ij}^{(2)} = \frac{a_{ij}}{T_{Rij}^6} - \frac{b_{ij}}{T_{Rij}^8} \quad (46)$$

As Equações (44), (45) e (46) são adimensionais. A Equação (46) é relacionada com o termo polar da mistura. Este termo tem relevante papel para o caso em que as temperaturas reduzidas são menores do que a unidade em sistemas contendo componentes polares, todavia para um aumento da temperatura reduzida este termo tende a zero com rapidez (TSONOPOULOS, HEIDMAN, 1990, SILVA, 2001).

Os termos polares (a_{ij}), (b_{ij}) e T_{Rij} da Equação (61) são dados por:

$$a_{ij} = \frac{a_i + a_j}{2} \quad (47)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (48)$$

$$T_{Rij} = \frac{T}{T_{c_{ij}}} \quad (49)$$

Os valores de a_i , a_j , b_i e b_j das equações (47) e (48) são dados pelas relações a seguir (YAWS, 2014; TSONOULOPOULOS, HEIDMAN, 1990):

$$a = -2,18810^{-11}(\mu_R)^4 - 7,83110^{-21}(\mu_R)^8 \quad (50)$$

$$b = 0,00908 + 7,83110^{-21}\mu_R \quad (51)$$

Nas equações (50) e (51) o parâmetro μ_R é denominado de momento dipolar reduzido e ele é calculado da seguinte maneira (TSONOULOPOULOS, HEIDMAN, 1990):

$$\mu_R = 10^5 \mu^2 \left(\frac{P_{c_i}}{T_{c_i}^2} \right) \quad (52)$$

Os parâmetros pressão crítica (P_c), temperatura crítica (T_c), volume crítico (V_c), fator acêntrico (ω) e momento dipolar (μ) são obtidos de (YAWS, 2015).

Neste trabalho o modelo de coeficiente de fugacidade utilizado foi o do Virial. A razão para a escolha deste modelo foi para evitar o uso de equações cúbicas de estado.

2.4 OS MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS

Para efetuar um efetivo processo de separação por destilação o primeiro ponto a ser analisado é fazer uma caracterização da mistura a ser processada. Para realizar tal tarefa, um dos métodos que pode ser aplicado é o estudo dos mapas de curvas residuais os quais podem ser utilizados para misturas ternárias ou para misturas com mais de três componentes (REIS, et al., 2005), (FIEN e LIU, 1994), (SEIDER e WIDAGDO, 2012) e (KIVA, et al., 2003) construíram um catálogo contendo possíveis solventes para determinadas misturas não-ideais a partir da análise de mapas de curvas residuais.

Os mapas de curvas residuais são uma ferramenta que nos auxilia na interpretação do comportamento de misturas e no projeto da sequência de colunas de destilação mais adequada para a separação de uma dada mistura. Este

sequenciamento é muito bem ilustrado por (SEADER e HENLEY, 1998) e principalmente (DOHERTY e MALONE, 2001).

O pioneiro na introdução do conceito de mapas de curvas residuais foi Schreinemakers, o qual conceituou mapas residuais como sendo “a composição do líquido remanescente de um processo destilação simples (DOHERTY e PERKINS, 1977). A destilação simples é a vaporização de uma dada mistura líquida a qual é realizada em um tanque na ausência de uma alimentação contínua, corrente(s) de reciclo, sem componentes internos tais como pratos ou recheios. Logo, com o passar do tempo o vapor é retirado e o líquido remanescente no tanque é mais rico naquele componente menos volátil.

Apesar do fato de que o conceito de mapas de curvas residuais ter seu cerne para processo de destilação simples, ele pode também ser aplicado para colunas com dispositivos internos sejam eles pratos ou com recheios e com correntes de alimentação e correntes de refluxo (VAN DONGEN e DOHERTY, 1985).

Embora a visualização dos mapas de curvas residuais ser mais amigável com misturas ternárias, eles podem, também, ser construídos para misturas com qualquer número de componentes. Para as misturas ternárias, as curvas são representadas em diagramas triangulares, onde seus vértices são representados pelos componentes puros. Os mapas de curvas residuais são compostos de curvas, cujas trajetórias têm a direção do aumento de temperatura durante a destilação.

A direção das trajetórias das curvas dos mapas residuais é indicada por setas as quais nos mostram o aumento da temperatura. Para sistemas heterogêneos há uma situação intrigante que é a de que não existe nenhuma evidência de que a temperatura aumenta ao longo das curvas residuais. (PHAM e DOHERTY 1990).

Especificamente, as curvas residuais são utilizadas na seleção de um solvente extrator, também denominado de *entrainer* e na seleção do adequado sequenciamento das colunas para o processo de separação.

Apesar de toda essa versatilidade dos mapas de curvas residuais, eles apresentam uma limitação que é o fato de que estes são adequados apenas para representação de dados de equilíbrio de processos tais como destilação, adsorção ou separação por membranas.

Os mapas de curvas residuais podem ser de fácil construção, como no caso de sistemas ideais, e podem ser complexos e difíceis de construir como no caso de

sistemas azeotrópicos. Os mapas de curvas residuais possuem uma melhor visualização para sistemas ternários, os quais são representados por diagramas triangulares. Os componentes puros são representados pelos vértices do triângulo, conforme a Figura 1:

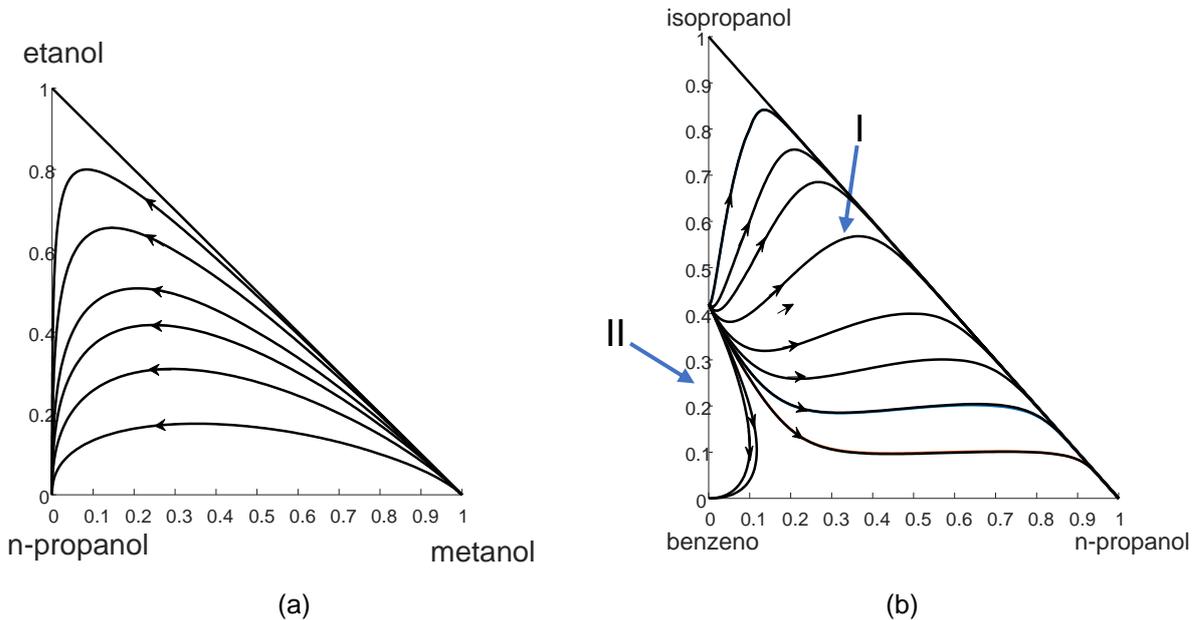


Figura 1- Mapas de curvas residuais: (a) sistema zeotrópico. (b) sistema com um azeótropo. (Doherty e Malone, 2001).

A localização dos componentes nos vértices do triângulo, deve ser tal que proporcione ao leitor uma rápida e fácil visualização pois isso trará mais conforto na interpretação das curvas residuais.

Entretanto, no caso da localização dos componentes nos vértices ainda não existe um padrão a ser seguido. O que se tem atualmente é que, para um sistema ternário, o componente com maior ponto de ebulição (menos volátil) fique localizado no vértice inferior esquerdo, o componente com menor ponto de ebulição (mais volátil) fique localizado no vértice inferior direito e o composto com o ponto de ebulição entre o mais volátil e o menos volátil fique localizado no vértice superior. O que deve ficar claro é que a localização dos componentes deve ser tal que a interpretação e visualização das curvas seja favorável, isto vale para sistemas ternários homogêneos e heterogêneos.

Para um sistema ideal como mostrado na Figura 1(a), as curvas partem do vértice do metanol, avançam no sentido do etanol e depois se afastam desse e

caminham para o vértice do n-propanol. Esse comportamento é válido também para sistemas zeotrópicos, conforme pode-se visualizar na Figura 2:

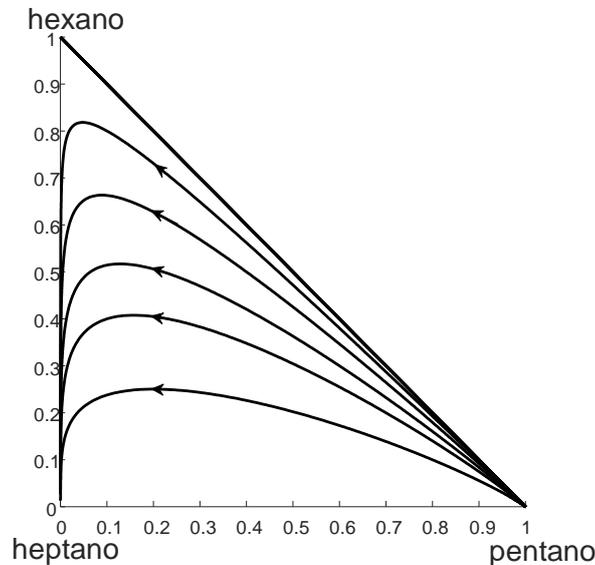


Figura 2 - Sistema zeotrópico: pentano-hexano-heptano.(Perry e Green, 2007).

O conjunto de curvas que formam o mapa de curvas residuais inicia-se em um ponto de composição definida e termina em outro ponto de composição definida, esse conjunto de curvas contidas neste intervalo definem uma região. Conforme podemos ver na Figura 2, as curvas formam apenas uma região de destilação e este é um comportamento comum para os sistemas zeotrópicos. Nestes sistemas obteremos, como produto de fundo, sempre o componente com o maior ponto de ebulição (menos volátil).

Nos sistemas azeotrópicos os mapas de curvas residuais possuem regiões distintas de destilação. Neste ponto cabe uma observação interessante. Na Figura (1b), se uma alimentação estiver na região I o produto de fundo será o n-propanol e se uma alimentação estiver na região II, o produto de fundo será o benzeno. Esse comportamento independente da alimentação da coluna (DOHERTY e MALONE, 2001).

Os pontos singulares das curvas residuais são definidos como sendo aqueles em que a força para a mudança da composição líquida se torna nula. Este ponto é dado pelos pontos azeotrópicos e pelos vértices dos triângulos (os componentes

puros). Seja uma mistura ternária e um azeótropo binário, neste sistema existem quatro pontos singulares, os três vértices e o azeótropo binário. (DOHERTY e MALONE, 2001)

As curvas residuais, como mencionado anteriormente, caminham no sentido do aumento da temperatura, elas divergem dos vértices dos componentes mais voláteis, e convergirão para o vértice onde se localiza o componente menos volátil, o de maior ponto de ebulição. Existem vértices onde as curvas residuais nem são expulsas e nem são recebidas, estes componentes são aqueles de volatilidade intermediária. Aquela região do mapa no qual as curvas residuais são expulsas ou são abrigadas são denominadas de nós, o restante é denominado de selas. Com respeito aos nós eles são classificados em estáveis onde a curva converge, e instáveis onde a curva diverge. No diagrama triangular e em qualquer região da destilação o vértice que abriga o componente menos volátil é o nó estável, do contrário o nó é instável. Na sela a curva residual nem converge e nem diverge. A Figura 3, a seguir, mostra os nós e as selas (BINOUS, 2013):

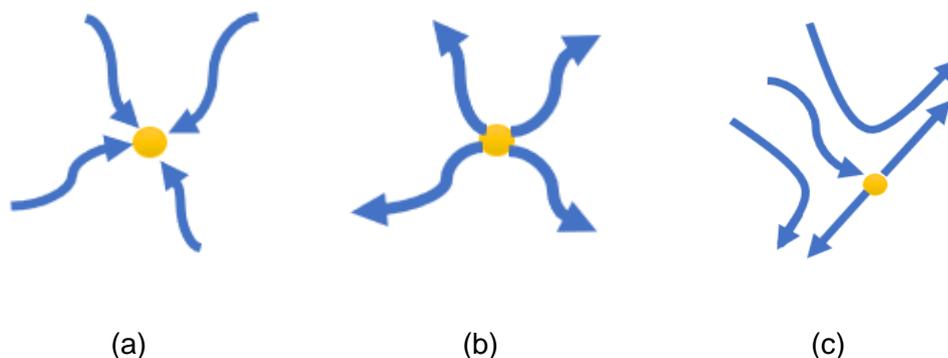


Figura 3 - Representação das curvas residuais nos pontos singulares. (A): nó estável. (B): nó instável. (C): sela.

(FIEN e LIU, 1994) discutiram sobre misturas ternárias que apresentam um azeótropo ternário, sendo este um caso incomum, e três azeótropos binários. Na existência de um azeótropo ternário, deve-se decidir se este é um nó ou sela:

“Um azeótropo ternário é um nó se uma das espécies é menos volátil ou mais volátil ou se a soma do número dos números de nós de componentes puros e o número de binários azeótropos é menor do que quatro. De outra maneira, o azeótropo ternário é uma sela” (DOHERTY e MALONE, 2001).

Os outros vértices podem ser classificados, de acordo com as seguintes expressões (DOHERTY e PERKINS, 1979):

$$N_2 = \frac{2 + B - N_1 - 2N_3 + 2S_3}{2} \quad (53)$$

$$S_2 = B - N_2 \quad (54)$$

Sendo:

B é a quantidade de azeótropos binários;

N1 é a quantidade de componentes puros que são nós;

N2 é a quantidade de azeótropos binários que são nós;

N3 é a quantidade de azeótropos ternários que são nós;

S1 é a quantidade de componentes puros que são selas;

S3 é a quantidade de azeótropos ternários que são nós.

Como exemplo de aplicação das equações acima, considere a mistura formada por benzeno, isopropanol e n-propanol da Figura (1b) (DOHERTY e MALONE, 2001):

- Temperatura de ebulição dos componentes puros:
Benzeno: 80,1 °C
Isopropanol: 82,3°C
n-Propanol: 97,3°C
- Azeótropos:
Benzeno + isopropanol: 71,7°C
Benzeno + n-propanol: 77,1°C

Para este sistema, a sua origem no ponto de azeótropo entre benzeno-isopropanol caracteriza um nó instável. Com relação aos vértices representados pelo benzeno e propanol, as curvas chegam nestes vértices caracterizando-os como nós estáveis. No vértice representado pelo isopropanol as curvas aproximam dele, mas não o atingem, caracterizando-o como uma sela. Este sistema não apresenta azeótropo ternário, mas apresenta dois azeótropos entre o sistema benzeno-isopropanol (nó instável) e um azeótropo benzeno-propanol onde as curvas se aproxima e afastam deste ponto caracterizando-o como uma sela. Por fim as curvas residuais caminham sempre no sentido do aumento da temperatura. Diante da explanação acima, temos que:

- $N_3 = S_3 = 0$;

- $N_2 = S_2$;
- $2N_3 - 2S_3 + N_2 - S_2 + N_1 = 2$; Sendo $N_1 = 2$, logo $N_2 = S_2$.

2.5 O EQUACIONAMENTO DOS MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS

A modelagem dos mapas de curvas residuais está solidificada no entendimento de um processo de destilação simples, conforme a Figura 4:

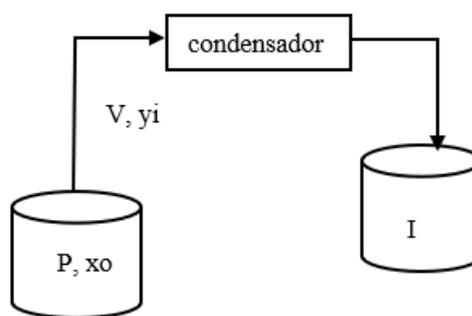


Figura 4 - Representação de um sistema de destilação simples. I (tanque destilado). (Silva, et al., 2020)

Neste processo, vaporiza-se uma mistura de composição global (x^0), e esse vapor (V), de composição y_i , em todo o instante, está em equilíbrio termodinâmico com o líquido remanescente. As curvas residuais descrevem a trajetória da mudança de fase do líquido com o tempo (DOHERTY e PERKINS, 1978). Em caso de azeótropos, os mapas de curvas residuais apresentam regiões distintas de destilação. Os vértices, além de representarem os componentes puros, são pontos singulares, onde a força motriz capaz de alterar a composição do líquido é nula.

Na literatura, é usual tratar curvas residuais e linhas de destilação, de modo indistinto; porém, a linha de destilação é uma linha de operação de refluxo total (WIDAGO e SEIDER, 1996). Próximo aos pontos singulares, porém, as propriedades de ambas se tornam idênticas (CASTILLO, et al., 1998).

A metodologia de elaboração de curvas residuais baseia-se em (DOHERTY e PERKINS, 1978). Após a análise do processo ilustrado na Figura 4, esses autores apresentaram equações matemáticas para a construção das curvas residuais, obtidas por meio de balanços de massa em estado não-estacionário e de relações de equilíbrio termodinâmico. Na sequência, realiza-se a integração das equações de

balanço material, um conjunto de equações diferenciais não-lineares, que descreve a alteração da composição do líquido com o tempo para sistemas ideais e não ideais, conforme mostrado a seguir (SILVA, et al., 2020):

$$\frac{dx_i^o}{d\xi} = (x_i^o - y_i) \quad i = 1 \dots NC \quad (55)$$

em que x_i^o é a composição global do componente i na mistura líquida, e y_i é a composição do componente i na fase vapor.

Uma interpretação para o parâmetro ξ , segundo FIDKOWISK (1993), é dada a seguir.

1. Comprimento adimensional de uma coluna com recheio. Nesta situação, a solução da Equação (55) representa o perfil de composições, em uma coluna com recheio, com refluxo total.
2. Tempo adimensional de um processo de destilação em um tanque aberto. Neste caso, a solução da Equação (55) representa a curva de destilação simples.

Neste trabalho, o foco é a representação de um processo de destilação, portanto, ξ é entendido como um tempo adimensional. Para resolver a Equação (55), é necessário indicar as composições globais iniciais, isto é, a composição inicial da mistura (\mathbf{x}^o). A obtenção da Equação (55) está descrita no Anexo 1. Os métodos de elaborar os mapas de curvas residuais serão apresentados a seguir.

2.6 OS MÉTODOS DE ELABORAÇÃO DOS MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS

2.6.1 O método convencional

As curvas residuais geradas para os sistemas homogêneos são produzidas integrando-se a Equação (55) em ambos os sentidos, positivo e negativo. Para o sentido negativo, multiplica-se a Equação (55) por (-1). Os incrementos no passo de integração, ξ , da Equação (55), devem ser tais que atinjam um valor suficiente para a geração da curva residual por completo. Para cada composição molar global da fase líquida (\mathbf{x}^o) uma curva residual do sistema é gerado. Para elaborar curvas que preencham todo o espectro do diagrama triangular, é necessário tomar várias composições globais da mistura líquida. Estas composições são tomadas de forma genérica. No caso de o sistema ser não ideal uma condição inicial de coeficiente de

fugacidade é tomado igual a 1 e conforme o programa caminha, a convergência do coeficiente de fugacidade é testada até que a uma tolerância de 10^{-5} seja atingida.

O cálculo do equilíbrio de fases, no caso do ponto de bolha T, é realizado por meio da configuração γ - Φ , conforme as equações (56) e (57) (SMITH, et al., 2020).

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i(T, x_i) P_i^{sat}(T)}{P \Phi_i(T, P, y_i)} \quad (56)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} y_i = 1 \quad (57)$$

O fluxograma para o Método Convencional está mostrado na Figura (5).

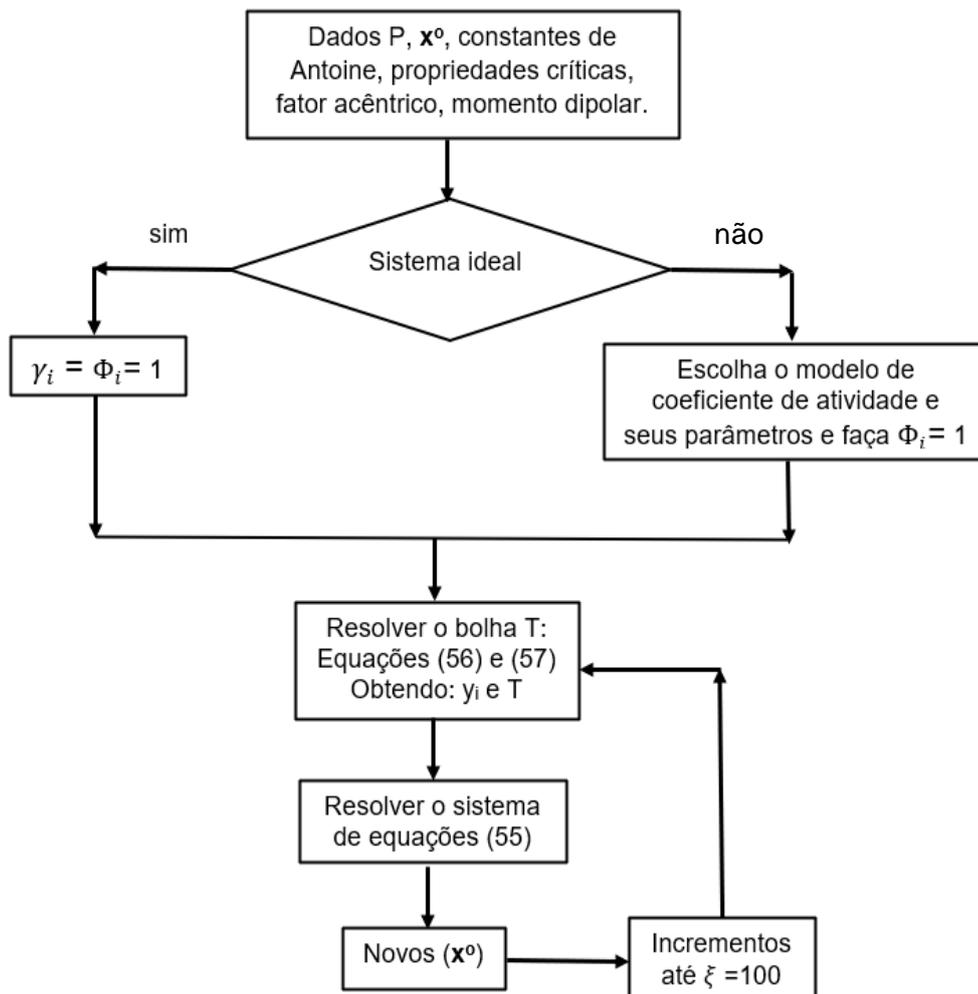


Figura 5 - Fluxograma do Método Convencional.(REIS, 2002).

2.6.2 O método Binous

O Método de Binous consiste em realizar o cálculo do bolha T em conjunto com o sistema de equações diferenciais (SILVA, et al., 2020). Neste método (BINOUS, 2013), resolveu a equação do bolha T por meio de uma equação diferencial usando uma técnica de relaxação denominada de falso transiente adicionando um termo pseudo-transiente à equação do bolha T, em seguida o processo de resolução é prosseguido por meio de incrementos de tempo, que para o caso dos mapas de curvas residuais, é o tempo adimensional. Uma desvantagem deste método que em certos casos, várias etapas são necessárias para obter uma convergência da solução (WILKES, 2006).

Assim o método de Binous consiste em resolver as equações (58) a (60):

$$y_i = \frac{x_i^o \gamma_i P_i^{sat}}{P \Phi_i} \quad (58)$$

$$\frac{dx_i^o}{d\xi} = (x_i^o - y_i) \quad i = 1 \dots NC \quad (59)$$

$$\frac{dT}{d\xi} = \Omega * \left[\sum_{i=1}^{NC} \frac{x_i^o \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i} - P \right] \quad (60)$$

A Equação (58) representa o equilíbrio líquido-vapor na configuração γ - Φ , e a Equação (59), as equações diferenciais que fornecem as novas composições da fase líquida (\mathbf{x}^o) e a Equação (60) é a equação do bolha T com a técnica do falso transiente.

Observando a Equação (60) nota-se a presença de um parâmetro (Ω) o qual é um fator de conversão. Este fator foi introduzido com o intuito de tornar a Equação (60) dimensionalmente consistente, isto é, os ambos os lados da equação terão as mesmas dimensões e as mesmas unidades. O fator (Ω) tem o valor de 1 e unidades de K/kPa.

Nestas equações, a temperatura está inclusa tanto nos coeficientes de atividade para a fase líquida, quanto nos coeficientes de fugacidade para a fase vapor. Para uma temperatura correta, deve-se satisfazer a Equação (60), que diz que a soma das pressões parciais é igual a pressão total do sistema.

Portanto, a construção das curvas residuais pode ser obtida a partir de uma composição global (\mathbf{x}^o). Inicialmente, resolve-se o sistema de equações dado pela Equação 5, que é a relação entre a fase líquida e a fase vapor na formulação γ - Φ e, então, o sistema de equações diferenciais dado pelas equações (59) e (60).

Neste método, propõe-se que a solução do sistema de equações (59) e (60) seja feita a partir da rotina *ode15s* do MATLAB. Utiliza-se este método para o caso de resolução de equações diferenciais rígidas. O sistema de equações é dado por $y' = f(t, y)$, com intervalo de integração $[0, t]$, e condições iniciais y_0 . Também é possível envolver uma matriz de massa, Equação (61), que é uma matriz diagonal (elementos iguais a 1) com $(NC+1)$ linhas e colunas, em que NC é o número de componentes.

$$M(t,y)y' = f(t,y) \tag{61}$$

O fluxograma do Método Binous é dado pela Figura (6) onde, para o caso de o sistema ser não ideal, um valor inicial de coeficiente de fugacidade inicial foi tomado como 1 e conforme o programa evolui um teste de convergência para o coeficiente é realizado até que atinja uma convergência de 10^{-5} .

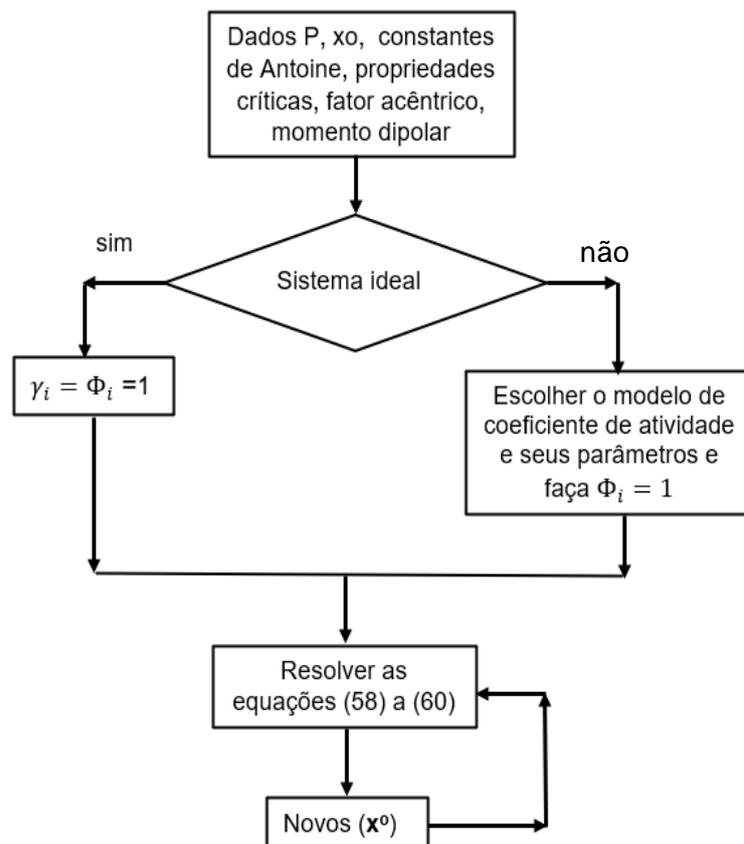


Figura 6 - Fluxograma Método Binous.

2.6.3 O método Lira

No Método Lira, a partir de um balanço de massa apropriado numa unidade de destilação simples, como indicado Figura (4) e Anexo (4), obtém-se a equação de geração das curvas residuais (LIRA, 1999):

$$(y_i - x_i)[d(\ln(nL))] = dx_i \tag{62}$$

A derivada $d(\ln(nL))$ é denominada de taxa de evaporação do líquido que será representado por dV para simplificar a escrita das equações. Valores diferenciais de dV são adimensionais e podem ser escolhidos arbitrariamente para gerar valores diferenciais de dx_i . Uma vez determinado o conjunto de valores, dx_i , a Equação (63) pode ser usada diretamente como uma equação de diferença finita, de maneira tal que:

$$x_{novo} = x_{antigo} + (y - x_{antigo})dV \quad (63)$$

sendo:

x_{novo} é a nova composição molar da fase líquida fornecida pela Equação (63);

x_{antigo} é a composição molar anterior da fase líquida;

y é a composição molar da fase vapor

O fluxograma do Método Lira é dado pela Figura (7). Neste método como nos anteriores um valor inicial para o coeficiente de fugacidade para sistemas não ideais é tomado como 1 e com o avançar do programa uma convergência de 10^{-5} é testada.

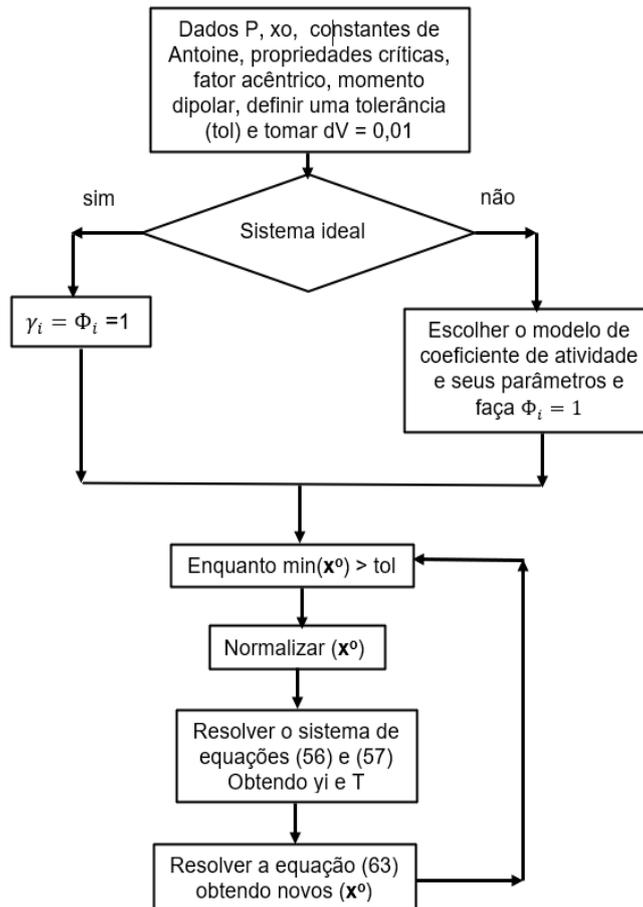


Figura 7 - Fluxograma do Método Lira.

