



# OBTAINING RESIDUAL CURVES MAPS FOR HOMOGENEOUS AZEOTROPIC TERNARY SYSTEMS: A COMPARATIVE STUDY

## OBTENÇÃO DE MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS PARA SISTEMAS TERNÁRIOS AZEOTRÓPICOS HOMOGÊNEOS: UM ESTUDO COMPARATIVO

J. P. SILVA<sup>1</sup>, M. R. V. NETO<sup>1</sup>, G. M. ALMEIDA<sup>1</sup> and E. D. OLIVEIRA<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Federal University of Minas Gerais, Department of Chemical Engineering, Belo Horizonte, MG, Brazil

\*Corresponding author. Federal University of Minas Gerais, Department of Chemical Engineering, Belo Horizonte, MG, Brazil, Phone: +55 31 3409.1785  
e-mail address: [eder@deq.ufmg.br](mailto:eder@deq.ufmg.br) (E. D. Oliveira).

### ARTICLE INFO

Article history:

Received 2020-09-30

Accepted 2020-12-12

Available online 2020-12-12

#### *palavras-chave*

Termodinâmica

Equilíbrio de fases

Mapas de curvas residuais

#### *keywords*

Thermodynamics

Phase equilibria

Residual curve maps

### ABSTRACT

*Residual curve maps are particularly useful for interpreting azeotropic distillation performance of homogeneous systems. These maps are obtained through a system of differential equations, which is commonly solved in two steps, namely a liquid-vapor equilibrium and a system of differential equations. An alternative solution treats both steps as a single system of equations. The objective of the present work is to compare both solution approaches. The ternary systems, namely ethanol/methyl-cyclohexene/3-methyl-pentane, and ethyl acetate/n-hexane/acetone, are used to this end. The fugacity coefficient of the vapor phase was calculated by the Virial equation, and the activity coefficient of the liquid phase, through the WILSON, NRTL, UNIQUAC and UNIFAC models. The results showed the potential of the alternative method in comparison to the conventional approach. This regards to the computational time spent for obtaining the residual curve maps, equal to 4 and 25 seconds in average, respectively. Other issue concerns the detection of the distillation border, which can be obtained without the computation of the azeotrope points.*

### RESUMO

*Os mapas de curvas residuais são muito úteis para interpretar o desempenho da destilação azeotrópica de sistemas homogêneos. Esses mapas são obtidos através de um sistema de equações diferenciais, comumente resolvido em duas etapas, a saber, um equilíbrio líquido-vapor e um sistema de equações diferenciais. Uma solução alternativa trata ambas as etapas como um único sistema de equações. O objetivo do presente trabalho é comparar as duas abordagens de solução. Os sistemas ternários, nomeadamente etanol/metil-cicloexano/3-metil-pentano e acetato de etila/n-hexano/acetona, são usados para este fim. O coeficiente de fugacidade da fase de vapor foi calculado pela equação de Virial (truncada no segundo coeficiente), e o coeficiente de atividade da fase líquida, através dos modelos WILSON, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC. Os resultados mostraram o potencial do método alternativo em comparação à abordagem convencional. Isso diz respeito ao tempo computacional despendido para a obtenção dos mapas das curvas residuais, igual a 4 e 25 segundos em média, respectivamente. Outra questão diz respeito à detecção da borda de destilação, que pode ser obtida sem o cálculo dos pontos de azeótropo.*

## NOMENCLATURE

$A_i$	Constante de Antoine do componente $i$
$B_i$	Constante de Antoine do componente $i$
$B_{ij}$	Segundo coeficiente de Virial
$C_i$	Constante de Antoine do componente $i$
$D_i$	Desvio em relação ao azeótropo do componente $i$
$K_i$	Constante Termodinâmica do componente $i$
$k_{ij}$	Parâmetros de interação binários
NC	Número de componentes
$P_i^{sat}$	Pressão de saturação [mmHg]
$P_c$	Pressão crítica [bar]
$P_R$	Pressão reduzida [-]
$P_{R_i}$	Pressão reduzida do componente $i$ [-]
$R$	Constante universal dos gases [-]
$T$	Temperatura [K]
$T_c$	Temperatura crítica [K]
$T_{R_i}$	Temperatura reduzida [-]
$V_c$	Volume crítico [cm <sup>3</sup> /mol]
$V_i^l$	Volume molar do componente $i$ como líquido saturado [cm <sup>3</sup> /mol]
$\hat{V}_m$	Volume molar da mistura [cm <sup>3</sup> /mol]
$x_i^o$	Composição global do componente $i$
$x_i$	Composição do componente $i$ na fase líquida
$x_i^{az}$	Composição azeotrópica do componente $i$
$x_i^{az*}$	Composição azeotrópica experimental do componente $i$
$y_i$	Composição do componente $i$ na fase vapor
$Z_m$	Fator de compressibilidade para misturas [-]
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade do componente $i$ na fase líquida
$\Phi_i$	Coefficiente global de fugacidade do componente $i$ na fase vapor
$\phi_i^{sat}$	Coefficiente de fugacidade do componente $i$ na saturação
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidade do componente $i$ na mistura vapor
$\xi$	Tempo adimensional

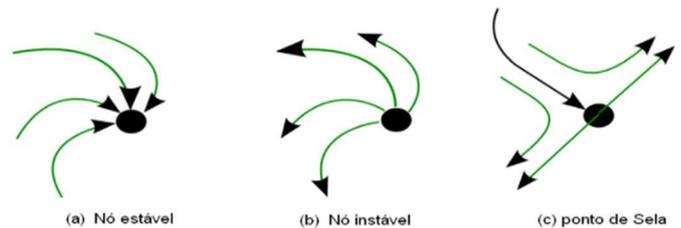
## 1. INTRODUÇÃO

Para um processo eficiente de separação, o ponto de partida diz respeito à caracterização da mistura de interesse. Pode-se realizar essa análise inicial através dos mapas de curvas residuais. Os mapas de curvas residuais são úteis para se interpretar o comportamento de misturas, e o projeto de sequência de colunas de destilação mais adequado. Este sequenciamento é detalhado em Seader e Henley (1998) e, principalmente, em Doherty e Malone (2001).

Segundo Schreinemakers, o pioneiro na introdução do conceito de mapas de curvas residuais, mapas residuais são, a composição do líquido remanescente de um processo de destilação simples (Doherty e Perkins, 1978). A destilação simples é a vaporização de uma dada mistura líquida, realizada em um tanque sem alimentação contínua, corrente(s) de reciclo, e componentes internos, como pratos ou recheios. Desse modo, com o passar do tempo, o vapor é retirado e o líquido remanescente no tanque é mais rico naquele componente menos volátil. Segundo Van Dongen e Doherty (1985), pode-se estender esse conceito para colunas com dispositivos internos, sejam pratos, ou recheios, e com correntes de alimentação e de refluxo.

