

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**DESENVOLVIMENTO DE MODELAGENS DE NÃO EQUILÍBRIO PARA
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE
DESTILAÇÃO COMPLEXAS**

Autora: Miria Hespanhol Miranda Reis

Orientadora: Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Tese de doutorado apresentado à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Janeiro de 2006

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

R277d Reis, Miria Hespanhol Miranda
Desenvolvimento de modelagens de não equilíbrio
para caracterização e aplicação em simulação de colunas
de destilação complexas / Miria Hespanhol Miranda
Reis.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

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

1. Destilação. 2. Azeótropo. 3. Diagramas de fase.
4. Equilíbrio líquido - vapor. 5. Termodinâmica de
sistemas em não – equilíbrio. I. Maciel, Maria Regina
Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Development of nonequilibrium models for
characterization and application in simulation of complex
distillation columns

Palavras-chave em Inglês: Distillation, Azeotrope, Phase diagrams, Liquid
– vapor equilibrium, Nonequilibrium
thermodynamics

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

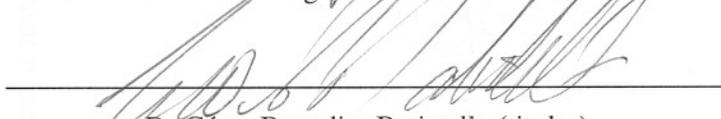
Titulação: Doutora em Engenharia Química

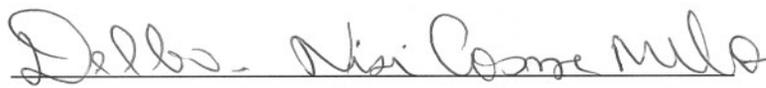
Banca examinadora: César Benedito Batistella, Delba Nisi Cosme Melo,
Renata Torres Pereira Pinto e Eduardo Augusto Caldas
Batista

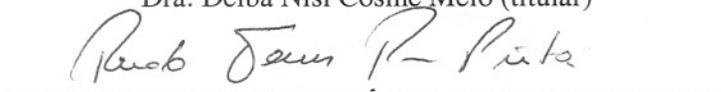
Data da defesa: 16/01/2006

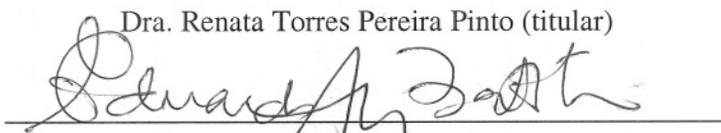
Tese de Doutorado defendida por Miria Hespanhol Miranda Reis e aprovada em 16 de janeiro de 2006 pela banca examinadora constituída pelos doutores:


Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel - Orientador


Dr. César Benedito Batistella (titular)


Dra. Delba Nisi Cosme Melo (titular)


Dra. Renata Torres Pereira Pinto (titular)


Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista (titular)

200612102

Este exemplar corresponde a versão final da tese de doutorado em Engenharia Química.



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora

Dedico este trabalho a mãe e lata da
minha mãe Mãe Maura
Hespanhol.

BIBLIOTECA DE
DESENVOLVIMENTO
COLEÇÃO
V

**Dedico este trabalho a vida e luta da
minha mãe Edna Maura
Hespanhol.**

AGRADECIMENTOS

Neste momento tão atribulado da minha vida fica até um pouco difícil concentrar-me em algo poético e especial para agradecer as inúmeras pessoas que estiveram presentes nesta jornada. Já fica aqui, então, o pedido de desculpas por algum esquecimento.

Se devo agradecer às pessoas que colaboraram com este trabalho, devo, então, iniciar com minha orientadora, professora Maria Regina Wolf Maciel. Mais do que uma professora, mais do que uma orientadora, alguém com quem eu pude contar inteiramente para tudo. Que eu possa ao menos tentar retribuir todos os ensinamentos e ajudas, seguindo com muita determinação nesta vida acadêmica.

Jamais deixaria de mencionar minha mãe, Edna Maura Hespanhol, que é para mim um exemplo de luta e de vitória. Me ensinou a ser o que sou, nem melhor, nem pior. Esteve presente em cada decisão, mostrando-se atenta até mesmo nas dúvidas a respeito de processos de destilação!

A todos os amigos, namorados, paqueras, colegas que me apoiaram e me trouxeram alegrias. Alguns também trouxeram tristezas, mas que podem servir como crescimento.

Aos amigos do laboratório que fazem deste ambiente um dos melhores para se conviver.

Realmente as palavras são poucas e há muito que agradecer, mas, enfim, muito obrigada!

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

*Trago dentro do meu coração,
Como num cofre que se não pode fechar de cheio,
Todos os lugares onde estive,
Todos os portos a que cheguei,
Todas as paisagens que vi através de janelas ou vigias,
Ou de tombadilhos, sonhando,
E tudo isso, que é tanto, é pouco para o que eu quero.*

(Fernando Pessoa, 1916)

Resumo

A destilação é, certamente, o processo mais aplicado na separação de misturas líquidas. Embora esta seja uma operação unitária conhecida de longa data, ainda, nos dias de hoje persistem algumas dificuldades na proposição de esquemas de destilação apropriados. Sendo assim, o objetivo deste trabalho de tese foi aplicar modelos mais realistas na caracterização de misturas e na simulação de processos de destilação, em regimes estacionários e dinâmicos. Para tanto, foram avaliados dois softwares, desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, para simulações de colunas de destilação considerando os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio. Os resultados obtidos mostraram que, geralmente, os perfis obtidos com as duas modelagens são diferentes, em ambos os regimes. A modelagem de estágios de não equilíbrio foi aplicada também para a caracterização de sistemas, utilizando mapas de curvas residuais. Avaliou-se, ainda, a influência das correlações de eficiência de Barros & Wolf em mapas de curvas residuais. Os perfis obtidos com as correlações de eficiência de Barros & Wolf mostram grande concordância com os calculados pelo modelo de estágios de não equilíbrio. Com os mapas de curvas residuais calculados concluiu-se que as trajetórias líquidas de composição não cruzam as fronteiras de destilação, sendo esta um questão de polêmica na atualidade, no entanto, nossos resultados mostram os perfis corretos. Além disso, desenvolveu-se, neste trabalho de tese, um programa computacional para a caracterização de sistemas reativos. A vantagem do novo algoritmo proposto está, principalmente, no fato do programa não depender de estimativas iniciais e ser de fácil convergência. O programa é, também, capaz de prever todos os azeótropos presentes na mistura, quando existam um ou mais de um, ou ainda de afirmar que a mistura é zeotrópica. Os resultados obtidos são concordantes com valores experimentais ou calculados por outros métodos. Na linha do processo de destilação reativa, sendo este um processo inovador, foi proposta a separação da mistura fenol + água. A separação desta mistura é de grande interesse, por questões econômicas e ambientais. Preliminarmente, fez-se um estudo na busca de uma reação apropriada para o consumo de fenol. O processo proposto atende completamente às questões ambientais, visto que gera somente correntes limpas e é, portanto, uma nova alternativa para o tratamento de correntes fenólicas. Por fim, desenvolveu-se neste trabalho um conjunto completo para caracterização de sistemas e simulação de processos, envolvendo desde o modelo de estágios de equilíbrio até o modelo de estágios de não equilíbrio. Propôs-se, ainda, um eficiente processo para o tratamento de águas fenólicas.

Abstract

Title: Development of Nonequilibrium Models for Characterization and Application in Simulation of Complex Distillation Columns

Distillation is, certainly, the most applied process in the separation of liquid mixtures. Although this is a very known unit operation, still nowadays some difficulties persist in the proposal of appropriate distillation schemes. Thus, the objective of this work was to apply more realistic models in the characterization of mixtures and in the simulation of distillation process in, both, steady state and dynamic regime. In this way, two softwares developed in the Laboratory of Separation Processes Development were evaluated. These softwares consider the equilibrium and the nonequilibrium stage models in steady state and dynamic regime. The results show that, generally, the profiles obtained with the two models are different, in both regimes. The nonequilibrium stage model was also applied for the systems characterization, in residue curve maps. It was evaluated, still, the influence of Barros & Wolf correlations for efficiencies on residue curve maps. The profiles obtained with the Barros & Wolf correlations show good agreement with the calculated with the nonequilibrium stage model. The calculated residue curve maps showed that residue curves do not cross distillation boundaries. Nowadays, this is a question of controversy, however our results show the correct behavior. Moreover, it was developed in this work a computational program for the characterization of reactive systems. The advantage of the new proposed algorithm is mainly because the program does not depend on initial estimates and it is of easy convergence. The program is, also, able to predict all the azeotropes present in the mixture, when one or more than one exist, or still to affirm that the mixture is zeotropic. The obtained results are in agreement with experimental values or values calculated by other methods. Regarding to reactive distillation, being an innovative process, it was proposed the separation of the mixture phenol + water. The separation of this mixture is of great interest, for economic and environmental issues. Preliminarily, it was carried out a study of an appropriate reaction for the phenol consumption. The considered process takes care of environmental questions, since it only generates current clean and it is, therefore, an alternative process for the phenolic wastewater treatment. Finally, in this work, it was developed a complete set for characterization of systems and simulation of processes, involving the equilibrium and the nonequilibrium stage modes, in steady state and dynamic regime. It was considered, still, an efficient process for the phenolic wastewater treatment.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DESTE TRABALHO	I
CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
II.1 MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO	11
II.2 MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO	14
II.3 MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS	17
II.4 PROCESSOS DE DESTILAÇÃO REATIVA	27
II.4.1 Aplicações industriais do processo de destilação reativa	32
II.4.2 Caracterização de sistemas reativos	39
II.4.3 Predição do equilíbrio químico	49
II.4.4 Modelagem molecular aplicada à predição do equilíbrio químico	51
II.5 PURIFICAÇÃO DE ÁGUAS FENÓLICAS	60
II.6 DISCUSSÕES FINAIS	66
CAPÍTULO III: SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE DESTILAÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO E NÃO ESTACIONÁRIO UTILIZANDO MODELOS DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO E DE NÃO EQUILÍBRIO.....	68
III.1 MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO	68
III.1.1 Métodos matemáticos de solução	76
III.2 MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO	81
III.3 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES	98
III.3.1 Caso de estudo 1: Mistura n-pentano/n-hexano/n-heptano	98
III.3.2 Caso de estudo 2: Mistura etanol/água/etilenoglicol	104
III.4 DISCUSSÕES FINAIS	116
CAPÍTULO IV: CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS UTILIZANDO O MODELO DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO E DE NÃO EQUILÍBRIO	117
IV.1 AS CORRELAÇÕES DE BARROS & WOLF PARA EFICIÊNCIA	118
IV.2 VALIDAÇÃO DAS CORRELAÇÕES DE BARROS & WOLF	121
IV.3 APLICAÇÃO DAS CORRELAÇÕES DE BARROS & WOLF NA CONSTRUÇÃO DE MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS	130
IV.4 APLICAÇÃO DO MODELO DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO NA CONSTRUÇÃO DE MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS	143
IV.5 DISCUSSÕES FINAIS	156
CAPÍTULO V: CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS REATIVOS	158
V.1 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA	159