Para o método explícito de Euler, um valor de dV igual a 0,01 obtém-se resultados satisfatórios e que para cada sistema estudado, um novo valor de dV deve ser aplicado. (DOHERTY e MALONE, 2001).

2.7 OS MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS NA ATUALIDADE

Os mapas de curvas residuais têm uma ampla aplicação nos processos de separação por destilação azeotrópica e extrativa. Além destas aplicações, os processos de destilação reativa também analisados por meio dessa técnica vêm ganhando destaque.

Um exemplo de aplicação da técnica na análise de processos de separação por destilação azeotrópica constitui um extenso estudo sobre o melhor solvente para separar uma mistura formada por água-etanol (REIS, 2002). Neste trabalho, a autora por meio dos mapas de curvas residuais, apontou que o etileno glicol é o melhor

solvente para a separação da mistura etanol-água pois o etileno glicol não forma novos azeótropos e, tão pouco, regiões distintas de destilação e com isso é possível obter os três componentes puros ao final da destilação.

(YU, et al., 2014) verificaram o comportamento de uma destilação reativa por meio dos mapas de curvas para o processo. Ao utilizarem os mapas de curvas residuais, os autores puderam levantar parâmetros da destilação reativa os quais indicam os possíveis produtos desse processo.

(CARRERA-RODRÍGUEZ, et al., 2011) desenvolveram uma nova abordagem na elaboração de mapas de curvas residuais. Neste trabalho, eles compararam a nova metodologia com o Método Convencional. Foram realizados testes em sistemas não ideais à pressão atmosférica, onde o ponto de bolha, em termos de temperatura é restringido pela temperatura de ebulição dos componentes puros. Essa metodologia se mostra promissora, pois os mapas residuais obtidos foram bem próximos aos da metodologia convencional e com um esforço computacional reduzido.

(WANG e HUANG, 2011) estudaram a reação de produção de acetato glicol a partir do glicol butil e ácido acético por meio de uma reação de esterificação. Neste trabalho, os autores testaram os compostos: ciclohexano, dicloro etileno, tolueno e octano como possíveis solventes para a reação em questão. Por meio do uso dos mapas de curvas residuais, os autores descreveram todo o processo de destilação reativa.

(MATSUDA e FUKANO, 2012) fizeram uma determinação ebulliométrica e um estudo do equilíbrio em misturas ternárias contendo álcoois, dentre eles o metanol/propanol/2-propanol, utilizando o modelo de coeficiente de atividade dado por WILSON. Neste estudo, os autores usaram o software comercial ASPEN PLUS na elaboração dos mapas de curvas residuais a fim de verificar os possíveis produtos que se pode obter do processo.

(SALE-CRUZ, M. et al., 2012) estudaram os pontos críticos de misturas reativas. Os autores utilizaram dois sistemas reativos, a saber, a esterificação do ácido acético com etanol em presença de CO₂, sendo esta uma reação reversível, e uma reação irreversível de hidro-dessulfurização do 4,6-dimetilbenzotiofeno, na qual foi usada a tetralina como solvente para a produção de diesel de baixo teor de enxofre. Os mapas de curvas residuais foram utilizados como ferramenta para a observação e análise dos pontos críticos das misturas.

Diante do exposto acima, fica evidente a importância e a eficácia da aplicação dos mapas de curvas residuais em diversos processos, seja com a presença ou não de reação química, na estimativa de parâmetros operacionais e de projeto de colunas de destilação.

(MATSUDA e FUKANO, 2012), outros autores utilizam *software* comerciais para a obtenção de mapas de curvas residuais. (ZAPATA, R. B. et al., 2014) realizaram uma simulação de uma destilação batelada para a recuperação de epóxido de limoneno. As análises dos mapas de curvas residuais, via ASPEN PLUS, indicaram que a destilação batelada são adequadas para separar epóxido de limoneno. (ZHU, Z. et al., 2016) analisaram um processo de destilação da mistura acetonitrila, metanol e benzeno via mapas de curvas residuais elaborados via ASPEN PLUS. Diante desta demanda, uma nova metodologia foi implementada neste trabalho, buscando auxiliar os diversos estudos que podem ser realizados com os mapas de curvas residuais.

3. METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada para a elaboração dos mapas de curvas residuais para sistemas ideais e não ideais. Os mapas de curvas residuais serão elaborados pelos métodos Convencional, Binous, Lira e o Método Proposto. Em relação ao último, serão apresentados, neste capítulo, a sua formulação e descrição e o seu fluxograma.

Em todas as metodologias aqui estudadas o coeficiente de fugacidade que será usado é o do Virial, uma vez que os sistemas estudados estão sob a condição de pressão atmosférica.

A medida do tempo de processamento foi dada pela média aritmética dos tempos com seus correspondentes desvios padrões, de acordo com as Equações (64) e (65):

$$t_m = \frac{\sum_{i=1}^3 t_i}{3} \quad (64)$$

Sendo, t_m o tempo médio e t_i o valor de cada tempo ambos com unidades de segundos.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 (t_i - t_m)^2}{3}} \quad (65)$$

Sendo, σ o desvio padrão em segundos.

3.1 O MÉTODO PROPOSTO

O Método Proposto, neste trabalho, para elaborar uma nova proposta de construção dos mapas de curvas residuais foi associar as formulações de (LIRA, 1999) e (BINOUS, 2013).

O Método de Lira é similar ao Método Convencional, pois primeiramente, resolve-se o cálculo da temperatura de equilíbrio do sistema (bolha T) por meio de uma sub-rotina ou cálculo à parte e, a seguir, resolve-se o balanço material — Equação (57).

(BINOUS, 2013) modificou o Método Convencional incorporando o cálculo ou a determinação da temperatura de equilíbrio do sistema (bolha T) por meio de uma equação diferencial, de forma a resolver, simultaneamente, as equações (58) a (60).

No equacionamento desta nova metodologia de elaboração dos mapas de curvas residuais, modifica-se a Equação (66) de forma a torná-la uma função da taxa de evaporação dV :

$$\frac{dT}{dV} = \Omega * \left[\sum_{i=1}^{NC} \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i} - P \right] \quad (66)$$

Novamente, tomando-se valores arbitrários para as variações na taxa de evaporação (dV) obtém-se novos valores das variações de temperatura (dT), podendo-se expressar esta equação como uma fórmula de diferenças finitas, de tal modo que:

$$T_{novo} = T_{antigo} + \left[\Omega * \left(\sum_{i=1}^{NC} \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i} - P \right) \right] dV \quad (67)$$

Assim, a proposta de resolver os mapas de curvas residuais é resolver o conjunto das equações (58), (63) e (67) simultaneamente sem a necessidade de calcular a temperatura de equilíbrio do sistema (bolha T) da maneira convencional.

Observa-se nas equações (66) e (67) a presença do fator de conversão (Ω). Aqui este fator de conversão tem a mesma utilidade que é de tornar estas equações

dimensionalmente homogêneas e consistentes, como na equação de tornar a Equação (60).

As equações (63) e (67) são equações algébricas que não geram muitas dificuldades para a sua implementação ou resolução. Nas equações mostra o fator de correção. Esta metodologia não necessita do auxílio de sub-rotinas para determinar a temperatura do sistema (cálculo da temperatura com base das condições do sistema em um dado ponto de bolha) e elimina o uso de pacotes que resolvam equações diferenciais. Ressalta-se ainda que, nesta nova metodologia as sub-rotinas usadas são para determinar o coeficiente de atividade, o coeficiente de fugacidade e a temperatura de saturação dos componentes da mistura.

A ausência de sub-rotinas para o cálculo da temperatura de equilíbrio — a partir das condições do sistema em um dado ponto de bolha (cálculo bolha T) — e a resolução de um sistema de equações diferenciais com o auxílio de fórmulas simples de diferenças finitas tornam, geralmente, o programa menos dispendioso em termos de custo computacional para a obtenção de curvas residuais quando comparado com o Método Convencional e o Método de Lira.

Uma temperatura de partida para o Método Proposto se faz necessária. Como este cálculo envolve um equilíbrio líquido-vapor, uma temperatura adequada para iniciar os cálculos é dada a seguir (SMITH, et al., 2020)

$$T = \sum_{i=1}^{NC} x_i^o * T_i^{sat} \quad i = 1 \dots NC \quad (68)$$

sendo que T_i^{sat} é obtida da equação de Antoine (YAWS, 2008):

$$\log P(mmHg) = A - \frac{B}{T(^{\circ}C) + C} \quad (69)$$

Na Equação (69), T é a temperatura em graus Celsius, P é a pressão de saturação em mmHg, A, B e C são as constantes de Antoine para os componentes do sistema, as quais são obtidas na literatura (YAWS, 2008).

No método proposto se faz necessário, a partir da temperatura inicial, adotar o valor do coeficiente de fugacidade igual a 1. Após resolver as equações (68), (58), (63) e (67), determina-se novos valores de coeficiente de fugacidade e a seguir

realiza-se um teste de convergência. Caso o valor do coeficiente de fugacidade convirja a temperatura está determinada caso contrário, resolve-se novamente as equações (68), (58) e (67) novamente as equações até que se atinja a convergência do coeficiente de fugacidade. Como no método de Lira, um valor adequado para o dV para ser aplicado nas equações (63) e (67) é de 0,01. O fluxograma do Método Proposto está apresentado na Figura (8). Como nas metodologias anteriores, para o caso de um sistema não ideal um valor inicial para o coeficiente de atividade igual 1 é tomado e conforme o programa é executado, até que a convergência de 10^{-5} para o coeficiente de fugacidade é testada.

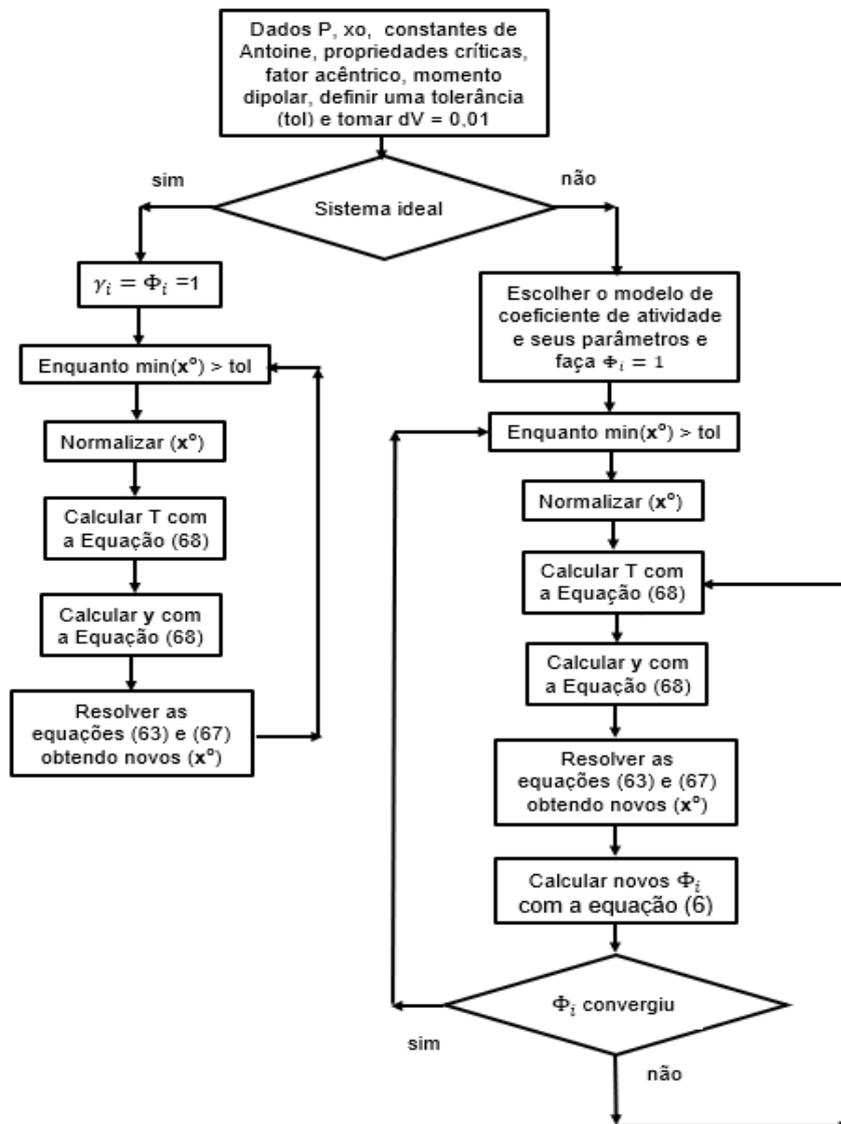


Figura 8 - Fluxograma do Método Proposto.

3.2 VALIDAÇÃO E COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS PARA A CONSTRUÇÃO DE MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS

A primeira etapa em qualquer atividade computacional que represente um sistema é verificar a sua validade. Desta maneira foi realizada a comparação dos resultados do programa do Método Proposto (residual_4) com os mapas de curvas residuais dados pela literatura. Os sistemas usados para validar o programa foram n-pentano/n-hexano/n-heptano, acetona/clorofórmio/metanol e 2-propanol/ água/ propileno glicol. A validação para o sistema n-pentano/n-hexano/n-heptano foi realizada através da comparação dos mapas de curvas residuais obtidas pelo Método Proposto com os mapas de curvas residuais obtidas por (PERRY e GREEN, 2007) e também com os métodos Convencional, Binous e Lira.

Nos últimos anos os problemas a serem resolvidos em diversas áreas do conhecimento tais como megaestrutura, mecânica do contínuo, nanotecnologia, a computação quântica e o desenvolvimento de novos materiais exige um tempo de processamento maior para serem resolvidos devido a sofisticação destes problemas, o que traz um incentivo no sentido de obter respostas com maior qualidade objetivando tratar os problemas complexos, em um tempo de processamento menor. Assim o tempo de processamento será um parâmetro analisado para todos os métodos de elaboração dos mapas de curvas residuais e comparados entre si a fim de verificar se na metodologia proposta houve uma atenuação no tempo de processamento para a elaboração dos mapas de curvas residuais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os mapas de curvas residuais estudados são para sistemas ideais e sistemas não ideais e os seguintes resultados foram analisados e mostrados em forma de gráficos e tabelas:

- Os mapas de curvas residuais;
- O tempo de processamento médio despendido na execução de cada sistema com seu respectivo desvio padrão;
- Os resultados dos pontos de azeótropos em termos de composição em quantidade de matéria com seus respectivos desvios em relação aos dados experimentais.
- Os sistemas estudados na confecção dos mapas de curvas residuais, para cada metodologia, são tanto de casos que estão catalogados na literatura quanto para sistemas que não estão catalogados. O sistema ideal estudado foi o n-pentano/ n-hexano/n-heptano.
- Para os sistemas homogêneos estudados, a comparação entre as metodologias será feita em termos de esforço computacional e também comparar os resultados dos pontos dos possíveis azeótropos que possam existir. Os pontos azeotrópicos serão comparados em termos de desvio relativo em relação aos dados experimentais.

Os sistemas que possuem mapas residuais catalogados servirão de parâmetro para a validação da metodologia proposta. Os sistemas que possuem mapas de curvas residuais catalogados são acetona/clorofórmio/metanol e 2-propanol/água/propileno glicol. Outros sistemas examinados, mas que não possuem os mapas catalogados, são acetato de etila/n-hexano/acetona e etanol/metil ciclohexano/3-metil-pentano e estes sistemas são os mais presentes na literatura (DOHERTY e MALONE, 2001, LIRA e ELLIOT, 1998).

A composição da alimentação ou a composição inicial para a construção dos mapas foi tomada arbitrariamente e de igual de composição para todas as metodologias a fim de preencher todo o espectro do diagrama ternário.

Para todos os sistemas estudados, as constantes de Antoine estão apresentadas no Apêndice (1), os parâmetros de coeficiente de atividade estão no

Apêndice (2), os dados das propriedades críticas e momento dipolar estão disponíveis no Apêndice (3).

4.1 SISTEMA IDEAL N-PENTANO/N-HEXANO/N-HEPTANO

A Tabela 1 indica os valores dos tempos de execução de cada método de elaboração dos mapas de curvas residuais, com seus respectivos desvios padrão. Os resultados mostram que o tempo de processamento pelo Método Proposto foi menor em comparação aos outros métodos.

Tabela 1 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema n-pentano n-hexano n-heptano

| tempo (s) | Método de resolução dos mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------|---|-------------|-------------|-----------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Método Proposto |
| t ₁ | 5,18 | 1,14 | 1,56 | 0,87 |
| t ₂ | 4,50 | 1,18 | 1,56 | 0,99 |
| t ₃ | 4,59 | 1,07 | 1,21 | 0,87 |
| t _m | 4,76 | 1,13 | 1,44 | 0,91 |
| s | 0,37 | 0,06 | 0,20 | 0,07 |
| t = t _m ± σ | 4,76 ± 0,37 | 1,13 ± 0,06 | 1,44 ± 0,20 | 0,91 ± 0,07 |

t_m: tempo médio (segundos). σ desvio padrão (segundos).

Para a elaboração dos mapas de curvas residuais para o sistema n-pentano/n-hexano/n-heptano foram tomadas várias composições em quantidade de matéria da alimentação.

Analisando a Figura 9 (d) e comparando com a Figura (2), percebe-se que a elaboração dos mapas de curvas residuais pelo Método Proposto é similar aos resultados de (DOHERTY e MALONE, 2001). Em ambas as figuras, não foi detectada a presença de pontos de azeótropos e não há regiões distintas de destilação. As curvas caminham para o componente menos volátil indicando que ao fim do processo de destilação será obtido o n-heptano puro.

Pode-se observar também, a partir dos resultados mostrados na Figura 9, que o mapa de curvas residuais gerado pela metodologia proposta, Figura 9 (d), não apresenta diferenças significativas em relação aos mapas oriundos dos demais métodos da literatura, apresentando o mesmo comportamento qualitativo. Portanto, o Método Proposto foi capaz de confeccionar os mapas de curvas residuais para o sistema ideal.

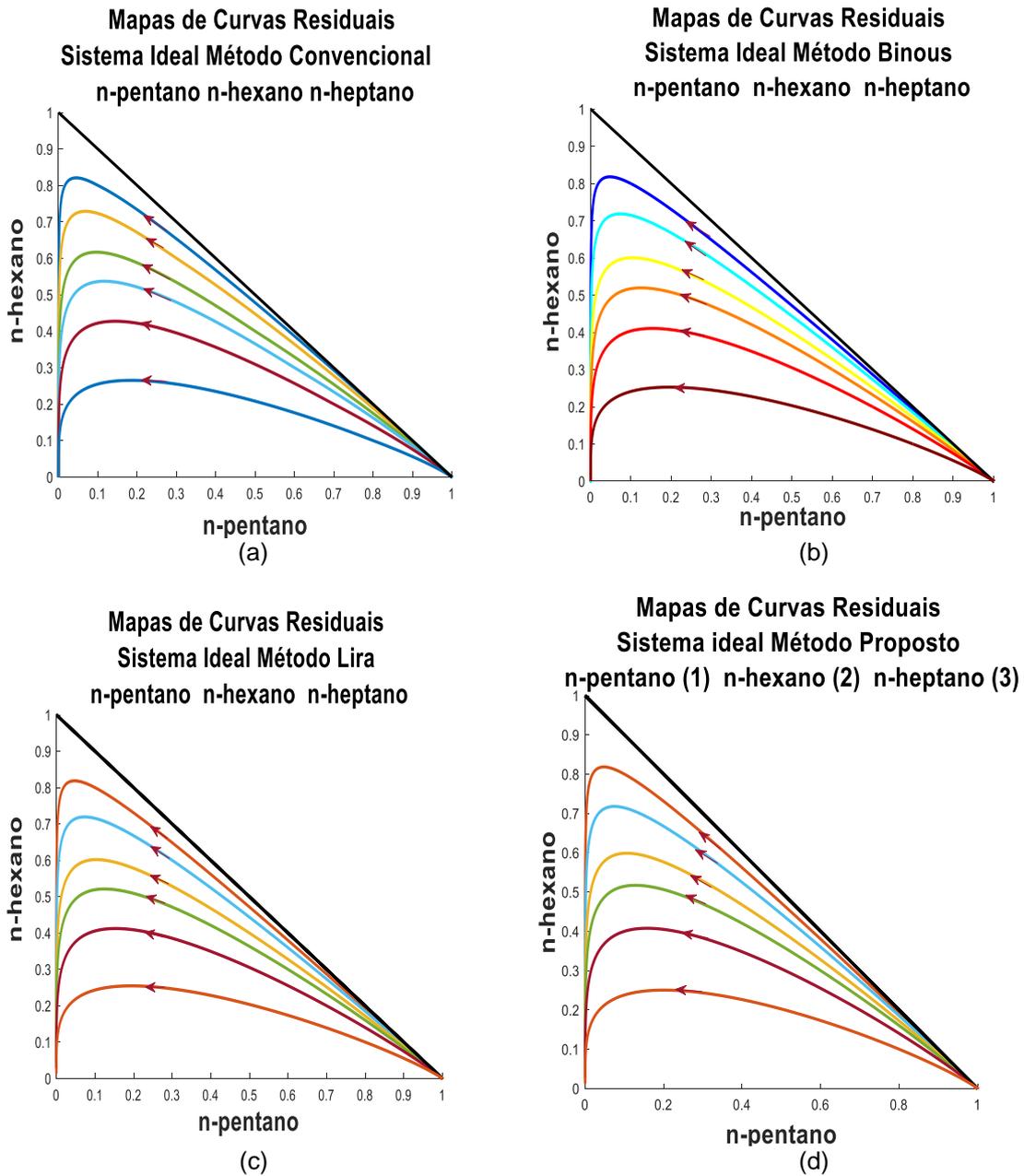


Figura 9 - Mapas de curvas residuais do sistema n-pentano n-hexano n-heptano. $P = 101,3 \text{ kPa}$. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto.

4.2 SISTEMAS NÃO IDEAIS

Para os sistemas não ideais, os parâmetros de coeficiente de atividade estão disponíveis no Apêndice (2). As propriedades críticas de pressão, temperatura, volume, fator de compressibilidade, fator acêntrico e as constantes da equação de Antoine (YAWS, 2008) estão disponíveis no Apêndice (3). Os modelos utilizados para determinar os mapas de curvas residuais foram o NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, — cujos parâmetros para os dois últimos modelos de coeficiente de atividade e resultados obtidos a partir deles estão no Apêndice (4) para o sistema acetona-clorofórmio-metanol, no Apêndice (5) para o sistema 2-propanol/água/propileno glicol e no Apêndice (6) para o sistema acetato de etila-n-hexano-acetona.

4.2.1 Sistema acetona/clorofórmio/metanol

Misturas formadas por acetona clorofórmio e metanol possuem uma característica muito interessante. Elas apresentam todos os pontos de azeótropos das suas combinações binárias e um azeótropo ternário, conforme mostrado na Figura 10.

Analisando a Figura 10, pode-se verificar o quão completo é este sistema através da classificação dos seus pontos de interesse:

- O ponto de azeótropo do binário acetona metanol é um nó instável uma vez que as curvas residuais partem deste ponto;
- O metanol é um nó estável uma vez que as curvas residuais terminam nele;
- O ponto de azeótropo do binário metanol clorofórmio é um nó instável pois as curvas residuais partem deste ponto;
- O ponto de azeótropo do binário clorofórmio acetona é um nó estável pois as curvas residuais terminam nele;
- A acetona e o clorofórmio são pontos de sela pois as curvas ao começarem a aproximar deles logo em seguida elas se afastam e
- O ponto de azeótropo ternário, no centro da Figura 10, também é um ponto de sela, pois as curvas, assim que aproximam deste ponto, afastam-se imediatamente dele e tomam a direção dos nós estáveis.

Devido a estes diversos tipos de pontos, possuindo todos os azeótropos binários e um azeótropo ternário, faz com que seja importante se tomar este como exemplo inicial para realizarmos um teste de validação do Método Proposto e compará-lo com os outros métodos de elaboração de mapas de curvas residuais.

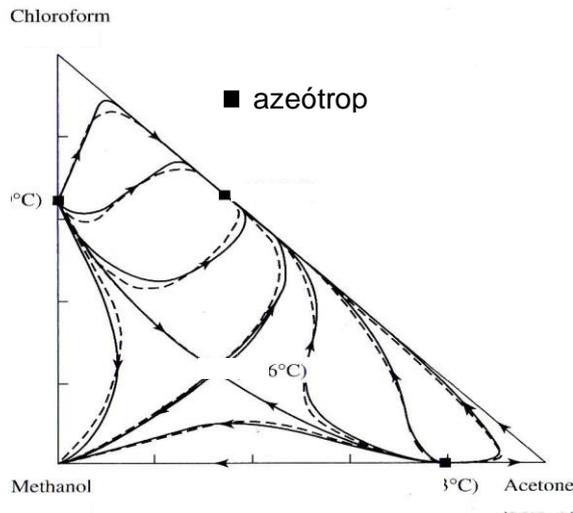


Figura 10 - Mapa de curvas residuais do sistema acetona clorofórmio metanol. (Doherty, Malone, 2001).

Comparando o mapa de curvas residuais da Figura 10 com o mapa de curvas residuais da Figura 11 (d), a qual representa o mapa de curvas residuais pelo Método Proposto, observa-se que o Método Proposto reproduziu qualitativamente o mapa de curvas residuais fornecido na literatura (DOHORTY e MALONE, 2001).

A seguir, estão os mapas de curvas residuais elaborados pelas quatro metodologias e utilizando o modelo de coeficiente de atividade NRTL. Os resultados para este sistema, obtidos ao se empregar os modelos UNIQUAC e UNIFAC estão disponíveis no Apêndice (4).

Para este sistema e para todos os métodos de elaboração dos mapas de curvas residuais, a curva separatriz foi obtida partindo-se de valores de composições sobre os vértices do triângulo considerando sempre a composição molar do metanol ser aproximadamente zero, mais precisamente 10^{-7} . Integrando a Equação (70) para frente e para trás, as curvas separatrizes foram obtidas o que gerou quatro regiões de destilação I, II III e IV, conforme mostra as Figura 11 (a, b, c, d).

A partir destas figura pode-se fazer uma análise do comportamento da destilação em relação a posição da composição global de alimentação. Partido de uma composição de alimentação na região I e IV será obtido o metanol puro. Se a composição inicial estiver nas regiões II e III a destilação caminha para uma mistura binária azeotrópica o que indica que para este sistema será necessária mais uma coluna de destilação azeotrópica para separar a mistura azeotrópica clorofórmio/acetona. Para os modelos UNIQUAC e UNIFAC foram realizados os mesmos procedimentos e os seus resultados estão no Apêndice (4).

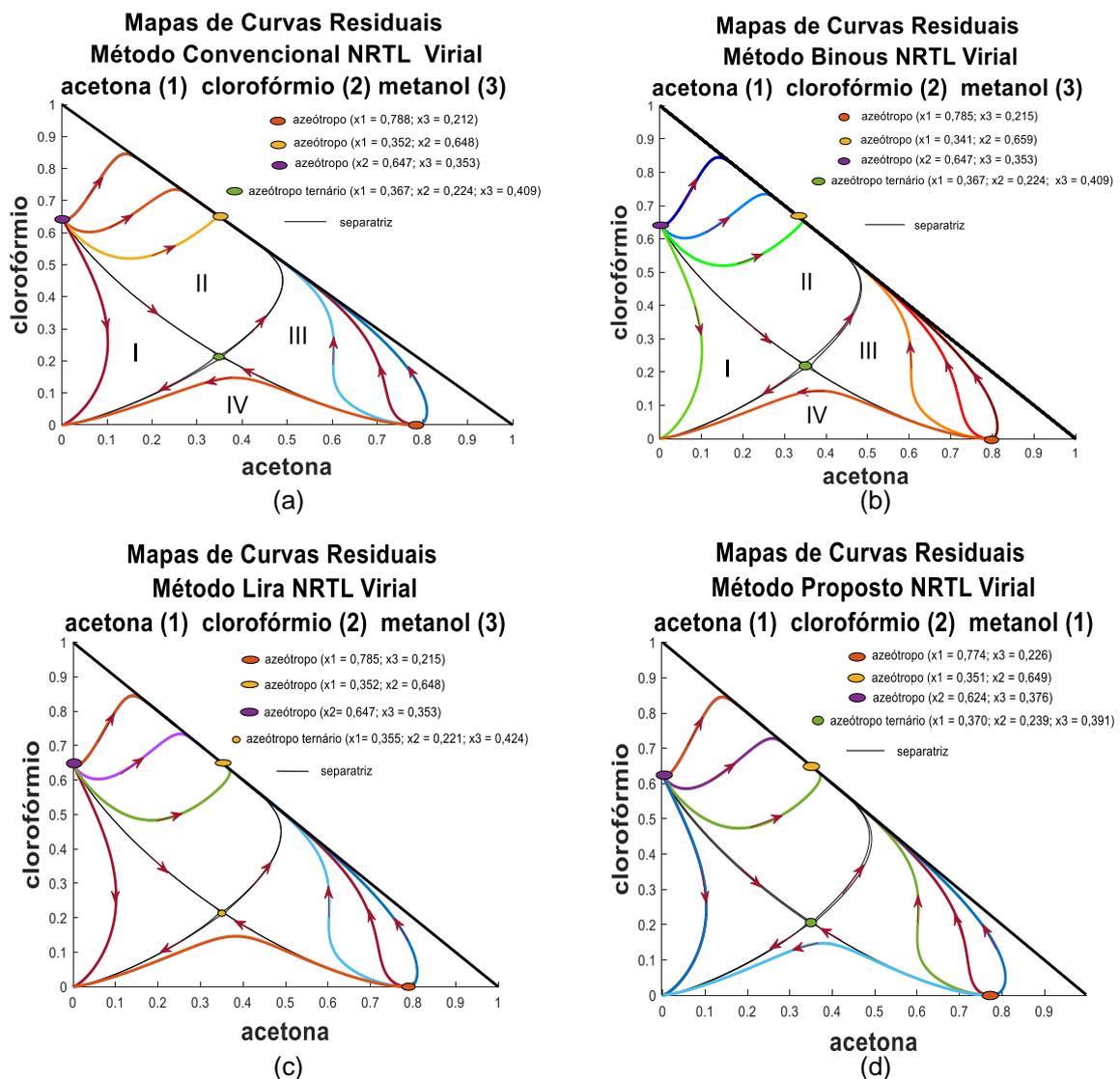


Figura 11 - Mapas de curvas residuais do sistema acetona clorofórmio metanol. Modelo NRTL. P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto.