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

Uma propriedade importante é que as curvas residuais sempre divergem do componente de alta volatilidade (baixa temperatura de ebulição), e convergem para os componentes de baixa volatilidade (alta temperatura de ebulição). Porém, existem casos com componentes, nos vértices do triângulo, com temperatura de ebulição entre os valores máximo e mínimo da temperatura de ebulição. Nestes casos, as curvas residuais nunca terminam ou começam nestes pontos. Os pontos de destino e origem das curvas residuais são denominados de nós, e os demais, de sela. Os nós são classificados em instáveis e estáveis, que são, respectivamente, a origem e o destino das curvas residuais. Os demais nós são denominados de selas (Figura 1).



**Figure 1 - Representação dos nós e da sela nas curvas residuais (Rossi, 2013).**

As curvas residuais apresentam uma série de aplicações, conforme a seguir (Perry e Green, 1997).

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

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

A obtenção de mapas de curvas residuais pode ser de fácil composição, como no caso de sistemas ideais, ou consideravelmente difícil, como no caso de sistemas azeotrópicos. Para a construção dos mapas de curvas residuais,

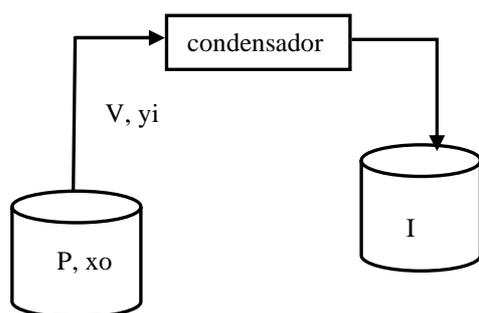
existe uma formulação, aqui denominada de Método Convencional, que, em resumo, resolve, primeiramente, o problema de bolha T, e na sequência, um conjunto de equações diferenciais. Uma outra abordagem, denominada de Método Alternativo, trata o equilíbrio de fases através do bolha T, e o sistema de equações diferenciais, como uma etapa única.

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo comparativo destes dois métodos de elaboração de mapas de curvas residuais, a partir de uma análise termodinâmica e computacional. Utilizaram-se dois sistemas ternários azeotrópicos como estudos de caso, ambos homogêneos, a saber, acetato de etila-hexano-acetona, e etanol-metilciclohexano-3-metil pentano. Dentro do conhecimento dos autores, não há relatos na literatura acerca da construção de mapas de curvas residuais para estes sistemas.

Empregou-se o *software* MATLAB, disponível na Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, para o cálculo e análise do comportamento das misturas azeotrópicas.

## 2. MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS

A modelagem dos mapas de curvas residuais está solidificada no entendimento de um processo de destilação simples, conforme a Figura 2.



**Figura 2 - Representação de um sistema de destilação simples (I: Tanque de destilado).**

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

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

A metodologia de elaboração de curvas residuais baseia-se em Doherty e Perkins (1978). Após a análise do processo (Figura 1), esses autores apresentaram equações matemáticas para a construção das curvas residuais, obtidas através de balanços de massa em estado não-estacionário e de relações de equilíbrio termodinâmico. Na sequência, realiza-se a integração

das equações de balanço material, um conjunto de equações diferenciais não-lineares, que descreve a alteração da composição do líquido com o tempo (Equação 1).

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

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

Uma interpretação para o parâmetro  $\xi$ , segundo Fidkowsk (1993), é conforme a seguir.

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

Neste trabalho, o foco é a representação de um processo de destilação, portanto,  $\xi$  é entendido como um tempo adimensional.

Para resolver a Equação 1, é necessário indicar as composições globais iniciais, isto é, a composição inicial da mistura ( $x^o$ ).

## 3. MÉTODOS CONVENCIONAL E ALTERNATIVO

### 3.1 Algoritmo Convencional

As curvas residuais geradas para os sistemas homogêneos são produzidas integrando-se a Equação 1 em ambos os sentidos, positivo e negativo. Para o sentido negativo, multiplica-se a equação por  $(-1)$ . O cálculo do equilíbrio de fases, no caso do bolha T, é realizado por meio da configuração  $\gamma$ - $\Phi$ , conforme as Equações 2 e 3 (Smith et al., 2020).

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i(T, x_i) P_i^{sat}(T)}{P \Phi_i(T, P, y_i)} \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} y_i = 1 \quad (3)$$

A seguir, o pseudocódigo para se resolver o conjunto de Equações 1, 2 e 3 pelo método convencional (Figura 3(a)).

1. Definir a pressão ( $P$ ), a composição global ( $x^o$ ) do sistema, as constantes de Antoine, e os parâmetros dos modelos de coeficiente de atividade para a fase líquida e de fugacidade para a fase vapor.
  - 2.1 Sim:  $\gamma_i = \Phi_i = 1$ .
  - 2.2 Não: Escolher o modelo de coeficiente de atividade para a fase líquida.
3. Resolver o sistema de Equações 2 e 3.
4. Calcular a constante termodinâmica:  $K_i = y_i/x_i$ .
5. Integrar o conjunto de equações diferenciais (Equação 1) para um passo especificado, de modo a calcular a nova composição  $x_i^o$  em um tempo adimensional ( $\xi + d\xi$ ), e retornar ao passo 3.
6. Continuar até se alcançar o ponto singular.