V.2 ALGORITMOS DESENVOLVIDOS	162
V.3 RESULTADOS	165
<i>V.3.1 Caso de Estudo 1: Sistema hipotético ideal $A + B \leftrightarrow C$ e $A + B \leftrightarrow C + D$.....</i>	<i>166</i>
<i>V.3.2 Caso de Estudo 2: Isobuteno + Metanol \leftrightarrow MTBE</i>	<i>169</i>
<i>V.3.3 Caso de Estudo 3: Ácido acético (AA) + Isopropanol (IP) \leftrightarrow Acetato de isopropila (AI) + Água (W).....</i>	<i>176</i>
V.4 DISCUSSÕES FINAIS	177
CAPÍTULO VI: PROCESSO REATIVO DE PURIFICAÇÃO DE ÁGUAS FENÓLICAS.....	179
VI.1 ESTUDO DAS REAÇÕES PROPOSTAS	180
<i>VI.1.1 Método de Benson.....</i>	<i>181</i>
<i>VI.1.2 Modelagem Molecular.....</i>	<i>188</i>
VI.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE ÁGUAS FENÓLICAS.....	200
<i>VI.2.1 Vantagens</i>	<i>208</i>
VI.3 DISCUSSÕES FINAIS.....	209
CAPÍTULO VII: CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	211
REFERÊNCIAS	216
APÊNDICE A	245

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 Mapas de curvas residuais para um sistema ideal (a) e para um sistema apresentando dois azeótropos (b).	19
Figura II.2 Características das curvas residuais nas proximidades de pontos azeotrópicos (Widagdo e Seider, 1996).	20
Figura II.3 Esquemas de processamento para a reação $A + B \Leftrightarrow C + D$, em que C e D são os produtos desejados, (a) Configuração típica de um processo convencional; (b) configuração da destilação reativa (Taylor e Krishna, 2000).	29
Figura II.4 Esquemas de processamento para a produção de acetato de metila. (a) Configuração convencional; (b) configuração da destilação reativa (Taylor e Krishna, 2000).	31
Figura II.5 Publicações americanas que incluem os termos <i>reactive distillation</i> e <i>catalytic distillation</i> no período compreendido entre 1970 e 1999 (Doherty e Malone, 2001).	33
Figura III.1 Representação esquemática de um estágio de equilíbrio.	69
Figura III.2 Comparação do tempo computacional dos métodos 1, 2 e 3 com relação ao número de estágios.	80
Figura III.3 Representação esquemática de um estágio de não equilíbrio.	81
Figura III.4 Representação de um prato.	91
Figura III.5 Dados e especificações para a coluna de destilação da mistura n-pentano(1)/n-hexano(2)/n-heptano(3).	99
Figura III.6 Comparação do perfil de temperatura calculado pelo software EQUILIB e pelo simulador comercial HYSYS.	99

Figura III.7 Comparação dos perfis calculados com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.	100
Figura III.8 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 2 (próximo ao refeededor), após um aumento na vazão de alimentação.	103
Figura III.9 Especificações para a coluna de extração da mistura etanol(1) + água(2), utilizando etilenoglicol(2) como solvente.	104
Figura III.10 Comparação do perfil de temperatura calculado pelo software EQUILIB e pelo simulador comercial HYSYS.	105
Figura III.11 Comparação dos perfis calculados com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.	107
Figura III.12. Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 2 (próximo ao refeededor), após um aumento no calor fornecido ao refeededor.	108
Figura III.13 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 12 (alimentação do azeótropo binário), após um aumento no calor fornecido ao refeededor.	109
Figura III.14 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 20 (alimentação do solvente), após um aumento no calor fornecido ao refeededor.	110
Figura III.15 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 23 (próximo ao condensador), após um aumento no calor fornecido ao refeededor.	111
Figura III.16 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 2 (próximo ao refeededor), após uma diminuição no calor fornecido ao refeededor.	112

Figura III.17 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 12 (alimentação do azeótropo binário), após uma diminuição no calor fornecido ao refeededor.	113
Figura III.18 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 20 (alimentação do solvente), após uma diminuição no calor fornecido ao refeededor.	114
Figura III.19 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 23 (próximo ao condensador), após uma diminuição no calor fornecido ao refeededor.	115
Figura IV.1 Perfis de eficiência para o sistema n-pentano/n-hexano/n-heptano.	122
Figura IV.2 Comparação dos perfis calculados pelos modelos de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio corrigido pela correlação de Barros & Wolf (sistema: n-pentano/n-hexano/n-heptano).	123
Figura IV.3 Dados e especificações para a simulação do sistema etanol(1)/água(2)/etilenoglicol(3).	124
Figura IV.4 Dados e especificações para a simulação do sistema acetona(1)/metanol(2)/água(3).	125
Figura IV.5 Perfis de eficiência de prato e de componentes para os sistemas etanol/água/etilenoglicol (a) e acetona/metanol/água (b).	126
Figura IV.6 Comparação dos perfis calculados pelos modelos de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio corrigido pela correlação de Barros & Wolf (sistema: etanol/água/etilenoglicol).	127
Figura IV.7 Comparação dos perfis calculados pelos modelos de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio corrigido pela correlação de Barros & Wolf (sistema: acetona/metanol/água).	127

Figura IV.8 Comparação do fluxo molar na fase líquida calculado pelo modelo de estágios de não equilíbrio com diferentes diâmetros e pelo modelo de estágios de equilíbrio corrigido com a correlação de Barros & Wolf e com eficiência global de 100%.	128
Figura IV.9 Comparação de resultados experimentais com os calculados pela correlação de Barros & Wolf.	130
Figura IV.10 Representação esquemática de um estágio de destilação.	131
Figura IV.11 Mapa de curvas residuais para o sistema n-pentano/n-hexano/n-heptano considerando o modelo de estágios de equilíbrio com eficiência global de 100% e com a correlação de Barros & Wolf.	135
Figura IV.12 Mapa de curvas residuais para o sistema etanol/água/etilenoglicol considerando o modelo de estágios de equilíbrio com eficiência global de 100% e com a correlação de Barros & Wolf.	136
Figura IV.13 Mapa de curvas residuais para o sistema metilacetato/metanol/etilacetato considerando o modelo de estágios de equilíbrio com eficiência global de 100% e com a correlação de Barros & Wolf.	137
Figura IV.14 Comparação da trajetória líquida de composição obtida com a correlação de Barros & Wolf e com dados experimentais.	139
Figura IV.15 Mapa de curvas residuais para o sistema metanol/isopropanol/água considerando o modelo de estágios de equilíbrio com eficiência global de 100% e com a correlação de Barros & Wolf.	140
Figura IV.16 Comparação entre trajetórias líquidas de composição calculadas com eficiência global de 100% e com a correlação de Barros & Wolf com composição inicial próxima à fronteira de destilação.	140
Figura IV.17 Comparação entre trajetórias líquidas de composição calculadas com eficiência global de 100% e com a correlação de Barros & Wolf com composição inicial próxima a fronteira de destilação (escala diminuída).	141

Figura IV.18 Trajetória de composição e fronteira de destilação calculadas com o modelo de estágios de equilíbrio assumindo eficiência global de 100%.	142
Figura IV.19 Trajetória de composição e fronteira de destilação calculadas com o modelo de estágios de equilíbrio considerando os valores de eficiência calculados pela correlação de Barros & Wolf.	142
Figura IV.20 Trajetórias de composição variando C_1 na Equação IV.20 e curva residual para o sistema n-pentano/n-hexano/n-heptano.	147
Figura IV.21 Mapa de curvas residuais para o sistema n-pentano/n-hexano/n-heptano. Comparação entre os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.	148
Figura IV.22 Trajetórias de composição variando C_1 na Equação IV.20 e curva residual para o sistema etanol/água/etilenoglicol.	149
Figura IV.23 Mapa de curvas residuais para o sistema etanol/água/etilenoglicol. Comparação entre os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.	150
Figura IV.24 Trajetórias de composição variando C_1 ($C_2=1$) na Equação IV.20 para o sistema metanol/isopropanol/água.	151
Figura IV.25 Trajetórias de composição variando C_1 ($C_2=0,5$) na Equação IV.20 para o sistema metanol/isopropanol/água.	152
Figura IV.26 Comparação de dados experimentais, curva residual (modelo de estágios de equilíbrio) e trajetória de composição (modelo de estágios de não equilíbrio) para a mistura metanol/isopropanol/água.	153
Figura IV.27 Mapa de curvas residuais para o sistema metanol/isopropanol/água. Comparação entre os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.	154
Figura IV.28 Comparação das trajetórias de composição próximas a fronteira de destilação para o sistema metanol/isopropanol/água.	156
Figura V.1 Diagrama de fases reativo do sistema ternário hipotético com $\Delta_r G^0 = -0,8314$ kJ/mol (a) e $-8,314$ kJ/mol (b).	167

Figura V.2 Mapa de curva residual reativo para a mistura hipotética ternária com $\Delta_r G^0 = -0,8314$ kJ/mol (a) e $-8,314$ kJ/mol.....	167
Figura V.3 Mapa de curvas residuais não reativo da mistura isobuteno/metanol/MTBE..	170
Figura V.4 Diagrama de fases reativo do sistema Isobuteno + Metanol \leftrightarrow MTBE a 101,32 kPa.....	171
Figura V.5 Mapa de curva residual reativo do sistema Isobuteno + Metanol \leftrightarrow MTBE a 101,32 kPa.....	172
Figura V.6 Diagrama de fases reativo do sistema Isobuteno + Metanol \leftrightarrow MTBE a 810,6 kPa.....	173
Figura VI.1 Reação de acilação do fenol.....	180
Figura VI.2 Reação de esterificação do fenol.....	181
Figura VI.3 Comparação do tempo computacional para simulação da molécula de ácido acético.....	192
Figura VI.4 Visualização das moléculas com a geometria otimizada.....	193
Figura VI.5 Arquivo de entrada para a simulação da molécula de água.....	195
Figura VI.6 Parte de interesse no arquivo de saída da simulação da molécula de água.....	195
Figura VI.7 Valores de $\Delta_r G$ em função da temperatura para as reação de acilação e de esterificação do fenol a 101,32 kPa.....	197
Figura VI.8 Valores de $\ln K_r$ em função da temperatura para as reações de acilação e de esterificação do fenol.....	199
Figura VI.9 Diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema ácido acético/acetato de fenila a 101,32 kPa.....	201
Figura VI.10 Diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema água/acetato de fenila a 101,32 kPa.....	202

Figura VI.11 Diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema água/ácido acético a 101,32 kPa.	202
Figura VI.12 Fluxograma do processo proposto de tratamento de águas fenólicas.	204