Os resultados da Tabela 2 mostram o desempenho de cada método em termos de esforço computacional. Os resultados da Tabela 2 mostram o desempenho de cada método em termos de esforço computacional. Analisando os resultados do Método Proposto houve uma sensível melhora (redução significativa do tempo médio computacional) com relação ao Método Lira e uma redução, em média, de cerca de 50% em relação ao Método Convencional.

Uma observação importante a respeito deste sistema é que nos métodos Convencional e Binous o tamanho de passo de integração teve que ser alterado porque, dependendo do passo admitido, as curvas não eram formadas de forma completa. Com o Método Proposto, uma vez fixado o passo de integração em 0,01 os mapas foram construídos de forma completa.

Tabela 2 - Resultados dos esforços computacionais de cada método de elaboração de mapas de curvas residuais. Modelo NRTL

| Tempo (s) | Método de elaboração de mapa de curvas residuais | | | |
|------------------------|--|-------------|--------------|--------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Proposto |
| t ₁ | 19,91 | 2,96 | 60,01 | 10,44 |
| t ₂ | 20,39 | 3,10 | 63,07 | 10,49 |
| t ₃ | 20,17 | 1,87 | 62,27 | 10,46 |
| t _m | 20,15 | 2,64 | 61,75 | 10,46 |
| σ | 0,24 | 0,63 | 1,58 | 0,03 |
| t = t _m ± σ | 20,15 ± 0,24 | 2,64 ± 0,63 | 61,75 ± 1,58 | 10,46 ± 0,03 |

t_m: tempo médio (segundos). Σ desvio padrão (segundos).

Nas Tabelas 3, 4 e 5, apresentadas a seguir, estão os resultados comparativos entre as composições calculadas para os pontos de azeótropos binários (sistemas acetona e metanol, acetona e clorofórmio e, finalmente, clorofórmio e metanol) com os valores experimentais obtidos da literatura. Os resultados mostram que para cada azeótropo binário, o Método Proposto, da mesma forma que os métodos da literatura, apresenta uma boa aderência quando comparado com os dados experimentais.

Tabela 3 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário acetona (1) – metanol (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo NRTL

| Método | Composição do azeótropo | | | | | |
|--------------|-------------------------|---------|---------------------------|---------|---------|---------------------------|
| | x_1^* | x_1^o | Desvio relativo (x_1) | x_2^* | x_2^o | Desvio relativo (x_2) |
| Convencional | 0,775 | 0,785 | 0,013 | 0,225 | 0,215 | 0,040 |
| Binous | 0,775 | 0,785 | 0,013 | 0,225 | 0,215 | 0,040 |
| Lira | 0,775 | 0,788 | 0,017 | 0,225 | 0,212 | 0,058 |
| Proposto | 0,775 | 0,774 | 0,001 | 0,225 | 0,226 | 0,004 |

Valores experimentais (*) (Haiki, et al, 1994). (°) Valores determinados pelos mapas residuais.

Tabela 4 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário acetona (1) – clorofórmio (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo NRTL

| Método | Composição do azeótropo | | | | | |
|--------------|-------------------------|---------|---------------------------|---------|---------|---------------------------|
| | x_1^* | x_1^o | Desvio relativo (x_1) | x_2^* | x_2^o | Desvio relativo (x_2) |
| Convencional | 0,350 | 0,352 | 0,006 | 0,650 | 0,648 | 0,008 |
| Binous | 0,350 | 0,341 | 0,026 | 0,650 | 0,659 | 0,014 |
| Lira | 0,350 | 0,352 | 0,009 | 0,650 | 0,648 | 0,003 |
| Proposto | 0,350 | 0,351 | 0,003 | 0,650 | 0,649 | 0,001 |

Valores experimentais (*) (Karr, et al, 1951). (°) Valores determinados pelos mapas residuais.

Tabela 5 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário clorofórmio (1) – metanol (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo NRTL

| Método | Composição do azeótropo | | | | | |
|--------------|-------------------------|---------|---------------------------|---------|---------|---------------------------|
| | x_1^* | x_1^o | Desvio relativo (x_1) | x_2^* | x_2^o | Desvio relativo (x_2) |
| Convencional | 0,650 | 0,671 | 0,032 | 0,350 | 0,329 | 0,021 |
| Binous | 0,650 | 0,647 | 0,005 | 0,350 | 0,353 | 0,003 |
| Lira | 0,650 | 0,647 | 0,005 | 0,350 | 0,353 | 0,003 |
| Proposto | 0,650 | 0,624 | 0,040 | 0,350 | 0,376 | 0,074 |

Valores experimentais (*) (Haiki, et al, 1994). (°) Valores determinados pelos mapas residuais.

A Tabela 6 mostra os resultados do esforço computacional em função dos modelos de coeficiente de atividade. Pode-se observar que o Método Proposto amenizou o esforço computacional em relação aos métodos Convencional e Lira.

Tabela 6 - Comparação do esforço computacional para cada método de elaboração dos mapas de curvas residuais e para cada modelo de coeficiente de atividade. ($t_m \pm \sigma$). Modelo NRTL

| Modelo de coeficiente de atividade | Método de elaboração de mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------------------|---|-------------|--------------|--------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Proposto |
| NRTL | 20,15 ± 0,24 | 2,64 ± 0,63 | 61,75 ± 1,58 | 10,46 ± 0,03 |
| UNIQUAC | 30,28 ± 0,43 | 2,16 ± 0,32 | 22,19 ± 0,71 | 7,32 ± 0,09 |
| UNIFAC | 17,44 ± 1,41 | 2,33 ± 0,25 | 50,66 ± 0,26 | 13,33 ± 0,63 |

t_m (tempo médio [s]). Σ (desvio padrão [s])

A Tabela 7 apresenta os desvios relativos em relação à composição de cada azeótropo binário. Um fato que vale ser ressaltado é que na literatura, os dados experimentais dos azeótropos tem um certo grau de divergência. Provavelmente, esse fato influencia ou interfere nos resultados dos desvios relativos em termos de quantidade de matéria dos binários.

Tabela 7 - Comparação entre os desvios relativos em relação à composição do azeótropos binários por cada metodologia de elaboração dos mapas residuais. Modelo NRTL

| Binário | Método de elaboração dos mapas de curvas residuais | | | |
|---------------------|--|--------------|-------------|--------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Proposto |
| Acetona/metanol | 0,065/0,222 | 0,013/0,040 | 0,018/0,211 | 0,001/0,004 |
| Acetona/clorofórmio | 0,014/0,008 | 0,0260/0,014 | 0,009/0,009 | 0,003/0,001 |
| Clorofórmio/metanol | 0,032/0,021 | 0,005/0,003 | 0,005/0,003 | 0,0040/0,074 |

Conforme os dados experimentais de (HAIK, et al., 1994), o sistema acetona/clorofórmio/metano apresenta um azeótropo ternário cuja composição molar é de 0,3810 de acetona, 0,241 de clorofórmio e 0,378 de metanol. A Tabela 8 mostra os desvios relativos da composição do azeótropo para cada modelo de coeficiente de atividade e para cada método de elaboração dos mapas de curvas residuais. Conforme mostra a Tabela 8 o Método Proposto foi capaz de encontrar esse ponto de azeótropo ternário e com o menor desvio relativo quando comparado com os outros métodos de elaboração dos mapas de curvas residuais.

Tabela 8 - Comparação entre os desvios relativos em relação à composição do azeótropo ternário acetona/clorofórmio/metanol por cada metodologia de elaboração dos mapas residuais. Modelo NRTL

| Ternário | Método de elaboração dos mapas de curvas residuais | | | |
|-----------------------------|--|------------------|-------------------|-------------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Proposto |
| Acetona/clorofórmio/metanol | 0,037/0,080/0,080 | 0,040/0,07/0,080 | 0,070/0,083/0,122 | 0,030/0,008/0,034 |

4.2.2 Sistema 2-propanol/água/propileno glicol

O sistema 2-propanol água propileno glicol foi estudado por CHANG e colaboradores (CHANG, CHIH-WEI. Et al, 2015). Os autores estudaram a possibilidade do uso do propileno glicol para a quebra do azeótropo do binário 2-propanol-água. A conclusão na qual chegaram foi que o propileno glicol é uma potencial substância para quebrar o azeótropo 2-propanol-água. A Figura 12 mostra o mapa de curva residual para o sistema 2-propanol-água-propileno glicol. Nesta figura, não há a existência de regiões distintas de destilação. Para qualquer composição relativa de matéria na alimentação, o produto final puro será sempre o propileno glicol. Neste trabalho, os autores não informaram como foi obtido o mapa residual para este sistema.

O Método Proposto será usado para avaliar se ele refletirá o mesmo comportamento que os autores obtiveram. Os resultados obtidos empregando-se os modelos de coeficiente de atividade UNIQUAC e UNIFAC estão disponíveis no Apêndice (5).

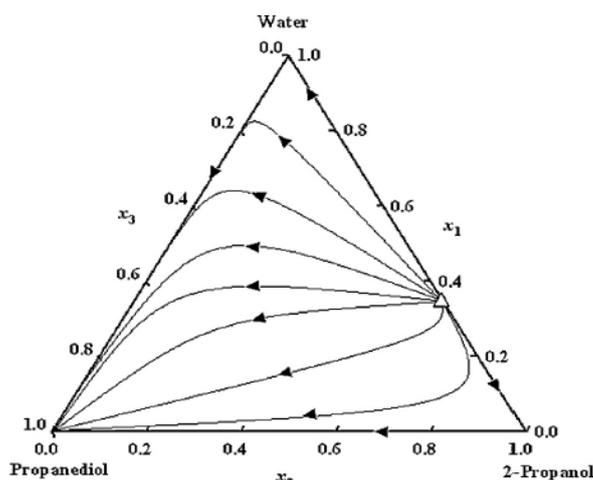


Figura 12 – Mapa de curva residual do sistema 2-propanol água propileno glicol (propanodiol). P =101,325 kPa. (CHANG et al, 2014).

Ao se comparar a Figura 12 e a Figura 13 (d), vê-se que os mapas são similares. O mapa de curva residual da Figura 13 (d), que é o do Método Proposto, reproduz exatamente, em termos qualitativos, o mesmo comportamento do mapa residual da Figura 12, isto é, não há nenhuma região distinta de destilação e que, ao

se iniciar com qualquer composição de alimentação, ao final da destilação o propileno glicol será obtido de forma pura. Além disso, detectou-se também a presença de um sistema azeotrópico, no caso, o binário água/2-propanol. Conforme indicam as figuras abaixo, não existe regiões distintas de destilação o que permite concluir que o propileno glicol consegue quebrar o azeótropo 2-propanol/água. Para qualquer composição inicial o resultado final da destilação é o propileno-glicol puro. Os resultados para os modelos UNIQUAC e UNIFAC estão no Apêndice (5)

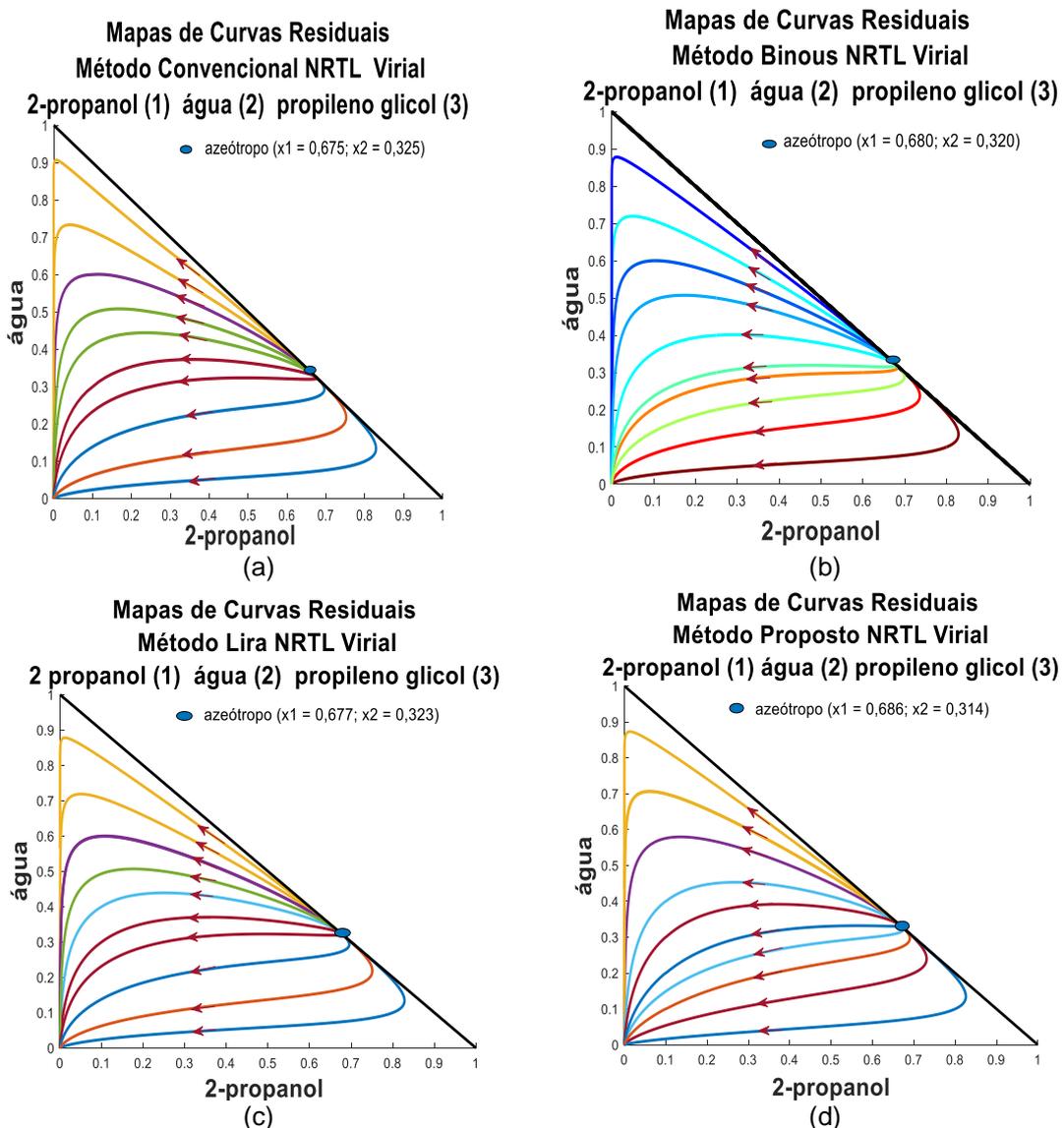


Figura 13 - Mapas de curvas residuais do sistema 2-propanol água propileno glicol. Modelo NRTL. P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto.

Conforme mostrado na Tabela 9, o Método Proposto possui um esforço computacional inferior quando comparado com o Modelo Convencional e o de Lira.

Em relação ao Método Convencional, houve uma redução em torno de 50% no esforço computacional e para o Método Lira a redução é em torno de 70%.

Tabela 9 - Resultados dos esforços computacionais de cada método de elaboração de mapas de curvas residuais. Modelo NRTL

| Tempo (s) | Método de elaboração de mapa de curvas residuais | | | |
|------------------------|--|-------------|--------------|-------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Proposto |
| t ₁ | 14,27 | 2,09 | 22,10 | 6,59 |
| t ₂ | 14,18 | 1,83 | 21,70 | 6,23 |
| t ₃ | 14,11 | 1,85 | 22,20 | 5,78 |
| t _m | 14,19 | 1,92 | 22,00 | 6,20 |
| s | 0,08 | 0,14 | 0,26 | 0,41 |
| t = t _m ± σ | 14,19 ± 0,08 | 1,92 ± 0,14 | 22,00 ± 0,26 | 6,20 ± 0,41 |

t_m (tempo médio [s]). σ (desvio padrão [s])

Na Tabela 10, estão contemplados a comparação de esforço computacional para todos os modelos de coeficientes de atividade utilizados. Os resultados indicam que o Método Proposto teve seu esforço computacional atenuado em relação aos métodos Convencional e Lira. O Método Proposto, para qualquer modelo de coeficiente de atividade, tem um esforço computacional menor do que o método Convencional e o de Lira.

Tabela 10 - Comparação do esforço computacional para cada método de elaboração dos mapas de curvas residuais e para cada modelo de coeficiente de atividade. (t_m ± σ)

| Modelo de coeficiente de atividade | Método de elaboração de mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------------------|---|-------------|--------------|-------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Proposto |
| NRTL | 14,19 ± 0,08 | 1,92 ± 0,14 | 22,00 ± 0,26 | 6,20 ± 0,41 |
| UNIQUAC | 17,78 ± 0,27 | 1,68 ± 0,03 | 18,77 ± 0,11 | 3,77 ± 0,05 |
| UNIFAC | 14,69 ± 0,19 | 2,21 ± 0,07 | 22,40 ± 0,09 | 4,56 ± 0,42 |

t_m (tempo médio [s]). σ (desvio padrão [s])

A Tabela 11 e a Tabela 12 apresentam os desvios relativos da composição azeotrópica do binário 2-propanol/água. Conforme indicam os resultados de desvios apresentados pelo Método Proposto, pode ser observada uma boa aderência quando comparados com os dados experimentais.

Tabela 11 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário 2-propanol (1) água (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo NRTL

| Método | x_1^* | x_1^o | Composição do azeótropo | | | Desvio relativo (x_2) |
|--------------|---------|---------|---------------------------|---------|---------|---------------------------|
| | | | Desvio relativo (x_1) | x_2^* | x_2^o | |
| Convencional | 0,688 | 0,675 | 0,019 | 0,312 | 0,325 | 0,015 |
| Binous | 0,688 | 0,675 | 0,019 | 0,312 | 0,325 | 0,015 |
| Lira | 0,688 | 0,677 | 0,018 | 0,312 | 0,323 | 0,035 |
| Proposto | 0,688 | 0,686 | 0,003 | 0,312 | 0,314 | 0,006 |

Valores experimentais (*) (Chang, et al., 2014). (°) Valores determinados pelos mapas residuais.

A Tabela 12 representa o desvio relativo na composição molar do azeótropo do binário 2-propanol/água. Conforme mostra a referida tabela, o Método Proposto apresenta desvios relativos menores quando comparados às outras metodologias de elaboração de mapas de curvas residuais.

Tabela 12 - Comparação entre os desvios relativos em na composição do azeótropos dos binários para cada modelo de elaboração dos mapas residuais. Modelo NRTL

| Binário | Método de elaboração dos mapas de curvas residuais | | | |
|-----------------|--|-------------|-------------|-------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Proposto |
| 2-propanol/água | 0,007/0,019 | 0,007/0,019 | 0,018/0,035 | 0,003/0,006 |

Pode-se verificar a partir dos resultados apresentados que mapa residual obtido a partir do Método Proposto para este sistema, Figura 13 (d), conseguiu refletir bem os dados experimentais (CHANG, CHIH-WEI. et al., 2015).

Os sistemas anteriormente estudados possuem seus mapas de curvas residuais catalogados e foram utilizados como parâmetro afim de validação do Método Proposto.

Com relação ao esforço computacional do Método Proposto, ele tem um esforço computacional menor em relação aos métodos Convenciona e Lira, e quando comparado com o Método Binous, o Método Proposto apresentou um esforço computacional maior.

De acordo com os resultados para o sistema n-pentano/n-hexano/n-heptano, acetona/clorofórmio/metanol e 2-propano/água/propileno glicol verifica-se que os mapas de curvas residuais elaborados pelo Método Proposto estão compatíveis com os dados experimentais uma vez que as curvas possuem o mesmo comportamento. Com respeito aos desvios das composições dos azeótropos o Método Proposto

apresentou, em geral, desvios relativos adequados, na ordem de 10^{-3} quando comparado com os dados experimentais. Assim, o Método Proposto para a elaboração de mapas de curvas residuais está validado.

Os sistemas, a seguir, foram objetos de estudos de (SILVA, et al., 2020) para a elaboração dos mapas de curvas residuais. Neste trabalho, os autores realizaram um estudo comparativo entre o desempenho dos métodos Convencional e Binous. (ACOSTA, J., et al., 2002) estudaram o sistema acetato de etila/n-hexano/acetona, enquanto o sistema etanol/metil ciclohexano/3-metil pentano foi estudado por (SÁNCHEZ-RUSSINYOL, M.C. et al., 2007). Ambos realizaram um estudo acerca das condições equilíbrio líquido-vapor observadas nesse sistema. Nestes trabalhos, os autores não realizaram o levantamento ou construção dos mapas de curvas residuais para os dois sistemas. Sendo assim, estes dois sistemas serão utilizados como base para a confecção dos mapas de curvas residuais de sistemas não catalogados na literatura e, dessa forma, verificar se os mapas de curvas residuais pelo Método Proposto refletirá o mesmo comportamento dos resultados experimentais e das outras metodologias propostas na literatura.

4.2.3 Sistema acetato de etila/n-hexano/acetona

A Figura 14 apresenta mapas de curvas residuais construídos com o auxílio do modelo de coeficiente de atividade NRTL e empregando-se todos os métodos de elaboração considerados. Os resultados com base nos modelos UNIQUAC e UNIFAC encontram-se no Apêndice (6).

A Figura 14 mostra que, independentemente do método de elaboração do mapa de curvas (empregando-se o modelo de coeficiente de atividade NRTL), as curvas residuais possuem o mesmo comportamento. As curvas residuais geradas pelo Método Proposto apresentaram duas regiões de destilação as quais estão separadas por uma separatriz. Esta separatriz foi elaborada partido do azeótropo acetato de etila/n-hexano tomando a composição molar do n-hexano próximo ao ponto azeótropo, mais precisamente 0,33999, a composição molar da acetona sendo bem próxima de zero, mais precisamente 10^{-7} e a concentração molar do acetato de etila é obtida por um balanço molar. A partir deste ponto integra-se a Equação (70) para

frente e para trás obtendo a separatriz formando assim duas regiões de destilação I e II conforme mostra a Figura 14 (a, b, c, d).

Analisando a Figura 14 (a, b, c, d), caso se inicie com uma composição de alimentação localizada na região I, será obtido o acetato de etila puro. Se partirmos de uma composição de alimentação situada na região II, o produto obtido será o n-hexano puro.

Neste sistema, assim como observado no sistema acetona/clorofórmio/metanol, houve novamente a necessidade de um ajuste no passo de integração nos métodos Convencional e Binous. Como anteriormente, as curvas residuais elaboradas, nas primeiras tentativas, a partir destes métodos mostraram-se defeituosas. Algumas não cobriam todo diagrama ternário e algumas eram construídas de forma incompleta. Para o Método Proposto não houve a necessidade de verificar ou modificar tamanho do passo do Método de Euler.

Neste sistema bem como no sistema acetona/clorofórmio/metanol houve novamente a necessidade de um ajuste no passo de integração nos métodos Convencional e Binous. Como anteriormente, as curvas residuais elaboradas por estes métodos foram defeituosas, algumas não cobriam todo diagrama ternário e algumas eram construídas de forma incompleta. Para o Método Proposto não a necessidade de verificar o tamanho do passo do Método de Euler.

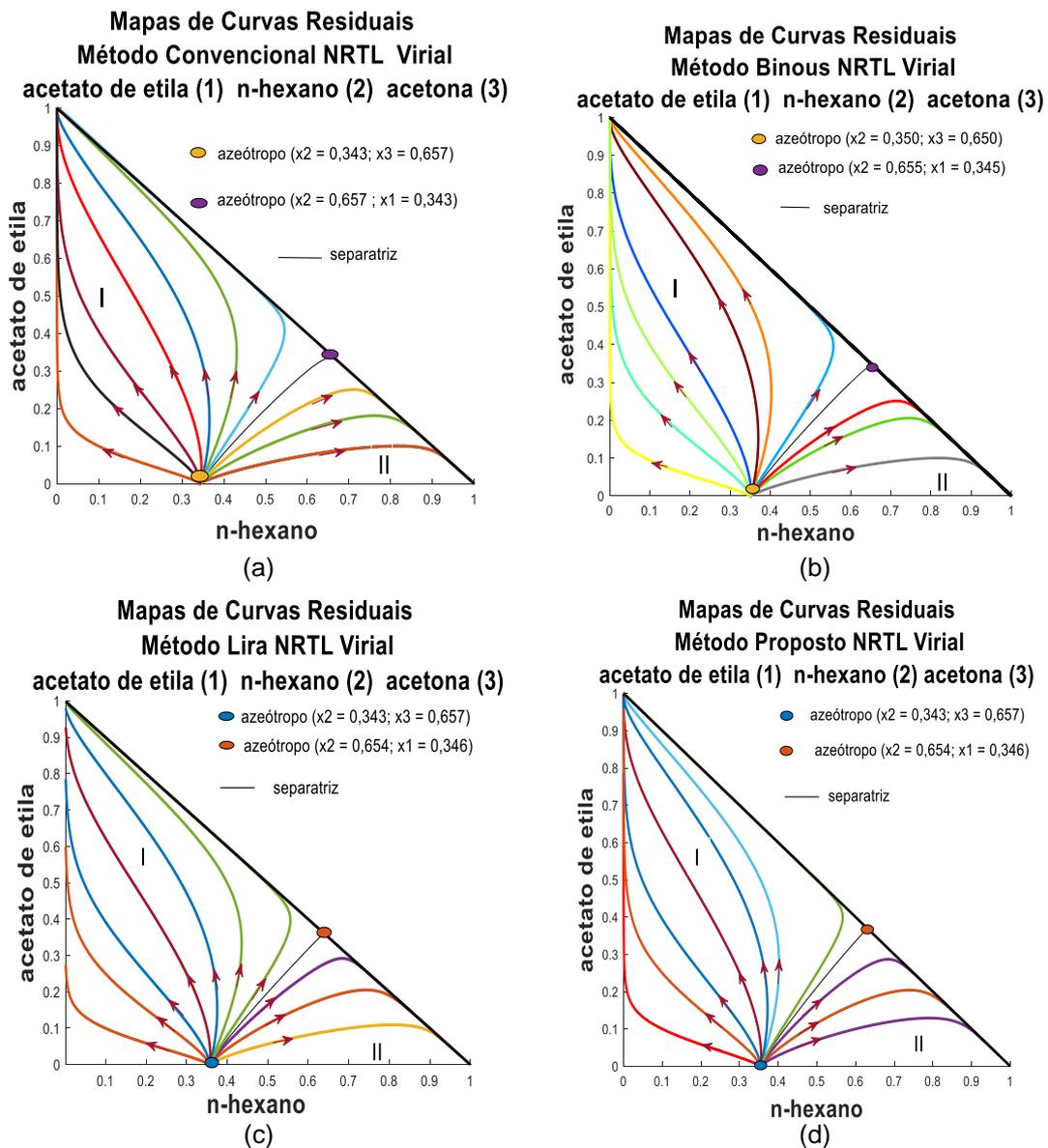


Figura 14 - Mapas de curvas residuais do sistema Acetato de etila n-hexano acetona. Modelo NRTL.P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto.

De acordo com a Tabela 13, o Método Proposto apresentou um esforço computacional menor frente ao Método de Lira e ao Método Convencional e maior em relação ao Método Binous. Esses resultados mostram que o Método Proposto atenuou o esforço computacional em comparação aos Métodos Lira e Convencional.

Tabela 13 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema acetato de etila n-hexano acetona. Modelo NRTL

| tempo (s) | Método de resolução dos mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------|---|-------------|--------------|-----------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Método Proposto |
| t ₁ | 18,58 | 1,87 | 25,77 | 9,67 |
| t ₂ | 18,41 | 1,79 | 29,41 | 10,27 |
| t ₃ | 18,93 | 1,96 | 28,82 | 9,67 |
| t _m | 18,64 | 1,87 | 28,00 | 9,86 |
| s | 0,27 | 0,09 | 1,95 | 0,36 |
| t = t _m ± σ | 18,64 ± 0,27 | 1,87 ± 0,09 | 28,00 ± 1,95 | 9,86 ± 0,36 |

t_m (tempo médio [s]). σ (desvio padrão [s])

As Tabelas 14 e 15 mostram os resultados das composições dos azeótropos binários n-hexano acetona e n-hexano e acetato de etila, bem como seus desvios relativos. Para estes sistemas, os baixos valores de desvio, encontrados para a composição material dos azeótropos, demonstram uma boa aderência dos métodos testados com os dados experimentais. Esses desvios são comparáveis às incertezas normalmente encontradas para essas medidas experimentais. Para os modelos UNIQUAC e UNIFAC foram realizados os mesmos procedimentos e os seus resultados estão no Apêndice (6).

Tabela 14 - Composição do azeótropo binário n-hexano e acetona e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo NRTL

| Metodologia | n-hexano (*) | n-hexano (°) | Desvio Relativo n-hexano | acetona (°) | acetona (°) | Desvio Relativo acetona |
|--------------|--------------|--------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------------------|
| Convencional | 0,358 | 0,350 | 0,042 | 0,642 | 0,650 | 0,023 |
| Binous | 0,358 | 0,357 | 0,022 | 0,642 | 0,643 | 0,012 |
| Lira | 0,358 | 0,349 | 0,042 | 0,642 | 0,651 | 0,023 |
| Proposto | 0,358 | 0,357 | 0,003 | 0,642 | 0,643 | 0,012 |

(*) valores experimentais (Acosta, et al., 2002). (°) valores encontrados

Tabela 15 - Composição do azeótropo binário n-hexano e acetato de etila e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo NRTL

| Metodologia | n-hexano (*) | n-hexano (°) | Desvio Relativo n-hexano | acetato de etila (°) | acetato de etila (°) | Desvio Relativo acetato de etila |
|--------------|--------------|--------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|
| Convencional | 0,657 | 0,657 | 0,000 | 0,343 | 0,343 | 0,000 |
| Binous | 0,657 | 0,655 | 0,003 | 0,343 | 0,345 | 0,006 |
| Lira | 0,657 | 0,654 | 0,005 | 0,343 | 0,346 | 0,009 |
| Proposto | 0,657 | 0,658 | 0,002 | 0,343 | 0,342 | 0,003 |

(*) valores experimentais (Acosta, et al., 2002). (°) valores encontrados

A Tabela 16 indica os esforços computacionais de cada metodologia e obtidos a partir do emprego de modelos distintos de coeficiente de atividade. O Método Proposto mostrou um esforço computacional menor do que o requerido pelo Método Convencional e também pelo Método Lira, independentemente do modelo de coeficiente de atividade adotado para os componentes da fase líquida.

Tabela 16 - Comparação do esforço computacional para cada método de elaboração dos mapas de curvas residuais e para cada modelo de coeficiente de atividade. ($t_m \pm \sigma$)

| Modelo de coeficiente de atividade | Método de elaboração de mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------------------|---|-------------|--------------|-------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Proposto |
| NRTL | 18,64 ± 0,27 | 1,87 ± 0,09 | 28,00 ± 1,95 | 9,86 ± 0,36 |
| UNIQUAC | 16,17 ± 1,47 | 2,28 ± 0,32 | 21,46 ± 1,15 | 8,97 ± 0,23 |
| UNIFAC | 14,12 ± 0,19 | 2,30 ± 0,68 | 30,45 ± 0,59 | 9,64 ± 0,85 |

t_m (tempo médio [s]). σ (desvio padrão [s])

Na Tabela 17, a seguir, estão indicados os desvios relativos da composição molar dos binários constitutivos do sistema acetato de etila n-hexano acetona. Para cada método de elaboração dos mapas residuais e para cada modelo de coeficiente de atividade, os desvios apresentam valores que demonstram aderência em relação aos dados experimentais. Com base nesses resultados, pode-se afirmar que o Método Proposto para a elaboração dos mapas de curvas residuais se mostra válido tanto em termos qualitativos quanto em relação aos resultados termodinâmicos advindos desta metodologia, particularmente em relação aos dados experimentais.