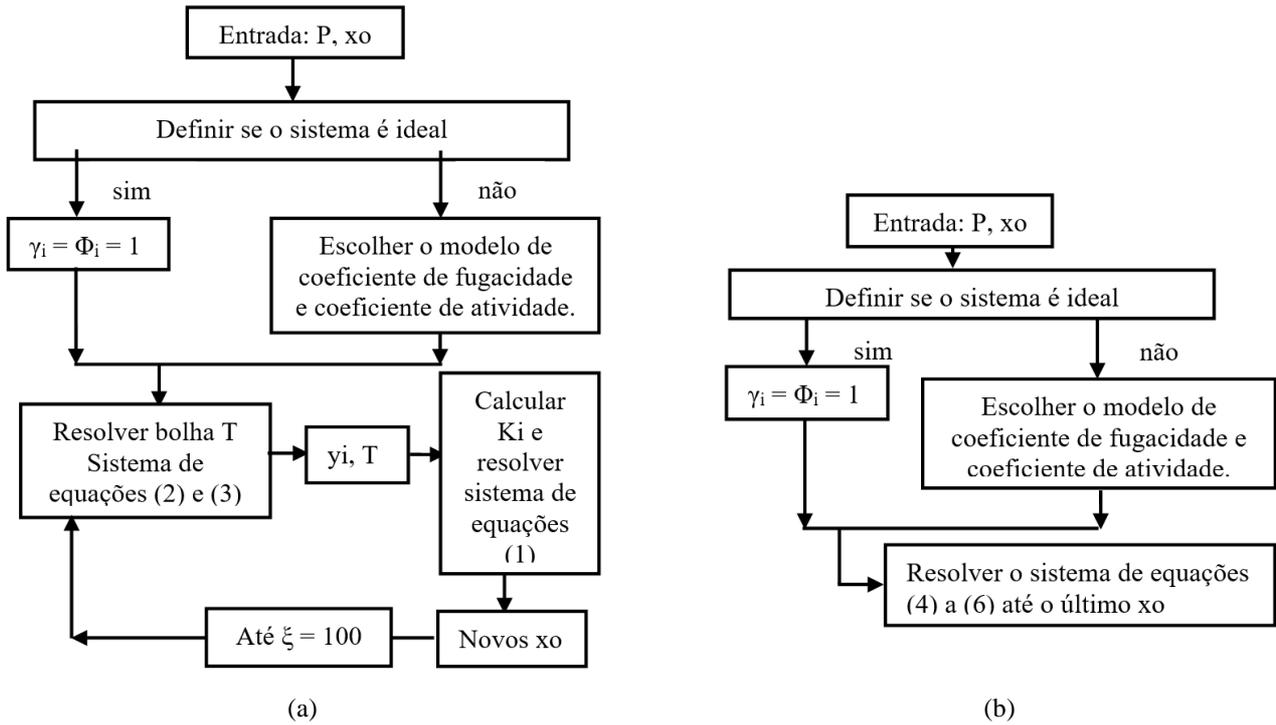


Figure 1 - Construção de mapas de curvas residuais. (a) Método Convencional e (b) Método Alternativo.

### 3.2 Algoritmo Alternativo

A seguir, uma outra técnica ou abordagem para a construção de mapas de curvas residuais (Binous, 2013). O procedimento consiste em realizar o cálculo do bolha T em conjunto com o sistema de equações diferenciais.

$$y_i = \frac{x_i^o \gamma_i P_i^{sat}}{P \Phi_i} \quad (4)$$

$$\frac{dx_i^o}{d\xi} = (x_{o_i} - y_i) \quad i = 1 \dots NC \quad (5)$$

$$\frac{dx}{d\xi} = \sum_{i=1}^{NC} \frac{x_i^o \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i} - P \quad (6)$$

Nas Equações 2, 4 e 6, o  $P_i^{sat}$  é dado conforme a Equação 7 (Yaws, 2015).

$$\log(P_{i(mmHg)}) = A_i - \frac{B_i}{T_{(eC)} + C_i} \quad (7)$$

O coeficiente global de fugacidade do componente  $i$  ( $\Phi_i$ ) na fase vapor, nas Equações 2, 4 e 6, é calculado segundo a Equação 8 (Smith et al., 2020).

$$\Phi_i = \left( \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \right) \exp \left[ \frac{-V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (8)$$

em que  $\phi_i^{sat}$  é o coeficiente de fugacidade para o componente  $i$  puro, como vapor saturado (Equação 9), e  $V_i^l$  é o volume molar do componente  $i$  na condição de líquido saturado conforme a equação de Rackett (Poiling et al, 2001).

$$\phi_i^{sat} = \exp \left( \frac{B_{ii} P_i^{sat}}{RT} \right) \quad (9)$$

O parâmetro  $\hat{\phi}_i$ , coeficiente de fugacidade do componente  $i$  para a fase vapor, é dada pela Equação 10 (Silva, 2002), a equação de Virial, que tem a vantagem de aplicação em misturas.

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \left( \frac{2}{\hat{v}_m} \right) \sum_{j=1}^{NC} y_j B_{ij} - \ln(Z_m) \quad (10)$$

Em que  $\hat{V}_m$  representa o volume molar,  $y_j$ , a composição da fase vapor do componente  $j$ ,  $B_{ij}$ , o segundo coeficiente de Virial, e  $Z_m$ , o fator de compressibilidade de misturas.

A Equação 4 representa o equilíbrio líquido-vapor na configuração  $\gamma$ - $\Phi$ , e a Equação 5, as equações diferenciais que fornecem as novas composições da fase líquida ( $x^o$ ). Nestas equações, a temperatura está incluída tanto nos coeficientes de atividade para a fase líquida e quanto nos coeficientes de fugacidade para a fase vapor. Para uma temperatura correta, deve-se satisfazer a Equação 6, que diz que a soma das pressões parciais é igual a pressão total do sistema.

Portanto, a construção das curvas residuais pode ser obtida a partir de uma composição global ( $x^o$ ). Inicialmente, resolve-se o sistema de equações dado pela Equação 4, que é a relação entre a fase líquida e a fase vapor na formulação  $\gamma$ - $\Phi$  e, então, o sistema de equações diferenciais dado pelas Equações 5 e 6.

Neste trabalho, resolveu-se o sistema de equações diferenciais com o *software* MATLAB, implementado no computador LENOVO Intel® Core™ i7-7500 CPU, a partir de sua rotina *ode15s*. Utiliza-se esse método para o caso de resolução de equações diferenciais rígidas. O sistema de equações é dado por  $y' = f(t, y)$ , com intervalo de integração

$[0, t]$ , e condições iniciais  $y_0$ . Também é possível envolver uma matriz de massa (Equação 11), que é uma matriz diagonal (elementos iguais a 1) com  $(NC+1)$  linhas e colunas, em que  $NC$  é o número de componentes.

$$M(t, y)y' = f(t, y) \quad (11)$$

O pseudocódigo para resolver as Equações 1, 2 e 3, pelo método alternativo é conforme a seguir.

1. Definir a pressão ( $P$ ) e a composição global ( $x^o$ ) do sistema, as constantes de Antoine, e os parâmetros dos modelos de coeficiente de atividade para a fase líquida e para a fase vapor.
2. Analisar se o sistema é ideal ou não.
  - 2.1 Sim:  $\gamma_i = \Phi_i = 1$ .
  - 2.2 Não: Escolher o modelo de coeficiente de atividade para a fase líquida.
3. Resolver o sistema de Equações de 4 a 6.
4. Continuar até a última composição global.