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 Classificação de águas doces no Território Nacional conforme a Resolução CONAMA 20/86.	62
Tabela II.2 Limites máximos de derivados de fenóis aceitáveis em corpos receptores conforme a Resolução CONAMA 20/86 e a Lei Estadual 997/76.	64
Tabela III.1 Número de equações que modelam um estágio de equilíbrio no estado estacionário.	73
Tabela III.2 Número de variáveis no estágio de equilíbrio no estado estacionário.	73
Tabela III.3 Equações, métodos ou correlações utilizadas no cálculo das propriedades termodinâmicas.	74
Tabela III.4 Caso de estudo para a comparação entre os três métodos de solução.	78
Tabela III.5 Número de equações que modelam um estágio de não equilíbrio no estado estacionário.	96
Tabela III.6 Número de variáveis de um estágio de não equilíbrio.	97
Tabela IV.1 Equações, correlações ou métodos aplicados no cálculo de propriedades físicas e de transportes.	121
Tabela IV.2 Dados experimentais de Meirelles et al. (1992).	129
Tabela V.1 Valores calculados e publicados para a composição azeotrópica do sistema ternário hipotético com $\Delta_r G^0 = -8,314$ kJ/mol.	168
Tabela V.2 Valores calculados e publicados para a composição azeotrópica do sistema hipotético quaternário.	169
Tabela V.3 Valores calculados e publicados para a composição azeotrópica do sistema Isobuteno + Metanol \leftrightarrow MTBE a 810,6 kPa.	173

Tabela V.4 Valores calculados e publicados para a composição azeotrópica do sistema isobuteno/metanol/MTBE/n-butano a 1013,2 kPa.	174
Tabela V.5 Valores calculados e publicados para a composição azeotrópica do sistema isobuteno/metanol/MTBE/n-butano a 2026,5 kPa.	175
Tabela V.6 Valores calculados e publicados para a composição azeotrópica do sistema isobuteno/metanol/MTBE/n-butano a 4053,0 kPa.	175
Tabela V.7 Valores calculados para a composição azeotrópica do sistema $AA + IP \leftrightarrow AI + W$	177
Tabela VI.1 Contribuições de grupo para o fenol.	182
Tabela VI.2 Contribuições de grupo para o anidrido acético.	182
Tabela VI.3 Contribuições de grupo para o acetato de fenila.	183
Tabela VI.4 Contribuições de grupo para o ácido acético.	183
Tabela VI.5 Energia livre de Gibbs de formação de cada composto e das reações de acilação e de esterificação do fenol.	186
Tabela VI.6 Valores das constantes de equilíbrio químico (K_r) das reações de acilação e de esterificação do fenol em diferentes temperaturas.	187
Tabela VI.7 Comparação das distâncias e dos ângulos para as moléculas de fenol e de ácido acético.	191
Tabela VI.8 Valores da energia livre de Gibbs de cada uma as moléculas que participam das reações de esterificação e de acilação do fenol em diferentes temperaturas e a 101,32 kPa.	196
Tabela VI.9 Valores da constante de equilíbrio químico para as reações de acilação e de esterificação do fenol em diferentes temperaturas e a 101,32 kPa.	198

Tabela VI.10 Comparação entre os valores de entropia calculados pelo método de Benson e por modelagem molecular a 298,15 K e 101,32 kPa.....	200
Tabela VI.11 Dados das correntes materiais do processo de tratamento de águas fenólicas.	205
Tabela VI.12 Composições das correntes materiais do processo de tratamento de águas fenólicas.....	206
Tabela VI.13 Potência requerida ou consumida das correntes energéticas do processo de tratamento de águas fenólicas.....	207
Tabela A.1 Coeficientes da equação de Antoine.....	250
Tabela A.2 Parâmetros do modelo NRTL.....	252
Tabela A.3 Parâmetros do modelo de Wilson.....	254

NOMENCLATURA

x	Fração molar da fase líquida
y	Fração molar da fase vapor
c	Número de componentes
K_r	Constante termodinâmica de equilíbrio químico
S_r^0	Entropia padrão da reação (J/mol K)
R	Constante dos gases ideais (J/mol K)
T	Temperatura absoluta (K)
m	Acúmulo molar (mol)
t	Tempo (s)
P^{sat}	Pressão de saturação (Pa)
P	Pressão (Pa)
K	Constante termodinâmica de equilíbrio de fases
n	Fluxo total de transferência de massa entre as fases (mol/s)
N	Fluxo molar em um ponto particular da dispersão (mol/s)
E	Fluxo molar em um ponto particular da dispersão (mol/s)
J	Fluxo difusivo (mol/s)

c	Densidade molar (mol/m ³)
k	Coefficiente de transferência de massa multicomponente (m/s)
a	Área interfacial (m ²)
kb	Coefficiente de transferência de massa binário (m/s)
HW	Altura da represa (m)
DIF	Difusividade (m ² /s)
PM	Massa molecular
AREA	Área de borbulhamento (m ²)
EM	Espaço médio para o fluxo de líquido (m)
HU	<i>Hold up</i> de líquido no prato
Z	Distância média percorrida pelo líquido (m)
d	Diâmetro do prato (d)
hc	Coefficiente de transferência de calor multicomponente (J/cm ² s K)
\bar{H}	Entalpia parcial molar (J/mol)
Cp	Capacidade calorífica a pressão constante (J/mol K)
ct	Condutividade térmica (J/m s K)
Eff	Eficiência de Barros & Wolf

N_{OV}	Número de unidades de transferência global
N_m	Número de unidades de transferência multicomponente
V	Fluxo molar de vapor (mol/s)
L	Fluxo molar de líquido (mol/s)
X	Fração molar da fase líquida transformada
Y	Fração molar da fase vapor transformada
F	Número de graus de liberdade
R	Número de reações químicas
f	Fugacidade (Pa)
POY	Fator de Poyting
A, B, C	Coefficientes da equação de Antoine
F	Fluxo molar total (mol/s)
FLL	Fluxo do componente na fase líquida (mol/s)
FVV	Fluxo do componente na fase vapor (mol/s)
H	Fluxo de entalpia total (J/s)
HF	Fluxo de entalpia total na alimentação (J/s)
Q	Fluxo de calor removido (J/s)

a_{ji}	parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j, não dependente da temperatura (J/mol)
b_{ji}	parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j, dependente da temperatura (J/mol K)
H_f^0	Entalpia padrão de formação (J/mol)

Letras Gregas

η_{oc}	Eficiência global
ξ	Comprimento ou tempo adimensional
$\Delta_r G^0$	Variação da energia livre de Gibbs padrão da reação (J/mol)
$\Delta_r H^0$	Variação da entalpia padrão da reação (J/mol)
ν	Coefficiente estequiométrico
γ	Coefficiente de atividade
ϕ	Coefficiente de fugacidade
η	Eficiência
ε	Fluxo total de transferência de energia entre as fases (J/s)
μ	Viscosidade (kg/m s)
ρ	Densidade mássica (kg/m ³)

$\eta\eta$	Número de unidades de transferência binário
ϑ	Volume de difusão na Equação de Fuller (Equação IV.21)
φ	Número de fases presentes em uma mistura
α_{ji}	constante não-randômica para interação binária

Subscritos

i	Índice do prato
j	Índice do componente
t	Total
m	Da mistura

Sobrescritos

L	Fase líquida
V	Fase vapor
Mist	Da mistura
MU	Para eficiência de Murphree na fase vapor

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DESTE TRABALHO

Uma das tarefas mais importantes na indústria química é a separação de misturas líquidas em produtos puros. Para tanto, existem muitas tecnologias disponíveis, como por exemplo, a destilação, a extração e a cristalização. Dentre os processos de separação, “a destilação é, sem sombra de dúvidas, o método predominante para separação de misturas líquidas, e esta situação parece certamente continuar” (Fair, 2002). A destilação é certamente a tecnologia mais difundida, até mesmo pela sua longa história. Processos de separação por destilação já eram praticados pelas civilizações desde os anos a.C., principalmente para concentração de bebidas alcoólicas. A primeira divulgação científica sobre o processo de destilação foi publicada por Brunswig em 1500 (McKetta, 1993).

Segundo Biddulph (2002) “... a operação de colunas de destilação, que realiza quase 95% de todas as separações nas indústrias químicas, consome em torno de 3% do total de consumo energético mundial”. Assim, tem-se o seguinte paradigma: embora a destilação seja o processo de separação mais aplicado nas indústrias químicas, é este o processo de maior consumo energético. Isso se deve ao fato principalmente de que mesmo nos dias de hoje, ainda não existe uma técnica sistemática para compreender e separar misturas complexas, principalmente quando tem-se a ocorrência de azeótropos, múltiplas fases líquidas e reações química simultâneas (Doherty e Malone, 2001).

Uma das ferramentas mais utilizadas para a análise de novos esquemas de separação são os simuladores de processos. Contudo, as ferramentas computacionais mais usuais para a simulação de colunas de destilação multicomponente são geralmente baseadas no conceito de estágios de equilíbrio. Este modelo supõe que as correntes que deixam um estágio estão em equilíbrio, sendo necessário que o tempo de contato entre as fases seja

suficiente para que se estabeleça o equilíbrio termodinâmico (térmico, mecânico e químico) entre as correntes de saída de cada estágio.

Entretanto, em operação real isto dificilmente ocorre, pois existe um fluxo finito de massa da fase líquida para a fase vapor. Para superar esta dificuldade, criou-se o conceito de eficiência (Lewis, 1922, Murphree, 1925). Na prática usual, a eficiência é fixada arbitrariamente como um único valor para todos os componentes em todos os estágios. Entretanto, diferentes espécies apresentam diferentes facilidades para transferências de massa e de energia, ocasionando diferentes valores de eficiência. Além disso, sabe-se que os valores de eficiência de estágios variam ao longo da coluna.

Os modelos de estágios de não equilíbrio (Krishnamurthy e Taylor, 1985a; Kooijman e Taylor, 1995; Pescarini, et al. 1996) eliminam completamente a necessidade do conceito de eficiência. A base da modelagem de estágios de não-equilíbrio é que as equações de conservação de massa e energia são escritas para cada fase e são conectadas pelas equações de balanços de massa, energia e equilíbrio termodinâmico na interface.

Portanto, para uma simulação mais realista de colunas de destilação, deve-se dispor de simuladores que incluam em seus cálculos valores de eficiências ou o modelo de estágios de não equilíbrio. Para calcular as eficiências de cada estágio e de cada componente, são necessárias correlações apropriadas. São constantes as pesquisas que buscam novas correlações de eficiência. Vale ressaltar que o modelo de estágios de não equilíbrio, embora seja o mais preciso até o presente momento para representar dados reais de colunas de destilação, tem um elevado custo computacional, quando comparado ao modelo de estágios de equilíbrio, mesmo quando consideram-se as eficiências. Além disso, o modelo de estágios de não equilíbrio requer, como dados de entrada, parâmetros de projeto da coluna, como, por exemplo, o diâmetro do prato.