Tabela 17 - Comparação entre os desvios relativos da composição do azeótropo dos binários para cada modelo de elaboração dos mapas residuais. Modelo NRTL

| Binário | Método de elaboração dos mapas de curvas residuais | | | |
|---------------------------|--|-------------|-------------|-------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Proposto |
| n-hexano/acetona | 0,042/0,023 | 0,022/0,012 | 0,042/0,023 | 0,003/0,012 |
| n-hexano/acetato de etila | 0,000/0,000 | 0,003/0,006 | 0,005/0,009 | 0,002/0,003 |

4.2.4 Sistema etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano

Como mencionado anteriormente, este sistema foi analisado por SILVA e colaboradores (SILVA et al, 2020), comparando-se os métodos Convencional e Binous para a obtenção dos mapas de curvas residuais. Os resultados apresentados a seguir foram obtidos aplicando-se o modelo de coeficiente de atividade NRTL. Os

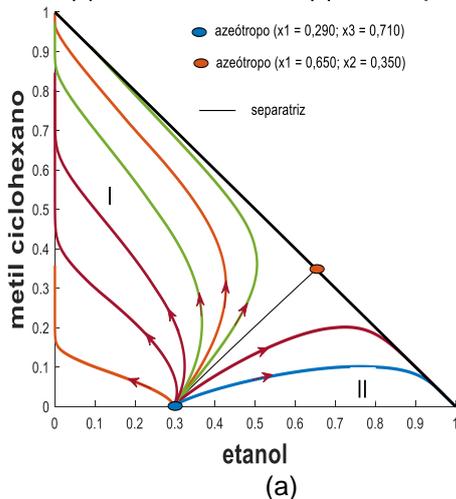
resultados obtidos a partir dos modelos UNIQUAC e UNIFAC podem ser encontrados no Apêndice (7).

A Figura 15 contém os mapas de curvas residuais do sistema etanol/metil ciclohexano/3-metil pentano e pode-se ver que o mapa residual elaborado com base no Método Proposto, Figura 15 (d), reproduziu com fidelidade aos mapas de curvas residuais obtidos por meio das metodologias: Convencional, Binous e Lira.

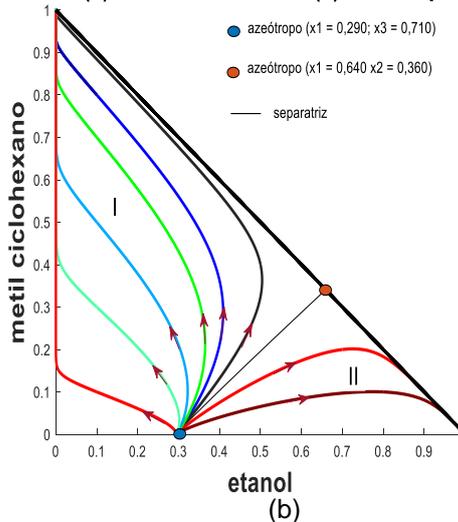
Neste sistema conforme mostra a Figura 15a, 15b, 15c, 15d existem duas regiões de destilação as quais estão separadas pela curva separatriz. Esta curva foi obtida com um ponto de composição molar do etano próximo a 0,350, mais precisamente 0,34999 e a concentração do 3-metil pentano próximo de zero mais precisamente 10^{-7} e pelo balanço molar obtém-se a composição molar do metil ciclohexano.

Para este sistema, se partirmos de uma composição inicial na região I a destilação terá como produto final o metil ciclohexano e se partir da região II a destilação fornecerá como produto final o etanol. Neste caso uma análise mais profunda em termos de carga térmica do processo, vazões molares e fator econômico é que decidirão qual a melhor região para iniciar o processo de destilação deste sistema.

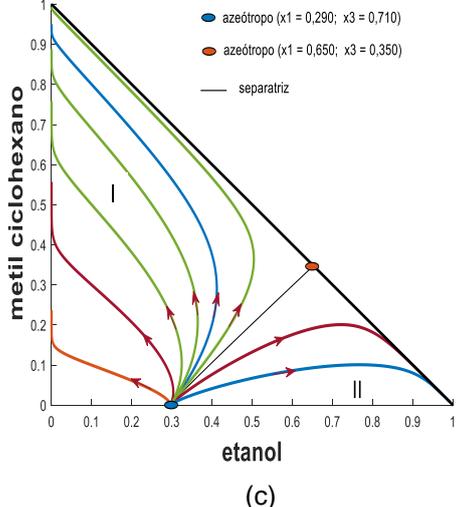
Mapas de Curvas Residuais
Método Convencional NRTL Virial
 etanol (1) metil ciclohexano (2) 3 metil pentano (3)



Mapas de Curvas Residuais
Método Binous NRTL Virial
 etanol (1) metil ciclohexano (2) 3 metil pentano (3)



Mapas de Curvas Residuais
Método Lira NRTL Virial
 etanol (1) metil ciclohexano (2) 3 metil pentano (3)



Mapas de Curvas Residuais
Método Proposto NRTL Virial
 etanol (1) metil ciclohexano (2) 3 metil pentano (3)

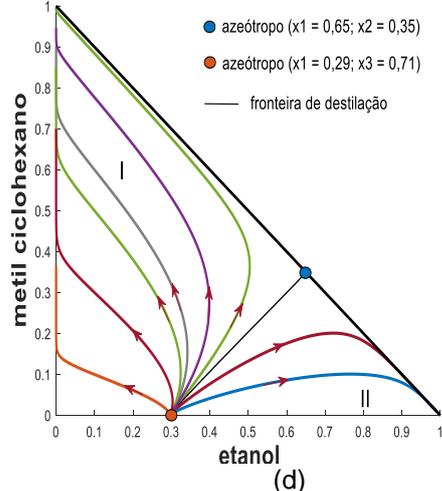


Figura 15 - Mapas de curvas residuais do sistema etanol metil ciclohexano 3 metil pentano. Modelo NRTL.P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto.

A Tabela 18 mostra os resultados do esforço computacional de cada um dos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais, quando aplicados ao sistema etanol/metil ciclohexano/3-metil pentano. O Método Proposto apresentou um esforço computacional menor comparado aos métodos Convencional e Lira. Em relação ao Método Convencional, o Método Proposto apresentou um decréscimo no esforço computacional próximo a 50% e em relação ao Método Lira o decréscimo foi em torno

de 70%. Em relação ao método Binous não houve diminuição do esforço computacional.

Para este sistema houve também a necessidade de se controlar o passo de integração dos métodos Convencional e Binous, uma vez que algumas curvas residuais para este sistema não foram elaboradas adequadamente.

Tabela 18 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema etanol-metilciclohexano-3 metil pentano. Modelo NRTL

| tempo (s) | Método de resolução dos mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------|---|-------------|--------------|-----------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Método Proposto |
| t ₁ | 13,48 | 3,87 | 23,29 | 7,32 |
| t ₂ | 11,23 | 1,98 | 20,89 | 7,51 |
| t ₃ | 11,27 | 2,01 | 21,05 | 7,36 |
| t _m | 11,99 | 2,62 | 21,74 | 7,40 |
| s | 1,29 | 1,08 | 1,34 | 0,10 |
| t = t _m ± σ | 11,29 ± 1,29 | 2,62 ± 1,08 | 21,74 ± 1,34 | 7,40 ± 0,10 |

t_m (tempo médio [s]). σ (desvio padrão [s])

As tabelas 19 e 20 apresentam os desvios relativos da composição molar dos binários etanol/3-metil pentano e etanol/metilciclohexano, respectivamente. Os desvios relativos observados para composição de ambos os sistemas binários indicam que estão da mesma ordem de grandeza ou comparáveis às incertezas associadas às medidas experimentais dessas composições, indicando uma boa aderência dos valores calculados em relação aos dados experimentais. Analogamente, os resultados obtidos a partir do Método Proposto são comparáveis, quantitativamente, àqueles encontrados a partir das demais metodologias.

Tabela 19 - Composição do azeótropo do binário etanol/3 metil pentano e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo NRTL

| Metodologia | etanol (*) | etanol (°) | Desvio Relativo etanol | 3 metil pentano (*) | 3 metil pentano (°) | Desvio Relativo 3 metil pentano |
|--------------|------------|------------|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------|
| Convencional | 0,300 | 0,290 | 0,033 | 0,700 | 0,710 | 0,014 |
| Binous | 0,300 | 0,290 | 0,033 | 0,700 | 0,710 | 0,014 |
| Lira | 0,300 | 0,290 | 0,033 | 0,700 | 0,710 | 0,014 |
| Proposto | 0,300 | 0,290 | 0,033 | 0,700 | 0,710 | 0,014 |

(*) valores experimentais (Sánchez-Russinyol, et al., 2007). (°) valores encontrados

Tabela 20 - Composição do azeótropo do binário etanol/metil ciclohexano e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo NRTL

| Metodologia | etanol (*) | etanol (°) | Desvio Relativo n-hexano | metil ciclohexano (°) | metil ciclohexano (°) | Desvio Relativo acetato de etila |
|--------------|------------|------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------|
| Convencional | 0,650 | 0,650 | 0,000 | 0,350 | 0,350 | 0,000 |
| Binous | 0,650 | 0,640 | 0,015 | 0,350 | 0,360 | 0,029 |
| Lira | 0,650 | 0,650 | 0,000 | 0,350 | 0,350 | 0,000 |
| Proposto | 0,650 | 0,650 | 0,000 | 0,350 | 0,350 | 0,000 |

(*) valores experimentais (Sánchez-Russinyol, et al., 2007). (°) valores encontrados

A Tabela 21 contempla os esforços computacionais de cada metodologia e alcançados a partir do emprego de modelos distintos de coeficiente de atividade. A partir destes dados, pode-se verificar, mais uma vez, que o esforço computacional requerido pelo Método Proposto é menor do que os observados para o Método Convencional e o Método Lira, independentemente do modelo de coeficiente de atividade adotado para os componentes da fase líquida.

Tabela 21 - Comparação do esforço computacional para cada método de elaboração dos mapas de curvas residuais e para cada modelo de coeficiente de atividade. ($t_m \pm \sigma$)

| Modelo de coeficiente de atividade | Método de elaboração de mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------------------|---|-------------|--------------|-------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Proposto |
| NRTL | 11,29 ± 1,29 | 2,62 ± 1,08 | 21,74 ± 1,34 | 7,40 ± 0,10 |
| UNIQUAC | 15,37 ± 0,25 | 2,24 ± 0,51 | 13,02 ± 0,53 | 4,81 ± 0,20 |
| UNIFAC | 14,82 ± 0,25 | 2,81 ± 0,50 | 18,53 ± 0,13 | 6,43 ± 0,08 |

t_m (tempo médio [s]). σ (desvio padrão [s])

Com base nos resultados encontrados neste trabalho, o Método Proposto mostrou-se ser uma metodologia promissora na elaboração de mapas de curvas residuais. Esta conclusão se baseia no esforço computacional requerido pelo método, nos desvios das composições materiais dos azeótropos e no comportamento qualitativo e quantitativo observado a partir curvas residuais. Pôde-se ainda verificar, a partir principalmente dos desvios relativos para as composições dos azeótropos, que o modelo de coeficiente de atividade NRTL é o mais adequado para o Método Proposto. Os resultados para os modelos UNIQUAC e UNIFAC estão no Apêndice () e os resultados obtidos foram determinados com os mesmos procedimentos estudados aqui neste tópico.

4.2.5 Aplicação do glicerol como agente na quebra de azeótropos

Entre os combustíveis renováveis mais promissores destaca-se o biodiesel. Este produto é um combustível alternativo limpo, produzido pela reação de um óleo ou gordura com um álcool que reduz a viscosidade. Nessa reação, chamada de transesterificação, são formados ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. Teoricamente, para cada 3 mols de ésteres metílicos (ou etílico) é gerado 1 mol de glicerol; aproximadamente 10% da massa total do produto (ZHOU, et al., 2008). (PLA-FRANCO, J. et al., 2013) aplicaram o uso do glicerol na separação do azeótropo etanol-água. (ANAND, P., et al., 2011) realizaram um estudo para purificação do 1,3-propanodiol de caldo de fermentação à base de glicerol.

Uma vez, conforme os resultados anteriores mostraram, que o Método Proposto foi validado, este capítulo será útil para mostrar a capacidade dos mapas de curvas residuais de fornecer informações primárias do processo de destilação. Os sistemas estudados serão água/etanol/glicerol, o qual é um sistema que tem chamado a atenção pela quantidade de estudos a seu respeito e água/1-propanol/glicerol, onde os autores não fizeram o levantamento dos mapas de curvas residuais.

4.2.5.1 Sistema água/etanol/glicerol

O sistema água/etanol/glicerol foi analisado por (PLA-FRANCO, et al., 2013) onde os autores estudaram a viabilidade de aplicação do glicerol para a quebra do azeótropo água/etanol. (GIL, D.I, et al.,2012) estudaram um sistema de controle para a desidratação do etanol em presença de glicerol. Neste trabalho os autores levantaram o mapa de curvas residuais para este sistema conforme mostrado na Figura 16. Esta figura os autores para o levantamento do mapa de curvas residuais utilizaram o ASPEN SPLIT, conforme mostra a Figura 16.

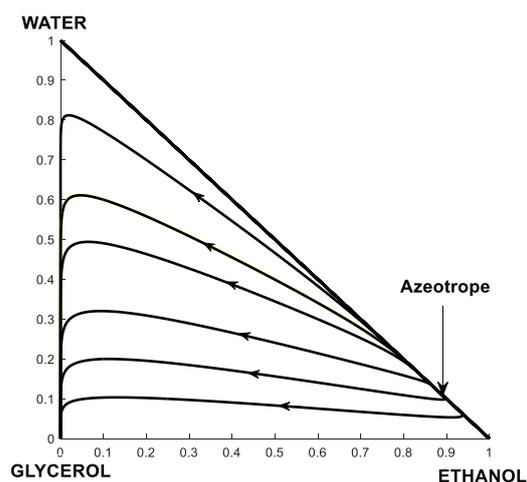


Figura 16 - Mapas de curvas residuais do sistema etanol água glicerol. Modelo NRTL.P = 101,3 kPa. (GIL, D.I, et al.,2012).

A Figura (17) mostra o mapa de curva residual obtido pelo Método Proposto através do modelo de coeficiente de atividade NRTL. De acordo com os autores a composição molar do azeótropo etanol/água é 0,890 e 0,110 de etanol e água respectivamente, de acordo com o mapa residual obtido pelo Método Proposto, o método detectou o ponto de azeótropo, como mostraram (GIL, D.I. et al., 2012) e sua composição molar é 0,890 de etanol e 0,110 de etanol e esta composição é a mesma determinada experimental com desvios relativos de cada componente do azeótropo de 0,000 para o etano e 0,000 para a água.

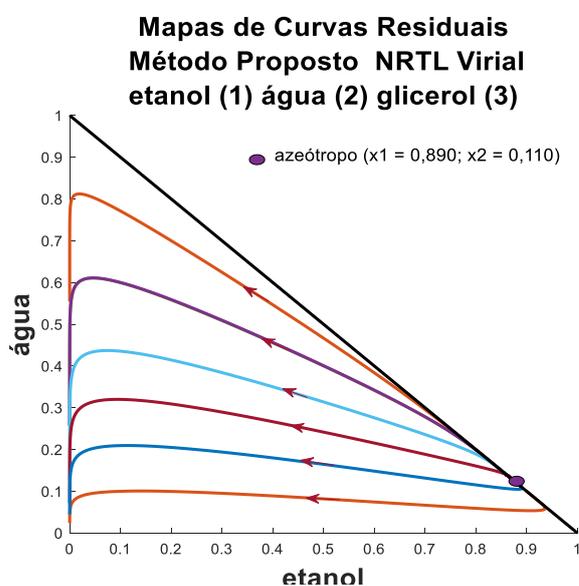


Figura 17 - Mapa de curvas residuais do sistema etanol/água/glicerol. Método Proposto. Modelo NRTL.

4.2.5.2 Sistema água/1-propanol/glicerol

O sistema água/1-propanol/glicerol é um sistema que foi estudado por (ZANGH, et al., 2016). Neste trabalho, os autores verificaram a possibilidade do uso do glicerol para a quebra do azeótropo do sistema binário: água/1-propanol. Os autores estudaram a viabilidade de uso do glicerol a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor. No presente trabalho. Neste tópico o estudo será realizado em termos de mapas de curvas residuais, uma vez que (ZANGH, et al., 2016) não levantaram o mapa de curvas residuais para este sistema.

Para este estudo, será empregado o modelo de coeficiente de atividade NRTL e o Método Proposto para elaborar os mapas de curvas residuais. O uso do modelo NRTL se justifica porque este modelo mostrou-se ser o mais adequado para o Método Proposto. Os parâmetros de coeficiente de atividade do modelo NRTL para este sistema são dados pelas equações a seguir (ZANGH, et al., 2016):

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (70)$$

$$G_{ij} = \exp(-c_{ij} \cdot \tau_{ij}) \quad (71)$$

Os parâmetros a_{ij} , b_{ij} e c_{ij} estão disponíveis no Apêndice (2).

Analisando a Figura 16, que constitui o mapa de curvas residuais do sistema água-1-propanol-glicerol, vê-se que, com a adição do glicerol na mistura água 1-propanol, não há regiões distintas de destilação e as curvas residuais se dirigem para o glicerol, isto é, no final da destilação obtém-se o glicerol puro. Portanto, com base nesses resultados e observações conclui-se que o glicerol é um componente que pode ser usado como uma substância para a quebra do azeótropo formado entre a água e o 1-propanol.

De acordo com (ZANGH, et al., 2016), o azeótropo formado pelo sistema binário água/1-propanol possui composição experimental igual a 0,57 de água e 0,43 de 1-propanol. Com base nos resultados apresentados na Figura 15, a composição obtida por meio do mapa de curvas residuais para este azeótropo binário (água/1-propanol) corresponde a 0,58 de água e 0,42 de 1-propanol. O desvio relativo para a água foi de 0,017 e, no caso do 1-propanol, o desvio relativo foi de 0,023. Esses

resultados indicam aderência entre os valores preditos por meio da técnica de mapa de curvas residuais para essa composição em relação aos dados experimentais.

De acordo com os resultados apresentados tanto para os sistemas que possuem mapas de curvas residuais catalogados, quanto para os sistemas que não possuem mapas de curvas residuais catalogados, o Método Proposto demonstra-se ser uma metodologia confiável.

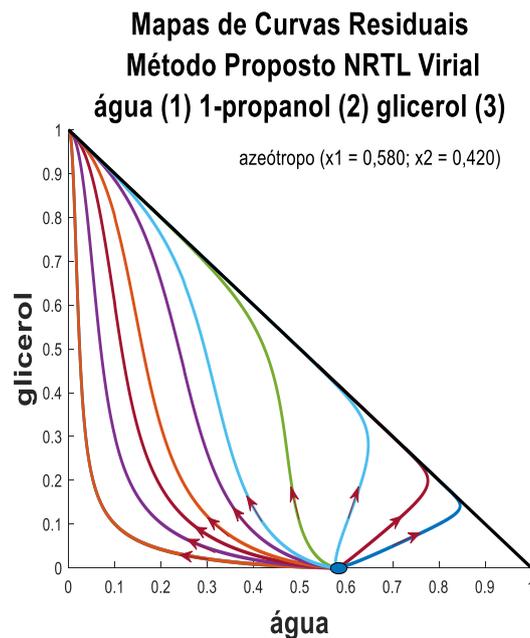


Figura 18 - Mapa de curvas residuais para o sistema água 1-propanol-glicerol. Método Proposto. $P = 101.3$ kPa. Modelo NRTL.

Todos os sistemas até aqui estudados possuem, a característica de serem estáveis e, por conseguinte, são denominados de sistemas homogêneos, pois em uma dada condição de pressão (P) e composição molar global (x^o) o sistema forma apenas uma nova fase, que no caso é a fase vapor. Porém, dependendo da pressão, das características dos componentes da mistura e da composição global da alimentação um sistema pode estar numa região de instabilidade ou estabilidade.

Para o caso de um sistema numa dada pressão e uma composição molar global de alimentação estiver numa região de instabilidade, além de uma nova fase vapor haverá a formação de uma nova fase líquida. Neste caso há um complicador no que tange o cálculo da composição molar da fase vapor. Caso o sistema estiver numa

região de estabilidade o cálculo da composição molar da fase vapor é determinado pelo bolha T, equações (71) e (72). Caso contrário, isto é, se o sistema estiver numa condição de instabilidade, um cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor se faz necessário para determinar a composição da fase vapor. Neste trabalho foi desenvolvido um método rápido e simples de determinar o equilíbrio líquido-líquido-vapor a partir de uma pressão (P) e uma composição global molar (x^o). O método é restrito a sistemas que formam apenas duas fases líquidas e devem apresentar uma temperatura na qual, que acima desta, as fases líquidas se tornam homogêneas, e esta temperatura é denominada de temperatura consoluta superior, e um boa parte dos sistemas obedecem a esta característica. O cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor se encontra no Anexo (1).

Para decidirmos se, em uma dada pressão e composição global de um sistema, existe um líquido homogêneo ou duas fases líquidas heterogêneas faz-se necessário executar um teste de estabilidade da fase líquida. Caso uma mistura líquida se encontre em uma região termodinamicamente instável, o sistema se separará em duas ou talvez mais fases. Do contrário, o sistema será homogêneo (REIS, 2006). Um estudo sobre o teste de estabilidade encontra-se no Anexo (3).

O equacionamento para sistemas termodinâmicos que estão numa região instável é dado pela mesma Equação (74), agora considerando que a composição molar da fase vapor é determinada pelo equilíbrio líquido-líquido-vapor (DOHERTY e MALONE, 2001).

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova metodologia para elaborar os mapas de curvas residuais. O novo método mostrou-se eficaz, uma vez que gerou mapas de curvas residuais com muita fidelidade, ou seja, comparáveis qualitativamente e quantitativamente em relação aos mapas de curvas residuais catalogados na literatura. Para a validação da metodologia proposta, analisou-se um sistema ideal, formado por n-pentano, n-hexano e n-heptano, e obteve-se um mapa de curva residual, pela nova metodologia, similar ao fornecido na literatura (PERRY e GREEN, 2007).

A nova metodologia foi também validada a partir de sistemas não ideais tanto com mapas de curvas residuais registrados, quanto não possuindo mapas catalogados na literatura: acetona, clorofórmio e metanol (DOHERTY e MALONE, 2001), 2-propanol, água e propileno glicol (CHANG, et al., 2014), acetato de etila, n-hexano e acetona (SILVA, et al., 2020), bem como etanol, metil-ciclohexano e 3 metil-pentanol (SILVA, et al., 2020). Para estes sistemas, foram comparados os valores dos desvios relativos de composição dos azeótropos e observou-se aderência em relação aos dados experimentais. Os mapas de curvas residuais, obtidos a partir da metodologia proposta, mostraram-se similares qualitativamente e quantitativamente àqueles descritos na literatura.

Para os sistemas acetona/clorofórmio/metanol e acetato de etila/n-hexano/acetona, houve a necessidade de se realizar ajustes nos passos de integração empregados nos métodos propostos na literatura, afim de que suas curvas residuais fossem construídas de maneira adequada.

Para todos os sistemas estudados a partir do Método Proposto, ideais e não ideais, uma vez fixado o passo de integração não houve nenhuma necessidade de alterar o seu valor.

O novo método de obtenção dos mapas residuais foi testado para os modelos de coeficiente de atividade NRTL, UNIQUAC e UNIFAC. O modelo de coeficiente de atividade que se mostrou mais adequado para ser usado na nova metodologia de elaboração de mapas de curvas residuais foi o NRTL pois apresentaram os menores desvios relativos nas composições analisadas pois ele possui um parâmetro a mais em sua formulação.

Neste trabalho, também foi realizado um estudo da viabilidade do uso do glicerol para a quebra do azeótropo presente no sistema água 1-propanol (ZANGH, et al., 2016) via mapas de curvas residuais e usando a nova metodologia com o modelo de coeficiente de atividade NRTL. A nova metodologia para elaborar mapas de curvas residuais refletiu os mesmos resultados dos dados experimentais descritos para este sistema (ZANGH, et al, 2016). Neste sistema, o mapa de curvas residuais não apresenta a formação de diferentes regiões de destilação e as curvas caminharam para o glicerol, indicando que o glicerol puro é obtido no final da destilação.

Diante dos fatos apresentados, a elaboração dos mapas de curvas residuais pela nova metodologia apresentou-se ser confiável e com resultados coerentes. Dessa maneira, a nova metodologia pode ser aplicada para a elaboração de mapas de curvas residuais, sendo o NRTL o modelo de coeficiente de atividade mais adequado ao novo método.

O grupo de pesquisa em Termodinâmica para a Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais está elaborando um simulador para o cálculo de equilíbrio de fases de sistemas. Diante dos resultados apresentados pelo Método Proposto neste trabalho, existe a proposta de o mesmo ser adicionado a este simulador.

Como proposta para futuros trabalhos, sugere-se estudar outros métodos para a elaboração de mapas de curvas residuais tais como, Redes Neurais, Método dos Resíduos Ponderados; bem como investigar técnicas para a análise da estabilidade de um sistema termodinâmico e realizar o estudo da rigidez das equações (55).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M., 1975. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the Excess Gibbs Energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**. v.21, n.1,p.116.-128.

ACOSTA, J., et al., 2002. Vapor–liquid equilibrium of the ternary system ethyl acetate + hexane + acetone at 101.32 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 47, n. 4, p. 849-854, 2002. American Chemical Society (ACS)

AMBROSE, D.; SPRAKE, C.H.S., 1970. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds xxv. vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 2, n. 5, p.631-645.

AN, Yi, et al., 2015. Design/optimization of energy-saving extractive distillation process by combining preconcentration c. **Chemical Engineering Science**. v. 135, p.166-178.

ANAND, P., et al., 2011. A Novel Downstream Process For 1,3-Propanediol From Glycerol-Based Fermentation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 90, n. 4, p. 1267-1276.

BALSLEV, K., et al., 2002. UNIFAC Parameters for Four New Groups. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 41, n. 8, p.2047-2057.

BESSA, L. C .B. A., et al., 2015. (Liquid + liquid) Equilibrium of systems involved in the stepwise ethanolsis of Vegetable Oils. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 89, p.148-158.

BIDDISCOMBE, D. P., et al., 1963. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part VIII. Purification and vapour pressure. **Journal of The Chemical Society** (resumed). p.1954-1956.

BIDDULPH, M.W., 2002. Distillation in Practice – From Design to Trouble-shooting. *In: International Conference on Distillation & Absorption*, Baden-Baden, Germany.

BINOUS, H., 2013. Computation of Residue Curves Using MATHEMATICA® and MATLAB®. **Computer Simulations**, Dhahran, Saudi Arabia.

BONILLA-PETRICIOLET, A., et al., 2011. Constrained and unconstrained gibbs free energy minimization in reactive systems using genetic algorithm and differential evolution with tabu list, **Fluid Phase Equilibria** v.300 p. 120-134.

BRUNJES, A. S., BOGART, M. J. P., 1943. Vapor-liquid equilibria for commercially important systems of organic solvents: the binary systems ethanol-n-butanol, acetone-water and isopropanol-water. **Industrial & Engineering Chemistry**. v. 35, n. 2, p.255-260.

CALVAR, N.; DOMÍNGUEZ, A., TOJO, J., 2005. Vapor-liquid equilibria for the quaternary reactive system ethyl acetate + ethanol + water + acetic acid and some of the constituent binary systems at 101.3kPa. **Fluid Phase Equilibria**. v. 235, n. 2, p.215-222.

CARRERA-RODRÍGUEZ, et al., 2011. A Short Method to Calculate Residue Curve Maps in Multireactive and Multicomponent Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 4, p. 2157-2166.

CARTA, R., DERNINI, S., SANNA, P. 1984. Isobaric vapor-liquid equilibria for the ternary system acetone-ethyl acetate-ethanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 29, n. 4, p.463-466.

CASTILLO, F J. L., THONG, D Y.C., TOWLER, G P., 1998. Homogeneous azeotropic distillation. 1. Design procedure for single-feed columns at non total reflux. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 3, p. 987-997.

CEPEDA, E. A., 2010. isobaric vapor liquid equilibrium for binary mixtures of 3-methyl-1-butanol + 3-methyl-1-butyl ethan. **Journal of Chemical & Engineering Data**, Álava, v. 55, n. 6, p.2349-2354.

CLEGG, S.L.; BRIMBLECOMBE,P.; WEXLER, A.S. Extended AIM Aerosol Thermodynamics Model. Disponível em:
<<http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/info/UNIFACgroups.html>>. Acesso em 9 de fevereiro de 2017.

CHANG, CHIH-WEI. et al., 2015. Densities, surface tensions, and isobaric vapor–liquid equilibria for the mixtures of 2-propanol, water, and 1,2-propanediol. **Fluid Phase Equilibria**, Taiwan, v. 389, p.28-40.

CONSTANTINIDES, A., MOUSTOFI, N., 1999. Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications. Prentice Hall. New Jersey

D.MARANAS, C; FLOUDAS, C. A., 1995. Finding all solutions of nonlinearly constrained systems of equations. **Journal of Global Optimization**, Princeton, n. 7, p.143-182.

DOHERTY, M.F., PERKINS, J.D., 1977. On the dynamics of distillation process ii: the simple distillation of model solutions. **Chemical Engineering Science**. v. 33, p.569-578.

DOHERTY, M.F., MALONE, M. F., 2011. *Conceptual Design of Distillation Systems*. New York: Mc Graw Hill, 568 p.

DOJCANSKY, J. JUERLING, H., 1974. Saturated vapour pressure of acetonitrile. *Chemicke Zvesti*. v. 2, n. 28, p.157-159.

DORTMUND DATA BANK, 2010, *DDBST Software and Separation Technology GmbH, DDB Software Package Version*, Oldenburg.

DOZ, M. B., GRAMAJO DE., CASES, Alicia M., SÓLIMO, H. N., 2008. (Liquid + liquid) equilibria of (water + linalool + limonene) ternary system at T=(298.15, 308.15, and 318.15) K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 40, n. 11, p.1575-1579.

DOZ, M. B. G., et al., 2011. Influence of temperature on the (liquid + liquid) equilibria of (methanol + benzene + hexane) ternary system. **Fluid Phase Equilibria**. v. 305, n. 1, p.34-38, jun. 2011.

DOZ, M. B. G., et al., 2013. Liquid-liquid equilibria of the methanol + ethylbenzene + methyl cyclohexane ternary system at 278.15, 283.15, and 293.15 K. **Journal of Solution Chemistry**. v.42, n.1, p.44-51

DURAN, J. A., et al., 2013. Vapor–liquid equilibrium of the ethanol+3-methyl-1-butanol system at 50.66, 101.33 and 151.99 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, Bogotá, v. 338, p.128-134.