A Figura 3(b) mostra o fluxograma para a construção de curvas residuais para o caso homogêneo, dada a resolução conjunta do bolha T no sistema de equações diferenciais.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para comparar as duas metodologias de obtenção dos mapas de curvas residuais, utilizaram-se os sistemas ternários a seguir: acetato de etila (1)/n-hexano (2)/acetona (3) e etanol (1)

/metil-ciclohexano (2)/3-metil-pentano (3).

Adotaram-se os modelos de coeficiente de atividade para a fase líquida de WILSON, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, para o modelo de coeficiente de fugacidade para a fase vapor, a equação de Virial. As propriedades críticas foram obtidas a partir de Yaws (2008), e as constantes de Antoine também de Yaws (2015). Os parâmetros de contribuição de grupos do modelo UNIFAC foram obtidos de Hansen et al. (1991). Para o primeiro sistema, os parâmetros dos modelos de coeficiente de atividade para a fase líquida foram obtidos de Acosta et al. (2002), e para o segundo sistema, de Sánchez-Russinyol et al. (2007).

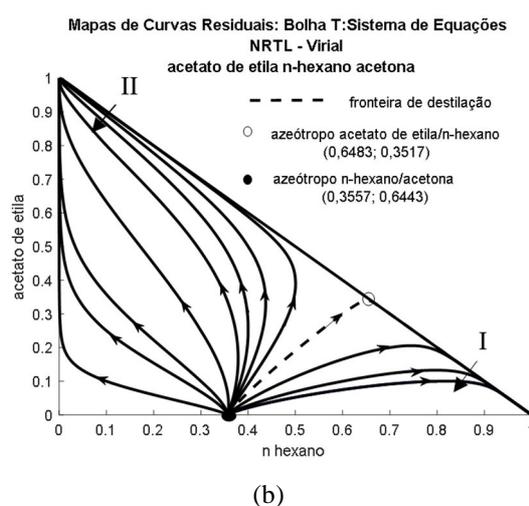
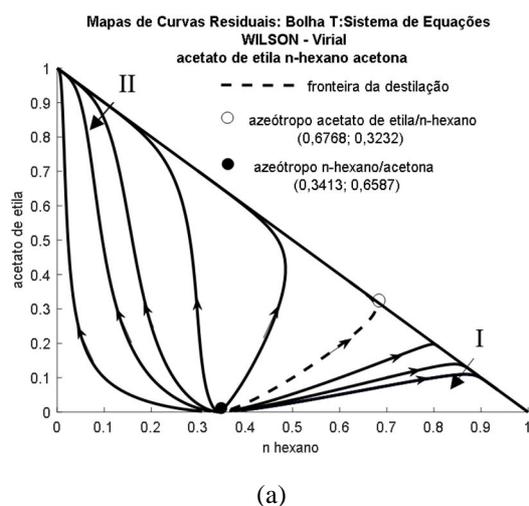
A comparação é baseada em esforço computacional, ou tempo de processamento até a confecção dos mapas de curvas residuais, e em comportamento das curvas. Os desvios da composição dos azeótropos em relação aos obtidos experimentalmente são dados pela Equação 12.

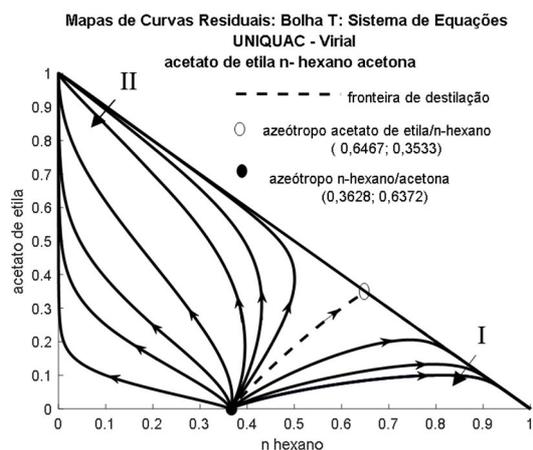
$$D_i = \frac{|x_i^{az} - x_i^{az*}|}{x_i^{az*}} \quad (12)$$

em que  $x_i^{az}$  é a composição azeotrópica do componente  $i$ , segundo o mapa de curvas residuais, e  $x_i^{az*}$  é a composição de azeótropo do componente  $i$ , determinado experimentalmente. A seguir, as comparações entre os métodos convencional e alternativo sobre ambos os sistemas, acetato de etila–n-hexano–acetona, e etanol–metil-ciclohexano–3-metil-pentano.

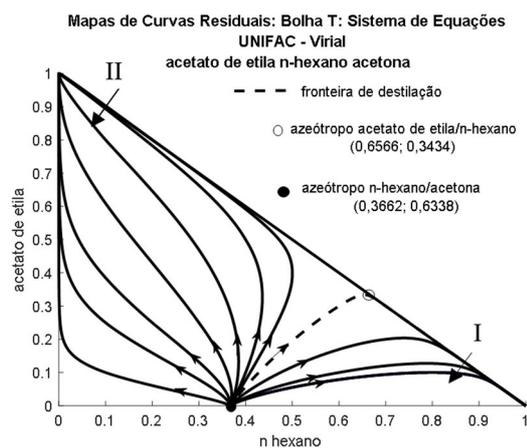
### 4.1 Mapas de Curvas Residuais: Método Convencional

Sistema acetato de etila–n-hexano–acetona;  $P = 101.3$  kPa: A Figura 4 e as Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados para esse sistema, a partir do uso do método convencional para a construção dos mapas de curvas residuais.





(c)



(d)

Figura 4 - Mapas de curvas residuais para o método convencional. (a) Wilson, (b) NRTL, (c) UNIQUAC e (d) UNIFAC.

Tabela 1 - Comparação dos pontos de azeótropos entre a curva residual e os dados experimentais.