Além de levar em conta modelos mais realistas para a simulação do processo de destilação, uma etapa primordial que deve ser realizada antes da proposição de um esquema de separação é a caracterização da mistura que se deseja tratar. Para misturas ternárias, e até mesmo quaternárias, este comportamento pode ser representado em diagramas específicos, como por exemplo, em mapas de curvas residuais.

O conceito de mapas de curvas residuais foi introduzido por Schreinemakers em 1901. No fim da década de 70, Doherty e Perkins (1978) desenvolveram um conjunto de equações diferenciais ordinárias não-lineares para o cálculo de mapas de curvas residuais.

Até então, as curvas residuais eram construídas aplicando o modelo de estágios de equilíbrio para relacionar as fases líquida e vapor. Na década atual, passou-se a aplicar conceitos de eficiência e o modelo de estágios de não equilíbrio na construção de mapas de curvas residuais. Mostrou-se que as trajetórias líquidas de composição seguem caminhos diferentes assumindo-se diferentes modelos. Além disso, um determinado grupo de pesquisadores (Springer et al., 2003) sugere que curvas residuais podem atravessar fronteiras de destilação. Esta conclusão contradiz todas as outras anteriores a respeito da topologia de mapas de curvas residuais, visto que, até então, curvas residuais eram proibidas de atravessar fronteiras de destilação.

Afirmar que curvas residuais podem atravessar fronteiras de destilação seria equivalente a dizer que a acetona pode ser um solvente na produção de álcool anidro. Uma das principais conclusões que se obtém de um mapa de curvas residuais é justamente a escolha de solventes apropriados para o processo de destilação extrativa. O etilenoglicol sim é um solvente aplicável na separação completa da mistura etanol + água, visto que o mapa de curvas residuais da mistura ternária etanol/água/etilenoglicol não apresenta nenhuma fronteira de destilação. Se o mapa de curvas residuais não tem nenhuma fronteira de destilação, é possível obter todos os produtos em composição pura. Entretanto, se o mapa de curvas residuais exibe pelo menos uma fronteira de destilação, e assumindo que uma curva residual não pode cruzá-la, então, é impossível obter todos os componentes puros. Assim, a acetona não deve ser aplicada no processo de produção de álcool anidro por destilação extrativa, visto que a mistura ternária etanol/água/acetona tem uma fronteira de destilação que divide o diagrama em duas regiões distintas. Entretanto, se for considerada a hipótese das trajetórias líquidas cruzarem fronteiras de destilação e, assim, percorrer as diferentes regiões de destilação, então seria possível obter os três componentes puros aplicando acetona como solvente na separação da mistura etanol + água.

A afirmação de que curvas residuais atravessam fronteiras de destilação é realmente intrigante e merece uma profunda investigação.

Mapas de curvas residuais podem ser construídos para sistemas homogêneos, heterogêneos e até mesmo reativos. Neste ponto, torna-se interessante uma análise de um processo que vem atraído diversas investigações: o processo de destilação reativa. O processo de destilação reativa enquadra-se nos chamados “processos intensificados”.

A expressão “intensificação de processos” se refere às tecnologias que substituem equipamentos grandes, onerosos e com alto consumo de energia por outros menores, mais baratos e mais eficientes, ou por processos que combinem múltiplas operações em um menor número de unidades ou, ainda, em uma única unidade. Assim, este conceito emerge como uma nova filosofia de projeto, a qual aplica-se tanto a novos tipos de equipamentos (hardware), quanto a novas técnicas de processamento e a métodos de desenvolvimento de processos e/ou unidades industriais (software).

Existem inúmeras implicações que demonstram a relevância do tema. A intensificação de processos implica em processos mais baratos, particularmente em termos dos custos devidos à aquisição de áreas industriais (uma capacidade maior de produção e um maior número de produtos fabricados por unidade de área); custos de investimento mais baixos (equipamentos menores, menor quantidade de tubulações, etc.) e custos menores com matérias-primas (maior rendimento e/ou seletividade), com utilidades (em particular com energia), com o tratamento de correntes residuárias e com a disposição de resíduos.

Além disso, a intensificação de processos pode aumentar a segurança dos mesmos, uma vez que “menor pode ser mais seguro”. Vale lembrar a ocorrência de grandes acidentes, tais como o de Bhopal, e as dimensões de suas conseqüências desastrosas em função dos grandes volumes dos vasos de processo utilizados. Um estudo feito pela AIChE (American Institute of Chemical Engineers) mostrou que o vazamento do intermediário metil-isocianato ocorrido em Bhopal poderia ter sido evitado se tal produto fosse gerado e imediatamente consumido no processo de obtenção dos produtos finais desejados em pequenos reatores contínuos.

A intensificação de processos, também oferece melhores possibilidades de manter os processos sob controle, por exemplo, pela remoção muito mais eficiente do calor oriundo de reações químicas muito rápidas e fortemente exotérmicas. Assim, há a possibilidade de obtenção de novos produtos por meios mais seguros, fator de grande

importância no caso de unidades industriais localizadas próximas a áreas residenciais. Além disso, tais processos mostram-se economicamente mais viáveis, através da melhor controlabilidade dos mesmos, o que implica em maiores rendimentos, conversões e purezas dos produtos finais desejados.

Nas áreas de química fina e farmacêutica, a intensificação de processos pode oferecer uma diminuição substancial no tempo gasto entre a pesquisa e o desenvolvimento de novos produtos e sua efetiva colocação no mercado.

Por último, porém não menos importante, a intensificação de processos, fortemente ancorada no conceito de desenvolvimento sustentável e de caráter inovador, apresenta um dos mais simples e óbvios caminhos para a melhoria da imagem das empresas, fator que, atualmente, é de grande importância na garantia da aprovação de suas atividades por parte da opinião pública em geral.

Sendo assim, as vantagens que a intensificação de processos oferece para as empresas que a adotam como filosofia estão distribuídas em seis áreas distintas: custos, compactação de unidades, segurança, controlabilidade, competitividade e boa imagem.

As vantagens particulares do processo de destilação reativa são: superação das limitações devidas ao equilíbrio termodinâmico das reações químicas, isto é, ao equilíbrio químico; alta seletividade e alta pureza dos produtos podem ser atingidas; o calor das reações químicas pode ser utilizado *in situ* para a destilação; a introdução de solventes auxiliares é evitada; uma mistura azeotrópica ou composta por componentes com pontos de ebulição próximos pode ser facilmente separada; entre outras vantagens. O aumento da eficiência do processo, bem como a redução dos custos de instalação, operação e manutenção são resultados diretos da aplicação do conceito acima descrito. Algumas destas vantagens são consolidadas através da implementação de reações químicas com o objetivo de melhorar os aspectos relacionados ao processo de separação; outras, pela implementação do processo de separação com o objetivo de melhorar os aspectos relacionados às reações químicas.

Apesar do fato de que a idéia de combinar reações químicas com o processo de destilação é bastante antiga, há um crescente interesse no projeto (modelagem) e na

operação (simulação) de colunas de destilação reativa nos últimos anos. O interesse que este tipo de processo tem despertado recentemente pode ser atribuído, em parte, à crescente importância comercial do mesmo e, em parte, à publicação do artigo de Doherty e Buzad (1992), uma revisão a partir da qual começou a surgir a maior parte dos trabalhos nesta área.

O conceito de combinação das etapas de reação química e separação em um único equipamento não é, pois, novidade. A recuperação de amônia no clássico processo Solvay da década de 1860 pode ser citada como, provavelmente, a primeira aplicação comercial do processo de destilação reativa. Muitos processos antigos fizeram uso deste conceito. A produção de óxido de propileno, dicloreto de etileno, metóxido de sódio e vários outros ésteres de ácidos carboxílicos são alguns exemplos de processos nos quais a destilação reativa foi aplicada, sem atrair, entretanto, atenção como uma classe de operação unitária distinta.

Atualmente, a maior parte das aplicações industriais de importância em destilação reativa encontra-se no campo das esterificações, tais como o famoso processo para a síntese de acetato de metila da Eastman Chemical Co. (Agreda et al., 1990). Este processo combina seções reativas e não reativas em uma única coluna de destilação reativa híbrida e, assim, substitui uma unidade convencional bastante complexa para a obtenção do produto, a qual é composta por onze equipamentos distintos. Através da implementação do processo de destilação reativa, os custos de instalação e de operação para este sistema foram reduzidos em cinco vezes (Siirola, 1995).

Outra história de sucesso desta tecnologia iniciou-se na década de 80, quando da utilização da mesma para a preparação de éteres tais como MTBE (Éter Metil-terc-Butílico), TAME (Éter Metil-terc-Amílico) e ETBE (Éter Etil-terc-Butílico), os quais são produzidos em grandes quantidades para servirem como componentes de gasolinas automotivas, devido à sua excelente propriedade antidetonante (Cunill et al., 1993). Foi somente nesta época que o processo de destilação reativa ganhou o status de operação unitária multifuncional, promissora e independente.

Uma faceta de grande importância do processo de destilação reativa que vem sendo abordada em trabalhos recentes diz respeito à sua sinergia com os princípios da

chamada “engenharia verde” (Malone et al., 2003), uma vez que muitas das vantagens do mesmo estão intimamente relacionadas aos desafios a serem enfrentados por esta área do conhecimento. Tais princípios foram recentemente descritos no contexto do projeto de processos, tanto no desenvolvimento de novas moléculas como, mais genericamente falando, no desenvolvimento de novos produtos e processos. No projeto de rotas químicas para a obtenção de novas moléculas, por exemplo, esquemas de reação alternativos são freqüentemente estudados.

Portanto, o processo de destilação reativa mostra-se como uma potencial alternativa para solucionar os casos de “separações difíceis”, como, por exemplo, a purificação de águas fenólicas, buscando atender às questões econômicas e ambientais.

Assim como nos demais processo, uma etapa fundamental antes da proposição de um esquema de separação por destilação reativa é a caracterização do sistema. Neste caso, tem-se que considerar a existência das múltiplas fases e reações. A maneira mais usual de tratar tal problema é supor o equilíbrio químico e de fases. A inclusão do equilíbrio químico ao equilíbrio de fases diminui um grau de liberdade do sistema, mas aumenta a complexidade das equações a serem resolvidas.

De particular interesse é a predição de azeótropos reativos. Azeótropos reativos seguem a mesma definição clássica, ou seja, uma mistura que ebuli a temperatura constante, estando as fases líquida e vapor na mesma composição. Contudo, azeótropos reativos têm a peculiaridade de, algumas vezes, favorecer a separação da mistura.

O cálculo de azeótropos reativos não é uma tarefa trivial. O programa desenvolvido deve ser capaz de verificar a ocorrência ou não de azeótropos e predizer todas as composições azeotrópicas. Essa solução pode esbarrar-se no problema da necessidade de estimativa inicial dos métodos matemáticos de solução.

Além de predizer o comportamento da mistura reativa em termos dos seus diagramas de equilíbrio, deve-se também dispor, de antemão, de dados de equilíbrio ou da cinética da reação. Para algumas reações, pode ocorrer a inexistência ou dificuldade da determinação de tais parâmetros experimentalmente. Neste caso, recorre-se a algum método de predição.