ELLIOT, J. Richard; LIRA, Carl T., 1999. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. Upper Sadle River: Prentice Hall International Series in The Physical and Chemical Engineering Sciences, 654 p.

ESTEBAN, J., et al., 2014. Liquid–liquid equilibria for the ternary systems dmc–methanol–glycerol, dmc–glycerol carbonate–glycerol and the quaternary system dmc–methanol–glycerol carbonate–glycerol at catalytic reacting temperatures. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 92, n. 12, p.2797-2805.

ESTEBAN, J. L.M., GARCÍA-OCHOA, F., 2015. Liquid–liquid equilibria for the systems ethylene carbonate + ethylene glycol + glycerol; ethylene carbonate + glycerol carbonate + glycerol and ethylene carbonate + ethylene glycol + glycerol carbonate + glycerol at catalytic reacting temperatures. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 94, p.440-448.

FIEN, G.A. F., LIU, Y. A., 1994. Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Blacksburg, v. 33, n. 11, p.2505-2522.

FREDENSLUND, A., et al., 1981. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension. **Industrial Engineering Chemical**. n. 30, p.2352-2355.

FRIED, V., BAGHDOYAN, A., MALIK, J., 1971. Vapor pressures and densities of 2,3-dimethyl-2-butene and 3,3-dimethyl-1-butene. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 16, n. 1, p.96-97.

GABALDÓN, C. et al.,1996. Isobaric Vapor Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems Composed of Water, 1-Propanol, and 2-Propanol at 100 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 41, n. 6, p.1379-1382.

GAO, D. et al., 2010. Isobaric vapor–liquid equilibria for binary and ternary mixtures of methanol, ethanoic acid, and propanoic acid. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 55, n. 9, p.4002-4009.

GAO, D. et al., 2012. Computation of Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary and Ternary Mixtures of Methanol, Water, and Ethanoic Acid from T, p, x, and HmE Measurements. **Journal of Thermodynamics**. v. 2012, p.1-13.

GAO, D. et al., 2012. Correlation and prediction for isobaric vapor–liquid equilibria of the diethyl ether + methanol + 1-butanol ternary system and the constituent binary systems at 101.325 kPa. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 51, n. 1, p.567-575

GARCIA-CANO, J. et al., 2018. Experimental study of the LL, VL and VLL equilibria of water + 1-butanol + 2-octanol at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 475, p.111-117.

GIL, I. D., GÓMEZ, J. M., RODRÍGUEZ, G., 2012. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer. **Computers & Chemical Engineering**. v. 39, p.129-142.

GILL, P. E., MURRAY, W., 1978. Algorithms for the solution of the nonlinear least-squares problem. **SIAM Journal on Numerical Analysis**, v.15, n.5, pp. 977-992.

GMEHLING, J., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, 1982. A. Vapor-liquid equilibriums by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 2. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**. v. 21, n. 1, p.118-127.

GMEHLING, J. et al., 1987. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 4.: Revision and Extension. **Industrial Engineering Chemical.**, Dortmund, n. 26, p.159-161.

GOMEZ-MARIGLIANO, A. C., et al., 2010. Isobaric vapor liquid equilibria at 101.32 kPa and densities, speeds of sound, and refractive indice. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 55, n. 1, p.92-97.

GOMES, C. S. M., et al., 2014. Vapor–liquid equilibria for ethyl+ acetate methanol and ethyl acetate + ethanol mixtures: Experimental verification and prediction. **Chemical Engineering Research and Design**.v. 92, n. 12, p.2861-2866.

GOMIS, V. et al., 2007. Isobaric vapor–liquid and vapor–liquid–liquid equilibrium data for the water–ethanol–hexane system. **Fluid Phase Equilibria**. v. 259, n. 1, p.66-70.

GOMIS, V. et al., 2012. LLE, VLE and VLLE data for the water–n-butanol–n-hexane system at atmospheric pressure. **Fluid phase equilibria**. v. 316, p.135-140, fev. 2012.

GOMIS, V. et al., 2014. Isothermal (liquid + liquid) equilibrium data at T = 313.15 k and isobaric (vapor + liquid + liquid) equilibrium data at 101.3kPa for the ternary system (water+1-butanol+p-xylene). **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 79, p.242-247.

GOMIS, V. et al., 2015. Phase equilibria Of The water+1-butanol+toluene ternary system at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**. v. 385, p.29-36.

GOMIS, Vicente, et al., 2018. Phase Equilibria of The Water + 1-butanol + 2-pentanol ternary system at 101.3 kPa. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 123, p.38-45.

GOVINDASWAMY, S., ANDIAPPAN, An., LAKSHMANAN, S. 1976. Isobaric Vapour-Liquid Equilibrium Data for the Ternary and Sub-Binary Systems Containing n-Hexane 1. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. v. 9, n. 5, p.345-349.

GRAMAJO, M. B., CASES, Al. M., 2015. Liquid-liquid equilibria of the methanol + hexane + methyl cyclohexane + toluene quaternary system at $T = 303,15$ K. **Journal of Solution Chemistry**. v. 44, n. 2, p.171-180.

GUPTA, B.S., LEE, M., 2012. Isobaric vapor-equilibrium for the binary mixtures of nonane with cyclohexane, toluene, m-xylene, or p-xylene at 101,3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, p.190-195.

HARDING, S. T. et al., 1997. Locating All Homogeneous Azeotropes in Multicomponent Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 36, n. 1, p.160-178.

HASHEMI, H. et al., 2010. Prediction of liquid-liquid equilibria of binary systems containing alcohols using EoS - Ge. **Iranian Journal of Chemical Engineering**. v. 7, n. 4, p.120-130.

HIAKI, T. et al., 1994. Vapor-liquid equilibria of ethanol with 2,2,4-trimethylpentane or octane at 101,3 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 39, n. 4, p.720-722.

HOU, J. et al., 2012. Isobaric vapor–liquid equilibrium of the mixture of methyl palmitate and methyl stearate at 0.1 kPa, 1 kPa, 5 kPa, and 10 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 57, n. 10, p.2632-2639.

HUANG, Y. et al., 2004. Residue curve maps of reactive membrane separation. **Chemical Engineering Science**. v. 59, n. 14, p.2863-2879.

IGLESIAS, M. et al., 2006. Fluid Phase Topology of Ethanol + Benzene + Cyclohexane at 101.3 kPa. **Physics and Chemistry of Liquids**. v. 44, n. 6, p.607-621.

ILIUTA, M. C., THYRION, F. C., 1995. Vapour-liquid equilibrium for the acetone-methanol-inorganic salt system. **Fluid Phase Equilibria**. v. 103, n. 2, p.257-284.

JAN, D., SHIAU, H. TSAI, 1994. F. Vapor-equilibria of n-hexane + cyclohexane + n-heptane and the three constituent binary systems at 101 kPa. **Journal Chemical Engineering**. p.438-440.

J.DOYCASKY., HEINRICH, J., 1952. Saturated vapour pressure of acetonitrile. **Chemicke Zvesti.**, v. 2, n. 28, p.157-159.

JONES, W.S., TAMPLIM, W.S., 1952. **Chapter 3. Physical Properties of Ethylene Glycol in Glycols**, George O. Curme, Jr., ed(s). New York, U.S.A. p.27-62.

KARR, A.E., SCHEIBEL E. G., BOWES W.M; OTHMER D.F., 1951. Composition of vapors from boiling solutions. Systems containing acetone, chloroform and methyl isobutyl ketone. **Ind. Eng. Chem.** p. 961-986.

KIVA, V.N., HILMEN, E.K., SKOGESTAD, S., 2003. Azeotropic phase equilibrium diagrams: A survey. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 10, p. 1903-1953.

KORETSKY, M. D., 2007. **Termodinâmica para engenharia química**. 7 ed. LTC.

KU, H., TU, C. Isobaric, 2005. Vapor-equilibria for mixtures of acetone, ethanol, and 2,2,4-trimethylpentane at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**. n. 231, p.99-108.

LLADOSA, E. et al., 2011. Liquid-liquid and vapor-liquid-liquid equilibrium of the 4-methyl-2-pentanone + 2-butanol + water system. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 56, n. 5, p.1925-1932.

LAI, H. LIN, Y., TU, C., 2014. Isobaric (vapor + liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol+water+1,3-propanediol) and three constituent binary systems at P=101.3kPa. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 68, p.13-19.

LI, Q., et al., 2012 Isobaric vapor-equilibrium for methanol+benzene+1-octyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborate. **Korean Journal Chemical Engineering**. v. 7, n. 29, p.941-945.

LI, Z., et al., 2016. Isobaric vapor-liquid equilibrium for methanol + methyl ethyl ketone + bis(trifluoromethylsulfonyl) imide-based ionic liquids at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 427, p.90-96.

LI, W. et al., 2018. Isobaric vapor-liquid equilibrium for acetone + methanol system containing different ionic liquids at 101,3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**. v. 459, p. 10-17.

LIN, Y. TU, C., 2014. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Binary and Ternary Mixtures of 2-Propanol, Water, and 1,3 Propanediol at 101,3 kPa: Effect of the 1,3-Propanediol addition. **Fluid Phase Equilibria**. v. 368, p.104-111, 2014.

LIRA, C.T., ELLIOT, J. R., 1998. Introductory Chemical Engineering Thermodynamics. **Prentice Hall**.

LIU, L. et al., 2013. Isobaric vapor-liquid-liquid equilibrium for water + cyclohexane + acetic acid at 101.3kPa. **Fluid Phase Equilibria**. v. 350, p.32-36.

MACEDO, E. A. et al. , 1993 Vapor-liquid equilibriums by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 3. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**. v. 22, n. 4, p.676-678.

MALI, N. A. et al., 2017. Vapor–liquid equilibrium data for binary mixtures of acetic acid + anisole, acetone + anisole, and isopropanol + anisole at pressure 96.15 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 62, n. 3, p. 947-953

MARRUFO, B., LORAS, S. SACHOTELLO., 2010. Isobaric vapor-equilibrium for the binary and ternary mixtures with cyclohexane, cyclohexane, and 2-methoxyethanol a 100 kPa. **Journal Chemical Engineering**. v. 55, p.62-68.

MATSUDA. H.; FUKANO. M., 2012. Ebulliometric Determination and Prediction of (vapor + liquid) equilibria for Binary and Ternary Mixtures Containing Alcohols (C1 - C4) and Dimethyl Carbonate. **J. Chem. Thermodynamics**. v. 44. P 84-96.

MEJÍA, A. et al., 2008. Vapor–liquid equilibrium, densities, and interfacial tensions for the system benzene+propan-1-ol. **Physics and Chemistry of Liquids**. v. 46, n. 2, p.175-190.

MESQUITA, F. et al., 2012. Liquid–liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel + glycerol + ethanol at 293,15, 313,15 and 333,15K. **Fluid Phase Equilibria**. v. 318, p.51-55.

MEYER, M. et al., 1999. A General Approach to Generate Distillation Regions for Azeotropic and Heteroazeotropic Multicomponent Mixtures. **Computers & Chemical Engineering**. v. 23, p.101-104.

MOTA, et al., 2009. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Quim Nova**. v. 32, p. 639-648.

MOTEGAONKAR, S. H. et al., 2016. Residual curve mapping and isobaric vapor liquid equilibrium of tertiary mixture of hexane–cyclohexane-methyl t-butyl ether. *International Research Journal of Engineering and Technology*. v.03, n.04, p. 889-891.

NAGATA, I., 1969. Vapor-liquid equilibrium data for the binary systems methanol-benzene and methyl acetate-methanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*. v. 14, n. 4, p.418-420.

NIST Chemistry Webbook. NIST Standard Reference Data Base Number 69. <
[http:// webbook.nist.gov/](http://webbook.nist.gov/) Acesso em 18 de fevereiro de 2017.

OLIVEIRA. et al., 2004. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema álcool metílico + acetato de etila. *Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás*. p.15-20.

ORCHILLÉS, A. V.T. et al., 2007. Isobaric vapor–liquid equilibria for methyl acetate + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*. v. 52, n. 3, p.915-920, 2007.

ORTEGA.J., PENA, J. A., De Alfonso, C., 1986. Isobaric vapor-liquid equilibria of ethyl acetate + ethanol mixtures at $760 \pm 0,5$ mmHg. *Journal of Chemical & Engineering Data*. v. 31, n. 3, p.339-342.

ORTEGA, J. et al., 2003. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria and Excess Properties for the Binary Systems of Methyl Esters + Heptane. *Journal of Chemical & Engineering Data*. v. 48, n. 5, p.1183-1190.

PERRY,R.M., CHILTON, C.H., 2007. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 10th ed. Mc. Graw Hill .

PHAM, H. N.; DOHERTY, M. F., 1990. Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations - I. Heterogeneous phase diagrams. *Chemical Engineering Science*. v. 45, n. 7, p.1823-1836.

PLA-FRANCO, J. et al., 2013. Corrigendum to phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101,3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**. v.356, p.374-374.

PLA-FRANCO, J. et al. , 2014. Isobaric Vapor–Liquid–Liquid Equilibria for the Ternary Systems Ethanol + Water + Propyl Acetate and 1-Propanol + Water + Propyl acetate. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 59, n. 6, p.2054-2064.

POKHREL, et al., 2016. Separation of acetone-chloroform maximum boiling azeotrope using dimethyl sulfoxide. **International Journal of Applied Engineering Research**. v. 11, n. 12, p.7772-7775.

POLING, Bruce E. et al., 2001. **The Properties of Gases and Liquids**. 5. ed. USA: Mc Graw Hill.

RIDGWAY, K., BUTLER, P. A., 1967. Physical properties of the ternary system benzene-cyclohexane-hexane. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 12, n. 4, p.509-515.

SÁNCHEZ-RUSSINYOL, M. C. et al., 2007. Isobaric vapor–liquid equilibrium for ternary mixtures of ethanol and methyl cyclohexane with 3-methylpentane and tert-butyl alcohol at 101.3kPa. **Fluid Phase Equilibria**. v. 261, n. 1-2, p. 104-110.

REIS, M. H. M., 2002. Desenvolvimento De Um Programa Para Geração De Mapas De Curvas Residuais E Aplicação a Processos De Destilação Azeotrópica E Extrativa. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. 2002.

REIS, et al., 2006. Application of plate and component efficiency correlations in homogeneous azeotropic distillation process. **Ind. Eng. Chem. Res**. v.45, n. 16, p. 5755-5760

SALES-CRUZ, M. et al., 2012. Determination of reactive critical points of kinetically controlled reacting mixtures. **Chemical Engineering Journal**. v. 189-190, p. 303-313,.

SEADER, J.D., HENLEY, E.J., 1998. **Separation Process Principles**. New York. Wiley.

SEIDER, W. D., WIDAGDO, S., 2012. Teaching chemical engineering product design. **Current Opinion in Chemical Engineering**. v. 1, n. 4, p. 472-475.

SEGURA, H. et al., 2003. Isobaric Vapor-liquid equilibria for the ternary system oxolane + ethyl 1, 1-dimethylethyl ether + 2-propanol at 50 kPa. **Physics and Chemistry of Liquids**. v. 41, n. 5, p. 493-501.

SHAMPINE, L. F., M. E. HOSEA., 1996. Analysis and implementation of tr-bdf2, **Applied Numerical Mathematics 20**.

SHAOJUN. L, HUANG D., 2011. Simulation and analysis on multiple steady states of an industrial acetic acid dehydration system. **Chinese Journal of Chemical Engineering**.

v. 19, n.6, p.983-989.

SILVA, et al., 2020. Obtaining residual curves maps for homogeneous azeotropic ternary systems: a comparative study. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. v 06, n. 05, p. 655-0665.

SILVA, J.P., 2002. Avaliação de Métodos Para o Cálculo Do Equilíbrio Químico Envolvendo Sistemas Em Fase Gasosa Multirreacionais. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química. Uberlândia – MG – Brasil.

SMITH, et al., 2020. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2020. 559 p. Eduardo Mach Queiroz, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

SKJOLD-JORGENSEN, S. et al., 1979. Vapor-liquid equilibria by unifac group contribution. revision and extension. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**. v. 18, n. 4, p.714-722.

SKOGESTAD, S. Sponsor Information ChemSep. Disponível em: <http://folk.ntnu.no/skoge/prost/proceedings/distillation10/DA2010%20Sponsor%20Information/ChemSep/ChemSepLITE6v62/jpd/>>. Acesso em 9 de fevereiro de 2017.

SUSIAL, P. et al., 2010. Vapor-liquid equilibria for ethyl acetate + methanol at (0.1, 0.5, and 0.7) mPa. measurements with a new ebulliometer. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 55, n. 12, p.5701-5706.

SUSIAL, R., SUSIAL, P., 2015. High Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Methyl Acetate or Ethyl Acetate With 2-Propanol at 1,5 MPa. Experimental data and predictions. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 102, p. 337-344.

TSONOPOULOS. C, HEIDMAN,J.J., 1990. From the Virial to the Cubic Equation of State. **Fluid Phase Equilibria**. 261-276

TU, C., OU, F., 1998. Vapor-liquid equilibria of binary and ternary mixtures of 2-propanol, 1-chlorobutane, and acetonitrile at 101.3 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 43, n. 2, p.259-263.

UNG, S. DOHERTY, M.F., 1995. Vapor-Liquid Phase Equilibrium in Systems with Multiple Chemical Reactions, **Chem. Eng. Sci.** v. 50. p. 23-48.

VAN DONGEN, D.B., DOHERTY, M.F., 1985. On the Dynamics of Distillation Process – VI Batch Distillation. **Chemical Engineering Science**. v. 40. p. 2087-2093.

VERCHER, E. et al., 2006. Isobaric vapor-liquid equilibria for acetone + methanol + lithium nitrate at 100 kPa. **Fluid Phase Equilibria**. v. 250, n. 1-2, p.131-137.

VIANNA NETO, M.R., OLIVEIRA, E.D., 2017. Chemical and phase equilibrium calculations by Gibbs energy minimization using deterministic methods based on globally convergent branch and bound algorithms. **Fluid Phase Equilibria**. v. 447, p. 95-106.

WALAS, S., 1985. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. Stoneham: Massachusetts.

WANG, J., BAO, Z., 2013. Investigation on Vapor–Liquid Equilibrium For 2-Propanol+1-Butanol+1-Pentanol at 101,3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**. v. 341, p.30-34.

WUANG, S.J., HUANG, H.P., 2011. Design of Entrainer-Enhanced Reactive Distillation for the Synthesis of butyl cello Solve Acetate. **Chemical Engineering and Processing**. V. 50 p. 709-717.

WANG, Lei., BAI, Peng., 2014. Isobaric vapor–liquid equilibrium data for methylcyclohexane+2-methoxyethanol and methylcyclohexane+2-ethoxyethanol at 50,00 and 101,33 kPa. **Fluid Phase Equilibria**. v. 380, p. 140-146..

WITTIG, R., et al, 2003. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6.: Revision and Extension. **Industrial Engineering Chemical**. n. 42, p.183-188.

XU, Z. P., CHUANG, K. T., 1997. Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Acetate-Methanol-Water-Acetic Acid Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 36, n. 7, p.2866-2870.

YAWS, C. L., 2009. **Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons**. New York: William Andrew Inc. 800 p.

YAWS, C. L., 2015. **The Yaws Handbook of Vapor Pressure: Antoine Coefficients**. 2. ed. Oxford: Gulf Professional Publishing. 336 p.

YAWS, C. L. YANG, H. C., 1989. To Estimate Vapor Pressure easily. Antoine Coefficients Relate Vapor Pressure to Temperature for Almost 700 Major Organic Compounds. **Hydrocarbon Process**. v 68, n.10, p.65-68.

YU, J., et al., 2014. Thermally coupled reactive distillation system for the separations of cyclohexene/cyclohexane mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 55, n. 1, p. 311-322.

ZANGLI, J., AIBAO, H., KUNYUAN, L., 1993. Vapor-liquid equilibrium for ternary mixtures of benzene, toluene, and p-xylene. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 1, n. 1, p.47-51.

ZAPATA, R. B. et al., 2014. Modeling and simulation of a batch distillation column for recovering limonene epoxide. **Revista EIA**. n. 18, p. 131-141.

ZHANG, L. et al., 2013. Isobaric vapor–liquid equilibria for the binary mixtures composed of ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,2-butanediol, and 1,3-butanediol at 10,00 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 58, n. 5, p. 1308-1315.

ZHANG, L. et al., 2013. Isobaric vapor–liquid equilibria for the binary mixtures composed of ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,2-butanediol, and 1,3-butanediol at 10,00 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 58, n. 5, p. 1308-1315.

ZHANG, L. et al., 2016. Experimental measurement and modeling of vapor-liquid equilibrium for the ternary system water+1-propanol+glycerol. **J. Chem. Eng.** v.61. n.4. p.1637-1644.

ZHANG, G. et al., 2007. Vapor–liquid equilibria data for methanol + 2-propanol+ 2-methyl-2-butanol and constituent binary systems at 101.3 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 52, n. 3, p.878-883, may. 2007.

ZHANG, Z. et al., 2016. Separation of 2-propanol and water azeotropic system using ionic liquids as entrainers. **Fluid Phase Equilibria**. v. 412, p. 94-100.

ZHOU, CHUN-HUI. et al., 2008. Chemo selective catalytic conversion of glycerol as a bio renewable source to valuable commodity chemicals. **Chem. Soc. Rev.** v. 37, n. 3, p. 527-549.

ZHU, Z., MA, Y., GAO, J., 2010. Isobaric vapor-equilibria for binary systems of acetic acid + benzene, chloro acetic acid + benzene, a dichloroacetic acid + benzene at 101.33 kPa. **Journal Chemical Engineering**. v. 55, n. 9, p.3387-3390, 2010.

ZHU, Z. et al., 2016. Separation of acetonitrile/methanol/benzene ternary azeotrope via triple column pressure-swing distillation. **Separation and Purification Technology**. v. 169, p. 66-77.

7. ANEXO 1

7.1 O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

O programa ELLV tem como objetivo, a partir da pressão do sistema (P) e da composição global (\mathbf{x}^o), determinar as condições de equilíbrio líquido-líquido-vapor. A técnica aplicada neste trabalho para determinar as tais condições de equilíbrio atende a maioria dos sistemas azeotrópicos encontrados com a restrição de que no sistema possam existir apenas duas fases líquidas.

O balanço de massa exige que a quantidade total de um componente i presente em duas fases deve ser o mesmo que está presente na composição global. Esta condição é dada por uma linha de amarração que une as composições dos componentes nas duas fases líquidas, que em outras palavras quer dizer que a linha de amarração deve passar pelo ponto que representa a composição global. Esta condição pode ser representada através da seguinte equação:

$$(x_2^o - x_2^l)(x_1^l - x_1^l) - (x_2^l - x_2^l)(x_1^o - x_1^l) \quad (\text{A1-1})$$

Para resolver o ELLV o seguinte sistema de equações foi utilizado:

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad i = 1 \dots NC \quad (\text{A1-2})$$

$$\gamma_i^l x_i^l = \gamma_i^h x_i^h \quad i = 1 \dots NC \quad (\text{A1-3})$$

$$\sum_{i=1}^{NC} y_i = 1 \quad (\text{A1-4})$$

$$\sum_{i=1}^N x_i^l = 1 \quad (\text{A1-5})$$

$$\sum_{i=1}^N x_i^h = 1 \quad (\text{A1-6})$$

Neste ponto temos todas as equações para determinar as condições de equilíbrio líquido-líquido-vapor as quais são dadas pelas equações (A1-1) a (A-6) . Neste sistema de equações temos $3 \cdot NC + 1$ equação e $3 \cdot NC + 1$ variáveis, assim tem-se:

- Dados: Pressão (P) e a composição (x_0);
- Determina-se: (T, x_1^I , x_2^I , x_3^I , x_1^{II} , x_2^{II} , x_3^{II} , y_1 , y_2 , y_3).

As bibliografias utilizadas para validar o programa ELLV, em sua maioria, não contemplam as suas composições globais de alimentação, elas apresentam somente o resultado experimental da composição das fases líquidas I, II, da fase vapor e da temperatura de equilíbrio. Este é um complicador na validação do programa ELLV pois, a equação (A1-1), exige o conhecimento prévio da composição global.

Para contornar esta dificuldade foi proposta uma metodologia de determinar a composição global (x^0) a partir a partir das composições das fases líquidas I, II e da fase vapor. O procedimento sugerido inicia-se a partir do balanço de massa de um componente i em todas as fases, conforme indica a equação abaixo:

$$x_i^0 = L^I \cdot x_i^I + L^{II} \cdot x_i^{II} + V y_i \quad i = 1 \dots NC \quad (A1-7)$$

A equação (A1-7) deve ser revolvida em conjunto com a condição de que as quantidades de matéria das fases líquidas I, II e vapor deve ter sua soma igual a um:

$$L^I + L^{II} + V = 1 \quad (A1-8)$$

O sistema de equações formado pode ser encarado como um problema de otimização o qual podemos utilizar programação linear visto que o sistema de equações (A1-7) e (A1-8) é formado por equações lineares. Conforme a equação (A1-7) nos mostra é necessário determinar uma combinação de frações de quantidade de matéria que satisfaça a equação do balanço de massa, equação (A1-8). Entretanto as possibilidades que se tem para que determinemos um conjunto de valores (x^0) que satisfaça a Equação (A1-7) são infinitas. Todavia, necessita-se de apenas um único conjunto de valores de (x^0) para encontrar a solução do problema. O sistema de equações formado pelas equações (A1-7) e (A1-8) pode ser tratado como um problema de minimização, a proposta é minimizar uma função que admita um único

mínimo, o qual é também o mínimo global, por exemplo uma função com a seguinte característica:

$$\Psi(z) = 0,5 * z^2 \quad (A1-10)$$

A Equação (A1-10) é uma função do tipo parabolóide e convexa, pois para que uma função tenha um extremo de mínimo ou de máximo a condição é que seja convexa. Além de ser convexa ela tem um único ponto de mínimo e este é o global e é uma função simples onde, durante o processo de otimização, o esforço computacional seria muito pequeno. Assim resolvendo o problema de minimização, utilizando o pacote *fmincon* do MATLAB, da Equação (A1-10) pode ser formulado da seguinte maneira com as seguintes condições:

$$\begin{aligned} \min(\Psi(z)) &= 0,5 * z^2 \\ \text{Tal que: } \sum_{i=1}^{NC} z_i &= 1 \\ 0 &\leq z_i \leq 1 \end{aligned} \quad (A1-11)$$

O processo de minimização da equação (A1-11) foi realizado pelo MATLAB através do pacote *fmincon* utilizando o método SQP (*Sequential Quadratic Programming*). Este método permite uma aproximação do método de Newton para otimização com ou sem restrições. As iterações do método SQP são feitas por uma aproximação da função Hessiana do lagrangeano pelo método quasi-Newton (GILL e MURREY, 1981).

A validação desta metodologia foi realizada em conjunto com a validação do programa ELLV. Se os resultados do programa ELLV forem adequados, em comparação aos dados experimentais, o programa de minimização da equação (A1-11) também estará validado.

Para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor através do programa ELLV, os valores dos parâmetros dos parâmetros de coeficiente de atividade através da equação Peng-Robinson ou virial e da equação de Antoine, o próprio programa busca estes valores que estão no arquivo *crítica_e_antoine*. O seguinte algoritmo é proposto:

1. Entrar com o valor da pressão (P) e da composição global do sistema (x^0);
2. Entrar com o nome dos componentes;

3. Entrar com os dados do modelo de coeficiente de atividade da fase líquida;
4. Determinar os valores da temperatura de saturação de cada componente com a pressão (P) do sistema, Equação (80);
5. Escolher qual a equação de coeficiente de fugacidade para a fase vapor;
6. Faça uma estimativa inicial para a solução do problema ($x_1^I, x_2^I, x_3^I, x_1^{II}, x_2^{II}, x_3^{II}, y_1, y_2, y_3, T$), sendo T estimado pela Equação (80) .
7. Resolver o sistema de equações (A1-1) a (A1-7).
8. Imprimir ($x_1^I, x_2^I, x_3^I, x_1^{II}, x_2^{II}, x_3^{II}, y_1, y_2, y_3, T$).

A seguir é apresentado na Figura 19 o fluxograma para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor.

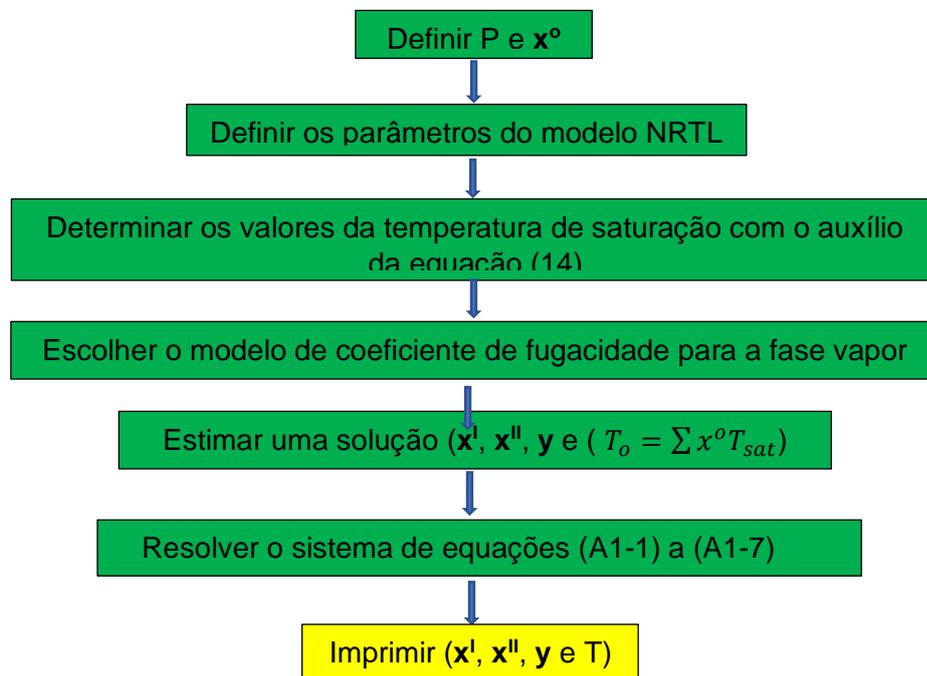


Figura 19 - Fluxograma proposto do cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor.

Diferentemente de outras propostas do cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor que envolvem etapas de teste de tolerância, normalização de variáveis e *loops* encontradas na literatura, o algoritmo proposto para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor não há nenhuma etapa de teste de tolerância, normalização de variáveis ou mesmo de um *loop*.

A estimativa da temperatura inicial (T_0) é determinada pela Equação (80). Esta estimativa foi assim escolhida pois o cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor é iniciado a partir da pressão (P) da composição global (\mathbf{x}^0) que são as mesmas condições para a resolução do bolha T e são obtidas duas fases líquidas em equilíbrio com a fase vapor. Nesta situação pode-se definir o cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor como um bolha T, por assim dizer, modificado. Assim, se temos no cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor um bolha T modificado, foi analisada a possibilidade de estimar a temperatura inicial da mesma maneira como é feita para o bolha T e verificar o reflexo desta forma de estimativa para a temperatura inicial no cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor. Esta abordagem é diferente adotada por alguns autores os quais realizam uma pesquisa da temperatura inicial (T_0) e verificam a existência de soluções triviais. Se estas existirem a solução é descartada e uma nova pesquisa na temperatura inicial é realizada.

