

Tese de Doutorado

Determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma nova Célula Dinâmica

HUMBERTO NEVES MAIA DE OLIVEIRA

Natal, setembro de 2003

OLIVEIRA, Humberto Neves Maia – Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma Nova Célula Dinâmica. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Resumo: No presente trabalho são inicialmente estabelecidas as relações termodinâmicas fundamentais que governam o equilíbrio entre fases, sendo apresentados os modelos utilizados para a descrição do comportamento não ideal das fases líquidas e vapor em condições de baixas pressões. Este trabalho visou a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para uma série de misturas de hidrocarbonetos alifáticos saturados multicomponentes preparadas sinteticamente a partir de substâncias com grau P.A., e o desenvolvimento de uma nova célula dinâmica com circulação da fase vapor. Os dispositivos e os procedimentos experimentais são descritos e aplicados para a determinação destes dados de ELV. Dados de ELV isobáricos foram determinados, através de um ebuliômetro Fischer de circulação das fases líquida e vapor, para os sistemas pentano + dodecano, heptano + dodecano, decano + dodecano. Através das duas novas células dinâmicas especialmente projetadas, de fácil operação e baixo custo, com circulação da fase vapor, os sistemas heptano + decano + dodecano, acetona + água, tween 20 + dodecano, fenol + água e curva de destilação de uma gasolina sem aditivo foram estudados experimentalmente. As composições das fases em equilíbrio foram encontradas por densimetria, cromatografia e analisador de carbono orgânico total. Curvas de calibração de densidade *versus* composição foram preparadas a partir de misturas sintéticas e avaliados os comportamentos de seus volumes de excesso. Os dados de ELV obtidos experimentalmente para os sistemas aquosos e hidrocarbonetos foram submetidos a testes de consistência termodinâmica, bem como os dados obtidos da literatura para outros sistemas binários, principalmente no banco de dados DDB (Dortmund Data Bank), utilizando a equação de Gibbs-Duhem, obtendo uma série de dados com consistência satisfatória. Os resultados dos testes de consistência termodinâmica, obtidos para os sistemas binários e ternário, foram avaliados em termos de desvios para aplicações tais como desenvolvimento de modelos. Posteriormente, esses conjuntos de dados (testados e aprovados) foram usados no programa K_{ij} Poly para a determinação dos parâmetros binários k_{ij} das equações de estado cúbicas de Peng-Robinson original e com a função alfa expandida. Os parâmetros obtidos podem ser aplicados para simulação das condições de

reservatórios de petróleo e dos vários processos de destilação encontrados na indústria petroquímica, através de simuladores. Os dois novos projetos de células dinâmicas usaram equipamentos de tecnologia nacional para a determinação de dados de ELV foram bem sucedidos, demonstrando eficiência e baixo custo. Sistemas multicomponentes e com componentes de diferentes pesos moleculares, e até em concentrações diluídas foram e podem ser estudados nessas células de ELV desenvolvidas.

Palavras-chave: Equilíbrio de fases, Hidrocarbonetos, Projeto de células dinâmicas, Densimetria, Modelos termodinâmicos.

Natal, 22/09/2003,

Banca examinadora da Tese de Doutorado

Presidente: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho (DEQ-UFRN)

Membros: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto (DEQ-UFRN)

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes (IQ-UERJ)

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (DEQ-UFC)

Prof. Dra. Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa (DEQ-UFRN)

OLIVEIRA, Humberto Neves Maia – Determination of Vapor Liquid Equilibrium Data for Hydrocarbon Systems and Development of a New Dynamic Cell. Doctoral Thesis, UFRN, Program of Graduation in Chemical Engineering, Research Area: Process Engineering.

Supervisor: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-supervisor: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Abstract – In the present work are established initially the fundamental relationships of thermodynamics that govern the equilibrium between phases, the models used for the description of the behavior non ideal of the liquid and vapor phases in conditions of low pressures. This work seeks the determination of vapor-liquid equilibrium (VLE) data for a series of multicomponents mixtures of saturated aliphatic hydrocarbons, prepared synthetically starting from substances with analytical degree and the development of a new dynamic cell with circulation of the vapor phase. The apparatus and experimental procedures developed are described and applied for the determination of VLE data. VLE isobarics data were obtained through a Fischer's ebulliometer of circulation of both phases, for the systems pentane + dodecane, heptane + dodecane and decane + dodecane. Using the two new dynamic cells especially projected, of easy operation and low cost, with circulation of the vapor phase, data for the systems heptane + decane + dodecane, acetone + water, tween 20 + dodecane, phenol + water and distillation curves of a gasoline without additive were measured. Compositions of the equilibrium phases were found by densimetry, chromatography, and total organic carbon analyzer. Calibration curves of density versus composition were prepared from synthetic mixtures and the behavior excess volumes were evaluated. The VLE data obtained experimentally for the hydrocarbon and aqueous systems were submitted to the test of thermodynamic consistency, as well as the obtained from the literature data for another binary systems, mainly in the bank DDB (Dortmund Data Bank), where the Gibbs-Duhem equation is used obtaining a satisfactory data base. The results of the thermodynamic consistency tests for the binary and ternary systems were evaluated in terms of deviations for applications such as model development. Later, those groups of data (tested and approved) were used in the K_{ij} Poly program for the determination of the binary k_{ij} parameters of the cubic equations of state original Peng-Robinson and with the expanded alpha function. These obtained parameters can be applied for simulation of the reservoirs petroleum conditions and of the several distillation processes found in the petrochemistry industry, through simulators. The two designed dynamic cells used equipments of national technology for the determination

of VLE data were well succeed, demonstrating efficiency and low cost. Multicomponents systems, mixtures of components of different molecular weights and also diluted solutions may be studied in these developed VLE cells.

DEDICATÓRIA E AGRADECIMENTOS

Ao término deste trabalho de tese doutorado, observo que o sucesso do mesmo não depende apenas do trabalho individual do doutorando, mas da ação conjunta de pessoas que, de certa forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a construção e o engrandecimento deste trabalho. Em especial, gostaria de agradecer nominalmente a algumas destas pessoas que participaram diretamente ou indiretamente da realização desta qualificação de doutorado.

- Agradeço primeiramente a DEUS PAI através de Jesus Cristo (Yeshua Hamashia) por conceder-me paz e proteção espiritual ao longo do desenvolvimento deste trabalho.
- Um agradecimento especial aos professores Osvaldo Chiavone Filho e Afonso Avelino Dantas Neto, pela amizade, companheirismo, paciência, compreensão nos momentos difíceis e, principalmente, a competência e dedicação com que orientaram este trabalho.
- À banca examinadora pelas sugestões e correções.
- À bolsista Cristian Kelly Morais de Lima, pela colaboração na realização dos experimentos.
- Ao Químico Msc.Thyrone Domingos pela valorosa ajuda nas análises cromatográficas.
- As valiosas colaborações dos engenheiros Francisco Wendell Bezerra Lopes, Wellington Barbosa Júnior, Douglas Nascimento Silva, Jansen de Oliveira e André Luis Novaes Mota que participaram na montagem e calibração do densímetro digital, projeto do ebuliômetro de Othmer modificado, obtenção e análises dos dados experimentais.
- À amizade e alegria dos colegas do laboratório de Termodinâmica e Reatores, cuja convivência ameniza as dificuldades diárias que transforma o local de trabalho num ambiente saudável.
- Ao PRH-ANP 14, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste projeto.

“Pois eu bem sei os planos que estou projetando para vós, diz o Senhor; planos de paz, e não de mal, para vos dar um futuro e uma esperança.

Então me invocareis, e ireis e orareis a mim, e eu vos ouvirei.

Buscar-me-eis, e me achareis, quando me buscardes de todo o vosso coração.

E serei achado de vós, diz o Senhor, e farei voltar os vossos cativos, e congregarvos-ei de todas as nações, e de todos os lugares para onde vos lancei, diz o Senhor; e tornarei a trazer-vos ao lugar de onde vos transportei”

Jeremias29:11-14

*Dedico esta tese de doutorado à minha esposa
Simony e aos meus Filhos Luis Felipe e Inácio Augusto.*

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	IV
NOMENCLATURA	VI
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 - OBJETIVOS.....	2
1.2 - RELEVÂNCIA DO TRABALHO	3
2. ASPECTOS TEÓRICOS	5
2.1 - POTENCIAL QUÍMICO	5
2.2 - EQUILÍBRIO DE FASES	6
2.3 - FUGACIDADE.....	7
2.3.1 - Coeficiente de Fugacidade.....	9
2.4 - ATIVIDADE	13
2.5 - COEFICIENTE DE ATIVIDADE	13
2.6 - FUNÇÃO DE GIBBS DE EXCESSO E COEFICIENTES DE ATIVIDADE	14
2.7 - METODOLOGIA TEÓRICO-COMPUTACIONAL.....	15
2.7.1 - Modelo UNIQUAC	16
2.7.2 - Equação de Estado	20
2.8 - CROMATOGRAFIA GASOSA CG.....	21
2.8.1 - Descrição do Instrumento	22
2.8.2 - Parâmetros Fundamentais.....	24
2.8.3 - Fases Estacionárias	26
2.8.4 - Colunas Empacotadas	27
2.8.5 - Colunas Tubulares Abertas.....	28
2.8.6 - Detectores: Características Básicas	30
2.8.7 - Detectores por Condutividade Térmica (DCT)	31
2.8.8 - Detectores por Ionização de Chama (DIC).....	32
2.8.9 - Análise Quantitativa	33
3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	35
3.1 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA A MEDIDA DO ELV A PRESSÕES BAIXAS E NORMAIS	35

3.1.1 - Introdução	35
3.1.2 - Problemas na determinação de dados de ELV a pressões baixas e normais	36
3.2 - MÉTODO ESTÁTICO	37
3.2.1 - Isotenisópio	39
3.2.2 - Multisotermas	41
3.2.3 - Diluição Contínua	41
3.2.4 - Sublimação.....	43
3.3 - MÉTODOS DE CIRCULAÇÃO	43
3.4 - MÉTODOS DE FLUXO	49
3.5 - MÉTODO DO PONTO DE BOLHA E DE ORVALHO	50
3.6 - MÉTODO ISOPIÉSTICO	51
3.7 - DISPOSITIVO EXPERIMENTAL DE CAILLETET	53
3.8 - RESUMO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS COM SUAS VANTAGENS E DESVANTAGENS	54
3.8.1 - Método Estático	54
3.8.2 - Métodos de Circulação	55
3.8.3 - Métodos de Fluxo	55
3.8.4 - Métodos do Ponto de Bolha e Ponto de Orvalho.....	56
3.8.5 - Método Isopiéstico.....	56
3.9 - MÉTODOS DE ANÁLISE	56
3.9.1 - Cromatografia em Fase Gasosa	57
3.9.2 - Densimetria.....	57
3.9.3 - Gravimetria	57
3.9.4 - Titulometria	58

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....59

4.1 - MATERIAIS	59
4.2 - EBULIÔMETRO DE FISCHER.....	60
4.2.1 - Princípio de Funcionamento do Ebulliômetro Fischer	60
4.2.2 - Procedimento Experimental.....	63
4.2.3 - Operação do Controlador.....	65
4.3 - DENSÍMETRO ANTON PAAR, MODELO DMA 60.....	67
4.3.1 - Introdução	68
4.3.2 - Instruções para operação do Densímetro DMA 60	68
4.3.3 - Descrição do Instrumento	69
4.3.4 - Procedimento Experimental do Densímetro DMA 60	72
4.4 – CROMATÓGRAFO.....	72
4.4.1 - Condições Operacionais do Cromatógrafo.....	73
4.4.2 - Procedimento para Utilização do Cromatógrafo	73
4.4.2.1 - Início da Operação do Cromatógrafo	73
4.4.2.2 - Término da Operação do Cromatógrafo.....	74
4.4.2.3 - Controle do Cromatógrafo pelo Computador.....	74
4.4.2.4 - Visualização dos Cromatogramas após as Análises Cromatográficas	74
4.5 - ANALISADOR DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC).....	75
4.5.1 - Princípio da Medida.....	75

4.5.1.1 - Medida do TC (Carbono Total).....	75
4.5.1.2 - Medida do IC (Carbono Inorgânico).....	75
4.5.1.3 - Medida do TOC (Carbono Orgânico Total).....	76
4.5.1.4 - Medida do NPOC (Carbono Orgânico não-Volátil)	76
5. PROJETOS DE CÉLULAS DE RECIRCULAÇÃO DA FASE VAPOR.....	77
5.1 - DESCRIÇÃO DO EBULIÔMETRO DE RECIRCULAÇÃO DA FASE VAPOR.....	78
5.2 - DESCRIÇÃO DAS CÉLULAS DE RECIRCULAÇÃO	79
5.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA O ELV.....	80
6. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES.....	83
6.1 - ESCOLHA DO MÉTODO EXPERIMENTAL	83
6.2 - DADOS E RESULTADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE	84
6.2.1 - Pressão de Vapor da Água.....	84
6.2.2 - Calibração dos Sensores de Temperatura	85
6.2.3 - Pressões de Vapor dos Componentes Puros	86
6.2.4 - Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor	93
6.2.4.1 - Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor	93
6.2.5 - Métodos de Análise	93
6.3 - CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA DOS DADOS	105
6.4 - DENSIDADE E VOLUME DE EXCESSO	107
6.5 - PESQUISA DE DADOS EXPERIMENTAIS DISPONÍVEIS NA LITERATURA PARA SISTEMAS COM HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E CÍCLICOS SATURADOS.	113
6.6 - DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS K_{ij} PARA SISTEMAS NAFTÊNICOS	114
7. CONCLUSÕES.....	115
8. ANEXOS.....	117
ANEXO.1 - TABELAS.....	117
ANEXO.2 - GRÁFICOS.....	128
ANEXO.3 - ARQUIVOS DE ENTRADA/SAÍDA DO PROGRAMA ANTOINE.....	133
ANEXO.4 - ARQUIVOS DE ENTRADA/SAÍDA DO PROGRAMA PARMOD.....	137
ANEXO.5 - ARQUIVOS DE ENTRADA/SAÍDA DO PROGRAMA K_{ij} POLY	141
ANEXO.6 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA	143
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Pressão de vapor do benzeno em soluções de poliisobutileno (peso molecular 105) a 40°C (Abrams e Prausnitz, 1975).....	19
Figura 2.2. Pressão de vapor da água em soluções de polietileno glicol a 65°C (Abrams e Prausnitz, 1975).....	19
Figura 2.3. Esquema de um cromatógrafo a gás.....	22
Figura 2.4. Célula de um detector de condutividade térmica.....	31
Figura 2.5. Célula de um detector ionização de chama.....	32
Figura 3.1. Princípio do método estático para medida do ELV.....	37
Figura 3.2. Isoteniscópio.....	40
Figura 3.3. Esboço esquemático que mostra os principais componentes do ELV do método estático.....	42
Figura 3.4. Diagrama esquemático de uma célula de circulação.....	44
Figura 3.5. Célula de Dvorak-Boublik (1963).....	45
Figura 3.6. Ebuliômetro com amostragem das fases líquida e vapor.....	46
Figura 3.7. Ebuliômetro “Fischer”, modelo 602.....	48
Figura 3.8. Aparelho de Othmer para medir dados de ELV.....	49
Figura 3.9. Instrumento de determinação dos pontos de bolha e orvalho, Feller e McDonald (1950).....	51
Figura 3.10. Equipamento isopiéstico, Barela e Buchowski (1988).....	53
Figura 3.11. Dispositivo Cailletet.....	53
Figura 4.1. Ebuliômetro Fischer acoplado ao controlador M101, bomba de vácuo e sistema de refrigeração.....	60
Figura 4.2. Descrição do ebuliômetro de Fischer-602.....	61
Figura 4.3. Controlador do ebuliômetro “Fischer”.....	65
Figura 4.4. Menu principal do controlador.....	66
Figura 4.5. Menu da manta de aquecimento.....	67
Figura 4.6. Menu da leitura de equilíbrio.....	67
Figura 4.7. Densímetro DMA 60 acoplado ao sistema de controle de temperatura, via banho termostático.....	70
Figura 5.1. Dispositivos de medição do equilíbrio líquido-vapor.....	78
Figura 5.2. Dispositivos de medição do ELV: Célula B adequada para destilação.....	79

Figura 5.3. Ebulliômetros de circulação da fase vapor desenvolvidos.....	79
Figura 6.1. Pressão de vapor água obtidos experimentalmente versus valores da literatura através da equação de Antoine (Gmehling, 1995).....	85
Figura 6.2. Curva de calibração para o termômetro	86
Figura 6.3. Pressão de vapor do pentano	87
Figura 6.4. Pressão de vapor do heptano	88
Figura 6.5. Pressão de vapor do decano	89
Figura 6.6. Pressão de vapor do dodecano	90
Figura 6.7. Pressão de vapor da acetona.....	91
Figura 6.8. Diagrama T-x,y para o sistema pentano(1) + dodecano(2) a 100 kPa.....	95
Figura 6.9. Diagrama x-y do pentano a pressão de 100 kPa no sistema pentano(1) + dodecano(2)	95
Figura 6.10. Diagrama T-x,y para o sistema heptano(1) + dodecano(2) a 40 kPa	96
Figura 6.11. Diagrama x-y do heptano a pressão de 40 kPa no sistema heptano(1) + dodecano(2)	97
Figura 6.12. Diagrama T-x,y para o sistema decano(1) + dodecano(2) a 70 kPa	98
Figura 6.13. Diagrama x-y do decano a pressão de 70 kPa no sistema decano(1) + dodecano(2)	98
Figura 6.14. Diagrama T-x,y para o sistema acetona(1) + água(2).....	99
Figura 6.15. Diagrama x-y da acetona a pressão de 93,33 kPa no sistema acetona(1) + água(2)	100
Figura 6.16. Diagrama x,y para o sistema heptano(1) + decano(2) + dodecano a 70 kPa, obtidos com o novo ebulliômetro de recirculação da fase vapor.....	101
Figura 6.17. Diagrama y-x (fração molar) para o sistema fenol(1) + água(2) nas pressões de 51 a 94 kPa e temperaturas de 356 a 371 K.....	102
Figura 6.18. Diagrama temperatura <i>versus</i> densidade dos volumes líquido obtido na destilação da gasolina sem aditivos	103
Figura 6.19. Diagrama temperatura <i>versus</i> concentração para o sistema dodecano + tween 20	104
Figura 6.20. Curvas de calibração da densidade <i>versus</i> fração molar para o sistema pentano(1) + dodecano(2).....	109
Figura 6.21. Volume molar de excesso V^E para o sistema (x)pentano(1) + (1-x)dodecano(2) a 298,15 K	109

Figura 6.22. Curvas de calibração da densidade <i>versus</i> fração molar para o sistema heptano(1) + dodecano(2).....	110
Figura 6.23. Volume molar de excesso V^E para o sistema (x)heptano(1) + (1-x)dodecano(2) a 298,15 K	110
Figura 6.24. Curvas de calibração da densidade <i>versus</i> fração molar para o sistema decano(1) + dodecano(2).....	112
Figura 6.25. Volumes molares de excesso V^E para o sistema (x)decano(1) + (1-x)dodecano(2)	112
Figura 6.26. Volume molar de excesso V^E para o sistema (x)acetona(1) + (1-x)água(2)	113
Figura 8.1. Diagrama T-x,y para o sistema pentano(1) + dodecano(2) a 70 kPa	128
Figura 8.2. Diagrama x-y do pentano a pressão de 70 kPa no sistema pentano(1) + dodecano(2)	128
Figura 8.3. Diagrama T-x,y para o sistema heptano(1) + dodecano(2) a 70 kPa	129
Figura 8.4. Diagrama x-y do heptano a pressão de 70 kPa no sistema heptano(1) + dodecano(2)	129
Figura 8.5. Diagrama T-x,y para o sistema heptano(1) + dodecano(2) a 100 kPa	130
Figura 8.6. Diagrama x-y do heptano a pressão de 100 kPa no sistema heptano(1) + dodecano(2)	130
Figura 8.7. Diagrama T-x,y para o sistema decano(1) + dodecano(2) 100 kPa	131
Figura 8.8. Diagrama x-y do decano a pressão de 100 kPa no sistema decano(1) + dodecano(2)	131
Figura 8.9. Diagrama x-y na pressão de 70 kPa para os sistemas pentano(1) + dodecano(2), heptano(1) + dodecano(2) e decano(1) + dodecano(2).....	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Valores típicos de parâmetros de tamanho e forma (Abrams e Prausnitz, 1975)..	18
Tabela 4.1. Fornecedor, pureza e densidade ρ para os compostos estudados	59
Tabela 6.1. Pressões de vapor experimental P^{Sat} da água em função da temperatura.....	84
Tabela 6.2. Pressões de vapor experimental P^{Sat} do pentano em função da temperatura.....	87
Tabela 6.3. Pressões de vapor experimental P^{Sat} do heptano em função da temperatura.....	88
Tabela 6.4. Pressões de vapor experimental P^{Sat} do decano em função da temperatura	89
Tabela 6.5. Pressões de vapor experimental P^{Sat} do dodecano em função da temperatura	90
Tabela 6.6. Pressões de vapor experimental P^{Sat} da acetona em função da temperatura	91
Tabela 6.7. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema pentano(1) + dodecano(2). Fração molar de líquido x_i , temperatura T , fração molar de vapor y_i e pressão P	94
Tabela 6.8. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema heptano(1) + dodecano(2). Fração molar de líquido x_i , temperatura T , fração molar de vapor y_i e pressão P	96
Tabela 6.9. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema decano(1) + dodecano(2). Fração molar de líquido x_i , temperatura T , fração molar de vapor y_i e pressão P	97
Tabela 6.10. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema acetona(1) + água(2). Fração molar de líquido x_i , temperatura T , fração molar de vapor y_i e pressão P	99
Tabela 6.11. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema heptano(1) + decano(2) + dodecano(3). Fração molar de líquido x_i , temperatura T , fração molar de vapor y_i , e pressão P	100
Tabela 6.12. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema fenol(1) + água(2). Fração molar de líquido x_i , temperatura T , fração molar de vapor y_i , e pressão P	102
Tabela 6.13. Propriedades estimadas através do Hysys para gasolina sem aditivo a partir dos pontos de ebulição de suas frações obtidas pelo ebuliômetro desenvolvido	103
Tabela 6.14. Variações da pressão de vapor do dodecano com a adição do tween 20.....	104
Tabela 6.15. Parâmetros de Antoine. $\text{Log}_{10} P^{Sat} = A - B/(C+T)$, P em kPa e T em K	105
Tabela 6.16. Desvios médios e parâmetros binários do UNIQUAC	106
Tabela 6.17. Desvios médios e parâmetros binários do UNIQUAC ^a	107
Tabela 6.18. Valores experimentais de fração molar x_i , densidades ρ , e os volumes molares de excesso V^E , para o sistema pentano(1) + dodecano(2) a 298,15 K.....	109
Tabela 6.19. Valores experimentais de fração molar x_i , densidades ρ , e os volumes molares de excesso V^E , para o sistema heptano(1) + dodecano(2) a 298,15 K.....	110

Tabela 6.20. Valores experimentais de fração molar x_I , densidades ρ , e os volumes molares de excesso V^E , para o sistema decano(1) + dodecano(2) a 298,15 K.....	111
Tabela 6.21. Valores experimentais de fração molar x_I , densidades ρ , e os volumes molares de excesso V^E , para o sistema decano(1) + dodecano(2) a 318,15 K.....	111
Tabela 6.22. Valores experimentais de fração molar x_I , densidades ρ , e os volumes molares de excesso V^E , para o sistema decano(1) + dodecano(2) a 338,15 K.....	111
Tabela 6.23. Valores experimentais de fração molar x_I , densidades ρ , e os volumes molares de excesso V^E , para o sistema acetona(1) + água(2) a 298,15 K.....	113
Tabela 8.1. Sistemas com hidrocarbonetos alifáticos saturados encontrados na literatura	117
Tabela 8.1. cont. Sistemas com hidrocarbonetos alifáticos saturados encontrados na literatura	118
Tabela 8.1. cont. Sistemas com hidrocarbonetos alifáticos saturados encontrados na literatura	119
Tabela 8.1. cont. Sistemas com hidrocarbonetos alifáticos saturados encontrados na literatura	120
Tabela 8.2. Dados termodinâmicos para sistemas naftênicos encontrados na literatura	121
Tabela 8.2. cont. Dados termodinâmicos para sistemas naftênicos encontrados na literatura	122
Tabela 8.2. cont. Dados termodinâmicos para sistemas naftênicos encontrados na literatura	123
Tabela 8.2. cont. Dados termodinâmicos para sistemas naftênicos encontrados na literatura	124
Tabela 8.3. Sistemas com hidrocarbonetos cíclicos encontrados na literatura.....	125
Tabela 8.4. Dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos com naftênicos	126
Tabela 8.4. cont. Dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos com	127
naftênicos.....	127

NOMENCLATURA

<i>ELV</i>	Equilíbrio líquido-vapor
<i>ESL</i>	Equilíbrio sólido-líquido
<i>G</i>	Energia livre de Gibbs
<i>T</i>	Temperatura
t_r	Tempo de retenção
t_r'	Tempo de retenção ajustado
t_m	Tempo morto
<i>h</i>	Altura equivalente a um prato teórico
<i>n</i>	Número de pratos teóricos
<i>L</i>	Comprimento da coluna cromatográfica
R_s	Resolução
<i>P</i>	Pressão
P^{atrativo}	Termo atrativo
$P^{\text{repulsivo}}$	Termo repulsivo
<i>n</i>	Número de moles, Número de pratos teóricos
<i>V</i>	Volume
<i>S</i>	Entropia
<i>N e m</i>	Número de componentes
\bar{G}	Energia livre de Gibbs parcial molar
<i>R</i>	Constante universal dos gases ideais
<i>f</i>	Fugacidade
\hat{f}_i	Fugacidade do componente <i>i</i> na mistura
<i>x</i>	Composição molar na fase líquida
<i>y</i>	Composição molar na fase vapor
<i>Z</i>	Fator de compressibilidade
<i>a</i>	Atividade
\bar{V}	Volume parcial molar
<i>h</i>	Entalpia
a_{ij}	Parâmetro ajustável de interação UNIQUAC
u_{ij}	Parâmetro, ou potencial, de interação entre as espécies <i>i</i> e <i>j</i>
<i>P.A.</i>	Puro para análise
<i>DDB</i>	Dortmund Data Bank
<i>DMA</i>	Density Meter Anton
<i>CG</i>	Cromatografia gasosa
<i>A, B e C</i>	Constantes de Antoine
C_1, C_2, C_3	Constantes
<i>z</i>	Número de coordenação do retículo
r_i	Parâmetro de volume para o componente <i>i</i>
r_j	Parâmetro de volume para o componente <i>j</i>
q_i	Parâmetro de área para o componente <i>i</i>
q_j	Parâmetro de área para o componente <i>j</i>

u_{ij}	Parâmetro binário de interação
B	Segundo coeficiente virial
C	Terceiro coeficiente virial
$B_{metaestável}$	Segundo coeficiente virial (contribuição metaestável)
$B_{ligante}$	Segundo coeficiente virial (contribuição ligante)
B_{livre}	Segundo coeficiente virial (contribuição livre)
$B_{química}$	Segundo coeficiente virial (contribuição química)
C_5	Pentano
C_7	Heptano
C_{10}	Decano
C_{12}	Dodecano
UNIFAC	<i>UNiversal Function Activity Coefficient</i>
UNIQUAC	<i>UNiversal QUAsi-Chemical Activity</i>
NRTL	<i>NonRandom Two-Liquid</i>
DIPPR	Desing Institute of Pure Component Properties
NDIR	Infravermelho Não-Dispersivo
NPOC	Carbono Orgânico Não- Volátil
NBP	Ponto de Ebulição Normal da fração
α	Fase α , Seletividade
β	Fase β
γ	Coeficiente de atividade
Φ_i	Fração volumétrica do componente i em termos de r_i
$\hat{\phi}$	Coeficiente de fugacidade do componente i na mistura
ρ	Densidade
μ	Potencial químico
η	Índice de refração
θ_i	Fração de área superficial do componente i
τ_{ij}, τ_{ji}	Parâmetros ajustáveis por binário i - j

Subscritos

$i, j, l e 2$	Componentes
r	Reduzida
c	<i>Crítica</i>
a	Parâmetro energético da equação de estado
d	Parâmetro volumétrico da equação de estado

Sobrescritos

Sat	Saturação
$\alpha e \beta$	Fases
L	Estado líquido
LO	Estado líquido padrão
o	Estado padrão
V	Estado vapor
VO	Estado vapor padrão
E	Excesso
$ideal$	ideal

Capítulo 1

INTRODUÇÃO GERAL

1. Introdução

A descrição quantitativa de processos de separação que envolvem transferências de massa, classificados como destilação, extração e absorção baseiam-se na ocorrência do equilíbrio termodinâmico entre as fases presentes.

A importância de se medir dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) confiáveis é essencial para a elaboração de diagramas de fases dos sistemas envolvidos, provendo diretamente não só as informações primárias ao engenheiro para o projeto e operação de unidades de separação, mas também para desenvolver novos métodos de correlação e predição, bem como para testar as teorias de misturas e as aplicações em simuladores.

A construção desses diagramas exige um trabalho experimental considerável, mas o conhecimento dos mesmos é fundamental para se identificar o número e a natureza das fases que se apresentam, fixar suas respectivas superfícies de transição, determinando as condições ótimas ou de referência num processo de separação.

Esta tese de doutorado apresenta um ebulliômetro tipo Fischer e o projeto de uma nova célula dinâmica de circulação da fase vapor, dispositivos estes utilizados para determinações de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas hidrocarbonetos de interesse na Indústria do Petróleo e sistemas aquosos. A densimetria e a análise de carbono orgânico total foram os métodos de análises utilizados para determinação das composições das fases líquidas e vapor dos sistemas binários, através de curvas de calibração previamente obtidas a partir de soluções sintéticas de concentrações conhecidas, bem como o comportamento do volume de excesso. A determinação das composições das fases líquida e vapor do sistema ternário estudado, obtidas através do novo ebulliômetro construído, foram realizadas através de cromatografia gasosa.

Tendo em vista o quadro da indústria em termos de competitividade e a prioridade na resolução de problemas a curto prazo, cabe aos pesquisadores estimular e motivar o setor industrial para pesquisar novos produtos e processos que possam gerar novas perspectivas de crescimento.

Dentre os processos de separação empregados na indústria química, a destilação é considerado como um dos mais importantes. A separação dos componentes de uma mistura nestes processos requer um conhecimento aprofundado do comportamento das fases líquida e vapor em equilíbrio. Uma etapa cada vez mais necessária aos processos consiste na modelagem e simulação dos mesmos, eliminando operações onerosas no desenvolvimento industrial, contudo requer dados de equilíbrio fidedignos.

Os equipamentos necessários para a coleta destes dados são denominados células de equilíbrio, que podem tanto operar a temperatura como a pressão constante. Vários métodos e equipamentos foram desenvolvidos, cada qual com suas vantagens e desvantagens. Neste trabalho foi empregado o ebuliômetro “Fischer”, que circula as fases líquida e vapor e também uma célula desenvolvida com circulação apenas da fase vapor, ambos para baixas pressões.

Projetos recentemente financiados pela CAPES, CNPq, ANP e Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UFRN (PPPg), no Laboratório de Termodinâmica e Reatores da UFRN, permitiram a aquisição de dispositivos de medição de dados de equilíbrio de fases. Além disso, a aplicação de métodos termodinâmicos para a representação matemática, ou modelagem, destes dados também tem sido realizada de forma eficiente nestes projetos com a ajuda de programas computacionais. No presente projeto, foram explorados simultaneamente, as pesquisas experimentais e teórico-computacionais direcionada para o estudo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) e densidades de hidrocarbonetos para os sistemas de interesse industrial.

1.1 - Objetivos

Tendo em vista que o projeto apresenta metas amplas, destacam-se quatro objetivos principais, orientados em torno do ELV e densidade:

- Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor (pressão, temperatura e composição das fases líquida e vapor através da densimetria ou cromatografia) para uma série de sistemas hidrocarbonetos multicomponentes usando o ebuliômetro Fischer.

- Determinação das densidades dos sistemas hidrocarbonetos alifáticos saturados através de um densímetro digital e avaliação do comportamento dos volumes de excesso.
- Representação dos dados de ELV obtidos em laboratório e oriundos da literatura usando modelos de coeficiente de atividade, equação de estado e outros métodos computacionais, baseados nos princípios dos estados correspondentes e contribuição de grupos.
- Desenvolvimento de uma nova célula de recirculação da fase vapor para baixas pressões, aplicada à determinação de dados de ELV e curvas de destilação para caracterização de misturas multicomponentes, como a gasolina.

1.2 - Relevância do Trabalho

Tendo em vista a importância dos processos de separação e sua otimização através da ferramenta da termodinâmica do equilíbrio, que se baseiam em dados experimentais precisos de equilíbrio de fases e modelos moleculares, este projeto contribui para o desenvolvimento da pesquisa na área da Engenharia Química através do grupo de pesquisa FOTEQ (fotoquímica e equilíbrio de fases) da UFRN. Além disso, o projeto é abrangente, pois permite medir e representar matematicamente os dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e estabelecer as seguintes metas acadêmicas e industriais que justificam seu desenvolvimento e importância:

- Desenvolver um novo ebuliômetro com recirculação da fase vapor para medição de dados de equilíbrio líquido-vapor, usando equipamentos de tecnologia nacional de baixo custo em comparação aos importados, contribuindo para o desenvolvimento de pesquisas nas áreas de termodinâmica química e processos de separação.
- Obtenção de dados de ELV para sistemas hidrocarbonetos multicomponentes presentes no petróleo, bem como sistemas aquosos de interesse. Com a ajuda de um tratamento termodinâmico pode-se correlacionar e calcular os dados de equilíbrio de fases, gerando desta maneira a requerida ferramenta para os processos de separação em termos de projeto e operação.

- Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor apresentados neste trabalho têm sido publicados em artigos científicos na área da termodinâmica do equilíbrio de fases de sistemas hidrocarbonetos multicomponentes (Anexo 6), complementam a base de dados da literatura que ainda está muito carente em informações experimentais e também servem para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos de misturas.
- Testes de consistência termodinâmica dos dados de ELV obtidos foram realizados com a correlação UNIQUAC.
- Obtenção de parâmetros de interação a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor deste trabalho e os pesquisados na literatura tais como banco de dados (DDB), periódicos, páginas da internet especializadas na pesquisa, usando a equação de estado de Peng-Robinson. Estes coeficientes são importantes para garantir simulações mais precisas das condições dos reservatórios petrolíferos e dos processos de separação petroquímicos.
- Aplicação dos modelos desenvolvidos para simulação dos processos de interesse com aplicativos comerciais e programas computacionais em desenvolvimento.

A organização da tese em termos de capítulos e conteúdo está descrita a seguir: No Capítulo “2” são apresentados os fundamentos da termodinâmica química molecular e detalhes sobre os modelos utilizados de coeficiente de atividade e equação de estado. O Capítulo “3” foi dedicado à descrição dos métodos experimentais da literatura para determinar dados de ELV. No Capítulo “4” estão descritos os dispositivos utilizados na determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor bem como suas metodologias. O Capítulo “5” descreve o projeto da nova célula dinâmica de circulação da fase vapor, originada a partir da célula de Othmer modificada. No Capítulo “6” estão presentes os resultados e discussões da escolha do método experimental utilizado, dados experimentais de ELV obtidos neste trabalho, apresentados nas formas de tabelas e gráficos, e a pesquisa literária dos sistemas com hidrocarbonetos alifáticos para os cálculos dos parâmetros de interação. O Capítulo “7” apresenta as conclusões obtidas do trabalho desenvolvido. No capítulo “8” estão presentes os anexos contendo gráficos complementares de ELV e composições, exemplos de arquivos de entrada e saída dos programas Antoine, Parmod e KijPoly, utilizados para as correlações dos dados de equilíbrio líquido-vapor, artigos publicados, e finalmente no Capítulo “9” estão relacionadas as referências bibliográficas citadas nos diversos capítulos neste trabalho.

Capítulo 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos Teóricos

2.1 - Potencial Químico

Em 1875, J.W. Gibbs definiu uma função chamada potencial químico que pode expressar matematicamente o problema de equilíbrio de fases em termos de composição (Prausnitz et al., 1986).

O potencial químico de um componente i (μ_i) é uma grandeza intensiva que em termos da energia de Gibbs (G) é definida como uma função das variáveis usualmente medidas: temperatura (T), pressão (P) e composição ou número de moles de cada componente (n_i), tratando-se, portanto, de uma propriedade parcial molar da energia livre de Gibbs (\bar{G}_i).

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{G}_i \quad (1)$$

A definição do potencial químico também pode ser encontrada pela diferenciação total da função G , justamente no termo que multiplica a variação do número de moles, vide equação (2).

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (2)$$

Integrando a T e P constantes, ou a partir do teorema de Euler, pois μ_i é uma propriedade parcial molar de G , obtém-se a seguinte propriedade aditiva:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (3)$$

2.2 - Equilíbrio de Fases

O estado estável de um sistema fechado é estabelecido pela minimização de G a T e P constantes. Se o sistema contém duas fases “ α ” e “ β ”, podemos obter um critério alternativo de equilíbrio usando a equação (4).

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = dG^\alpha + dG^\beta = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (4)$$

μ_i^α é o potencial químico do componente “ i ” na fase “ α ” e μ_i^β é o potencial químico do componente “ i ” na fase “ β ”.

Para o número de moles tem-se:

$$dn_i = dn_i^\alpha + dn_i^\beta \quad (5)$$

A condição necessária e suficiente para que um sistema heterogêneo fechado multicomponente esteja em equilíbrio, a temperatura e pressão constantes, é que a função de Gibbs, G , seja mínima. Deste princípio, resulta que em equilíbrio, quaisquer variações diferenciais, não devem originar alterações na função de Gibbs do sistema, podendo traduzir-se do seguinte modo:

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (6)$$

Se o sistema é fechado, tem-se:

$$dn_i = 0 \text{ e assim } dn_i^\beta = -dn_i^\alpha \quad (7)$$

Substituindo as Equações (6) e (7) na equação (4):

$$0 = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha \quad (8)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i=1, \dots, N) \quad (9)$$

como $dn_i^a \neq 0$, obtém-se o critério de equilíbrio, equação (9), onde N é o número de componentes da mistura. Este critério é utilizado como ponto de partida na modelagem de diversos tipos de equilíbrio de fases, como líquido-vapor, estudado neste trabalho.

2.3 - Fugacidade

A condição de equilíbrio formulada pela equação (9) tem interesse prático na medida em que a fugacidade de um componente i numa fase pode ser relacionada com as propriedades mensuráveis dessa fase: temperatura, pressão e composição. As relações entre as fugacidades e as variáveis experimentais são estabelecidas mediante funções auxiliares.

O modo de calcular as fugacidades depende das funções auxiliares utilizadas, ou seja, dos modelos de idealidade adotados para cada uma das fases.

A fugacidade trata-se de uma importante propriedade necessária para descrever o critério de equilíbrio de um sistema. Sua dedução parte da equação termodinâmica descrita para um componente puro comportando-se como gás ideal (Prausnitz et al., 1986).

A fugacidade foi definida por Lewis em 1901 (Lewis e Randall, 1961), com o objetivo de expressar o potencial químico de forma generalizada (não só para gás ideal), mas também para uma mistura fluida qualquer, através de uma variável concreta, isto é, uma pseudo-pressão, que foi chamada de fugacidade. Trata-se portanto do equivalente físico do potencial químico. A equação (10) apresenta a relação generalizada de Lewis entre o potencial químico e a fugacidade.

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(\hat{f}_i / f_i^0) \quad (10)$$

onde o sobrescrito “0” refere-se ao estado padrão ou de referência adotado, \hat{f}_i e f_i^0 representam a fugacidade do componente “ i ” na mistura e no estado padrão, respectivamente. Finalmente, μ_i^0 e f_i^0 são valores arbitrários, quando se escolhe o valor de um, o outro é fixado. Eles não podem ser escolhidos independentemente.

No sentido de se ilustrar uma aplicação da fugacidade como critério de equilíbrio, é descrito a seguir o exemplo clássico do equilíbrio líquido-vapor de um sistema multicomponente (Sørensen, 1989). Assumindo o mesmo estado de referência para as duas fases e considerando o vapor do componente “*i*” puro a 1 atm e na temperatura T do sistema como o estado de referência ($f_i^{vo} = 1 \text{ atm} = f_i^{lo}$), obtém-se:

$$\mu_i^V = \mu_i^{V0} + RT \ln(P y_i \hat{\phi}_i) \quad (11)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^{L0} + RT \ln(f_i x_i \gamma_i) \quad (12)$$

onde f_i é chamada de fugacidade do componente puro “*i*” na pressão e temperatura do sistema. Se a pressão for menor que aproximadamente 10 atm e se o componente não for associável, f_i pode ser considerado como P_i^{Sat} , pois as correções de não-idealidade do vapor saturado ϕ_i^{Sat} e da pressão sobre a fugacidade (Poyinting) podem ser desprezadas, vide equação (13).

$$f_i = P_i^{Sat} \frac{f_i^{Sat}}{P_i^{Sat}} \frac{f_i}{f_i^{Sat}} = P_i^{Sat} \phi_i^{Sat} \exp\left[\frac{v_i^L (P - P_i^{Sat})}{RT}\right] \quad (13)$$

Para a fugacidade da fase vapor à baixas pressões e componentes não associáveis $\hat{\phi}_i^V$ (coeficientes de fugacidade do componente *i* na fase vapor) pode ser aproximado à unidade.

No equilíbrio líquido-vapor $\mu_i^L = \mu_i^V$, e lembrando que $\mu_i^{L0} = \mu_i^{V0}$, pois o mesmo estado de referência foi adotado para as duas fases, resulta:

$$x_i \gamma_i P_i^{sat} = y_i P \quad \text{ou} \quad \hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (14)$$

Esta equação é chamada de critério de isofugacidade, onde os dois lados da equação representam as fugacidades do componente “*i*” na fase líquida e na fase vapor, respectivamente.

2.3.1 - Coeficiente de Fugacidade

Existe uma relação rigorosa entre a fugacidade de um componente na fase vapor e suas propriedades volumétricas. Estas propriedades são convenientemente representadas por uma equação de estado. Existem duas classes de equações de estado: Uma classe que expressa o volume (nV) como função da temperatura, pressão e número de moles (n) ($nV = nV(T,P,n)$), ou seja explícita para o volume; e outra que expressa a pressão como uma função da temperatura, volume e número de moles ($P = P(T,nV,n)$), ou seja, explícita para a pressão. A última forma é mais usual e quase todas as equações de estado são apresentadas nessa forma. Porém, utilizando a forma explícita no volume, isto é, usando a pressão e a temperatura como variáveis independentes, os cálculos das diversas propriedades termodinâmicas são de aplicação e mais simples. Apesar disso, é interessante ressaltar que as equações de estado da família de van der Waals, isto é, as cúbicas, têm sido as mais aplicadas nas simulações de processos por questão de simplicidade e robustez.

Em densidades baixas ou moderadas, uma equação de estado sucinta e também bastante aplicada é a equação do virial truncada após o segundo termo. A equação de estado do virial exprime o fator de compressibilidade, z , como uma série de potências do inverso do volume molar, V :

$$z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (15)$$

sendo B o segundo coeficiente virial, C o terceiro coeficiente virial, etc. Para componentes puros os coeficientes viriais são apenas função da temperatura; para misturas dependem também da composição. Uma vantagem da utilização desta equação consiste no fato de que os coeficientes viriais são teoricamente determinados a partir dos potenciais de interação entre as moléculas. Uma segunda vantagem está no fato de que a aplicação da equação em misturas não necessita do estabelecimento de regras de misturas empíricas, dado que os coeficientes dependem da composição de uma forma exata que pode ser obtida por métodos da Termodinâmica Estatística.

Por vezes, o fator de compressibilidade, z , é expresso como uma série de potências da pressão, P :

$$z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (16)$$

em que os coeficiente B' e C' , ...etc. podem ser relacionados como os coeficientes viriais da equação (15):

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (17)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (18)$$

É muito escassa a informação experimental existente para coeficientes viriais de ordem superior à segunda. A equação do virial é por isso, geralmente utilizada truncada no segundo termo, vide equação (19). Com dois parâmetros resulta ser melhor aplicar uma equação cúbica.

$$z = 1 + \frac{B}{V} \quad (19)$$

A aplicabilidade da equação truncada fica assim limitada a pressões moderadas (inferiores a 10 bar). A equação do virial (15) só pode ser aplicada até valores próximos da densidade crítica, não podendo, por isso, ser empregada na descrição do comportamento de fases líquidas.

Para uma mistura de N componentes, o segundo coeficiente virial é expresso em termos dos coeficiente viriais individuais B_{ij} , representando interações entre pares de moléculas i e j e sendo apenas função da temperatura. Quando $i = j$ tem-se o coeficiente virial B_{ij} para o componente i puro.

O segundo coeficiente virial depende da temperatura e da composição, isto é, da natureza do sistema, mas é independente da pressão e da densidade. Para um sistema contendo N componentes, a dependência que B tem em relação à composição pode ser representada pela seguinte regra de mistura quadrática:

$$B = \sum_i y_i \sum_j y_j B_{ij} \quad (20)$$

Sendo que $B_{ij} = B_{ji}$, e B_{ij} dependente somente da temperatura e dos componentes i e j . Para calcular o coeficiente virial cruzado, por exemplo, B_{12} , pode-se aplicar um método baseado no princípio dos estados correspondentes, ou uma hipótese simplificadora, como a utilizada por Guggenheim (1952), e mostrada na equação (21).

$$B_{12} = \frac{1}{2}(B_{11} + B_{22}) \quad (21)$$

O coeficiente de fugacidade do componente i na mistura pode ser obtido da seguinte relação termodinâmica:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (22)$$

onde \bar{V}_i é o volume molar parcial, definido pela seguinte equação:

$$\bar{V}_i \equiv \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (23)$$

Vale ressaltar que neste caso uma equação de estado explícita em volume deve ser utilizada.

A expressão para o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura é obtida pela substituição das equações (16) e (20) na Equação (23) e depois na equação (22).

$$\ln \hat{\phi}_i = \left(2 \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - B \right) \frac{P}{RT} \quad (24)$$

A equação (24) é aplicável para regiões de baixas até moderadas pressões, sendo usada para misturas de vapores, isto é, subcríticos. Entretanto, quando a fase vapor contém um componente fortemente sujeito à dimerização, como um ácido carboxílico, a equação (16) na forma original não pode ser aplicada e, conseqüentemente, a equação (24) não pode ser usada. Neste caso, os coeficientes viriais podem ser calculados pela *Teoria Química* (Nothnagel et al., 1973; Prausnitz et al., 1986).

É muito difícil encontrar na literatura os valores experimentais dos segundos coeficientes viriais. Mason e Spurling (1969), Warowny e Stecki (1979) e Dymond e Smith (1980) apresentaram compilações de valores experimentais desses coeficientes. Nos casos em

que não é possível dispor de informação experimental deve-se recorrer a métodos que permitam estimar os valores de B_{ij} . Um desses métodos é a correlação desenvolvida por Tsonopoulos (1974), que se baseia no princípio dos estados correspondentes. Esta correlação é válida para compostos polares e apolares, mas não é aplicável a compostos que formem associações na fase vapor. A correlação proposta por Hayden e O'Connell (1975) permite estimar os coeficiente viriais para compostos polares, apolares e que formem associações na fase vapor. Este método é semelhante ao apresentado por Tsonopoulos (1974), e em ambos os casos está baseado nas diferentes formas de forças intermoleculares tem contribuições distintas para o coeficiente virial. O segundo coeficiente virial é considerado a soma de diversas contribuições:

$$B = B_{livre} + B_{metaestável} + B_{ligação} + B_{químico} \quad (25)$$

onde: B_{livre} está relacionado com a forma e tamanho das moléculas; a parcela $B_{metaestável} + B_{ligação}$ resulta da energia potencial de pares de moléculas com ligações mais ou menos fortes, e finalmente $B_{químico}$ é a contribuição resultante de associações.

A utilização da correlação de Hayden e O'Connell (1975) é descrita em detalhes por Fredenslund et al. (1977), que apresentam os parâmetros necessários para o cálculo do segundo coeficiente virial para uma grande variedade de compostos.

Com a finalidade de ampliar a aplicabilidade da equação virial para fases líquidas tem sido apresentadas várias extensões e modificações da referida equação (Benedict-Webb-Rubin, 1940; Starling e Han, 1972; Bender, 1973). A utilização destas equações conduz à obtenção de resultados de elevado rigor, especialmente para componentes puros, mas necessitam do conhecimento de um grande número de parâmetros. Estes, por sua vez, devem ser determinados a partir de grande quantidade de dados experimentais, que nem sempre se encontram disponíveis.

2.4 - Atividade

A razão das fugacidades \hat{f}_i / f_i^0 , da equação (10) foi definida como atividade (Lewis et al. 1961). Ela expressa o quão ativa a substância está na solução em relação ao estado de referência adotado.

$$a_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (26)$$

A fugacidade de referência pode ser escolhida independentemente para cada componente “*i*” da solução. De acordo com o comportamento da lei de Raoult, isto é, $f_i^0 = f_i(T, P, i \text{ puro})$. Assim, como visto na seção 2.3, para baixas pressões e componentes não associáveis f_i^0 pode ser aproximado à P_i^{sat} , isto é, fazendo ϕ_i^{sat} igual a 1 (vapor saturado \cong gás ideal) e desprezando a correção de Poynting (Prausnitz et al., 1986), que representa a correção da pressão sobre a fugacidade. Combinando com as Equações (11) e (12).

$$a_i = \frac{f_i^L}{f_i^0} = \frac{\gamma_i x_i P_i^{Sat}}{P_i^{Sat}} = \gamma_i x_i \quad (27)$$

Analisando a equação (27), observa-se claramente que para uma solução ideal onde $\gamma_i = 1$, a atividade é igual à própria concentração. Isto é análogo à pressão parcial numa mistura de gases ideais, neste caso trabalhando com o conceito de fugacidade.

2.5 - Coeficiente De Atividade

Assim, como mencionado anteriormente, o coeficiente de fugacidade do vapor saturado (ϕ_i^{Sat}) e do componente *i* na fase vapor ($\hat{\phi}_i^V$) expressam o afastamento do comportamento de gás ideal, onde as forças intermoleculares são nulas. De forma análoga, o coeficiente de atividade trabalha com outro modelo de referência, pois trata as não-idealidades da solução (fase líquida e sólida). Esta referência normalmente é a solução de Raoult ou a de Henry.

Fazendo a solução ideal de Raoult, assume-se que os componentes interagem entre si de forma similar quando comparadas às interações quando eles estão sozinhos, ou puros. Contudo, as misturas apresentam forças intermoleculares facilmente diversificadas e é o coeficiente de atividade quem vai levar em consideração estas interações.

2.6 - Função de Gibbs de Excesso e Coeficientes de Atividade

Define-se propriedade de excesso como sendo a diferença entre uma propriedade termodinâmica de uma mistura real a uma dada temperatura, pressão e composição e a mesma propriedade calculada para uma mistura ideal nas mesmas condições.

Para a função de Gibbs molar em excesso, G^E , tem-se:

$$G^E = G - G^{ideal} \quad (28)$$

Os coeficientes de atividade, γ_i , estão relacionados com a função de Gibbs molar em excesso (Prausnitz et al. 1986), segundo a expressão:

$$G^E = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad (29)$$

A equação de Gibbs-Duhem aplicada à função de Gibbs em excesso determina que:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = \frac{V^E}{RT} dP - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (30)$$

em que V^E e h^E são respectivamente, o volume molar em excesso e a entalpia molar em excesso.

Qualquer expressão que traduza a dependência do coeficiente de atividade com a composição deve satisfazer a equação de Gibbs-Duhem.

A equação (30) constitui a base de desenvolvimento de testes para avaliação da consistência termodinâmica de dados experimentais.