O método de Benson é um método de contribuição que permite o cálculo de propriedades termodinâmicas da mistura. Este método é largamente aplicado na área da química e apresenta erros da ordem de 3% na predição do equilíbrio químico de reações na fase gasosa.

Atualmente, vem-se aplicando vastamente os conceitos de modelagem molecular na engenharia química. A modelagem molecular permite predizer o comportamento da molécula, usando como base os fundamentos da termodinâmica estatística ou da química quântica. É um método bastante inovador que carece de pesquisas que comprobatórias de sua aplicabilidade na predição do equilíbrio e da cinética de reações química.

Sendo assim, o objetivo geral desta tese é avaliar processos de separação complexos, desenvolvendo novas ferramentas de caracterização e simulação.

Como objetivos específicos, tem-se:

- 1- Avaliação dos programas computacionais desenvolvidos por Pescarini (1996, 1999) para a simulação de colunas de destilação em estado estacionário e não estacionário, utilizando as modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio. Assim, serão verificadas as diferenças de predição das duas modelagens.
- 2- Avaliação das correlações para eficiência desenvolvidas por Barros (1997), denominadas de correlações de “Barros & Wolf” para pratos e para componentes.
- 3- Aplicação da correlação de Barros & Wolf para componentes na construção de mapas de curvas residuais. Com isso, será desenvolvida uma ferramenta mais realista para a caracterização de sistemas. O objetivo de tal aplicação é, também, verificar a possibilidade de cruzamento de fronteiras de destilação, aplicando um modelo diferente do modelo de estágios de equilíbrio.
- 4- Aplicação do modelo de estágios de não equilíbrio na construção de mapas de curvas residuais. Assim, além de dispor de um programa computacional altamente realista na predição do comportamento de misturas ideais e não ideais, será, também, verificada a questão do cruzamento de fronteiras de destilação com a aplicação deste modelo.

5- Desenvolvimento de um programa computacional robusto para caracterização de sistemas reativos. Este programa deverá construir diagramas de equilíbrio e mapas de curvas residuais reativos, bem como determinar a existência e composição de azeótropos reativos.

6- Estudo de uma reação apropriada para o tratamento de águas fenólicas. Este estudo será realizado com o método de Benson e com modelagem molecular.

7- Proposição de um esquema efetivo para a purificação de águas fenólicas, baseando-se nos conceitos de destilação reativa.

Para cobrir tais assuntos e objetivos, este trabalho de tese está dividido em sete capítulos. O primeiro capítulo refere-se à introdução e aos objetivos aqui apresentados.

No Capítulo II, fez-se uma revisão bibliográfica dos assuntos abordados, elucidando desde os conceitos mais antigos até o estado da arte.

O Capítulo III traz todo o equacionamento dos modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio, bem como as soluções obtidas do programas desenvolvidos. Analisou-se dois casos de estudo base: a separação da mistura ternária ideal n-pentano/n-hexano/n-heptano e a mistura não ideal etanol/água/tetraetilenoglicol. No primeiro caso pode-se aplicar a destilação convencional para a separação da mistura e, no segundo, destilação azeotrópica homogênea (extrativa). Neste capítulo, fez-se uma comparação dos perfis obtidos com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio, em estado estacionário e não estacionário. O resgate dos programas elaborados por Pescarini (1996) será fundamental para os posteriores desenvolvimentos em modelagem de estágios de não equilíbrio, conforme apresentado nos capítulos seguintes deste trabalho de tese.

O Capítulo IV contempla o desenvolvimento de programas computacionais para o cálculo de mapas de curvas residuais com modelos de eficiência e de não equilíbrio. Neste capítulo, as correlações de Barros & Wolf para o cálculo de eficiências foram validadas e aplicadas na construção de mapas de curvas residuais. Aplicou-se, também, o modelo de estágios de não equilíbrio de Krishnamurthy e Taylor (1985a). Com os resultados obtidos,

verificou-se as diferenças entre os caminhos de composição percorridos e, principalmente, analisou-se a questão da possibilidade de cruzamento de fronteiras de destilação.

No Capítulo V é apresentado um programa computacional que caracteriza sistemas reativos. O programa calcula diagramas de equilíbrio e mapas de curvas residuais reativos e verifica a condição de azeótropo reativo, calculando todas as composições de azeótropos reativos, caso existam. Este programa apresenta diversas vantagens em relação aos desenvolvidos até o presente momento, principalmente porque é robusto no que diz respeito ao cálculo de todas as composições azeotrópicas reativas, não depende de estimativas iniciais e aplica um método de minimização de uma nova função objetivo de mais fácil convergência.

No Capítulo VI propõe-se um esquema completamente inovador para o tratamento de águas fenólicas. Para tanto, fez-se primeiramente o estudo de duas reações químicas para o consumo de fenol, as reações de acilação e de esterificação. Tal estudo foi realizado com o método de Benson e com modelagem molecular. Escolhida a reação e determinada sua constante de equilíbrio, fez-se a simulação do processo proposto, objetivando atender as questões ambientais de descarte de efluentes.

O Capítulo VII apresenta as considerações finais verificadas a partir das análises levantadas. Neste último capítulo também são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Modelagem de Estágios de Equilíbrio

O conceito de estágios de equilíbrio é certamente o mais utilizado na modelagem de colunas de destilação, principalmente devido a sua simplicidade conceitual. Engenheiros químicos vêm utilizando o modelo de estágios de equilíbrio desde que Sorel utilizou-o pela primeira vez para uma coluna de álcool, a mais de 100 anos atrás. Em um estágio de equilíbrio, supõe-se que as correntes de líquido e de vapor que deixam este estágio estão em equilíbrio termodinâmico. Entretanto, esta condição só poderia ser alcançada após um tempo infinito de contato entre as fases.

Termodinamicamente, o sistema está em equilíbrio quando a energia livre de Gibbs (G) é mínima, em determinada pressão e temperatura. Outra maneira de expressar o equilíbrio termodinâmico é através da igualdade dos potenciais químicos ou das fugacidades. Fugacidade significa, literalmente, a tendência a “fugir”, uma medida exata da volatilidade de um componente em solução (Winnick, 1997).

As equações que modelam um estágio de equilíbrio são conhecidas como “equações MESH”: M – balanços materiais, E – relações de equilíbrio, S – equações restritivas de somatório, H – balanço de energia. A maior dificuldade na resolução deste sistema de equações não lineares é a determinação da entalpia do vapor, além da complexidade adicional quando trabalha-se com sistemas multicomponentes.

Lewis (1922) introduziu algumas simplificações nas equações MESH: desprezou as entalpias de mistura e as perdas de calor na coluna. Em 1921, as equações MESH foram adaptadas a uma solução gráfica para sistemas binários, primeiramente por Ponchon e, então, por Savarit, empregando um diagrama entalpia/concentração. Em 1925, uma técnica simples, mas restrita ao método gráfico para sistemas binários, foi desenvolvida por

McCabe e Thiele. O método McCabe-Thiele baseia-se nas simplificações de Lewis, enquanto Ponchon-Savarit é uma solução gráfica das equações MESH. O método McCabe-Thiele é tão simples e ilustrativo que continua sendo largamente utilizado nos dias de hoje.

Após o advento computacional, o modelo de estágio de equilíbrio tornou-se mais difundido, ainda mais com o desenvolvimento de simuladores comerciais. Seader (1985) apresenta uma revisão sobre o desenvolvimento histórico da modelagem de equilíbrio. A partir de 1994, Ray (1994, 2005) vem publicando, quase que anualmente, uma revisão bibliográfica sobre a modelagem de estágios de equilíbrio.

Entretanto, sabe-se que as correntes que deixam um estágio não estão em equilíbrio entre si. O número de estágios determinado pela modelagem de equilíbrio é quase sempre inferior ao necessário. Na verdade, a separação das duas fases depende das taxas de transferência de massa entre as fases líquida e vapor, e estas taxas dependem da extensão na qual as fases líquida e vapor não estão em equilíbrio.

Resta a questão de como então corrigir o modelo de estágios de equilíbrio. Uma maneira usual é através da introdução do conceito de eficiência. Muitos conceitos de eficiência foram desenvolvidos para colunas de destilação, incluindo eficiências globais, de Murphree, de Hausen e de vaporização.

A eficiência global de colunas de destilação foi definida por Lewis (1922) como a relação entre o número de estágios teóricos e o número de estágios reais necessários para uma dada separação. Entretanto, a aplicação desta relação necessita de dados experimentais, caso contrário deve-se utilizar métodos de predição. Na verdade, a relação de Lewis (1922) não tem muita aplicação prática. Além disso, eficiências globais pressupõem a uniformidade da eficiência em todos os pratos e para todos os componentes, no caso de misturas multicomponentes.

Em 1925, Murphree definiu a eficiência de estágio, relacionando o comportamento de um estágio real com o de um estágio ideal mediante o grau de contato entre as fases líquida e vapor, admitindo-se que o líquido está completamente misturado no prato. West et al. (1952) desenvolveram a definição da eficiência de Murphree no ponto, utilizando a

concentração do componente na fase vapor em equilíbrio com o líquido no ponto considerado.

Hausen (1953) propõe uma modificação da definição de Murphree, sem supor que o líquido que deixa o prato está no seu ponto de bolha. Entretanto, esta modificação não tem muita aceitação, pois, apesar de sua superioridade, resulta em cálculos mais complexos e de difícil implementação nos algoritmos para o projeto de colunas de destilação. Na verdade, muitos autores desenvolveram equações de Murphree modificadas, como Colburn (1936), de Nord (1946), Standart (1965) e Holland (1980).

Em 1970, Holland e McMahon (1970) definiram a eficiência de vaporização, como uma extensão da definição do valor da constante de equilíbrio. Standart (1971) mostrou que a eficiência de vaporização não relaciona o fenômeno de difusão para misturas multicomponentes. A eficiência de vaporização foi muito utilizada no passado, dada a facilidade de inclusão da mesma nos algoritmos computacionais, entretanto, atualmente, não é mais tão utilizada.

Dentre as definições existentes para eficiência não existe ainda um consenso de qual seja a melhor; contudo, as eficiências de Murphree são as mais utilizadas.

Na prática, utilizam-se correlações empíricas na predição da eficiência. A primeira correlação usada para o cálculo da eficiência foi proposta por Drickamer e Bradford (1943), modificada por O'Connell (1946) que estendeu a sua faixa de operação para colunas fracionadas. A correlação apresentada por O'Connell foi melhorada por Chu (1951), que incluiu outros fatores na correlação, tais como a relação entre as vazões de líquido e de vapor dentro da coluna e relações geométricas do borbulhador e do prato.