Esta abordagem de cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor pode ser aplicada para sistemas que contenham no máximo duas fases líquidas em equilíbrio.

Os resultados obtidos pelo programa ellv foram comparados com aqueles publicados pela literatura. Estes são mostrados em gráficos da temperatura, em função da composição da fase líquida I (\mathbf{x}^I), em termos da composição da fase líquida II (\mathbf{x}^{II}) e da composição da fase vapor (\mathbf{y}).

O programa foi executado com o NRTL para o coeficiente de atividade para a fase líquida e para o coeficiente de fugacidade para a fase vapor foi utilizada a equação de do Virial.

O desempenho do programa ellv foi analisado em condições de pressão atmosférica, pois os experimentos do equilíbrio líquido-líquido-vapor em condições de pressão diferentes da pressão atmosférica são raros.

Os dados dos parâmetros do coeficiente de atividade da fase líquida, os parâmetros do coeficiente de fugacidade da fase vapor dos modelos Peng-Robinson e Virial e as constantes de Antoine estão disponíveis no Apêndice (2).

Os resultados da temperatura do programa ellv são comparados com os dados experimentais observando seus desvios da temperatura de acordo com a equação (A1-12):

$$desvioT = \left(\frac{T^{calc} - T^{exp}}{T^{exp}} \right) \quad (A1-12)$$

Onde

T^{calc} é a temperatura calculada pelo programa ELLV, e T^{exp} é a temperatura experimental.

Os resultados da composição da fases líquidas I e II foram comparados com os resultados experimentais em termos de desvio, conforme as equações abaixo:

$$desviox^I = \left(\frac{\sum_{i=1}^N |x_{i_{calc}}^I - x_{i_{exp}}^I|}{N} \right) \quad (A1-13)$$

sendo:

$desviox^I$ é o desvio médio da fase líquida I;

$x_{i_{exp}}^I$ é a composição molar da fase líquida I dada pelos dados experimentais;

$x_{i_{calc}}^I$ é a composição da fase líquida II calculada pelo programa ellv, e

N é a quantidade de dados experimentais.

$$desviox^{II} = \left(\frac{\sum_{i=1}^N |x_{i_{calc}}^{II} - x_{i_{exp}}^{II}|}{N} \right) \quad (A1-14)$$

sendo:

$desviox^{II}$ é o desvio médio da fase líquida I;

$x_{i_{exp}}^{II}$ é a composição molar da fase líquida I dada pelos dados experimentais;

$x_{i_{calc}}^{II}$ é a composição da fase líquida II calculada pelo programa ellv, e

N é a quantidade de dados experimentais.

Os desvios da composição com respeito à fase vapor são determinados de acordo com a equação (A1-14).

$$desvioy = \left(\frac{\sum_{i=1}^N |y_i^{calc} - y_i^{exp}|}{N} \right) \quad (A1-14)$$

Os sistemas a seguir foram utilizados para reproduzir o cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor.

7.1.1 Sistema água/1-butanol/p-xileno

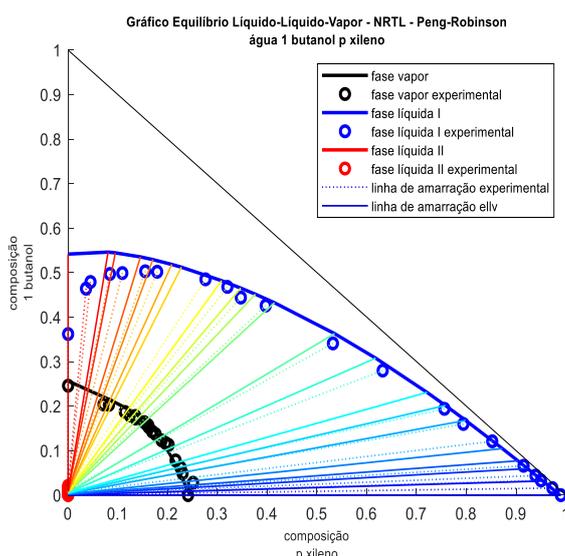


Figura 20 - Resultados do programa ELLV para o sistema água (1) 1-butanol (2) p-xileno (3). Coeficiente de atividade NRTL. Coeficiente de fugacidade Virial. P = 101,3 kPa.

Tabela 22 - Comparação entre os desvios de cada componente em cada fase e da temperatura do sistema água 1-butanol p-xileno

| | Fase líquida I | | | Fase líquida II | | | Fase vapor | | | T(K) |
|--------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| | x ₁ | x ₂ | x ₃ | x ₁ | x ₂ | x ₃ | y ₁ | y ₂ | y ₃ | |
| Virial | 0,0420 | 0,0343 | 0,0078 | 0,0045 | 0,0045 | 0,0000 | 0,0087 | 0,0010 | 0,0098 | 0,0188 |

7.1.2 Sistema água/ciclohexano/ácido acético

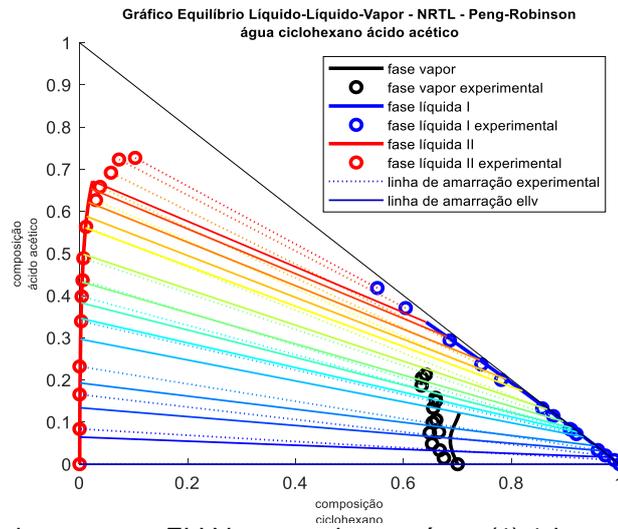


Figura 21 - Resultados do programa ELLV para o sistema água (1) 1-butanol (2) p-xileno (3). Coeficiente de atividade NRTL. Coeficiente de fugacidade Peng-Robinson. P = 101,3 kPa.

Tabela 23 - Comparação entre os desvios de cada componente em cada fase e da temperatura do sistema água ciclo hexano ácido acético

| | Fase líquida I | | | Fase líquida II | | | Fase vapor | | | T(K) |
|--------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₁ | X ₂ | X ₃ | y ₁ | y ₂ | y ₃ | |
| Virial | 0,0068 | 0,0248 | 0,0180 | 0,0655 | 0,0161 | 0,0494 | 0,0130 | 0,0191 | 0,0322 | 0,1362 |

7.1.3 Sistema água/1-butanol/tolueno

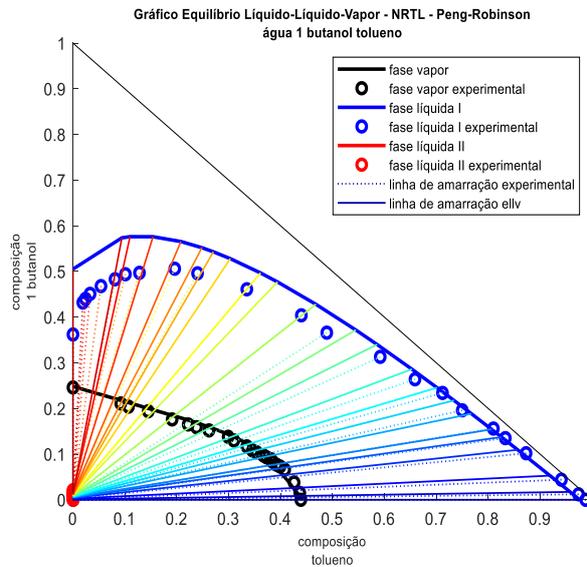


Figura 22 - Resultados do programa ELLV para o sistema água (1) 1-butanol (2) tolueno (3). Coeficiente de atividade NRTL. Coeficiente de fugacidade Peng-Robinson. P = 101,3 kPa.

Tabela 24 - Comparação entre os desvios de cada componente em cada fase e da temperatura do sistema água 1-butanol tolueno

| | Fase líquida I | | | Fase líquida II | | | Fase vapor | | | T(K) |
|--------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₁ | X ₂ | X ₃ | y ₁ | y ₂ | y ₃ | |
| Virial | 0,0999 | 0,0273 | 0,0726 | 0,0007 | 0,0006 | 0,0001 | 0,0023 | 0,0068 | 0,0091 | 0,3755 |

O novo algoritmo proposto para determinar o equilíbrio líquido-líquido-vapor apresenta como limitações que ele pode ser aplicado para sistemas que apresentem no máximo de duas fases líquidas além da fase vapor. Uma outra limitação é que o programa sugerido, pode não ser aplicável para sistemas onde apresente a presença simultânea de azeótropos binários e terciários.

Comparando a nova abordagem aqui proposta para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor com outras propostas, como por exemplo em REIS (2002), em termos de composições das fases líquida I, líquida II e vapor, e a temperatura de equilíbrio não houve, praticamente, nenhuma alteração, isto é, os resultados foram praticamente os mesmos. Todavia, o programa ELLV aqui proposto obteve um ganho relativamente bom em termos de velocidade de processamento.

8. ANEXO 2

8.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DO MAPA DE CURVA RESIDUAIS

Para obter a equação (69) faz-se necessário realizar um balanço de massa no processo de destilação representado pela Figura 4.

O balanço de massa global neste processo deve ser tal que a taxa de líquido remanescente no interior do vaso deve ser igual a taxa de vapor que deixa o vaso (Doherty e Malone, 2001):

$$\frac{dH}{dt} = -V \quad (\text{A2-1})$$

Onde H representa a quantidade de líquido no interior do vaso e V a taxa de vaporização.

O balanço de massa global para um componente i, é:

$$\frac{dHx_i}{dt} = -Vy_i \quad (\text{A2-2})$$

Aplicando a regra do produto na equação (A2-2) em conjunto com a equação (A-1), tem-se que:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{V}{H}(x_i - y_i) \quad (\text{A2-3})$$

Introduzindo uma variável ξ em termos de V e H, tem-se que:

$$d\xi = \frac{V}{H} dt \quad (\text{A2-4})$$

Substituindo a equação (A2-4) na equação (A2-3) tem-se a equação (69).

$$\frac{dx}{d\xi} = x - y \quad (\text{A2-5})$$

9. ANEXO 3

9.1 O TESTE DE ESTABILIDADE

Na metodologia proposta pelos autores PHAM e DOHERTY (1990), de acordo com Figura (21), dada uma pressão e uma composição global (\mathbf{x}_0), indicada pelo ponto \mathbf{o} , se a partir deste projetarmos uma linha vertical, ela interceptará o envelope das fases no ponto P.

Neste ponto de composição (\mathbf{x}_p), tem uma temperatura (T_p). Unindo o ponto P ao outro extremo do envelope teremos o ponto P1, a qual representa a linha de amarração entre P e P1.

A temperatura T_p é denominada como a máxima temperatura em que dada uma pressão e uma composição global teremos a divisão entre duas fases.

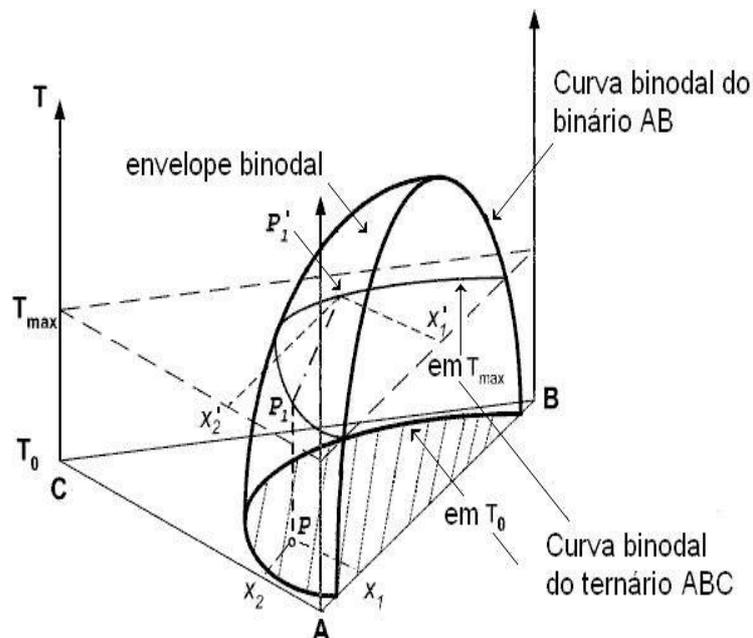


Figura 23 – Diagrama T, x_1, x_2 sobre a existência da temperatura máxima (T_{max}).
(SCHMITZ, 2006)

Se nesta T_{max} existe um equilíbrio entre as fases representada pela linha PP_1' , os autores propuseram um método de pesquisa desta temperatura máxima resolvendo um conjunto de equações diferenciais para verificar a existência da temperatura máxima e a partir desta checar a estabilidade do sistema.

Ao analisar o sistema percebe-se que se trata de um problema de equilíbrio de fases, no caso o equilíbrio líquido-líquido, conforme mostra as equações a seguir:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad i = 1 \dots NC \quad (A3-1)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i^I = 1 \quad i = 1 \dots NC \quad (A3-2)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i^{II} = 1 \quad (A3-3)$$

O primeiro estudo de analisar a estabilidade de um sistema a partir de uma pressão e composições globais dadas é resolver o conjunto de Equações (A3-1) a (A3-3) foi através da minimização da função de Gibbs como mostrado a seguir.

Ao reescrever a Equação (A3-1) em termos de coeficientes de atividade, temos que:

$$x_i^I \gamma_i^I(Tmax, x_i^I, P) = x_i^{II} \gamma_i^{II}(Tmax, x_i^{II}, P) \quad i = 1 \dots NC \quad (A3-4)$$

Na equação (A3-4) os coeficientes de atividade da fase líquida I (γ_i^I) e II (γ_i^{II}) são dependentes da temperatura e da composição da fase líquida I (x_i^I) e II (x_i^{II}), respectivamente. Esta equação mostra a relação de equilíbrio entre as fase I e II e uma forma alternativa de resolvê-la é por meio de uma minimização de uma objetivo, no caso a função de Gibbs (G) sujeita a restrições de balanço de massa (VIANNA NETO e OLIVEIRA,2017).

A maneira mais comum de se trabalhar com a função de Gibbs é usar o função de transformada em termos da função de Gibbs de mistura ($\Delta\hat{G}$) a qual foi proposta por (UNG e DOHERTY, 1995) e depois reformulada por (BONILLA-PETRICIOLLET et al, 2011)

$$\Delta g = \frac{\Delta G}{RT} = \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{NC} n_{ik} [\ln(x_{ik} \gamma_{ik})] \quad (A3-5)$$

Sendo K o número da fase, NC o número de componentes, n_{ik} é a quantidade de matéria do componente i na fase k e γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase k.

A quantidade de matéria necessita ficar sujeita às restrições de que, para cada fase líquida, a soma das quantidades de matéria para de cada fase deve ser um, sendo que $\mathbf{x}^I = \mathbf{x}^o$.

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{ik}^I = 1 \quad (A3-6)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{ik}^{II} = 1 \quad (A3-7)$$

Para a minimização da Equação (A3-5) sujeito às restrições das Equações (A3-6) e (A3-7) foram utilizados os métodos CMAES (Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy) e o PSO (Particle Swarm Optimization), porém não foi obtido êxito em nenhum dos métodos.

Um outro estudo para realizar o teste de estabilidade de um sistema foi tomar a relação de equilíbrio dada pela Equação (A3-4) e transformá-las em um sistema de equações diferenciais (PHAM e DOHERTY, 1989):

$$\frac{dx_1^{II}}{dt} = x_1^o \gamma_1^o(Tmax, x^o, P) - x_1^{II} \gamma_1^{II}(Tmax, x^{II}, P) \quad (A3-8)$$

$$\frac{dx_2^{II}}{dt} = x_2^o \gamma_2^o(Tmax, x^o, P) - x_2^{II} \gamma_2^{II}(Tmax, x^{II}, P) \quad (A3-9)$$

$$\frac{dT}{dt} = (1 - x_2^o - x_1^o) \gamma_3^o(Tmax, x^o, P) - (1 - x_1^{II} - x_2^{II}) \gamma_3^{II}(Tmax, x^{II}, P) \quad (A3-10)$$

Neste estudo foi avaliada a possibilidade, para resolver o teste de estabilidade baseada nas Equações (A3-8) a (A3-10), usando o Método dos Resíduos Ponderados a partir da formulação de Galerkin, porém não foi obtido êxito nesta formulação.

10. ANEXO 4

10.1 O EQUACIONAMENTO DO MÉTODO LIRA

O equacionamento do Método Lira para a elaboração dos mapas de curvas residuais é realizado por meio de um algoritmo de bolha T para um simples processo de destilação mostrado na Figura 4 (LIRA e ELLIOT,2001):

Sejam:

- Quantidade de matéria total vaporizada numa mistura: dn^L
- Quantidade de matéria de um componente i que sai na fase vapor:
$$dn_i = y_i dn^L \quad (A4-1)$$
- Balanço molar do componente i da fase líquida:
$$dn_i = d(x_i n^L) \quad (A4-2)$$
- Aplicando a regra do produto na Equação (A4-2):
$$dn_i = n^L dx_i + x_i dn^L \quad (A4-3)$$
- Igualado as Equações (A4-2) e (A4-3)
$$d(x_i n^L) = n^L dx_i + x_i dn^L \quad (A4-4)$$
- Dividindo a Equação (A4-4) por n^L e rearranjando:
$$dx_i = (y_i - x_i) \frac{dn^L}{n^L} \quad (A4-5)$$
- Reescrevendo a Equação (A4-5):
$$dx_i = (y_i - x_i) d[\ln(n^L)] \quad (A4-6)$$
- O termo $d[\ln(n^L)]$ é denominado de taxa de evaporação, sendo este um parâmetro adimensional, que será representado por Dv e que é adimensional.
- Aplicando o método das diferenças finitas na equação (A46):
$$x_{n+1} = x_n + (x_n - y_n) dV \quad (A4-7)$$

11. APÊNDICE 1

11.1 DADOS DAS CONTANTES DE ANTOINE

11.1.1 Sistema n-pentano/n-hexano/n-heptano

Tabela 25 - Constantes de Antoine do sistema n-pentano n-hexano n-heptano

| | A | B | C |
|-----------|----------|-----------|----------|
| N-Pentano | 7,00892 | 1134,1488 | 238,6780 |
| N-Hexano | 6,98978 | 1216,9154 | 227,4510 |
| N-Heptano | 7,04670 | 1341,8887 | 223,7330 |

Fonte: (Yaws, 2008)

11.1.2 Sistema acetona/clorofórmio/metanol

Tabela 26 - Constantes de Antoine do sistema acetona-clorofórmio-metanol

| | A | B | C |
|-------------|----------|-----------|----------|
| Acetona | 7,31742 | 1315,6735 | 240,4790 |
| Clorofórmio | 7,11289 | 1233,0732 | 230,2130 |
| Metanol | 8,08404 | 1580,4585 | 239,0960 |

Fonte: (Yaws, 2008)

11.1.3 Sistema 2-propanol/água/propileno glicol

Tabela 27 - Constantes de Antoine do sistema 2-propanol-água-propileno-glicol

| | A | B | C |
|------------------|----------|-----------|----------|
| 2-propanol | 7,82517 | 1482,1331 | 217,4130 |
| Água | 8,055730 | 1723,6425 | 233,0800 |
| Propileno glicol | 8,03975 | 2015,9124 | 203,9120 |

Fonte: (Yaws, 2008)

11.1.4 Sistema acetato de etila/n-hexano/acetona

Tabela 28 - Constantes de Antoine do sistema acetato de etila n-hexano acetona

| | A | B | C |
|------------------|----------|-----------|----------|
| Acetato de etila | 7,2601 | 1338,5652 | 228,608 |
| N-Hexano | 6,98978 | 1216,9154 | 227,451 |
| Acetona | 7,31742 | 1315,6735 | 240,479 |

Fonte: (Yaws, 2008)

11.1.5 Sistema etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano

Tabela 29 - Constantes de Antoine do sistema etanol metil ciclohexano 3 metil pentano

| | A | B | C |
|-------------------|----------|-----------|----------|
| Etanol | 8,12875 | 1660,8713 | 238,1310 |
| Metil ciclohexano | 7,00206 | 1375,1330 | 232,8190 |
| 3 Metil pentano | 7,0777 | 1282,3647 | 242,2780 |

Fonte: (Yaws, 2008)

11.1.6 Sistema água/1-propanol/glicerol

Tabela 30 - Constantes de Antoine do sistema água 1-propanol glicerol

| | A | B | C |
|------------|----------|-----------|----------|
| Água | 8,05573 | 1723,6425 | 233,0800 |
| 1-propanol | 7,77658 | 1518,7957 | 213,0760 |
| Glicerol | 6,93659 | 1429,6330 | 62,4930 |

Fonte: (Yaws, 2008)

11.1.7 Sistema água/etanol/glicerol

Tabela 31 - Constantes de Antoine do sistema água etanol glicerol

| | A | B | C |
|----------|----------|-----------|----------|
| Água | 8,05573 | 1723,6425 | 233,0800 |
| Etanol | 8,12875 | 1660,8713 | 238,1310 |
| Glicerol | 6,93659 | 1429,6330 | 62,4930 |

Fonte: (Yaws, 2008)

11.1.8 Sistema água/1-butanol/p-xileno

Tabela 32 - Constantes de Antoine do sistema água 1-butanol p-xileno

| | A | B | C |
|-----------|----------|-----------|----------|
| Água | 8,05573 | 1723,6425 | 233,0800 |
| 1-butanol | 7,30130 | 1285,0227 | 173,2470 |
| p-xileno | 7,15471 | 1553,9461 | 225,2300 |

Fonte: (Yaws, 2008)

11.1.9 Sistema água/ciclohexano/ácido acético

Tabela 33 - Constantes de Antoine do sistema água ciclohexano ácido acético

| | A | B | C |
|---------------|----------|------------|----------|
| Água | 8,05573 | 1723,64250 | 233,0800 |
| Ciclohexano | 6,88938 | 1200,82560 | 218,8150 |
| Ácido acético | 7,27594 | 1327,16340 | 183,9130 |

Fonte: (Yaws, 2008)

11.1.10 Sistema água/1-butanol/tolueno

Tabela 34 - Constantes de Antoine do sistema água 1-butanol tolueno

| | A | B | C |
|-----------|----------|-----------|-----------|
| Água | 8,05573 | 1723,6425 | 233,0800 |
| 1-butanol | 7,30130 | 1285,0227 | 173,24700 |
| Tolueno | 7,13657 | 1457,2871 | 231,8270 |

Fonte: (Yaws, 2008)

12. APÊNDICE 2

12.1 DADOS DOS MODELOS DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE

12.1.1 Sistema acetona/clorofórmio/metanol

Tabela 35 - Parâmetros (A_{ij}) de coeficiente de atividade modelo NRTL. (J/mol). acetona clorofórmio metanol

| | Acetona | Clorofórmio | Metanol |
|-------------|----------------|--------------------|----------------|
| Acetona | 0,0000 | -2724,5800 | 494,0480 |
| Clorofórmio | 1262,8900 | 0,0000 | 5587,0700 |
| Metanol | 1239,4800 | - 441,2680 | 0,0000 |

Fonte: (CHEMSEP, V.8.23)

Tabela 36 - Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL acetona clorofórmio metanol

| | Acetona | Clorofórmio | Metanol |
|-------------|----------------|--------------------|----------------|
| Acetona | 0,0000 | 0,3054 | 0,3003 |
| Clorofórmio | 0,3054 | 0,0000 | 0,2873 |
| Metanol | 0,3003 | 0,2873 | 0,0000 |

Fonte: (CHEMSEP, V.8.23)

Tabela 37 - Parâmetros (A_{ij}) de coeficiente de atividade modelo UNIQUAC. (J/mol) acetona clorofórmio metanol

| | Acetona | Clorofórmio | Metanol |
|-------------|----------------|--------------------|----------------|
| Acetona | 0,0000 | -1427,6700 | 2985,7000 |
| Clorofórmio | 781,2210 | 0,0000 | 7701,7100 |
| Metanol | -805,6650 | -1193,1200 | 0,0000 |

Fonte: (CHEMSEP, V.8.23)

12.1.2 Sistema 2-propanol/água/propileno glicol

Tabela 38 - Parâmetros (A_{ij}) de coeficiente de atividade modelo NRTL. (K) 2-propanol água propileno glicol

| | 2-propanol | Água | Propileno glicol |
|------------------|-------------------|-------------|-------------------------|
| 2-propanol | 0,0000 | - 8,7890 | 57,1020 |
| Água | 835,2300 | 0,0000 | - 297,8800 |
| Propileno glicol | -35,9550 | 391,6200 | 0,0000 |

FONTE: (Chang, et al., 2015)

Tabela 39 - Parâmetros (α_{ij}) de coeficiente de atividade modelo NRTL. 2-propanol água propileno glicol

| | 2-propanol | Água | Propileno glicol |
|------------------|-------------------|-------------|-------------------------|
| 2-propanol | 0,0000 | 0,3000 | 0,3000 |
| Água | 0,3000 | 0,0000 | 0,3000 |
| Propileno glicol | 0,3000 | 0,3000 | 0,0000 |

FONTE: (Chang, et al., 2015)

Tabela 40 - Parâmetros (A_{ij}) de coeficiente de atividade modelo UNIQUAC (K). 2-propanol água propileno glicol

| | 2-propanol | Água | Propileno glicol |
|------------------|-------------------|-------------|-------------------------|
| 2-propanol | 0,0000 | 149,7300 | - 118,0700 |
| Água | 149,8640 | 0,0000 | -268,9000 |
| Propileno glicol | 123,9900 | 139,6100 | 0,0000 |

FONTE: (Chang, et al., 2015)

12.1.3 Sistema acetato de etila/n-hexano/acetona

Tabela 41 - Parâmetros (A_{ij}) de coeficiente de atividade modelo NRTL. (J/mol) acetato de etila n-hexano acetona

| | Acetato de etila | n -hexano | Acetona |
|------------------|-------------------------|------------------|----------------|
| Acetato de etila | 0,0000 | 3566,14 | -1189,10 |
| n -hexano | -674,22 | 0,0000 | 242,72 |
| Acetona | 1402,23 | 4319,34 | 0,0000 |

Fonte: (Acosta, et al., 2002)

Tabela 42 - Parâmetros (α_{ij}) do modelo NRTL acetato de etila n-hexano acetona

| | Acetato de etila | n -hexano | Acetona |
|------------------|-------------------------|------------------|----------------|
| Acetato de etila | 0,0000 | 0,1000 | 0,1000 |
| n -hexano | 0,1000 | 0,0000 | 0,1000 |
| Acetona | 0,1000 | 0,1000 | 0,0000 |

Fonte: (Acosta, et al., 2002)

Tabela 43 - Parâmetros de coeficiente de atividade modelo UNIQUAC. (J/mol) acetato de etila n-hexano acetona

| | Acetato de etila | n -hexano | Acetona |
|------------------|-------------------------|------------------|----------------|
| Acetato de etila | 0,0000 | 7,3200 | 2491,3400 |
| n -hexano | 839,5700 | 0,0000 | 2202,3900 |
| Acetona | -1604,1400 | -265,1600 | 0,0000 |

Fonte: (Acosta, et al., 2002)

12.1.4 Sistema etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano

Tabela 44 - Parâmetros (A_{ij}) de coeficiente de atividade modelo NRTL. (J/mol) etanol metil ciclohexano 3 metil pentano

| | Etanol | Metil ciclohexano | 3 Metil pentano |
|-------------------|---------------|--------------------------|------------------------|
| Etanol | 0,0000 | 3992,7800 | 4134,9700 |
| Metil ciclohexano | 5674,6800 | 0,0000 | 98,4300 |
| 3 Metil pentano | 6283,9100 | 105,0900 | 0,0000 |

Fonte: (Sánchez-Russinyol, et al, 2007)

Tabela 45 - Parâmetros (α_{ij}) do modelo NRTL etanol metil ciclohexano 3 metil pentano

| | Etanol | Metil ciclohexano | 3 Metil pentano |
|-------------------|---------------|--------------------------|------------------------|
| Etanol | 0,0000 | 0,4700 | 0,4700 |
| Metil ciclohexano | 0,4700 | 0,0000 | 0,2000 |
| 3 Metil pentano | 0,4700 | 0,2000 | 0,0000 |

Fonte: (Sánchez-Russinyol, et al, 2007)

Tabela 46 - Parâmetros de coeficiente de atividade modelo UNIQUAC. (J/mol) etanol metil ciclohexano 3 metil pentano

| | Etanol | Metil ciclohexano | 3 Metil pentano |
|-------------------|---------------|--------------------------|------------------------|
| Etanol | 0,0000 | -797,2000 | - 448,3400 |
| Metil ciclohexano | 4898,6500 | 0,0000 | 392,6700 |
| 3 Metil pentano | 4228,1100 | -348,6500 | 0,0000 |

Fonte: (Sánchez-Russinyol, et al, 2007)

12.1.5 Sistema água/1-propanol/glicerol

Tabela 47 - Parâmetros (a_{ij}) de coeficiente de atividade modelo NRTL. Água 1-propanol glicerol

| | Água | 1-propanol | Glicerol |
|------------|-------------|-------------------|-----------------|
| Água | 0,0000 | 3,2932 | -1,0486 |
| 1-propanol | -1,7387 | 0,0000 | -1,4800 |
| Glicerol | 0,5754 | 0,5601 | 0,0000 |

Fonte: (Zangh, et al. 2016)

Tabela 48 - Parâmetros b_{ij} (K) do modelo NRTL água 1-propanol glicerol

| | Água | 1-propanol | Glicerol |
|------------|-------------|-------------------|-----------------|
| Água | 0,0000 | -238,2900 | 669,7900 |
| 1-propanol | 799,3500 | 0,0000 | 813,6800 |
| Glicerol | -527,0100 | 268,0300 | 0,0000 |

Fonte: (Zangh, et al. 2016)

Tabela 49 - Parâmetros c_{ij} do modelo NRTL água 1-propanol glicerol

| | Água | 1-propanol | Glicerol |
|------------|-------------|-------------------|-----------------|
| Água | 0,0000 | 0,4700 | 0,3000 |
| 1-propanol | 0,4700 | 0,0000 | 0,3000 |
| Glicerol | 0,3000 | 0,3000 | 0,0000 |

Fonte: (Zangh, et al. 2016)

12.1.5 Sistema água/etanol/glicerol

Tabela 50 - Parâmetros A_{ij} (J/mol) do modelo NRTL água etanol glicerol

| | Água | Etanol | Glicerol |
|----------|-------------|---------------|-----------------|
| Água | 0,0000 | -353,2000 | 3871,0000 |
| Etanol | 56,5300 | 0,0000 | 1485,4800 |
| Glicerol | 161,9000 | -3183,8600 | 0,0000 |