A temperatura e pressão constantes, a equação de Gibbs-Duhem é simplificada:

$$\left(\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \right)_{T,P} \quad (31)$$

Diferenciando a equação (29), a temperatura e pressão constantes, e atendendo a equação (31), obtém-se a relação que permite calcular os coeficientes de atividade individuais, γ_i , a partir de G^E :

$$RT \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (n_i G^E)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (32)$$

sendo n_i o número total de moles da mistura líquida.

Para pressões moderadas pode-se supor que os coeficientes de atividade, bem como as outras propriedades de líquidos são, em geral, longe do ponto crítico pouco dependentes da pressão.

2.7 - Metodologia Teórico-Computacional

Neste projeto foram aplicados testes de consistência dos dados de ELV, usando o modelo UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975) para a fase líquida e a equação de estado do virial com o método de Hayden e O'Connell para a fase vapor. Além disso, foram também estimados parâmetros de interação da regra de mistura para a EDE de Peng-Robinson com base nos dados experimentais disponíveis para sistemas hidrocarbonetos naftênicos.

Dessa forma nas seções seguintes são descritos o modelo de UNIQUAC e as equações de Estado cúbicas de interesse.

2.7.1 - Modelo UNIQUAC

O modelo UNIQUAC (*UNI*versal *QU*asi-*CH*emical *ACT*ivity) é um modelo semi-teórico para G^E obtido a partir da extensão (ou generalização) do modelo de “quasi-chemical lattice” de Guggenheim (Guggenheim, 1952), através da introdução da fração de área local como variável primária de concentração para expressar as interações moleculares.

O modelo UNIQUAC é representado pelo seguinte conjunto de equações:

$$G^E = G^E(\text{combinatorial}) + G^E(\text{residual}) \quad (33)$$

$$\frac{G^E(\text{combinatorial})}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (34)$$

$$\frac{G^E(\text{residual})}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \sum_j q_j \tau_{ji} \quad (35)$$

onde:

$$\Phi_i \equiv \frac{n_i r_i}{\sum_j n_j r_j} = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (36)$$

$$\theta_i \equiv \frac{n_i q_i}{\sum_j n_j q_j} = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (37)$$

$$\tau_{ji} \equiv \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \quad (38)$$

Portanto, segundo a equação do coeficiente de atividade para uma solução:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(n G^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (39)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i(\text{combinatorial}) + \ln \gamma_i(\text{residual}) \quad (40)$$

$$\ln \gamma_i(\text{combinatorial}) = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (41)$$

$$\ln \gamma_i(\text{residual}) = q_i \left(1 - \ln \sum_j \theta_j \tau_{ji} - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (42)$$

O modelo UNIQUAC foi idealizado a partir de considerações sobre um hipotético reticulado tridimensional microscópico (“lattice”) no qual os diversos componentes da

solução se encontram distribuídos. Baseado-se nesse reticulado definiu-se uma função de partição configuracional para modelar as diversas combinações (parte entrópica) e interações (parte residual/energética) dos componentes na solução. Destas considerações surgem vários parâmetros:

$z \rightarrow$ número de coordenação do retículo;

$r_i \rightarrow$ parâmetro de volume para o componente i ;

$q_i \rightarrow$ parâmetro de área superficial para o componente i ;

$u_{ij} \rightarrow$ parâmetro binário de interação definido por: $u_{ij} = (z/2)U_{ij}$, onde U_{ij} é a energia potencial caracterizando a interação entre os componentes i e j .

$\Phi_i \rightarrow$ fração volumétrica do componente i em termos de r_i , equação (36);

$\theta_i \rightarrow$ fração de área superficial do componente i em termos de q_i , equação (37);

A expressão para G^E (combinatorial) contém duas variáveis de composição: a fração de área superficial (θ_i) e a fração volumétrica (Φ_i). Porém, a expressão para G^E (residual) contém apenas uma variável de composição: a fração de área superficial. Não há parâmetros binários de interação no termo combinatorial, mas existem dois parâmetros ajustáveis no termo residual, ou energético, para cada par de componentes na solução multicomponente.

Embora o modelo UNIQUAC tenha sido derivado de uma extensão com base no modelo mecânico-estatístico de Guggenheim, na sua teoria quase-química, o modelo UNIQUAC pode ser aplicado a soluções nas quais as moléculas diferem apreciavelmente de tamanho e forma. É necessário apenas dois parâmetros ajustáveis por binários i - j (τ_{ij} e τ_{ji}) e dois parâmetros por componente puro i (r_i e q_i), além do número de coordenação (z), para representar dados de equilíbrio de fases, por exemplo, equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido, para diversos sistemas complexos, inclusive multicomponentes.

Observa-se que resultados numéricos para $\ln \gamma_i$ são insensíveis à escolha do número de coordenação (z). Uma escolha razoável para o número de coordenação é entre 6 e 12 para líquidos. Porém, os parâmetros ajustáveis τ_{ij} e τ_{ji} dependem da escolha de z . O valor utilizado é usualmente 10.

Os parâmetros de componente puro, r_i e q_i , são avaliados a partir dos ângulos de ligação e distâncias de ligação do componente i (Bondi, 1968) e estão apresentados na Tabela 2.1 para uma série de componentes.

O modelo UNIQUAC é aplicável a misturas multicomponentes de líquidos apolares e líquidos polares (incluindo aqueles que apresentam pontes de hidrogênio), como aquelas que são encontradas em processos típicos. A aplicação do modelo UNIQUAC para a representação de propriedades de soluções poliméricas também foi bem sucedida. Exemplos de aplicação do modelo UNIQUAC para a correlação de dados de equilíbrio de fases estão ilustrados nas Figuras 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1. Valores típicos de parâmetros de tamanho e forma (Abrams e Prausnitz, 1975)

Componente <i>i</i>	r_i	q_i
água*	0.92	1.40
dióxido de carbono	1.30	1.12
acetaldeído	1.90	1.80
etano	1.80	1.70
dimetilamina	2.33	2.09
metilacetato	2.80	2.58
furfural	2.80	2.58
benzeno	3.19	2.40
tolueno	3.87	2.93
anilina	3.72	2.83
trietilamina	5.01	4.26
<i>n</i> -octano	5.84	4.93
<i>n</i> -decano	7.20	6.02
<i>n</i> -hexadecano	11.24	9.26
acetona	2.57	2.34
clorofórmio	2.87	2.41
* Os valores de $r_{\text{H}_2\text{O}}$ e $q_{\text{H}_2\text{O}}$ foram estimados a partir de correlação de dados de ELV, uma vez que os valores obtidos de Bondi (1968) não apresentam boa flexibilidade no modelo.		

O modelo UNIQUAC constitui um modelo bastante geral, sendo largamente utilizado em diversas áreas de pesquisa na representação de inúmeros sistemas. Devido a esta característica de ser um modelo geral, é possível, mediante algumas hipóteses simplificadoras, obter-se vários modelos anteriores ao UNIQUAC, como por exemplo: van Laar, Wilson, NRTL entre outros (Abrams e Prausnitz, 1975).

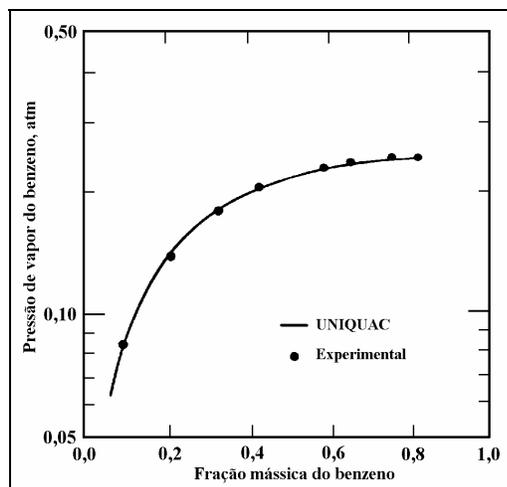


Figura 2.1. Pressão de vapor do benzeno em soluções de poliisobutileno (peso molecular 105) a 40°C (Abrams e Prausnitz, 1975)

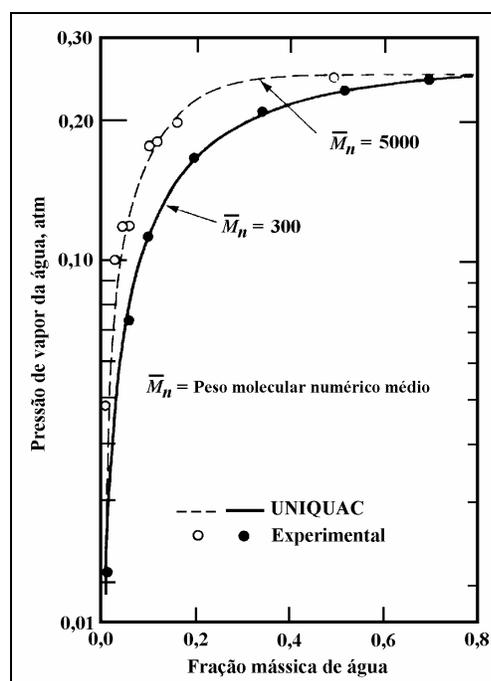


Figura 2.2. Pressão de vapor da água em soluções de polietileno glicol a 65°C (Abrams e Prausnitz, 1975)

O modelo UNIQUAC também tem sido empregado para representar o comportamento de soluções de eletrólitos (Macedo et al. 1990; Dahl, 1991; Chiavone-Filho, 1993; Nicolaisen, 1994 e Chiavone-Filho e Rasmussen, 2000).

2.7.2 - Equação de Estado

Na parte de teste de consistência dos dados de ELV foi utilizado a equação de estado (EDE) do virial, juntamente com o modelo UNIQUAC. Na segunda parte deste trabalho foi estendida a EDE de Peng-Robinson, na sua forma original (Peng e Robinson, 1976) e também na modificada por Mathias e Copeman (1983) através da correlação de dados de ELV selecionados.

A equação de Peng-Robinson está ilustrada na equação (43), explícita em pressão:

$$P = P^{\text{repulsivo}} + P^{\text{atractivo}} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (43)$$

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad (44)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (45)$$

$$\alpha = \left[1 + C_1(1 - \sqrt{T_r}) + C_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + C_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2 \quad (46)$$

onde os parâmetros a e b são agora para a mistura. Para obter estes parâmetros de mistura começamos com os parâmetros a e b para os componentes puros obtidos de quaisquer dados de componentes puros ou as correlações generalizadas. Neste trabalho foi aplicada a regra de mistura convencional para o parâmetro energético, visando-se a natureza menos complexa dos sistemas hidrocarbonetos de interesse.

$$a = \sum_{i=1}^{\zeta} \sum_{j=1}^{\zeta} y_i y_j a_{ij} \quad (47)$$

Para $i \neq j$

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) = a_{ji} \quad (48)$$

$$b = \sum_{i=1}^{\zeta} y_i b_i \quad (49)$$

onde a_{ij} e b_i são os parâmetros para o componente puro i .

Na equação (48), há um novo parâmetro k_{ij} , conhecido como o parâmetro de interação binária, que foi introduzido para obter um melhor arranjo nos cálculos para mistura na utilização de Equações de Estado. Este parâmetro é encontrado ajustando-se a equação de estado para dados de mistura (normalmente dados de equilíbrio líquido-vapor).

O parâmetro energético a_i para um componente puro é calculado como função das propriedades críticas e da temperatura reduzida (T_r) através da expressão alfa de Mathias e Copeman (1983), que é baseada em dados de pressão de vapor e temperatura com três constantes ajustadas. Com ajuda do programa VAPP devidamente modificado (VAPPM) e de compilações de propriedades termodinâmicas de componentes puros como DIPPR, Daubert e Daubert e Danner (1995), e Reid et al. (1987), as constantes de Mathias e Copeman para uma grande série de hidrocarbonetos homogêneos (200) e heterogêneos (221) foram estimadas anteriormente para as EDE vdW e PR (Peng-Robinson) por (Chiavone-Filho et al., 1999a,b, e 2001).

O parâmetro a de uma mistura pode ser determinado através da regra modificada de Huron-Vidal (MHV) à P zero (Dahl e Michelsen, 1990), juntamente com o modelo UNIFAC (Larsen et al., 1987; Hansen et al. 1991).

2.8 - Cromatografia Gasosa CG

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste (Figura 2.3). Este fluxo de gás com a amostra vaporizada, passa por um tubo contendo a fase estacionária (FE) na coluna cromatográfica, onde ocorre a separação da mistura. A FE pode ser um sólido adsorvente (cromatografia gás-sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (cromatografia gás-líquido com coluna empacotada ou recheada) ou sobre a própria parede do tubo (cromatografia gasosa de alta resolução). Na cromatografia gás-líquido (CGL), os dois fatores que governam a separação dos constituintes de uma amostra são:

- a solubilidade na FE: quanto maior a solubilidade de um constituinte na FE, mais lentamente ele caminha pela coluna;

- a volatilidade: quanto mais volátil a substância (ou, em outros termos, quanto maior a pressão de vapor), maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminha pelo sistema.

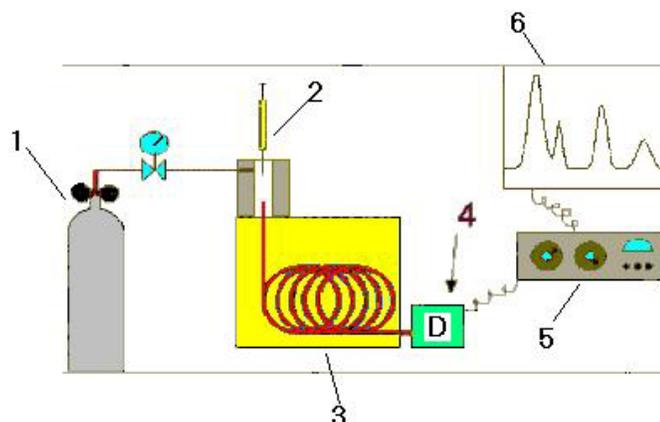


Figura 2.3. Esquema de um cromatógrafo a gás
(LEGENDA: 1 - Reservatório de gás e Controles de vazão / Pressão. 2 - Injetor (Vaporizador) de amostra. 3 - Coluna cromatográfica e Forno da coluna. 4 - Detector. 5 - Eletrônica de tratamento (Amplificação) de Sinal. 6 - Registro de sinal (Registrador ou Computador).)

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector (dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluido). O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

2.8.1 - Descrição do Instrumento

Os constituintes básicos de um sistema cromatográfico são:

- Reservatório de Gás de Arraste: O gás de arraste fica contido em cilindros sob pressão. Assim, a escolha do gás de arraste independe da amostra a ser separada. O parâmetro mais importante é a sua compatibilidade com o detector (alguns detectores trabalham melhor quando se usam determinados gases). Os gases mais empregados são H_2 , He e N_2 e a vazão do gás de arraste, que deve ser controlada, é constante durante a análise.

- Sistema de Introdução de Amostra: Na CG, a seção do cromatógrafo gasoso onde é feita a introdução da amostra é o injetor (ou vaporizador). Na versão mais simples, trata-se de um bloco de metal conectado à coluna cromatográfica e a alimentação de gás de arraste. Este bloco contém um orifício com um septo, geralmente de borracha de silicone, pelo qual amostras líquidas ou gasosas podem ser injetadas com microseringas hipodérmicas. Amostras sólidas podem ser dissolvidas em um solvente adequado. O injetor deve estar aquecido a uma temperatura acima do ponto de ebulição dos componentes da amostra, para que a amostra se volatilize completamente e seja carregada para a coluna. Se a temperatura for excessivamente alta, pode ocorrer decomposição da amostra. A amostra deve entrar na coluna na forma de um segmento estreito, para evitar alargamento dos picos.

A quantidade de amostra injetada depende da coluna e do detector empregado. Para colunas empacotadas, volumes de 0,1 a 3,0 μL de amostra líquida são típicos. Volumes altos prejudicam a qualidade de injeção (alargamento dos picos) ou saturam a coluna cromatográfica. Para a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), os volumes de injeção deveriam ser da ordem de nanolitros. Entretanto, não existe meio simples de se medir um volume tão pequeno com a precisão necessária. Assim, os injetores para CGAR são dotados de "divisão de amostra", de modo que apenas uma fração do volume injetado (tipicamente entre 1/10 e 1/300) chega à coluna, sendo o restante descartado.

- Coluna Cromatográfica e Controle de Temperatura da Coluna: Depois de injetada e vaporizada, a amostra é introduzida na coluna cromatográfica, onde é efetuada a separação. Na CG a "afinidade" de um soluto pela FM é determinada pela volatilidade do soluto, pela pressão de vapor (que é função da estrutura do composto) e pela temperatura. Alterando-se a temperatura, altera-se também a pressão de vapor e, por conseguinte, a "afinidade" de uma substância pela FM.

Se a temperatura da coluna for excessivamente baixa, todos os constituintes da amostra terão pressões de vapor muito baixas e ficarão quase que todo tempo dissolvidos na FE, fazendo com que a sua migração pela coluna seja muito lenta. O resultado pode ser um tempo excessivo de análise e picos muito largos e baixos (quanto mais tempo a substância passa na coluna, mais ela se espalha). Eventualmente, o composto pode nem sair da coluna. Por outro lado, uma temperatura muito alta implica pressões de vapor também muito grandes e os compostos quase não passam tempo nenhum dissolvido na FE, saindo muito rapidamente

da coluna sem serem separados. Assim, a temperatura da coluna é uma condição que deve ser ajustada para se obter uma determinada separação. Além de considerações sobre a separação, a temperatura utilizada deve ser compatível com a FE utilizada, pois as FE líquidas se volatilizam ou se degradam com temperaturas excessivas. A temperatura da coluna deve ser rigorosamente controlada, para assegurar a reprodutibilidade das análises.

No caso de amostras contendo constituintes com pressões de vapor muito diferentes, se a temperatura for ajustada para separação adequada dos compostos menos voláteis (temperaturas altas), os voláteis serão muito pouco retidos e não serão separados. Por outro lado, se o acerto for feito para separar os voláteis (temperaturas baixas), os constituintes pesados se apresentarão sob a forma de picos excessivamente largos e baixos ou ficarão retidos na coluna. Este problema pode ser contornado usando a programação linear de temperatura (PLT), através da qual a temperatura da coluna vai sendo aumentada gradualmente durante a análise. A PLT permite separações de amostras muito complexas (petróleo, óleos essenciais, etc.), não analisáveis com temperatura de coluna constante (CG Isotérmica).

- Detector: O último bloco de um CG é o detector, cujo detalhadamente encontra-se no Capítulo 2.8.6.

2.8.2 - Parâmetros Fundamentais

As características fundamentais de um sistema de CG são: retenção, seletividade, eficiência e resolução.

- Retenção e Seletividade: Na CG, o parâmetro de retenção é o tempo de retenção (t_r). Ele é definido como o tempo transcorrido entre a injeção da amostra e o máximo do pico cromatográfico. Porém, mesmo que a substância não interagisse de forma alguma com a FE, o seu tempo de retenção não seria nulo, pois transcorreria algum tempo entre a sua injeção e a sua passagem pelo detector. Este tempo corresponde ao tempo em que o gás de arraste leva para percorrer a coluna, e é denominado tempo de retenção do composto não retido ou tempo morto (t_m). O parâmetro que realmente reflete as características físico-químicas de retenção de um determinado composto é o tempo de retenção descontado do tempo morto, chamado de tempo de retenção ajustado, t_r' :

$$t_r^* = t_r - t_m \quad (50)$$

A seletividade, capacidade de um sistema diferenciar dois compostos, é definida por:

$$\alpha = \frac{t_{r2}^*}{t_{r1}^*} \quad (51)$$

sendo uma característica que, na CG, é mais associada à coluna cromatográfica.

- Eficiência: Na CG, a eficiência é expressa pelo número de pratos teóricos, que é calculada usando-se um parâmetro de retenção (t_r) e a largura do pico cromatográfico - no caso, a largura de base, w_b :

$$n = 16 \cdot \left(\frac{t_r}{w_b} \right)^2 \quad (52)$$

A altura equivalente a um prato teórico é calculada por:

$$h = \frac{L}{n} \quad (53)$$

sendo L o comprimento da coluna cromatográfica. Quanto maior for n , menor será h e maior será a separação entre os compostos e maior a resolução (Ciola, 1985).

- Resolução: Na CG, a resolução entre duas substâncias é dada pela razão entre a diferença das distâncias de migração e a média das larguras das bandas. Na CG, ela é definida de maneira similar:

$$R_s = \frac{2 \cdot (t_{r2} - t_{r1})}{w_{b1} + w_{b2}} \quad (54)$$

ou, se as larguras dos picos forem próximas,

$$R_s = \frac{t_{r2} - t_{r1}}{w_{b1}} \quad (55)$$

2.8.3 - Fases Estacionárias

Na CG existe um grande número de fases estacionárias líquidas e sólidas disponíveis comercialmente, de modo que a natureza da FE é a variável mais importante na otimização da seletividade.

As FE líquidas são as mais empregadas em CG. FE sólidas (carvão ativo, sílica, peneiras moleculares e polímeros porosos) são aplicadas para separação de gases e compostos de baixa massa molar. Em princípio, para um líquido ser usado como FE em CG ele deve ser pouco volátil (pressão de vapor até 0,1 mmHg ou 13,332 Pa na temperatura de trabalho) e termicamente estável. Para esta fase ser empregada em uma separação em particular, ela necessita:

- ser um bom solvente para os componentes da amostra, caso contrário, o efeito será o mesmo de temperaturas de coluna excessivamente altas (os compostos ficarão quase que o tempo todo no gás de arraste, sendo eluídos muito rapidamente e sem separação);
- ser um bom solvente diferencial, isto é, além de dissolver bem todos os constituintes da amostra, fazê-lo com solubilidades suficientemente diferentes para que eles possam ser separados;
- ser quimicamente inerte em relação à amostra.

Via de regra, FE com estruturas similares à da amostra dissolverão melhor seus constituintes, provendo melhores seletividades e separações. FE polares dissolvem melhor os compostos polares. Por exemplo: hidrocarbonetos podem ser separados eficientemente usando esqualano (um alceno de massa molar elevada).

As FE mais populares são os silicones. Esteres são polímeros extremamente estáveis e inertes, o que os torna especialmente adequados à CG. Nesta classe, as poli(dimetilsiloxanas) são os menos polares. A substituição dos grupos metila na cadeia por outros grupos (fenil, trifluoropropil, etc.) fornece FE com polaridades crescentes. Deste modo, eles podem ser empregados na separação de misturas das mais diversas polaridades. Comercialmente, são disponíveis sob diversas denominações, muitas delas praticamente equivalentes. SE-30, OV-1 e DC-200 são denominações comerciais para poli(dimetilsiloxano) oriundos de diversos fabricantes.

Outra classe de FE importante é a dos poli(glicóis). São polímeros de etilenoglicol e epóxido, preparados com diferentes tamanhos de cadeia polimérica. São FE moderadamente polares, adequadas para separação de álcoois, aldeídos, éteres, etc. A denominação comercial "Carbowax" designa a série de poli(glicóis) mais conhecida (p.ex., Carbowax 20M é poli(etilenoglicol) com massa molar média de 20.000.000 g/mol).

Um terceiro grupo importante de FE é o dos poliésteres. São obtidos por condensação de diácidos com glicóis. São fases altamente polares. As fases mais comuns desta categoria são o succinato de dietilenoglicol (DEGS) e o adipato de dietilenoglicol (DEGA).

2.8.4 - Colunas Empacotadas

A coluna cromatográfica é o local onde ocorre a interação entre a amostra e a FE. Existem duas geometrias básicas de colunas para CG: as colunas empacotadas (ou recheadas), e as colunas tubulares abertas (ou capilares).

Nas colunas empacotadas, a FE líquida é depositada sob a forma de um filme fino e uniforme sobre partículas de um suporte adequado. O suporte deve ser um sólido poroso com grande área superficial, inerte e de boa resistência mecânica. O tamanho das partículas e dos poros deve ser o mais uniforme possível. O material mais empregado como suporte é a diatomita, composta de esqueletos fósseis de algas microscópicas (diatomáceas), compostos principalmente de SiO₂ amorfa e traços de óxidos metálicos. Muitas vezes, o material é submetido a tratamentos químicos para diminuir a sua atividade superficial, e torná-lo mais inerte. A diatomita preparada para suporte de CG é comercializada com o nome de "Chromosorb", dentre outros.

Para preparar uma coluna empacotada, o material de enchimento (FE sobre suporte) é colocado da forma mais uniforme e compacta possível ("empacotado") em um tubo de comprimento e diâmetro adequado. Os materiais mais usados para os tubos de colunas são o aço inoxidável e o vidro, sendo o primeiro preferido pelo manuseio mais fácil. Se o material de enchimento não for colocado na coluna de forma compacta e uniforme, os espaços vazios resultantes funcionarão como câmaras de diluição para a amostra. O resultado será picos mais largos e menor eficiência.

O tamanho da coluna é variável. Tipicamente são usadas colunas com diâmetros internos de 1 a 4 mm e comprimento que varia de 1 a 3 m. Quanto maior a coluna, maior a eficiência; entretanto, também aumenta o tempo de análise. Colunas muito longas oferecem uma resistência muito alta à passagem de gás, exigindo pressões excessivamente altas. Além da natureza da FE e da qualidade do empacotamento, existem duas variáveis importantes que influem no desempenho de uma coluna empacotada:

- A percentagem de FE no material de enchimento. A percentagem de FE sobre o suporte é um parâmetro que deve ser rigidamente controlado. Se a quantidade de FE for muito baixa, partes da superfície do suporte ficarão expostas à amostra, que poderá ser adsorvida. O resultado é o alargamento ou deformação dos picos. Quanto mais FE, maior a retenção. A seletividade também aumenta, porém às custas de aumento do tempo de análise e diminuição da eficiência. Atualmente, colunas contendo de 2 a 10% de FE são as mais usadas. Dificilmente são empregadas colunas com mais de 30% de carga.

- O diâmetro das partículas do suporte. Quanto menor o diâmetro das partículas do suporte, maior a eficiência da coluna. A uniformidade das partículas também é importante. Recheios com partículas cuja distribuição de tamanho seja muito grande serão pouco eficientes. Normalmente, empregam-se suportes com 80-100 mesh (149 a 177 μ m de diâmetro) ou 100-120 mesh (125 a 149 μ m). Se for usado suporte com partículas excessivamente finas, a resistência à passagem de gás será muito alta.

2.8.5 - Colunas Tubulares Abertas

Nas colunas tubulares abertas (genericamente denominadas de "colunas capilares"), a FE é depositada na forma de um filme sobre a superfície interna de um tubo fino. A sua grande vantagem sobre as colunas empacotadas é que, pelo fato de serem tubos abertos, podem ser feitas colunas capilares de grandes comprimentos. Como, quanto maior o comprimento, mais práticos teóricos contém a coluna (e maior a sua eficiência), colunas capilares são muito mais eficientes que as empacotadas. Normalmente, encontram-se colunas de 5 até 100m, embora já tenha sido fabricada uma coluna com 2175m. Pode-se empregar tubos metálicos, de vidro ou de sílica fundida, sendo os últimos atualmente os preferidos pela sua flexibilidade e inércia química.

Nas colunas empacotadas, o desempenho é afetado pelo diâmetro e uniformidade das partículas do recheio e pela carga de FE. Nas colunas capilares, são importantes o diâmetro interno da coluna e a espessura do filme de FE. Quanto mais fina for a coluna, mais eficiente ela será. Entretanto, colunas muito estreitas suportam pouca FE, o que diminui a sua seletividade. Tipicamente, usa-se colunas com diâmetros internos entre 0,1 e 0,5mm. A espessura do filme de FE equivale à percentagem de FE das colunas empacotadas, de modo que quanto mais espesso for o filme, maior a retenção e a seletividade. Filmes excessivamente espessos causam alargamento dos picos e grandes tempos de análise. Normalmente, empregam-se filmes de 0,1 a 3,0 μ m.

As FE são as mesmas usadas para colunas empacotadas. Muitas vezes, para minimizar as perdas de fase por volatilização durante o uso, a FE é fixada às paredes do tubo por algum meio, como por exemplo: polimerizar parcialmente a fase após a deposição (fases imobilizadas) ou então ligá-la quimicamente às paredes (fase ligada).

A capacidade de processamento de amostra das colunas capilares é menor que aquela das empacotadas. Dependendo da coluna, ela pode ser saturada com quantidades tão pequenas quanto 0,001 μ l de amostra. Como a injeção direta de volumes de amostra desta ordem de grandeza é inviável, deve-se recorrer ao artifício da divisão de amostra na injeção. Porém, o uso de divisão de amostra apresenta alguns inconvenientes. É difícil ajustar reprodutivamente a razão de divisão (fração da amostra injetada que entra na coluna), o que pode acarretar erros na análise quantitativa. Além disso, amostras contendo constituintes com volatilidades muito diferentes podem ser alteradas pela divisão, ou seja a fração da amostra que realmente vai para a coluna fica enriquecida com os componentes menos voláteis.

Dada a grande eficiência das colunas capilares, podem ser realizadas separações de misturas extremamente complexas, como por exemplo: frações de petróleo, essências, amostras biológicas, etc. No caso específico de análises de interesse ambiental (poluentes em águas e ar, por exemplo), é quase que obrigatório o seu uso. A tendência atual é que a maioria das análises seja feita com o uso de colunas capilares. Isto não significa que as colunas empacotadas estão sendo abandonadas, porém o seu uso deve ficar restrito à aplicações específicas.

2.8.6 - Detectores: Características Básicas

O detector é um dispositivo que indica e quantifica os componentes separados pela coluna. Um grande número de detectores têm sido descritos e usados em CG. Existem, entretanto, algumas características básicas comuns para descrever seu desempenho:

- Seletividade. Alguns detectores apresentam resposta para qualquer substância diferente do gás de arraste que passe por ele. Estes são os chamados detectores universais. Por outro lado, existem detectores que respondem somente a compostos que contenham um determinado elemento químico em sua estrutura, que são os detectores específicos. Entre estes dois extremos, alguns detectores respondem a certas classes de compostos (detectores seletivos).

- Ruído. São os desvios e oscilações na linha de base (sinal do detector quando só passa o gás de arraste). Pode ser causado por problemas eletrônicos, impurezas e sujeiras nos gases e no detector, etc. Por melhor que seja o funcionamento do sistema, sempre existe ruído.

- Tipo de Resposta. Alguns detectores apresentam um sinal que é proporcional à concentração do soluto no gás de arraste; em outros, o sinal é proporcional à taxa de entrada de massa do soluto no detector. Isto depende do mecanismo de funcionamento de cada detector.

- Quantidade Mínima Detectável (QMD). É a quantidade de amostra mínima para gerar um sinal duas vezes mais intenso que o ruído. É uma característica intrínseca do detector. Quanto menor a QMD, mais sensível o detector.

- Fator de Resposta. É a intensidade de sinal gerado por uma determinada massa de soluto, que depende do detector e do composto estudado. Pode ser visualizado como a inclinação da reta que correlaciona o sinal com a massa de um soluto (curva de calibração). Quanto maior o fator de resposta, mais confiável a análise quantitativa.

- Faixa Linear Dinâmica. É a razão entre a menor e a maior massa entre as quais o fator de resposta de um detector para um soluto é constante, isto é, onde a curva de calibração é linear. Os dois detectores mais significativos em CG são o detector por condutividade térmica (DCT) e o detector por ionização em chama (DIC).

2.8.7 - Detectores por Condutividade Térmica (DCT)

O funcionamento do DCT é baseado no fato de que a velocidade de perda de calor de um corpo quente para um corpo mais frio é proporcional, dentre outros fatores, à condutividade térmica do gás que separa estes corpos. Um filamento metálico muito fino (de W, Au ou liga W-Re) é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica constante. Este filamento fica montado dentro de um orifício em um bloco metálico (célula), aquecido à uma temperatura mais baixa que aquela do filamento, por onde o gás de arraste proveniente da coluna passa continuamente (Figura 2.4). Enquanto passar gás de arraste puro pela célula, a taxa de perda de calor do filamento para o bloco é constante e a temperatura do filamento não varia. Quando um componente é eluído da coluna, ele sai misturado com o gás de arraste e passa pelo detector. Se a condutividade desta mistura for diferente daquela do gás de arraste puro, o filamento passa a perder calor para o bloco numa taxa diferente daquela do equilíbrio. Por exemplo, se a taxa de perda de calor diminuir, o filamento se aquece quando a amostra é eluída. O aquecimento do filamento causa uma variação na sua resistência elétrica e a resistividade de um metal aumenta com a temperatura. O filamento é montado em um circuito de ponte de Wheatstone, que converte a variação na resistência elétrica do filamento numa variação de voltagem, que é coletada em um registrador gerando o cromatograma.



Figura 2.4. Célula de um detector de condutividade térmica

O DCT é um detector universal, sensível à concentração do soluto no gás de arraste. Geralmente, quando se usa DCT, o gás de arraste é He ou H₂. Pelo fato destes gases terem condutividades térmicas altíssimas, a mistura formada pelo gás de arraste e o soluto sempre terá condutividade térmica menor que a do gás de arraste puro, o que impede sinais negativos, além de se obter maiores fatores de resposta.

Entretanto, ele é considerado um detector pouco sensível. A QMD de um modelo moderno, para propano, é de 400pg/mL de gás de arraste, com faixa linear de 106. Apesar disto, o fato de ser universal, barato e de operação simples, o faz extremamente útil para análises que não necessitem de alta sensibilidade.

2.8.8 - Detectores por Ionização de Chama (DIC)

Durante a queima de um composto orgânico, são formados diversos íons e como consequência, a chama resultante torna-se condutora de eletricidade. O funcionamento do DIC baseia-se neste fenômeno. O gás de arraste saindo da coluna cromatográfica é misturado com H_2 e queimado com ar ou O_2 . A chama resultante fica contida entre dois eletrodos, polarizados por uma voltagem constante (Figura 2.5). Como a chama de H_2 forma poucos íons, ela é um mal condutor elétrico e quase nenhuma corrente passa entre os eletrodos. Ao eluir um composto orgânico, ele é queimado e são formados íons na chama, que passa a conduzir corrente elétrica. A corrente elétrica resultante, da ordem de pA, é amplificada e constitui o sinal cromatográfico.



Figura 2.5. Célula de um detector ionização de chama

Quase todos os compostos orgânicos podem ser detectados pelo DIC. Apenas substâncias não inflamáveis (CCl_4 , H_2O) ou algumas poucas que não formam íons na chama ($HCOOH$) não dão sinal. Assim, ele é um detector praticamente universal. De um modo geral, quanto mais ligações C-H tiverem o composto, maior a sua resposta (maior sensibilidade). Ele é muito mais sensível que o DCT, pois dependendo do composto, podem ser detectados entre 10 e 400pg, com faixa linear dinâmica de 10^7 . Provavelmente é o detector mais usado em CG.

2.8.9 - Análise Quantitativa

A CG é uma técnica eminentemente quantitativa. O princípio básico da quantificação é que a área dos picos registrados no cromatograma é proporcional à massa do composto injetada. Assim, é fundamental para a confiabilidade da análise que a área dos picos seja medida a mais exata e reproduzível possível. Existem vários modos de se medir a área de um pico cromatográfico:

- *Técnicas Manuais*: Quando o cromatograma é coletado por um registrador analógico, usualmente a área dos picos é medida manualmente. O procedimento mais empregado consiste em supor que o pico cromatográfico se aproxima de um triângulo isóscele. Mede-se a altura do pico (h) e a sua largura de base (w_b) ou à meia-altura (w_k), e calcula-se a área pelas fórmulas usadas para cálculo de área de triângulo:

$$A = \frac{h \cdot w_b}{2} \quad \text{ou} \quad A = h \cdot w_k \quad (56)$$

A conveniência de se usar uma ou outra forma depende da largura do pico, da assimetria, etc. Pode-se também substituir a área pela altura do pico. Isto só é possível para picos estreitos e simétricos.

- *Integradores Eletrônicos*. Integradores são dispositivos baseados em microprocessadores que coletam o sinal cromatográfico, digitalizam-no (transformam o sinal elétrico em números), detectam a presença de picos e calculam a sua área. Integradores são muito mais precisos e rápidos que qualquer método manual de medida, desde que empregados convenientemente. Embora sejam dispositivos caros, quando é necessária rapidez na produção de resultados, o seu uso é quase mandatório.

- *Computadores*. O integrador pode ser substituído por um computador, desde que este tenha um dispositivo para converter o sinal elétrico em números que possam ser guardados em memória (conversor analógico-digital), e se disponha de programas adequados para fazer a análise do cromatograma digitalizado. O custo de um computador com os acessórios necessários para coletar e analisar cromatogramas é, via de regra, inferior ao de um bom integrador. Além disso, com um software e operação adequada, pode fornecer resultados mais confiáveis que este último.

Qualquer que seja o modo usado para medir a área dos picos, o procedimento geral de uma análise quantitativa por CG envolve a obtenção do cromatograma da amostra, a medida da área dos picos de interesse e o cálculo da massa correspondente a cada um dos picos. Este cálculo deve ser feito empregando uma curva de calibração: um gráfico correlacionando a área do pico com a massa do composto. A curva de calibração é obtida pela cromatografia de padrões contendo massas conhecidas dos compostos a serem quantificados. Para cada substância, deve ser feita uma curva de calibração própria, já que cada composto responde de maneira diferente ao detector.

O esquema geral proposto anteriormente é chamado de padronização externa. Como é muito difícil conseguir boa reprodutibilidade entre injeções diferentes, o procedimento é muitas vezes sujeito à grande imprecisão e inexatidão. Para contornar este problema, pode-se usar a chamada padronização interna, onde a cada solução a ser injetada adiciona-se uma quantidade exatamente igual de um composto que seja separável dos componentes da amostra, e que não exista nela (padrão interno). Como para todas as soluções, tanto das amostras como dos padrões existe a mesma massa do padrão interno, a área do seu pico deverá ser a mesma. Este fato faz com que este pico possa ser usado para corrigir a área dos picos dos constituintes da amostra e dos padrões, eliminando-se, pelo menos parcialmente muitas deficiências da injeção.

Capítulo 3

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3. Métodos Experimentais para Determinação do Equilíbrio Líquido-Vapor

Na literatura há vários trabalhos que catalogam os métodos experimentais para a determinação de dados de equilíbrio também foram estudados por Hála et al.(1967); Abbott (1986) e Chiavone-Filho (1988).

Os dados de equilíbrio líquido-vapor são informações fundamentais na Engenharia Química, particularmente no projeto, otimização, controle e operação de processos, principalmente os de separação. Além da enorme gama de aplicações, as propriedades do ELV contribuem para o entendimento do comportamento complexo das soluções, sendo a qualidade dos dados experimentais em termos de precisão extremamente importante.

Métodos experimentais para determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor tem sido apresentados na literatura.

3.1 - Técnicas experimentais para a medida do ELV a pressões baixas e normais

3.1.1 - Introdução

A descrição quantitativa de processos de separação baseia-se freqüentemente na adoção do conceito de unidades de equilíbrio, a qual se torna necessário para determinar a composição das fases a partir das relações de equilíbrio.

Desta forma, a importância da medição dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) fidedignos não só provêm diretamente as informações primárias ao engenheiro químico e de petróleo para o projeto das unidades de separação, mas também é requerido para desenvolver novos métodos de correlação e predição e para testar as teorias de misturas líquidas.

Revisões sobre técnicas experimentais sob pressões baixas e normais para determinar ELV foram apresentadas por Fowler (1948a,b), Ridgway (1956), e Ridgway e Butler (1967). Uma quantidade considerável de métodos experimentais para a medida de ELV com uma avaliação crítica foi apresentada na monografia de Hála et al. (1967). Mais recentemente o assunto foi revisado por Williamson (1975) e por Marsh (1978). Malanowski inspecionou numa perspectiva histórica os métodos de circulação (Malanowski, 1982a) e os métodos de ponto de bolha e orvalho (Malanowski, 1982b). Um esboço das técnicas contemporâneas mais importantes e algumas tendências baseadas em estatísticas extraídas da literatura sobre experimentos de ELV foram apresentados por Abbott (1986).

O presente trabalho se preocupa principalmente com avanços feitos durante as últimas décadas, notadamente com as melhorias nos projetos dos tipos de equipamentos existentes e com técnicas recentemente desenvolvidas.

O problema da determinação dos dados de ELV a pressões normais (~ 1 atm) e baixas são considerados nas cinco categorias seguintes:

- (1) método estático
- (2) método de circulação
- (3) método de fluxo
- (4) método do ponto de bolha e orvalho
- (5) método isopiéstico.

3.1.2 - Problemas na determinação de dados de ELV a pressões baixas e normais

A finalidade de se estudar as regiões de pressões baixas e normais é alcançar as condições nas quais as equações de equilíbrio de fases possam ser expressas numa forma usual em termos do coeficiente de atividade, Hála et al. (1967). As suposições assumidas são:

- (i) os volumes líquidos são funções constantes ou lineares da pressão;
- (ii) o comportamento do estado da fase vapor pode ser descrito pelos dois termos volume-implícito na expansão do virial em combinação com modelos de coeficientes de atividade. Também é introduzida uma suposição adicional de volumes de excesso desprezíveis, para os testes de consistência.

Baseadas nas propriedades acima mencionadas, as quantidades auxiliares básicas requeridas são as pressões de vapor dos componentes puros, que podem ser determinadas pela maioria dos métodos aqui considerados.

3.2 - Método Estático

O princípio do método estático é conceitualmente muito simples, ou seja, um sistema fechado contendo uma mistura líquida e vapor, no qual está conectado um medidor de pressão, veja Figura 3.1. A mistura a ser investigada está carregada em uma célula evacuada submersa em um termostato. O conteúdo da célula é agitado até que o equilíbrio entre as fases líquida e vapor seja estabelecido e então mede-se a pressão total do sistema no equilíbrio.

Geralmente utilizam-se banhos termostáticos de óleo ou água, acoplados a reguladores de temperatura para controlar a temperatura do líquido na célula de equilíbrio e, para a fase vapor, fitas de aquecimento com resistência elétrica acoplada a um variador de voltagem ou mesmo camisas com fluido circulante análogo a um trocador de calor.

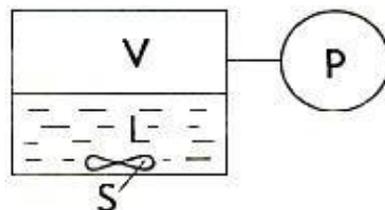


Figura 3.1. Princípio do método estático para medição do ELV
(LEGENDA: L – fase líquida; P – medidor de pressão; S – agitador; V – fase vapor.)

O problema crucial desta técnica origina-se do fato que a quantidade dos componentes a serem introduzidos num sistema fechado deve ser degaseificada de forma que se evite medidas errôneas de pressão. Isto também significa que um procedimento para remover gases de líquidos voláteis deve ser utilizado e que as manipulações de cargas líquidas degaseificadas requerem grandes cuidados e assim sendo são onerosos.

Freqüentemente, em pressões baixas e normais, o método estático é implementado como o método da pressão total, isto é, somente a temperatura, pressão total e composição da fase líquida são determinadas considerando que a composição da fase vapor é calculada. As razões são que na faixa considerada de pressão (i) a densidade da fase de vapor é tão pequena que é difícil na prática retirar uma amostra da fase vapor de tamanho significativo, não perturbando ao mesmo tempo o estado de equilíbrio, e (ii) a composição da fase vapor pode ser calculada prontamente, usando a equação de Gibbs-Duhem, e a fase vapor pode ser razoavelmente descrita por uma simples (normalmente virial truncada) equação de estado.

A composição da fase líquida pode ser determinada de vários modos, dos quais o mais comum é preparar a mistura de quantidades conhecidas de líquidos puros degaseificadas na célula; tais métodos às vezes são chamados como "métodos sintéticos".

A pesagem é o modo mais preciso para determinar as quantidades líquidas puras adicionadas, considerando que a medição através de volume provê uma alternativa mais rápida. Em alguns arranjos experimentais, o conteúdo da célula de equilíbrio é transferido quantitativamente a uma célula de amostragem e analisada após leitura da temperatura e a pressão de equilíbrio.

Um método alternativo de determinação das composições líquida e vapor é a amostragem direta das fases líquidas da célula de equilíbrio e suas análises.

Para uma dada carga da célula de equilíbrio, as pressões totais são usualmente lidas nas várias temperaturas, apresentando assim um conjunto de várias isotermas p - x . Outra estratégia de experimento, usada especialmente quando medições volumétricas convenientes são empregadas e as quantidades de substâncias puras represente um fator limitante, é fornecer à solução um componente de composição conhecida.

Na realização de um experimento no "método analítico", a degaseificação pode ser realizada diretamente na célula. Porém, as maiores vantagens são oferecidas pelos métodos sintéticos, onde as análises das fases são evitadas e o consumo de substâncias puras é baixo (da ordem de cm^3) e a faixa acessível de pressões é somente determinada pelos materiais empregados na construção e garantia na aplicabilidade da pressão. Outra característica importante para sistemas que exibem estabilidade térmica limitada, é que a mistura

investigada não é exposta a qualquer superaquecimento, inevitável nos métodos que requerem que a solução seja submetida à fervura.

A técnica de degaseificação de líquidos é realmente de grande importância no método estático de medição do ELV, entretanto, várias técnicas têm sido acopladas com o objetivo de obter tais dados de equilíbrio. Os dados de equilíbrio líquido-vapor podem ser obtidos com rapidez e com uma precisão esperada.

Quatro diferentes técnicas foram agrupadas e nomeadas da seguinte forma:

- 1) Isoteniscópio
- 2) Multisotermas
- 3) Titulação ou Diluição Contínua
- 4) Sublimação

3.2.1 - Isoteniscópio

Desde o século XIX, o método estático tem se mostrado eficiente juntamente como representativo junto ao dinâmico na medição de ELV. Smith e Menzies (1910) demonstraram esta popularidade, discutindo os pontos críticos dos métodos dinâmico e estático, e apresentaram a técnica de medição de pressão de vapor oferecida pelo isoteniscópio. O teste do equipamento foi realizado primeiramente com água pura e a Figura 3.2 ilustra o isoteniscópio de Smith e Menzies.

O isoteniscópio é construído de vidro, e o seu princípio de operação consiste na medição isotérmica da pressão de vapor pelo manômetro de mercúrio com o auxílio de vácuo. As amostras líquidas e o próprio mercúrio são também degaseificados. O sistema é móvel, de maneira que, ora pode ser imerso num frasco “Dewar” com nitrogênio líquido para degaseificação da amostra no bulbo, ora pode ser imerso em um banho termostático para descongelamento e medição. Entretanto, neste intervalo, o mercúrio é vertido do reservatório por inclinação para o manômetro, com o sistema degaseificado, e a torneira fechada. Então, aplica-se mais uma vez o vácuo do lado esquerdo do manômetro e inicia-se a medição da pressão de vapor direta pela altura da coluna de mercúrio, controlando a temperatura. O mercúrio é degaseificado no próprio reservatório com aquecimento e vácuo.

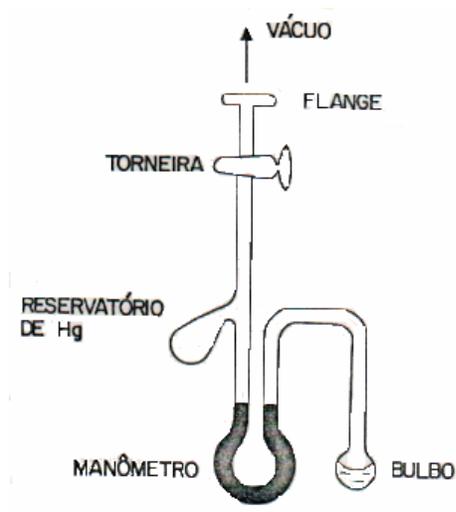


Figura 3.2. Isotenisópio

Hermesen e Prausnitz (1963) construíram um equipamento para medição do ELV de misturas aplicando a técnica do isotenisópio. O sistema benzeno e ciclopentano foi por eles estudado, sendo que os experimentos foram conduzidos na forma de multitermas, ou seja, para cada mistura preparada por sublimação foram medidas as pressões de vapor a três temperaturas.

Dois trabalhos brasileiros foram realizados utilizando a técnica do isotenisópio. O primeiro foi publicado por D'ávila e Silva (1971) modificando o isotenisópio de Smith e Menzies, e apresentando dados dos sistemas acetaldeído-etanol, acetaldeído-água e etanol-água em quatro temperaturas diferentes, aplicando também a técnica de multitermas, ou seja, para cada mistura preparada na célula de equilíbrio, no caso do isotenisópio, controla-se e medem-se quatro pontos de temperatura e pressão total. Foi aplicado o método de Barker para a redução dos dados, ou seja, geração dos parâmetros de composição da fase vapor e energia livre de excesso de Gibbs utilizando o modelo de Redlich-Kister a três sufixos (quarta ordem) para representar a não idealidade da fase líquida. O outro trabalho brasileiro revisado, foi a tese de mestrado apresentado por Gomes (1978), onde o método de pressão total foi também aplicado para o sistema álcool-éter, em determinada faixa de temperatura, pela técnica das multitermas. O projeto garante que para cada solução preparada, a composição dentro do bulbo do isotenisópio não sofre alteração no decorrer do experimento, uma vez que esta ocupa praticamente todo o volume do bulbo. Este recurso de composição molar da fase

líquida constante ao longo das corridas de multitermas foi aplicado por diversos autores, simplificando os procedimentos experimentais.

3.2.2 - Multitermas

Como se pode observar, a técnica de multitermas foi aplicada por todos os trabalhos citados na seção anterior. Ela possui bastante interesse, pois fornece dados de ELV das soluções com a temperatura para a obtenção de propriedades termodinâmicas, variáveis de alta importância. Geralmente, as células de equilíbrio são projetadas para que o volume de fase vapor seja pequeno em relação à fase líquida, de forma que a variação da composição molar da fase líquida, não seja sensível ao longo da corrida. Esta simplificação é segura e não implica em prejuízos na precisão dos dados de ELV, pois as máximas oscilações na fração molar da fase líquida observada por Tamir et al (1981) e Aim (1978) não excederam a ordem de 10^{-4} . Outro fator que coopera com este procedimento é a medida da composição molar da solução por gravimetria, a qual oferece melhor nível de precisão, ou seja, uma casa decimal a mais de confiabilidade em relação à análise cromatográfica.

Ljunglin e Van Ness (1962) apresentaram e aplicaram pela primeira vez a técnica de multitermas, utilizando inclusive as células portáteis de equilíbrio. Porém, o artigo não descreve maiores detalhes sobre as corridas de pressão e temperatura a composição constante em um dispositivo estático. Para o uso da técnica de medição de multitermas, ficou evidenciada a necessidade de dois requisitos básicos, ou seja:

- controle rápido e eficiente de temperatura;
- preparação das soluções qualitativa e quantitativamente.

3.2.3 - Diluição Contínua

Gibbs e Van Ness (1972) foram os primeiros a propor um aparato estático com medição volumétrica de substâncias puras degaseificadas em célula, a qual torna o procedimento experimental mais rápido e mais conveniente, comparado à preparação de misturas de testes através de peso. Cada componente é degaseificado numa linha separada e transferido a um injetor de pistão (Ruska Instrument Corp Modelo 220 bomba medição de líquido) onde o líquido degaseificado é então armazenado sob pressão positiva.