Em 1958, um estudo publicado pela AIChE (1958), *Bubble Tray Design Manual: Prediction of Fractionation Efficiency*, lançou as bases para um entendimento mais profundo do problema. Foi o estudo mais detalhado do efeito das propriedades físicas, geométricas e operacionais sobre a eficiência de pratos perfurados, valvulados e de campânula. Partindo da teoria de duas resistências em série no transporte de massa e com muitas determinações experimentais, chegou-se às correlações empíricas para o número de unidades de transferência em ambas as fases e com base nesses valores obtém-se a

eficiência no ponto. O método propõe, ainda, um modelo empírico para se obter a eficiência do prato a partir da integração dos valores da eficiência do ponto sobre todo o prato.

Em 1997, Barros (1997) desenvolveu novas correlações para o cálculo de eficiências de prato e de componentes. O autor verificou a forte dependência da eficiência da coluna em relação ao tipo de sistema estudado. A correlação de “Barros & Wolf” foi obtida através de um ajuste de parâmetros da mistura (condutividade térmica, densidade, capacidade calorífica e viscosidade). Esta correlação foi validada com dados experimentais e com resultados obtidos a partir do modelo de estágios de não equilíbrio de Krishnamurthy e Taylor (1985a) (Barros e Wolf-Maciel, 1999, Wolf-Maciel et al., 2001, Reis et al., 2005a).

Atualmente, vários trabalhos têm sido publicados com o intuito de analisar a eficiência de pratos de destilação. Liu et al. (2005), utilizando de técnicas de CFD (*Computer Fluid Dynamics*), mostram como más distribuições da fase líquida podem diminuir a eficiência dos estágios de destilação.

Além disso, novas correlações de eficiência vêm sendo constantemente desenvolvidas. Garcia e Fair (2000) desenvolveram um modelo mecanístico para a predição de eficiências de pratos, baseando-se em correlações apresentadas em trabalhos prévios. You e Yang (2003) e Olivier e Eldridge (2002) aplicaram redes neurais no desenvolvimento de uma técnica, ainda não tão bem estabelecida, para predição de eficiência de pratos.

II.2 Modelagem de Estágios de Não Equilíbrio

Dadas as imprecisões do modelo de estágios de equilíbrio, mesmo quando corrigido pela eficiência, desenvolveu-se, nos últimos anos, uma nova modelagem para processos de destilação e de absorção. Estes modelos são denominados de modelos de estágios de não equilíbrio ou modelos baseados em taxas. O modelo de estágios de não equilíbrio trata os processos de separação como sendo processos governados por equações

de taxa. O livro de Taylor e Krishna (1993) é uma referência importante para o entendimento do modelo de estágios de não equilíbrio.

Taylor et al. (2003), em um artigo publicado recentemente sobre as vantagens do modelo de estágios de não equilíbrio, refere-se a modelagem de não equilíbrio como sendo baseada nas equações MERSHQ:

M- balanço de massa

E- balanço de energia

R- equações de taxa de transferência de massa e de calor

S- equações de soma

H- equações de hidráulica para cálculo da queda de pressão

Q- equações de equilíbrio

Algumas destas equações também são utilizadas no modelo de estágios de equilíbrio, porém, existem diferenças cruciais na maneira pela qual as equações de conservação e de equilíbrio são aplicadas nos dois modelos. No modelo de estágios de não equilíbrio, as equações de balanço são escritas separadamente para cada fase. Assume-se que na interface as fases líquida e vapor estão em equilíbrio.

O modelo de estágios de não equilíbrio é apresentado por Krishnamurthy e Taylor (1985a,b,c). Em 1986, o modelo de estágios de não equilíbrio é estendido para colunas de absorção (Krishnamurthy e Taylor, 1986). A partir de então, vários autores passam a utilizá-lo em suas modelagens (Pescarini et al., 1996, Almeida-Rivera et al., 2004). Taylor et al. (1994) incluem no modelo original os fenômenos de “*entrainment and weeping*”, bem como cálculos de queda de pressão ao longo da coluna.

O estudo da dinâmica de colunas de destilação é de suma importância, visando questões de produtividade e, principalmente, de segurança operacional. Embora este seja um assunto conhecido desde os anos 40, ainda hoje persistem algumas dificuldades na obtenção de uma solução suficientemente realista para o sistema de equações que

representa o regime transiente de uma coluna de destilação. Gani et al. (1986) e Cameron et al. (1986) discutem sobre alguns métodos matemáticos na resolução deste sistema de equações algébricas e diferenciais. Can et al. (2002) desenvolveu um modelo rigoroso para simular o comportamento dinâmico de colunas de destilação. Os autores analisaram a influência de alguns efeitos, como hidrodinâmica e transferência de massa, estabilidade do laço de controle durante operações fora do padrão e condições operacionais de segurança e produtividade. Os resultados de simulação foram validados com dados experimentais, mas ainda precisam de comprovação em escala piloto. Jiménez et al. (2002a) analisa uma série de simuladores comerciais que possuem a opção dinâmica: BATCHFRACTM, CHEMCADTM, BATCHTM e HYSYS.PlantTM, concluindo que os que apresentaram melhores performances, quando comparados a resultados experimentais, foram os simuladores HYSYS.PlantTM e BATCHFRACTM.

O modelo de não equilíbrio aplicado à dinâmica de colunas de destilação foi apresentado por Kooijman e Taylor (1995). A utilização do modelo de estágios de não equilíbrio na dinâmica de colunas de destilação torna ainda mais dispendiosa a solução do conjunto de equações gerado. Pescarini (1999) desenvolveu, em linguagem Fortran, um programa computacional para este fim. Reis et al. (2005b) apresentou uma análise de diferentes modelos matemáticos na resolução do sistema de equações algébricas e diferenciais que descrevem a dinâmica de colunas de destilação, utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio. Os autores concluíram que, tanto em relação ao tempo computacional quanto em relação à convergência, um modelo simultâneo é mais vantajoso. No modelo simultâneo, as equações algébricas e diferenciais são resolvidas simultaneamente, ao contrário do modelo seqüencial que resolve primeiramente as equações algébricas e, na seqüência, as equações diferenciais. Reis e Wolf-Maciel (2005a) apresentaram a aplicação desta programação na análise do perfil dinâmico de colunas de destilação convencionais e extrativas, mostrando, principalmente, as diferenças de resultados entre os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.

Atualmente o modelo de estágios de não equilíbrio vem sendo aplicado aos processos de destilação reativa. Higler et al. (1998) aplicaram a modelagem de estágios de não equilíbrio para colunas de destilação reativas. Baur et al. (2000) compararam as modelagens de equilíbrio e de não equilíbrio para colunas de destilação, focando no

fenômeno de múltiplos estados estacionários. Os autores concluíram que o modelo de estágios de não equilíbrio deve ser adotado para o projeto de colunas reativas. Baur et al. (2001) desenvolveram um modelo dinâmico de estágios de não equilíbrio para colunas de destilação reativas.

Li et al. (2005) publicaram uma revisão sobre os modelos matemáticos que são aplicados à destilação azeotrópica, destacando o papel da modelagem de estágios de não equilíbrio.

II.3 Mapas de Curvas Residuais

A primeira etapa na proposição de um esquema de separação é, certamente, a caracterização da mistura considerada. Uma das ferramentas gráficas disponíveis para visualização do comportamento de misturas com três ou mais componentes é o mapa de curvas residuais (Reis e Wolf-Maciel, 2002). Fien e Liu (1994), Widagdo e Seider (1996) e Kiva et al. (2003) publicaram completas revisões sobre mapas de curvas residuais. Manan e Alcántara-Bañares (2001) publicaram, a partir da análise de mapas de curvas residuais, um catálogo com potenciais solventes para determinadas separações de misturas não ideais. Reis et al. (2003a) aplicaram mapas de curvas residuais na busca de alternativos solventes para os processos de destilação homogênea e heterogênea, elucidando a utilização do tetraetilenoglicol para a produção de álcool anidro por destilação extrativa (homogênea), e a utilização de tolueno como *entrainer* para promover a separação da mistura fenol + água, por destilação azeotrópica (heterogênea).

Mapas de curvas residuais são tão ilustrativos para a interpretação do comportamento de misturas e no projeto de sequenciamento de colunas de destilação, que este assunto passou a ser tratado nos livros didáticos mais recentes (Seader e Henley, 1998, Doherty e Malone, 2001). Reis e Wolf-Maciel (2004) apresentaram a aplicação de um software livre e aberto para construção de mapas de curvas residuais como uma ferramenta de ensino. O objetivo principal deste trabalho é caracterizar o sistema para uma futura simulação do processo, evitando, assim, a utilização dos simuladores comerciais como “caixas-pretas”.

O conceito de curvas residuais foi introduzido em 1901 por Schreinemakers, como o “local de composição líquida remanescente de um processo de destilação simples” (Doherty e Perkins, 1978). O processo de destilação simples consiste na vaporização de uma determinada mistura líquida em uma espécie de pote ou tanque, sem que haja alimentação contínua, reciclos, pratos ou recheio. Assim, com o decorrer do tempo há retirada de vapor e o líquido que permanece no pote torna-se rico, em composição, no componente menos volátil.

Embora o conceito de curvas residuais tenha sido genuinamente desenvolvido para o processo de destilação simples, este conceito pode ser estendido para colunas empacotadas a refluxo total (Van Dongen e Doherty, 1985). Curvas residuais também representam qualitativamente o comportamento de colunas multiestágios a refluxos finitos (Doherty e Malone, 2001).

Curvas residuais podem ser construídas para misturas com qualquer número de componentes, entretanto, só podem ser facilmente desenhadas em gráficos para misturas com três componentes. As curvas residuais de misturas ternárias são apresentadas em diagramas triangulares, onde os vértices representam os componentes puros. As trajetórias das curvas residuais têm a direção do aumento de temperatura e de tempo, durante o processo de destilação simples.

Perry et al. (1997) apresentam algumas aplicações de mapas de curvas residuais:

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 conferência da consistência de dados termodinâmicos;
3. Síntese de Processos: desenvolvimento conceitual, construção de fluxogramas para novos processos e modificação de um processo já existente;
4. Modelagem de Processos: identificação de não convergência pelas especificações da coluna e determinação de estimativas iniciais de parâmetros da coluna, incluindo

localização da posição de alimentação, número de estágios, razão de refluxo e composição dos produtos;

5. Controle: análise de balanço e perfis da coluna para auxiliar no sistema de controle.

Para compreender algumas interpretações possíveis a partir das curvas residuais, dois mapas são apresentados na Figura II.1.