Fonte: (Zangh, et al. 2016)

Tabela 51 - Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL água etanol glicerol

| | Água | Etanol | Glicerol |
|----------|-------------|---------------|-----------------|
| Água | 0,0000 | -353,2000 | 3871,0000 |
| Etanol | 56,5300 | 0,0000 | 1485,4800 |
| Glicerol | 161,9000 | -3183,8600 | 0,0000 |

Fonte: (Zangh, et al. 2016)

12.1.6 Sistema água/1-butanol/p-xileno

Tabela 52 - Parâmetros A_{ij} (K) do modelo NRTL água 1-butanol p-xileno

| | Água | 1-butanol | p-xileno |
|-----------|-------------|------------------|-----------------|
| Água | 0,0000 | 1500,1400 | 3528,8400 |
| 1-butanol | 176,3300 | 0,0000 | 98,1400 |
| p-xileno | 1311,5100 | 309,8300 | 0,0000 |

Fonte: (Gomis, et al. 2014)

Tabela 53 - Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL água 1-butanol p-xileno

| | Água | 1-propanol | Glicerol |
|-----------|-------------|-------------------|-----------------|
| Água | 0,0000 | 0,3634 | 0,2300 |
| 1-butanol | 0,3634 | 0,0000 | 0,2993 |
| p-xileno | 0,2300 | 0,2993 | 0,0000 |

Fonte: (Gomis, et al. 2014)

12.1.7 Sistema água/ciclohexano/ácido acético

Tabela 54 - Parâmetros A_{ij} (K) do modelo NRTL água ciclohexano ácido acético

| | Água | Ciclohexano | Ácido Acético |
|---------------|-------------|--------------------|----------------------|
| Água | 0,0000 | 2322,8000 | 583,1200 |
| Ciclohexano | 2188,0000 | 0,0000 | 613,2300 |
| Ácido Acético | -156,06 00 | 681,1700 | 0,0000 |

FONTE: (Liu, et al. 2013)

Tabela 55 - Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL água ciclohexano ácido acético

| | Água | Ciclohexano | Ácido Acético |
|---------------|-------------|--------------------|----------------------|
| Água | 0,0000 | 0,2100 | 0,3000 |
| Ciclohexano | 0,2100 | 0,0000 | 0,5600 |
| Ácido Acético | 0,3000 | 0,5600 | 0,0000 |

FONTE: (Liu, et al. 2013)

12.1.8 Sistema água/1-butanol/tolueno

Tabela 56 - Parâmetros A_{ij} (K) do modelo NRTL Água 1-butanol Tolueno

| | Água | 1-butanol | Tolueno |
|-----------|-------------|------------------|----------------|
| Água | 0,0000 | 1398,9170 | 3192,4850 |
| 1-butanol | 120,4230 | 0,0000 | -127,4420 |
| Tolueno | 561,4780 | 636,4420 | 0,0000 |

FONTE: (GOMIS et al, 2015)

Tabela 57 - Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL Água 1-butanol Tolueno

| | Água | 1-butanol | Tolueno |
|-----------|-------------|------------------|----------------|
| Água | 0,0000 | 0,3630 | 0,1520 |
| 1-butanol | 0,3630 | 0,0000 | 0,2400 |
| Tolueno | 0,1520 | 0,2400 | 0,0000 |

FONTE: (GOMIS et al, 2015)

13. APÊNDICE 3

13.1 DADOS DAS PROPRIEDADES CRÍTICAS, FATOR ACÊNTRICO E MOMENTO DIPOLAR

13.1.1 Sistema acetona/clorofórmio/metanol

Tabela 58 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema acetona-clorofórmio-metanol

| componentes | Tc | Pc | ω | Vc | Zc | μ |
|--------------------|------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|------------|-------------------------|
| | [K] | [bar] | [-] | [cm³/mol] | [-] | [D] |
| Acetona | 508,2000 | 47,0200 | 0,3060 | 209,0000 | 0,2330 | 2,8800 |
| Clorofórmio | 512,6400 | 80,9700 | 0,5640 | 118,0000 | 0,2240 | 1,7000 |
| Metanol | 725,1500 | 66,600 | 1,54413 | 264,0000 | 0,2800 | 4,19700 |

Fonte: (Yaws, 2009)

13.1.2 Sistema 2-propanol/água /propileno glicol

Tabela 59 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema 2-propanol água propileno glicol

| componentes | Tc | Pc | ω | Vc | Zc | μ |
|--------------------|------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|------------|-------------------------|
| | [K] | [bar] | [-] | [cm³/mol] | [-] | [D] |
| 2-propanol | 508,3100 | 47,6400 | 0,6690 | 220,1300 | 0,2480 | 1,6600 |
| Água | 647,1300 | 220,5500 | 0,3449 | 55,9500 | 0,2290 | 1,8500 |
| Propileno glicol | 700,1700 | 64,3000 | 0,3870 | 237,5200 | 0,2620 | 3,6300 |

Fonte: (Yaws, 2009)

13.1.3 Sistema acetato de etila/n-hexano/acetona

Tabela 60 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema acetato de etila n-hexano acetona

| componentes | Tc | Pc | ω | Vc | Zc | μ |
|--------------------|------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|-----------|-------------------------|
| | [K] | [bar] | - | [cm³/mol] | - | [D] |
| Acetato de etila | 523,300 | 38,8000 | 0,3660 | 286,0000 | 0,25500 | 1,7810 |
| n-hexano | 507,6000 | 30,2500 | 0,3010 | 371,0000 | 0,26600 | 0,0000 |
| Acetona | 508,2000 | 47,0200 | 0,3060 | 209,0000 | 0,2330 | 2,8800 |

Fonte: (Yaws, 2009)

13.1.4 Sistema etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano

Tabela 61 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema etanol metil ciclohexano 3 metil pentano

| componentes | Tc | Pc | ω | Vc | Zc | μ |
|--------------------|------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|------------|-------------------------|
| | [K] | [bar] | [-] | [cm³/mol] | [-] | [D] |
| Etanol | 513,9200 | 61,4800 | 0,6450 | 167,0000 | 0,2400 | 1,6910 |
| Metil ciclohexano | 572,1000 | 34,8000 | 0,2360 | 369,0000 | 0,27000 | 0,0000 |
| 3 metil pentano | 504,4300 | 31,2400 | 0,2740 | 366,4000 | 0,2730 | 0,0000 |

Fonte: (Yaws, 2009)

13.1.5 Sistema água/1-propanol/glicerol

Tabela 62 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema água 1-propanol glicerol

| componentes | Tc | Pc | ω | Vc | Zc | μ |
|--------------------|------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|------------|-------------------------|
| | [K] | [bar] | [-] | [cm³/mol] | [-] | [D] |
| Água | 647,1300 | 220,5500 | 0,3449 | 55,9500 | 0,2290 | 1,8500 |
| 1-propanol | 536,7800 | 51,7500 | 0,62200 | 219,0000 | 0,2540 | 1,6790 |
| Glicerol | 725,1500 | 66,6000 | 1,54413 | 264,0000 | 0,2800 | 4,1970 |

Fonte: (Yaws, 2009)

13.1.6 Sistema água/etanol/glicerol

Tabela 63 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema água etanol glicerol

| componentes | Tc | Pc | ω | Vc | Zc | μ |
|--------------------|------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|------------|-------------------------|
| | [K] | [bar] | [-] | [cm³/mol] | [-] | [D] |
| Água | 647,1300 | 220,5500 | 0,3449 | 55,9500 | 0,2290 | 1,8500 |
| Etanol | 513,9200 | 61,4800 | 0,6450 | 167,0000 | 0,2400 | 1,6910 |
| Glicerol | 725,1500 | 66,6000 | 1,54413 | 264,0000 | 0,2800 | 4,1970 |

Fonte: (Yaws, 2009)

13.1.7 Sistema água/1-butanol/p-xileno

Tabela 64 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema água 1-butanol p-xileno

| componentes | Tc | Pc | ω | Vc | Zc | μ |
|--------------------|------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|------------|-------------------------|
| | [K] | [bar] | [-] | [cm³/mol] | [-] | [D] |
| Água | 647,1300 | 220,5500 | 0,3449 | 55,9500 | 0,2290 | 1,8500 |
| 1-butanol | 563,0500 | 44,2300 | 0,5940 | 275,0000 | 0,2600 | 1,6610 |
| p-xileno | 616,2000 | 35,1100 | 0,3220 | 378,0000 | 0,2590 | 0,0000 |

Fonte: (Yaws, 2009)

13.1.8 Sistema água/ciclohexano/ácido acético

Tabela 65 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema água ciclohexano ácido acético

| componentes | Tc | Pc | ω | Vc | Zc | μ |
|--------------------|------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|------------|-------------------------|
| | [K] | [bar] | [-] | [cm³/mol] | [-] | [D] |
| Água | 647,1300 | 220,5500 | 0,3449 | 55,9500 | 0,2290 | 1,8500 |
| Ciclohexano | 553,8000 | 40,8000 | 0,2080 | 308,0000 | 0,2730 | 0,6090 |
| Ácido acético | 591,9500 | 57,8600 | 0,4670 | 179,7000 | 0,2110 | 1,7390 |

Fonte: (Yaws, 2009)

13.1.9 Sistema água/1-butanol/tolueno

Tabela 66 - Dados de propriedades críticas, momento dipolar (μ) fator acêntrico (ω) do sistema água 1-butanol tolueno

| componentes | Tc | Pc | ω | Vc | Zc | μ |
|--------------------|------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|------------|-------------------------|
| | [K] | [bar] | [-] | [cm³/mol] | [-] | [D] |
| Água | 647,1300 | 220,5500 | 0,3449 | 55,9500 | 0,2290 | 1,8500 |
| 1-butanol | 563,0500 | 44,23000 | 0,5940 | 275,0000 | 0,2600 | 1,6610 |
| Tolueno | 591,7500 | 41,0800 | 0,2640 | 316,0000 | 0,2640 | 0,3600 |

Fonte: (Yaws, 2009)

14. APÊNDICE 4

14.1 SISTEMA ACETONA/CLOROFÓRMIO/METANOL

14.1.1 Modelo UNIQUAC

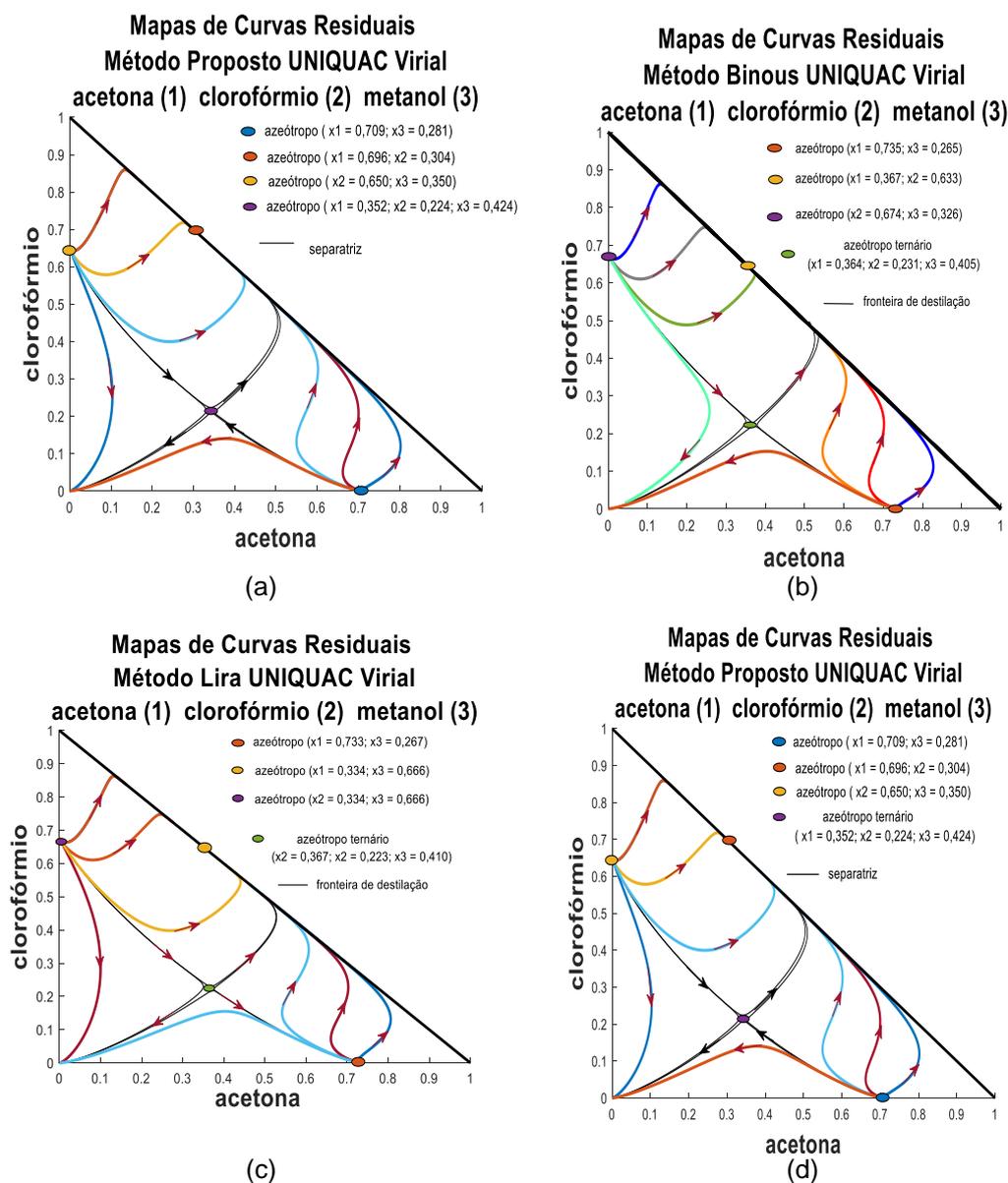


Figura 24 – Mapas de curvas residuais do sistema acetona clorofórmio metanol. Modelo UNIQUAC. P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto.

Tabela 67 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema Acetona Clorofórmio Metanol. Modelo UNIQUAC

| tempo (s) | Método de resolução dos mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------|---|-------------|--------------|-----------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Método Proposto |
| t ₁ | 30,14 | 2,52 | 41,74 | 7,23 |
| t ₂ | 29,94 | 2,07 | 43,01 | 7,42 |
| t ₃ | 30,77 | 1,90 | 41,83 | 7,32 |
| t _m | 30,28 | 2,16 | 42,19 | 7,32 |
| s | 0,43 | 0,32 | 0,71 | 0,09 |
| t = t _m ± s | 30,28 ± 43 | 2,16 ± 0,32 | 22,19 ± 0,71 | 7,32 ± 0,09 |

Tabela 68 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário acetona (1) – metanol (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo UNIQUAC

| Composição do azeótropo | | | | | | |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Método | x ₁ [*] | x ₁ ^o | Desvio relativo (x ₁) | x ₂ [*] | x ₂ ^o | Desvio relativo (x ₂) |
| Convencional | 0,775 | 0,729 | 0,060 | 0,225 | 0,271 | 0,204 |
| Binous | 0,775 | 0,735 | 0,052 | 0,225 | 0,265 | 0,178 |
| Lira | 0,775 | 0,733 | 0,054 | 0,225 | 0,267 | 0,187 |
| Proposto | 0,775 | 0,712 | 0,081 | 0,225 | 0,288 | 0,280 |

Valores experimentais (*) (Haiki, et al, 1994). (°) Valores determinados pelos mapas residuais.

Tabela 69 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário acetona (1) – clorofórmio (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo UNIQUAC

| Composição do azeótropo | | | | | | |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Método | x ₁ [*] | x ₁ ^o | Desvio relativo (x ₁) | x ₂ [*] | x ₂ ^o | Desvio relativo (x ₂) |
| Convencional | 0,350 | 0,354 | 0,010 | 0,650 | 0,646 | 0,006 |
| Binous | 0,350 | 0,367 | 0,049 | 0,650 | 0,633 | 0,026 |
| Lira | 0,350 | 0,334 | 0,046 | 0,650 | 0,666 | 0,025 |
| Proposto | 0,350 | 0,347 | 0,009 | 0,650 | 0,663 | 0,020 |

Valores experimentais (*) (Karr, et al, 1951). (°) Valores determinados pelos mapas residuais

Tabela 70 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário clorofórmio (1) – metanol (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo UNIQUAC

| Composição do azeótropo | | | | | | |
|--------------------------------|---------|---------------|---|---------|---------------|---|
| Método | x_1^* | x_1° | Desvio relativo (x_1) | x_2^* | x_2° | Desvio relativo (x_2) |
| Convencional | 0,650 | 0,676 | 0,040 | 0,350 | 0,324 | 0,070 |
| Binous | 0,650 | 0,674 | 0,037 | 0,350 | 0,326 | 0,069 |
| Lira | 0,650 | 0,677 | 0,042 | 0,350 | 0,323 | 0,077 |
| Proposto | 0,650 | 0,650 | 0,000 | 0,350 | 0,350 | 0,000 |

Valores experimentais (*) (Haiki, et al., 1994). ($^{\circ}$) Valores determinados pelos mapas residuais

Tabela 71 - Comparação entre os desvios relativos da composição do azeótropo ternário do sistema acetona (1)/ clorofórmio (2)/ metanol (3). Modelo UNIQUAC

| Ternário | Método de elaboração dos mapas de curvas residuais | | | |
|-----------------|---|--------------------|-------------------|-------------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Proposto |
| $x_1/x_2/x_3$ | 0,026/0,025/0,100 | 0,045/0,0410/0,071 | 0,037/0,075/0,085 | 0,034/0,021/0,045 |

14.1.2 Modelo UNIFAC

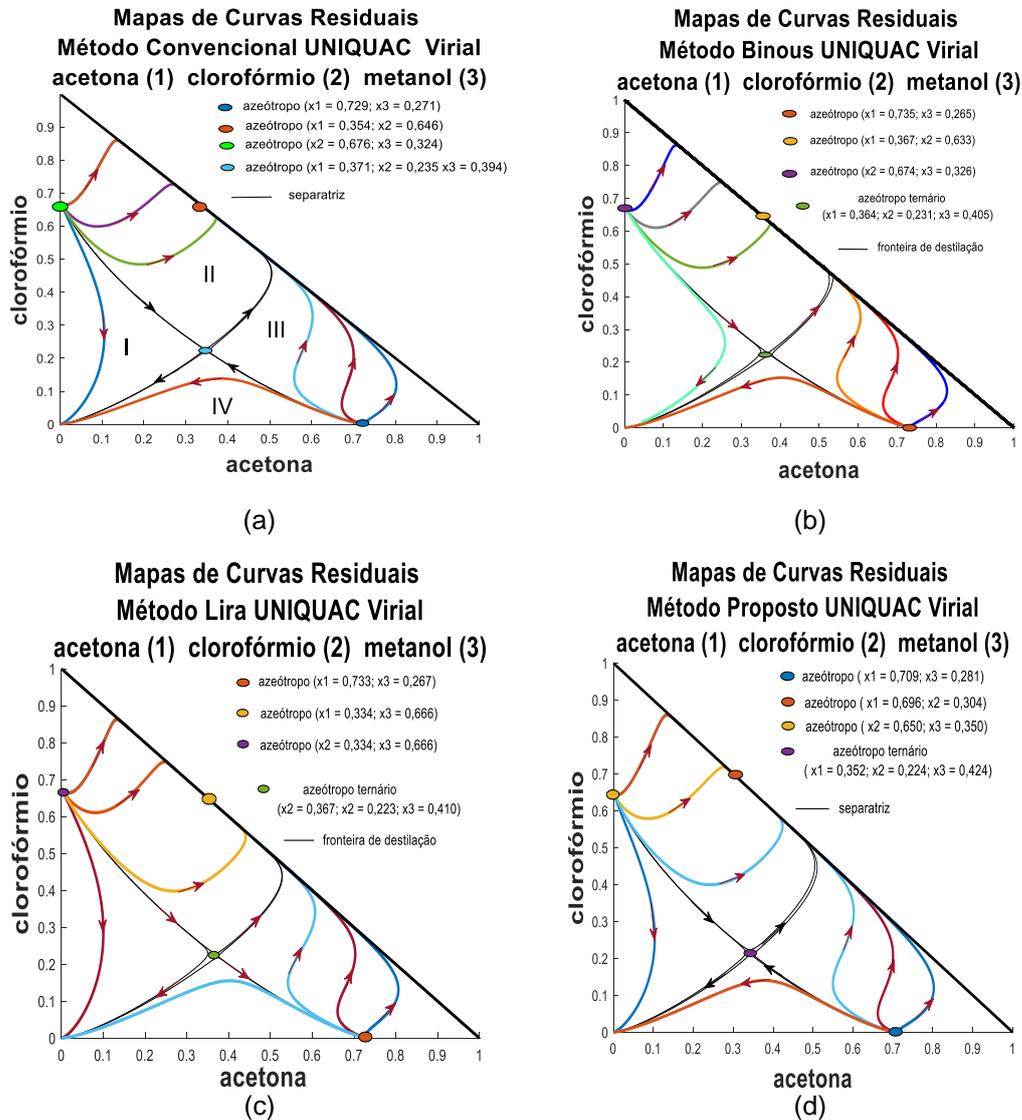


Figura 25 – Mapas de curvas residuais do sistema acetona clorofórmio metanol. Modelo UNIQUAC. $P = 101,3$ kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto.

Tabela 72 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema acetona clorofórmio metanol. Modelo UNIFAC

| tempo (s) | Método de resolução dos mapas de curvas residuais | | | |
|---|---|-----------------|------------------|------------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Método Proposto |
| t_1 | 19,06 | 2,61 | 50,47 | 13,63 |
| t_2 | 16,49 | 2,16 | 50,96 | 13,50 |
| t_3 | 16,79 | 2,21 | 50,56 | 13,85 |
| t_m | 17,44 | 2,33 | 50,66 | 13,33 |
| s | 1,41 | 0,25 | 0,26 | 0,63 |
| $t = t_m \pm s$ | $17,44 \pm 1,41$ | $2,33 \pm 0,25$ | $50,66 \pm 0,26$ | $13,33 \pm 0,63$ |
| t_m (tempo médio [s]). σ (desvio padrão [s]) | | | | |

Tabela 73 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário acetona (1) – metanol (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo UNIFAC

| Método | x_1^* | x_1^o | Composição do azeótropo | | | Desvio relativo (x_2) |
|--------------|---------|---------|---------------------------|---------|---------|---------------------------|
| | | | Desvio relativo (x_1) | x_2^* | x_2^o | |
| Convencional | 0,775 | 0,725 | 0,065 | 0,225 | 0,275 | 0,222 |
| Binous | 0,775 | 0,776 | 0,001 | 0,225 | 0,224 | 0,004 |
| Lira | 0,775 | 0,767 | 0,010 | 0,225 | 0,233 | 0,036 |
| Proposto | 0,775 | 0,755 | 0,026 | 0,225 | 0,245 | 0,090 |

Valores experimentais (*) (Haiki, et al, 1994). (°) Valores determinados pelos mapas residuais

Tabela 74 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário acetona (1) – clorofórmio (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo UNIFAC

| Método | x_1^* | x_1^o | Composição do azeótropo | | | Desvio relativo (x_2) |
|--------------|---------|---------|---------------------------|---------|---------|---------------------------|
| | | | Desvio relativo (x_1) | x_2^* | x_2^o | |
| Convencional | 0,346 | 0,347 | 0,003 | 0,654 | 0,653 | 0,002 |
| Binous | 0,346 | 0,372 | 0,075 | 0,654 | 0,626 | 0,043 |
| Lira | 0,346 | 0,352 | 0,017 | 0,654 | 0,648 | 0,009 |
| Proposto | 0,346 | 0,343 | 0,009 | 0,654 | 0,657 | 0,005 |

Valores experimentais (*) (Karr, et al, 1951). (°) Valores determinados pelos mapas residuais

Tabela 75 - Resultados comparativos dos desvios relativos da composição do azeótropo binário clorofórmio (1) – metanol (2) obtidos pelos métodos de elaboração de mapas de curvas residuais e os dados experimentais. Modelo UNIFAC

| Método | x_1^* | x_1^o | Composição do azeótropo | | | Desvio relativo (x_2) |
|--------------|---------|---------|---------------------------|---------|---------|---------------------------|
| | | | Desvio relativo (x_1) | x_2^* | x_2^o | |
| Convencional | 0,650 | 0,671 | 0,032 | 0,350 | 0,329 | 0,060 |
| Binous | 0,650 | 0,656 | 0,009 | 0,350 | 0,344 | 0,017 |
| Lira | 0,650 | 0,649 | 0,002 | 0,350 | 0,351 | 0,003 |
| Proposto | 0,650 | 0,652 | 0,037 | 0,350 | 0,348 | 0,007 |

Valores experimentais (*) (Haiki, et al, 1994). (°) Valores determinados pelos mapas residuais.

Tabela 76 - Comparação entre os desvios relativos da composição do azeótropo ternário do sistema acetona (1)/ clorofórmio (2)/ metanol (3). Modelo UNIFAC

| Ternário | Método de elaboração dos mapas de curvas residuais | | | |
|---------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Proposto |
| $x_1/x_2/x_3$ | 0,040/0,029/0,060 | 0,042/0,025/0,058 | 0,121/0,029/0,140 | 0,034/0,012/0,042 |

15. APÊNDICE 5

15.1 SISTEMA 2-PROPANOL/ÁGUA/PROPILENO GLICOL

15.1.1 Modelo UNIQUAC

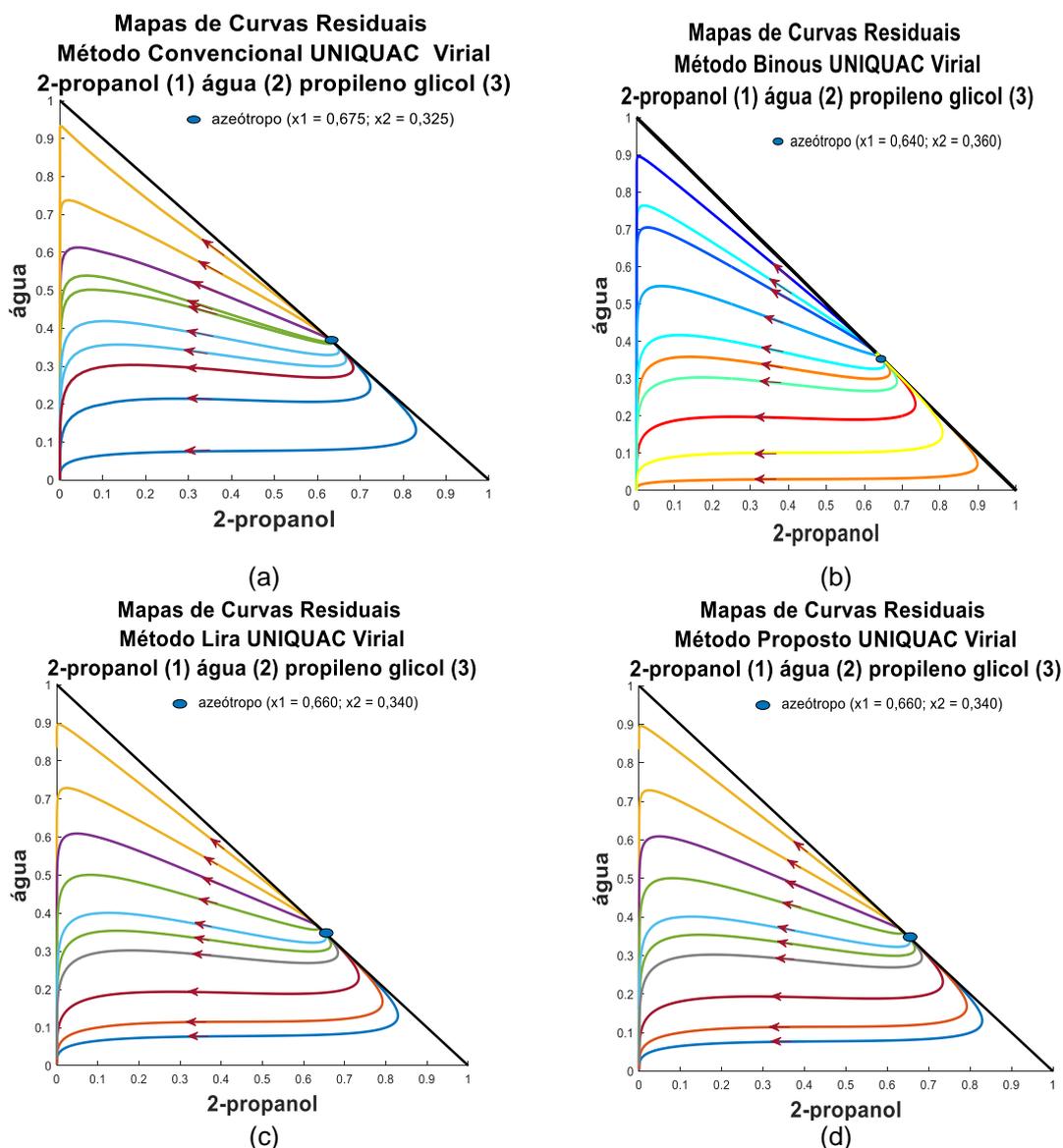


Figura 26 – Mapas de curvas residuais do sistema 2-propanol água propileno glicol. Modelo UNIQUAC. $P = 101,3$ kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto.