Modelo de coeficiente de atividade	Acetato de etila	Hexano	Acetato de etila*	Hexano*	Desvio Relativo Acetato de etila	Desvio Relativo Hexano
WILSON	0,6768	0,3564	0,6570	0,3430	0,0298	0,0301
NRTL	0,6483	0,3517	0,6570	0,3430	0,0132	0,0254
UNIQUAC	0,6467	0,3533	0,6570	0,3430	0,0204	0,0300
UNIFAC	0,6566	0,3434	0,6570	0,3430	0,0062	0,001

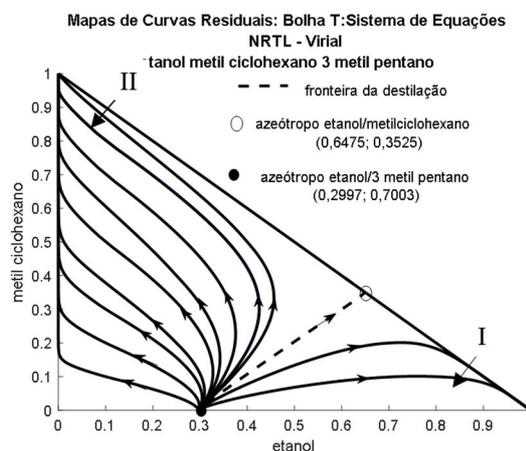
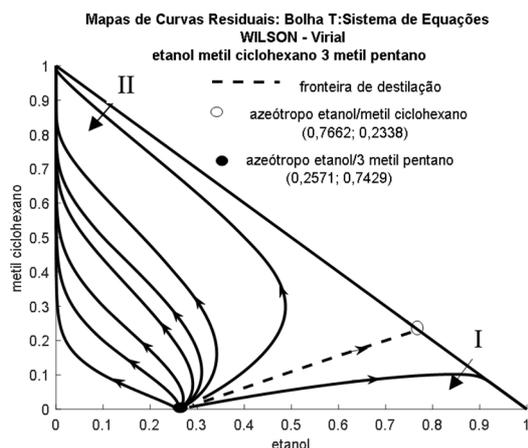
(\*) Valores experimentais.

Tabela 2 - Comparação dos pontos de azeótropo entre a curva residual e os dados experimentais.

Modelo de coeficiente de atividade	Hexano	Acetona	Hexano*	Acetona*	Desvio Relativo Hexano	Desvio Relativo Acetona
WILSON	0,3413	0,6587	0,3580	0,6420	0,0573	0,0391
NRTL	0,3557	0,6443	0,3580	0,6420	0,0064	0,0036
UNIQUAC	0,3628	0,6372	0,3580	0,6420	0,0134	0,0075
UNIFAC	0,3662	0,6338	0,3580	0,6420	0,0229	0,0128

(\*) Valores experimentais.

Sistema etanol–metil ciclohexano–3-metil pentano;  $P = 101,3$  kPa: A Figura 5 e as Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados para esse sistema, a partir do uso do método convencional para a construção dos mapas de curvas residuais.



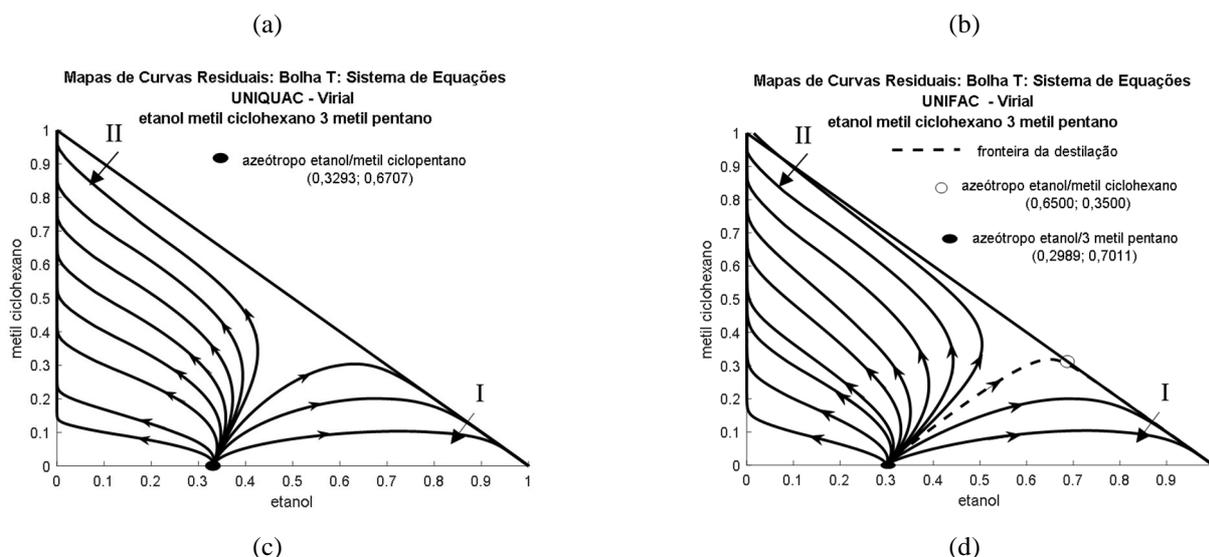


Figura 5 - Mapas de curvas residuais para o método convencional. (a) WILSON, (b) NRTL, (c) UNIQUAC e (d) UNIFAC.

Tabela 3 - Comparação dos pontos de azeótropo entre as curvas residuais e os dados experimentais.

Modelo de Coeficiente de atividade	Etanol	3-metil-pentano	Etanol*	3 metil pentano*	Desvio Relativo Etanol	Desvio Relativo 3 metil pentano
WILSON	0,2571	0,7380	0,2900	0,7100	0,1135	0,0394
NRTL	0,2997	0,7003	0,2900	0,7100	0,0344	0,0137
UNIQUAC	0,3324	0,6676	0,2900	0,7100	0,1462	0,0597
UNIFAC	0,2989	0,7011	0,2900	0,7100	0,0307	0,0125

(\*) Valores experimentais.

Tabela 4 - Comparação dos pontos de azeótropo entre as curvas residuais e os dados experimentais.

Modelo de Coeficiente de atividade	Etanol	Metil-cicloexano	Etanol*	Metil-cicloexano*	Desvio Relativo Etanol	Desvio Relativo Metil-cicloexano
WILSON	0,7622	0,2378	0,6500	0,2620	0,1427	0,1018
NRTL	0,6475	0,3525	0,6500	0,3500	0,0038	0,0071
UNIQUAC	—	—	—	—	—	—
UNIFAC	0,6631	0,3369	0,6500	0,3500	0,0202	0,0374

(\*) Valores experimentais.

(—) Não detectado.

#### 4.2 Mapas de Curvas Residuais: Método Alternativo (Binous,2013)

Sistema acetato de etila–n-hexano–acetona;  $P = 101,3$  kPa: A Figura 6 e as Tabelas 5 e 6 apresentam os resultados para esse sistema, a partir do uso do método alternativo para a construção dos mapas de curvas residuais.