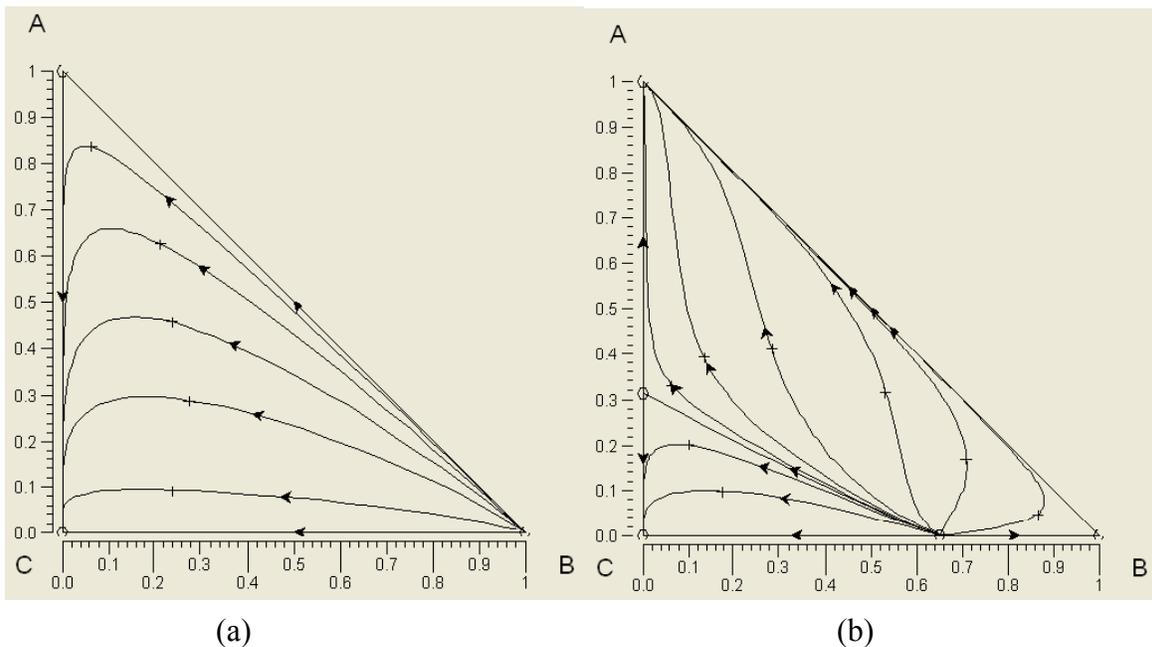


Figura II.1 Mapas de curvas residuais para um sistema ideal (a) e para um sistema apresentando dois azeótropos (b).

O sistema apresentado na Figura II.1 (a) não forma nenhum azeótropo, ou seja, é um sistema zeotrópico. Como o diagrama não está dividido em regiões distintas, na destilação desta mistura o produto de fundo será sempre o componente C (menos volátil), independente da composição de alimentação da coluna.

Na Figura II.1 (b) as curvas residuais estão separadas em dois grupos. Se um líquido com composição inicial situada na região inferior, entre aproximadamente 30% de A e 65% de B, for destilado, a composição do resíduo estará sempre dentro dessa região. A

curva que divide as duas regiões funciona como uma barreira e é chamada de “separatriz”. Doherty e Perkins (1978) definem separatriz como “uma trajetória que termina ou começa em um ponto singular”. Uma característica importante da separatriz é, portanto, que esta não pode ser cruzada, em nenhum dos seus lados, por uma curva residual.

Os pontos singulares de curvas residuais são aqueles em que a força de direcionamento para mudar a composição líquida é zero, ou seja, $dx_i/dt=0$. Esta condição é trivialmente satisfeita por azeótropos e pelos vértices do triângulo, onde situam-se os componentes puros. Por exemplo, para uma mistura com três componentes e um azeótropo binário, existem quatro pontos singulares: o azeótropo binário e os três vértices.

Como as curvas residuais seguem em direção do aumento de temperatura, elas irão divergir daqueles vértices onde os componentes têm o mais baixo ponto de ebulição e irão convergir em direção ao de mais alto ponto de ebulição. Contudo, existem os vértices com os componentes de ponto de ebulição intermediários, onde as curvas residuais nunca irão começar ou terminar. O ponto onde as curvas residuais começam ou terminam são chamados de nós e todos os outros são selas. Os nós podem ser estáveis ou instáveis. As curvas residuais começam em um nó instável e terminam em um estável. Em qualquer região de destilação, o vértice com o componente de ponto de ebulição mais alto é um nó estável, e o de mais baixo é um nó instável. Um ponto em sela não tem curvas residuais começando ou terminando. As características dos pontos singulares de mapas de curvas residuais podem ser visualizadas na Figura II.2.

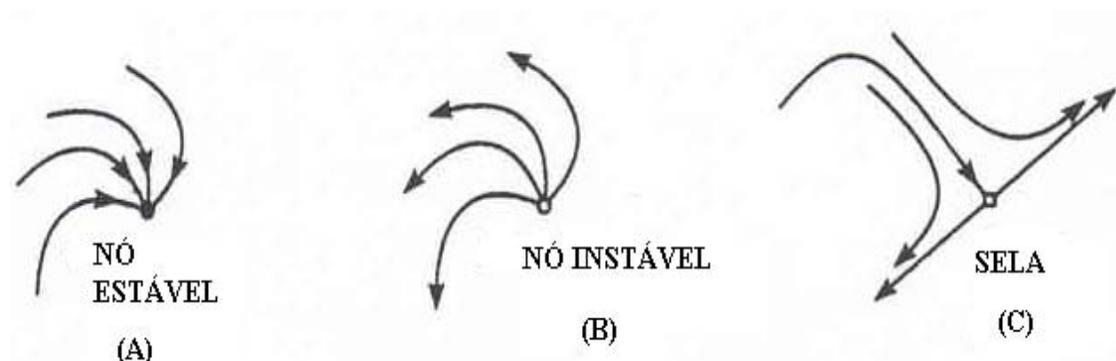


Figura II.2 Características das curvas residuais nas proximidades de pontos azeotrópicos (Widagdo e Seider, 1996).

Resultados experimentais mostram que, com poucas exceções, uma mistura ternária pode apresentar no máximo um azeótropo ternário e três binários. Se um azeótropo ternário existe, é necessário decidir se este será um nó ou uma sela. Neste caso, pode ser aplicada a seguinte regra básica:

“um azeótropo ternário é um nó (1) se for uma das espécies com maior ou menor ponto de ebulição ou (2) quando a soma do número dos nós de componentes puros e o número de binários azeotrópicos é menor que quatro. De outra forma, o azeótropo ternário é uma sela” (Fien e Liu, 1994).

Uma das peculiaridades mais importante de um mapa de curvas residuais é a presença e as características das fronteiras de separação. Doherty e Caldarola (1985), analisando o sequenciamento de colunas de destilação, mostram que é impossível que uma curva residual atravesse uma fronteira de destilação. Ou seja, se um mapa de curvas residuais apresenta uma fronteira de destilação que divide o diagrama em regiões distintas não é possível obter os três produtos puros. Portanto, um potencial solvente para a destilação extrativa é aquele que, ao ser introduzido na mistura binária azeotrópica, não forma separatriz no mapa de curvas residuais. Exemplificando, o etilenoglicol é um reconhecido solvente para a produção de álcool anidro e o mapa de curvas residuais da mistura ternária (etanol/água/etilenoglicol) não tem nenhuma fronteira de destilação. Já a acetona não consegue separar completamente a água e o etanol, visto que o mapa de curva residuais desta mistura ternária (etanol/água/acetona) tem uma fronteira de destilação. Bossen et al. (1993) refinaram as conclusões de Doherty e Caldarola (1985), mostrando que é possível atravessar uma curva residual pelo seu lado côncavo quando esta apresentar uma pronunciada curvatura.

Para compreender matematicamente como curvas residuais são calculadas é preciso apresentar o conjunto de equações diferenciais desenvolvido por Doherty e Perkins (1978):

$$\frac{dx_j}{d\xi} = (x_j - y_j) \quad j= 1, 2, \dots, c-1 \quad (\text{II.1})$$

onde, x_j e y_j são as frações molares do componente j na fase líquida e vapor, respectivamente, e c é o número de componentes presentes na mistura.

Fidkowski (1993) designa dois significados para ξ :

- comprimento adimensional de uma coluna empacotada. Neste caso, a solução da equação (II.1) é o perfil de composições em uma coluna empacotada a refluxo total.
- tempo adimensional para um processo de evaporação em um tanque aberto. Neste caso, as soluções da equação (II.1) são as curvas residuais do processo de destilação simples.

A equação (II.1) é um conjunto de $(c-1)$ equações diferenciais ordinárias autônomas, linearmente independentes, que modelam o perfil de composição líquida como função do tempo. Para um sistema com três componentes, são necessárias apenas duas equações diferenciais não-lineares para descrevê-lo, pois:

$$\sum_j^c x_j = 1 \quad \sum_j^c y_j = 1 \quad (\text{II.2})$$

Para resolver as equações (II.1) e (II.2) é necessário indicar as condições iniciais, ou seja, as composições de alimentação da fase líquida. Além disso, deve-se dispor de um

modelo que relacione as composições da fase líquida e vapor. Para tanto, geralmente, supõe-se que as fases líquida e vapor estão em equilíbrio.

A modelagem torna-se ainda mais complicada quando tem-se a presença de múltiplas fases líquidas. Matsuyama (1978) apresentou o primeiro trabalho sobre mapas de curvas residuais para sistemas heterogêneos, descrevendo as características topológicas e relações de equilíbrio líquido- líquido - vapor.

Pham e Doherty (1990 a,b,c) trabalharam no cálculo de equilíbrio de fase e na construção de mapas de curvas residuais para sistemas ternários heterogêneos.

A maior dificuldade na modelagem da destilação azeotrópica heterogênea é encontrar as composições individuais das fases líquidas. Na construção de mapas de curvas residuais tem-se, então, uma mesma equação que governa a mudança da fase líquida na região homogênea e heterogênea. Portanto, não é preciso mudar o conjunto de equações diferenciais quando a curva residual atravessa o envelope de fases. Entretanto, a modelagem de equilíbrio muda, isto é, na região homogênea do diagrama de composições, devem ser utilizadas as equações de equilíbrio líquido- vapor (ELV) e na região de heterogeneidade a modelagem aplicada é a de equilíbrio líquido- líquido- vapor (ELLV). Aparentemente, isto não apresentaria grandes problemas adicionais na construção do mapa de curvas residuais.

Contudo, dada uma pressão e composição global, deve-se decidir se o líquido é homogêneo ou heterogêneo, executando um teste de estabilidade da fase líquida. Se a composição líquida permanecer em uma região instável, então a mistura será separada em duas ou mais fases, caso contrário, a mistura será homogênea. A maior dificuldade está em distinguir entre uma região absolutamente estável e outra metaestável. A fronteira entre as regiões estável e metaestável é o envelope de equilíbrio líquido- líquido, isto é, a curva binodal. Portanto, o problema reduz-se a encontrar técnicas para responder se a composição líquida permanece dentro ou fora da curva binodal.

Associado ao cálculo de ELLV, tem-se o “problema de solução trivial”, onde a composição de cada fase coexistindo é idêntica. A solução trivial sempre satisfaz as equações do ELLV.

Pham e Doherty (1990a) apresentam uma metodologia para a construção de diagramas de fase heterogêneos. Os autores utilizaram um teste de estabilidade de fase baseado nas propriedades da função de Gibbs, de acordo com o método de Michelsen (1982a,b).