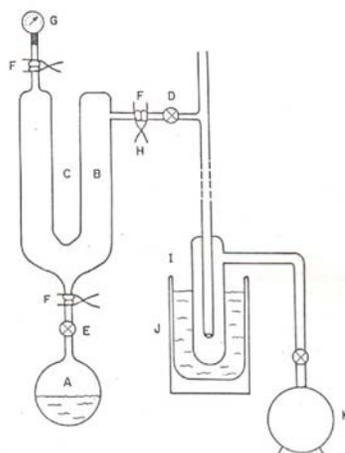


Figura 3.3. Esboço esquemático que mostra os principais componentes do ELV do método estático

A degaseificação é executada em um equipamento mostrado na Figura 3.3, desenvolvido originalmente por Bell et al. (1968). Até 300 cm³ da amostra a ser degaseificada é carregado ao bulbo C. A válvula E é então fechada e a câmara A (diâmetro interno aproximadamente 6 e o externo de aproximadamente 15 cm) é evacuada através da torneira D. No dedo frio B coloca-se uma mistura de gelo-água, posteriormente abre-se a válvula E e aplica-se calor ao recipiente C. Depois de aproximadamente 1 hora de refluxo suave, o aquecimento é removido, a válvula E é fechada, e o compartimento A é evacuado novamente. Esta seqüência é repetida várias vezes até que o líquido esteja suficientemente degaseificado. O processo pode ser combinado com um procedimento de sublimação a vácuo como descrito por de Bell et al. (1968). Neste caso, o dedo frio B está cheio com um refrigerante satisfatório (como nitrogênio líquido) e a torneira D está aberta ao sistema de vácuo. O líquido congelado sublima lentamente do recipiente C para a superfície fria, a uma taxa de sublimação que é regulada pela colocação de válvula de agulha E. Bell et al. (1968). informaram que normalmente um ciclo é suficiente para degaseificar completamente sistemas aquosos e hidrocarbonetos puros enquanto três ciclos eram necessários para degaseificar as misturas. Após a degaseificação completa a válvula E é fechada, a carga degaseificada no compartimento A é desgelada, e o líquido é extraído através do orifício F para um pistão-injetor.

3.2.4 - Sublimação

A técnica de sublimação a vácuo foi idealizada por Bell et al (1968), e em paralelo outra técnica bastante similar foi desenvolvida, ou seja, a destilação bulbo a bulbo. Trata-se simplesmente de dois recipientes, um contendo o líquido a ser degaseificado na forma de balão e outro na forma de frasco “Dewar”, podendo internamente receber líquidos ou misturas refrigerantes. O sistema formado por estes dois compartimentos é conectado ao vácuo com “trap” ou dedo frio e bomba, e assim está caracterizado o equipamento construído por Bell et al. apresentado na Figura 3.3.

O procedimento experimental consiste na introdução da carga de líquido puro ao balão, sendo este conectado ao sistema, o qual é carregado com mistura gelo seco-acetona ou nitrogênio líquido, dependendo da substância, e inicia-se o processo de degaseificação pelo vácuo. Menos que 5% de amostra é perdida por este processo. Battino et al (1971) modificaram o equipamento de Bell et al. (1968) ganhando eficiência, ou seja, podendo degaseificar maiores quantidades líquidas e também mais rapidamente. Outra vantagem é a simples e fácil construção do equipamento de Battino et al. e de sua aplicação para diversos líquidos. Entretanto, é interessante ressaltar a técnica de destilação bulbo a bulbo, a qual é feita sob vácuo e fechado, e que as substâncias são transferidas de bulbo para bulbo por meio de sublimação (diferença de temperatura, oferecida por exemplo, por um ar aquecido de um lado e do outro nitrogênio líquido). Desta maneira, os gases não condensáveis são evacuados nos intervalos de cada ciclo (congelamento-sublimação). Trata-se de uma técnica de sublimação a vácuo bastante eficiente. Gibbs e Van Ness (1972), Ronc e Ratcliff (1976) e Tomlins e Maersh (1978) aprimoraram a técnica da diluição contínua pelo uso do método estático através da sublimação a vácuo para a degaseificação de líquidos puros.

3.3 - Métodos de Circulação

O princípio do método circulação simples, isto é, com somente circulação de fase de vapor, é visto na Figura 3.4. Os vapores oriundos da mistura fervente do frasco A pelo aquecimento introduzido em B atravessam o canal de vapor (\leftarrow) e depois da condensação completa em C são coletados no coletor D. No momento em que o coletor atinge certo nível, o vapor condensado retorna de uma maneira controlada (normalmente por um represa) por via de canal líquido (\rightarrow) para a câmara A de aquecimento. Após a recirculação contínua, o estado

estacionário é atingido, e as composições das soluções líquidas nos frascos A e D permanecem invariantes no tempo. Neste momento, o líquido L e vapor condensado V são coletados e analisados.

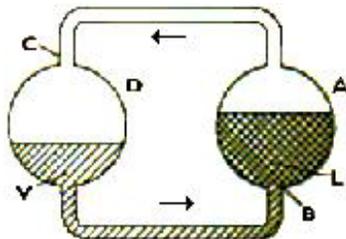


Figura 3.4. Diagrama esquemático de uma célula de circulação

Está claro que num teste rigoroso, veja por exemplo Hála et al.(1967), que num estado estacionário longo, a composição dos vapores emitidos em A é idêntica a composição do condensado em D. Porém, para que as amostras líquida L e condensada V representem o verdadeiro equilíbrio da fases líquida e vapor, respectivamente, as seguintes condições devem ser satisfeitas: (i) o líquido em A deverá estar bem misturado de forma que não haja gradiente de concentração no líquido fervente; (ii) o retorno do condensado frio deve ser perfeitamente misturado com o líquido em A e transportado adequadamente a D (isto é, não há nenhuma condensação parcial nas paredes e nenhuma gota de líquido é lançada e arrastada pelo vapor para D); (iii) as paredes de A não deverão ser superaquecidas para evitar desequilíbrio pela evaporação total das bolhas líquidas espirradas nas paredes; e, (iv) a mistura do líquido em equilíbrio L com uma porção do condensado que retorna deverá acontecer sem parar a circulação.

É muito difícil satisfazer todas estas exigências básicas num projeto prático de um instrumento. Muitos tipos de projetos básicos foram propostos, por exemplo, o apresentado por Othmer e seus colaboradores. Fazendo uso da experiência prévia, Othmer et al. (1960) descreveram uma unidade com partes auxiliares intercambiáveis para diferentes tipos de refervedores e com combinação de jaqueta que minimiza perdas de calor do recipiente imóvel. Mesmo assim, com este tipo de equipamento não foi possível determinar a temperatura de ponto de ebulição com precisão e assim os dados de ELV obtidos geralmente são considerados incertos.

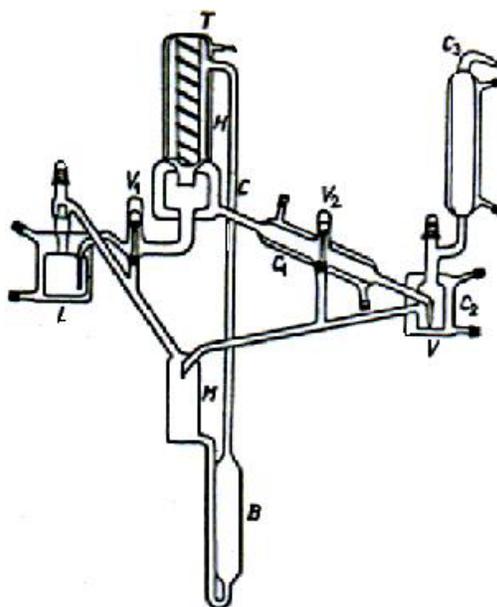


Figura 3.5. Célula de Dvorak-Boublik (1963)

O princípio de um dispositivo dinâmico, Figura 3.4, para medir dados de ELV é carregar o equipamento com uma mistura líquida e levar esta a ebulição por destilação e/ou circulação, à pressão constante. Composições do líquido no ponto de bolha e do vapor condensado variam com o tempo, até a obtenção do regime permanente, ou seja, do estado bastante próximo do “equilíbrio” caracterizado pelo operador e/ou por um critério pré-fixado. A pressão é controlada e nas condições de regime permanente a temperatura é lida. As composições das fases líquida e vapor são amostradas e analisadas, geralmente por cromatografia, densimetria (Chiavone-Filho, 1993) ou refratometria “on line” (Person e Freudenslund, 1991). Hala et al. (1967) e Abbott (1986) revisaram e apresentaram vários dispositivos de medição, principalmente os dinâmicos.

Malanowski (1982a) apresenta um trabalho de revisão de métodos especificamente para os dispositivos de circulação, onde são enfatizados os princípios de operação, as vantagens e as desvantagens dos vários projetos. Os aspectos importantes destes aparelhos são o estabelecimento distinto de um estado estacionário, a minimização de flutuações de pressão e a determinação de valores consistentes. As variáveis temperatura e composição da fase vapor são normalmente as mais sensíveis. Contudo, um dispositivo dinâmico bem projetado pode frequentemente prover bons dados de equilíbrio líquido-vapor com rapidez e baixo custo quando comparado ao estático. É interessante notar também a dependência de técnicas

especializadas para operação destes aparelhos. Outra limitação dos equipamentos de circulação é que só podem operar sob pressões baixas, pois os mesmos são geralmente construídos de vidro.

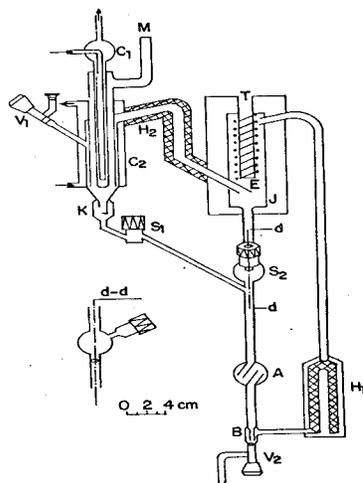


Figura 3.6. Ebulliômetro com amostragem das fases líquida e vapor (LEGENDA: C1 e C2 - condensadores; S1 e S2 - reservatório para amostragem com seringa; V1 e V2 - válvulas para introdução e remoção de amostras; H1 e H2 - bomba cottrell e aquecedor para evitar condensação; A e B - dispositivos de mistura; K - conta gotas; T - poço para termômetro; M – manostato; E - câmara de equilíbrio; J - jaqueta com vácuo.)

O aperfeiçoado dispositivo dinâmico de circulação apresentado por Rogalski e Malanowski (1980a), apresentado na Figura 3.6, é um bom exemplo de um moderno e eficiente projeto a ser discutido. Este dispositivo promove a recirculação de ambas as fases, ou seja, líquida e vapor. A fase líquida é saturada a parte num reservatório eletricamente aquecido pelo qual fluxos contínuos de vapor e líquido são transferidos via bomba “Cottrell” (H₁) para a câmara de equilíbrio (E) onde está localizada o termômetro (T). Na câmara de equilíbrio as fases vapor e líquida se desprendem, e o líquido escoar diretamente para a câmara de mistura (A). O vapor passa pelos condensadores (C₁ e C₂) e retorna na forma já condensada também para as câmaras de mistura (A e B) onde recombina-se com o líquido desprendido. O conteúdo da mistura retorna para o aquecedor (H₁) e desta maneira é completado o ciclo.

Malanowski (1982a,b) apresentou dois projetos: o primeiro permitindo amostragem de líquido (S₂) e vapor (S₁) condensado por meio de seringa no “equilíbrio”, obtendo análise completa (dados “PTxy”); e o segundo, um simples aparelho no qual tal provisão não é feita.

No segundo caso, as composições de equilíbrio das fases líquida e vapor são determinadas via balanço de massa, uma vez que é conhecida a composição global, temperatura e pressão.

O controle de pressão é dado por um manostato (M). A pressão do sistema pode ser variada para experiências isotérmicas, com introdução ou remoção de um gás inerte. A resposta da temperatura pela variação da pressão é rápida, tanto que a operação isotérmica é somente um pouco mais difícil do que a isobárica. A operação isotérmica é normalmente referida ao método estático onde a temperatura é controlada e a pressão é medida, mas pode-se gerar dados isotérmicos com o método dinâmico. O projeto permite a introdução e remoção de amostras de líquido sem interromper a saturação no ebuliômetro. A precisão da pressão é ± 3 Pa, e da temperatura $\pm 0,002$ K. As precisões nas medidas de composição são limitadas pelo procedimento de amostragem-manuseio (um problema particular do método), e pela precisão da técnica de análise. Se as composições são calculadas, necessita-se de uma boa estimativa da razão molar de vapor e líquido “F” ou do coeficiente de evaporação. Esta quantidade “F” varia pouco de sistema para sistema, e também não é uma função muito forte da pressão ou da temperatura quando o ebuliômetro for corretamente projetado e adequadamente operado. As faixas de operação satisfatórias dos dois ebuliômetros discutidos e tomados como exemplo são de 5 a 300 kPa e de 300 a 500 K, respectivamente. São adequados para análises a baixas concentrações (valores limites dos coeficientes de atividade), consomem pouco tempo por análise e fornecem resultados relativamente precisos. Vale ressaltar que para um ebuliômetro operar nesta faixa baixa de pressão, requer bastante cuidado no projeto de fabricação.

Através do método descrito anteriormente, foram mostradas algumas das principais qualidades, aplicações, desvantagens e especificações de um dispositivo de circulação, isto é, o ebuliômetro.

O ebuliômetro “Fischer” (Figura 3.7) tem como princípio básico a recirculação das fases líquida e vapor em contato, até que se atinja o estado de equilíbrio (estacionário). A mistura líquida é colocada no frasco de mistura (1). Ela é aquecida até entrar em ebulição na câmara (2). O vapor desprendido, juntamente com gotículas que são carregadas da fase líquida, sobem através do tubo (3), denominado de ‘bomba Cottrell’. Durante o percurso pelo tubo, se dá o íntimo contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa, necessárias para a caracterização do estado de equilíbrio. A mistura ao chegar ao final da “bomba Cottrell”, entra em contato com um termopar (4) que registra a

temperatura de equilíbrio naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador (5) e retorna ao frasco da mistura. As gotículas de líquido retornam ao frasco de mistura (1).

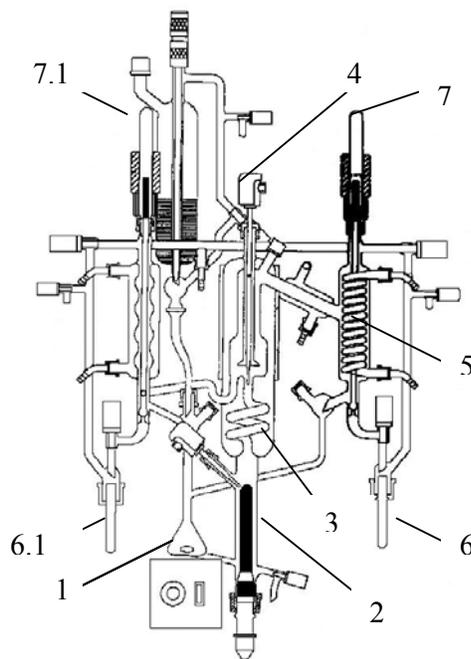


Figura 3.7. Ebulliômetro “Fischer”, modelo 602

Após algum tempo, quando ambas as fases estiverem recirculando continuamente e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio, são retiradas amostras das fases líquida (6.1) e vapor (6) simultaneamente, através do acionamento das válvulas (7.1) e (7), respectivamente. Estas amostras serão analisadas através de um cromatógrafo, densímetro ou refratômetro, para que sejam determinadas suas composições. Desta maneira obteremos todas as propriedades necessárias para a caracterização do sistema: a pressão, a temperatura de equilíbrio e as composições das fases líquida e vapor.

Oliveira (1999) usou um aparelho de circulação para medir o equilíbrio líquido-vapor, chamado de aparelho de Othmer modificado, mostrado na Figura 3.8, e aplicado para determinação de dados de equilíbrio para sistemas aquosos com eletrólitos.

A capacidade do frasco refervedor do ebulliômetro é aproximadamente 500 mL, e o coletor de amostras da fase vapor condensado é de 30 mL. A pressão do sistema é controlada através de um tanque pulmão, por um regulador de pressão e medido por um manômetro de

mercúrio. A temperatura é lida por meio de um termômetro termistor, tanto na fase líquida como no vapor.

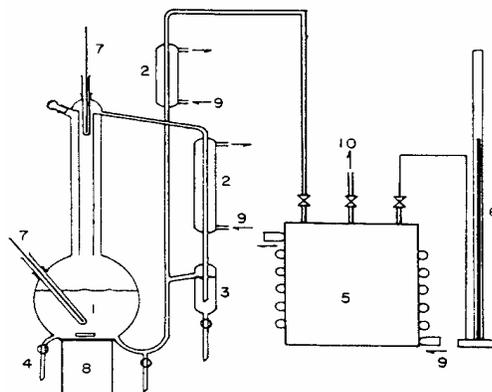


Figura 3.8. Aparelho de Othmer para medir dados de ELV (LEGENDA: 1 – balão refervedor; 2 - condensador; 3 - célula de amostragem da fase vapor; 4 - torneira de amostragem da fase líquida; 5 - tanque pulmão; 6 - manômetro de mercúrio; 7 - termômetro; 8 - agitador magnético com aquecimento; 9 - água de resfriamento; 10 - regulador de pressão.)

O volume de solução colocado no frasco do ebuliômetro, aproximadamente 350 mL, é submetido ao aquecimento até a temperatura de ebulição da amostra, na pressão experimental fixada. Após a condensação da fase vapor, inicia-se a inundação da célula de amostragem da fase vapor na pressão do sistema. A temperatura de equilíbrio no destilador e a pressão são medidas após o sistema ter permanecido no estado de regime permanente durante 30 minutos. As amostras da fase vapor condensado, proveniente da célula de amostragem da fase vapor, e da fase líquida, proveniente do balão destilador, após serem coletadas quase ao mesmo tempo, podem ser analisadas por cromatografia, densimetria ou refratometria. Em seguida, o sistema é ajustado a uma nova pressão e temperatura e aguarda-se atingir o novo estado de equilíbrio para a coleta de novos dados.

3.4 - Métodos de Fluxo

Os métodos de fluxo dinâmico foram desenvolvidos principalmente para sistemas termicamente instáveis e/ou que reagem com a intenção de minimizar o tempo necessário para atingir o estado estacionário (correspondendo ao ELV) durante o qual os componentes estão

em contato na temperatura de ebulição. Neste tipo de equipamento um uniforme fluxo de composição constante, que pode ser um líquido ou um vapor, ou uma mistura de ambos, é alimentado através de um aquecedor na câmara de equilíbrio, onde a mistura está equilibrada e as fases líquida e vapor são então imediatamente separadas. Portanto, as substâncias investigadas são aquecidas à temperatura de ebulição por alguns segundos e as amostras das fases em equilíbrio de uma determinada alimentação podem ser coletadas rapidamente. Uma desvantagem geral óbvia do método é o consumo grande de reagentes, que com alto grau de pureza requerido, representam custos elevados dos dados.

3.5 - Método do Ponto de Bolha e de Orvalho

Este método consiste na determinação dos pontos de ebulição e de orvalho para misturas de composição conhecida. A sua adoção permite determinar diagramas de equilíbrio líquido-vapor sendo necessário analisar as amostras de líquido e vapor em equilíbrio. Além disso, o consumo de reagentes é baixo.

O princípio do método é de fácil compreensão. Mede-se uma série de dados de pressão, volume, temperatura e composição para misturas de composição constante e em condições isotérmicas ou isobáricas. As pressões correspondentes aos pontos de orvalho e de ebulição são obtidas pela curva pressão-volume para cada isoterma, ou da curva temperatura-volume quando as medições são efetuadas a pressão constante.

A generalização do método para misturas com mais de dois componentes é possível. Na medição de pontos de ebulição, particularmente a pressões reduzidas, é indispensável que a mistura líquida esteja perfeitamente degaseificada. Na determinação experimental de pontos de orvalho, o efeito de gases dissolvidos numa pequena quantidade de líquido ou numa grande quantidade de vapor é desprezível.

Feller e McDonald (1950) apresentaram um aparelho em vidro, especialmente destinado a operar sob pressões inferiores à pressão atmosférica e em condições isotérmicas, que se encontra imerso num banho termostatizado. O aparelho encontra-se representado esquematicamente na Figura 3.9. Os conjuntos de valores de pressão e volume obtidos são usados para construir o diagrama pressão-volume. O método foi muito usado no estudo do

comportamento de fases de hidrocarbonetos, principalmente com baixo peso molecular e em pressões elevadas.

O interesse pelo método de ponto de ebulição e de orvalho diminuiu consideravelmente nos últimos anos. O desenvolvimento de aparelhos de circulação permitindo a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor de forma rápida e com elevado rigor, e o paralelo interesse crescente pelo método estático fizeram com que esta técnica deixasse de ser utilizada pelos investigadores contemporâneos.

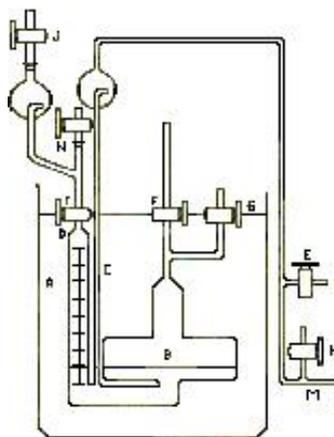


Figura 3.9. Instrumento de determinação dos pontos de bolha e orvalho, Feller e McDonald (1950)

3.6 - Método Isopiéstico

O método isopiéstico é uma técnica comparativa aplicável exclusivamente para misturas contendo somente um componente volátil (solvente).

A solução de soluto (do não volátil investigado) e a solução de um soluto de referência no mesmo solvente são colocadas em vasos separados hermeticamente fechados, semelhante a um dessecador. Os recipientes, normalmente são feitos de metal e assentados em um bloco de metal perfurado para assegurar as condições isotérmicas. Ar é bombeado para fora do dessecador e o sistema fechado é deixado em equilíbrio. O solvente é lentamente destilado entre as soluções, até que as composições de equilíbrio sejam alcançadas tal que as atividades do solvente em ambas as soluções sejam as mesmas. As composições de equilíbrio das

soluções são então determinadas através de análises ou por pesagem (das cargas iniciais e das soluções resultantes). A pressão de vapor saturado sobre a solução estudada, determinada desde a concentração conhecida, é dependente da pressão de vapor da solução do soluto de referência.

Está claro que o método apresenta resultados significativos somente se nenhuma transferência significativa de solutos seja realizada. Uma vantagem é que medidas de pressão não são necessárias. Porém, os tempos de equilíbrio são da ordem de dias. Um exemplo típico do método é o estudo de eletrólitos não voláteis em soluções aquosas e de soluções de polímeros.

Usando LiCl como o soluto de referência, Herskowitz e Gottlieb (1981) estudaram soluções aquosas de trietileno glicol. Em seus cinco recipientes de prata (4 cm de diâmetro, 2,5 cm de altura) 3 foram encheidos com a solução de LiCl e 2 com a solução de glicol e então assentados em cavidades existentes num bloco de cobre colocado em um dessecador. Durante o equilíbrio (que leva 1-3 dias) o dessecador é submerso em um banho termostático e as soluções são lentamente agitadas. As diferenças finais entre as concentrações das soluções de um dado soluto nos diferentes recipientes foram em torno de 0.1%. Se a diferença excedesse 0.3%, o ponto medido seria descartado.

Um estudo isopiéstico completo de soluções diluídas de fenóis em ciclohexano foi recentemente descrito por Barela e Buchowski (1988), apresentando detalhes úteis sobre o equipamento e procedimento. O equipamento contendo quatro recipientes idênticos feitos de prata e coberto com ouro é mostrado Figura 3.10. Difenil é usado como o soluto de referência em dois dos recipientes, sendo os outros dois carregados com a mistura a ser investigada. Todas as soluções são preparadas gravimetricamente e depois de atingirem o equilíbrio são novamente pesadas. Finalmente, as soluções após atingirem o equilíbrio são analisadas por cromatografia gasosa para determinar suas concentrações. As correções máximas para o coeficiente de atividade devido a este efeito foram estimadas em 1,5%. O erro relativo global na relação isopiéstica foi cerca de 0,3%.

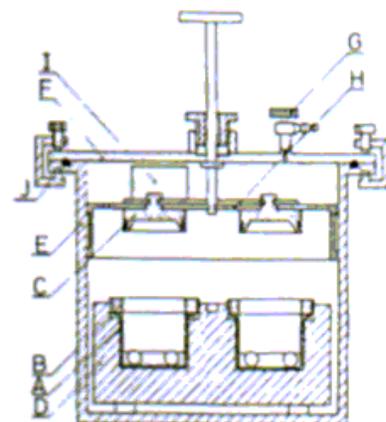


Figura 3.10. Equipamento isopiéstico, Barela e Buchowski (1988)

3.7 - Dispositivo Experimental de Cailletet

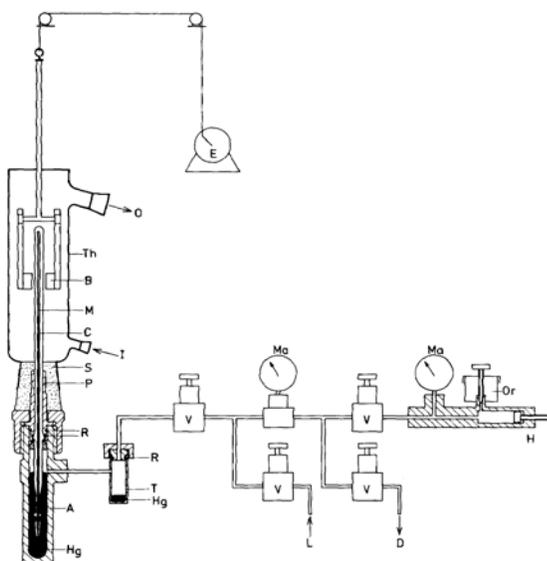


Figura 3.11. Dispositivo Cailletet

(LEGENDA: A: autoclave, B: magnético, C: tubo capilar de vidro, D: dreno, E: motor, H: bomba de rotação, Hg: mercúrio, I: líquido termostatizado entrando, L: linha/sistema de pressão, M: mistura sendo investigada, Ma: manômetros, O: líquido termostatizado saindo, Or: reservatório de óleo hidráulico, P: plug de fechamento, R: Viton-Orings (selos), S: borracha de silicone, T: trap de mercúrio, Th: termostato de vidro, V: válvula.)

Este dispositivo (Figura 3.11) pode ser adequadamente utilizado para medições de

misturas multicomponentes de composição determinada cobrindo amplas faixas de temperatura (-25 a 200 °C) e pressão (5 a 150 bar). Este equipamento opera do acordo com o método sintético, isto é, amostras de composições conhecidas são devidamente dosadas e degaseificadas dentro da célula de equilíbrio. A precisão deste equipamento é menor que 0,02 °C e 0,02 bar. As transições de fases são observadas visualmente usando um microscópio acoplado a uma câmera digital, com a variação de pressão a temperatura constante.

3.8 - Resumo das Técnicas Experimentais com suas vantagens e desvantagens.

Para a determinação do ELV numa faixa de pressões baixas e normais, são desenvolvidos métodos experimentais que oferecem alta precisão e/ou velocidade de execução. Sem dúvida, freqüentemente os mais empregados ainda são os de circulação e as técnicas estáticas. Progresso adicional pode ser visto para métodos analíticos não convencionais, sistemas multicomponentes de alta ordem e sistemas complexos, e grau crescente de automação das medidas.

A seguir é apresentado um sumário das características dos principais métodos experimentais para a determinação do ELV à pressão normal e baixa:

3.8.1 - Método Estático

Vantagens:

- simplicidade conceitual, verdadeiro equilíbrio de fases (livre de qualquer gradiente) pode ser obtido;
- o consumo de substâncias puras é pequeno;
- não é necessário análises das fases em equilíbrio;
- podem ser obtidos dados muito precisos;
- podem ser estudados sistemas de qualquer razão de volatilidade;
- não há limitação da pressão.

Desvantagens e limitações:

- é requerida uma completa degaseificação das substâncias;
- a manipulação para carregar (e coletar amostra) requer habilidade e cuidado se as misturas são preparadas por pesagem;
- a construção e montagem exige bastante técnica e habilidade.

3.8.2 - Métodos de Circulação*Vantagens:*

- o estabelecimento do equilíbrio é comparavelmente rápido;
- dados precisos podem ser convenientemente obtidos;
- não requer degaseificação, somente precauções padrões são necessárias para evitar o contato com umidade atmosférica e oxigênio (degradação térmica).

Desvantagens e limitações:

- usualmente são requeridas análises das fases em equilíbrio;
- exige-se técnicas e habilidade na confecção em vidro do dispositivo, pois a geometria do instrumento é importante;
- não é adequado para sistemas com extrema diferença na volatilidade relativa;
- uso limitado para compostos termicamente instáveis, pois o superaquecimento local é inevitável.

3.8.3 - Métodos de Fluxo*Vantagens:*

- a obtenção de equilíbrio é muito rápida;
- projetado para compostos termicamente instáveis e reativos;
- aplicável também para sistemas de ELV;
- não necessita degaseificação;
- útil também para alta pressões.

Desvantagens e Limitações:

- alimentação é bastante complicada, exigindo sintonia na introdução da alimentação e do calor;
- é necessário análise das fases em equilíbrio;
- consumo de substância pura é grande.

3.8.4 - Métodos do Ponto de Bolha e Ponto de Orvalho*Vantagens:*

- é necessário análises das fases em equilíbrio;
- o consumo das substâncias investigadas é pequeno;
- também é útil para altas pressões.

Desvantagens e Limitações:

- não é muito preciso;
- requer degaseificação;
- as medidas são bastante demoradas.

3.8.5 - Método Isopiéstico*Vantagens:*

- medidas corretas das pesagens;
- a pressão não é medida, não requer degaseificação.

Desvantagens e Limitações:

- aplicável somente para sistemas com um componente volátil;
- exige longo tempo de equilíbrio.

3.9 - Métodos de Análise

Nesta seção são apresentados os fundamentos e comentários dos métodos de análises possíveis para a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor, utilizados no desenvolvimento desta Tese.

3.9.1 - Cromatografia em Fase Gasosa

A cromatografia em fase gasosa é um processo pelo qual se pode separar uma mistura em seus constituintes fazendo passar uma fase móvel sobre um solvente estacionário. É portanto uma técnica similar à da cromatografia líquido-líquido, com uma diferença em relação a fase líquida móvel, que é substituída por uma fase gasosa móvel. A cromatografia em fase gasosa é dividida em duas categorias principais: a *cromatografia gás-líquido* (GLC), na qual a separação ocorre por partição da amostra entre uma fase móvel gasosa e uma camada fina de um líquido não-volátil que forma uma película sobre o suporte inerte, e a *cromatografia gás-sólido* (GSC), que emprega um sólido de grande área superficial como fase estacionária (Vogel, 1981).

3.9.2 - Densimetria

Numa dada temperatura e pressão, a densidade de misturas binárias, ou multicomponentes de líquidos ou de gases, é função da composição. No caso de soluções não-ideais, uma calibração empírica fornece a relação entre a densidade e a composição. O uso de um densímetro digital preciso ($\pm 0,00001 \text{ g/cm}^3$), por exemplo, Anton Paar (tubo oscilante), de determinação da concentração, possibilita essa determinação com excelente precisão (Chiavone-Filho, 1993). Um picnômetro também oferece precisão elevada, através de calibração cuidadosa com solvente puro e do uso de balança analítica (AND-HR-120-Japão, $\pm 0,0001 \text{ g}$).

3.9.3 - Gravimetria

A análise gravimétrica ou análise quantitativa ponderal (Ohlweiler, 1985), é o processo de isolamento e de pesagem de um elemento, ou um composto definido de um elemento, na forma mais pura possível. O elemento, ou o composto, é separado de uma amostra pesada da substância sujeita à análise. Uma grande parte das determinações na análise gravimétrica se refere à transformação do elemento, ou do radical a ser determinado, num composto estável e puro, que possa ser convertido, com facilidade, numa forma apropriada para a pesagem. O peso do elemento, ou do radical, pode então ser calculado

facilmente a partir do conhecimento da fórmula do composto e das massas atômicas relativas dos elementos constituintes. A gravimetria foi aplicada neste trabalho para determinar a composição das soluções sintetizadas com ajuda de balança analítica ($\pm 0,0001\text{g}$).

3.9.4 - Titulometria

Na análise titulométrica ou titulometria, o constituinte desejado é determinado medindo-se sua capacidade de reação com um reagente adequado, usado na forma de uma solução com concentração conhecida chamada solução padrão. A solução padrão é adicionada progressivamente à solução que contém o constituinte até completar a capacidade de reação deste último. Esta operação é realizada com o auxílio de uma bureta, e denomina-se titulação. A quantidade do constituinte é determinada em função do volume ou peso da solução padrão, também denominada solução titulante, consumido na titulação. Há, pois, duas técnicas titulométricas: a titulometria volumétrica, que mede o volume de solução padrão requerida para reagir com o constituinte, e a titulometria gravimétrica, que mede o peso da solução consumida. A técnica praticada correntemente é a titulometria volumétrica, comumente denominada de análise volumétrica ou volumetria.

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo estão descritos os materiais, dispositivos e métodos experimentais para a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários pentano+dodecano, heptano+dodecano e decano+dodecano através da determinação das composições das fases líquida e vapor por densimetria; e por cromatografia para o sistema ternário heptano+decano+dodecano.

Os equipamentos empregados na obtenção dos dados de equilíbrio líquido-vapor foram um ebuliômetro Othmer modificado especialmente projetado e “Fischer” modelo 0602. Este estava acoplado a um controlador “M101” que controla o sistema de aquecimento da mistura e bomba de vácuo munida de um regulador de pressão, que possibilita as leituras das temperaturas das fases líquida e vapor. Na determinação das composições das fases em equilíbrio (líquida e vapor condensada) e densidades dos componentes puros e misturas, foi utilizado um densímetro DMA 60 com célula remota DMA 602.

4.1 - Materiais

Os reagentes com grau de pureza P.A. apresentados na Tabela 4.1, adquiridos junto a Merck, foram utilizados na preparação das misturas de hidrocarbonetos, cujas concentrações e índices refração foram determinadas por cromatografia gás-líquido (CG) e (Refratômetro LEICA AUTO ABBE 1054), respectivamente.

Tabela 4.1. Fornecedor, pureza e densidade ρ para os compostos estudados

Substância	Fornecedor	Pureza (%)	ρ (g.cm ⁻³)* (298.15K)	ρ (g.cm ⁻³)** (298.15K)	η *	η **
Pentano	Merck	≥ 99%	0,62140	0,62109	1,3547	1,3565
Heptano	Merck	≥ 99%	0,67950	0,67892	1,3851	1,3855
Decano	Merck	≥ 99%	0,72661	0,72641	1,4099	1,4097
Dodecano	Merck	≥ 99%	0,74513	0,74442	1,4151	1,4198
Acetona	VETEC	99,6	0,78657	0,78658	-	-
Tween 20	CPQ	96-100	-	1,09610	-	-
Gasolina s/aditivo	Refinaria	-	-	0,79910	-	-
Água bi- destilada	Lab.Termodi- nâmica	-	0,99702	0,99704	-	-

* Literatura DDB (Gmehling, 1995), DIPPR (Daubert e Danner, 1995), Smith e Srivastav (1986) e (Boublík, et al, 1973); **Experimental

4.2 - Ebulliômetro de Fischer

O ebulliômetro de Fischer (Fischer Labor, 1977) apresentado nas Figuras 4.1 e 4.2, trata-se de uma célula dinâmica de medição de dados de ELV, onde ambas as fases líquida e vapor são circuladas. Este dispositivo é adequado para sistemas não eletrólitos e permite o estudo de substâncias com alto ponto de ebulição. Os dados de equilíbrio são obtidos em termos de pressão, temperatura e composições das fases líquida e vapor (P, T, x, y).

O dispositivo possui um sistema para amostragem das fases líquida e vapor, as quais posteriormente, podem ser analisadas preferencialmente por cromatografia, densimetria ou refratometria. Este dispositivo foi aplicado no estudo de misturas de hidrocarbonetos alifáticos saturados de interesse industrial.

Sistemas binários estudados: $C_5 + C_{12}$, $C_7 + C_{12}$, $C_{10} + C_{12}$

Sistema ternário estudado: $C_7 + C_{10} + C_{12}$.

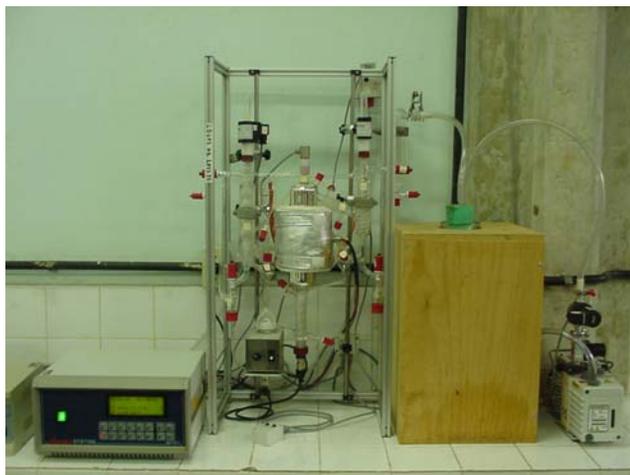


Figura 4.1. Ebulliômetro Fischer acoplado ao controlador M101, bomba de vácuo e sistema de refrigeração

4.2.1 - Princípio de Funcionamento do Ebulliômetro Fischer.

O ebulliômetro tipo Fischer foi devidamente montado, testado e colocado em operação para a obtenção de dados de ELV para as misturas multicomponentes de hidrocarbonetos alifáticos saturados, anteriormente descritas.

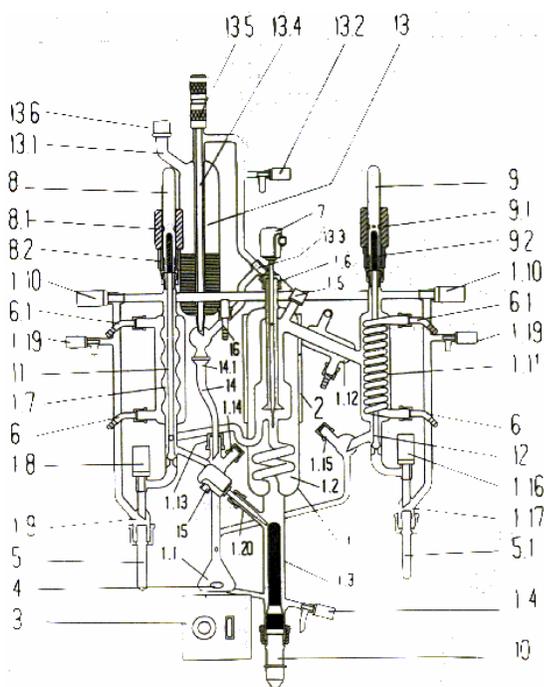


Figura 4.2. Descrição do ebuliômetro de Fischer-602

(LEGENDA: 1. parte principal em vidro da célula de equilíbrio líquido-vapor; 1.1 câmara de mistura; 1.2 bomba Cottrel e célula com jaqueta evacuada e espelhada; 1.3 aquecedor; 1.4 válvula de descarga; 1.5 bocal para amostragem da fase vapor; 1.6 bocal do sensor de medição da temperatura; 1.7 condensador da fase líquida; 1.8 válvula de parada para assimilar mudança sob vácuo e pressão positiva para amostragem da fase líquida; 1.9 bocal de saída para a fase líquida; 1.10 válvulas de parada do experimento; 1.11 espirais do condensador; 1.12 condensador principal; 1.13 bocal para preenchimento (fase líquida); 1.14 bocal de amostragem (fase vapor); 1.15 bocal de amostragem (fase líquida); 1.16 válvula de parada para assimilar mudança sob vácuo e pressão positiva para amostragem da fase vapor; 1.17 bocal de amostragem (fase vapor); 1.18 linha de compensação de pressão ou de vácuo; 1.19 válvulas de aeração; 1.20 bocal para medição da temperatura; 2. jaqueta de compensação de calor para sistemas de altos pontos de ebulição; 3. agitador magnético; 4. Barra magnética; 5. tubo de vidro para receber a amostra da fase líquida; 5.1 tubo de vidro para receber a amostra da fase vapor; 6. conexões do condensador para colocar as mangueiras de água GL 14 (entrada); 6.1 conexões do condensador para colocar as mangueiras de água GL 14 (saída); 7. sensor de temperatura Pt-100 (comprimento 170 mm); 8. tampa da válvula de controle de amostragem (fase líquida); 8.1 solenóide; 8.2 espaçador; 9. tampa da válvula de controle de amostragem (fase vapor); 9.1 solenóide; 9.2 espaçador; 10. vareta de imersão para aquecimento; 11. vareta para amostragem – fase líquida; 12. vareta para amostragem – fase vapor; 13. bureta de alimentação (opção de operação com pressão ou à vácuo); 13.1 bocal de enchimento para alimentação da bureta; 13.2 válvula de parada para alimentação da bureta; 13.3 válvula de aeração para alimentação da bureta; 13.4 vareta para controle da precisão da válvula; 13.5 válvula de controle de precisão; 13.6 tampa fixadora; 14. linha de entrada no dispositivo; 14.1 junta esférica; 15. sensor de temperatura Pt-100 (50mm); 16. conexão de vidro capaz de suportar o vácuo ou pressão positiva)

Após a certificação de que todas as ligações elétricas no controlador “M101” e acessórios que fazem parte do sistema tipo Fischer estejam devidamente corretas, liga-se o banho termostático (TECNAL TE-184, Brasil) controlando a vazão de água e programando a temperatura de refrigeração para -3°C . Ajusta-se os “set points” para o aquecimento da mistura e pressão de trabalho. Os condensadores têm como objetivo evitar perda de solvente e proteger a bomba redutora de pressão contra eventuais vapores corrosivos quando o sistema é submetido a vácuo.

O ebuliômetro Fischer (Figuras 4.1 e 4.2) tem como princípio a recirculação das fases líquida e vapor em contato, até que se atinja o estado de equilíbrio (estacionário). Após colocar a mistura líquida no frasco (1.1) ela é aquecida até entrar em ebulição na câmara de mistura (1.3). O calor fornecido à mistura através do elemento aquecedor provoca a formação de bolhas de vapor que, juntamente com o agitador magnético que ajuda no refluxo ou câmara de mistura, agita o líquido em ebulição. O nível do líquido no refervedor deve estar situado acima da resistência de aquecimento e abaixo da entrada do tubo ascendente, de forma que as bolhas de vapor desprendidas da fase líquida arrastem consigo gotículas de líquido e subam através do tubo (1.2), denominado de “bomba Cottrell”. Durante o percurso pelo tubo, se dá o íntimo contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa, necessárias para a caracterização do estado de equilíbrio. A mistura, ao chegar ao final da “bomba Cottrell”, entra em contato com um termopar (7) para registrar a temperatura de equilíbrio naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador (1.19) e retorna ao frasco da mistura. As gotículas de líquido retornam ao frasco de mistura através do tubo (1.14).

Após algum tempo, quando ambas as fases estiverem recirculando continuamente e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio por um período de pelo menos 30 minutos, são retiradas amostras da fase líquida (frasco 5) e vapor (frasco 5.1) simultaneamente, através do acionamento das válvulas solenóides (11) e (12). Estas amostras poderão ser analisadas através do densímetro digital ou cromatógrafo CG para que sejam determinadas suas composições. Dessa maneira, teremos obtido todas as propriedades necessárias para a caracterização do sistema, ou seja: a pressão total no sistema, a temperatura de equilíbrio, dada pelo termopar (7), e as composições das fases líquida e vapor.

4.2.2 - Procedimento Experimental

Inicialmente fizemos uma adaptação de um tanque “buffer” maior ao sistema Fischer para se ter uma maior estabilidade da pressão no sistema.

O equipamento “Fischer System” possui um sistema automático de controle de pressão, podendo ser operado sob pressões pré-determinadas, que é mantida constante durante todo o experimento.

O equipamento deve estar previamente preparado com a substância pura ou mistura no frasco de mistura (1.1) com o nível acima da resistência de aquecimento, a água de recirculação nos condensadores fluindo regularmente, e as válvulas (1.10), (1.19), (1.8) e (1.16) permanecendo fechadas sempre que se iniciar uma corrida no experimento, para que o interior do equipamento fique “isolado” das variações atmosféricas. Isso é feito para que a pressão no interior do equipamento se “iguale” com a pressão pré-determinada no “set point” durante os estágios iniciais de vaporização e recirculação das fases líquida e vapor. Assim, garante-se que a pressão no interior do equipamento permanece “constante” e igual a pressão do “set point”, pré-fixada.

Verificados estes itens, o controlador pode ser ligado. Deve-se também ligar o agitador magnético (3) para que a mistura no frasco seja aquecida de maneira uniforme. Para se obter uma boa recirculação das fases, principalmente da líquida, deve-se regular o agitador magnético (3) de forma a criar um pequeno vórtice na mistura. A agitação deve ser suave e contínua. Uma agitação muito lenta pode dificultar a recirculação da fase líquida. Caso a agitação seja muito elevada, provoca um vórtice muito grande que funciona como uma bomba, ou seja, irá fazer com que a mistura líquida suba rapidamente pelo tubo Cottrell, sem permitir um contato suficiente entre as fases por tempo suficiente para estabelecer o equilíbrio. Depois de se observar todos estes detalhes, inicia-se a seguinte seqüência para a aquisição dos dados:

1. No controlador, escolhe-se uma temperatura ideal para o aquecimento da mistura, através da manta de aquecimento (1.3). Geralmente ela deve ficar em torno de 10°C acima da temperatura de ebulição. Caso o experimento seja iniciado com uma substância pura ou mistura com ponto de ebulição ($T_{eb} \approx 70^\circ\text{C}$), coloca-se a temperatura da manta em torno

de 90°C. Se a substância ou mistura tiver um ponto de ebulição acima de 100°C ($T_{eb} \approx 108^\circ\text{C}$), deve-se manter a temperatura da manta em torno de 115°C, por exemplo. Observa-se que quando a temperatura de ebulição da mistura estiver muito próxima, ou até acima, da temperatura de aquecimento imposta pelo controlador, deve-se escolher uma nova temperatura para o controlador cuja diferença fique em torno de 10°C da temperatura de ebulição da mistura.

2. Aperta-se a tecla “start” no controlador e aguarda-se um tempo até que a mistura entre em ebulição. Iniciada a ebulição, espera-se o aparecimento de uma contínua recirculação da fase vapor no equipamento. Fecham-se as válvulas (1.10) e (1.19) para isolar o sistema e evitar oscilações atmosféricas. Regula-se o agitador magnético, se necessário.
3. Observa-se, no controlador, a temperatura indicada pelo termopar (7) (referido como “head” no controlador), que é a temperatura no ponto de equilíbrio entre as fases dentro da câmara. Quando a temperatura estabilizar e houver uma constante recirculação das fases líquida e vapor, anota-se a temperatura de equilíbrio.
4. Aperta-se a tecla “stop” no controlador e esperar que a mistura pare de “ferver” no frasco de aquecimento (1.3).
5. Observa-se o nível em que se encontra a mistura no frasco de aquecimento (o nível deve estar sempre acima da resistência situada no interior do frasco de aquecimento 1.3 e abaixo da câmara de equilíbrio 1.2). Observação: antes de verificar o nível da mistura, lembrar de desligar o agitador magnético (3). Abre-se a válvula (1.4) e retira-se uma pequena quantidade da mistura (~3 mL).
6. Abre-se novamente as válvulas (1.10) e (1.19), liga-se o agitador magnético e aperta-se a tecla “start” para que seja novamente iniciado o aquecimento da mistura.
7. Após o início da recirculação do vapor, fecha-se as válvulas (1.10) e (1.19) e regula-se o agitador magnético, se necessário.
8. Espera-se novamente que se estabeleça um fluxo das fases líquida e vapor e que a temperatura no termopar (7) se estabilize. Anota-se a temperatura de equilíbrio.
9. Retira-se, simultaneamente, amostras da fase líquida e vapor apertando os controles das válvulas (11) e (12). Observação: ao se acionar as válvulas para amostragem, o sistema que está em equilíbrio sofre uma perturbação. Para que não seja retirado amostras do sistema perturbado, deve-se tentar obter, o mais rápido possível, amostras de ambas as fases ao mesmo tempo. Para tanto, é extremamente necessário que a fase vapor e, principalmente, a fase líquida, estejam recirculando com um fluxo constante.

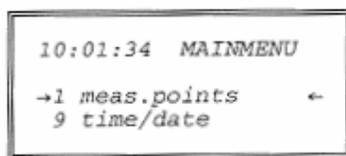


Figura 4.4. Menu principal do controlador

Um segundo menu irá aparecer com duas opções:

- 1 – “*temperatures*”;
- 2 – “*vacuum/ pressures*”.

Deixando a seta sobre o item *1* e teclando **ENTER** novamente, surge o menu com três opções: A primeira é utilizada para o controle da temperatura de ebulição da mistura “*2 mantle*”; sendo esta temperatura fornecida pelo termopar que está em contato com a mistura (vide Figura 4.2, item 15). A segunda opção é empregada para o registro da temperatura de equilíbrio “*4 head*”, indicado pelo termopar no topo da câmara de equilíbrio (Figura 4.2, item 7).

Ao se entrar no item “*2 mantle*” irá surgir uma tela como a da Figura 4.5. A opção *preset* é o valor de set-point da manta de aquecimento, ou seja, a temperatura máxima que a manta deverá atingir. O item “*act.value*” representa a temperatura da mistura registrada pelo termopar (Figura 4.2, item 15). Para que a mistura entre em ebulição é necessário que o valor escolhido como “*set-point*” seja **SEMPRE** maior que o valor registrado pelo “*act.value*”. O ideal é que eles possuam uma diferença em torno de 10°C. Para modificar o valor do set-point, deve-se deixar a seta sobre a opção **preset** e apertar a tecla **MODE**. Depois, entra-se com o novo valor da temperatura e tecla-se **ENTER**. Para voltar ao menu anterior, deve-se apertar a tecla **MEN**.

Observação: Nunca se deve deixar a temperatura do “set-point *preset*” com uma diferença muito maior do que a de ebulição da mistura (por exemplo 20°C de diferença). Caso isso ocorra, a mistura poderá ficar superaquecida e indicar valores de temperatura de equilíbrio mais elevados do que os verdadeiros.

Após regular a temperatura da manta de aquecimento, o controlador já está pronto para aquecer a mistura e registrar a temperatura de equilíbrio. Ao se pressionar a tecla **START** inicia-se o aquecimento da manta. Ao escolher a opção “*4 head*” do menu das

temperaturas, irá aparecer um tela como a da Figura 4.6. Nesta tela você poderá observar a temperatura de equilíbrio, indicada no item “*act.value*”. É esta temperatura que deve ser observada até que se estabilize (pelo menos por 20 minutos), sendo posteriormente anotada como a temperatura de equilíbrio do sistema. O item “*limit*” que aparece neste menu, apenas indica um valor escolhido como temperatura máxima aceita para segurança do aparelho.

Observação: nunca se deve tomar a temperatura indicada no menu da manta “*2 mantle*” como sendo a de equilíbrio. Ela indica apenas a temperatura de ebulição da mistura.

Após registrar a temperatura de equilíbrio, pode-se desligar o aquecimento através da tecla **STOP**, para que a mistura resfrie e se possa mudar a composição da mesma. Após modificada a composição da mistura, repete-se todo o processo descrito acima.

MANTLE	1/1/3/-
>preset r	78,3°C
act.value	78,1°C

Figura 4.5. Menu da manta de aquecimento

HEAD	1/1/4/-
>act.value	78,3°C
limit	85,0°C

Figura 4.6. Menu da leitura de equilíbrio

Observações:

- Para voltar ao “*menu*” principal, apertar-se a tecla **MAIN**
- Para voltar a um nível anterior de menus, aperta-se a tecla **MEN-**.

No item 4.2, apresenta-se discriminado os sistemas estudados com este ebuliômetro. Vale ressaltar que o ebuliômetro foi montado durante este trabalho e colocado em operação no laboratório de termodinâmica do DEQ/UFRN.

4.3 - Densímetro Anton Paar, modelo DMA 60

Nesta seção está descrito o Densímetro DMA 60 (Anton Paar) com célula remota DMA 602 e seu modo de operação, sendo que sua calibração foi feita com água bidestilada e ar, na temperatura ambiente. As medições foram efetuadas a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

4.3.1 - Introdução

Células de medições externas ou remotas foram utilizadas para resolver problemas de medições especiais (por exemplo, medidas de temperaturas e pressões elevadas) e alcançar uma precisão mais alta possível dos resultados medidos. Isto se aplica em particular na combinação com um DMA 60. Neste caso, a célula de medição e a eletrônica estão separadas.