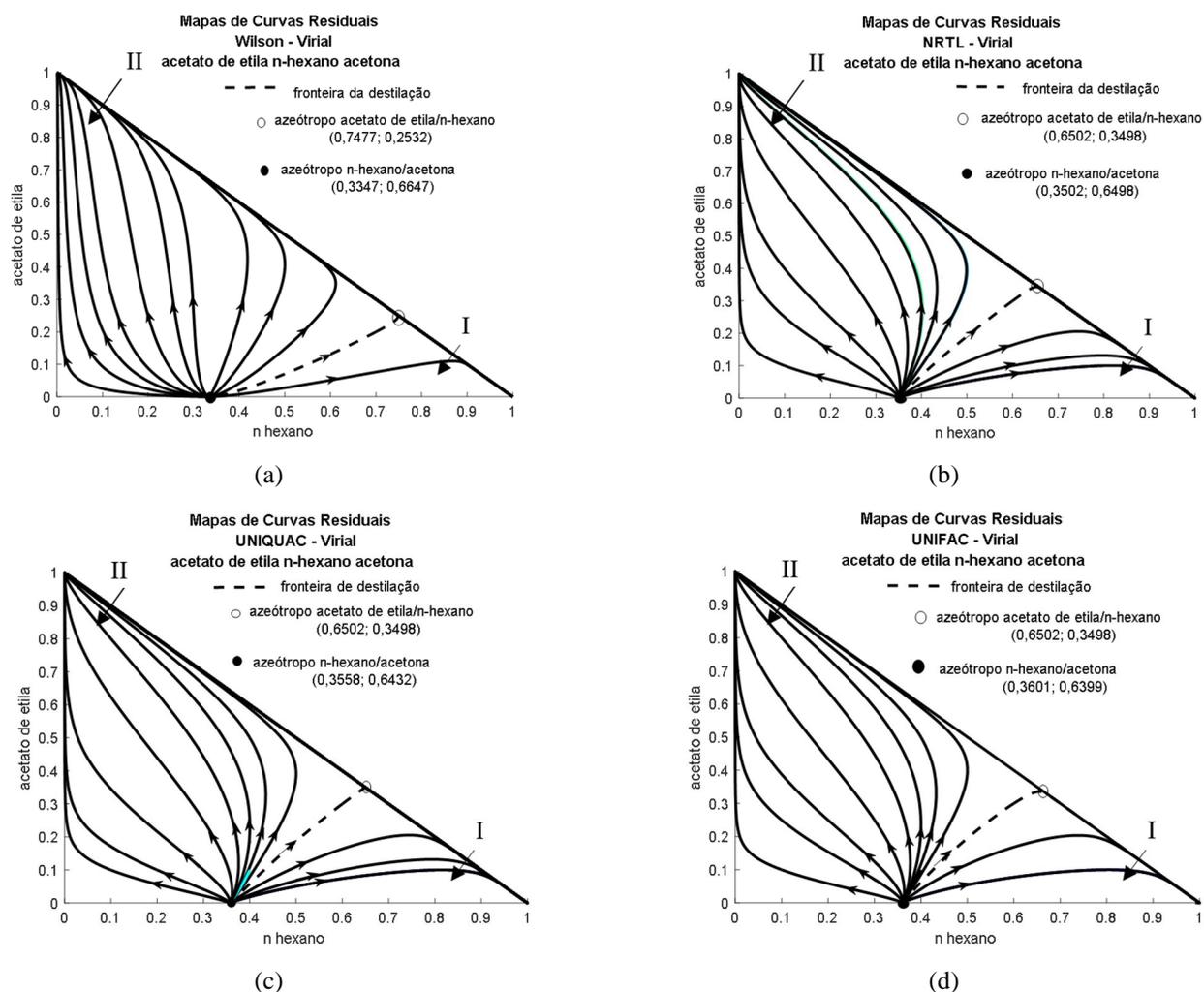


Figura 6 - Mapas de curvas residuais para o método convencional. (a) WILSON, (b) NRTL, (c) UNIQUAC e (d) UNIFAC.

Tabela 5 - Comparação dos pontos de azeótropo entre as curvas residuais e os dados experimentais.

Modelo de Coeficiente de atividade	Hexano	Acetona	Hexano*	Acetona*	Desvio Relativo n-hexano	Desvio Relativo Acetona
WILSON	0,3347	0,6653	0,3580	0,6420	0,0651	0,0362
NRTL	0,3502	0,6498	0,3580	0,6420	0,0218	0,0121
UNIQUAC	0,3568	0,6432	0,3580	0,6420	0,0034	0,0019
UNIFAC	0,3601	0,6399	0,3580	0,6420	0,0059	0,0033

(\*) Valores experimentais.

Tabela 6 - Comparação dos pontos de azeótropo entre as curvas residuais e os dados experimentais.

Modelo de Coeficiente de atividade	Acetato de etila	Hexano	Acetato de etila*	Hexano*	Desvio Relativo Acetato de etila	Desvio Relativo Hexano
WILSON	0,7477	0,2523	0,6570	0,3430	0,1503	0,2791
NRTL	0,6502	0,3498	0,6570	0,3430	0,0003	0,0006
UNIQUAC	0,6502	0,3498	0,6570	0,3430	0,0003	0,0006
UNIFAC	0,6587	0,3413	0,6570	0,3430	0,0134	0,0249

(\*) Valores experimentais.

Sistema etanol–metil ciclohexano–3-metil pentano; P = 101,3 kPa: A Figura 7 e as Tabelas 7 e 8 apresentam os resultados para esse sistema, a partir do uso do método alternativo para a construção dos mapas de curvas residuais.