Tabela 77 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema 2-propanol/água/propileno glicol. Modelo UNIQUAC

| tempo (s) | Método de resolução dos mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------|---|-------------|--------------|-----------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Método Proposto |
| t ₁ | 17,61 | 1,70 | 18,07 | 3,78 |
| t ₂ | 17,65 | 1,69 | 18,29 | 3,71 |
| t ₃ | 18,09 | 1,65 | 18,16 | 3,81 |
| t _m | 17,78 | 1,68 | 17,17 | 3,77 |
| s | 0,27 | 0,03 | 0,11 | 0,05 |
| t = t _m ± σ | 17,78 ± 0,27 | 1,68 ± 0,03 | 17,17 ± 0,11 | 3,77 ± 0,05 |

t_m: tempo médio (segundos). Σ desvio padrão (segundos)

Tabela 78 - Comparação entre os desvios relativos em da composição do azeótropo 2-propanol/água para cada modelo de elaboração dos mapas residuais. Modelo UNIQUAC

| Binário | Método de elaboração dos mapas de curvas residuais | | | |
|-----------------|--|-------------|-------------|-------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Proposto |
| 2-propanol/água | 0,007/0,015 | 0,007/0,015 | 0,003/0,006 | 0,007/0,006 |

15.1.2 Modelo UNIFAC

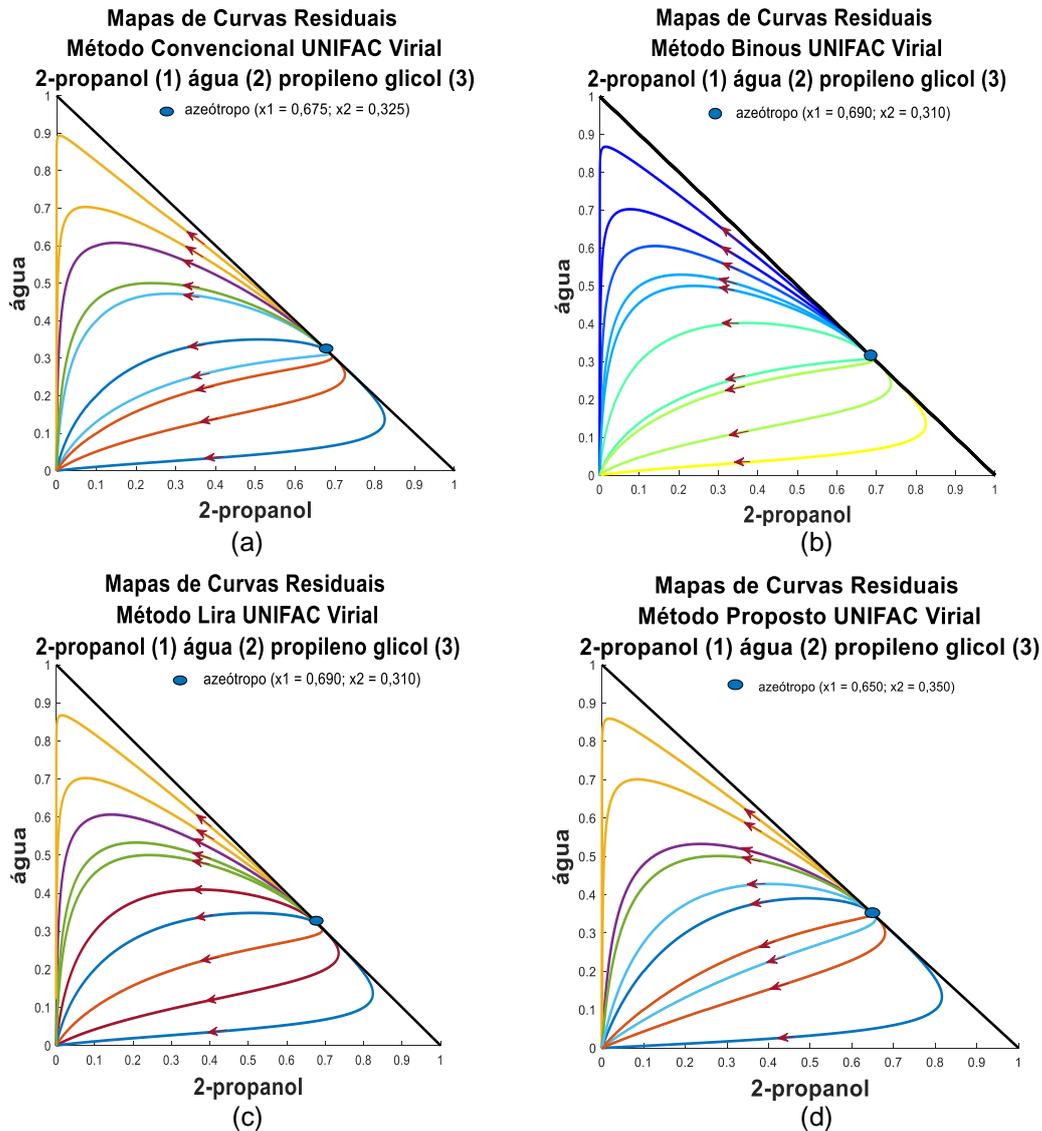


Figura 27 – Mapas de curvas residuais do sistema 2-propanol água propileno glicol. Modelo UNIFAC. P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto.

Tabela 79 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema 2-propanol água propileno glicol. Modelo UNIFAC

| tempo (s) | Método de resolução dos mapas de curvas residuais | | | |
|----------------------|---|-----------------|------------------|-----------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Método Proposto |
| t_1 | 14,48 | 2,28 | 22,37 | 5,05 |
| t_2 | 14,85 | 2,15 | 22,50 | 4,32 |
| t_3 | 14,74 | 2,20 | 22,34 | 4,33 |
| t_m | 14,69 | 2,21 | 22,40 | 4,56 |
| σ | 0,19 | 0,07 | 0,09 | 0,42 |
| $t = t_m \pm \sigma$ | $14,69 \pm 0,19$ | $2,21 \pm 0,07$ | $22,40 \pm 0,09$ | $4,56 \pm 0,42$ |

t_m : tempo médio (segundos). σ desvio padrão (segundos)

16. APÊNDICE 6

16.1 SISTEMA ACETATO DE ETILA/N-HEXANO/ACETONA

16.1.1 Modelo UNIQUAC

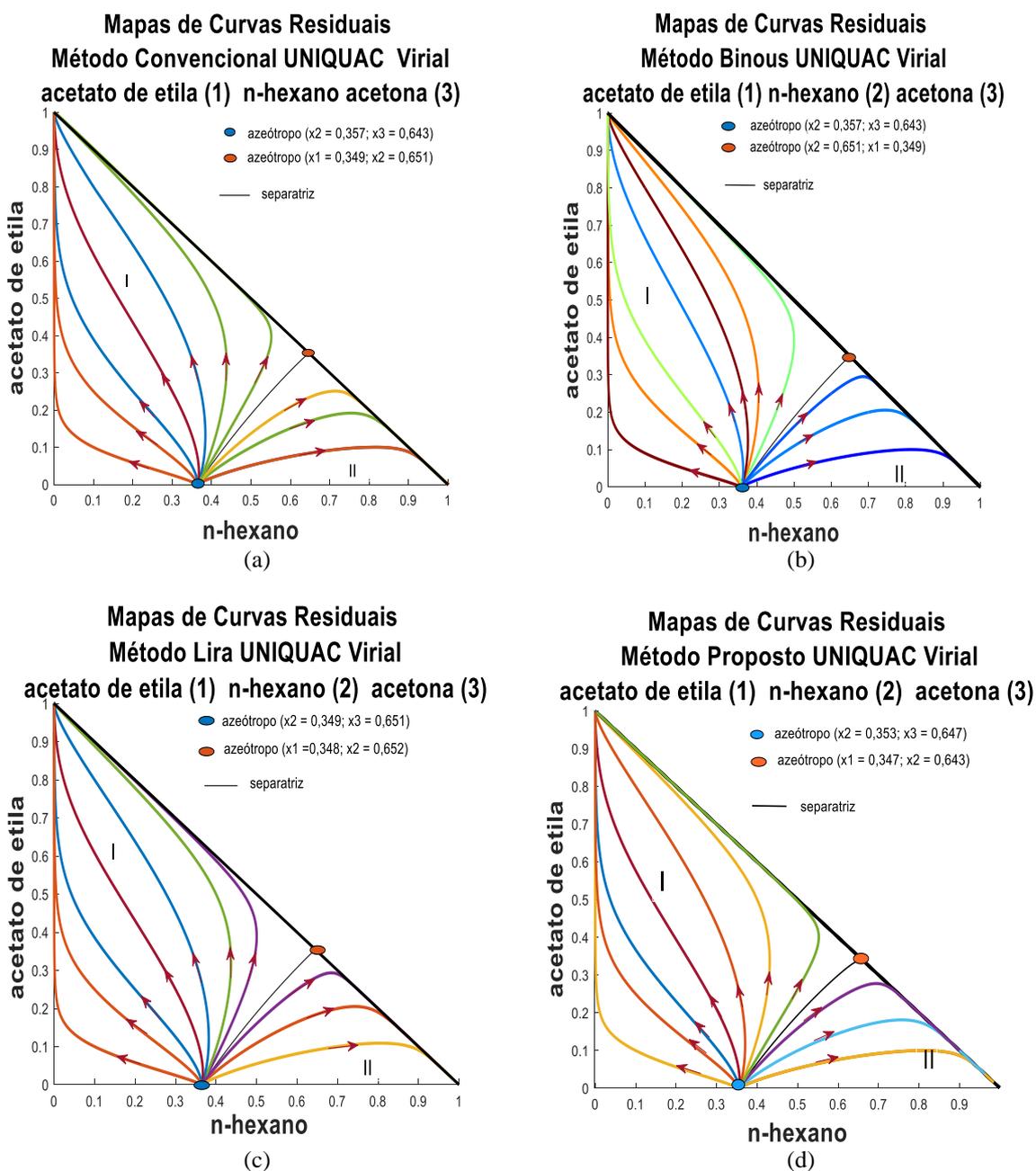


Figura 28 - Mapas de curvas residuais do sistema acetato de etila- n-hexano-acetona glicol. Modelo UNIQUAC. $P = 101,3$ kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto.

Tabela 80 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema acetato de etila n-hexano acetona. Modelo UNIQUAC

| tempo (s) | Método de resolução dos mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------|---|-------------|--------------|-----------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Método Proposto |
| t ₁ | 19,53 | 2,79 | 43,52 | 12,89 |
| t ₂ | 19,77 | 2,58 | 42,56 | 12,59 |
| t ₃ | 19,81 | 2,07 | 43,54 | 12,58 |
| t _m | 19,70 | 2,48 | 42,87 | 12,69 |
| s | 0,15 | 0,37 | 0,56 | 0,18 |
| t = t _m ± s | 19,70 ± 0,15 | 2,48 ± 0,37 | 42,87 ± 0,56 | 12,69 ± 0,18 |

t_m: tempo médio (segundos). σ desvio padrão (segundos)

Tabela 81 - Composição do azeótropo do binário n-hexano e acetona e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIQUAC

| Metodologia | n-hexano (*) | n-hexano (°) | Desvio Relativo n-hexano | acetona (°) | acetona (°) | Desvio Relativo acetona |
|--------------|--------------|--------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------------------|
| Convencional | 0,358 | 0,350 | 0,042 | 0,642 | 0,650 | 0,023 |
| Binous | 0,358 | 0,357 | 0,022 | 0,642 | 0,643 | 0,012 |
| Lira | 0,358 | 0,349 | 0,042 | 0,642 | 0,651 | 0,023 |
| Proposto | 0,358 | 0,357 | 0,003 | 0,642 | 0,643 | 0,012 |

(*) valores experimentais (Acosta, et al., 2002). (°) valores encontrados

Tabela 82 - Composição do azeótropo do binário n-hexano e acetato de etila e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIQUAC

| Metodologia | n-hexano (*) | n-hexano (°) | Desvio Relativo n-hexano | acetato de etila (°) | acetato de etila (°) | Desvio Relativo acetato de etila |
|--------------|--------------|--------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|
| Convencional | 0,657 | 0,657 | 0,000 | 0,343 | 0,343 | 0,000 |
| Binous | 0,657 | 0,655 | 0,003 | 0,343 | 0,345 | 0,006 |
| Lira | 0,657 | 0,654 | 0,005 | 0,343 | 0,346 | 0,009 |
| Proposto | 0,657 | 0,658 | 0,002 | 0,343 | 0,342 | 0,003 |

(*) valores experimentais (Acosta, et al., 2002). (°) valores encontrados

Tabela 83 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema Acetato de etila n-hexano acetona. Modelo UNQUAC

| tempo (s) | Método de resolução dos mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------|---|-------------|--------------|-----------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Método Proposto |
| t ₁ | 14,57 | 2,65 | 22,74 | 9,10 |
| t ₂ | 16,47 | 2,05 | 20,52 | 9,11 |
| t ₃ | 17,47 | 2,14 | 21,12 | 8,70 |
| t _m | 16,17 | 2,28 | 21,46 | 8,97 |
| s | 1,47 | 0,32 | 1,15 | 0,23 |
| t = t _m ± s | 16,17 ± 1,47 | 2,28 ± 0,32 | 21,46 ± 1,15 | 8,97 ± 0,23 |

t_m: tempo médio (segundos). σ desvio padrão (segundos)

16.1.3 Modelo UNIFAC

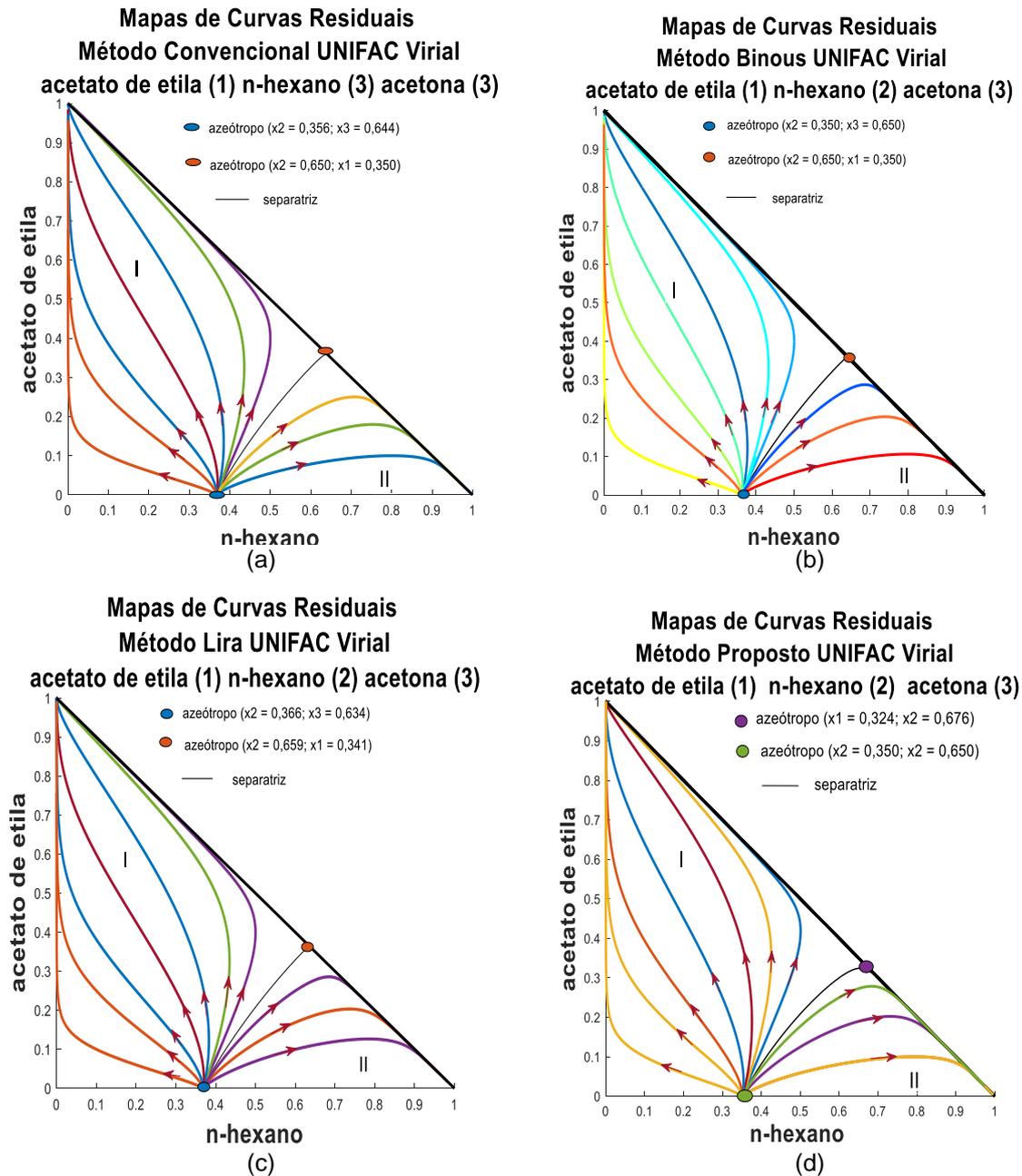


Figura 29 - Mapas de curvas residuais do sistema 2-propanol água propileno glicol. Modelo UNIQUAC.P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto.

Tabela 84 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema Acetato de etila n-hexano acetona. Modelo UNIFAC

| tempo (s) | Método de resolução dos mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------|---|-------------|--------------|-----------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Método Proposto |
| t ₁ | 14,00 | 2,96 | 30,56 | 24,32 |
| t ₂ | 14,03 | 2,34 | 29,81 | 30,98 |
| t ₃ | 14,34 | 1,61 | 30,98 | 21,61 |
| t _m | 14,12 | 2,30 | 30,45 | 22,64 |
| s | 0,19 | 0,68 | 0,59 | 1,85 |
| t = t _m ± s | 14,12 ± 0,19 | 2,30 ± 0,68 | 30,45 ± 0,59 | 22,64 ± 1,85 |

t_m: tempo médio (segundos). σ desvio padrão (segundos)

Tabela 85 - Composição do azeótropo do binário n-hexano e acetona e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIFAC

| Metodologia | n-hexano (*) | n-hexano (°) | Desvio Relativo n-hexano | acetona (°) | acetona (°) | Desvio Relativo acetona |
|--------------|--------------|--------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------------------|
| Convencional | 0,358 | 0,350 | 0,022 | 0,642 | 0,650 | 0,012 |
| Binous | 0,358 | 0,357 | 0,003 | 0,642 | 0,653 | 0,017 |
| Lira | 0,358 | 0,349 | 0,025 | 0,642 | 0,651 | 0,014 |
| Proposto | 0,358 | 0,353 | 0,014 | 0,642 | 0,647 | 0,008 |

(*) valores experimentais (Acosta, et al., 2002). (°) valores encontrados

Tabela 86 - Composição do azeótropo do binário N-Hexano e Acetato de etila e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIFAC

| Metodologia | n-hexano (*) | n-hexano (°) | Desvio Relativo n-hexano | acetato de etila (°) | acetato de etila (°) | Desvio Relativo acetato de etila |
|--------------|--------------|--------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|
| Convencional | 0,343 | 0,351 | 0,023 | 0,657 | 0,649 | 0,012 |
| Binous | 0,343 | 0,349 | 0,017 | 0,657 | 0,651 | 0,009 |
| Lira | 0,343 | 0,348 | 0,014 | 0,657 | 0,652 | 0,008 |
| Proposto | 0,343 | 0,357 | 0,041 | 0,657 | 0,643 | 0,021 |

(*) valores experimentais (Acosta, et al., 2002). (°) valores encontrados.

17. APÊNDICE 7

17.1 SISTEMA ETANOL METIL CICLOHEXANO/3-METIL PENTANO

17.1.1 Modelo UNIQUAC

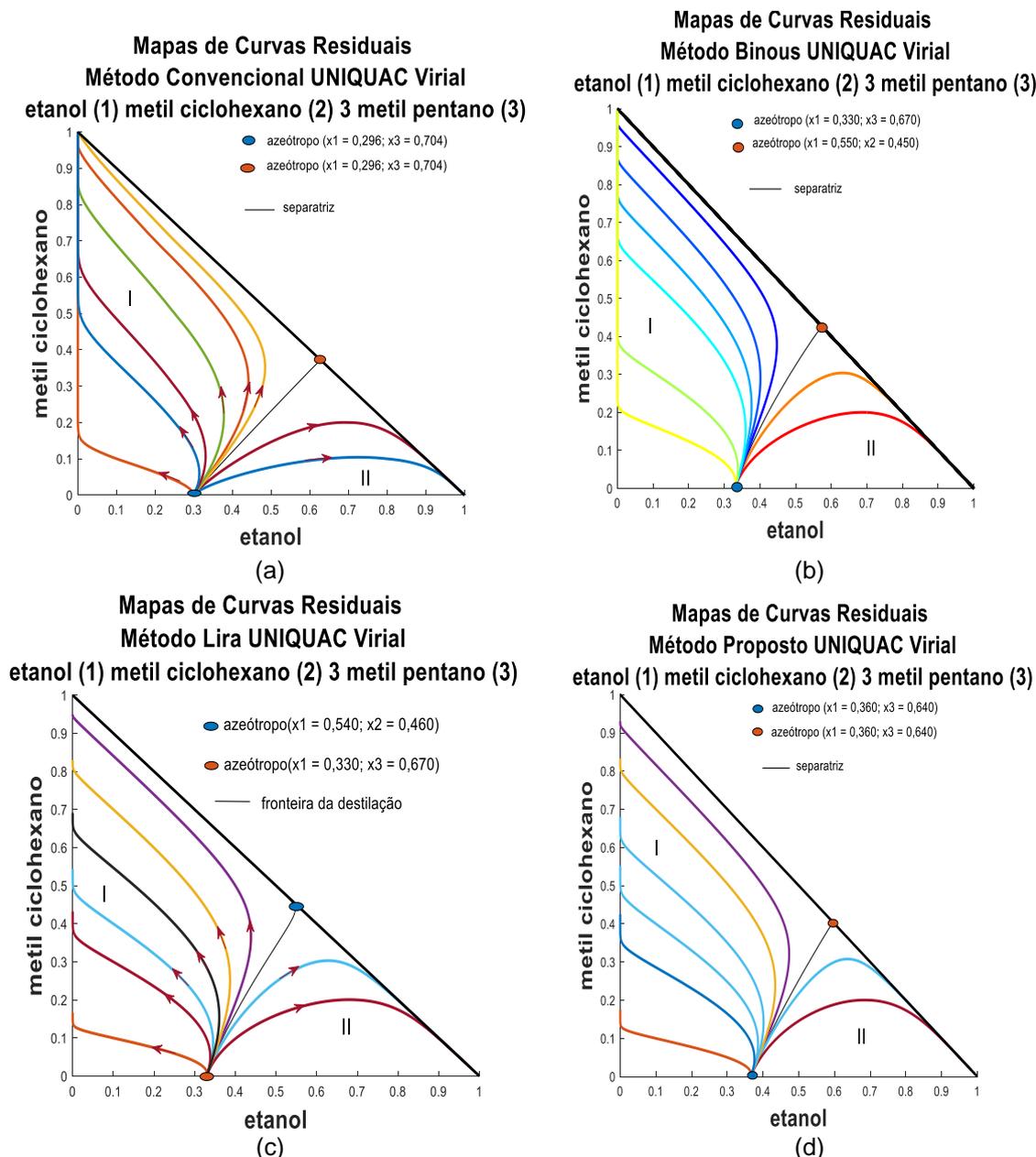


Figura 30 - Mapas de curvas residuais do etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano. Modelo UNIQUAC.P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto.

Tabela 87 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema Etanol metil ciclohexano 3 Metil pentano. Modelo UNIQUAC

| tempo (s) | Método de resolução dos mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------|---|-------------|--------------|-----------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Método Proposto |
| t ₁ | 15,03 | 3,32 | 18,67 | 6,51 |
| t ₂ | 14,54 | 2,78 | 18,50 | 6,43 |
| t ₃ | 14,90 | 2,32 | 18,41 | 6,36 |
| t _m | 14,82 | 2,81 | 18,53 | 6,43 |
| σ | 0,25 | 0,50 | 0,13 | 0,07 |
| t = t _m ± σ | 14,82 ± 0,25 | 2,81 ± 0,50 | 18,53 ± 0,13 | 6,43 ± 0,07 |

t_m: tempo médio (segundos). σ desvio padrão (segundos)

Tabela 88 - Composição do azeótropo do binário Etanol Metil ciclohexano e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIQUAC

| Metodologia | etanol (*) | etanol (°) | Desvio Relativo etanol | metil ciclohexano (°) | metil ciclohexano (°) | Desvio Relativo metil ciclohexano |
|--------------|------------|------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Convencional | 0,650 | 0,550 | 0,154 | 0,350 | 0,450 | 0,222 |
| Binous | 0,650 | 0,550 | 0,154 | 0,350 | 0,450 | 0,222 |
| Lira | 0,650 | 0,540 | 0,154 | 0,350 | 0,460 | 0,314 |
| Proposto | 0,650 | 0,580 | 0,108 | 0,350 | 0,420 | 0,200 |

(*) valores experimentais (Sánchez-RussinyoL, et al., 2007). (°) valores encontrados

Tabela 89 - Composição do azeótropo do binário Etanol 3 Metil pentano e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIQUAC

| Metodologia | etanol (*) | etanol (°) | Desvio Relativo etanol | 3 metil pentano (°) | 3 metil pentano (°) | Desvio Relativo 3 metil pentano |
|--------------|------------|------------|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------|
| Convencional | 0,290 | 0,330 | 0,140 | 0,710 | 0,670 | 0,056 |
| Binous | 0,290 | 0,330 | 0,140 | 0,710 | 0,670 | 0,056 |
| Lira | 0,290 | 0,330 | 0,140 | 0,710 | 0,670 | 0,056 |
| Proposto | 0,290 | 0,360 | 0,241 | 0,710 | 0,640 | 0,090 |

(*) valores experimentais (Sánchez-RussinyoL, et al., 2007). (°) valores encontrados

17.1.2 Modelo UNIFAC

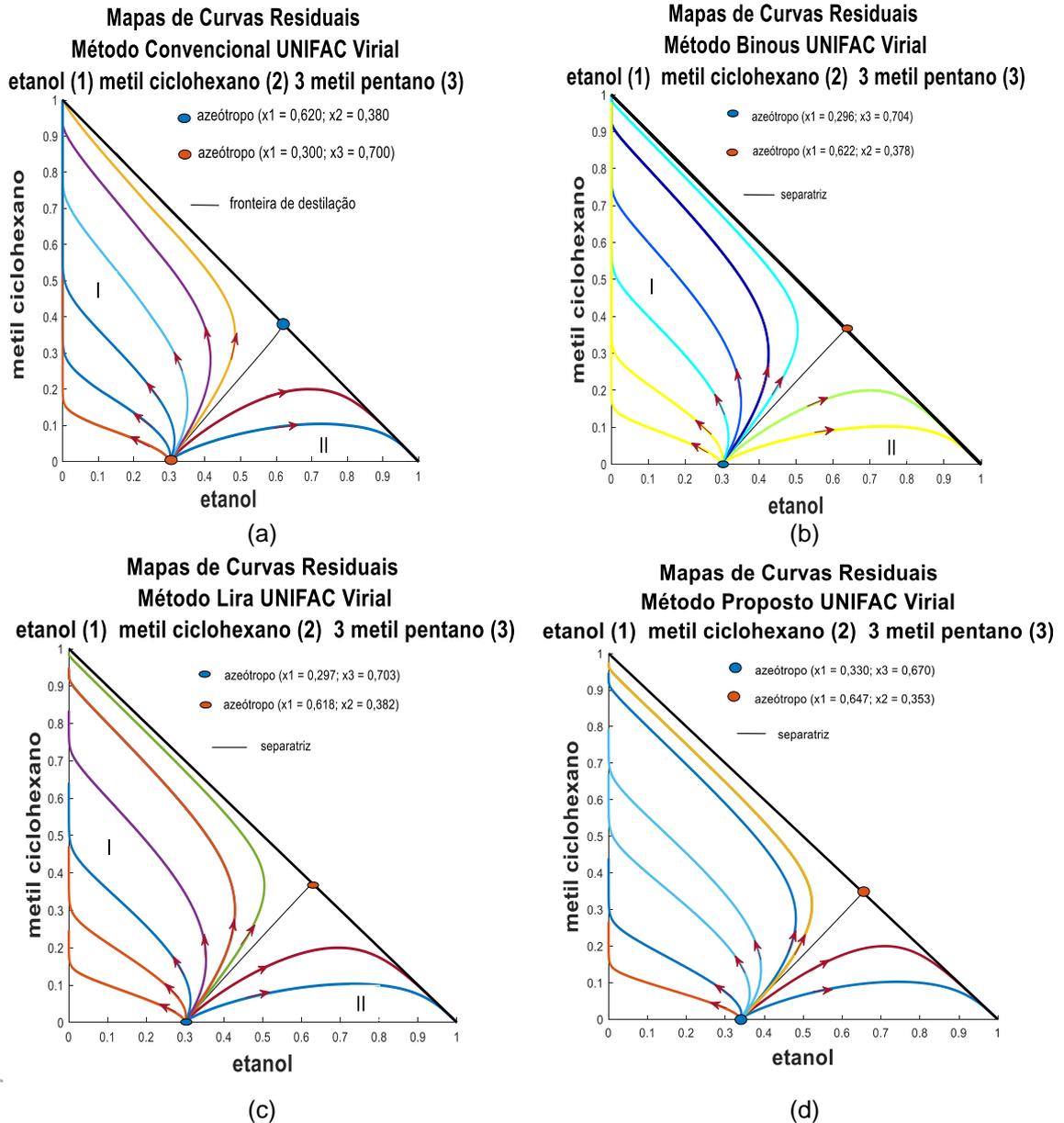


Figura 31 - Mapas de curvas residuais do etanol/metil ciclohexano/3 metil pentano. Modelo UNIFAC.P = 101,3 kPa. (a) Método Convencional. (b) Método de Binous. (c) Método Lira. (d) Método Proposto.

Tabela 90 - Comparação do tempo de execução entre os métodos de construção de mapas residuais para o sistema Etanol Metil ciclohexano 3 Metil pentano. Modelo UNIFAC

| tempo (s) | Método de resolução dos mapas de curvas residuais | | | |
|------------------------|---|-------------|--------------|-----------------|
| | Convencional | Binous | Lira | Método Proposto |
| t ₁ | 14,41 | 3,98 | 17,34 | 6,91 |
| t ₂ | 15,70 | 2,54 | 17,67 | 7,39 |
| t ₃ | 15,54 | 2,94 | 17,44 | 6,78 |
| t _m | 15,22 | 3,15 | 17,48 | 6,69 |
| σ | 0,70 | 0,74 | 0,17 | 0,74 |
| t = t _m ± σ | 15,22 ± 0,70 | 3,15 ± 0,74 | 17,48 ± 0,17 | 6,69 ± 0,74 |

t_m: tempo médio (segundos). σ desvio padrão (segundos)

Tabela 91 - Composição do azeótropo do binário etanol metil ciclohexano e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIFAC

| Metodologia | etanol (*) | etanol (°) | Desvio Relativo etanol | metil ciclohexano (°) | metil ciclohexano (°) | Desvio Relativo metil ciclohexano |
|--------------|------------|------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Convencional | 0,650 | 0,620 | 0,046 | 0,350 | 0,380 | 0,086 |
| Binous | 0,650 | 0,622 | 0,043 | 0,350 | 0,378 | 0,080 |
| Lira | 0,650 | 0,618 | 0,049 | 0,350 | 0,382 | 0,091 |
| Proposto | 0,650 | 0,647 | 0,005 | 0,350 | 0,353 | 0,009 |

(*) valores experimentais (Sánchez-RussinyoL, et al., 2007). (°) valores encontrados

Tabela 92 - Composição do azeótropo do binário etanol 3 metil pentano e seus desvios relativos em função dos métodos de construção dos mapas de curvas residuais. Modelo UNIFAC

| Metodologia | etanol (*) | etanol (°) | Desvio Relativo etanol | 3 metil pentano (°) | 3 metil pentano (°) | Desvio Relativo 3 metil pentano |
|--------------|------------|------------|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------|
| Convencional | 0,290 | 0,300 | 0,034 | 0,710 | 0,700 | 0,014 |
| Binous | 0,290 | 0,296 | 0,021 | 0,710 | 0,704 | 0,008 |
| Lira | 0,290 | 0,297 | 0,024 | 0,710 | 0,703 | 0,010 |
| Proposto | 0,290 | 0,330 | 0,140 | 0,710 | 0,670 | 0,056 |

(*) valores experimentais (Sánchez-RussinyoL, et al., 2007). (°) valores encontrados.