A determinação de densidade está baseada na medição do período de oscilação da vibração da amostra líquida que pode estar estacionária ou em fluxo contínuo num tubo em U. A relação existente entre o período T e a densidade ρ é dada pela seguinte expressão:

$$\rho = A(T^2 - B) \quad (57)$$

onde: A e B são constantes do instrumento que são determinadas através da calibração com fluidos de densidade conhecida. Considerando que todas as células de medições externas usam o período de oscilação do tubo de amostra como sinal de saída, a interpretação deste período depende somente da unidade de processamento digital que indica digitalmente o valor do período T do DMA 60. As unidades de processamento são caracterizadas por um número de casas decimais na medida. O primeiro dígito na designação do modelo significa para quantas casas decimais de resolução o instrumento é capaz de trabalhar. Portanto, tem sido fornecido diferentes passos para obter a estabilidade da frequência exigida nas várias células de medição.

4.3.2 - Instruções para operação do Densímetro DMA 60

O densímetro DMA 60, em combinação com uma ou duas células remotas DMA 602, fornecem um sistema para medidas de densidade de líquidos com alta precisão, conforme o método de amostragem no tubo oscilador.

A separação da célula remota da unidade de leitura permite a melhor termostatização da célula de amostragem (não há trocas de calor entre a unidade de leitura e a célula remota). Também oferece uma melhor flexibilidade na configuração do sistema. Deste modo,

diferentes células remotas podem ser usadas, dependendo da resolução desejada, volume da amostra, temperatura de medida, e se a amostra é estática ou em fluxo.

Além disto, a diferença de densidade de duas amostras pode ser medida, desde que elas estejam ao mesmo tempo em duas células remotas independentes. A determinação da densidade é baseada, em princípio, na medição o período de oscilação da vibração de um tubo de amostra em U que está cheio com a amostra, ou a amostra que está fluindo continuamente. São dados detalhes nas instruções operacionais seguintes para uso de células remotas, termostatização, amostragem e preparação do tubo.

4.3.3 - Descrição do Instrumento

O densímetro DMA 60, Figura 4.7, consiste de:

- um visor digital com oito casas decimais para medida do período digital com resolução selecionável;
- uma temperatura eletronicamente controlada por um cristal de quartzo na base de tempo de estabilidade mais alta (divergências menores que 2×10^{-8} por dia);
- um circuito multiplicador de frequência de acordo com o princípio de fase ciclo fechado;
- um conversor analógico digital;
- saída analógica contínua dos dois ou três últimos dígitos do valor do período T ;
- uma armazenagem de dados com oito casas decimais com um controlador lógico para uma impressora digital.

A célula remota gera um sinal de onda de frequência quadrática em sincronismo com as posições de amplitude zero do tubo de oscilação da amostra. Através de conectores denominados “cell 1” e “cell 2”, estes sinais são transmitidos para o DMA 60. O sinal passa por um acoplador óptico para isolamento elétrico (entre DMA 60 e célula remota DMA 602) e então passa por um filtro de ruído. De acordo com a posição da chave “mode of operation”, o sinal de uma ou da outra célula passará pelo medidor de período. Os “LED’s”, “cell 1” ou “cell 2” acendem somente quando a frequência estiver entre 100 e 850Hz.



Figura 4.7. Densímetro DMA 60 acoplado ao sistema de controle de temperatura, via banho termostático

Todas as células remotas do tipo DMA 602 podem ser controladas deste modo. A base de tempo embutida fornece pulsos de clock a cada 10^{-5} s. O medidor de período mede o tempo para o número de oscilações de períodos pré-selecionados pela contagem de número de pulsos dados pelo número de oscilações selecionadas pela chave “period select”. Deste modo, é possível fazer medições de período de alta resolução em pouco tempo. Se o período do oscilador é 3.4×10^{-3} s (DMA 602 com água) e se a chave seletora, “period select”, está em (2K), a leitura digital mostrará depois de um tempo de medição de 6.8 o valor de 680000. Isto corresponde a uma resolução melhor que 2×10^{-6} s. A posição da chave seletora determina o meio-termo entre resolução e tempo de medição. Uma medição de período dá seqüência a próxima automaticamente. O valor medido permanece no “display” durante a próxima medição. Isto também está disponível no conector denominado “BCD Output”. A operação da chave “period select”, ou a mudança de uma célula remota a outra, interrompe o ciclo de medição contínuo.

Um novo ciclo de medição é iniciado apertando o botão “start” (após enchimento do tubo de amostra). Os dois dígitos denominados “K”, no canto direito do equipamento, indicam em porcentagem quanto tempo se passou no presente ciclo de medição. A chave seletora de impressão também deve estar numa posição de “man”. Um segundo comando de impressão não será atendido por um período de um segundo. Se a impressora é ativada por um segundo sinal e a chave seletora de impressão está em uma posição de 1 a 16, uma impressão somente ocorrerá depois de um ciclo completo. Para se diferenciar a célula de referência

quando PLL é utilizado, um sinal está disponível na saída BCD que pode ser usada para uma mudança de cor ou código na impressora.

Se continuamente mudanças de densidade devem ser monitoradas, em particular para amostras flutuantes, o instrumento dispõe de um conversor digital analógico que converte os 2 ou 3 últimos dígitos do valor indicado em uma faixa de tensão de 0 a 5V. Se a chave denominada “analog” está na posição “2 LSD”, isto significa que uma mudança de dígito na última casa corresponde a uma saída analógica de 50mV. Se a chave estiver na posição “3 LSD”, isto corresponde a 5mV. No primeiro caso, a resolução é de 1%. No segundo, é de 0.1%. Se a leitura exceder o valor máximo da faixa (05213999 → 05214000), então o sinal analógico na posição “2 LSD” pulará de 4.95V para 0.00V. Na posição “3 LSD”, pulará de 4.995 a 0.000V. Neste modo, qualquer tamanho de faixa pode ser monitorado sem a mudança da posição da chave. A saída analógica é especificamente designada para uso com gravadores de base de tempo. Pela seleção de um número contador de números de períodos seguros, a saída analógica pode ser ajustada para corresponder a um intervalo de densidade seguro.

As posições 1 a 9 da chave “mode of operation” são usadas no modo PLL. Neste modo, a célula remota 2 será usada com base de tempo ao invés de oscilador de frequência. Medições são feitas na célula remota 1. Operando o sistema deste modo, variações na temperatura ou pressão serão compensadas automaticamente. Portanto, diferenças de densidade podem ser medidas com mais precisão do que a estabilidade do termostato para operações normais. A frequência da célula remota 2 é multiplicada, em um PLL, possibilitando usar isto como referência correspondente a normalmente usada com base de tempo. A chave “mode of operation” ajusta este fator multiplicativo em nove passos, de modo a permitir, para frequências de diferentes células de medições na faixa de 100 a 850 Hz, convertê-las para uma frequência de referência de aproximadamente 80 a 120 KHz. A luz indicadora vermelha no visor, denominada “lock” acenderá se um sincronismo de fase entre célula remota e frequência multiplicadora for atingido; caso contrário, a chave “mode of operation” deve ser girada na direção indicada pela seta para que uma das outras duas luzes acendam. Para ficar no meio da faixa de sincronismo, a chave modo de operação deve ser posicionada de modo que somente a luz denominada “lock” fique acesa. Isto assegura que a frequência da célula número 2 permaneça em sincronismo, mesmo que mudanças de frequência ocorreram durante a operação.

O PLL no DMA 60 é feito com a mais alta precisão, isto é, para garantir pureza espectral do sinal de referência comparado a base de tempo para que isto não cause erros de medições adicionais. O uso de uma frequência e detector de fase faz a indicação “lock” completamente definida e previne o PLL de travar-se em frequências harmônicas da segunda célula de medição. Quando usado o DMA 60 em modo PLL, deve-se certificar que a calibração da célula 1 só é válida para:

1. Uma posição definida da chave “mode of operation” 2,
2. Um líquido de referência definido na célula de referência (célula 2).

4.3.4 - Procedimento Experimental do Densímetro DMA 60

Inicialmente conecta-se o conjunto experimental composto de banho termostático à circulação e densímetro digital DMA 60 / células DMA 602 e espera-se o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio na temperatura pré-estabelecida, normalmente 30 minutos.

Para fins de calibração, a primeira leitura do período do tubo da célula remota pode ser feita com o ar ou com uma solução (KCl) de densidade conhecida. Em seguida, aproximadamente 1,7 cm³ de água bidestilada é introduzida lentamente na entrada inferior da célula DMA 602, através de uma seringa que contém um sistema regulador de fluxo. Esta operação deve ser feita de maneira que seja evitada a presença de microbolhas, as quais podem interferir nos resultados da leitura do período no momento da calibração do equipamento.

Uma vez estabilizada a célula contendo H₂O bidestilada na temperatura de equilíbrio desejada, o DMA 60 é acionado, fazendo-se então a leitura do período e sua calibração respectiva com a equação (57) relacionando período e densidade.

4.4 – Cromatógrafo

Nesta seção serão apresentados as condições operacionais e procedimentos para utilização do cromatógrafo a gás (CG).

4.4.1 - Condições Operacionais do Cromatógrafo

Cromatógrafo CG VARIAN Star 3400 Cx

Injetor – FID

Coluna DB-1; Comprimento 30m; Diâmetro interno 0,25 μ .

Injetor referência. 1077

Programação do injetor: T = 250 °C

Programação das condições coluna cromatográfica: T_o = 80 °C

T₁ = 200 °C Taxa de 4 °C/min

T₂ = 280 °C Taxa de 10°C/min

Tempo após a última análise

Hold Time: 20:0 min

Tempo total por análise: 58 min

4.4.2 - Procedimento para Utilização do Cromatógrafo

4.4.2.1 - Início da Operação do Cromatógrafo

- Inicialmente, liga-se estabilizador ao qual o cromatógrafo esta conectado;
- Abrem-se os gases (Nitrogênio, Hélio e Ar) e liga-se o cromatógrafo;
- No painel do equipamento dar “Reset” e “Status”; liga-se a coluna “COL OVEN / ON” e clica-se em “SHIFT COL OVEN / OFF”;
- Após ligar a coluna deve-se acionar o método “ACTIVATE E METHOD”, onde os parâmetros do método utilizado nas análises cromatográficas estão armazenados;
- Liga-se a chama do Detector “SHIFT IGNITE” e verificar se e chama do detector esta acesa, que é constatada pelo embasamento de uma superfície metálica colocada em contato com os vapores liberados durante a queima dos gases do detector;
- Após a confirmação de todas funções anteriormente descritas, a luz do painel ficará vermelha “NOT READY”; e aguarda-se a estabilização de todos os parâmetros (temperatura da coluna, injetor e detector) que será indicada pela luz verde acesa, significando que o cromatógrafo já está em condições de ser operado.
- Em seguida injeta-se 0,5 μ L da amostra na coluna através de seringa apropriada e aguarda-se o término da corrida.

4.4.2.2 - Término da Operação do Cromatógrafo

- Após o término das análises deve-se acionar “**ACTIVATE E METHOD 1**” para resfria não só a coluna, mas também o injetor e o detector;
- Quando a temperatura ambiente para o resfriamento da coluna não for atingida, que é observada em “**STATUS E COLUMN 1**”, deve-se desligar o forno da coluna “**SHIFT E COL OVEN / OFF**” e abrir a sua porta.

4.4.2.3 - Controle do Cromatógrafo pelo Computador

- Inicialmente, liga-se o computador e após aparecer a tela do programa “**STAR CHROMATOGRAPY**” procura-se atualizar o calendário “**ALT TAB**” clicando no ícone painel de controle “**PAINEL CONTROL**” e “**DATE & TIME**”
- Em seguida clica-se na pasta acessórios para ativar o relógio com o objetivo de atualizar a data, e depois tecla-se “**ALT TAB**” para voltar a tela do programa.
- Clicar no programa “**SYSTEM CONTROL / AUTOMATION**” e verificar a mudança de coloração do ícone ADCB;
- No Windows selecione a última opção do programa “**ADCB 16**” para fazer a análise “**Ready**”, verificado se a coloração do “**LED**” esta verde, caso afirmativo, significa que o sistema esta pronta para fazer a análise “**READY**”.

4.4.2.4 - Visualização dos Cromatogramas após as Análises Cromatográficas

Após uma corrida cromatográfica deve-se:

- Voltar a tela do Programa tecla através de “**ALT TAB**” e em seguida “**REPORT**”;
- Posteriormente abrir o diretório onde estão armazenados os cromatogramas;
- Marcar a corrida desejada e dar **OK**;
- Após aparecer o cromatograma, se os picos forem pequenos dá-se um zoom selecionando com o curso e arraste.

4.5 - Analisador do Teor de Carbono Orgânico Total (TOC)

4.5.1 - Princípio da Medida

4.5.1.1 - Medida do TC (Carbono Total)

O tubo de oxidação do carbono total (TC) (preenchido com um catalisador) é progressivamente aquecido até uma temperatura de 680°C. Durante o aquecimento, deve-se assegurar que haja fluxo de gás de arraste (ar puro), evitando-se que o catalisador seja danificado. O gás de arraste deve ser fornecido para este tubo numa vazão de 150mL/min. Quando uma amostra é introduzida, por um injetor de amostra, no tubo de oxidação do TC, ocorre a oxidação de todo carbono TC (IC + TOC) da amostra para CO₂. O gás de arraste, agora contendo o produto da oxidação, escoo através do vaso reacional de carbono inorgânico (IC), sendo resfriado e secado por um desumidificador. Ele é então enviado ao “scrubber” de halogênio, seguindo para uma célula de amostra, que faz parte de um detector com infravermelho não-dispersivo (NDIR), onde o CO₂ é finalmente detectado. A saída do NDIR fornece um sinal analógico, que gera um pico cuja área é calculada por uma unidade de processamento.

A área do pico é proporcional ao teor de TC na amostra. Utilizando uma curva de calibração, previamente construída com uma solução padrão de TC, que expressa uma relação entre a área do pico e a concentração de TC de uma amostra conhecida, pode-se determinar a concentração de TC, de uma amostra desconhecida, pelo conhecimento da área do pico.

4.5.1.2 - Medida do IC (Carbono Inorgânico)

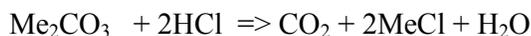
A amostra é introduzida, por um injetor, no interior de um vaso reacional de reagente IC, onde o gás de arraste está fluindo na forma de pequenas bolhas em uma solução de reagente IC (solução de ácido fosfórico). Somente o conteúdo IC é decomposto para CO₂, o qual é detectado pelo NDIR. O teor de IC pode ser determinado pelo mesmo procedimento utilizado para o TC. Carbonos na forma de carbonatos e bicarbonatos podem ser medidos como IC.

4.5.1.3 - Medida do TOC (Carbono Orgânico Total)

O teor de TOC pode ser assim obtido:

$$TOC = TC - IC \quad (58)$$

Vale observar se a amostra de *TOC* contiver uma grande quantidade de *IC*, provavelmente teremos um erro associado a esta medida, que consiste na soma dos erros das medidas de *TC* e *IC*. Aqui nos referimos estritamente ao CO₂ dissolvido e carbono na forma de carbonatos em água. Pode-se aplicar uma pequena quantidade de ácido clorídrico na amostra para ajustar o pH = 3 ou menor. Ocorrendo a seguinte reação:



O CO₂ é então eliminado passando uma corrente de N₂ ou AR isento de CO₂.

O processo de pré-tratamento não se aplica a amostras contendo substâncias orgânicas voláteis.

4.5.1.4 - Medida do NPOC (Carbono Orgânico não-Volátil)

Em um procedimento diferente, a amostra é acidificada antes de ser colocada no equipamento, e então o equipamento elimina o teor de *IC* na amostra, procedendo-se em seguida a medida normal do *TC*, sendo esta medida chamada de NPOC.

Capítulo 5

PROJETOS DE CÉLULAS DE RECIRCULAÇÃO DA FASE VAPOR

5. Projetos de Células de Recirculação da Fase Vapor

A descrição quantitativa de processos de separação baseia-se freqüentemente na adoção de conceito de unidades de equilíbrio, pelo qual se torna necessário traduzir a composição das fases a partir das relações de equilíbrio. Estas permitem definir os limites de separação.

A dificuldade de se obter dados de ELV para sistemas com tensoativos não iônicos (tween 20/80) usando o ebuliômetro Fischer está relacionada com o fato dos mesmos apresentarem alta densidade e viscosidade. Em decorrência deste inconveniente, optou-se pelo aparelho de Othmer, especialmente projetado a partir do modelo apresentado na Figura 3.8.

Preocupando-se com medidas incorretas da temperatura, devido à ausência da bomba “Cottrell”, no caso de circulação de ambas as fases, que podem provocar condensação parcial ou superaquecimento, um projeto promissor de circulação da fase vapor foi apresentado por Othmer (1928) que gerou uma série de modificações. Hakuta et al. (1977) apresentaram uma versão do destilador de Othmer, que foi aplicado neste trabalho como ponto de partida.

Este projeto mostra duas células A e B de equilíbrio com circulação da fase vapor, construída em vidro boro-silicato, para medir dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) à baixas pressões, caracterizados por sua simplicidade de construção e operação, apresentadas nas Figuras 5.1 a 5.3. Estas células, além de oferecerem maior segurança ao sistema de condensação, através de modificações feitas no projeto, apresentam um sistema de agitação para a solução do balão e do vapor condensado, e possibilita a coleta das fases líquida e vapor para análise. Assim, é possível verificar suas composições através de métodos de análises adequados.

Além das especificações das células projetadas a partir da célula de Othmer, nas Figuras 5.1 e 5.2, estão descritos os equipamentos auxiliares, de modo que reproduções dos dispositivos podem ser executadas com uma relação de custo-benefício relativamente baixo.

5.1 - Descrição do Ebuliômetro de Recirculação da Fase Vapor

Um esquema geral dos equipamentos para a obtenção de dados de ELV é apresentado na Figura 5.1, que usa o método proposto da recirculação da fase vapor. É basicamente constituído de uma célula de circulação com dispositivos de medição da temperatura e pressão, e dispositivos auxiliares tais como armadilhas “traps”, tanque pulmão, bomba de vácuo, agitador magnético, regulador de voltagem e fita de aquecimento. Além disso, o método dinâmico também é analítico e requer a utilização de instrumentos de análise tais como densímetro, refratômetro e cromatógrafo.

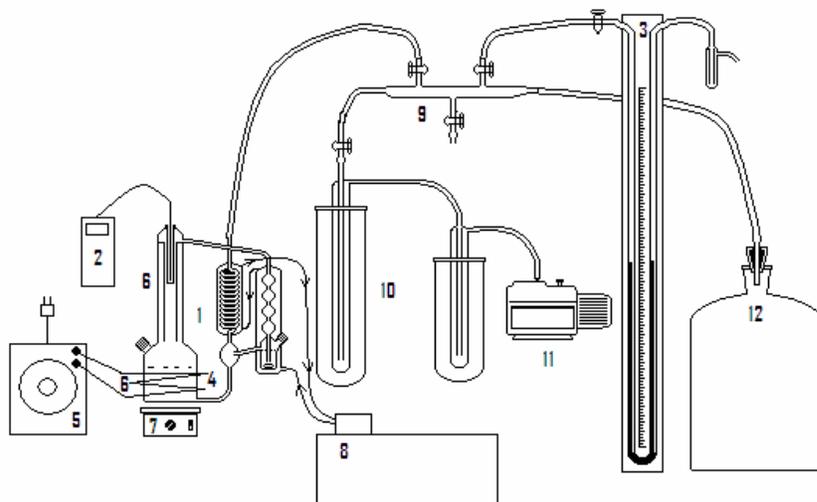


Figura 5.1. Dispositivos de medição do equilíbrio líquido-vapor. (LEGENDA: (1) Célula de Equilíbrio; (2) Termômetro digital PT-100 ($\pm 0,1$ K); (3) Manômetro de mercúrio tipo tubo em U ($\pm 0,07$ kPa); (4) Fita de aquecimento externo (200 W); (5) Regulador de voltagem ou variac (0-220 V); (6) Gargalo do ebuliômetro com poço para termômetro; (7) Agitador magnético; (8) Banho termostático ($\pm 0,1$ K) para refrigeração dos condensadores (~ 276 K); (9) Manifold; (10) Traps; (11) Bomba para vácuo (12) Tanque pulmão (20 L)).



Figura 5.2. Dispositivos de medição do ELV: Célula B adequada para destilação.

5.2 - Descrição das Células de Recirculação

A Figura 5.3 apresenta o detalhamento das duas células de circulação desenvolvidas neste trabalho. O projeto “A” trata-se de um sistema mais avançado e orientado para a determinação de dados de ELV, no qual o coletor de amostra da fase vapor dispõe de camisa de refrigeração para evitar vaporização, ou alteração da amostra e também um contador de condensado, que facilita o controle da recirculação pela regulação do aquecimento. O projeto “B” é mais adequado para a caracterização de misturas através de curvas de destilação, pela facilidade de amostragem do destilado. Esse projeto foi testado para caracterização de uma amostra de gasolina bruta e os resultados são similares aos dados obtidos em destiladores padrões importados de alto custo.

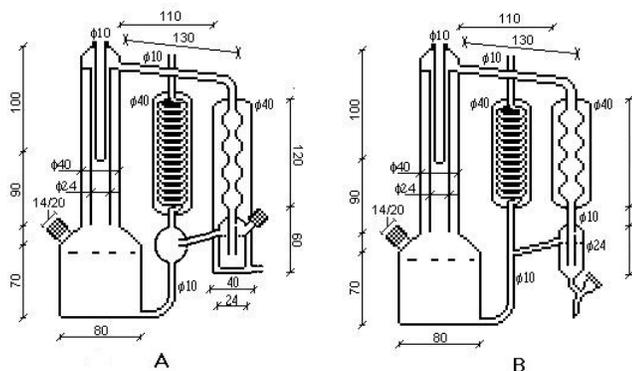


Figura 5.3. Ebulliômetros de circulação da fase vapor desenvolvidos. (LEGENDA: com dimensões em milímetros.)

5.3 - Procedimento Experimental para o ELV

Os novos ebuliômetros projetados foram montados e devidamente isolados, conforme ilustrado nas Figuras 5.1 e 5.2, para evitar as perdas de calor para o ambiente e problemas de condensação parcial na circulação do vapor.

O procedimento inicia-se procurando detectar possíveis vazamentos no sistema. Para isso, submete-se o mesmo a uma pressão de 20 kPa e observa-se a manutenção da mesma, através do nível da coluna de mercúrio durante 30 minutos aproximadamente. O dispositivo é composto de “manifold”, “traps”, tanque pulmão (20 L) e uma bomba de vácuo são usados para estabelecer a pressão constante no sistema.

Inicialmente, o ebuliômetro foi usado para medir dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para os sistemas água, acetona + água, fenol + água e heptano + decano + dodecano. Usou-se água bi-destilada para calibrar o termômetro digital com sensor de platina (PT 100 modelo. $\pm 0,1$ K; n° WT 389 faixa de -50 a 260 °C) imerso no poço do ebuliômetro contendo óleo mineral, que foi utilizado nas medidas das temperaturas de ELV dos sistemas estudados. Um agitador magnético Fisatom (100x100 mm, modelo. 752 A, potência. 650 W_{máx}, 230-Brasil) foi usado no refervedor do ebuliômetro para misturar a fase líquida e um outro agitador TECNAL para a fase vapor condensada retornada do amostrador, que foi mantida aproximadamente uma gota por segundo. O monitoramento visual da ebulição, realizado para controlar a condensação parcial ou eventual superaquecimento do sistema, requer um controle no transformador variador de voltagem (VARIAC - STP-ATV-215 M (6,3A, 60Hz, 1,5KWA, circuito monofásico). Inicia-se normalmente com os componentes puros e recomenda-se a determinação da faixa de voltagem ótima a ser usada para cada substância, antes de se trabalhar com as misturas. Porém, o ebuliômetro de recirculação da fase vapor foi otimizado para facilitar sua operação, onde a voltagem adequada é determinada através da visualização da mistura fervente e recirculação da fase menos densa condensada, tanto do coletor da fase vapor quanto da camisa externa da própria célula para o boiler.

O ebuliômetro de circulação da fase vapor também pode operar em uma faixa de pressão relativamente ampla. Porém, foi observado um limite inferior de pressão para sistemas aquosos de aproximadamente 26,7 kPa de acordo com Hála et al. (1967) e Oliveira (1999). A homogeneização completa da fase líquida não é garantida somente com a ebulição

da mistura, e considerando que o vapor condensado recicla ao líquido do refeedor da mistura, isto pode afetar a obtenção do estado de equilíbrio do sistema. Para reduzir estas deficiências, Othmer desenvolveu algumas modificações na célula original (Othmer, 1943 e 1928). O ebulliômetro proposto neste trabalho (Figura 5.1) apresenta um sistema de agitação para as fases líquida e vapor através de barras magnéticas.

Inicialmente o banho termostático (TECNAL-Modelo 184, digital, cuba em aço inoxidável, com duas bombas, capacidade de 0 a 10 L/min d'água, duas entradas e duas saídas, controlador de temperatura eletrônico, estabilidade de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ e com refrigeração) é devidamente ligado à corrente elétrica e sua temperatura estabilizada em 3°C para a água de circulação. Adiciona-se gelo nos “traps”, que têm como finalidade condensar os vapores arrastados pelo sistema de vácuo quando em operação, evitar perda de reagente e proteger a bomba. Após os condensadores do ebulliômetro estarem sob refrigeração, introduz-se a (mistura em torno de 150 – 200 mL) em sua câmara para se adquirir um nível adequado de solução, e reduz-se a pressão do sistema até a pressão de trabalho. Posteriormente fecha-se a válvula de vácuo e desliga-se a bomba de vácuo (TE-581 TECNAL-Brasil).

Para a obtenção dos dados de ELV, após o sistema estar sob as condições de pressão e refrigeração adequadas, liga-se a fita de aquecimento externo FISATOM (Modelo.5, Fita de aquecimento, classe elástica, flexível, antiinflamável, com resistência incorporada e de dupla isolamento, munida de corda de amarração nas extremidades e ligação elétrica em uma delas, tecido fibreglas-FISATON-Brasil, 1,3x120 cm, Potência 200 W), para aquecimento da mistura na câmara do ebulliômetro. Quando a mistura atingir a ebulição deve-se regular a tensão na fita de aquecimento através do transformador variador de voltagem para que a temperatura da mistura fique acima do seu ponto de ebulição (aproximadamente 5°C), e com isto evitar sobre aquecimento da solução. Posteriormente, aguarda-se que o sistema atinja o equilíbrio (regime permanente), o que é observado pela constância da temperatura, evaporação e refluxo de condensado para a câmara de mistura do ebulliômetro, numa taxa de 60-80 gotas por minuto, faixa esta recomendada por Malanowski (1982) para a caracterização do estado equilíbrio. Após a mistura permanecer no equilíbrio durante 30 minutos, registra-se os valores de pressão dada pelo manômetro de mercúrio tipo tubo em U e a temperatura dos vapores proveniente da solução em ebulição, através de um termômetro digital cuja haste encontra-se imersa em um poço para termômetro contendo óleo mineral, localizado no gargalo do ebulliômetro acima do nível da solução na célula de equilíbrio. Posteriormente,

despressuriza-se o sistema até a pressão ambiente e são coletadas amostras das fases líquida e vapor para análise. As amostras coletadas foram analisadas através de um densímetro digital da Anton Paar (modelo DMA 60), cromatografia, ou TOC.

Para obter novos pontos P, T, x e y , a composição da mistura em cada ensaio foi alterada e a pressão do sistema foi levada até o ponto desejado. Posteriormente, aguardou-se que o sistema atingisse o regime permanente para se registrar a temperatura, pressão e coletar a amostra para análise através da densimetria, cromatografia ou TOC, definindo-se os novos pontos. Portanto, pode-se gerar dados a pressão e temperatura constante. Posteriormente, a consistência termodinâmica destes dados era analisada através de modelos adequados, e assim sucessivamente, até obter todos os dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura no sentido de representa-los através de diagrama.

Capítulo 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

6. Resultados Obtidos e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados dos experimentos e análises realizadas, para as determinações dos dados de equilíbrio líquido-vapor e do volume molar de excesso dos sistemas: pentano(1) + dodecano(2), heptano(1) + dodecano(2), decano(1) + dodecano, acetona(1) + água(1), fenol(1) + água(1) e heptano(1) + decano(2) + dodecano(3); através da determinação das composições das fases líquida e vapor por densimetria e cromatografia, conforme procedimentos experimentais descritos nos Capítulos 4 e 5.

Além da apresentação dos dados obtidos, são apresentados os resultados das modelagens termodinâmicas e tratamentos numéricos aplicados. A precisão e qualidade dos dados obtidos são discutidas, assim como as observações sobre os dispositivos e os procedimentos experimentais aplicados.

6.1 - Escolha do Método Experimental

Analisando as metodologias da literatura anteriormente apresentadas nos Capítulos 4 e 5 para medição do equilíbrio líquido-vapor, optou-se pelo método dinâmico. Esta técnica permite a obtenção de resultados precisos e possibilita a avaliação da qualidade dos mesmos através de um teste de consistência termodinâmica baseado na equação de Gibbs-Duhem.

As células de equilíbrio escolhidas para a realização dos experimentos binários e ternários foram as células de Fischer, com circulação das fases líquida e vapor condensado e a célula de Othmer desenvolvida neste trabalho, com recirculação somente da fase vapor. Estes métodos são adequados para medições de dados de ELV de substâncias puras e misturas homogêneas.

As concentrações das amostras condensadas das fases líquidas e vapor do ebuliômetro Fischer (Fischer modelo 0602 acoplado a um controlador M101) e Othmer modificado, coletadas para os sistemas pentano(1) + dodecano(2), heptano(1) + dodecano(2), decano(1) + dodecano, acetona(1) + água(1), foram determinadas por densimetria (Densímetro DMA-60 da Anton Paar), através de curvas de calibração a 25 °C, preparadas por gravimetria através do uso de reagentes Merck com grau de pureza de P.A., enquanto que para o sistema fenol(1) +

água(1) as suas composições foram realizadas pelo analisador do teor de carbono orgânico total (TOC- 5000A da SHIMADZU).

Para o sistema ternário heptano(1) + decano(2) + dodecano(3), as composições das fases líquidas e vapor foram determinadas por cromatografia gasosa (Cromatógrafo CG da VARIAN Star 3400 Cx, injetor – FID, coluna DB-1; comprimento 30m: diâmetro interno 0,25 μ , injetor ref. 1077).

6.2 - Dados e Resultados Obtidos Experimentalmente

Os dados de ELV foram obtidos no ebuliômetro Fisher e na nova célula de recirculação da fase vapor desenvolvida neste trabalho.

6.2.1 - Pressão de Vapor da Água

Inicialmente, os dados de pressão de vapor dos componentes puros serviram como testes do dispositivo e método experimental aplicado. O ebuliômetro de Fischer foi testado com água bidestilada com a finalidade de avaliar a sensibilidade e a confiabilidade do termômetro PT100, sensor de temperatura, bem como o transdutor de pressão Edwards SP16K N 15 bar (Max), o qual foi calibrado através de um barômetro de mercúrio no local.

Tabela 6.1. Pressões de vapor experimental P^{Sat} da água em função da temperatura

Pressão (kPa)	Temperatura Experimental (K)	Temperatura Literatura (K)	DR(%)*
9,97	318,61	318,97	-0.11
19,95	332,93	333,24	-0.09
29,96	341,90	342,30	-0.12
39,96	348,65	349,06	-0.12
49,62	353,96	354,35	-0.11
59,89	358,76	359,10	-0.09
69,24	362,47	362,85	-0.10
79,62	366,17	366,55	-0.10
88,94	369,28	369,55	-0.07
98,75	372,08	372,43	-0.09
102,76	373,18	373,54	-0.10

$$*Desvio\ relativo:\ DR = \frac{T_{experimental} - T_{literatura}}{T_{experimental}} \times 100$$

Os valores das pressões de vapor e temperaturas experimentais obtidos para a água bidestilada através do ebuliômetro Fischer foram comparados a dados da literatura obtidos

através da equação de Antoine (Gmehling, 1995) para a validação do método e apresentaram boa coerência conforme pode ser visto na Figura 6.1, cujos dados encontram-se na Tabela 6.1.

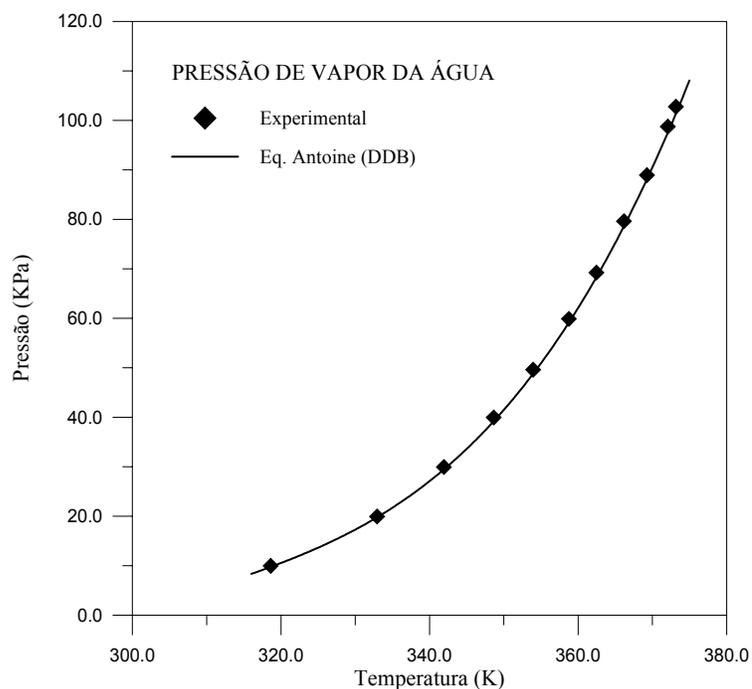


Figura 6.1. Pressão de vapor água obtidos experimentalmente versus valores da literatura através da equação de Antoine (Gmehling, 1995)

6.2.2 - Calibração dos Sensores de Temperatura

A calibração do termômetro digital com sensor de temperatura tipo termistor (PT 100) foi checada através dos valores da curva de pressão de vapor da água, apresentados na literatura, ponto de ebulição normal, e ponto de fusão da água. Portanto, o sensor tipo termistor, PT 100 (Cole Parmer, 100 Ω , sonda de platina RTD com coeficiente α de 0,00385 $\Omega/\Omega/^\circ\text{C}$ e constante de tempo de 15 segundos) foi tomado como referência.

Contudo, a temperatura da fase vapor, considerada como a de equilíbrio no ebuliômetro Fisher, foi ajustada para a calibração do sensor. Este ajuste foi obtido pela correlação das temperaturas de saturação experimentais para a água, pentano, heptano, decano e dodecano *versus* temperaturas apresentadas na literatura para esses componentes, que está representado pela equação (59). Esta curva de calibração apresentou um ótimo coeficiente de correlação (R^2) dos dados de 0.999967, praticamente iguais a 1, conforme Figura 6.2.

$$T_{Corr} = 1.00139 \cdot T_{Vap} + 0.596577 \quad (59)$$

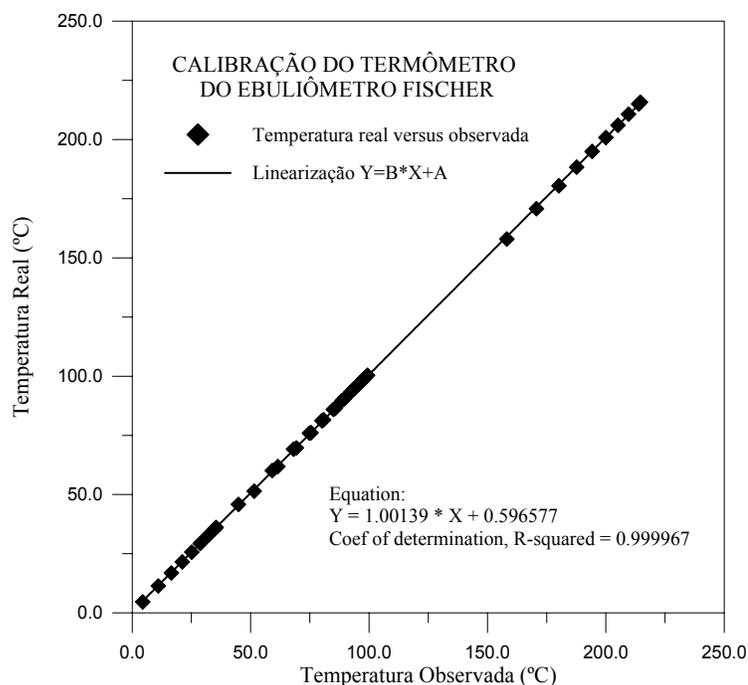


Figura 6.2. Curva de calibração para o termômetro

No procedimento para o teste do novo ebulliômetro construído (Capítulo 5), foi utilizado água bidestilada à uma pressão de 20 kPa durante 30 minutos, observando-se a constância da pressão do sistema através do nível da coluna de mercúrio, tipo tubo em U. A sensibilidade do sensor de temperatura e o sistema de aquecimento, também foram observados. Após o teste do ebulliômetro de Othmer com água bidestilada, o mesmo foi utilizado para a obtenção dos dados de equilíbrio dos sistemas aquosos com acetona e fenol, sistema heptano(1) + decano(2) + dodecano(2) e destilação da gasolina.

6.2.3 - Pressões de Vapor dos Componentes Puros

As pressões de vapor P^{sat} em função da temperatura T para as substâncias puras, foram determinadas experimentalmente com as células de equilíbrio Fischer e Othmer modificada, as quais estão apresentadas nas Tabelas 6.2 a 6.6, e graficamente nas Figuras 6.3 a 6.7, respectivamente.

Tabela 6.2. Pressões de vapor experimental P^{Sat} do pentano em função da temperatura

T (K)	P^{Sat} (kPa)	T (K)	P^{Sat} (kPa)
278,15	30,000	302,49	80,000
284,76	40,000	305,79	90,000
290,27	50,000	308,80	100,000
294,88	60,000	309,20	101,410
298,88	70,000		

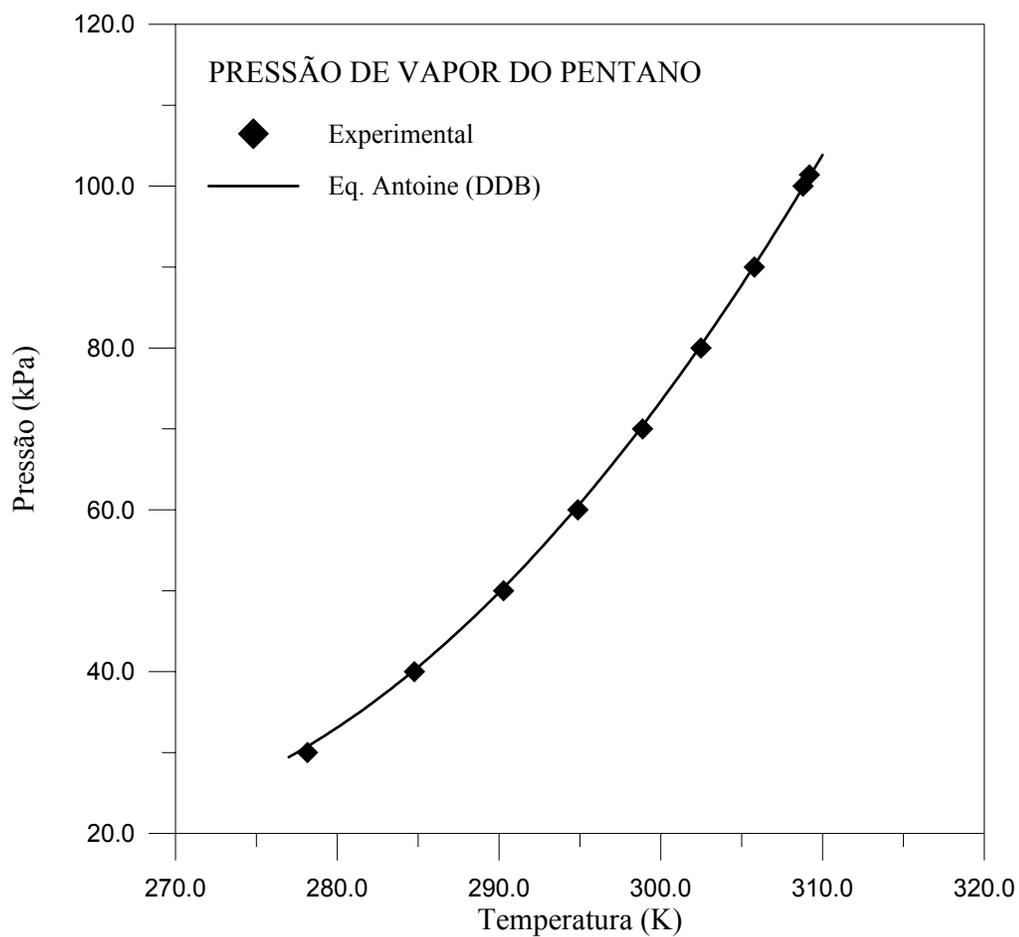


Figura 6.3. Pressão de vapor do pentano

Tabela 6.3. Pressões de vapor experimental P^{Sat} do heptano em função da temperatura

T (K)	P^{Sat} (kPa)	T (K)	P^{Sat} (kPa)
325,32	20,000	359,57	70,000
335,33	30,000	363,57	80,000
343,14	40,000	367,38	90,000
349,35	50,000	370,98	100,000
354,66	60,000	371,48	101,690

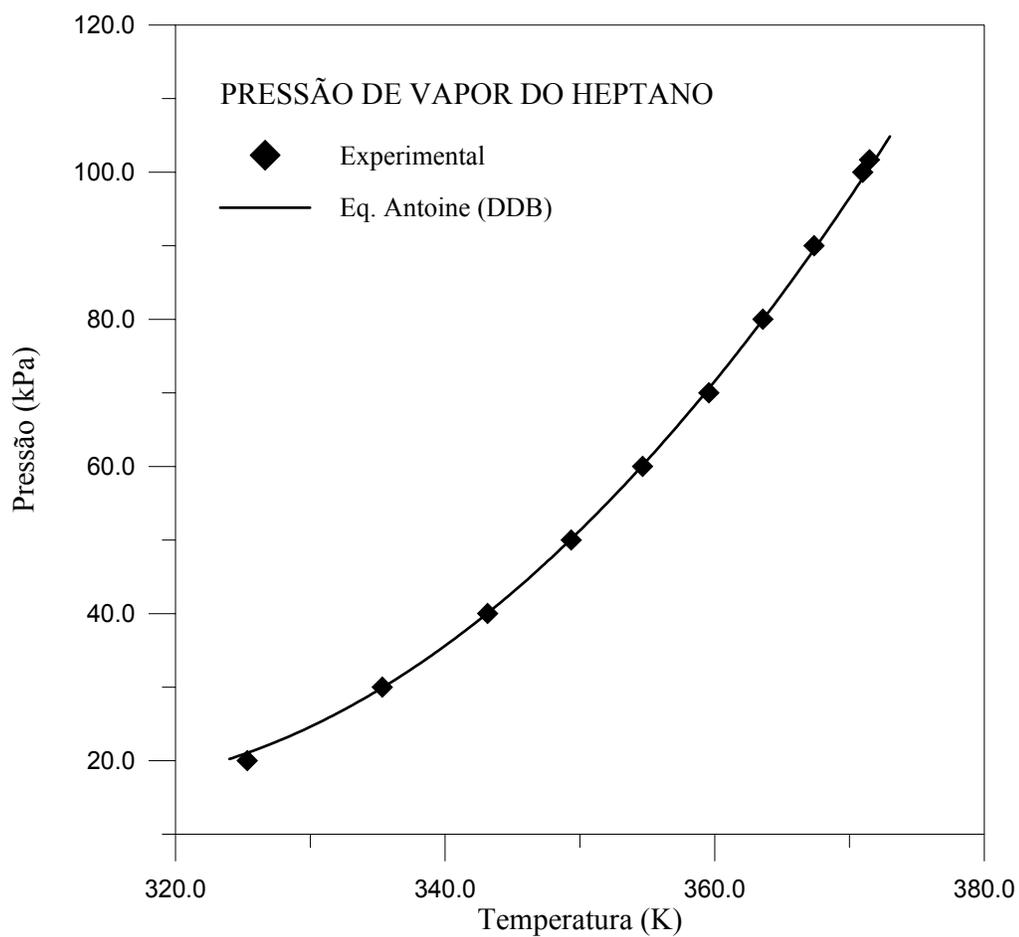


Figura 6.4. Pressão de vapor do heptano

Tabela 6.4. Pressões de vapor experimental P^{Sat} do decano em função da temperatura

T (K)	P^{Sat} (kPa)	T (K)	P^{Sat} (kPa)
405,24	30,00	438,13	80,00
414,32	40,00	442,57	90,00
421,58	50,00	446,60	100,00
427,94	60,00	447,31	101,74
433,39	70,00		

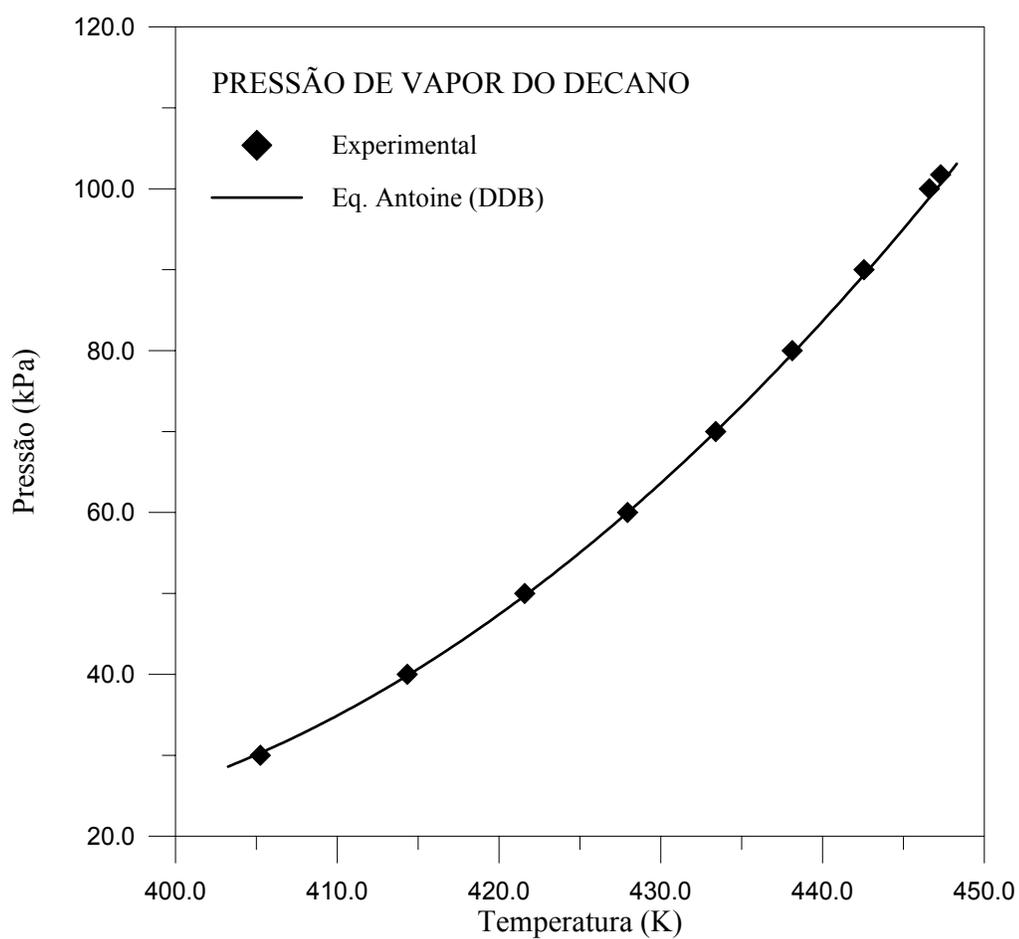


Figura 6.5. Pressão de vapor do decano

Tabela 6.5. Pressões de vapor experimental P^{Sat} do dodecano em função da temperatura

T (K)	P^{Sat} (kPa)	T (K)	P^{Sat} (kPa)
432,17	20,000	474,03	70,000
444,68	30,000	479,13	80,000
454,20	40,000	483,64	90,000
461,71	50,000	487,94	100,000
468,22	60,000	488,64	101,870

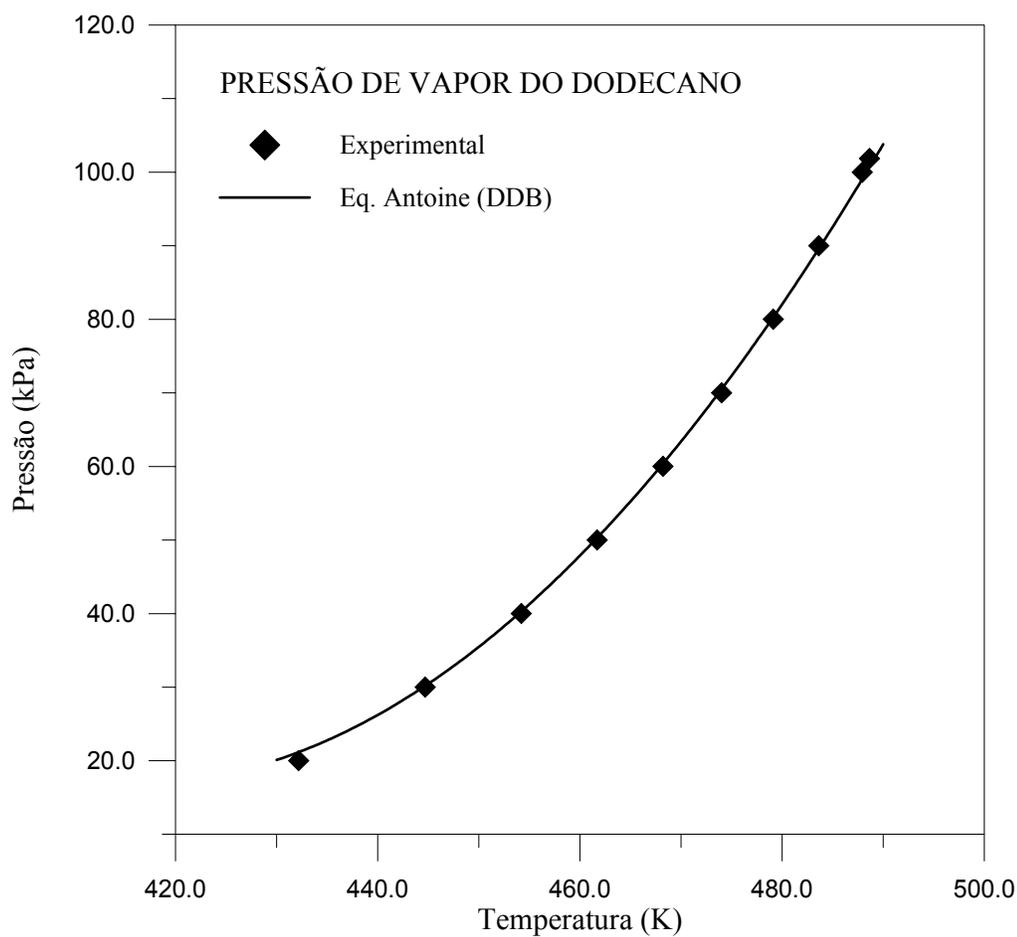


Figura 6.6. Pressão de vapor do dodecano

Tabela 6.6. Pressões de vapor experimental P^{Sat} da acetona em função da temperatura

T (K)	P^{Sat} (kPa)	T (K)	P^{Sat} (kPa)
308,05	473,577	321,35	790,521
311,65	546,236	324,25	872,504
315,15	626,655	326,75	954,386
318,65	709,999	329,15	1033,647

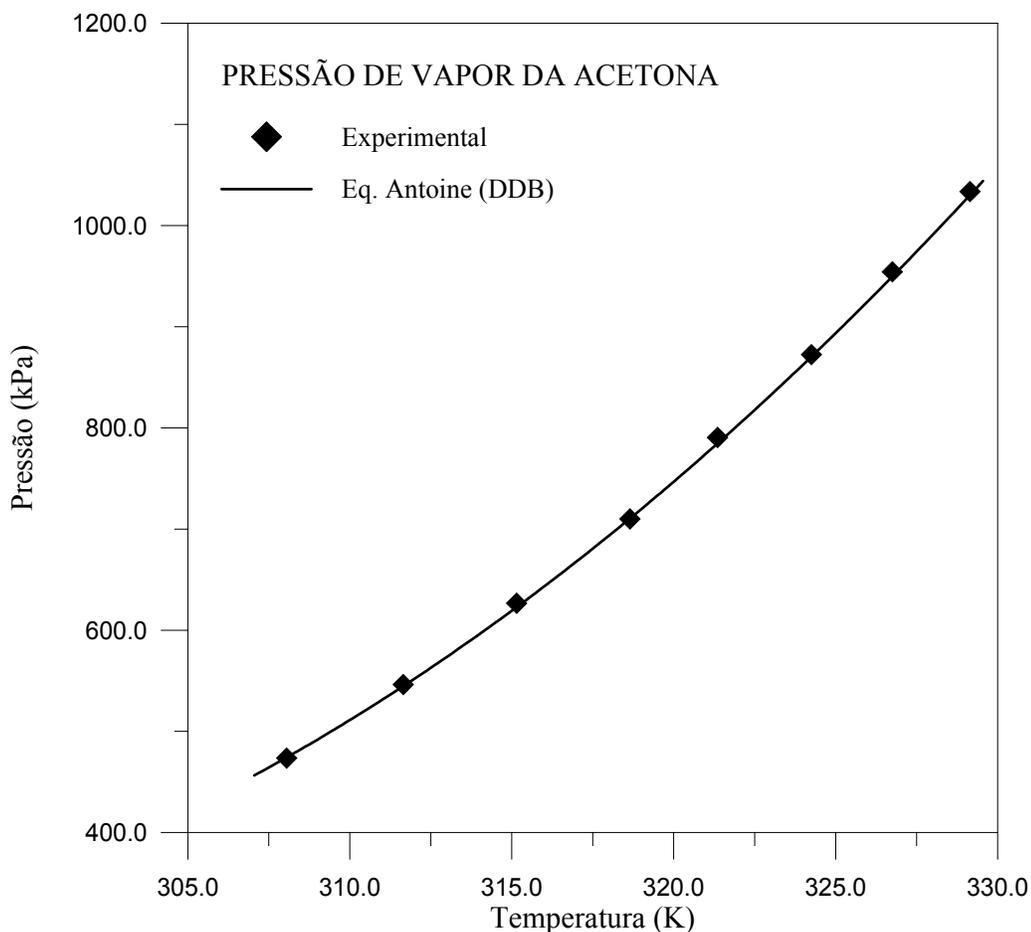


Figura 6.7. Pressão de vapor da acetona

A temperatura de ebulição correspondente a cada ponto de pressão pré-estabelecida, foi prevista a partir de dados de pressão de vapor existentes na literatura para cada componente. Isto permitiu antecipar o conhecimento do valor da temperatura da água de refrigeração para os condensadores que ficou aproximadamente em 3 °C.