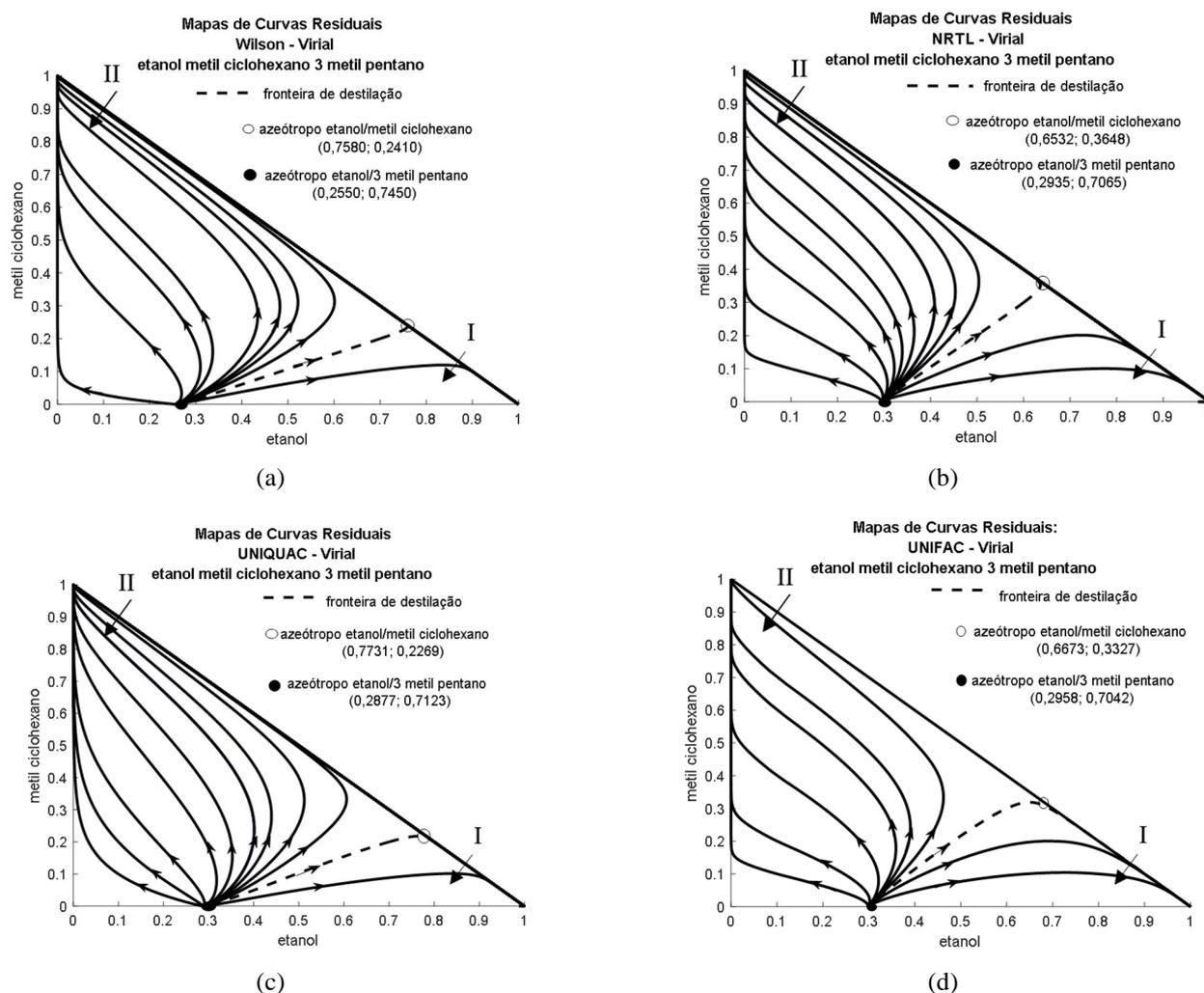


Figura 7 – Mapas de curvas residuais para o método alternativo. (a) WILSON e (b) NRTL, (c) UNIQUAC e (d) UNIFAC.

Tabela 7 - Comparação dos pontos de azeótropo entre as curvas residuais e os dados experimentais.

Modelo de Coeficiente de atividade	Etanol	3-Metil pentano	Etanol**	3-Metil pentano**	Desvio Relativo Etanol	Desvio Relativo 3-metil pentano
WILSON	0,2550	0,7450	0,2900	0,7100	0,1207	0,0493
NRTL	0,2935	0,7065	0,2900	0,7100	0,0121	0,0049
UNIQUAC	0,2877	0,7123	0,2900	0,7100	0,0079	0,0032
UNIFAC	0,2958	0,7043	0,2900	0,7100	0,0200	0,0082

(\*\*) Valores experimentais estimados.

Tabela 8 - Comparação dos pontos de azeótropo entre as curvas residuais e os dados experimentais.

Modelo de Coeficiente de atividade	Etanol	Metil ciclohexano	Etanol**	Metil ciclohexano**	Desvio Relativo Etanol	Desvio Relativo Hexano
WILSON	0,7585	0,2410	0,6500	0,3500	0,1669	0,3114
NRTL	0,6352	0,3648	0,6500	0,3500	0,0228	0,0423
UNIQUAC	0,7731	0,2269	0,6500	0,3500	0,1894	0,3517
UNIFAC	0,6673	0,3327	0,6500	0,3500	0,0266	0,0494

(\*\*) Valores experimentais estimado.

Em termos de esforço computacional, o método convencional gerou os mapas de curvas residuais em um tempo médio de 25 segundos (desvio-padrão =  $\pm 3$  s), enquanto que o método alternativo, em 4 segundos (desvio-padrão =  $\pm 1$  s). A diferença considerável entre ambos os métodos é provavelmente

devido ao fato de que, no método convencional, o bolha T é resolvido separadamente do sistema de equações (Equação 1), enquanto que no método alternativo, o bolha T é resolvido concomitantemente em conjunto com o sistema de equações.

A partir de ambos os métodos (convencional e alternativo), podem-se observar duas regiões de destilação para os sistemas ternários estudados, região I e região II (Figuras de 4 a 7). Para o sistema acetato de etila–n-hexano–acetona, a região I indica que, ao se partir de uma composição nesta região, obtém-se, ao final da destilação, o n-hexano puro, e que ao partir de uma composição na região II, obtém-se o acetato de etila puro (Figuras 4 e 6). Para o sistema etanol–metil-ciclohexano–3-metil-pentano, ao se partir de uma composição na região I, obtém-se o etanol puro, e ao se partir da região II, o metil-ciclohexano puro (Figuras 5 e 7).

A curva de separação entre as regiões de destilação I e II é denominada de separatriz. Esta curva representa a fronteira da destilação, isto é o limite máximo de destilação para uma dada região. Doherty e Caldarola (1985) definiram a separatriz como sendo a trajetória onde começa e termina um ponto singular, isto é, onde as derivadas do sistema de equações (Equação 1) são zero, e esta condição é válida onde a composição da fase líquida ( $x^o$ ) é igual a composição da fase vapor ( $y$ ), isto é, no ponto de azeótropo.

O método alternativo detectou as separatrizes e os pontos de azeótropos para todos os modelos de coeficiente de atividade; ao contrário do método convencional, que não encontrou a separatriz para a combinação, sistema etanol–metil ciclohexano–3 metil pentano e modelo UNIQUAC (Figura 5(c)). A causa deste comportamento ainda não se encontra esclarecida.