Ao submeter o sistema ao aquecimento, que teve como finalidade observar o processo de ebulição e a formação de gotas de condensado no coletor da fase vapor,

constatou-se que o nível de líquido no refeedor era inferior à altura mínima estabelecida pelo procedimento experimental, ou seja, esta deveria cobrir a resistência de aquecimento para que a mesma não fosse danificada. Se fosse constatado que no início da ebulição o nível de líquido na câmara de mistura fosse muito elevado, ou seja, a célula tivesse uma quantidade de alimentação superior a necessária, retirava-se parte do líquido deste reservatório, com a finalidade de se manter um nível adequado de líquido no refeedor para a correta operação da célula.

Este procedimento foi moroso, mas indispensável para se conseguir uma ebulição uniforme dos caudais de líquido e de vapor circulantes no refeedor, de acordo com os procedimentos aconselhados na literatura para a maioria dos sistemas (Boublik et al., 1973) sendo o valor de aproximadamente de 60 a 80 gotas por minuto para a correta operação. Observou-se que o volume de alimentação é uma variável muito importante para o bom desempenho da célula e que o seu intervalo de variação é extremamente pequeno, e que depende do projeto do refeedor e do tubo Cottrell.

Obtido o volume de alimentação correto, procedeu-se novamente, o aquecimento da solução e a regulação da agitação de modo a obter um caudal de 60-70 gotas por minuto. Quando o sistema atingia a ebulição, e se esta temperatura fosse a cima de 100°C, ajustava-se a temperatura de aquecimento para 5° C acima da temperatura de equilíbrio e com isto evita-se sobreaquecimento dos vapores. Após a constância das variáveis temperatura, pressão e a vazão de líquido recirculado (dada pela contagem do número de gotas) para a câmara de misturas do ebulliômetro, podia-se a leitura da pressão e da temperatura dos vapores do sistema em equilíbrio.

Para cada componente puro foram obtidos vários pontos experimentais, e juntamente com os da literatura, cobriu-se as faixas de temperaturas de interesse para as determinações experimentais de equilíbrio líquido-vapor.

Estes dados foram considerados como teste dos ebulliômetros Fischer e Othmer, os quais foram correlacionados pela Equação de Antoine, equação (60) para determinar suas constantes. A Tabela 6.15 apresenta os resultados obtidos.

6.2.4 - Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor

Concluídos os testes preliminares de aferição do sistema Fischer e validação da nova célula construída, foi iniciada uma nova etapa, que compreendeu a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para misturas.

6.2.4.1 - Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor

O procedimento para a determinação dos dados experimentais isobáricos de equilíbrio-líquido vapor, para os sistemas estudados, foi apresentado o na seção 6.2.3.

Para cada ponto experimental, uma vez atingida a temperatura de equilíbrio, esperou-se cerca de 30 minutos antes de proceder a leitura da pressão, temperatura e coleta das fases líquidas e vapor condensado em equilíbrio. No ebuliômetro de Fischer, estas amostras foram coletas através de acionamentos simultâneos de válvulas solenóide, correspondentes aos coletores das fases líquida e vapor, enquanto que na nova célula desenvolvida, foram efetuadas através de seringas. Essas amostras eram acondicionadas em frascos adequados e submetidos a refrigeração. Com isto evitava-se perdas de seus constituintes, que posteriormente eram analisados.

6.2.5 - Métodos de Análise

As composições das amostras das fases líquidas e vapor para os sistemas binários no equilíbrio: pentano(1) + dodecano(2), heptano(1) + dodecano(2), decano(1) + dodecano(2) e acetona(1) + água(2), apresentadas nas Tabelas 6.7 a 6.10, respectivamente, foram determinadas pela medição de suas densidades, usando-se um densímetro digital Anton Paar DMA 60 com célula remota DMA 602 e curvas de calibração a 25 °C.

As curvas de calibração de densidade versus composição utilizadas para a determinação das composições das amostras das fases líquidas e vapor condensado dos sistemas acima descritos, foram obtidas a partir de misturas sintéticas preparadas gravimetricamente através de balança analítica (AND-HR-120-Japão, $\pm 0,0001$ g). O parágrafo 6.6 apresenta estes dados na forma de tabelas e gráficos.

Uma vez determinadas suas composições e confirmada a consistência termodinâmica dos dados de ELV, obtidos experimentalmente, diagramas T-x,y foram construídos para os sistemas pentano(1) + dodecano(2) a 100 kPa, heptano(1) + dodecano(2) a 40 kPa, decano(1) + dodecano(2) a 70 kPa, heptano(1) + decano(2) + dodecano(3) a 70 kPa e acetona(1) + água(2) a 93,33 kPa, e estão apresentados nas Figuras 6.8, 10, 12 e 14, respectivamente. Também foram construído os diagramas x-y para o pentano nas pressões de 100 kPa no sistema pentano(1) + dodecano(2) na Figura 6.9, para o heptano nas pressões de 40 kPa no sistema heptano(1) + dodecano(2) na Figura 6.11, e para o decano nas pressões de 70 kPa no sistema decano(1) + dodecano(2) na Figura 6.13, respectivamente.

A obtenção dados de ELV pelo ebuliômetro Fischer, para o sistema pentano + dodecano, com dois pontos experimentais acima do ponto crítico do pentano, apresentado na Figura 6.8, só foi possível pela introdução de refrigeração complementar na saída da fase líquida do Fischer, pelo fato do pentano apresentar volatilidade relativa muito superior ao dodecano. Observa-se também na Figura 6.8 que o pentano se apresenta em condições supercríticas na região rica em dodecano a 100kPa. Estes dados juntamente com os dados de ELV do sistema heptano + dodecano foram publicados no Journal of Chemical Engineering Data, como pode ser verificado no anexo 6.

Tabela 6.7. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema pentano(1) + dodecano(2). Fração molar de líquido x_i , temperatura T , fração molar de vapor y_i e pressão P

x_1	T (K)	y_1	P (kPa)	x_1	T (K)	y_1	P (kPa)
0,0000	474,05	0,0000	70,00	0,0000	487,94	0,0000	100,0
0,0010	472,45	0,0409	70,00	0,0011	480,93	0,2693	100,0
0,0114	463,85	0,3184	70,00	0,0095	478,53	0,3643	100,0
0,0428	453,55	0,5307	70,00	0,0642	456,1	0,6539	100,0
0,0847	425,75	0,8228	70,00	0,0989	431,57	0,8225	100,0
0,1855	389,55	0,9832	70,00	0,1559	396,62	0,9455	100,0
0,2334	367,55	0,9900	70,00	0,3698	355,06	0,9790	100,0
0,3854	345,35	0,9983	70,00	0,4831	338,94	0,9869	100,0
0,4210	338,35	0,9990	70,00	0,7661	315,8	0,9930	100,0
0,4882	328,55	0,9990	70,00	0,9832	309,4	0,9980	100,0
0,7872	304,65	0,9990	70,00	1,0000	308,8	1,0000	100,0
0,9592	299,55	0,9990	70,00				
1,0000	298,85	1,0000	70,00				

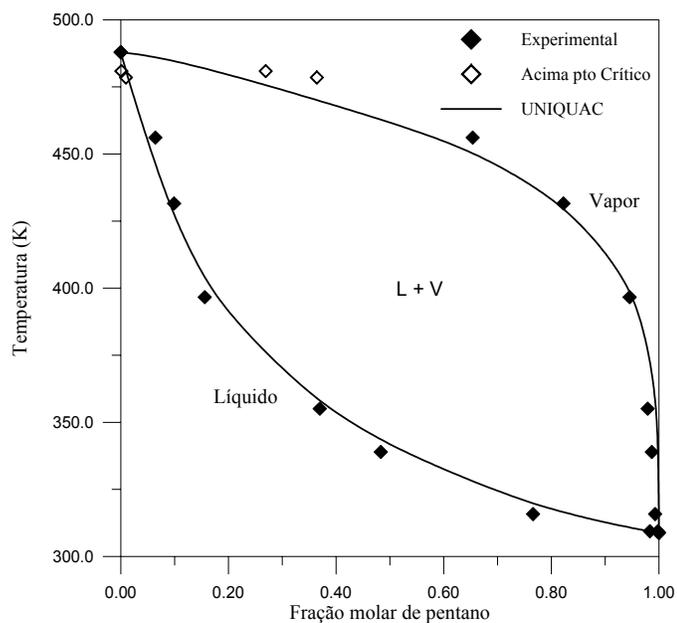


Figura 6.8. Diagrama T-x,y para o sistema pentano(1) + dodecano(2) a 100 kPa

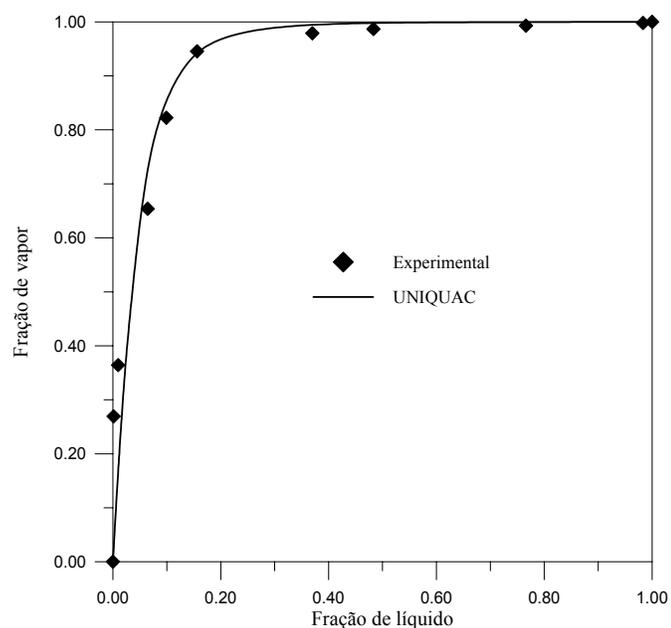


Figura 6.9. Diagrama x-y do pentano a pressão de 100 kPa no sistema pentano(1) + dodecano(2)

Tabela 6.8. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema heptano(1) + dodecano(2). Fração molar de líquido x_i , temperatura T , fração molar de vapor y_i e pressão P

x_1	T (K)	y_1	P (kPa)	x_1	T (K)	y_1	P (kPa)	x_1	T (K)	y_1	P (kPa)
0,0000	454,20	0,0000	40,0	0,0000	474,02	0,0000	70,0	0,0000	487,94	0,0000	100,0
0,0111	449,69	0,1709	40,0	0,0045	470,32	0,0909	70,0	0,0179	482,14	0,1866	100,0
0,0298	442,08	0,3641	40,0	0,0288	463,91	0,2182	70,0	0,0253	475,03	0,3111	100,0
0,1157	414,14	0,7714	40,0	0,1028	444,38	0,4882	70,0	0,0452	468,92	0,3984	100,0
0,2112	393,31	0,8997	40,0	0,1890	427,46	0,7239	70,0	0,0949	459,70	0,4822	100,0
0,3537	372,68	0,9391	40,0	0,2667	414,84	0,8034	70,0	0,1443	442,88	0,6659	100,0
0,5201	362,27	0,9759	40,0	0,2924	407,13	0,8894	70,0	0,2895	416,95	0,8578	100,0
0,5933	354,96	0,9797	40,0	0,5109	379,99	0,9655	70,0	0,5271	389,01	0,952	100,0
0,9163	345,25	0,9990	40,0	0,6678	371,78	0,9685	70,0	0,7374	380,59	0,9835	100,0
1,0000	343,14	1,0000	40,0	0,9053	361,97	0,9989	70,0	0,9112	373,89	0,9966	100,0
				1,0000	359,57	1,0000	70,0	1,0000	370,98	1,0000	100,0

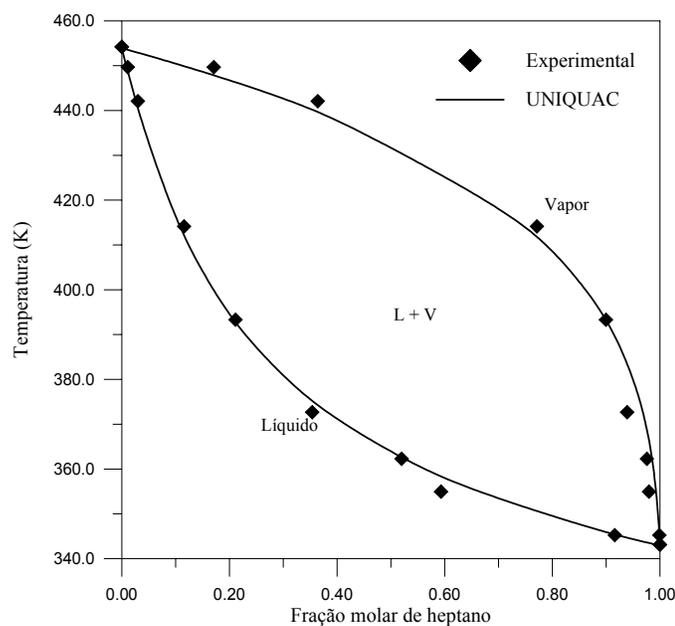


Figura 6.10. Diagrama T-x,y para o sistema heptano(1) + dodecano(2) a 40 kPa

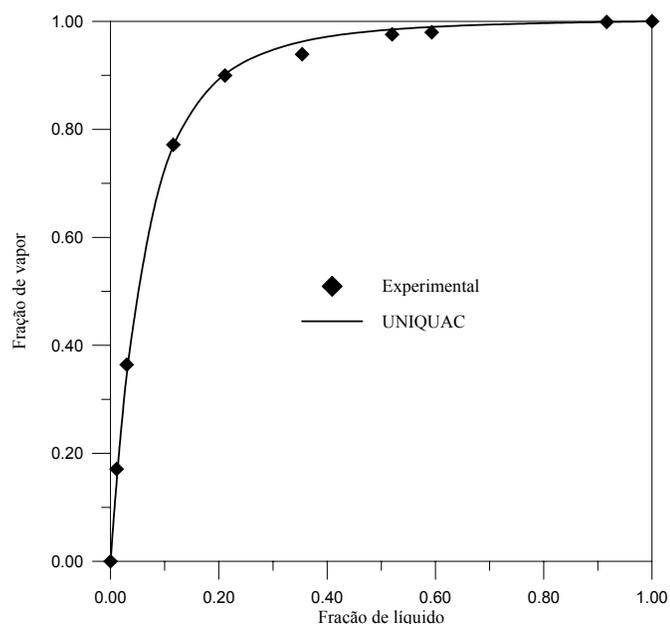


Figura 6.11. Diagrama x-y do heptano a pressão de 40 kPa no sistema heptano(1) + dodecano(2)

Tabela 6.9. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema decano(1) + dodecano(2). Fração molar de líquido x_i , temperatura T , fração molar de vapor y_i e pressão P

x_1	T (K)	y_1	P (kPa)	x_1	T (K)	y_1	P (kPa)
0,0000	474,03	0,0000	70,0	0,0000	487,94	0,0000	100,0
0,0765	469,45	0,2032	70,0	0,0656	483,15	0,1895	100,0
0,1307	465,35	0,3300	70,0	0,1193	479,20	0,3111	100,0
0,2821	455,15	0,5648	70,0	0,2485	471,05	0,5051	100,0
0,3287	452,15	0,6282	70,0	0,3621	463,95	0,6525	100,0
0,4945	443,35	0,7926	70,0	0,5041	457,25	0,8139	100,0
0,6014	440,15	0,8343	70,0	0,7130	450,45	0,8949	100,0
0,7666	436,15	0,9213	70,0	0,8981	448,15	0,9387	100,0
0,9223	434,15	0,9615	70,0	0,9223	447,55	0,9583	100,0
1,0000	433,39	1,0000	70,0	1,0000	446,60	1,0000	100,0

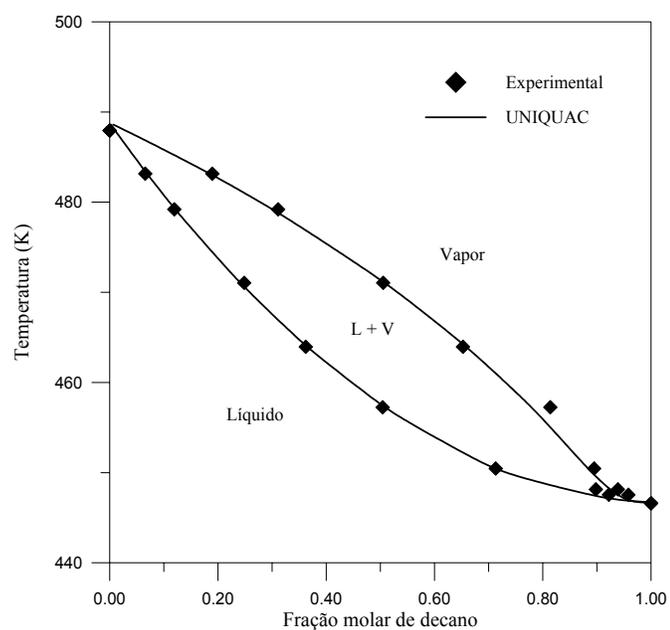


Figura 6.12. Diagrama T-x,y para o sistema decano(1) + dodecano(2) a 70 kPa

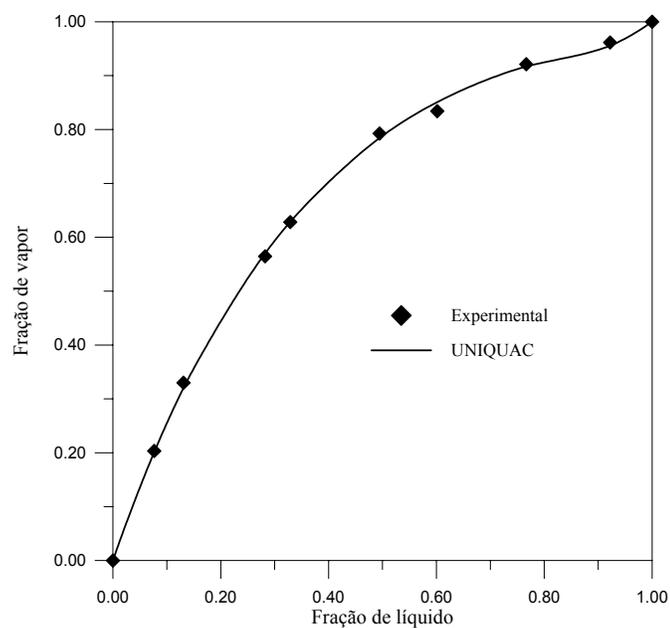


Figura 6.13. Diagrama x-y do decano a pressão de 70 kPa no sistema decano(1) + dodecano(2)

Tabela 6.10. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema acetona(1) + água(2). Fração molar de líquido x_1 , temperatura T , fração molar de vapor y_1 e pressão P

x_1	T (K)	y_1	P (kPa)	x_1	T (K)	y_1	P (kPa)
0,0000	370,85	0,0000	93,33	0,0710	343,85	0,7036	93,33
0,0020	367,95	0,1148	93,33	0,0881	340,55	0,7250	93,33
0,0040	362,45	0,2698	93,33	0,1647	336,25	0,7505	93,33
0,0150	358,35	0,4296	93,33	0,3499	332,65	0,8104	93,33
0,0477	351,35	0,5839	93,33	0,5777	329,85	0,8577	93,33
0,0559	347,95	0,6522	93,33	1,0000	326,75	1,0000	93,33

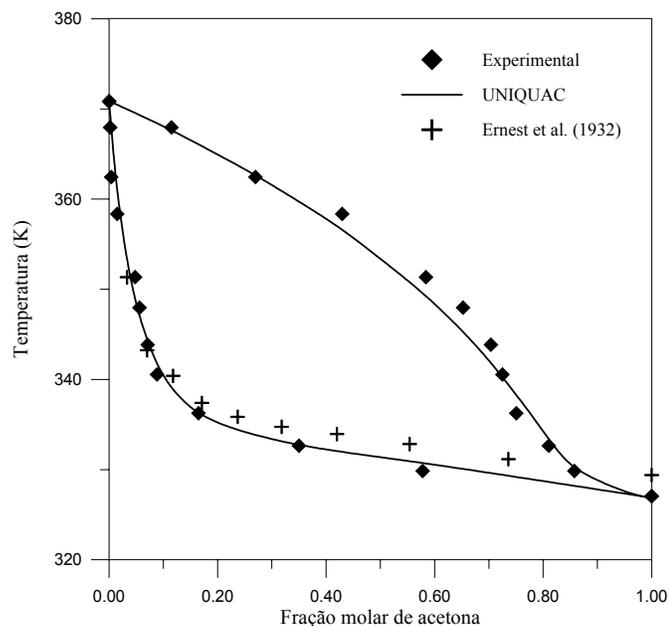


Figura 6.14. Diagrama T-x,y para o sistema acetona(1) + água(2) (LEGENDA: Correlação UNIQUAC é baseada nos dados experimentais observados a 93,33 kPa; os valores apresentados por Gmehling (1995) a 101,325 kPa foram também plotados para comparação e teste do novo ebuliômetro. Observa-se que o comportamento dos pontos obtidos experimentalmente da acetona na fase líquida foi semelhante aos obtidos na literatura mesmo em pressão um pouco inferior.)

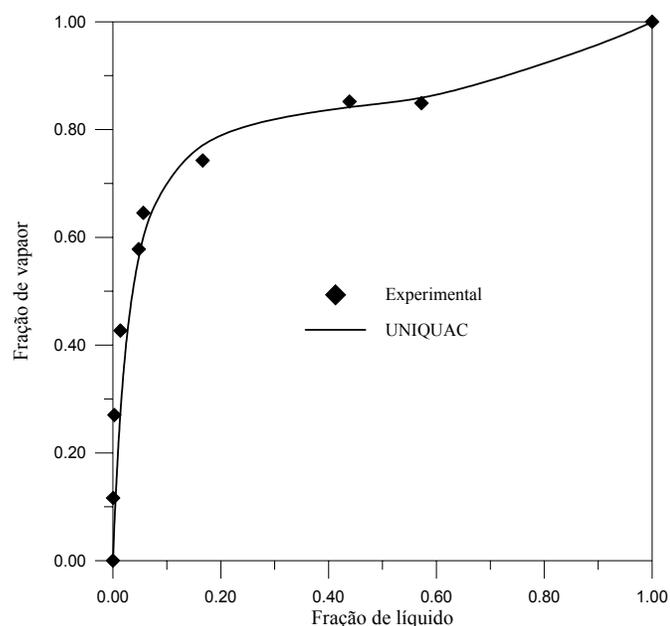


Figura 6.15. Diagrama x-y da acetona a pressão de 93,33 kPa no sistema acetona(1) + água(2)

A determinação das composições das fases líquidas e vapor, das misturas ternárias heptano(1) + decano(2) + dodecano(3), apresentadas na Tabela 6.11, foram efetuadas por cromatografia (Cromatógrafo CG VARIAN Star 3400 Cx). Observa-se na Figura 6.16, que o comportamento entre as linhas de amarração correspondentes as amostras coletadas das fases líquida e vapor experimentais, e as linhas de amarração obtidas pelo modelo UNIQUAC apresentaram comportamentos semelhantes, indicando que os dados apresentaram ótima consistência termodinâmica.

Tabela 6.11. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema heptano(1) + decano(2) + dodecano(3). Fração molar de líquido x_i , temperatura T , fração molar de vapor y_i , e pressão P

x_1	x_2	T (K)	y_1	y_2	P (kPa)
0,0000	0,0000	474,23	0,0000	0,0000	70,0
0,2103	0,3009	445,05	0,6351	0,2033	70,0
0,0000	1,0000	433,30	0,0000	1,0000	70,0
0,3908	0,1925	430,05	0,8356	0,1121	70,0
0,4691	0,2244	414,35	0,8580	0,1335	70,0
0,6713	0,0868	411,85	0,8992	0,0619	70,0
0,4259	0,2255	408,95	0,8546	0,1220	70,0
0,2554	0,3620	407,05	0,7462	0,2021	70,0
0,1861	0,6261	404,65	0,7934	0,1994	70,0
0,2956	0,3886	403,75	0,7600	0,2037	70,0
0,1918	0,6196	401,35	0,7921	0,2005	70,0
1,0000	0,0000	359,42	1,0000	0,0000	70,0

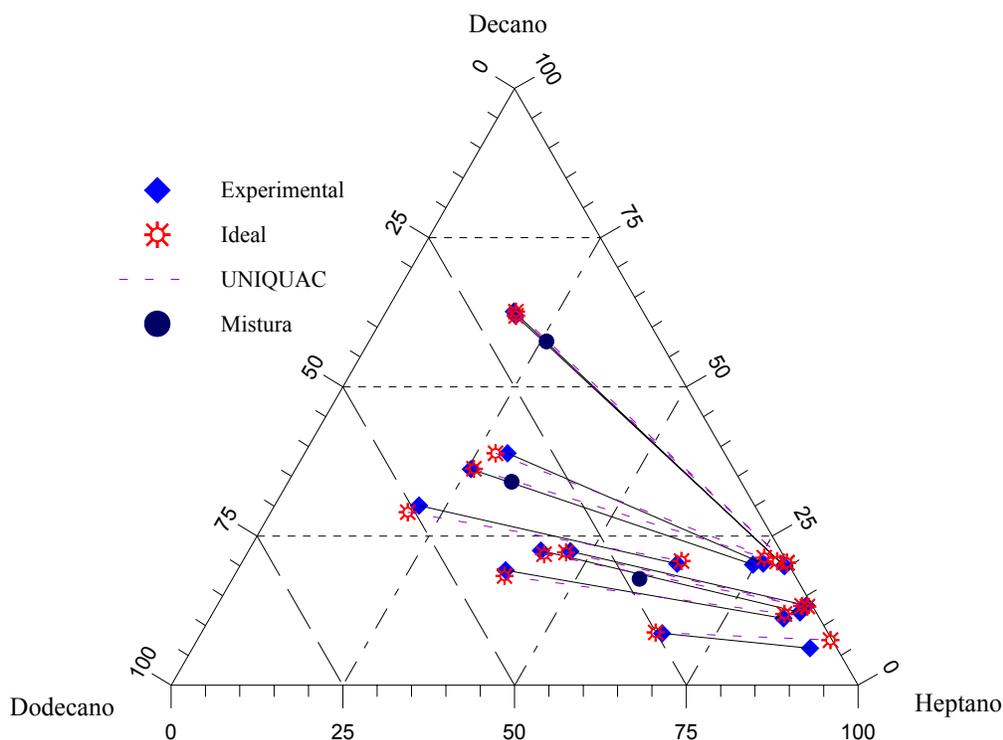


Figura 6.16. Diagrama x,y para o sistema heptano(1) + decano(2) + dodecano a 70 kPa, obtidos com o novo ebulliômetro de recirculação da fase vapor

Para o sistema o fenol(1) + água(2), as suas composições, apresentadas na Tabela 6.12, foram realizadas por analisador do teor de carbono orgânico Total (TOC-5000A da SHIMADZU). Os dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema foram realizados a três níveis de pressão, com concentrações de fenol na faixa de 127,8 a 1554 ppm de carbono, ou em termos de fração molar 0,0000319 a 0,0003890, respectivamente, as quais estão apresentadas na Tabela 6.12. Os dados obtidos nos permitem observar que nas misturas com concentrações baixas de fenol em água, embora o fenol seja menos volátil que água, a composição de fenol é maior na fase vapor, indicando que esta faixa de concentração está no acima do ponto de azeótropo do sistema. Com o novo ebulliômetro, pôde-se descobrir as variações pequenas de concentração em termos de temperatura e pressão, e devido à precisão do TOC, foi também possível fazer uma determinação rigorosa. A Figura 6.17 apresenta o diagrama x-y para o sistema fenol(1) + água(2) estudado.

Tabela 6.12. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema fenol(1) + água(2). Fração molar de líquido x_i , temperatura T , fração molar de vapor y_i , e pressão P

x_1	T (K)	y_1	P (kPa)	x_1	T (K)	y_1	P (kPa)
0,0000422	357,25	0,0000744	53,37	0,0000535	357,55	0,0000914	53,94
0,0000404	365,05	0,0000741	73,59	0,0001416	356,85	0,0002815	54,28
0,0000443	370,75	0,0000901	92,87	0,0001383	365,35	0,0002552	75,23
0,0000319	356,65	0,0000492	51,13	0,0001361	371,15	0,0002417	92,50
0,0000342	365,55	0,0000558	74,21	0,0002141	356,85	0,0003890	53,04
0,0000362	371,15	0,0000612	92,53	0,0002045	365,35	0,0003863	75,03
0,0000368	370,75	0,0000677	91,70	0,0001939	371,15	0,0003657	93,47
0,0000354	371,05	0,0000637	91,99	0,0000779	357,45	0,0001413	54,50
0,0000581	369,25	0,0001161	88,02	0,0000747	368,55	0,0001415	85,34
0,0000564	364,65	0,0001036	73,01	0,0000696	363,45	0,0001084	68,29

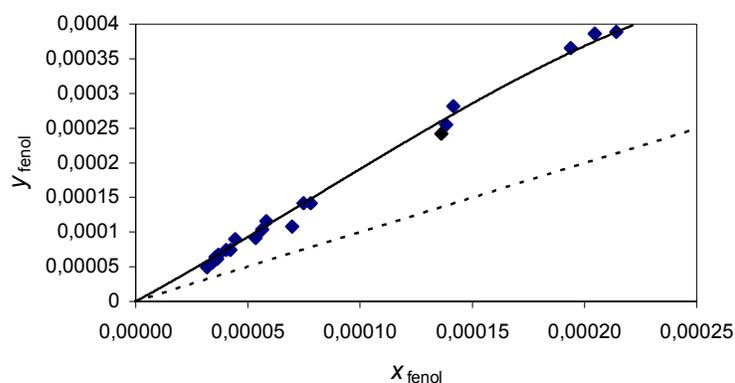


Figura 6.17. Diagrama y-x (fração molar) para o sistema fenol(1) + água(2) nas pressões de 51 a 94 kPa e temperaturas de 356 a 371 K (LEGENDA: ♦ Experimental; — UNIQUAC ($\gamma_3^\infty = 38.85$))

A Figura 6.18 apresenta a curva de destilação da gasolina sem aditivo, cujos dados de equilíbrio líquido-vapor foram obtidos através do novo ebuliômetro, conforme dispositivo mostrado na Figura 5.2 na pressão 760 mmHg. Os dados de temperatura, densidade (picnômetro) e porcentagem de volume líquido de destilado foram submetidos ao simulador HYSYS com a finalidade de estimar propriedades desconhecidas tais como temperatura do ponto de ebulição da mistura de gasolina, peso molecular, densidade, viscosidade, pressão crítica, temperatura crítica, etc., cujos valores estão mostrados na Tabela 6.13 e com isso caracterizar a amostra de gasolina.

Tabela 6.13. Propriedades estimadas através do Hysys para gasolina sem aditivo a partir dos pontos de ebulição de suas frações obtidas pelo ebulliômetro desenvolvido

Nome do Componente	Ponto Ebulição	x_i molar	Peso molecular	ρ g/cm ³	Viscosidade cP	T_{cr}^* °C	P_{cr}^* kg/cm ²	V_{cr}^* m ³ /kgmol
	K							
NBP 94	367,49	0,1163	96,69	0,64998	0,3013	527,82	23,936	0,57471
NBP 109	382,37	0,1229	102,33	0,75251	0,4223	564,48	31,666	0,46459
NBP 123	396,60	0,1171	109,01	0,76941	0,4846	581,61	30,935	0,49000
NBP 139	412,18	0,1002	115,98	0,78522	0,5595	599,71	29,949	0,52188
NBP 153	425,66	0,1088	122,55	0,79787	0,6357	614,96	29,068	0,55139
NBP 170	443,07	0,1077	131,02	0,81118	0,7401	633,74	27,753	0,59514
NBP 181	454,20	0,1493	136,01	0,82685	0,8370	647,66	27,567	0,61231
NBP 197	470,59	0,0704	142,36	0,84682	1,0105	667,31	27,063	0,64264
NBP 212	485,53	0,1073	142,56	0,90544	1,0260	697,37	29,821	0,60948

*Temperatura crítica T_{cr} , pressão crítica P_{cr} e volume crítico V_{cr} .

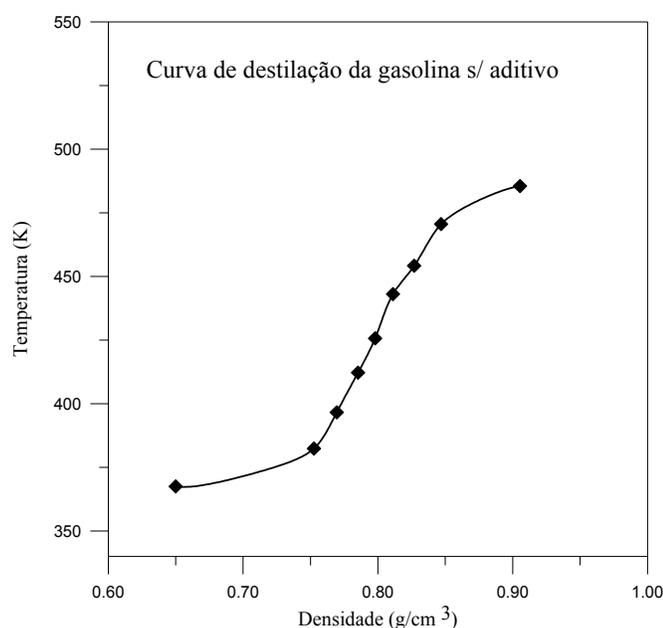


Figura 6.18. Diagrama temperatura *versus* densidade dos volumes líquido obtido na destilação da gasolina sem aditivos

A Tabela 6.14 apresenta dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas de dodecano com baixas concentrações de tensoativo não iônico (tween 20), obtidos através do novo ebulliômetro. No diagrama da Figura 6.19, observa-se que nas soluções com baixas concentrações de tween 20, não houve variações significativas da pressão de vapor do dodecano, razão pela qual o dodecano apresenta ponto de ebulição inferior ao tween 20.

Tabela 6.14. Variações da pressão de vapor do dodecano com a adição do tween 20

P (kPa)	T (K)						
0,0 mL Tween 20*		1,0 mL Tween 20*		3,0 mL Tween 20*		6,0 mL Tween 20*	
14,5	421,2	14,6	421,6	14,8	421,9	15,0	422,2
22,2	434,8	22,1	434,5	23,1	436,4	22,1	434,2
30,0	444,6	30,3	444,9	31,6	446,0	29,8	444,3
38,6	452,9	38,6	453,0	40,6	454,8	38,0	452,5
46,3	459,0	46,6	459,4	48,9	461,4	46,9	459,8
54,9	465,7	54,6	465,7	56,6	467,0	54,1	464,8
66,1	472,1	62,4	470,5	64,6	471,4	62,8	470,5
74,1	476,1	70,2	474,2	72,3	476,0	69,6	474,1
81,3	479,9	77,4	478,5	80,8	480,4	77,9	479,0
92,0	485,5	85,7	482,6	90,5	484,7	85,4	482,6
101,6	489,1	93,2	485,6	96,9	487,6	92,6	486,0
-	-	101,7	489,5	101,7	489,7	101,7	489,8

(*O volume de dodecano adicionado na célula foi de 200mL.)

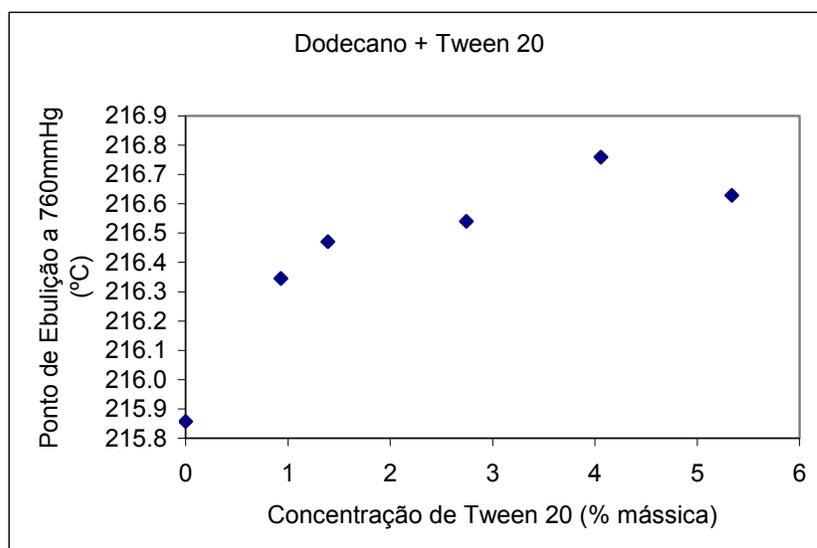


Figura 6.19. Diagrama temperatura *versus* concentração para o sistema dodecano + tween 20

(LEGENDA: A temperatura de ebulição normal foi obtida via correlação dos dados de pressão de vapor para o sistema dodecano + tween 20 nas várias razões volumétricas pré-fixadas.)

6.3 - Consistência Termodinâmica dos Dados

Para o tratamento termodinâmico dos dados de ELV, necessitou-se das pressões de vapor dos componentes puros que atendessem a faixa de temperatura usada para cada uma das misturas.

O programa ANTOINE foi usado para determinação dos parâmetros A, B, C , apresentados na equação (60). Para isto, usou-se os dados de pressões de vapor obtidos experimentalmente apresentados nas Tabelas 6.2 a 6.6, juntamente com dados de pressão de vapor gerados pelas correlações DDB (Gmehling, 1995), DIPPR (Daubert e Danner, 1995), bem como os apresentados por Smith e Srivastav (1986) e Boublik et al. (1973), cobrindo toda a faixa de temperatura.

$$\log_{10} P^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T + C} \quad (60)$$

onde P^{sat} é a pressão de vapor de saturado, T é a temperatura de saturação, e A, B e C são as constantes de Antoine, apresentadas na Tabela 6.15.

A regressão dos dados foi feita com o modelo dado pela equação (60), que usa o logaritmo decimal e a função objetivo que minimiza as diferenças absolutas entre os valores experimentais e calculados. Uma observação importante a ser feita refere-se as unidades de P^{Sat} e T , onde os valores das constantes dependem das unidades utilizadas. É importante, portanto, que se utilize os dados de P^{Sat} e T nas unidades em que se deseja estimar as constantes A, B e C . Onde P está expresso em kPa e T em Kelvin, que se encontra na Tabela 6.15.

Tabela 6.15. Parâmetros de Antoine. $\log_{10} P^{\text{Sat}} = A - B/(C+T)$, P em kPa e T em K

Substância	Ai	Bi	Ci	Faixa de T(K)	
				Literatura	Exptl
Pentano	7,09412	1198,253	248,208	278,15-540,55	278,15-309,20
Heptano	6,97251	1305,645	220,685	323,15-503,45	325,32-371,48
Decano	7,12613	1617,442	206,936	367,96-481,43	405,24-447,31
Dodecano	7,10299	1710,535	189,042	308,15-537,85	432,17-488,65
Acetona	7,11795	1211,059	229,721	307,15-375,15	308,05-329,15
Água	8,07131	1730,630	233,426	318,61-373,54	327,05-370,85

O programa Antoine utiliza um arquivo de entrada que contém as seguintes informações: o nome da substância, indicando as unidades de pressão e temperatura, bem como a referência, pressão atmosférica, número de pontos experimentais e os pares de dados de pressão de vapor e temperatura. O anexo 3 apresenta detalhes dos arquivos de dados de entrada e saída para o programa Antoine.

Após a obtenção das constantes A , B e C de Antoine para os componentes puros pentano, heptano, decano, dodecano e acetona, juntamente com os dados de composições das fases líquida e vapor, temperatura e pressão para os sistemas obtidos experimentalmente, estes dados foram correlacionados através do programa PARMOD, que contém o modelo UNIQUAC, com a finalidade de verificar a consistência termodinâmica destes dados de equilíbrio líquido-vapor, pela avaliação dos desvios resultantes. No caso do programa PARMOD, a minimização da função objetivo foi feita em relação as quatro variáveis: P, T, x e y , usando as seguintes incertezas experimentais (*) como pesos. Detalhes dos arquivos de dados de entrada e saída do PARMOD podem ser vistos no Anexo 4.

Tabela 6.16. Desvios médios e parâmetros binários do UNIQUAC

P(kPa)	A_{12}^a (K)	A_{21}^a (K)	AAD^b (x)	AAD^b (T)(K)	AAD^b (y)	$(AAD^b)(P)(kPa)$
Pentano (1) (r = 3.8253, q = 3.3160) + Dodecano (2) (r = 8.54582, q = 7.09060)						
70.00	-127,0	95,16	0,0035	0,80	0,0073	0,04
100.00	-72,54	50,31	0,0079	0,79	0,0066	0,02
Heptano (1) (r = 5.1740, q = 4.3960) + Dodecano (2) (r = 8.54582, q = 7.09060)						
40.00	8,336	-3,716	0,0013	0,46	0,0085	0,06
70.00	-99,29	63,66	0,0099	1,42	0,0098	0,06
100.00	46,12	-57,67	0,0099	1,10	0,0096	0,02
Decano (1) (r = 7.1971, q = 6.0160) + Dodecano (2) (r = 8.54582, q = 7.09060)						
70-100	491,4	-292,2,4	0,0048	0,084	0,0082	0,10
Acetona (1) (r = 2,5735, q = 2,3360) + Água (2) (r = 0,9200, q = 1,4000)						
93,33	328,7	-49,84	0,0062	0,27	0,0093	0,12
Fenol (1) (r = 3,5465, q = 2,7160) + Água (2) (r = 0,9200, q = 1,4000)						
51-94	2,13	143,8	0,0000054	0,48	0,000003	0,08

* Incertezas atribuídas na estimação: $\sigma_{x1,2} = 0,0003$; $\sigma_{y1,2} = 0,0002$; $\sigma_T = 0,15$ K e $\sigma_P = 0,25$ kPa.

^a Parâmetros de interação UNIQUAC $A_{ij} = (u_{ij} - u_{ji})/R$;

$$^b AAD = (1/N) \sum_i^N |\text{exp} - \text{calc}|_i$$

Tabela 6.17. Desvios médios e parâmetros binários do UNIQUAC^a

P(kPa)	AAD (x1) ^b	AAD (x2) ^b	ΔT^c (%)	AAD (y1) ^b	AAD(y2) ^b	ΔP^c (%)
70,0	0,00732	0,00458	8,623	0,00925	0,00693	1,415
Heptano (1) (r = 5,1740, q = 4,3960) + Decano (2) (r = 7,1971, q = 6,0160) + Dodecano (3) (r = 8,5458, q = 7,0906)						

Incertezas atribuídas na estimação: $\sigma_{x1,2} = 0,0003$; $\sigma_{y1,2} = 0,0002$; $\sigma_T = 0,15$ K e $\sigma_P = 0,25$ kPa.

^aParâmetros de interação UNIQUAC: $a_{ij} = (u_{ij} - u_{jj})/R$: $a_{121}/K = 279,5$; $a_{211}/K = 74,30$;

$a_{131}/K = 736,0$; $a_{311}/K = -571,2$; $a_{231}/K = 193,8$; $a_{321}/K = -306,0$.

^b $AAD = (1/N) \sum_i^N |\text{exp} - \text{calc}|_i$

^c $\Delta = (100/N) \sum_i^N |(\text{exp} - \text{calc})/\text{exp}|_i$.

Os testes de consistência dos dados experimentais de ELV dos sistemas: pentano(1) + dodecano(2), heptano(1) + dodecano(2), decano(1) + dodecano(2), heptano(1) + decano(2) + dodecano(3), acetona(1) + água(2) e fenol(1) + água(2), apresentaram desvios médios absolutos entre as frações molares experimentais e calculadas, para o componente mais volátil na fase vapor, inferiores a 0,010. Isto confirma que os dados são termodinamicamente consistentes. Estes dados encontram-se nas Tabelas 6.16 (sistemas binários) e 6.17 (sistema ternário), respectivamente, incluindo os parâmetros de correlação determinados pelo modelo UNIQUAC, descrevendo o comportamento não ideal da fase líquida.

Tanto na modelagem termodinâmica, quanto no teste de consistência dos dados de ELV para os sistemas, a fase de vapor foi descrita por meio da equação de estado do Virial, truncada no segundo termo. O segundo coeficiente do Virial foi calculado pela correlação por Hayden e O'Connell (1975). Para verificar a consistência destes dados de ELV obtidos foi usado o programa PARMOD (Larsen et al, 1987) que usa o modelo UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975) para descrever a não idealidade da fase líquida. A otimização dos parâmetros UNIQUAC para cada conjunto de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor foi estimada mediante a minimização de uma função objetivo, dos desvios de todas as variáveis (P, T, x_i, y_i).

6.4 - Densidade e Volume de Excesso

As misturas sintéticas de referência, preparadas para os sistemas pentano(1) + dodecano(2), heptano(1) + dodecano(2), decano(1) + dodecano(2) e acetona(1) + água, foram

preparadas gravimetricamente pelo uso de balança analítica (AND-HR-120-Japão, $\pm 0,0001\text{g}$) e reagentes MERCK (Tabela 6.1).

As isotermas a 25 °C, apresentadas nas Figuras 6.20, 6.22 e 6.24, foram utilizadas como curva de calibração para determinar as composições das fases líquida e vapor, dos sistemas pentano (1) + dodecano (2), heptano (1) + dodecano (2), decano (1) + dodecano (2) e acetona (1) + água (2) através das medidas de suas densidades.

Os volumes molares de excessos V^E para os sistemas acima, foram calculados a partir de suas composições molares e densidade, de acordo com a equação (61) e então correlacionados pela expansão de Redlich-Kister (Hála et al, 1967), vide equação (62). As Figuras 6.21, 23, 25 e 26 mostram a qualidade dos ajustes dos parâmetros.

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - x_1 V_1 - x_2 V_2 \quad (61)$$

$$V^E = x_1(1-x_1) \left(b + c(2x_1 - 1) + d(2x_1 - 1)^2 \right) \quad (62)$$

Os dados de volume de excesso estão coerentes com os valores fornecidos pela literatura (Gómez-Ibáñez e Liu, 1963) para n-alcenos em termos de sinal e forma da curva, veja Figura 6.23.

As Tabelas 6.18 a 6.23, apresentam os valores de volume molar de excesso V^E obtidos para as misturas sintéticas em função da fração molar de pentano, para o sistema pentano(1) + dodecano(2) a 25 °C, para o sistema heptano(1) + dodecano(2), a de 25 °C, e para o sistema decano(1) + dodecano(2), nas temperaturas de 25, 45 e 65 °C e para o sistema acetona(1) + água(2), na temperatura de 25 °C, respectivamente, e estão representados graficamente nas Figuras 6.21, 23, 25 e 26, respectivamente. Os volumes molares de excesso para estes sistemas apresentaram valores negativos para todas as isotermas, significando que houve uma melhor acomodação entre as moléculas, ou seja, contração do volume.

Tabela 6.18. Valores experimentais de fração molar x_1 , densidades ρ , e os volumes molares de excesso V^E , para o sistema pentano(1) + dodecano(2) a 298,15 K

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)
1,0000	0,6228	0,000	0,5671	0,7025	-1,139
0,9465	0,6376	-0,457	0,4571	0,7143	-1,039
0,8872	0,6516	-0,760	0,3293	0,7262	-0,968
0,8211	0,6648	-0,949	0,1851	0,7367	-0,600
0,7471	0,6779	-1,120	0,0000	0,7475	0,000
0,6629	0,6904	-1,165			

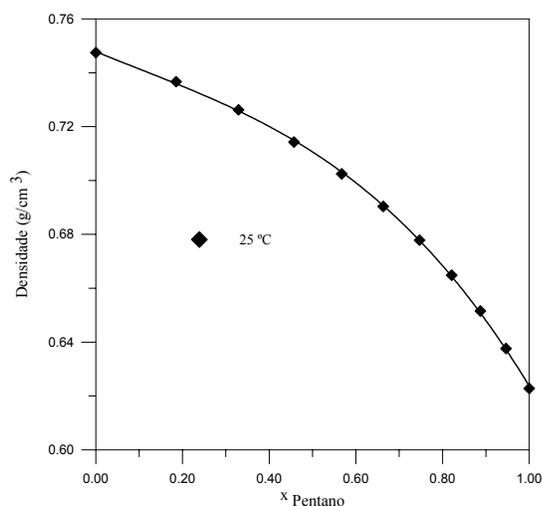


Figura 6.20. Curvas de calibração da densidade *versus* fração molar para o sistema pentano(1) + dodecano(2)

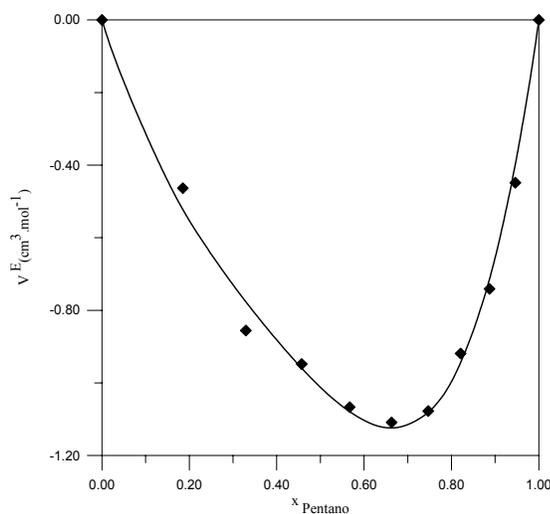


Figura 6.21. Volume molar de excesso V^E para o sistema (x)pentano(1) + (1-x)dodecano(2) a 298,15 K

◆ valores experimentais de V^E — calculado a partir de:
 $V^E = x*(1-x)*(-4,0487 - 2,3041*(2*x-1) - 2,1840*(2*x-1)**2)$

Tabela 6.19. Valores experimentais de fração molar x_1 , densidades ρ , e os volumes molares de excesso V^E , para o sistema heptano(1) + dodecano(2) a 298,15 K

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)
1,0000	0,6830	0,000	0,5094	0,7234	-0,297
0,9334	0,6902	-0,144	0,3998	0,7298	-0,235
0,8615	0,6971	-0,239	0,2796	0,7359	-0,137
0,7840	0,7038	-0,275	0,1475	0,7420	-0,015
0,6996	0,7105	-0,320	0,0000	0,7486	0,000
0,6086	0,7171	-0,332	-	-	-

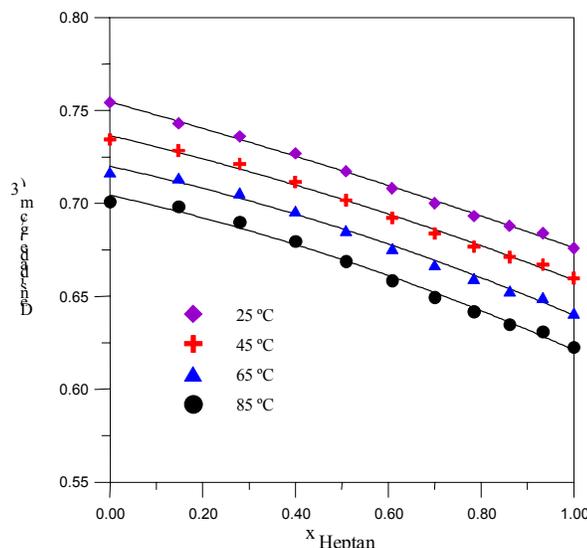


Figura 6.22. Curvas de calibração da densidade *versus* fração molar para o sistema heptano(1) + dodecano(2)

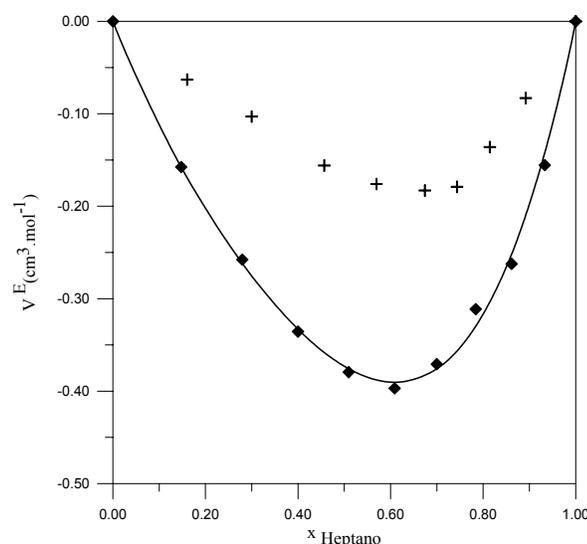


Figura 6.23. Volume molar de excesso V^E para o sistema (x)heptano(1) + (1-x)dodecano(2) a 298,15 K

◆ valores experimentais de V^E ; + Gómes-Ibáñez e Liu, 1963 e ___ calculado a partir de:

$$V^E = x*(1-x)*(-1,4929 - 0,5957*(2*x-1) - 0,3639*(2*x-1)**2)$$

Tabela 6.20. Valores experimentais de fração molar x_1 , densidades ρ , e os volumes molares de excesso V^E , para o sistema decano(1) + dodecano(2) a 298,15 K

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)
1,0000	0,7264	0,0000	0,4385	0,7409	-1,0940
0,9132	0,7303	-0,5702	0,3335	0,7418	-0,8688
0,8233	0,7334	-0,9502	0,2264	0,7425	-0,5618
0,7314	0,7364	-1,2891	0,1156	0,7432	-0,2504
0,6352	0,7384	-1,3577	0,0000	0,7442	0,0000
0,5384	0,7398	-1,2876	-	-	-

Tabela 6.21. Valores experimentais de fração molar x_1 , densidades ρ , e os volumes molares de excesso V^E , para o sistema decano(1) + dodecano(2) a 318,15 K

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)
1,0000	0,7120	0,0000	0,4372	0,7300	-1,2498
0,9132	0,7169	-0,7473	0,3335	0,7313	-0,9489
0,8233	0,7210	-1,2461	0,2265	0,7325	-0,6072
0,7313	0,7242	-1,5235	0,1154	0,7338	-0,2965
0,6366	0,7266	-1,5620	0,0000	0,7352	0,0000
0,5385	0,7284	-1,4228	-	-	-

Tabela 6.22. Valores experimentais de fração molar x_1 , densidades ρ , e os volumes molares de excesso V^E , para o sistema decano(1) + dodecano(2) a 338,15 K

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)
1,0000	0,6956	0,0000	0,4372	0,7140	-1,5190
0,9132	0,7007	-0,8525	0,3335	0,7152	-1,1949
0,8233	0,7048	-1,4137	0,2265	0,7162	-0,8260
0,7313	0,7080	-1,6943	0,1154	0,7170	-0,3630
0,6366	0,7104	-1,7609	0,0000	0,7182	0,0000
0,5385	0,7125	-1,7547	-	-	-

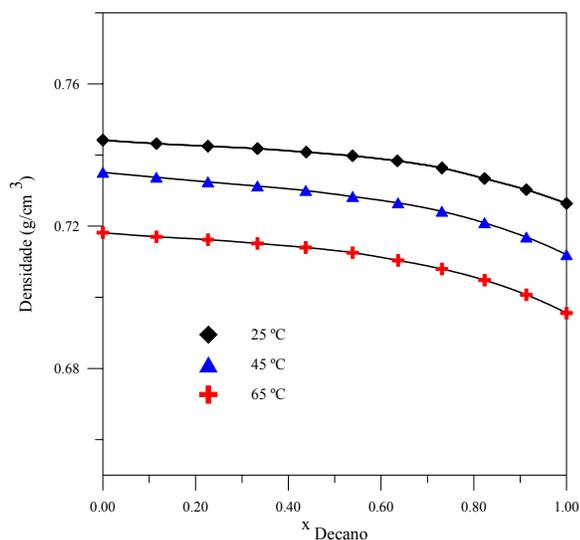


Figura 6.24. Curvas de calibração da densidade *versus* fração molar para o sistema decano(1) + dodecano(2)

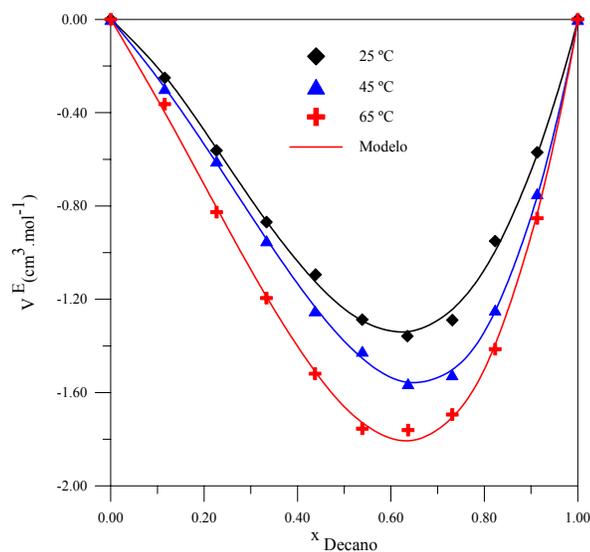


Figura 6.25. Volumes molares de excesso V^E para o sistema (x)decano(1) + (1-x)dodecano(2)

◆ valores experimentais de V^E ; ___ calculado a partir:

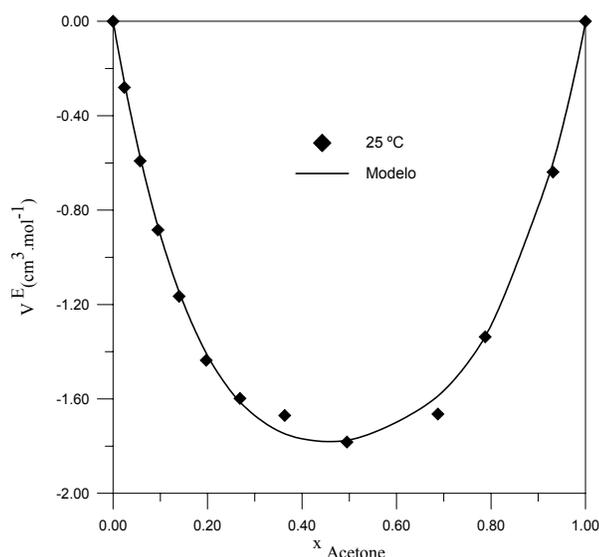
$$V^E = x_1(1-x_1)\{-4.9640 - 3.1056(2x_1-1) + 0.3401(2x_1-1)^2\}, \quad AAD = 0.019 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

$$V^E = x_1(1-x_1)\{-5.5219 - 4.1668(2x_1-1) - 0.9161(2x_1-1)^2\}, \quad AAD = 0.012 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

$$V^E = x_1(1-x_1)\{-6.6386 - 4.0997(2x_1-1) - 0.7040(2x_1-1)^2\}, \quad AAD = 0.021 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Tabela 6.23. Valores experimentais de fração molar x_1 , densidades ρ , e os volumes molares de excesso V^E , para o sistema acetona(1) + água(2) a 298,15 K

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)	x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)
1,0000	0,78658	0,00000	0,1397	0,95618	-1,1656
0,6876	0,83219	-1,6643	0,0950	0,97060	-0,8843
0,4949	0,86230	-1,7828	0,0570	0,98268	-0,5914
0,3633	0,88846	-1,6706	0,0239	0,99224	-0,2797
0,2683	0,91507	-1,5981	0,0000	0,99704	0,0000
0,1971	0,93801	-1,4366	-	-	-

Figura 6.26. Volume molar de excesso V^E para o sistema (x)acetona(1) + (1-x)água(2)

◆ valores experimentais de V^E ; — calculado a partir:

$$V^E = x_1(1-x_1)[-7.09540 + 0.64662(2x_1 - 1) - 3.82633(2x_1 - 1)^2]$$

6.5 - Pesquisa de Dados Experimentais Disponíveis na Literatura para Sistemas com Hidrocarbonetos Alifáticos e Cíclicos Saturados.

Em termos de revisão bibliográfica podemos destacar o estudo dos métodos de cálculo de propriedades termodinâmicas, e também da simulação de processos apresentados em diversos livros textos (Hala et al. 1967; Daubert, 1985; Prausnitz et al., 1986; Reid et al., 1987; Smith et al., 1996; Sandler, 1989; Luyben, 1990) e periódicos como “Fluid Phase Equilibria”, “Journal of Chemical Engineering Data”, “Computers & Chemical Engineering” e “Brazilian Journal of Chemical Engineering”, entre outros. Usamos o DDB (Dortmund Data

Base), DECHEMA – Chemistry Data Series, vol. 1 partes 6^a, 6b, 6c e o site: “www.webofscience.fapesp.br” para a coleta dos dados termodinâmicos.

Nas Tabelas A1,A2,B1 a B3 e C1 do anexo 1, no Capítulo 8, estão descritos os dados de equilíbrio líquido+vapor, líquido+líquido+vapor, pesquisados na literatura.

6.6 - Determinação de Parâmetros K_{ij} para Sistemas Naftênicos

Os dados obtidos através da pesquisa bibliográfica para os sistemas cicloalcano + cicloalcano (CC), e também para cicloalcanos + alcanos (CA), a partir do banco de dados, DDB, foram utilizados para a determinação dos parâmetros k_{ij} , utilizando as equações de estado de Peng-Robinson original, como também a equação de estado de Peng-Robinson com as constantes de Mathias-Copeman. Também foram utilizadas as equações de Graboski-Daubert e Soave.

Após a verificação da consistência dos dados de ELV para os sistemas binários estudados neste trabalho e os coletados da literatura, constituídos pelos seguintes componentes: ciclohexano, pentano, hexano, heptano, octano e Decano, utilizou-se o programa KijPOLY que usa as equações de estado de Peng-Robinson original, como também a equação de estado de Peng-Robinson com as constantes de Mathias-Copeman. Este programa usa dados P, T, x, y , como dados de entrada, com o objetivo de determinar os parâmetros de interação k_{ij} e seus desvios em pressão e composição do componente mais volátil na fase vapor. No anexo 5 estão apresentados os exemplos de arquivos de entrada e saída do programa KijPOLY.

Os parâmetros de interação k_{ij} obtidos através do programa KijPOLY, apresentados na Tabela 8.4 do anexo 1, no Capítulo 8, usando a equação de Peng-Robinson foram consideravelmente satisfatórios. Estes dados são importantes para garantir simulações precisas das condições de reservatórios petrolíferos e dos processos de separação petroquímicos.

Os resultados foram bastante significativos e coerentes. A diferença nos resultados demonstrados na utilização das equações PR e PR-MC é mínima, onde a equação PR-MC gerou melhores resultados.

Capítulo 7

CONCLUSÕES

7. Conclusões

* Em virtude dos constituintes pentano e dodecano apresentarem diferentes valores de volatilidades entre si, foi necessário adaptar um sistema de refrigeração complementar na corrente de saída do líquido na base da bomba Cottrell do ebuliômetro Fischer.

* Para cada componente puro, pentano, heptano, decano, dodecano e acetona, suas pressões de vapor experimentais foram correlacionadas através do uso da equação de Antoine com três parâmetros.

* As densidades das amostras das fases líquidas e vapor condensado, obtidas experimentalmente durante o estudo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) para os sistemas binários pentano(1) + dodecano(2), heptano(1) + dodecano(2), decano(1) + dodecano(2) e acetona (1) + água(2) nas suas respectivas pressões de trabalho, através do ebuliômetro Fischer e Othmer modificado, foram determinadas com precisão por intermédio do Densímetro digital DMA 60 com célula remota DMA 602.

* A precisão dos dados observados para os sistemas pentano(1) + dodecano(2), heptano(1) + dodecano, decano(1) + dodecano(2), heptano(1) + decano (2) + dodecano(3) e os sistemas aquosos com acetona e fenol foram satisfatórias, apresentando um aceitável teste de consistência termodinâmica dos desvios, mas podem ser melhoradas através do uso de instrumentos mais precisos para medir a temperatura e a pressão, uso de reagentes com grau de pureza mais elevado e a utilização gás inerte (nitrogênio) como a atmosfera sintética no sistema, em vez de ar com umidade que auxilia na degradação térmica dos componentes, especialmente para o caso dos sistemas não aquosos.

* A correlação dos resultados obtidos experimentalmente foi efetuada através da equação do UNIQUAC. Os parâmetros específicos para cada conjunto de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor foram estimados mediante a minimização de uma função objetivo que considera as quatro variáveis (PTxy) e constatou-se a consistência termodinâmica dos dados.

* Os dados obtidos experimentalmente revelaram que a diferença de tamanhos entre os hidrocarbonetos produz não idealidade significativa e que os modelos como UNIQUAC são adequados para descrição dos sistemas estudados.

* Os parâmetros de interação da regra de mistura obtidos através da equação de Peng-Robinson para a série de dados obtidos experimentalmente e da literatura (Tabelas D1 e D2 do Anexo 1, Capítulo 8) foram considerados significativos para melhorar modelagem. Estes parâmetros de mistura são importantes para a simulação de processos de refino e das condições de reservatórios.

* Os dados da curva de destilação (Figura 6.14) obtida para a gasolina sem aditivo, através da célula de circulação projetada (Figura 6.2), possibilitou a caracterização da mesma (Tabela 5.16) através do simulador Hysys (Hyprotech, 2002), de forma similar aos destiladores padrão, os quais apresentam custos elevados.

* A simplicidade e eficiência das células de recirculação da fase vapor projetadas (Figura 5.3), são demonstradas na determinação de dados de ELV para os sistemas acetona(1)+água(2), fenol (1) + água (1), heptano(1) + decano(2) + dodecano(3), dodecano(1) + tween 20 (2) e curva de destilação da gasolina, os quais foram considerados viáveis. Além disso, os dispositivos são de simples construção, baixo custo comparado com os importados e utilizam equipamentos de tecnologia nacional.

* O projeto da célula de recirculação da fase vapor foi bem executado e dependendo dos materiais aplicados para a sua execução, também pode ser utilizado para a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas a pressões moderadas, aproximadamente 1961,33 kPa.

Capítulo 8

ANEXOS

8. Anexos

Anexo.1 - Tabelas

Tabela 8.1. Sistemas com hidrocarbonetos alifáticos saturados encontrados na literatura

SISTEMA	P (mmHg)	T (°C)	Nº Ptos	AUTORES
PENTANO + DODECANO	525,04 – 750,06	25,7 – 214,79	21	Oliveira H.N.M et al. J.Chem.Eng. Data, 2002
HEPTANO + DODECANO	300,02 – 750,06	69,99 – 214,94	31	Oliveira H.N.M et al. J.Chem.Eng. Data, 2002
PROPANO + n-C ₃₂ H ₆₆	33594.5 – 34269.5	100.45 – 101.55	11	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 51 (1989) 339-351
PROPANO + n-C ₃₄ H ₇₀	32034.4 – 33684.5	97.65 – 100.28	16	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 51 (1989) 339-351
PROPANO + n-C ₃₆ H ₇₄	30616.8 – 33241.9	95.09 – 99.49	12	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 51 (1989) 339-351
PROPANO + n-C ₃₈ H ₇₈	29184.2 – 32874.4	92.37 – 98.85	12	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 51 (1989) 339-351
PROPANO + n-C ₄₀ H ₈₂	27826.6 – 32626.6	89.77 – 98.37	12	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 51 (1989) 339-351
PROPANO + n-C ₄₄ H ₉₀	25351.5 – 32349.4	84.48 – 97.65	10	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 51 (1989) 339-351
PROPANO + n-C ₄₆ H ₉₄	24586.4 – 32356.9	82.7 – 97.66	09	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 51 (1989) 339-351
PROPANO + n-C ₅₀ H ₁₀₂	22186.3 – 32101.8	77.25 – 97.18	10	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 51 (1989) 339-351
PROPANO + n-C ₃₄ H ₇₀	11873.2 – 32581.9	46.85 – 98.24	13	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 72 (1992) 251 – 266
PROPANO + n-C ₃₄ H ₇₀	11460.7 – 3162.4	45.56 – 97.00	10	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 72 (1992) 251 – 266
PROPANO + n-C ₃₄ H ₇₀	12780.7 – 30751.8	50.68 – 95.47	11	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 72 (1992) 251 – 266
PROPANO + n-C ₃₄ H ₇₀	12263.2 – 71396.7	51.62 – 155.02	14	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 72 (1992) 251 – 266
PROPANO + n-C ₃₄ H ₇₀	12068.2 – 58480.9	55.19 – 154.68	12	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 72 (1992) 251 – 266
PROPANO + n-C ₃₄ H ₇₀	11280.7 – 48550.3	57.10 – 154.81	09	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 72 (1992) 251 – 266
PROPANO + n-C ₃₄ H ₇₀	7868.0 – 25434.0	63.52 – 154.78	11	C.J.PETERS et al. Fluid Phase Equilibria, 72 (1992) 251 – 266
PENTANO+HEPTANO	76000	190.6 – 130.6	9	KATZ D.L.,BROWN G.G., Ind. Eng. Chem. 25(12),1373(1933).
PENTANO+HEPTANO	15200	235.6 – 171.1	9	KATZ D.L.,BROWN G.G., Ind. Eng.Chem. 25(12),1373(1933).
PENTANO+HEPTANO	22959.57	253.30 – 188.90	8	KATZ D.L.,BROWN G.G., Ind. Eng.Chem. 25(12),1373(1933).
PENTANO+HEXANO	750	68.200 – 35.600	12	TENN F.G.,MISSEN R.W., Can.J.Chem.Eng. 41,12(1963).
PENTANO+HEPTANO		70	17	BUROVA G.V.,KOGAN V.B., NEMTSOV M.S., Zh. Prikl. Khim. 38(11), 2505(1965).
PENTANO+HEXANO	25.00	151.41 – 512.70	10	CHEN S.S.,ZWOLINSKI B.J., J. Chem. Soc.,Faraday trans. 70, 1133 (1974).

Tabela 8.1. cont. Sistemas com hidrocarbonetos alifáticos saturados encontrados na literatura

SISTEMA	P (mmHg)	T (°C)	N° Ptos	AUTORES
PENTANO+HEPTANO	-	20.00	11	BUROVA G.V.,KOGAN V. B., NEMTSOV M. S., ZH. Prikl. Khim. 38(1),121(1965).
PENTANO+HEPTANO	7600.00	190.80 – 130.90	9	CUMMINGS L.W.T.,STONES F.W.,VOLANTE M. A, Ind. Eng. Chem. 25,728(1933).
PENTANO+HEPTANO	15200.00	235.90 – 171.00	9	CUMMINGS L.W.T.,STONES F. W., VOLANTE M.A, Ind. Eng. Chem. 25,728(1933).
PENTANO+HEPTANO	22952.00	253.50 – 198.60	8	CUMMINGS L.W.T.,STONES F. W.,VOLANTE M.A, Ind. Eng. Chem. 25,728(1933).
HEXANO+HEPTANO	58.000 – 186.10	30.00	10	SMYTH C.P.,ENGEL E.W., J.Am.Chem.Soc. 51,2646(1929).
HEXANO+HEPTANO	141.10 - 400.60	50.00	9	SMYTH C.P.,ENGEL E.W., J. Am. Chem. Soc. 51,2646(1929).
HEXANO+HEPTANO	92.30	39.500 - 14.000	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng.Chem. 17(8),810(1925).
HEXANO+HEPTANO	149.19	51.200 - 24.800	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng.Chem. 17(8),810(1925).
HEXANO+HEPTANO	233.53	63.900 - 35.700	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng.Chem. 17(8),810(1925).
HEXANO+HEPTANO	355.10	74.800 - 46.700	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind.Eng.Chem. 17(8),810(1925).
HEXANO+HEPTANO	525.80	86.600 - 57.700	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng. Chem. 17(8),810(1925).
HEXANO+HEPTANO	760.00	98.600 - 68.000	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng. Chem. 17(8),810(1925).
HEXANO+HEPTANO	280.10 - 744.50	67.50	5	BEATTY H.A.,CALINGAERT G., Ind. Eng.Chem. 26(5),504(1934).
HEXANO+HEPTANO	93.585 - 279.61	40.00	18	ZIELKIEWICZ J., J. Chem. Thermodyn. 23, 605 (1991).
HEXANO+HEPTANO	35.100 - 124.00	20.00	11	CHOI J.S.,PARK D.W.,RHIM J.N., Hwahak Konghak 23, 89 (1985).
HEXANO+HEPTANO	11584 - 63351	30.00	6	CHOI J.S.,PARK D.W.,RHIM J.N., Hwahak Konghak 23, 89 (1985).
HEXANO+HEPTANO	91.500 - 276.40	40.00	11	CHOI J.S.,PARK D.W.,RHIM J.N., Hwahak Konghak 23, 89 (1985).
HEXANO+HEPTANO	757.56	98.320 - 68.660	19	JAN D.-S.,SHIAU H.-Y., TSAI F.N., J.Chem.Eng.Data 39, 438 (1994).
HEXANO+HEPTANO	170.30 - 381.80	50.00	9	ZHAROV V.,VITMAN T.,VIIT K., EESTI NSV TEAD. AKAD. Toim. Keem. 20, 206 (1971).
HEXANO+OCTANO	92.30	61.800 - 14.000	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng. Chem. 17(8),810(1925).
HEXANO+OCTANO	149.19	74.200 - 24.800	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng.Chem. 17(8),810(1925).
HEXANO+OCTANO	233.53	86.600 - 35.700	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng. Chem. 17(8),810(1925).
HEXANO + TETRACOSANO	463.5 - 13065.8	199.85	08	JOYCE, PETRICK C. et al. J. Chem. Eng.Data, 45, 424-427, 2000
HEXANO + TETRACOSANO	5932.8 – 35042.1	300.25	09	JOYCE, PETRICK C. et al. J. Chem.Eng.Data, 45, 424-427, 2000

Tabela 8.1. cont. Sistemas com hidrocarbonetos alifáticos saturados encontrados na literatura

SISTEMA	P (mmHg)	T (°C)	Nº Ptos	AUTORES
HEXANO + TETRACOSANO	5932.8 – 38874.8	251.15	09	JOYCE, PETRICK C. et al. J. Chem. Eng. Data, 45, 424-427, 2000
HEXANO + TETRACOSANO	5932.8 – 38874.8	349.75	09	JOYCE, PETRICK C. et al. J. Chem. Eng. Data, 45, 424-427, 2000
HEXANO+OCTANO	355.10	99.200 - 46.700	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng. Chem. 17(8),810(1925).
HEXANO+OCTANO	525.80	111.70 - 57.700	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng. Chem. 17(8),810(1925).
HEXANO+OCTANO	760.00	124.30 - 68.800	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng. Chem. 17(8),810(1925).
HEXANO+OCTANO	63.200 - 483.30	55.00	13	KIRSS H.,KUDRYAVTSEVA L.S.,EIZEN O.G., EESTI NSV TEAD. AKAD. TOIM., KEEM.Geol. 24(1),15(1975).
HEXANO+OCTANO	14.042 - 151.20	25.00	12	WEIGUO S.,XUE QUIN A.,MC ELROY P.J.,WILLIAMSON A.G, J. Chem. Thermodyn. 22,905(1990).
HEXANO+DECANO	760.00	144.80 - 72.600	7	OGORODNIKOV S.K.,KOGAN V.B.,MOROZOVA A.I., ZH.PRIKL. Khim. 35(1),193(1962).
HEXANO+DECANO	21.210 - 206.81	35.00	12	MARSH K.N.,OTT J.B.,COSTIGAN M.J., J. Chem. Thermodyn. 12,343(1980).
HEXANO+UNDECANO	18.220 - 206.63	35.00	12	MARSH K.N.,OTT J.B.,COSTIGAN M.J., J. Chem. Thermodyn. 12,897(1980).
HEXANO+DODECANO	16.570 - 207.13	35.00	12	OTT J.B.,MARSH K.N.,STOKES R.H., J.Chem. Thermodyn. 13,371(1981).
HEXANO+HEXADECANO	3.2600 - 121.10	20.00	10	MC GLASHAN M.L.,WILLIAMSON A.G., Trans. Faraday Soc. 57,588(1961).
HEXANO+HEXADECANO	4.9300 - 187.12	30.0	10	MC GLASHAN M.L.,WILLIAMSON A.G., Trans. Faraday Soc. 57,588(1961).
HEXANO+HEXADECANO	7.2100 - 279.47	40.0	10	MC GLASHAN M.L.,WILLIAMSON A.G., Trans. Faraday Soc. 57,588(1961).
HEXANO+HEXADECANO	10.160 - 405.24	50.0	10	MC GLASHAN M.L.,WILLIAMSON A.G., Trans.Faraday Soc. 57,588(1961).
HEXANO+HEXADECANO	13.900 - 572.54	60.0	10	MC GLASHAN M.L.,WILLIAMSON A.G., Trans.Faraday Soc. 57,588(1961).
HEXANO+HEXADECANO	33.700 - 111.70	25.00	17	HILDEBRAND J.H.,SWENY J.W., J.Phys.Chem. 43,297(1939).
HEXANO+HEXADECANO	18.180 - 186.99	30.00	11	WEIGUO S., XUE QUIN A.,MC ELROY P.J., WILLIAMSON A.G. J. Chem. Thermodyn. 22,905(1990).
HEXANO+HEXADECANO	14.790 - 151.20	25.00	11	WEIGUO S.,XUE QUIN A.,MC ELROY P.J.,WILLIAMSON A.G. J. Chem. Thermodyn. 22,905(1990).

Tabela 8.1. cont. Sistemas com hidrocarbonetos alifáticos saturados encontrados na literatura

HEPTANO+OCTANO	92.30	61.800 - 39.500	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng. Chem. 17(8),810(1925).
HEPTANO+OCTANO	149.19	74.200 - 51.200	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng. Chem. 17(8),810(1925).
HEPTANO+OCTANO	233.53	86.600 - 63.900	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng. Chem. 17(8),810(1925).
HEPTANO+OCTANO	355.10	99.200 - 74.800	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng. Chem. 17(8),810(1925).
HEPTANO+OCTANO	525.80	111.70 - 86.600	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng. Chem. 17(8),810(1925).
HEPTANO+OCTANO	760.00	124.30 - 98.700	11	LESLIE E.H.,CARR A.R., Ind. Eng. Chem. 17(8),810(1925).
HEPTANO+OCTANO	63.200 - 173.20	55.00	14	KUDRYAVTSEVA L.S.,VIIT H.,EIZEN O.G., EESTI NSV TEAD. AKAD. TOIM., Keem. Geol. 20, 292 (1971).
HEPTANO+OCTANO	31.180 - 92.595	40.00	13	ZIELKIEWICZ J., J Chem. Thermodyn. 24,455(1992).
HEPTANO+OCTANO	10.430 - 35.400	20.00	8	HAN B.,YAN H.,HU R., Acta Phys. Chim. Sinica 9,421(1993).
HEPTANO+OCTANO	30.530 - 91.130	39.60	8	HAN B.,YAN H.,HU R., Acta Phys. Chim. Sinica 9,421(1993).
HEPTANO+OCTANO	62.630 - 172.89	55.00	8	HAN B.,YAN H.,HU R., Acta Phys. Chim. Sinica 9,421(1993).

Tabela 8.2. Dados termodinâmicos para sistemas naftênicos encontrados na literatura

SISTEMA	P (mmHg)	T (°C)	N° Ptos	AUTORES
HEPTANO + METILCICLOHEXANO	760	98,4 - 101	63	BROMILEY E. C., QUIGGLE D. IND. ENG. CHEM. 25,1136 (1933) GARNER F.H., HALL R. T. W., J. Inst. petrol 41,373,1 (1995) GOETHALS G., VERHOEYE L. RECOMMENDED TEST MIXTURES FOR DIST. COLUMNS, Isnt. of Chem. Eng., LONDON 1969. HUGHES H. E., MALONEY J. O. Chem. Eng. Progr. 48,192 (1952) SIEG L. Chem. Ing. Tech. 22,322 (1950)
2,2,4-TRIMETILPENTANO + METILCICLOHEXANO	760	99,1 - 100,79	24	HARRISON J. M., BERG L., Ind. Eng. Chem.38, 117 (1946) SIEG L., Chem. Ing. Tech. 22,322 (1950)
HEPTANO + OCTANO	63,2 - 173,2	55	14	KUDRYAVTSEVA L.S., VIIT KH. KH., EISEN O. G., EESTI NSV TEAD. AKAD. TOIM., KEEM. Geol. 20, 292 (1971)
HEPTANO + 2,2,4-TRIMETILPENTANO	760	99,2 - 98,4	14	SIEG L., Chem. Ing. Tech. 22,322 (1950)
OCTANO + ETIL CICLOHEXANO	50 - 760	50,11 - 131,22	45	PRABHU P.S., VAN WINKLE M., J. Chem. Eng. Data 9(1),9(1964). PRABHU P.S., VAN WINKLE M. J. Chem. Eng. Data 8,14 (1963)
HEXANO+OCTANO	63,2 - 483.3	55	13	KIRSS H., KUDRYAVTSEVA L.S., EISEN O., EESTI NSV TEAD .AKAD .TOIM., KEEM. Geol. 24,15(1975)
3-METILPENTANO + OCTANO	5,4 - 343,65	10 - 40	56	LIU E.K., DAVIDSON R. R., J.Chem. Eng. Data 26,85 (1981)
CICLOHEXANO + 2,2,4-TRIMETILPENTANO	705.033	78,23 - 96,45	30	SEGURA, H., et.all , J. Chem. Eng. Data 45, 600-605, 2000.
METILCICLOPENTANO + CICLOHEXANO	760	71,82 - 80,76	5	WEATHERFORD R.M., VAN WINKLE M., J.Chem.Eng. Data 15(3),386(1970).
HEXANO + METILCICLOPENTANO	760	68,8 - 71,5	31	MYERS H.S., Petrol. Refiner 36,175(1957).

Tabela 8.2. cont. Dados termodinâmicos para sistemas naftênicos encontrados na literatura

SISTEMA	P (mmHg)	T (°C)	N° Ptos	AUTORES
[/PENTANO + METILCICLOPENTANO	760	36,05 - 71,80	46	MYERS H.S., Petrol. Refiner 36,175(1957).
HEPTANO + METILCICLOHEXANO	760	98,41 - 100,79	13	SIEG L., Chem. Ing. Tech. 22 (15), 322 (1950).
CICLOHEXANO + METILCICLOPENTANO	760	71,82 - 80,78	9	SUSAREV M.P., LYZLOVA R.V., ZH. FIZ .Khim . 36(3), 230 (1962).
HEXANO + METILCICLOPENTANO	520,40 - 572,90	60	11	BEYER W., SCHUBERTH H., LEIBNITZ E., J.Prakt.Chem. 27 (5- 6), 276 (1965).
HEXANO + METILCICLOPENTANO	760	72,8 - 69,4	11	GU Z., LIU J., SI L., Chem.Ind.Eng (CHINA) 16, 39 (1999).
HEPTANO + METILCICLOHEXANO	760	98,41 - 100,79	13	SIEG L., Chem. Ing. Tech. 22 (15), 322 (1950).
HEPTANO + METILCICLOHEXANO	760	98,41 - 100,79	13	SIEG L., Chem. Ing. Tech. 22 (15), 322 (1950).
CICLOHEXANO + METILCICLOHEXANO	760	83,6 - 98,3	8	RICHARDS A.R., HARGREAVES E. , Ind. Eng. Chem. 36, 805 (1944).
CICLOHEXANO + METILCICLOHEXANO	73,57 - 150,39	35	15	OTT J.B., MARSH K.N., STOKES J.Chem. Thermodyn. 12, 1139 (1980).
TETRACLOROMETANO + METILCICLOHEXANO	760	77,2 - 100,2	18	RODGER A.J., HSU C.C., FURTER W.F., J.Chem.Eng.Data 14(3), 362(1969).
HEXANO + METILCICLOHEXANO	760	68,8 - 100,95	35	MYERS H.S., Petrol. Refiner 36, 175 (1957).
PENTANO + METILCICLOHEXANO	760	36,05 - 100,95	49	MYERS H.S., Petrol. Refiner 36, 175 (1957).
HEPTANO + METILCICLOHEXANO	125,6 - 128,37	47,5	14	BRANDT H., ROECK H., Chem. Ing. Tech. 29, 397 (1957).
2,4-DIMETILPENTANO + METILCICLOHEXANO	6629,9 - 10421	200	9	HERNANDEZ V.V., GASCA J.R., RODRIGUEZ E. R., ACOSTA R.G., Rev.Inst.Mex.Petrol. 10, 62 (1978).
2,4-DIMETILPENTANO + METILCICLOHEXANO	10596 - 16414	230	9	HERNANDEZ V.V., GASCA J.R., RODRIGUEZ E.R., ACOSTA R.G., Rev.Inst.Mex.Petrol. 10, 62 (1978).

Tabela 8.2. cont. Dados termodinâmicos para sistemas naftênicos encontrados na literatura

SISTEMA	P (mmHg)	T (°C)	N° Ptos	AUTORES
TETRACLOROMETANO + CICLOHEXANO	551,1 – 606,17	70	12	BROWN I., EWALD A.H., AUST. J. Sci. Res. 0, 306 (1950).
TETRACLOROMETANO + CICLOHEXANO	190,6 – 212,04	40	9	SCATCHARD G., WOOD S.E., MOCHEL J. Am. Chem. Soc. 61, 3206 (1939).
TETRACLOROMETANO + CICLOHEXANO	558,78 – 613,97	70	9	SCATCHARD G., WOOD S.E., MOCHEL J. Am. Chem. Soc. 61, 3206 (1939).
TETRACLOROMETANO + CICLOHEXANO	760	76,74 – 80,34	19	YUAN K.S., LU B.C.-Y., HO J.C.K., KESHPANDE A.K., J. Chem. Eng. Data 8(4), 549 (1963).
TETRACLOROMETANO + CICLOHEXANO	760	76,9 – 80,80	19	RAO G.J., DAKSHINAMURTY P., RAO C.V., J. Sci. Ind. Research 0, 231 (1959).
TETRACLOROMETANO + CICLOHEXANO	45,54 – 56,59	10	14	DVORAK K., BOUBLIK T., Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 1249 (1963).
TETRACLOROMETANO + CICLOHEXANO	388,8 – 444,13	60	13	DVORAK K., BOUBLIK T., Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 1249 (1963).
TETRACLOROMETANO + CICLOHEXANO	93 – 251	50	6	ZHAROV V.T., MORACHEVSKY A.G., SHAPIL L.G. Zh. Prikl. Khim. 41(11), 2443 (1968).
TETRACLOROMETANO + CICLOHEXANO	760	76,7 – 80,6	18	RODGER A.J., HSU C.C., FURTER W.F., J. Chem. Eng. Data 14(3), 362 (1969).
CICLOHEXANO + CICLOHEXANO	760	81,12 – 82,92	16	MESNAGE J., MARSAN A.A., J. Chem. Eng. Data 16(4), 434 (1971).
CICLOHEXANO + 2,2,4- TRIMETILPENTANO	95,57 - 142,72	35	7	BATTINO R., J. Phys. Chem. 70, 3408 (1966).
CICLOHEXANO + 2,2,4- TRIMETILPENTANO	127,93 - 213,67	45	8	BATTINO R., J. Phys. Chem. 70, 3408 (1966).
CICLOHEXANO + 2,2,4- TRIMETILPENTANO	191,34 - 310,51	55	6	BATTINO R., J. Phys. Chem. 70, 3408 (1966).

Tabela 8.2. cont. Dados termodinâmicos para sistemas naftênicos encontrados na literatura

SISTEMA	P (mmHg)	T (°C)	N° Ptos	AUTORES
CICLOHEXANO + 2,2,4-TRIMETILPENTANO	276,94 - 440,18	65	6	BATTINO R., J.Phys.Chem. 70, 3408 (1966).
CYCLOHEXANE + 2,2,4-TRIMETHYLPENTANE	424,72 - 608,57	75	5	BATTINO R., J.Phys.Chem. 70, 3408 (1966).
CYCLOHEXANE + 1-OCTENE	71,79 - 182,46	40	12	YOUNG K.L.,MENTZER R.A.,GREENKORN R.A., CHAO K.C., J.Chem.Thermodyn. 9,979(1977).
TETRACHLOROMETHANE + CYCLOHEXANE	760	76,77 - 80,65	38	OCON J.,TOJO G.,ESPADA L., An.Quim. 65,633(1969).
CYCLOPENTANE + TETRACHOLOROMETHANE	760	49,6 - 75,70	18	RODGER A.J.,HSU C.C.,FURTER W. F., J.Chem.Eng.Data 14 (3), 362 (1969).
CYCLOPENTANE + TETRACHOLOROMETHANE	122,53 - 299,63	25	15	BOUBLIK T.,LAM V.T.,MURAKAMI S.,BENSON G.C., J.Phys.Chem. 73, 2356 (1969).
CICLOPENTENO + CICLOPENTANO	760	44,24 - 49,12	11	KARPACHEVA L.L.,KOROTKOVA V.N., PAVLOV S.YU., SB .ISSLED RAZRAB. TEKH. PROIZV. Monomer. Sint. Kauchuk., MOSCOW 164,0 (1973).
CICLOPENTADIENO + CICLOPENTANO	760	40,23 - 49,12	11	KARPACHEVA L.L.,KOROTKOVA V.N.,PAVLOV S.YU., SB. ISSLED RAZRAB. TEKH. PROIZV. Monomer. Sint. Kauchuk., MOSCOW 164,0 (1973).

Tabela 8.3. Sistemas com hidrocarbonetos cíclicos encontrados na literatura

SISTEMA	P (mmHg)	T (°C)	Nº Ptos	AUTORES
CICLOPENTANO + CICLOHEXANO	111.92 - 296.66	25.0	9	WING M. B., MARSH K. N., J. Chem. Thermodyn. 6, 395 (1974).
CICLOPENTANO + CICLOHEPTANO	51.980 - 284.23	25.0	10	EWING M. B., MARSH K. N., J. Chem. Thermodyn. 6,395(1974).
CICLOPENTANO + CICLOOCTANO	24.240 - 186.72	15.00	12	EWING M. B., LEVIEN B. J., MARSH K.N., STOKES R. H., J. Chem. Thermodyn. 2, 689 (1970).
CICLOPENTANO + CICLOOCTANO	37.180 - 281.12	25.00	12	EWING M. B., LEVIEN B. J., MARSH K. N., STOKES R. H., J. Chem. Thermodyn. 2, 689 (1970).
CICLOPENTANO + CICLOOCTANO	55.420 - 410.47	35.00	12	EWING M. B., LEVIEN B. J., MARSH K. N., STOKES R. H., J. Chem. Thermodyn. 2, 689 (1970).
CICLOPENTANO + CICLOHEXANO	760.00	82.870 - 49.280	18	AN D.-S., XIE Y. C., TSAI F. N., J. Chem. Eng. Data 38, 383 (1993).
CICLOHEXANO + CICLOHEPTANO	31.770 - 89.670	25.00	13	EWING M. B., MARSH K. N., J. Chem. Thermodyn. 6, 1087 (1974).
CICLOHEXANO + CICLOOCTANO	14.080 - 85.000	25.00	13	EWING M. B., MARSH K. N., J. Chem. Thermodyn. 6, 395 (1974).
CICLOHEPTANO + CICLOOCTANO	19.240 - 52.270	45.00	9	EWING M. B., MARSH K. N., J. Chem. Thermodyn. 6, 395 (1974).

Além dos dados acima pesquisados, foram coletados dados de sistemas binários, ternários e quaternários entre Hidrocarbonetos, Água, N₂, O₂, CO₂, CO, H₂O e H₂S, totalizando num total 150 sistemas de dados, com o objetivo de se fazer os testes de consistência e estimativa de parâmetros K_{ij} também para estes sistemas.

Vários sistemas obtidos no DECHEMA - Chemistry Data Series, vol. 1 partes 6a, 6b, 6c; foram utilizados para a determinação dos parâmetros K_{ij} e seus resultados estão apresentados nas Tabela 8.4 do Anexo 1.

Tabela 8.4. Dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos com naftênicos

Sistema	n° pts	Equação	K _{ij}	Delta P (%)	Delta Y
Pentano + Ciclohexano	30	PR	-0,00021	0,31	0,0080
		PR-MC	0,00074	0,22	0,0035
Hexano + Ciclohexano	111	PR	-0,00647	1,02	0,0088
		PR-MC	-0,00434	0,54	0,0024
Ciclohexano + Heptano	186	PR	-0,01432	1,74	0,0074
		PR-MC	-0,00492	0,55	0,0024
Octano + Ciclohexano	30	PR	-0,01485	0,23	0,0020
		PR-MC	-0,01448	0,17	0,0022
Heptano + Dodecano	17	PR	-0,00154	4,28	0,0214
		PR-MC	-0,00171	4,20	0,0213
Pentano + Dodecano	19	PR	-0,07905	13,77	0,0331
		PR-MC	-0,07900	13,91	0,0328
Heptano + Metilciclohexano	63	PR	-0,03047	11,71	0,0170
		PR-MC	-0,03734	11,44	0,0213
2,2,4-Trimetilpentano + Metilciclohexano	24	PR	0,00746	2,04	0,0116
		PR-MC	-0,00011	1,54	0,0061
Heptano + Octano	14	PR	0,00307	0,82	0,0104
		PR-MC	0,00764	0,57	0,0050
Heptano + 2,2,4-Trimetilpentano	14	PR	0,00113	0,11	0,0024
		PR-MC	0,00089	0,10	0,0025
Octano + Etilciclohexano	45	PR	-0,01692	2,41	0,0354
		PR-MC	-0,00362	0,58	0,0242
Hexano + Octano	12	PR	-0,00475	1,45	0,0052
		PR-MC	-0,00505	0,40	0,00335
3-Metilpentano + Octano	55	PR	-0,05839	1,57	0,00689
		PR-MC	0,00626	0,70	0,00285
2,4-Dimetilpentano + Octano	60	PR	0,00163	1,34	0,0115
		PR-MC	0,00671	0,92	0,0058
Ciclohexano + 2,2,4-Trimetilpentano	30	PR	-0,01716	0,77	0,0054
		PR-MC	-0,01235	0,12	0,0025
Metilciclopentano + Ciclohexano	5	PR	0,00207	1,21	0,0052
		PR-MC	0,00374	1,01	0,0032
Hexano + Metilciclopentano	53	PR	0,00013	1,145	0,0024
		PR-MC	-0,00590	1,088	0,0044
Pentano + Metilciclopentano	46	PR	0,00389	0,66	0,0072
		PR-MC	0,00386	0,64	0,0095
Ciclohexano + Metilciclopentano	9	PR	-0,00120	0,15	0,0054
		PR-MC	0,00352	0,79	0,0064

Tabela 8.4. cont. Dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos com naftênicos

Sistema	n° pts	Equação	K _{ij}	Delta P (%)	Delta Y
Heptano + Metilciclohexano	27	PR	0,00038	0,791	0,00702
		PR-MC	-0,00271	0,16	0,00203
Ciclohexano + Metilciclohexano	23	PR	-0,00311	2,01	0,01902
		PR-MC	-0,00309	1,31	0,01579
Tetraclorometano + Metilciclohexano	18	PR	0,01004	0,69	0,01202
		PR-MC	**	-	-
Hexano + Metilciclohexano	35	PR	0,00521	0,73	0,00764
		PR-MC	-0,00015	0,31	0,00349
Pentano + Metilciclohexano	49	PR	0,00675	1,70	0,00711
		PR-MC	0,00313	1,27	0,00499
2,4-Dimetilpentano + Metilciclohexano	18	PR	0,00857	0,75	0,00438
		PR-MC	0,00442	0,55	0,00269
Tetraclorometano + Ciclohexano	119	PR	0,07477	12,72	0,14348
		PR-MC	**	-	-
Ciclohexano + Ciclohexeno	16	PR	0,00026	0,22	0,00741
		PR-MC	0,00001	0,15	0,00675
Ciclohexano + 2,2,4-Trimetilpentano	32	PR	-0,01616	0,68	0,00419
		PR-MC	-0,01236	0,11	0,00251
Ciclohexano + 1-Octeno	12	PR	-0,00873	0,69	0,00235
		PR-MC	-0,00306	0,34	0,00213
Ciclopentano + Tetraclorometano	33	PR	0,00094	0,87	0,00477
		PR-MC	**	-	-
Ciclopenteno + Ciclopentano	11	PR	-0,10372	19,86	0,07318
		PR-MC	0,00514	0,24	0,00117
Ciclopentadieno + Ciclopentano	11	PR	0,01402	0,68	0,00355
		PR-MC	**	-	-

Onde as equações:

PR - Equação de Peng-Robinson original; PR-MC - Peng-Robinson com as constantes de Mathias-Copeman;

** Não haviam constantes de Mathias-Copeman disponíveis para os compostos.

Anexo.2 - Gráficos

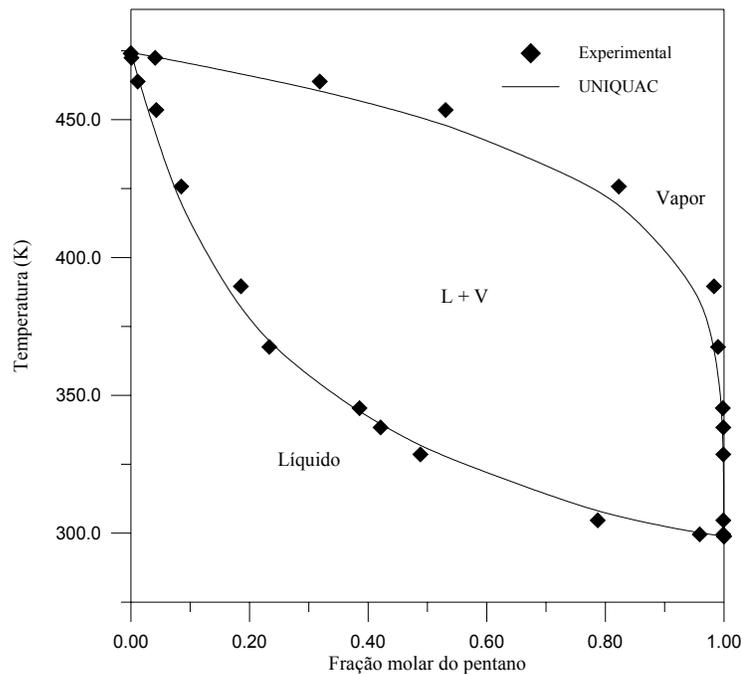


Figura 8.1. Diagrama T-x,y para o sistema pentano(1) + dodecano(2) a 70 kPa

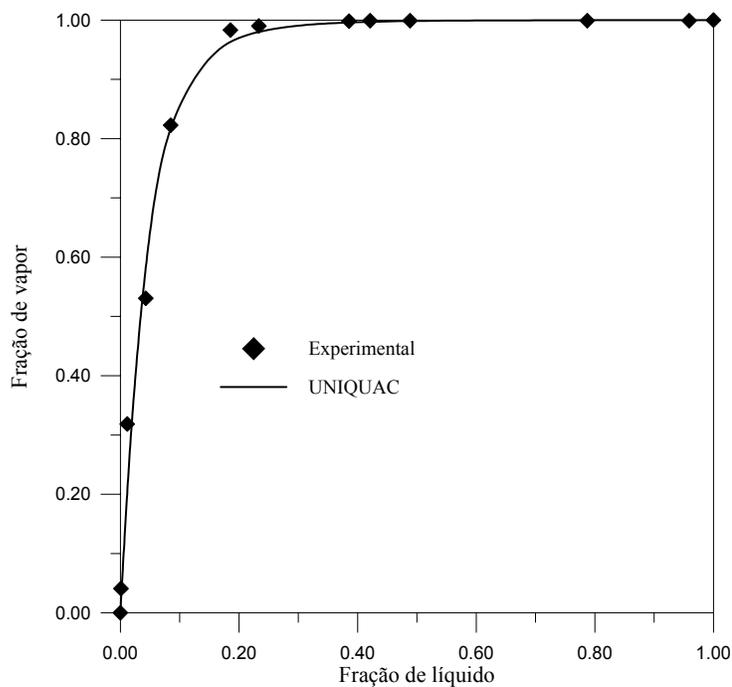


Figura 8.2. Diagrama x-y do pentano a pressão de 70 kPa no sistema pentano(1) + dodecano(2)