Compararam-se os valores dos pontos de azeótropos dos sistemas binários que são derivados dos sistemas ternários analisados neste trabalho. As Tabelas de 1 a 8 apresentam os resultados. Pode-se observar a boa aderência entre os valores estimados dos pontos de azeótropos binários e os dados experimentais (Tabelas 1, 2, 3, 5 e 7). Os maiores desvios relativos foram encontrados na Tabelas 4, 6 e 8. Na Tabela 4, os maiores desvios foram para o modelo de WILSON e UNIQUAC. Em relação ao último, devido ao fato não ser possível detectar os pontos de azeótropo a partir do método convencional. Em relação ao primeiro, a estimativa encontrada a partir do modelo de WILSON apresentou pouca aderência ao valor experimental. Na Tabela 6, o maior desvio foi observado para o modelo de WILSON, e na Tabela 8, os maiores desvios foram para os modelos de WILSON e UNIQUAC. As causas destes maiores desvios de resultados ainda não se encontram esclarecidas.

Em ambas as metodologias a composição inicial da alimentação adotada foram as mesmas. Para a construção dos mapas de curvas residuais, foram definidos os passos de integração para o sistema de equações (Equação 1). Para o método convencional, foi necessário adotar o passo de 0,05, pois este se mostrou mais eficiente computacionalmente, enquanto que para o método alternativo, foi possível fixar o passo em 0,01, permitindo melhor a qualidade da estimativa das composições dos sistemas.

Ressalta-se que os desvios relativos nos pontos de azeótropos do sistema etanol–metil ciclohexano–3-metil pentano foram os maiores para ambos os métodos. Esse fato é, provavelmente, devido à obtenção dos dados experimentais dos azeótropos diretamente a partir de gráficos, apresentados na

literatura por Sánchez-Russinyol et al. (2007). Ressalta-se, ainda, a importância da representação dessa fronteira de destilação, a partir de cálculo(s) do(s) ponto(s) de azeótropos. Para os sistemas estudados pelo método alternativo, esse procedimento não foi necessário, uma vez que a curva da fronteira de destilação é obtida através da própria metodologia. Isto provavelmente se deve, como mencionado anteriormente, ao fato de que no método alternativo, o passo de integração ser menor do que no método convencional, uma vez que as composições iniciais de alimentação nos programas foram as mesmas para ambas as metodologias.

## 5. CONCLUSÕES

Comparou-se, neste estudo, a obtenção de mapas de curvas residuais através dos métodos convencional e alternativo. Utilizaram-se dos sistemas ternários, a saber, acetato de etila–n-hexano–acetona, e etanol–metil ciclohexano–3-metil pentano.

Em geral, não houve alteração significativa entre os mapas de ambos os sistemas e modelos de coeficiente de atividade (WILSON, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC). Em relação ao esforço computacional, o método alternativo mostrou-se mais vantajoso, com um tempo médio de obtenção dos mapas residuais de 4 segundos, contra 25 segundos para a abordagem convencional. Outro ponto é que o método alternativo gerou as fronteiras de destilação para todos os sistemas e modelos termodinâmicos. O método convencional não gerou a curva de separação para ambos os sistemas, ao se adotar o modelo UNIQUAC.

Concluindo, o método alternativo mostrou-se uma solução potencial ao cálculo de mapas de curvas residuais, tanto do ponto de vista de esforço computacional quanto em relação à detecção da fronteira de destilação, em comparação com o método convencional. Para uma conclusão mais geral, é necessário avaliar outros sistemas. Um outro ponto de estudo diz respeito à avaliação de *entrainers* adequados para a quebra dos azeótropos em ambos os sistemas estudados.

## REFERÊNCIAS

- ACOSTA, J.; ARCE, A.; MARTÍNEZ-AGEITOS, J.; RODIL, E.; SOTO, A. Vapor–Liquid Equilibrium of the Ternary System Ethyl Acetate + Hexane + Acetone at 101.32 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 47, n. 4, p. 849-854, jul. 2002.
- BINOUS, H. Computation of Residue Curves Using MATHEMATICA and MATLAB. Computer Simulations. Chapter 6. New Science Publishers, Inc, 2013
- CASTILLO, F. J. L.; TOWLER, G. P. Influence of multicomponent mass transfer on homogeneous azeotropic distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 5, p. 963-976, 1998.
- DOHERTY, M. F.; CALDAROLA, G. A., Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation. 3 – The Sequence of Columns for Azeotropic and Extractive

- Distillations. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 24, n. 4, p. 474-485, 1985.
- DOHERTY, M. F.; PERKINS, J. D. On the Dynamics of Distillation Process ii: the simple distillation of model solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 33, p. 569-578, 1977.
- FIDKOWSKI, Z. T.; DOHERTY, M. F.; MALONE, M. F. Feasibility of Separations for Distillation on nonideal Ternary Mixtures. **AIChE Journal**, v. 39, n.8, p. 1303-13221, 1993.
- HANSEN, H. K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; SCHILLERCHILLER, M.; GMEHLING, J. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n 10, p. 2352-2355, 1991.
- PHAM, H. N.; DOHERTY, M. F. Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations - I. Heterogeneous phase diagrams. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 7, p. 1823-1836, 1990.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. The properties of gases and liquids. 5<sup>th</sup> ed., New York: McGraw Hill, 2001.
- REIS, M. H. M.; SILVA, J. M. F.; WOLF-MACIEL, M. R. Irreversible model for representing the dynamic behavior of simple distillation process. In: EUROPEAN SYMPOSIUM ON COMPUTER AIDED PROCESS ENGINEERING, 2004, Lisboa. Proc. ESCAPE-14. 2004. v. 18, p. 745-750.
- REIS, M. H. M. Desenvolvimento de um programa para geração de mapas de curvas residuais e aplicação a processos de destilação azeotrópica e extrativa. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas.
- ROSSI, A. S. Cálculo de curvas residuais aplicando modelos de equilíbrio e correção por eficiência. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia.
- SÁNCHEZ-RUSSINYOL, M. C. Isobaric vapor-liquid equilibrium for ternary mixtures of ethanol and methylcyclohexane with 3-methylpentane and tert-butyl alcohol at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 261, n. 1-2, p. 104-110, dez. 2007.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. Separation process principles. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- SILVA, J. P. Avaliação de métodos para o cálculo do equilíbrio químico envolvendo sistemas em fase gasosa multirreacionais. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia.
- SMITH, J. M. Introdução à termodinâmica da engenharia química. 8<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro: LTC, 2020.
- WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. Azeotropic distillation. **AIChE Journal**, v. 42, n. 1, p. 93-130, 1996.
- YAWS, C. L. Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. New York: William Andrew Inc., 2009.
- YAWS, C. L. The yaws handbook of vapor pressure: Antoine coefficients. 2<sup>nd</sup> ed., Oxford: Gulf Professional Publishing, 2015.