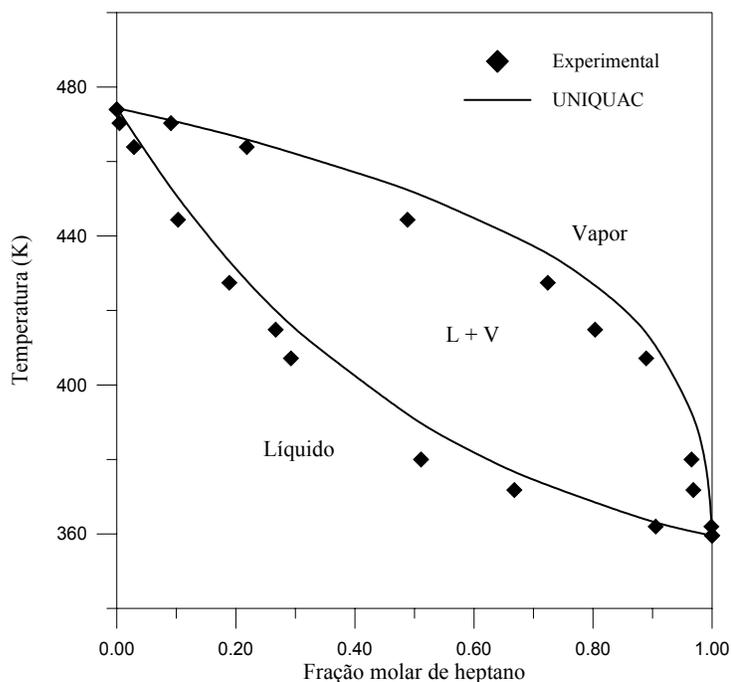


Figura 8.3. Diagrama T-x,y para o sistema heptano(1) + dodecano(2) a 70 kPa

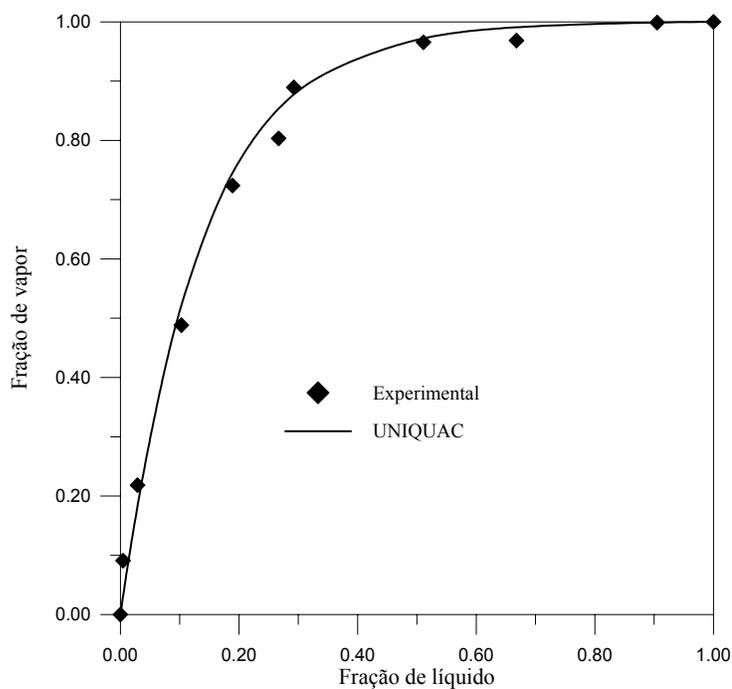


Figura 8.4. Diagrama x-y do heptano a pressão de 70 kPa no sistema heptano(1) + dodecano(2)

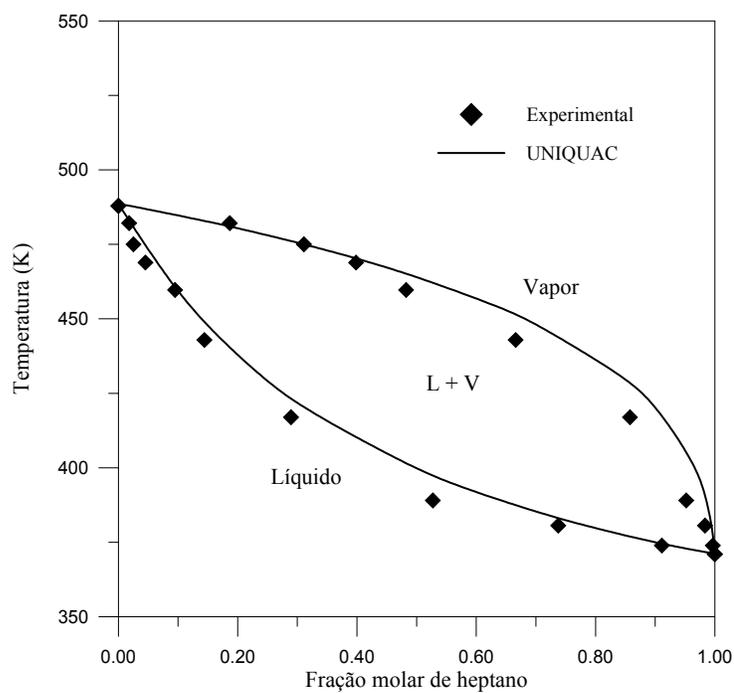


Figura 8.5. Diagrama T-x,y para o sistema heptano(1) + dodecano(2) a 100 kPa

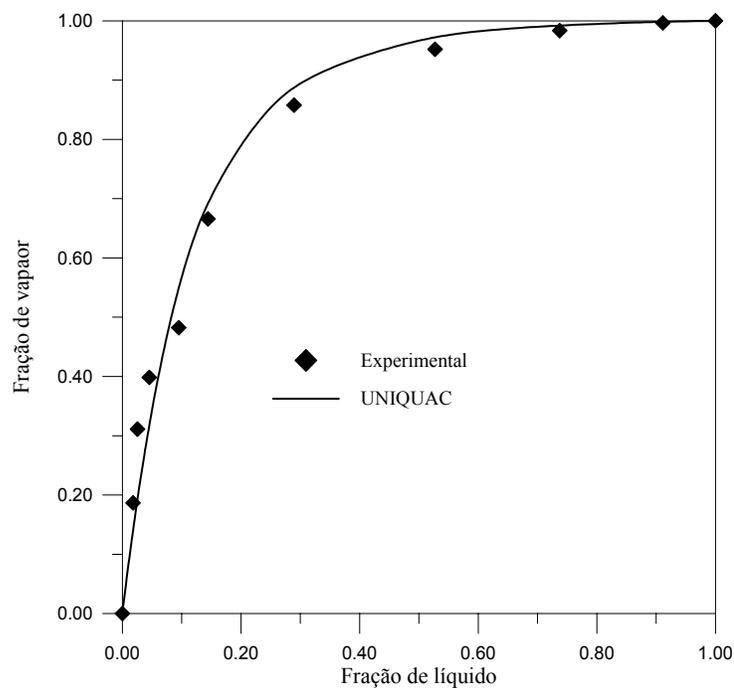


Figura 8.6. Diagrama x-y do heptano a pressão de 100 kPa no sistema heptano(1) + dodecano(2)

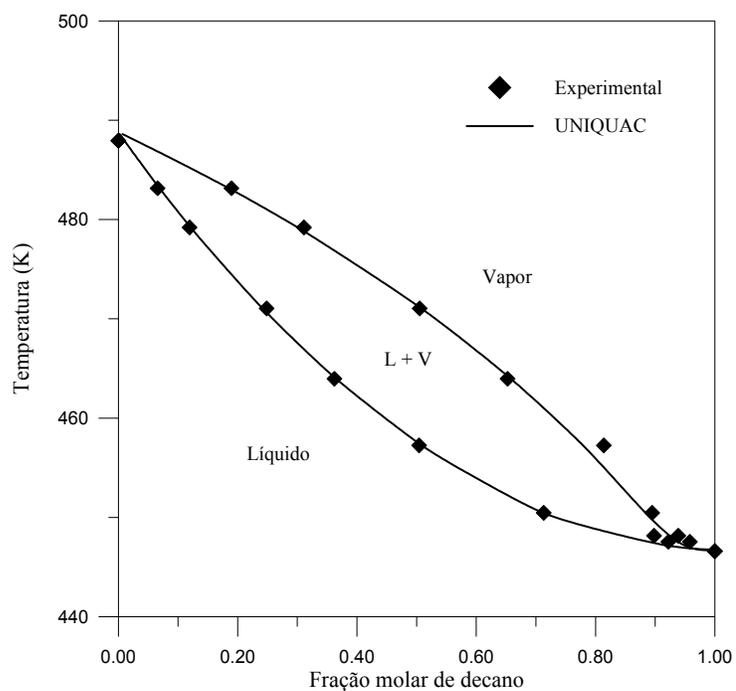


Figura 8.7. Diagrama T-x,y para o sistema decano(1) + dodecano(2) 100 kPa

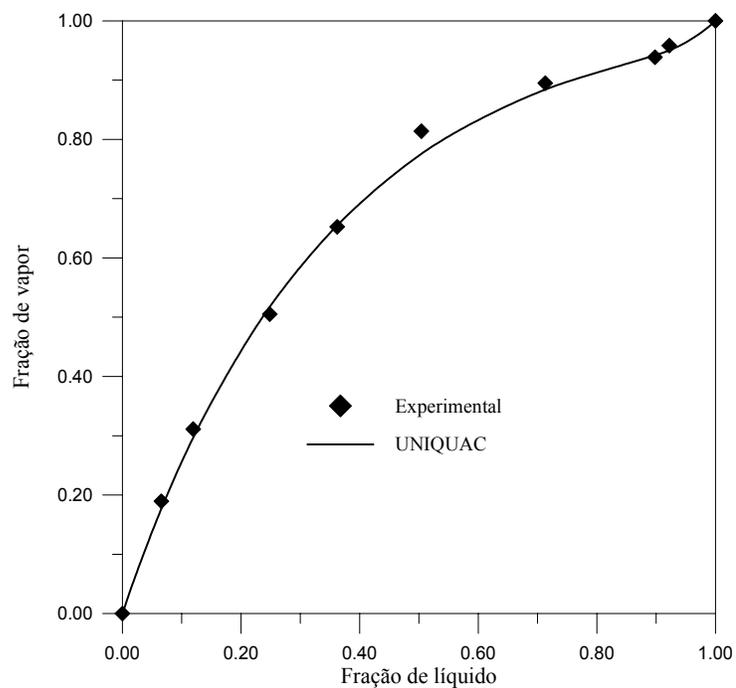


Figura 8.8. Diagrama x-y do decano a pressão de 100 kPa no sistema decano(1) + dodecano(2)

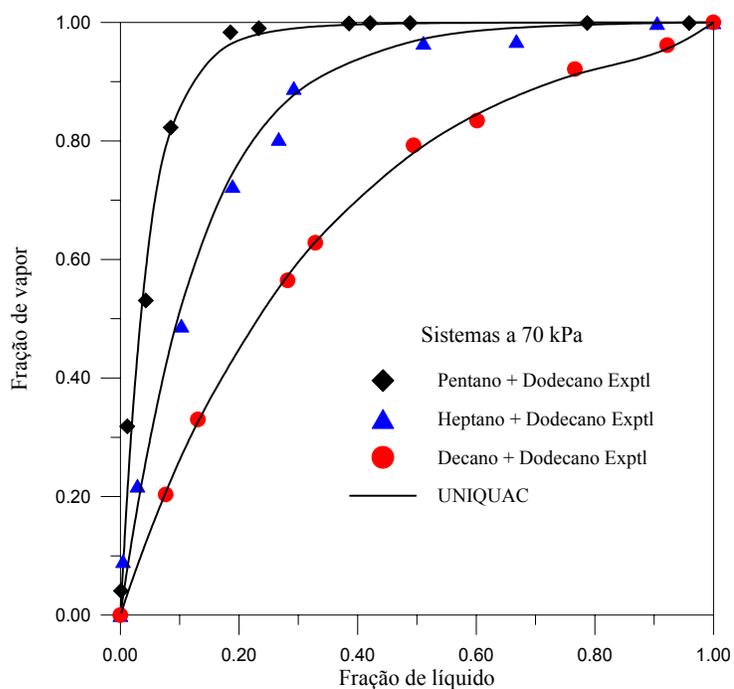


Figura 8.9. Diagrama x-y na pressão de 70 kPa para os sistemas pentano(1) + dodecano(2), heptano(1) + dodecano(2) e decano(1) + dodecano(2)

Anexo.3 - Arquivos de Entrada/Saída do Programa Antoine

Exemplo - Arquivo de entrada

'ANTOINE PARAMETERS FOR N-C5' /

'Beto; Boublik; DIPPR ' /

65 1 0 /

5.003	225.019
11.612	300.025
17.120	375.031
21.726	450.037
25.731	525.043
29.336	600.049
32.641	675.056
35.645	750.062
36.046	760.638
-4.500	148.821
8.961	271.859
22.423	465.791
35.884	755.793
49.346	1170.700
62.807	1742.633
76.268	2506.704
89.730	3500.895
103.191	4766.159
116.653	6346.765
130.114	8290.914
143.575	10651.620
157.037	13487.859
170.498	16865.999
183.960	20861.522
196.500	25215.130
4.500	224.195
14.500	341.453
19.500	416.161
24.500	503.335
29.500	604.378
34.500	720.762
39.500	854.026
44.500	1005.766
49.500	1177.635
54.500	1371.332
59.500	1588.603
0.512	187.688
5.464	233.847
10.458	289.261
15.496	55.342

20.572	433.671
25.698	525.951
30.860	632.550
36.068	760.000
41.320	906.015
46.613	074.426
51.951	1267.747
57.331	1488.775
62.755	1740.263
68.218	2025.324
13.282	324.942
18.647	402.461
24.374	500.711
30.592	627.944
34.891	732.090
35.453	744.069
35.890	755.267
36.379	768.011
36.818	779.397
3.618	215.770
9.621	279.796
14.653	344.631
18.613	403.331
21.679	454.080
24.828	511.640
0.0 0.0 0.0	/

Exemplo - Arquivo de saída

ANTOINE PARAMETERS FOR N-C5

Beto; Boublík; DIPPR

NO	TMES	PMES	PCALC	PMES-PCAL
1	5.003	225.019	230.090	-0.023
2	11.612	300.025	303.578	-0.012
3	17.120	375.031	378.450	-0.009
4	21.726	450.037	451.928	-0.004
5	25.731	525.043	524.769	0.001
6	29.336	600.049	598.113	0.003
7	32.641	675.056	672.341	0.004
8	35.645	750.062	746.005	0.005
9	36.046	760.638	756.305	0.006
10	-4.500	148.821	150.443	-0.011
11	8.961	271.859	272.101	-0.001
12	22.423	465.791	463.982	0.004
13	35.884	755.793	752.131	0.005
14	49.346	1170.700	1167.124	0.003
15	62.807	1742.633	1743.448	0.000
16	76.268	2506.704	2519.069	-0.005

17	89.730	3500.895	3534.667	-0.010
18	103.191	4766.159	4832.546	-0.014
19	116.653	6346.765	6456.395	-0.017
20	130.114	8290.914	8449.716	-0.019
21	143.575	10651.620	10855.864	-0.019
22	157.037	13487.859	13717.170	-0.017
23	170.498	16865.999	17073.581	-0.012
24	183.960	20861.522	20963.768	-0.005
25	197.421	25561.073	25422.726	0.005
26	210.882	31064.874	30483.404	0.019
27	224.344	37489.575	36175.825	0.035
28	4.500	224.195	225.153	-0.004
29	14.500	341.453	341.169	0.001
30	19.500	416.161	415.105	0.003
31	24.500	503.335	501.445	0.004
32	29.500	604.378	601.635	0.005
33	34.500	720.762	717.208	0.005
34	39.500	854.026	849.775	0.005
35	44.500	1005.766	1001.030	0.005
36	49.500	1177.635	1172.735	0.004
37	54.500	1371.332	1366.727	0.003
38	59.500	1588.603	1584.905	0.002
39	0.512	187.688	188.995	-0.007
40	5.464	233.847	234.692	-0.004
41	10.458	289.261	289.531	-0.001
42	15.496	355.342	354.974	0.001
43	20.572	433.671	432.524	0.003
44	25.698	525.951	524.132	0.003
45	30.860	632.550	631.482	0.002
46	36.068	760.000	756.873	0.004
47	41.320	906.015	902.578	0.004
48	46.613	1074.426	1070.993	0.003
49	51.951	1267.747	1264.929	0.002
50	57.331	1488.775	1487.165	0.001
51	62.755	1740.263	1740.864	0.000
52	68.218	2025.324	2029.046	-0.002
53	13.282	324.942	324.881	0.000
54	18.647	402.461	401.653	0.002
55	24.374	500.711	499.105	0.003
56	30.592	627.944	625.509	0.004
57	34.891	732.090	726.940	0.007
58	35.453	744.069	741.113	0.004
59	35.890	755.267	752.285	0.004
60	36.379	768.011	764.944	0.004
61	36.818	779.397	776.452	0.004
62	3.618	215.770	216.706	-0.004
63	9.621	279.796	279.677	0.000
64	14.653	344.631	343.261	0.004
65	18.613	403.331	401.124	0.005
66	21.679	454.080	451.124	0.007
67	24.828	511.640	507.577	0.008

ANTOINE PARAMETERS:

 $A=7.0941231$ $B= 1198.253$ $C= 248.208$ $B.P.(760)= 36.189 \text{ DEG. C.}$ $SSQ= 0.005034$ $STDDEV=0.009$

Anexo.4 - Arquivos de Entrada/Saída do Programa Parmod

Exemplo - Arquivo de entrada

'BINARY PENTANE + DODECANE UNIQAC PAR. EST'/

1/

1.0000 1.0000 298.1500/

2 2 1 1/

1 2/

1 2/

'Pentano..' 3.82531 3.3160 1 0/

'Dodecano.' 8.54582 7.0960 0 1/

0.00 0.00/

0.00 0.00 /

0.00 0.00 /

0.00 0.00 /

0.00 0.00 /

0.00 0.00 /

0 2/

33.687 469.65 0.2690 3.3370 0.0 0.0 1 /

18.239 658.20 0.2420 5.9140 0.0 0.0 2 /

1 2 0.0/

0 0/

7.0941231 1198.253 248.208/

7.1029941 1710.535 189.042/

1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 /

0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 /

13 1 2/

0 2 0.0005 0.15 0.0005 0.15/

'VLE DATA FOR n-PENTANE + n-DODECANE AT 525.040 mmHg.!'

0.0000 200.9 0.0000 525.040/

0.0010 199.3 0.0409 525.040/

0.0114 190.7 0.3184 525.040/

0.0428 180.4 0.5307 525.040/

0.0847 152.6 0.8228 525.040/

0.1855 116.4 0.9832 525.040/

0.2334 94.4 0.9900 525.040/

0.3854 72.2 0.9983 525.040/

0.4210 65.2 0.9990 525.040/

0.4882 55.4 0.9990 525.040/

0.7872 31.5 0.9990 525.040/

0.9592 26.4 0.9990 525.040/

1.0000 25.7 1.0000 525.040/

2/

1 2 1 2 1 1 / 1 2 2 2 1 2

1 0 1/

1000. 1. 1./

0.0000 0.0000 100.000 3.000 100.000 3.0000 5000000/

20/

Exemplo - Arquivo de saída

BINARY PENTANE + DODECANE UNIQUAC PAR. EST

MODEL: UNIFAC

EXPONENT IN COMBINATORIAL PART P = 1.00

FACTOR IN RESIDUAL PART QFACT= 1.00

REFERENCE TEMPERATURE KELVIN =298.150

SBGR. MG. R Q 1 2

Pentan 1 3.8253 3.3160 1 0

Dodeca 2 8.5458 7.0960 0 1

GROUP INTERACTION PARAMETERS

0.000 0.000

0.000 0.000

0.000 0.000

0.000 0.000

0.000 0.000

0.000 0.000

COMPONENT R AND Q:

1 3.8253 3.3160

2 8.5458 7.0960

NON IDEALITIES IN THE GAS PHASE ARE TAKEN INTO ACCOUNT

COMPONENT NO.,	PC,	TC,	ZC,	RD,	DMU,	ETA
1	33.6870	469.6500	0.2690	3.3370	0.0000	0.0000
2	18.2390	658.2000	0.2420	5.9140	0.0000	0.0000

SOLVATION PARAMETER FOR COMP. 1 AND COMP. 2: 0.0000

COMPONENT NO. AND ANTOINE CONSTANTS

1 7.09412 1198.25300 248.20800

2 7.10299 1710.53500 189.04200

BINARY VLE SYSTEMS

SYSTEM NO. 1 CONTAINS THE COMPONENTS: 1 2

TOTAL NUMBER OF DATAPOINTS: 13

PARAMETERS A(N,M) TO BE ESTIMATED: 1, 2, 1 2, 1, 1

THE GROUP MATRIX OF THE SYSTEMS:

1 2

IW1,NPART,NVAR,NSUM,M,NTYP: 640 2 26 28 52 1

SCALE FACTORS FOR PARAMETER COEFFICIENTS: 0.10D+04 0.10D+01 0.10D+01

EPSX , EPSF , EPSG , FAC , XMAXL , XLAMB , TIME
 0.00D+00 0.00D+00 0.10D+03 0.30D+01 0.10D+03 0.30D+01 0.50D+01
 1 OPTIMIZATION COURSE:

ITER= 0 SSQ= 0.1729D+08
 PARAMETERS: 0.0000D+00 0.0000D+00
 GRADIENT NORM : 0.4412D+09

ITER= 18 SSQNEW= 0.9267D+04 LAMBDA= 0.56D-05
 NEW PARAMETERS: -0.1270D+00 0.9516D-01

____ FINAL PARAMETERS ____

A(N,M): 1, 2, 1 2, 1, 1

-127.0 95.16

COVARIANS-MATRIX

0.7093D+03 -0.9665D+03
 -0.9665D+03 0.1317D+04

CORRELATION COEFFICIENT FOR PARAMETER 1 AND PARAMETER 2: -
 0.1000D+01

EIGENVALUES AND VECTORS OF THE CONFIDENCE ELIPSES:

EVAL= 0.4127D-05 EVEC=(0.1000D+01, -0.1359D+01)
 EVAL= 0.1443D-09 EVEC=(0.1000D+01, 0.7361D+00)

1.1*SSQ IS FOUND AT: -0.1101D+03 0.7218D+02

THE RATIO OF SSQ TO SSQOPT IN A CORRESPONDING POINT ALONG THE
 MINOR AXIS:

PARAMETERS,RATIO: -0.1268D+03 0.9526D+02 0.1021D+01
 1FIT TO INCLUDED SYSTEMS

SYSTEM NO. 1 : VLE DATA FOR n-PENTANE + n-DODECANE 13 DATAPPOINTS

X1EXP	TEXP	Y1EXP	PEXP
0.0000	474.05	0.0000	525.04
0.0010	472.45	0.0409	525.04
0.0114	463.85	0.3184	525.04
0.0428	453.55	0.5307	525.04

0.0847	425.75	0.8228	525.04
0.1855	389.55	0.9832	525.04
0.2334	367.55	0.9900	525.04
0.3854	345.35	0.9983	525.04
0.4210	338.35	0.9990	525.04
0.4882	328.55	0.9990	525.04
0.7872	304.65	0.9990	525.04
0.9592	299.55	0.9990	525.04
1.0000	298.85	1.0000	525.04

DIFFX1	DIFFT	DIFFY1	DIFFP	GAM(1)	GAM(2)	PHI(1)	PHI(2)
0.0000	-0.32	-0.0001	0.02	0.555	1.000	1.431	1.000
-0.0011	-0.32	-0.0001	0.02	0.555	1.000	1.423	0.998
-0.0074	3.30	0.0024	-0.22	0.554	1.000	1.382	0.989
0.0061	5.43	0.0034	-0.37	0.554	0.999	1.342	0.982
0.0011	5.51	0.0085	-0.32	0.555	0.997	1.254	0.967
0.0055	5.97	0.0229	-0.35	0.573	0.984	1.158	0.951
-0.0044	-1.16	0.0087	0.11	0.592	0.969	1.109	0.934
0.0013	0.99	0.0022	-0.06	0.660	0.905	1.067	0.914
-0.0014	-1.03	0.0017	0.07	0.681	0.881	1.055	0.907
-0.0033	-2.98	0.0004	0.19	0.723	0.828	1.040	0.894
-0.0021	-3.34	-0.0009	0.18	0.923	0.494	1.007	0.853
-0.0002	-0.60	-0.0010	0.03	0.996	0.275	1.001	0.842
0.0000	-0.05	0.0000	0.01	1.000	0.228	1.000	0.841

MEAN DEVIATIONS:	0.0035	3.17	0.0073	0.20
MEAN DEVIATIONS IN PERCENT:	35.78	0.80	0.80	0.04
PRESET ABS. VALUES:	0.0005	0.15	0.0005	0.15

Anexo.5 - Arquivos de Entrada/Saída do programa K_{ij}POLY

Exemplo do arquivo de entrada utilizado para a estimação dos parâmetros de interação binária da regra de mistura da equação de estado no programa KijPOLY

```
'PENTANO(1) - C_HEXANO(2)'
41 1
1 .TRUE. .FALSE. .FALSE. .FALSE
469.7 33.25 0.25151 72.150
553.8 40.26 0.20805 84.161

0.73400 0.01050 0.21480
0.68940 -0.17580 0.84720
0.0 0.0
353.90 1.013274 0.0000 0.0000
353.05 1.013274 0.0080 0.0350
351.55 1.013274 0.0210 0.0930
350.35 1.013274 0.0350 0.1370
347.90 1.013274 0.0620 0.2140
346.15 1.013274 0.0825 0.2715
343.95 1.013274 0.1070 0.3390
342.20 1.013274 0.1350 0.3930
340.70 1.013274 0.1545 0.4325
339.10 1.013274 0.1790 0.4735
337.75 1.013274 0.2000 0.5130
336.80 1.013274 0.2210 0.5400
336.15 1.013274 0.2270 0.5530
334.60 1.013274 0.2540 0.5860
333.35 1.013274 0.2770 0.6155
331.65 1.013274 0.3120 0.6540
329.85 1.013274 0.3450 0.6880
328.45 1.013274 0.3770 0.7135
327.10 1.013274 0.4075 0.7420
325.20 1.013274 0.4530 0.7775
322.40 1.013274 0.5280 0.8210
321.45 1.013274 0.5580 0.8355
320.10 1.013274 0.5930 0.8600
318.85 1.013274 0.6360 0.8750
317.85 1.013274 0.6645 0.8885
316.05 1.013274 0.7300 0.9170
314.65 1.013274 0.7800 0.9350
313.10 1.013274 0.8355 0.9520
312.15 1.013274 0.8760 0.9635
309.20 1.013274 1.0000 1.0000
```

/'qualquer texto'
/ nofeos,iout
/ ICALC, OPTIM, DENS DAT, PHASET, POLYM
/ Tc1(K), Pc1(bar), w1 (fator acêntrico), MW1 (peso molecular)
/ Tc2(K), Pc2(bar), w2 (fator acêntrico), MW2 (peso molecular)
/ Linha em branco (opção do developer)
/ C1, C2, C3 (constantes de Mathias-Copeman para 1)
/ C1, C2, C3 (constantes de Mathias-Copeman para 2)
/ Kij Lij
/ T P x y

Exemplo do arquivo de saída utilizado para a estimação dos parâmetros de interação binária da regra de mistura da equação de estado no programa KijPOLY

PENTANO(1) - C_HEXANO(2)

EOS SELECTED : t-mPR-MC (Mathias-Copeman).
CALCULATION : a,b: double sum; Kij; bij = (bi+bj)/2.

Tc(1): 469.70 Tc(2): 553.80 [K]
Pc(1): 33.2500 Pc(2): 40.2600 [bar]
w(1) : .25151 w(2) : .20805

Ci = .7340000 .1050000E-01 .2148000
Ci = .6894000 -.1758000 .8472000

K12 : .4794587E-02

ICALC = 1

N	T [K]	Pexp [bar]	Pcalc [bar]	err%(P)	X1exp	Y1exp	Y1calc	DY1	IERR
1	353.05	1.0133	1.0000	-1.31	.0080	.03500	.03239	-.00261	0
2	351.55	1.0133	0.9957	-1.74	.0210	.09300	.08210	-.01090	0
3	350.35	1.0133	1.0017	-1.14	.0350	.13700	.13163	-.00537	0
4	347.90	1.0133	1.0047	-0.85	.0620	.21400	.21737	.00337	0
5	346.15	1.0133	1.0064	-0.68	.0825	.27150	.27491	.00341	0
6	343.95	1.0133	1.0014	-1.17	.1070	.33900	.33677	-.00223	0
7	342.20	1.0133	1.0140	0.07	.1350	.39300	.39821	.00521	0
8	340.70	1.0133	1.0115	-0.17	.1545	.43250	.43713	.00463	0
9	339.10	1.0133	1.0142	0.09	.1790	.47350	.48121	.00771	0
10	337.75	1.0133	1.0148	0.15	.2000	.51300	.51561	.00261	0
11	336.80	1.0133	1.0257	1.23	.2210	.54000	.54659	.00659	0
12	336.15	1.0133	1.0168	0.35	.2270	.55300	.55566	.00266	0
13	334.60	1.0133	1.0174	0.41	.2540	.58600	.59178	.00578	0
14	333.35	1.0133	1.0178	0.45	.2770	.61550	.61980	.00430	0
15	331.65	1.0133	1.0214	0.80	.3120	.65400	.65812	.00412	0
16	329.85	1.0133	1.0150	0.17	.3450	.68800	.69082	.00282	0
17	328.45	1.0133	1.0168	0.35	.3770	.71350	.71901	.00551	0
18	327.10	1.0133	1.0156	0.23	.4075	.74200	.74358	.00158	0
19	325.20	1.0133	1.0136	0.03	.4530	.77750	.77650	-.00100	0
20	322.40	1.0133	1.0122	-0.11	.5280	.82100	.82278	.00178	0
21	321.45	1.0133	1.0145	0.12	.5580	.83550	.83899	.00349	0
22	320.10	1.0133	1.0077	-0.55	.5930	.86000	.85686	-.00314	0
23	318.85	1.0133	1.0105	-0.27	.6360	.87500	.87679	.00179	0
24	317.85	1.0133	1.0056	-0.76	.6645	.88850	.88927	.00077	0
25	316.05	1.0133	1.0074	-0.58	.7300	.91700	.91533	-.00167	0
26	314.65	1.0133	1.0054	-0.78	.7800	.93500	.93346	-.00154	0
27	313.10	1.0133	1.0010	-1.21	.8355	.95200	.95207	.00007	0
28	312.15	1.0133	1.0026	-1.06	.8760	.96350	.96474	.00124	0
29	309.20	1.0133	1.0005	-1.26	*****	1.00000	1.00000	.00000	0

AVERAGE ABSOLUTE ERROR IN PRESSURE : .624 %
MAXIMUM ABSOLUTE ERROR IN PRESSURE : 1.736 %
(at POINT 2 AND P = 1.01 bar)
AVERAGE ABSOLUTE DEVIATION IN Y1 : .00338
AVERAGE ABSOLUTE DEVIATION IN Y2 : .00338
NUMBER OF REJECTED POINTS : 0

Anexo.6 – Produção Científica

1384

J. Chem. Eng. Data 2002, 47, 1384–1387

Vapor–Liquid Equilibria for Pentane + Dodecane and Heptane + Dodecane at Low Pressures

Humberto N. Maia de Oliveira, Francisco W. Bezerra Lopes, Afonso A. Dantas Neto, and Osvaldo Chiavone-Filho*

Federal University of Rio Grande do Norte, Department of Chemical Engineering—PPGEQ, Campus Universitário UFRN, Lagoa Nova, Natal, 59072-970, RN, Brazil

A Fischer recirculating still has been used to measure isobaric vapor–liquid equilibrium data for pentane + dodecane and heptane + dodecane at 70 and 100 kPa and 40, 70, and 100 kPa, respectively. The concentrations of the vapor and liquid mixtures have been determined with the aid of an oscillating tube densimeter. The excess volume behavior has also been found on the basis of density–composition calibration curves. Vapor pressure data of the pure components as function of the temperature have also been measured and indicated the reliability of the experimental procedure. Thermodynamic consistency tests of the vapor–liquid data have been checked using a maximum likelihood data reduction and the UNIQUAC model.

Introduction

Vapor–liquid equilibrium (VLE) data for hydrocarbon systems are of great importance to the design and operation of separation units and also to develop mixture models. A literature search indicated a complete lack of VLE data for the subject hydrocarbon systems, probably due to the weak deviations from ideal behavior. This work presents complete isobaric VLE data for the systems pentane + dodecane and heptane + dodecane, that had not been reported in the literature.¹ The measured VLE data and density–composition curves express the magnitude of nonidealities that originate mainly from size difference and may be used to test mixture theories. These data are also helpful for the description of the behavior of petroleum reservoir and petrochemical processes.

Experimental Section

Apparatus and Procedures. The VLE measurements were carried out in an all-glass Fisher ebulliometer model 602, manufactured by Fischer Labor und Verfahrenstechnik (Germany) and developed by Stage and Müller in 1961.² The still provides for the recirculation of the liquid and condensed vapor phases. The first steady state was usually reached after 1.5 h of operation. The temperature was measured with a platinum resistance thermometer, which was calibrated with pure component vapor pressures and was determined to be accurate within ± 0.05 K over the range of 278 to 503 K. A heating mantle was placed around the equilibrium cell with a controlled temperature of 1 K lower than the inside equilibrium temperature to minimize heat transfer, especially for high boiling point systems. Pressure was measured by a digital transducer, which was calibrated against a mercury barometer.³ A buffer tank was used to minimize the fluctuations of pressure, which was controlled by an automatic vacuum-pressure system to within ± 0.02 kPa. The compositions of the liquid and condensed vapor phases were determined by measuring the

Table 1. Sources, Purities, Density, ρ , and Refractive Index, n_D , of the Pure Components

component	supplier	purity mol %	$\rho(298.15 \text{ K})/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		$n_D(298.15 \text{ K})$	
			exp	lit. ¹	exp	lit. ⁶
pentane	Merck	≥ 99	0.622 75	0.621 40	1.3565	1.3547
heptane	Merck	≥ 99	0.682 99	0.679 50	1.3855	1.3851
dodecane	Merck	≥ 99	0.748 02	0.745 13	1.4198	1.4151

Table 2. Density for Pentane (1) + Dodecane (2) and Heptane (1) + Dodecane (2) at 298.15 K and Excess Volume Redlich–Kister Correlation^a

Pentane (1) + Dodecane (2) ^b				Heptane (1) + Dodecane (2) ^c			
x_1	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	x_1	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	x_1	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	x_1	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
0.1851	0.736 70	0.7471	0.677 86	0.1475	0.742 04	0.6996	0.710 55
0.3293	0.726 24	0.8211	0.664 82	0.2796	0.735 94	0.7840	0.703 81
0.4571	0.714 29	0.8872	0.651 56	0.3998	0.729 75	0.8615	0.697 14
0.5671	0.702 49	0.9465	0.637 63	0.5094	0.723 43	0.9334	0.690 19
0.6629	0.690 36			0.6086	0.717 08		

^a $\text{AAD}(v^E) = (1/N)\sum_{i=1}^N |v_{\text{exp}}^E - v_{\text{calc}}^E|$; ^b $v^E = x_1(1 - x_1)(-4.0487 - 2.3041(2x_1 - 1) - 2.1840(2x_1 - 1)^2)$; $\text{AAD}(v^E) = 0.020 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.
^c $v^E = x_1(1 - x_1)(-1.4929 - 0.5957(2x_1 - 1) - 0.3639(2x_1 - 1)^2)$; $\text{AAD}(v^E) = 0.005 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

density at 298.15 K and comparing the results with densities of mixtures of known composition, via inverse interpolation. The densities were measured with an Anton Paar Model DMA-60 digital densimeter with a precision of $\pm 5 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The temperature of the density-cell was fixed by circulating thermostated water from a Heto thermostatic bath, and it is considered to be accurate within ± 0.05 K. The experimental procedure for determining VLE data may be summarized in the following steps: (1) charge a mixture of adequate composition in the ebulliometer; (2) fix the desired pressure and start the heating at the recommended rate and set-point of the control system; (3) wait for the recirculation and steady-state condition, observing the nature of the liquid and condensed flows, with the goal of a smooth type and the stabilization of the temperatures; (4) after 1 h of steady state at the fixed pressure, record the temperature of the cell and withdraw samples of the liquid and vapor phases

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: osvaldo@eq.ufrn.br.

Table 3. Vapor Pressures, P^S , of Pentane, Heptane, and Dodecane as a Function of Temperature, T

Pentane				Heptane				Dodecane			
T/K	P^S/kPa	T/K	P^S/kPa	T/K	P^S/kPa	T/K	P^S/kPa	T/K	P^S/kPa	T/K	P^S/kPa
278.15	30.00	302.49	80.00	325.32	20.00	359.57	70.00	432.17	20.00	474.03	70.00
284.76	40.00	305.79	90.00	335.33	30.00	363.57	80.00	444.68	30.00	479.13	80.00
290.27	50.00	308.80	100.00	343.14	40.00	367.38	90.00	454.20	40.00	483.64	90.00
294.88	60.00	309.20	101.41	349.35	50.00	370.98	100.00	461.54	50.00	487.94	100.00
298.88	70.00			354.66	60.00	371.48	101.69	468.22	60.00	488.64	101.87

Table 4. Estimated Antoine Parameters (Eq 1), Using Observed (obs) and Literature (lit.) Data

component	A_i	B_i	C_i	T range/K	N	source	AAD(P^S)/kPa
pentane	6.369 00	1312.963	-8.314	274-454	43	obs and lit. ^{7,8}	1.32
heptane	6.139 06	1338.993	-47.620	324-463	41	obs and lit. ^{1,7}	0.21
dodecane	6.860 29	2178.646	-39.637	298-489	32	obs and lit. ¹	0.10

$$^a \text{AAD}(P^S) = (1/N) \sum_{i=1}^N |P_{\text{exp}}^S - P_{\text{calc}}^S|$$

for analysis in the density meter. The still permits simultaneous sampling of the liquid and condensed vapor phases, without interruption of the recirculation. After sampling, either the mixture may be submitted to another pressure or the composition may be changed. In the last case, the experiment has to be interrupted. The rate of data collection is about two equilibrium points per day. This procedure was shown to produce accurate data⁴ for this system and also for hydrocarbon systems operating isothermally.⁵

Materials. Table 1 shows the pure components used, their suppliers, and their minimum guaranteed purities. Further purification of these chemicals was considered unnecessary, since significant secondary peaks were not found from gas chromatographic analysis and the chemicals presented a high grade of purity. Double-distilled water has also been used for the procedures of calibration of the thermometer and densimeter. To characterize the quality of the linear hydrocarbons used, density (ρ) and refractive index (n_D) were determined and compared with data reported in the literature.

Density-Composition Calibration Curves. About nine mixtures of known composition were prepared gravimetrically for each binary system, with a precision of 0.1 mg. The compositions covered the whole concentration range. The measured densities of the calibration curves were fitted with a third-order polynomial. The fitted composition-density function was used to determine the unknown compositions of liquid samples from the ebulliometer. The accuracy in the compositions with this procedure is estimated to be better than 0.0005 mole fraction. Table 2 presents the density-composition calibration curves for the studied systems and also the corresponding excess volume fitted functions.

Results and Discussion

Vapor Pressures for the Pure Components. The experiments were carried out at fixed pressures with the aid of the Fischer control system, measuring the boiling temperatures. Negligible differences were observed between the set and actual values of pressure. Table 3 presents the observed vapor pressures for the pure components. It should be noted that these measurements are in agreement with the reported values in the literature.^{1,6,7,8} This has also been checked by the relatively low deviations of pressure for the Antoine correlation of the observed and literature data together in a wide range of temperature, shown in Table 4. The values of vapor pressure and temperature used for the estimation of each set of Antoine constants were composed of the observed values and literature values retrieved from databases^{7,8} or

Table 5. Vapor-Liquid Equilibrium Data for Pentane (1) + Dodecane (2) at 70.00 and 100.00 kPa: Liquid Mole Fraction, x_1 , Temperature, T , Vapor Mole Fraction, y_1 , and Pressure, P

x_1	T/K	y_1	P/kPa	x_1	T/K	y_1	P/kPa
0.0114	463.81 ^a	0.3184	70.00	0.0011	480.93 ^a	0.2693	100.00
0.0428	453.60	0.5307	70.00	0.0095	478.53 ^a	0.3643	100.00
0.0847	425.76	0.8228	70.00	0.0642	456.10	0.6539	100.00
0.1885	389.51	0.9832	70.00	0.0989	431.57	0.8225	100.00
0.2334	367.58	0.9900	70.00	0.1559	396.62	0.9455	100.00
0.3854	345.35	0.9983	70.00	0.3698	355.06	0.9790	100.00
0.4210	338.34	0.9990	70.00	0.4831	338.94	0.9869	100.00
0.4882	328.52	0.9990	70.00	0.7661	315.80	0.9930	100.00
0.7872	304.69	0.9990	70.00	0.9832	309.40	0.9980	100.00
0.9592	299.59	0.9990	70.00				

^a Temperature is higher than the critical temperature of pentane; point was not included in the UNIQUAC data reduction.

generated by DDB and DIPPR correlations,^{1,6} in order to cover the desired temperature range of the binary VLE data.

The form of the Antoine correlation used is given by eq 1, and the objective function was defined in terms of the absolute value of pressure. The correlation for pentane resulted in higher deviations regarding the wide ranges of temperature and pressure. Correlation with the DIPPR equation with five adjusted constants for pentane was also tested but did not improve the order of magnitude of the deviations. Therefore, the Antoine equation was also used for pentane, regarding that it may affect the VLE correlation.

$$\log_{10}(P_i^S/kPa) = A_i - \frac{B_i}{(T/K) + C_i} \quad (1)$$

Vapor-Liquid Equilibrium Measurements. Isobaric VLE measurements for the systems pentane + dodecane and heptane + dodecane are presented in Tables 5 and 6, respectively. It was originally planned to measure an isobaric for the binary system with pentane at 40 kPa, but due to the low pressure and to the high volatility difference, an appropriate steady state could not be obtained, because it presented problems with reflux of the liquid phase. Figures 1 and 2 illustrate the observed VLE data for the systems pentane + dodecane at 100 kPa and heptane + dodecane at 40 kPa, respectively. The thermodynamic description was realized with the aid of the UNIQUAC model,⁹ representing the nonidealities of the liquid phase and virial equation of state, truncated after the second term, to express the deviations of the vapor phase, as presented by Hayden and O'Connell.¹⁰ The correction of the vapor phase in terms of the fugacity coefficients in the

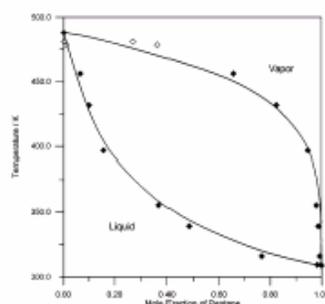
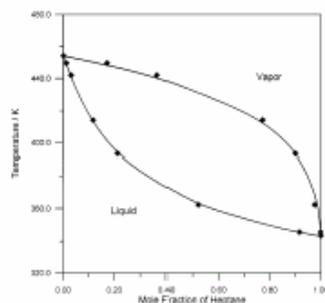
1386 *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 47, No. 6, 2002**Table 6.** Vapor–Liquid Equilibrium Data for Heptane (1) + Dodecane (2) at 40.00, 70.00, and 100.00 kPa: Liquid Mole Fraction, x_b , Temperature, T , Vapor Mole Fraction, y_b , and Pressure, P

x_1	T/K	y_1	P/kPa	x_1	T/K	y_1	P/kPa	x_1	T/K	y_1	P/kPa
0.0111	449.69	0.1709	40.00	0.0045	470.32	0.0909	70.00	0.0179	482.14	0.1866	100.00
0.0298	442.08	0.3641	40.00	0.0288	463.91	0.2182	70.00	0.0253	475.03	0.3111	100.00
0.1157	414.14	0.7714	40.00	0.2924	407.13	0.8894	70.00	0.0452	468.92	0.3984	100.00
0.2112	393.31	0.8997	40.00	0.5109	379.99	0.9655	70.00	0.2895	416.95	0.8945	100.00
0.5201	362.27	0.9759	40.00	0.6678	371.78	0.9905	70.00	0.7374	380.59	0.9835	100.00
0.9163	345.25	0.9990	40.00	0.9054	361.97	0.9989	70.00	0.9112	373.89	0.9966	100.00

Table 7. UNIQUAC Estimated^a Parameters and Mean Deviations

T range/K	P range/kPa	a_{12}^b/K	a_{21}^b/K	AAD(x_1) ^c	ΔT^d (%)	AAD(y_1)	ΔP (%)
298.9–487.9	Pentane (1) ($r = 3.8253$, $q = 3.3160$) + Dodecane (2) ($r = 8.5458$, $q = 7.0906$) 70–100	-115.7	91.48	0.0082	0.66	0.0092	0.51
343.1–487.9	Heptane (1) ($r = 5.1740$, $q = 4.3960$) + Dodecane (2) ($r = 8.5458$, $q = 7.0906$) 40–100	329.2	-226.2	0.0046	0.23	0.0066	0.35

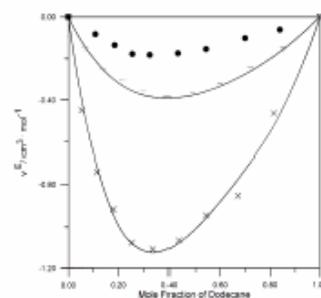
^a Uncertainties assigned: $\sigma_x = \sigma_y = 0.0005$; $\sigma_T = 0.10$ K; and $\sigma_P = 3.0$ kPa. ^b Binary UNIQUAC parameter: $a_{ij} = (u_{ij} - u_{jj})/R$. ^c AAD = $(1/N)\sum_i^N |\exp - \text{calc}|_i$. ^d $\Delta = (100/N)\sum_i^N |\exp - \text{calc}|_i / \exp|_i$.

**Figure 1.** Diagram T - x , y for the system pentane + dodecane at 100 kPa: \blacklozenge , experimental; \diamond , experimental values at temperatures higher than the critical temperature of pentane; $-$, UNIQUAC.**Figure 2.** Diagram T - x , y for the system heptane + dodecane at 40 kPa: \blacklozenge , experimental; $-$, UNIQUAC.

mixture for the components was found to be relevant, and the order of magnitude ranged from 0.81 to 1.48 and 0.93 to 1.20, for the systems with pentane and heptane, respectively. The maximum likelihood principle¹¹ was applied to correlate the VLE data and provided a deviation test of the consistency of each isobaric data set. The binary estimated UNIQUAC parameters, together with the deviations between experimental and calculated values of the temperature, pressure, and liquid and vapor mole fractions, are listed in Table 7. On the basis of these calculations, the data measured are considered to be consistent.

Conclusions

It has been shown that the Fischer VLE cell is applicable for hydrocarbon systems with marked differences of volatil-

**Figure 3.** Excess volume at 298.15 K: \times , pentane + dodecane; ∇ , heptane + dodecane; $-$, Redlich–Kister correlation (Table 2); \bullet , heptane + dodecane.¹²

ity and over ranges of temperature. Operating problems have occurred with the binary system with pentane at low pressures such as 40 kPa, even with extra refrigeration for the liquid phase.

Using the calibration density–composition curves, the excess volume behavior of the binary systems could be studied and described by a Redlich–Kister correlation, shown in Table 2 and Figure 3. The excess volume of the binary system with heptane has also been reported in the literature,¹² and the observed data present agreement in terms of shape and signal. However, the significant differences in terms of order of magnitude are due to the high sensitivity of the excess volume function with respect to the differences of the densities between the two sources. The negative signal of the excess volume curves indicates the accommodation and attraction of the molecules, which are more pronounced for the system with pentane.

Excess enthalpies for the binary system with heptane have also been reported in the literature,¹³ which are positive and indicate the coherence of the measured excess volumes and Gibbs energy in terms of signal.¹⁴

The consistency of the VLE data sets has been checked and found to be satisfactory with the maximum likelihood method. Negative and significant deviations in relation to the Raoult's law were found for the pentane + dodecane system. The experimental information obtained may be especially useful for the petroleum industry.

Literature Cited

- (1) Gmehling, J. *Dortmund Data Bank*; DDBST Software & Separation Technology: Oldenburg, Germany, 2000.

- (2) Malanowski, S.; Aim, K. *Experimental Thermodynamics: Measurement and Correlation*; Polish Academy of Science: Warszawa, Poland, 1988.
- (3) Hála, E.; Píek, J.; Vilim, O. *Vapour-Liquid Equilibrium*, Pergamon Press: Oxford, U.K., 1967.
- (4) Chiavone-Filho, O.; Proust, P.; Rasmussen, P. Vapor-Liquid Equilibria for Glycol Ether + Water Systems. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 128–131.
- (5) Rice, P.; Nikheli, A. Isothermal Vapour-Liquid Equilibrium Data for the Systems *n*-Pentane with *n*-Hexane, *n*-Octane and *n*-Decane. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *107*, 257–267.
- (6) Daubert, T. E.; Danner, R. P. *DIPPR Data Compilation Version 13.0*. AIChE: New York, 1995.
- (7) Boublik, T.; Fried, V.; Hála, E. *The Vapor Pressures of Pure Substances*; Elsevier: Amsterdam, 1973.
- (8) Beattie, J. A.; Levine, S. W.; Douslin, D. R. The Vapor Pressure and Critical Constants of Normal Pentane. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4431–4432.
- (9) Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.* **1975**, *21*, 116–128.
- (10) Hayden, J. G.; O'Connell, P. O. A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* **1975**, *14*, 209–216.
- (11) Kemerly, S.; Manczinger, J.; Skjold-Jørgensen, S.; Toth, K. Reduction of Thermodynamic Data by Means of the Multiresponse Maximum Likelihood Principle. *AIChE J.* **1982**, *28*, 20–30.
- (12) Gómez-Ibáñez, J. D.; Liu, C. T. The Excess Volume of Binary Mixtures of Normal Alkanes. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 1388–1391.
- (13) Kumaran, M. K.; Benson, G. C. Excess Enthalpies of *n*-dodecane + *n*-heptane, + *n*-octane, and + *n*-decane at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1996**, *18*, 993–996.
- (14) Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*; McGraw-Hill: New York, 1996.

Received for review February 25, 2002. Accepted September 14, 2002. Financial support provided by ANP (Agência Nacional do Petróleo), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), and FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) is gratefully acknowledged.

JE020037U

DENSITY AND VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA FOR THE SYSTEM DECANE+DODECANE

Humberto Neves Maia de Oliveira, Cristian Kelly Morais de Lima, Afonso Avelino Dantas Neto and Osvaldo Chiavone-Filho*

Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Departamento de Engenharia Química - DEQ/CT, Natal/RN - CEP 59072-970, Brasil

Phone: (+ 55 84) 215-3759 ext. 26 – Fax: (+ 55 84) 215-3770 – E-mail: osvaldo@eq.ufrn.br

Abstract. Measurements of VLE and density were accomplished, as well as calculation of the excess volumes for the hydrocarbon system decane+dodecane, using Fischer type ebulliometer and the Anton Paar digital densimeter. The two VLE isobars obtained were correlated together using a maximum likelihood method and the UNIQUAC model. This system presented weak positive deviation from the ideal behavior, which can be accounted mainly from van der Waals interactions type and by the structure, or the entropic contribution related to the ordering of the components. Furthermore, effects of association and polarity are not responsible for the observed non-idealities.

Keywords: Vapor-Liquid Equilibrium, Excess Volume and Hydrocarbons.

1. Introduction

The importance of reliable liquid-vapor equilibrium and density data for hydrocarbon systems is essential for the elaboration of phase diagrams, supplying not only the primary information to the engineer for the project and operation of separation units, but also to develop new correlation methods, prediction models and applications in simulators either for processes and reservoirs. This work is a part of the series of measurements for hydrocarbon systems to contribute in the behavior description of the gas and oil phases found in the petroleum industry.

2. Experimental Section

2.1. Equipment and Procedures

The VLE measurements were accomplished in a system Fischer, composed of an ebulliometer model 602, digital controller 101, vacuum pump Edwards E2M1, pressure system model Edwards 600 Barocel and thermostatic bathing TE-184 Tecnal, that provides the circulation of cool water for the liquid and vapor condensed samplers. Temperatures were measured by a PT-100 thermometer with a resolution of 0.01 K (Fischer, 1997). The calibration of the pressure sensor was made with mercury barometer (Hála et al., 1967). The compositions of the liquid phases and vapor of the binary mixtures for the system decane+dodecane were found via density measurements and with the aid of a calibration curve at 298.15 K, previously prepared starting from synthetic mixtures of well-known masses. The densities were measured through the densimeter Anton Paar Model DMA-60 with remote cell DMA-602 with resolution of $\pm 10^{-5}$ g cm⁻³. The instrument was connected to a thermostatic bath (HETO) of circulation with temperature control of ± 0.1 K. This procedure has been used previously for obtaining of precise vapor-liquid equilibrium data, such as Loras et al. (1999).

2.2. Density Calibration Curve

In order to cover the whole concentration range, about eleven mixtures of known compositions were prepared gravimetrically for the binary system, with resolution of 0.1 mg. The compositions of the calibration curve were correlated as a function of the density through a polynomial of third order. Thus, unknown compositions of the liquid samples from the ebulliometer were directly determined through inverse interpolation. The accuracy in the compositions with this procedure is estimated to be better than 0.0005 mole fraction.

2.3. Materials

Table 1 presents the densities and refractive index of the used pure components, together with literature reported values. The supplier and degree of purity are also given. No further purification of the reagents was found necessary. Bi-distilled water was used in the cell 2 of the densimeter, as reference, and also for the thermometer calibration.

Table 1. Sources, purity, ρ_i densities and η refractive index of the pure components.

Component	Supplier	Purity (%)	ρ (g.cm ⁻³) ^a (298.15K)	ρ (g.cm ⁻³) ^b (298.15K)	η^*	η^{**}
Decane	Merck	≥ 99%	0.72661	0.72641	1.4099	1.4097
Dodecane	Merck	≥ 99%	0.74513	0.74421	1.4151	1.4198

^aLiterature (Gmehling, 1995).

^bExperimental.

3. Results and Discussion

3.1. Vapor Pressure of Pure Substances

The measurements of vapor pressure of the pure components were accomplished at a fixed pressure, in the appropriate range of the ebulliometer. These measurements were performed before the binary mixtures, in order to know the behavior and to set the operational conditions of the ebulliometer.

Table 2 presents the values of the observed vapor pressure values for the decane and dodecane. These data are in good agreement with reported literature data (Boublik, 1973; Daubert and Danner, 1995). In order to correlate the vapor pressure data in the range of the VLE binary data, using Antoine equation, literature values were also included in the case of the decane. Table 3 gives the estimated Antoine constants in the form of equation (1).

$$\log_{10}(P_i^S / \text{kPa}) = A_i - \frac{B_i}{(T / \text{K}) + C_i} \quad (1)$$

Table 2. Observed vapor pressures (P^S) for decane and dodecane as a function of the temperature (T).

Decane		Dodecane	
T (K)	P^S (kPa)	T (K)	P^S (kPa)
405.24	30.00	432.17	20.00
414.32	40.00	444.68	30.00
421.58	50.00	454.20	40.00
427.94	60.00	461.71	50.00
433.39	70.00	468.22	60.00
438.13	80.00	474.03	70.00
442.57	90.00	479.13	80.00
446.60	100.00	483.64	90.00
447.31	101.74	487.94	100.00
		488.65	101.87

Table 3. Estimated Antoine Parameters (Equation. 1); P in kPa e T in K.

Component i	A_i	B_i	C_i	T range (K)	AAD ^c in P^S (kPa)
Decane	6.08528	1508.131	-77.649	405.24-490.65 ^a	0.22
Dodecane	6.10333	1569.836	-105.334	432.17-488.65 ^b	0.08

^aFitting data were retrieved from the observed values (table 3) and from the literature (Boublik, 1973; Daubert and Danner, 1995) to attend the range of temperature of the data VLE binary mixtures.

^bFitting data were retrieved from the observed values (table 3).

$$^c AAD = (1/N) \sum_i^N |(P_{\text{exp}}^S - P_{\text{calc}}^S)_i|$$

3.2. Measurements of Vapor-Liquid Equilibrium and Density for the Binary System

The measurements of VLE for decane(1) + dodecane (2) were accomplished at the constant pressures of 70 and 100 kPa. Table 4 presents the experimental values and Figure 1 shows the behavior of the system at 70 kPa in the form of temperature-composition diagram. This system presents weak and positive deviation from the ideality.

In the thermodynamic modeling of the VLE data, the vapor phase was described by means of the virial equation of state, truncated in the second term. The second virial coefficient was calculated through the correlation by Hayden and O'Connell (1975). To check the consistency of the data, the PARMOD program (Larsen, 1986) was applied, using the UNIQUAC model (Abrams and Prausnitz, 1975) to describe the non ideality of the liquid phase. The optimization of the UNIQUAC parameters was based on a maximum likelihood data reduction that takes into account all variables in the objective function.

Table 5 presents the binary parameters of the UNIQUAC equation, together with the average absolute deviations between experimental and calculated values for the temperature, pressure, and mole fraction of the liquid and vapor phases. Based on these results, the experimental data sets can be considered consistent.

Table 4. Vapor-liquid equilibrium for the system decane(1) + dodecane(2); liquid mole fraction x_1 , temperature T , vapor mole fraction y_1 and pressure P .

x_1	T (K)	y_1	P (kPa)	x_1	T (K)	y_1	P (kPa)
0.0000	474.03	0.0000	70.00	0.0000	487.94	0.0000	100.00
0.0765	469.45	0.2032	70.00	0.0656	483.15	0.1895	100.00
0.1307	465.35	0.3300	70.00	0.1193	479.20	0.3111	100.00
0.2821	455.15	0.5648	70.00	0.2485	471.05	0.5051	100.00
0.3287	452.15	0.6282	70.00	0.3621	463.95	0.6525	100.00
0.4945	443.35	0.7926	70.00	0.5041	457.25	0.8139	100.00
0.6014	440.15	0.8343	70.00	0.7130	450.45	0.8949	100.00
0.7666	436.15	0.9213	70.00	0.8981	448.15	0.9387	100.00
0.9223	434.15	0.9615	70.00	0.9223	447.55	0.9583	100.00
1.0000	433.39	1.0000	70.00	1.0000	446.60	1.0000	100.00

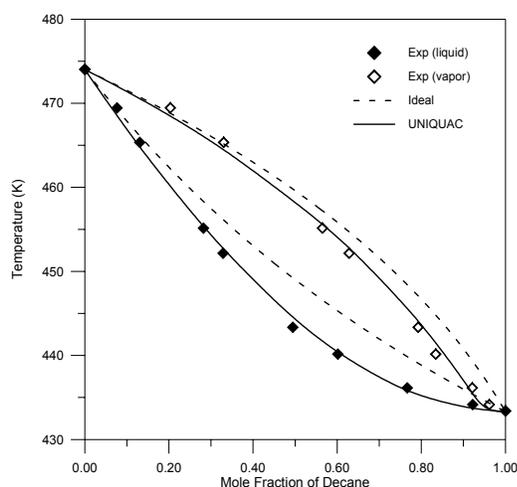


Fig. 1. Diagram T - x - y for the system Decane + Dodecane at 70 kPa.

Table 5. Consistency test of deviations and binary UNIQUAC parameters for the studied system decane (1) + dodecane (2)

T range (K)	P range (kPa)	a_{12} ^a (K)	a_{21} (K)	AAD_x ^b	AAD_T (K)	AAD_y	AAD_P (kPa)
433-488	70-100	533.3	-308.4	0.0046	0.54	0.0073	0.11

$$^a a_{ij} = (u_{ij} - u_{jj}) / R, r_1 = 7.1971, q_1 = 6.0160, r_2 = 8.5458 \text{ and } q_2 = 7.0906;$$

$$^b AAD = (1/N) \sum_i |(exp - calc)_i|, \sigma_T = 0.1 \text{ K}, \sigma_P = 0.07 \text{ kPa}, \text{ and } \sigma_x = \sigma_y = 0.001.$$

The density-composition data observed are given in Table 6. The isotherm at 298.15 K was used as calibration curve for the determination of the vapor and liquid compositions through density measurements of the retrieved samples from the equilibrium cell. The excess volumes were calculated according to equation (2) and then correlated by a Redlich-Kister expansion (Hála et al., 1967), see equation (3). The fitted parameters are also given in Table 6, together with absolute average deviations. Figure 2 shows the fitting quality.

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - x_1 V_1 - x_2 V_2 \quad (2)$$

$$V^E = x_1(1 - x_1)(b + c(2x_1 - 1) + d(2x_1 - 1)^2) \quad (3)$$

The excess volume data are coherent with the reported values in the literature (Gómez-Ibáñez and Liu, 1963) for n-alkanes in terms of signal and shape of the curve.

Table 6. Experimental values of the densities versus molar composition for decane(1) + dodecane(2).

x_1	298.15 K ^a ρ (g · cm ⁻³)	318.15 K ^b ρ (g · cm ⁻³)	338.15 K ^c ρ (g · cm ⁻³)
0.0000	0.74421	0.73516	0.71819
0.1156	0.74324	0.73377	0.71702
0.2264	0.74253	0.73246	0.71621
0.3335	0.74183	0.73131	0.71515
0.4385	0.74086	0.73005	0.71398
0.5384	0.73983	0.72836	0.71254
0.6352	0.73838	0.72658	0.71037
0.7314	0.73639	0.72420	0.70796
0.8233	0.73343	0.72097	0.70483
0.9132	0.73029	0.71693	0.70071
1.0000	0.72641	0.71198	0.69558

$${}^a V^E = x_1(1-x_1)\{-4.9640 - 3.1056(2x_1-1) + 0.3401(2x_1-1)^2\}; \quad AAD = 0.019 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

$${}^b V^E = x_1(1-x_1)\{-5.5219 - 4.1668(2x_1-1) - 0.9161(2x_1-1)^2\}; \quad AAD = 0.012 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

$${}^c V^E = x_1(1-x_1)\{-6.6386 - 4.0997(2x_1-1) - 0.7040(2x_1-1)^2\}; \quad AAD = 0.021 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

4. Conclusions

The ebulliometer Fischer is viable for the VLE determination of the system decane+dodecane, regarding that care must be taken for the relatively higher boiling points and also the air humidity contact affecting the liquid and vapor samples.

Polarity and association terms are not present in this system and thereby the non-idealities arise mainly from the vdW interactions and entropic contributions.

The excess molar volume for the system decane + dodecane was negative, indicating an accommodation, or approaching of the molecules after mixture. VLE data indicate that the mixture has less intermolecular interactions than for the pure components in the liquid phase, demonstrated by the positive deviation from the ideality, as also observed by Rice and Nikheli (1995) for these systems that exhibit regular solution behavior. Excess enthalpies reported in the literature at 298.15 K (Kumaran and Benson, 1996) suggest a thermodynamic analysis of the excess properties for this system.

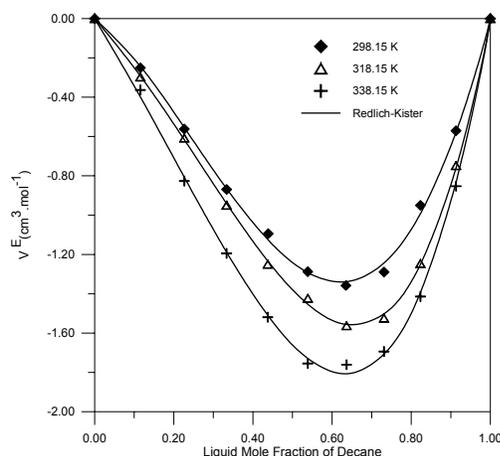


Fig. 2. Excess molar volume versus composition for the system decane(1) + dodecane(2); Redlich-Kister expansion with three adjusted constants (Table 6)

References

- 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 J.*, 21, 116.
- Boublik, T., Fried, V., Hála, E. (1973). The Vapor Pressures of Pure Substances. *Elsevier*: Amsterdam.
- Daubert, T.E., Danner, R.P. (1995). DIPPR (Design Institute for Physical Property Data) Data Compilation (DIPPR Data Bank electronic version 12.4). *AIChE*, New York.
- Fischer Labor-und. (1997). Manual of Operation for the apparatus. *Fischer 602*, Germany, 10.
- Gmehling, J. (1995). Dortmund Data Bank. *DDBST Software & Separation Technology*, Oldenburg, Germany.
- Gómez-Ibáñez, J.D., Liu, C.T. (1963). The Excess volume of binary mixtures of normal alkanes. *J. Phys. Chem.*, 67, 1388.
- Hála, E, Pick J., Vilím, O. (1967). *Vapour-Liquid Equilibrium*, Pergamon Press, Oxford.**
- Hayden, J.G., O'Connell, P.O. (1975). A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 14(3), 209.
- Kumaran, M. K., Benson, G. C. (1996). Excess Enthalpies of n-dodecane + n-heptane, + n-octane, and + n-decane at 298.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*, 18, 993.
- Larsen, B.L. (1986). A Parameter Estimation Program for the Modified UNIFAC and UNIFAC Models. *IVC-SEP Program Package Manual 8605*, Technical University of Denmark, DTU/IKT, Lyngby.
- Loras, S., Aucejo, A., Muñoz, R., Ordoñez, L.M. (1999). Vapor-Liquid Equilibrium in Binary and Ternary Mixtures Formed by 2-Methylpentane, TBA and TAME. *In Proceedings of the EQUIFASE*, Vigo, Spain, 339.
- Rice, P.; Niheli, A. Isothermal Vapour-Liquid Equilibrium Data for the Systems n-Pentane with n-Hexane, n-Octane and n-Decane. *Fluid Phase Equil.* 1995, 107, 257-267.

Nomenclature

ρ	density, g cm ⁻³
σ	estimated experimental error for the data reduction
A, B, C	Antoine constants for the vapor pressure
a_{12}, a_{21}	UNIQUAC binary interaction parameters, K
AAD	absolute average deviation
b, c, d	Redlich-Kister constants for the excess volume
E	excess property
i	component i
M	molecular weight, g mol ⁻¹
P	pressure, kPa
q	UNIQUAC superficial area parameter
R	constant universal of the gases
r	UNIQUAC volume parameter
S	saturation property
T	temperature, K
u_{ij}	energy parameter of interaction UNIQUAC
V	molar volume, cm ³ mol ⁻¹
x	mole fraction in the liquid phase
y	mole fraction in the vapor phase

Acknowledgments

Financial support provided by ANP (Agência Nacional do Petróleo), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) and FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) is gratefully acknowledged.

A SIMPLE VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM APPARATUS BASED ON VAPOR RECIRCULATION

Humberto N.M. Oliveira¹, André Luís N. Mota¹, Laerte M. Barros Júnior¹, Rosiane S. Oliveira¹, Sara A.O. Galvão¹, José Ermírio F. Moraes², Douglas N. Silva¹, Cláudio A.O. Nascimento² and Osvaldo Chivone-Filho^{1,*}

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Natal/RN, CEP 59072-970, Brasil

²Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Cidade Universitária, São Paulo/SP, CEP 055800-900, Brasil

Abstract. This work presents an apparatus to measure vapor-liquid equilibrium (VLE) data at low pressures of easy construction and low cost. The proposed all-glass ebulliometer is a modification of the Othmer type, which re-circulates only the vapor phase. The dimensions and specifications of the boiler, equilibrium cell, condensers, samplers, connections and tubes were designed, in a way that the desired steady state is easily reached and may be applied satisfactorily both for diluted and concentrated solutions. The heating is provided by an external resistance ribbon, which is finely adjusted with the aid of a voltage regulator. The required resolutions of temperature and pressure are at least 0.1 K and 0.07 kPa, respectively. The simplicity and efficiency of the apparatus is demonstrated with measurements of vapor-liquid equilibrium data for the binary aqueous systems with acetone and phenol.

Keywords: Ebulliometer, Circulation Method, Vapor-Liquid Equilibrium.

1. Introduction

The aim of this work is the design of a vapor recirculation still to measure VLE data at low pressures, characterized by its simplicity of construction and operation.

The knowledge of VLE data is fundamental to the design and operation of processes that concern this phenomenon, like separation unities. The determination of reliable data is directly related to the choice of an adequate experimental method and also on the operational difficulties that may introduce errors.

Hala et al. (1967) classified the experimental methods to determining VLE data as: (1) distillation, (2) circulation, (3) static, (4) dew and bubble and (5) flow. The most applied of these methods are static and circulation, which may be discussed in more details in the literature (Aim and Hála, 1998; Abbott, 1986). Methods of circulation were revised by Hála (1967) and Malanowski (1982), whose formulated the requirements of a circulation cell design (Macedo, 1984).

This work focus the design of a vapor circulation equilibrium cell of easy construction and operation, but determining the concerns such as incorrect measurements of the temperature due to the absence of the Cottrell pump, in the case of circulation of both phases, which may provoke partial condensation or superheating. One successful project of vapor circulation still was presented by Othmer (1928), which generated a series of modifications. Hakuta (1977) presented a version of the Othmer still, from which this work applied as initial point.

Beyond of the specifications of the modified Othmer cell, this work presents the auxiliary equipments, in the way that the reproduction of the device may be performed with a ratio cost-benefit relatively low. Experimental data for the aqueous systems with acetone and phenol are presented, establishing the operational conditions of the designed ebulliometer, as well as its performance based on the results of consistency test and infinite dilution activity coefficient of the phenol system.

2. Experimental Section

2.1. Apparatus

Figure 1 presents a flowsheet scheme that gives an overview of the equipments for the VLE device, using the proposed method of vapor recirculation. It is basically a cell of circulation, the devices of measuring temperature and pressure, auxiliary devices, such as manifold, trap, buffer, vacuum pump, magnetic stirrer, voltage regulator and resistance ribbon. Furthermore, the dynamic method is also analytical and thereby it requires the support of analysis instruments like densimeter, refractometer, chromatograph or total organic analyzer, for the case of the samples of phenol diluted in water.

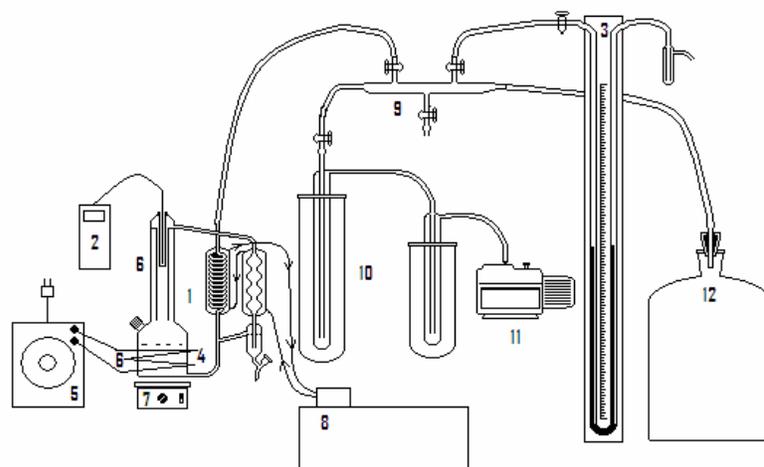


Fig. 1. Vapor-liquid equilibrium apparatus: (1) modified Othmer cell; (2) digital PT-100 thermometer (± 0.1 K); (3) mercury filled U-tube manometer (± 0.07 kPa); (4) external resistance ribbon (200 W); (5) voltage regulator, or variac (0-220 V); (6) insulation, leaving a window to observe the boiling; (7) magnetic stirrer; (8) thermostatic bath (± 0.1 K) to provide circulation of cooling water (~ 276 K) into the condensers; (9) manifold; (10) trap; (11) vacuum pump; and (12) buffer (20 L).

2.2. Circulation Cell

Figure 2 gives the specifications of the designed circulation cell.

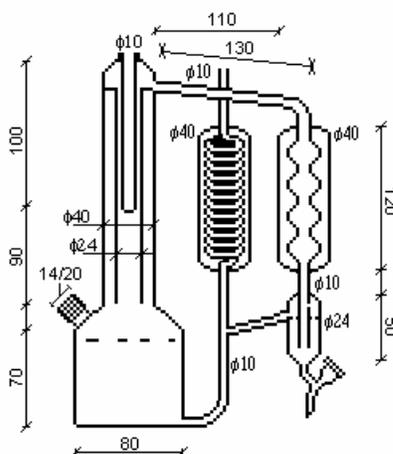


Fig. 2. Vapor circulation still; dimensions are in millimeters.

2.3. Procedures

The volume of sample added to the cell in order to get an adequate level for the VLE experiments is between 150 and 200 mL.

The cooling in the condensers is obtained by circulating water from a thermostatic bath. A digital thermometer records the temperature with a platinum sensor. Calibration of the thermometer was performed with the ebulliometer, using bi-distilled water. Pressure was measured with a mercury manometer and a barometer properly calibrated. A device composed of manifold, trap, buffer (20 L) and vacuum pump was used to establish the desired constant pressure in the system. To ensure that no leaks are present the system was submitted to low pressures such as 20 kPa and observed the maintenance of the pressure for at least 30 min. A magnetic stirrer was used in the boiler to mix the liquid phase and in the vapor sampler the bubbles provide the constant agitation of the condensed phase, which was maintained circa one drop per second. Visual monitoring of the boiling was made in order to detect eventual partial condensation or super-heated. Both effects require action on the voltage input. The design of the cell shows to be adequate based on the coherent results of pure component vapor

pressure. It is recommended to start with the pure components to set the optimal voltage input of each substance, before to work on the mixtures. However, the sensitivity of the input voltage was found to be adequate and easy to operate with the visual recommendations of the boiling mixture and condensate reflux.

The Othmer still can operate in a relatively wide pressure range. However, it was observed a low limit of pressure for aqueous systems of circa 26.7 kPa in agreement with Hála et al. (1967). The boiling alone does not guarantee the homogenization of the liquid phase and the fact that the condensed vapor is mixed into the liquid, this may affect the attainment of the steady state concentration. In order to reduce these deficiencies, Othmer developed some modifications on the original cell (Othmer, 1943 and 1948), such as isolating the way between the liquid and the condenser to avoid partial condensation and also contamination of the liquid and condensed vapor samples. The proposed ebulliometer in this work provides mixing of the liquid phase by a magnetic bar.

The reduction of the pressure was provided by a vacuum pump (1675 rpm) and in order to establish the pressure in the system a buffer tank of 20 L was connected. The condensers were cooled by circulating water from a thermostatic bath at circa 276 K. Pricked ice was placed into the traps to prevent the vacuum pump from condensed vapors. As soon as the circulating water reached the refrigeration temperature, the solution was withdrawn into the boiler and the pressure was reduced to the set-point. Then the vacuum valve was closed and the pump was turned off. At this point the heating and stirring were initiated, observing the recirculation of the vapor phase until the steady state was reached, usually 30 minutes. The steady state was verified by the constancy of the temperature and the nature of the reflux by counting the drops of condensed vapor per time. 60 drops per minute were found to be adequate for the steady state and it is within the range recommended by Malanowski (1982). The mixture was left in the steady state for more 30 minutes and then the values of temperature and pressure were recorded, the system was opened to the atmosphere, and samples of the vapor and liquid phases were collected for analysis. The volume of the samples was about 10 mL and were introduced into the instrument for analysis, i.e., the densimeter model DMA 60 (Anton Paar), in the case of the system with acetone, or into the total organic analyzer - TOC model 5000A (Shimadzu), for the case of the phenol system.

The cell presented good efficiency in terms of recirculation and also for collecting samples without contamination. This could be observed by the satisfactory reproducibility of all the measured variables.

2.4 Density Calibration Curve

Initially, it was prepared a density calibration curve at 298.15 K with mixtures of acetone and water of known composition by gravimetry (± 0.1 mg). This was made to determine the compositions of the liquid phases and vapor of the binary mixtures for the system acetone(1)+water(2) via measurements of density. The densities were measured through the densimeter Anton Paar Model DMA-60 with remote cell DMA-602 with resolution of $\pm 10^{-5}$ g cm⁻³. The instrument was connected to a thermostatic bathing (HETO) of circulation with temperature control of ± 0.1 K. The compositions of the mixtures covered the whole concentration range for the binary system acetone+water. The compositions of the liquid samples of the calibration curve were correlated as a function of the density through a polynomial of third order. Thus, unknown compositions of liquid samples from the ebulliometer were directly determined through inverse interpolation. The accuracy in the compositions with this procedure was estimated to be better than 0.0005 mole fraction.

Figure 3 presents the quality of the density-composition data obtained for the system acetone+water as calibration curve, in terms of the excess volume.

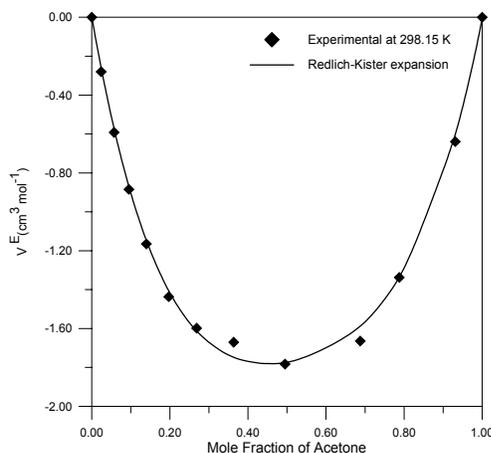


Fig. 3. Excess volume for acetone(1)+water(2) at 298.15 K, based on the density-composition calibration curve; Redlich-Kister fitted function: $V^E = x_1(1-x_1)[-7.09540 + 0.64662(2x_1-1) - 3.82633(2x_1-1)^2]$.

2.5. Materials

All of the used components were of analytical grade of purity. No further purification of the reagents was found necessary. Bi-distilled water was used both in the VLE experiments and in the reference cell of the densimeter.

3. Results and Discussion

3.1. Vapor Pressure of the Pure Substances

The measurements of vapor pressure of the pure components were carried out at a fixed pressure, in the appropriate range of the ebulliometer. These measurements were performed before the binary mixtures, in order to know the behavior and to set the operational conditions.

The measurements of vapor pressure of the pure components represents a coherence test of the ebulliometer and the methodology applied. For both acetone and water the values of the vapor pressure did not deviate more than 0.3% in relation to the values reported in the literature (Gmehling, 1995) by the Antoine correlation.

3.2. Measurements of Vapor-Liquid Equilibrium of the Binary Aqueous Systems

The measurements of VLE for the system acetone(1)+water(2) were carried out at the constant pressures of 93.33 kPa. Table 1 presents the experimental values and Figure 4 shows the behavior in the form of temperature-composition diagram at constant pressure. The data reported by Ernst et al. (1932) at 101.325 kPa is also plotted to show the agreement of the observed data mainly in terms of T - x curve, due to the fact the vapor compositions were generated by the modeling presented by Gmehling (1995) in the data bank.

Table 1. Vapor-liquid equilibrium for the system acetone(1)+water(2); liquid mole fraction x_1 , temperature T , vapor mole fraction y_1 and pressure P .

x_1	T (K)	y_1	P (kPa)	x_1	T (K)	y_1	P (kPa)
0.0000	370.85	0.0000	93.33	0.0710	343.85	0.7036	93.33
0.0020	367.95	0.1148	93.33	0.0881	340.55	0.7250	93.33
0.0040	362.45	0.2698	93.33	0.1647	336.25	0.7505	93.33
0.0150	358.35	0.4296	93.33	0.3499	332.65	0.8104	93.33
0.0477	351.35	0.5839	93.33	0.5777	329.85	0.8577	93.33
0.0559	347.95	0.6522	93.33	1.0000	326.75	1.0000	93.33

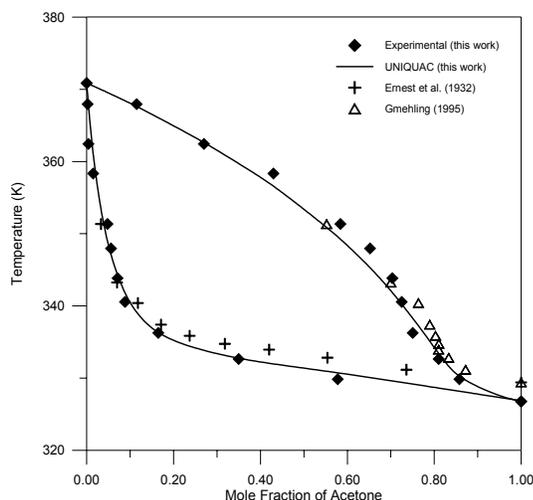


Fig. 4. Diagram T - x , y for the system acetone(1)+water(2); UNIQUAC correlation is based on the observed experimental data at 93.33 kPa; the values reported by Gmehling (1995) are also plotted for comparison at 101.325 kPa

The VLE data for the system phenol(3)+water(2) were performed at three levels of pressure, i.e., 53.33, 73.33 e 93.33 kPa, with concentrations of phenol in the range of 127.8 to 1554 ppmC, or in terms of mole fraction from 0.0000319 to 0.0003890, respectively. Table 2 lists the measured data. It may be pointed out that at these diluted concentrations of phenol in water, although phenol is less volatile than water the composition of

phenol is greater in the vapor phase, indicating that in this range of concentration the system is in the other side of the azeotrope point. The ebulliometer was able to detect the small variations of concentration in terms of temperature and pressure and due to the precision of the TOC, it was possible to make a rigorous determination. Figure 5 presents the x - y diagram for the phenol(3)+water(2) studied system.

Table 2. Vapor-liquid equilibrium for the system phenol(3)+water(2); liquid mole fraction x_i , temperature T , vapor mole fraction y_i and pressure P .

x_3	T (K)	y_3	P (kPa)	x_3	T (K)	y_3	P (kPa)
0.0000422	357.25	0.0000744	53.37	0.0000535	357.55	0.0000914	53.94
0.0000404	365.05	0.0000741	73.59	0.0001416	356.85	0.0002815	54.28
0.0000443	370.75	0.0000901	92.87	0.0001383	365.35	0.0002552	75.23
0.0000319	356.65	0.0000492	51.13	0.0001361	371.15	0.0002417	92.50
0.0000342	365.55	0.0000558	74.21	0.0002141	356.85	0.0003890	53.04
0.0000362	371.15	0.0000612	92.53	0.0002045	365.35	0.0003863	75.03
0.0000368	370.75	0.0000677	91.70	0.0001939	371.15	0.0003657	93.47
0.0000354	371.05	0.0000637	91.99	0.0000779	357.45	0.0001413	54.50
0.0000581	369.25	0.0001161	88.02	0.0000747	368.55	0.0001415	85.34
0.0000564	364.65	0.0001036	73.01	0.0000696	363.45	0.0001084	68.29

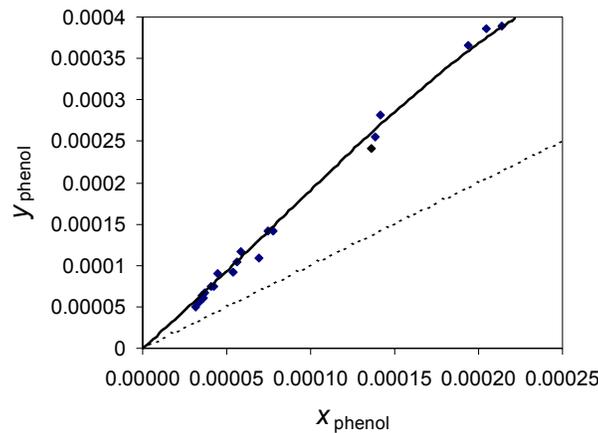


Fig. 5. Diagram y - x (mole fraction) for the system phenol(3)+water(2) at pressures from 51 to 94 kPa and temperatures from 356 to 371 K; ♦ Experimental; — UNIQUAC ($\gamma_3^\infty = 38.85$).

In the thermodynamic modeling of the VLE data for the acetone and phenol binary systems, the vapor phase was described by means of the virial equation of state, truncated in the second term. The second virial coefficient was calculated through the correlation by Hayden and O'Connell (1975). To check the consistency of the data, the PARMOD program (Larsen, 1986) was applied, using the UNIQUAC model (Abrams and Prausnitz, 1975) to describe the non ideality of the liquid phase. The optimization of the UNIQUAC parameters was based on a maximum likelihood data reduction that takes into account all variables in the objective function.

Table 3 presents the binary parameters of the UNIQUAC equation, together with the average absolute deviations between experimental and calculated values for the temperature, pressure, and mole fraction of the liquid and vapor phases. Based on these results, the experimental data sets can be considered consistent.

Table 3. Thermodynamic consistency test of deviations and binary UNIQUAC parameters for the system acetone(1)+water(2) and phenol(3)+water(2)

System	T range (K)	P range (kPa)	a_{ij}^a (K)	a_{ji} (K)	AAD_x^b	AAD_T (K)	AAD_y	AAD_P (kPa)
(1)+(2)	327-371	93.33	328.8	-49.88	0.0062	0.95	0.0093	0.11
(3)+(2)	356-371	51-94	2.13	143.8	0.0000054	0.48	0.000003	0.08

^a $a_{ij} = (u_{ij} - u_{jj})/R$, $r_1=2.5735$, $q_1=2.3360$, $r_2=0.9200$, $q_2=1.4000$, $r_3=3.5465$ and $q_3=2.7160$;

^b $AAD = (1/N) \sum_{i=1}^N |(exp - calc)_i|$, $\sigma_T=0.1$ K, $\sigma_P=0.07$ kPa, $\sigma_x=\sigma_y=0.001$ (acetone system) and $\sigma_x=\sigma_y=0.000001$ (phenol system).

4. Conclusions

The designed vapor recirculation cell was found to be viable for the determination of VLE data in a simple form and low cost. The project seems to work for a wide range of components and may also be extended for high pressures.

The precision of the observed data was satisfactorily good, but it may be improved by using more accurate instruments to measure the temperature and the pressure, and also by using higher grade of purity of the reagents and finally introducing dried nitrogen for the synthetic atmosphere in the buffer tank instead of air. The use of air may cause thermal degradation of the components.

Exploratory measurements were carried out for aqueous systems with gasoline and diesel. Actually, the systems with gasoline and diesel are pseudo-binary mixtures and present low solute concentrations that were characterized in terms of the total organic carbon (TOC) analyses. These experiments present special interest on the knowledge of the behavior of such dilute aqueous mixtures with organic pollutants of industrial origin, for the wastewater process using photo-degradation.

Although the instruments of analysis used, i.e. the digital densimeter Anton Paar and the total organic carbon analyzer, present good accuracy, some improvements on the lay-out of the cell was found pertinent mainly to provide a more adequate drop-counter and also to preserve the sample of the vapor phase against loss of the more volatile compound. These modifications are presented in Figure 6 and they are in agreement with the successful designs by Dvorak and Boublik (1963) and Leonetti et al. (1999).

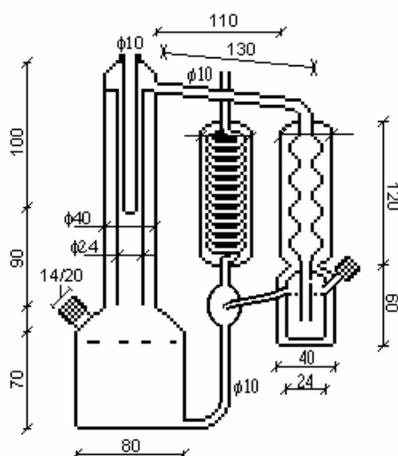


Fig. 6. Vapor circulation still; dimensions are in millimeters; optimized version.

References

- Abbott, M.M. (1986). Low-Pressure Phase Equilibria: Measurement of VLE. *Fluid Phase Equilibria*, 29, 193.
- 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 J.*, 21, 116.
- Aim, K., Hála, E. (1988). Measurement of Vapor-Liquid Equilibria at Low and Normal Pressures in: *Experimental Thermodynamics: Measurement and Correlation*. Inst. Phys. Chem., Polish Acad. Sci., Warszawa, Czechoslovakia.
- Dvorak, K., Boublik, T. (1963). *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 28, 1249.
- Ernst, R.C., Litkenhous, E.E., Spanyer, J.M. (1932). *J. Phys. Chem.*, 36 842.
- Gmehling, J. (1995). Dortmund Data Bank. *DDBST Software & Separation Technology*, Oldenburg, Germany.
- Hakuta, T., Negishi, A., Goto, T., Kato, J., Ishizaka, S. (1977). Vapor-liquid equilibria of some pollutants in aqueous and saline solutions. *Desalination*, 21, 11.
- Hála, E., Pick, J., Fried, V., Vilím, O. (1967). *Vapour-Liquid Equilibrium*. Pergamon Press, Oxford, England.
- Hayden, J.G., O'Connell, P.O. (1975). A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 14(3), 209.
- Larsen, B.L. (1986). A Parameter Estimation Program for the Modified UNIFAC and UNIFAC Models. *IVC-SEP Program Package Manual 8605*, Technical University of Denmark, DTU/IKT, Lyngby.
- Leonetti, J.C., Camacho, A.G., Postigo, M. A. (1999). Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium of Benzene with Dichloromethane at 86.65, 93.32 and 99.99 kPa. *Latin American Applied Research*, 29, 77.
- Macedo, M.E.R.A. (1984). Determinação Experimental, Correlação e Previsão de Equilíbrio de Fases. *Tese de Doutoramento Apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*, Portugal.
- Malanowski, S. (1982). Experimental Methods for Vapour-Liquid Equilibria. Part I. Circulation Methods. *Fluid Phase Equilibria*, 8, 197.
- Othmer, D.F. (1928). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 20, 743.

Othmer, D.F. (1943). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 614.

Othmer, D.F. (1948). *Ind. Eng. Chem. Res., Anal. Ed.*, 20, 763.

Rogalski, M., Malanowski, S. (1980). Ebulliometers Modified for the Accurate Determination of Vapour-Liquid Equilibrium. *Fluid Phase Equilibria*, 5, 97.

Nomenclature

σ	estimated experimental error for the data reduction
γ	activity coefficient
∞	infinite dilution
a_{ij}	UNIQUAC binary interaction parameters, K
AAD	absolute average deviation
E	excess property
i	component i
P	pressure, kPa
q	UNIQUAC superficial area parameter
ppmC	parts per million in Carbon
R	constant universal of the gases
r	UNIQUAC volume parameter
T	temperature, K
V	molar volume, $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
x	mole fraction in the liquid phase
y	mole fraction in the vapor phase

Acknowledgments

We would like to thank Professor Peter Rasmussen of the Technical University of Denmark for the use of IVC-SEP routines and also helpful discussions. Financial support provided by ANP (Agência Nacional do Petróleo), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) and FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) is also gratefully acknowledged.

Capítulo 9

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

9. Referências Bibliográficas

- ABBOTT, M.M. *Low Pressure Equilibria: Measurement of VLE*, Fluid Phase Equilibria, v. 29, p. 193-207, 1986.
- ABRAMS, D.S. e PRAUSNITZ, J.M. *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*. AIChE J., v.21 (2), p.116-128, 1975.
- AIM, K. *Measurement Of Vapor-Liquid Equilibrium In System With Components Of Very Different Volatility By The Total Pressure Static Method*. Fluid Phase Equilibria, v.2, p. 119-142, 1978.
- ANTON PAAR, K.G. *Manual de Instruções DMA 60*. A-8054 GRAZAUSTRIA - EUROPA
- BARELA, R. e BUCHOWSKI H. *Fluid Fase Equilibria*. v. 39, p. 293, 1988.
- BATTINO, R.; BANZOHF, M.; BOGAN, N.; e WILHELM, E. *Apparatus for Rapid Degassing of Liquids*. Part III. Anal. Chem., vol. 43, p. 806, 1971.
- BELL, T.N.; CUSSLER, E.L.; HARRIS, F.R.; PEPELA, C.B. e DUNLOP, P.J. *An Apparatus for Degassing Liquids by Vacuum Sublimation*. J. Phys. Chem., vol.72, p.4693, 1968.
- BENDER, E. *Cryogenic*. 13, p.11, 1973.
- BENEDICT, M.; WEBB, R.B. e RUBIN, L.C. *J. Chem. Phys.* vol. 8, p.334, 1940.
- BONDI, A. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquid and Glasses*. New York, John Wiley & Sons, 1968.
- BOUBLIK, T; FRIED, V. e HÁLA, E. *The Vapor Pressures of Pure Substances*. Elsevier: Amsterdam, 1973.
- CHIAVONE-FILHO, O. *Medição Experimental do Equilíbrio Líquido-Vapor pelo Método Estático nas Baixas Pressões*. Tese de Mestrado, UFRJ/COPPE (orientador prof^o Krishnaswamy Rajagopal), 1988.
- CHIAVONE-FILHO, O. *Phase Behavior of Aqueous Glycol Ether Mixtures: (1) VaporLiquid Equilibria, (2) Salt Solubility*. Ph.D.Thesis, Institut for Kemiteknik/Danmarks Tekniske Hojskole. Lyngby/Denmark, 1993.
- CHIAVONE-FILHO, O.; VIDAL, M.P.; BAUMGARTNER, N.C.; MÔNACO, M.E.; e TERRON, L.R. *Representação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor e Densidades Saturadas para Sistemas Complexos Usando a Equação de Estado de van der Waals com Translação em Volume e Regra de Mistura UNIFAC*. Trabalho apresentado no 11* Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Rio de Janeiro, Vol. II, 1375-80, setembro, 1996.

- CHIAVONE-FILHO, O.; TERRON, L.R. e AMARAL FILHO, P.G. *Constants of the Mathias and Copeman Attractive Term in the Peng-Robinson and van der Waals Equations of State: Homogeneous Hydrocarbons*. Artigo submetido para publicação no periódico Journal of Chemical Engineering Data, 1999a.
- CHIAVONE-FILHO, O.; TERRON, L.R. e AMARAL FILHO, P.G. *Constants of the Mathias and Copeman Attractive Term in the Peng-Robinson and van der Waals Equations of State: Heterogeneous Hydrocarbons*. Artigo submetido para publicação no periódico Journal of Chemical Engineering Data, 1999b.
- CHIAVONE-FILHO, O. e RASMUSSEN, P. *Modeling Salt Solubilities In Mixed Solvents*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, Brasil, v. 17, n. 2, p. 117-131, 2000.
- CHIAVONE-FILHO, O.; SILVA, D. N.; AMARAL FILHO, P.G. e TERRON, L.R. α *Function for a Series of Hydrocarbons to Peng-Robinson and van der Waals Equations of State*. Ind. Eng. Chem. Res., v. 40, p. 6240-6244, 2001.
- CIOLA, R. *Fundamentos da Cromatografia a Gás*. 2ª Ed., Edgard Blucher, 1985.
- D'ÁVILA, S.G. e SILVA, R.S.F. *Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data by Total Pressure Method*. J. Chem. Eng. Data, vol. 15, nº 3, p. 421, 1971.
- DAHL, S. *Phase Equilibria for Mixture Containing Gases and Electrolytes*. Ph. D. Thesis, Institut for Kemiteknik / Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby / Denmark, 1991.
- DAHL, S. e MICHELSEN, M.L. *High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-Based Equation of State*. AIChE J. v.36 p.1829-1836, 1990.
- DAUBERT, T.E. *Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill, NY, 1985.
- DAUBERT, T.E. e DANNER, R.P. *DIPPR (Design Institute for Physical Property Data) Data Compilation*. AIChE: New York (DIPPR Data Bank electronic version 12.4 from 1995), 1995.
- DVORAK, K.,BOUBLIK, T., *Collect.Czech. Chem.Commun.* 28,1249,(1963).
- DYMOND, J.H. e SMITH, E.B. *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures – A Critical Compilation*. Clarendon Press, Oxford, 1980.
- ERNST, R.C.; LITKENHOUS, E.E. e SPANYER, J.M. *J. Phys. Chem.* v.36, p.842, 1932.
- FELLER, M. e McDONALD, H.J. *Anal. Chem.* v.22, p.338, 1950.
- FISCHER LABOR – *Und. Operation Manual - Vapour-liquid Equilibrium. Aparatus 602*, outubro, 1997.
- FOWLER, T.T. *Ind. Chemist* (Nov.) p.717, 1948a.
- FOWLER, T.T. *Ind. Chemist* (Nov.) p.824, 1948b.

- FREDENSLUND, Aa.; GMEHLING, J. e RASMUSSEN, P. *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*. Elsevier, Amsterdam, 1977.
- GIBBS, R.E. e VAN NESS, H.C. *Vapor-Liquid Equilibria from Total-Pressure Measurements. A New Apparatus*. Ind. Eng. Chem Fundam., v.11, p.3, 1972.
- GMEHLING, J. *Dortmund Data Bank*. ELV, ELL, ESL, EGL, etc, DDBST Software & Separation Technology, Oldenburg, Alemanha, 1995.
- GOMES, N.R. *Energia Livre de Gibbs de Sistemas Álcool-Éter*. Tese de Mestrado, COPPE, UFRJ, 1978.
- GÓMEZ-IBÁÑEZ, J.D. e LIU, C.T. *The excess volume of binary mixtures of normal alkanes*. J. Phys. Chem., v.67, p.1388-91, 1963.
- GUGGENHEIM, E.A. *Mixtures*. Oxford, Clarendon Press, 1952.
- HAKUTA, T.; NEGISHI, A.; GOTO, T.; KATO, J. e ISHIZAKA, S. *Vapor-liquid equilibria of some pollutants in aqueous and saline solutions*. Desalination, 21, p.11-21, 1977.
- HÁLA, E.; PICK, J.; FRIED, V. e VILÍM, O. *Vapor-Liquid Equilibrium*. Pergamon Press, 1967.
- HANSEN, H.K.; SCHILLER, M.; FREDENSLUND, Aa.; GMEHLING, J. e RASMUSSEN, P. *Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension 5*. I&EC Research, v.30, p.2352-2355, 1991.
- HAYDEN, G. e O'CONNELL, J.P. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, p.14, p.209, 1975.
- HERMSEN, R.W. e PRAUSNITZ, J.M. *Thermodynamics Properties of Benzene and Cyclopentane System*. Chem Eng. Soc., v.18, p. 485-494, 1963.
- HERSKOWITZ, M. e GOTTLIEB, M. *Ind. Eng. Chem Process Des. Dev.* V.20, p.407, 1981.
- HYPROTEC Lifecycle Innovation. *Simulador Hysys*. Hyprotech ltd, 2002.
- LARSEN, B.L.; RASMUSSEN, P. e FREDENSLUND, A.A. *A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing*. Ind. Eng. Chem. Res., v.26, p.2274-2286, 1987.
- LEWIS, G.N. e RANDALL, M. REVISED por PITZER, K.S. e BREWER, L. *Thermodynamics*. 2nd ed., McGraw-Hill, 1961.
- LJUNGLIN, J.J. e VAN NESS, H.C. *Calculation of vapor Liquid Equilibria from Pressure Data*. Chem. Eng. Soc., v.17, p.531-539, 1962.
- LUYBEN, W.L. *Process Modeling, Simulation And Control for Chemical Engineers*. McGraw-Hill, Singapore, 1990.

- MACEDO, E.A.; SKOVBOG, P. e RASMUSSEN, P. *Calculation of Phase equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent/Water Mixtures*. Chem. Eng. Science, v.45, p.875-882, 1990.
- MALANOWSKI, S. *Proceedings of 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry*. Berlin, 1980a.
- MALANOWSKI, S. *Experimental Methods for Vapour-Liquid Equilibria. Part a. Circulation Methods*. Fluid Phase Equilibria, v.8, p.197-219, 1982.
- MALANOWSKI, S. *Experimental Methods for Vapor-Liquid Equilibria. Part b. Circulation Methods*. Fluid Phase Equilibria, v.8, p.197-219, 1982.
- MARSH, K.N. *A specialist Periodical Report*. ed. M.L. McGlashan, The Chem. Soc., London, v.2, p.1, 1978.
- MASON, E.A. e SPURLING, T.H. *The Virial Equation of State*. Pergamon Press, London, 1969.
- MATHIAS, P.M. e COPEMAN, T.W. *Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of Local Composition Concept*. Fluid Phase Equilibria, v.60, p.42-58, 1983.
- NICOLAISEN, H. *Phase Equilibria in Aqueous Electrolyte Solutions*. Ph. D. Thesis, Institut for Kemiteknik / Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby / Denmark, 1994.
- NOTHNAGEL, K.H.; ABRAMS, D.S. e PRAUSNITZ, J.M. *Ind. Eng. Chem. Process Des.* v.12, p.25, 1973.
- OHLWEILER, O.A. *Química Analítica Quantitativa*. RJ v.2, 1985.
- OLIVEIRA, H.N.M. *Determinação de Dados de Equilíbrio de Fases para Sistemas Aquosos Eletrolíticos*. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO (Orientadores: Osvaldo Chiavone-Filho e Carlson Pereira de Souza), DEQ/PPGEQ/UFRN, JUNHO, 1999.
- OLIVEIRA, H,N,M.; LOPES, F.W.B.; DANTAS NETO, A.A. e CHIAVONE-FILHO, O. *Vapor-Liquid Equilibria for Pentane + Dodecane and Heptane + Dodecane at Low Pressures*. Journal of Chemical Engineering Data, je020037u DATE: October 11, 2002.
- OTHMER, D.F. *Ind. Eng. Chem. Anal*, Ed. 20. p.743-763, 1928.
- OTHMER, D.F. *Ind. Eng. Chem. Anal*, Ed 35. p.613, 1943.
- OTHMER, D.F.; GILMONT R. e CONTI, J.J. *Ind. Eng. Chem.* v.61, p.625, 1960.
- PENG, D.Y. e ROBINSON, D.B. *A new two-constant equation of state*. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* V.15, p. 59-63, 1976.
- PERSON e FREDENSLUND. *Computer Controlled Dinamic VLE Cell*. J. Chem. Thermodynamics , v.23, p.851-858, 1991.

- PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N. e AZEVÊDO, E.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice-Hall, Inc, 1986.
- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M. e POLING, B.E. *The Properties of Gases and Liquids*. MacGraw-Hill: New York, 1987.
- RIDGWAY, K. *Ind. Chemist*. (Feb.) v.59, 1956.
- RIDGWAY, K. e BUTLER, P.A. *Brit. Chem. Eng.* V.12, p.1095, 1967.
- ROGALSKI, M. e MALANOWSKI, S. *Fluid Fase Equilibria*. Vol 5, p. 97, 1980.
- RONC, M. e RATCLIFF, G.R. *Measurement of Vapor-Liquid Equilibria Using a Semi-Continuous Total Pressure Static Equilibrium Still*. *Can. J.Chem. Eng.*, v.54, p.326, 1976.
- SANDLER, S.I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. John Wiley & Sons, 1989.
- SMITH, A. e MENZIES, A.C.W. *Studies in vapor Pressure: III. A static Method for Determining the Vapor Pressures of Solids and Liquids*. *J. A. Chem. Soc.*, v.32, p.1412-1434, 1910.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C. e ABBOTT, M.M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. Ed.5^a, McGraw-Hill, 1996.
- SMITH, B.D. e SRIVASTAV, A. R. *Thermodynamic data for pure compounds*. Physical Sciences 25, Part A Hydrocarbons and Ketones, Elsevier, 1986.
- SØRENSEN, J.M. *Short Course on Aqueous Eletrolyte Solutions*. Institut for Kemiteknik/Danmarks Tekniske Hojskole. Lyngby/Denmark, 1989.
- STARLING, K.E. e HAN, M.S. *Hydroc. Process*. V.51 (6), p.107, 1972.
- TAMIR, A.; APELBLAT, A. e WAGNER, M. *A New Device for Measuring Isothermal Vapor Liquid Equilibria*. *Fluid Phase Equilibria*, v.6, p.237-259, 1981.
- TOMLINS, R.P. e MAERSH, K.N. *A New Apparatus for Measuring the Vapor Pressure of Liquid Mixtures. Excess Gibbs Free Energy of Octamethylcyclotetrasilicone + Cyclohexane at 308.15 K*. *J. Chem. Thermodynamics*, v.8, p.1185-1194, 1978.
- TSONOPOULOS, C. *AIChE J.* v.20, p.1197, 1974.
- VOGEL. *Análise Inorgânica Quantitativa*. Ed. Guanabara Dois S.A, RJ., p.175, 1981.
- WAROWNY, W. e STECKI, J. *The Second Cross Virial Coefficientes of Gaseous Mixtures*. PWN – Polish Scientific Publishers, Warszawa, 1979.
- WILLIAMSON, A.G. *Experimental Thermodynamics*. Ed. B. Le Neindre, B. Vodar, Butterworths, London, v.I, p.761, 1975.