Os pontos singulares encontrados nos mapas de curvas residuais de sistemas que apresentam heterogeneidade são também, como no caso de misturas homogêneas, os vértices do triângulo e os azeótropos homogêneos e heterogêneos, se existirem. Em sistemas homogêneos estes pontos singulares são classificados em nós instáveis, nós estáveis e selas. Como os azeótropos heterogêneos não podem ser de máximo ponto de ebulição, esses pontos são classificados apenas como nós instáveis ou selas.

Pham e Doherty (1990b) construíram curvas residuais para o sistema metanol-benzeno– heptano, que apresenta dois azeótropos binários homogêneos, um azeótropo binário e outro ternário, ambos heterogêneos. A curva residual obtida mostra que podem ser alcançados heptano ou metanol puro, dependendo da composição da alimentação. Os autores analisaram também outros dois sistemas com um azeótropo ternário heterogêneo: isopropanol- água- benzeno e etanol- água- benzeno. Para ambos os sistemas, as curvas residuais apresentam três regiões de destilação.

Assim como nos sistemas homogêneos, em sistemas heterogêneos as curvas residuais não podem atravessar as fronteiras de destilação, entretanto, atravessam continuamente o envelope de fases. As duas fases líquidas em equilíbrio, resultantes de uma composição líquida total x_i^0 , são ligadas pela linha de amarração. A separação da fase líquida pode acarretar que as composições individuais de cada uma das fases estejam em duas regiões distintas do mapa de curvas residuais. Assim, pode-se explorar a separação de fases líquido- líquido para “pular” as fronteiras de destilação heterogênea, de uma maneira que não seria possível para sistemas homogêneos.

Reis (2002) desenvolveu, em seu trabalho de mestrado, um programa computacional, livre e aberto, para a construção de mapas de curvas residuais de sistemas homogêneos e heterogêneos. Os mapas de curvas residuais calculados para alguns casos de estudo serviram de alicerce para a simulação dos processos.

Recentemente, mapas de curva residuais vêm sendo aplicados a sistemas reativos (Almeida-Rivera et al., 2004). Barbosa e Doherty (1988a) desenvolveram um conjunto de equações diferenciais ordinárias para calcular mapas de curvas residuais para misturas com reação química. Este conjunto de equações descreve a dinâmica de uma destilação reativa simples homogênea. Ung e Doherty (1995a) analisaram mapas de curvas residuais para os processos de destilação reativa para obtenção de metil terc-butil éter e para separação de para e meta xileno.

Os mapas de curvas residuais para processos com reação química são utilizados como uma ferramenta para compreender e projetar este processo. O cálculo de curvas residuais para misturas reativas fornece informações sobre a possibilidade e o sequenciamento de colunas de um determinado processo. Segundo Jiménez e Costa-López (2002) o mapeamento de curvas residuais para uma mistura reativa mostra que é possível criar ou eliminar fronteiras de destilação, modificando assim a topologia do mapa de curva residual.

Reis et al. (2004a) desenvolveram um programa computacional para a caracterização de sistemas reativos, incluindo a construção de mapas de curvas residuais. Assim, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação conta com o auxílio de ferramentas completas para a caracterização de sistemas, incluindo misturas homogêneas, heterogêneas e até mesmo reativas.

Até então, mapas de curvas residuais eram construídos a partir do modelo de estágios de equilíbrio. Primeiramente, Castillo e Towler (1998) comparam curvas residuais calculadas supondo eficiência global de 100% e com diferentes valores de eficiência, calculadas pelo método AIChE. Os autores observaram que a trajetória líquida percorrida é modificada e que as fronteiras de destilação podem aumentar sua curvatura, levando em consideração as correções de eficiência. Reis et al. (2005c) aplicaram as correlações de Barros & Wolf para o cálculo de eficiências de componentes na construção de mapas de curvas residuais. Os autores mostram que as curvas residuais, incluindo fronteiras de destilação, sofrem modificações quando inclui-se as correções de eficiência. Sridhar et al. (2002) utilizaram o modelo de estágios de não equilíbrio de Krishnamurthy e Taylor (1985a), observando também a sensibilidade das trajetórias líquidas de composição ao modelo aplicado.

A partir de então, um grupo de pesquisa publica uma série de artigos a respeito da caracterização de sistemas, via mapas de curvas residuais, com o modelo de estágios de não equilíbrio (Taylor et al., 2004; Nava e Krishna, 2004; Springer et al., 2002a,b,c,d,e; Springer et al., 2003; e Springer e Krishna, 2001). Todos os trabalhos publicados por Springer e co-autores afirmam uma conclusão perturbadora: de que quando o modelo de estágios de não equilíbrio é levado em consideração no cálculo de trajetórias líquidas de composição as fronteiras de destilação podem ser cruzadas. Isso contradiz completamente a teoria existente de que fronteiras de destilação não podem ser atravessadas, a menos que sua curvatura seja suficiente para tanto. No caso de fronteiras de destilação com curvatura pronunciada, esta pode ser atravessada somente pelo seu lado côncavo. Os trabalhos de Springer e co-autores colocam que é possível atravessar fronteiras de destilação curvadas mesmo pelo seu lado convexo, aplicando o modelo de estágios de não equilíbrio.

Estas conclusões de Springer foram apresentadas no congresso “Distillation and Absorption) em Baden-Baden (Alemanha) (Springer et al., 2002c), levantando uma série de questionamentos. Reis et al. (2003b) e Reis et al. (2004b) mostraram que as verificações de Springer e co-autores com relação ao cruzamento de fronteiras de destilação não eram verdadeiras. Os autores utilizaram um modelo de transferência de massa baseado na teoria dos dois filmes e concluíram que é preciso calcular curvas residuais e fronteiras de destilação com o mesmo modelo considerado. Ou seja, uma vez que as trajetórias de composição são calculadas com o modelo de estágios de não equilíbrio, as fronteiras de destilação devem ser calculadas também com o modelo de estágios de não equilíbrio. Na verdade, os trabalhos de Springer e co-autores compararam as trajetórias de composição calculadas com o modelo de estágios de não equilíbrio com as fronteiras de destilação calculadas com o modelo de estágios de equilíbrio. Daí as conclusões equivocadas.

Taylor et al. (2004) observaram conclusões equivalentes às apresentadas por Reis et al. (2003b, 2004b), utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio de Krishnamurthy e Taylor (1985a). Embora no trabalho de Taylor et al. (2004) não haja referência a respeito dos equívocos apresentados nos trabalhos de Springer e co-autores, neste trabalho obtém-se um esclarecimento satisfatório a respeito da aplicação do modelo de estágios de não equilíbrio em mapas de curvas residuais. Neste último trabalho, Taylor et al. (2004) colocam que “... embora a transferência de massa não mude a estrutura de mapas de curvas

residuais convencionais, a transferência de massa deve alterar a localização de fronteiras de destilação”. Mais adiante os autores reiteram que “as fronteiras de destilação dos modelos de equilíbrio e de não equilíbrio não são sempre as mesmas.” Assim, com uma análise consistente, os autores concluem que fronteiras de destilação não podem ser atravessadas.

Reis e Wolf-Maciel (2005b) aplicaram o modelo de estágios de não equilíbrio de Krishnamurthy e Taylor (1985a), evidenciando o não cruzamento de fronteiras de destilação.

Baur et al. (2005) analisaram o efeito de considerar-se as equações de taxa no projeto de colunas de destilação. Neste trabalho, encontram-se conclusões consistentes quanto a utilização do modelo de não equilíbrio, observando o fato de que regiões de destilação são modificadas quando um modelo mais realista é aplicado no cálculo de mapas de curvas residuais.

II.4 Processos de Destilação Reativa

A destilação reativa é o processo de separação onde a destilação fracionada é acompanhada por reações químicas, em alguns ou em todos os estágios, de uma coluna de destilação. Estas reações são, frequentemente, provocadas pela introdução deliberada de um solvente reativo, o qual reage seletivamente com um dos componentes da mistura presente no interior da coluna, para formar produtos que serão removidos da mesma com relativa facilidade (Perry et al., 1997).

Nos últimos anos, a destilação reativa tem sido objeto de crescente atenção, devido ao seu potencial em efetuar separações que, até então, eram consideradas muito difíceis e/ou com alto consumo de energia, como misturas envolvendo azeótropos e isômeros. Além disso, este processo tem se mostrado altamente atrativo, devido ao seu potencial de aumento de produtividade com redução de custos, fatores estes advindos do aumento da seletividade da reação no sentido de formação dos produtos desejados, da racionalização do uso de energia e da eliminação da necessidade de introdução de solventes que não são

consumidos no processo e, portanto, necessitam ser recuperados e reciclados ao mesmo (Sundmacher e Kienle, 2003).

Para que se possa aplicar as reações químicas a favor de uma dada separação, alguns princípios devem ser respeitados. Os seguintes tipos de reações químicas são altamente beneficiados pela destilação reativa (DeGarmo et al., 1992):

- as reações reversíveis, para que a contínua remoção de um ou mais reagentes presentes na mistura reativa aumente a conversão da reação no sentido da formação dos produtos;
- as que apresentam taxa de reação significativa nas condições da destilação, ou seja, reações suficientemente rápidas para que os reagentes estejam presentes apenas no interior da coluna, não devendo contaminar as correntes de saída;
- as com entalpia de reação significativa, que auxiliam na etapa de vaporização (reações exotérmicas) ou condensação (reações endotérmicas) da destilação;
- no caso de misturas formadas por isômeros, o solvente deve reagir seletivamente com apenas um dos isômeros;
- o ponto de ebulição do solvente líquido deve ser maior do que o do componente menos volátil ou menor que do componente mais volátil, de acordo com a seletividade da reação.

Embora as pesquisas atuais tenham colocado o processo de destilação reativa em evidência, este é um processo conhecido de longa data. As primeiras patentes relativas a este tipo de processo datam da década de 20 (Backhaus, 1922, 1923a e 1923b). Um pouco mais tarde, surgiram os primeiros artigos técnicos (Keyes, 1932; Leyes e Othmer, 1945a e 1945b; Schniep et al., 1945; Berman et al., 1948a e 1948b). As primeiras publicações referiam-se, em sua maioria, a reações homogêneas auto-catalisadas, tais como esterificações, transesterificações e hidrólises. A partir daí, as reações químicas começaram a ser introduzidas deliberadamente, com o objetivo de tornar possível uma dada separação. A catálise heterogênea aplicada à destilação reativa, por outro lado, é um desenvolvimento mais recente (Fair, 1998) e foi, primeiramente, abordada por Spes (1966).

A Figura II.3 ilustra como um processo de destilação reativa é concebido. Neste caso, tem-se uma reação reversível do tipo $A + B \rightleftharpoons C + D$, na qual as temperaturas de ebulição dos componentes aumentam na seguinte ordem: A, C, D e B. O processo de obtenção dos produtos desejados, C e D, através de uma configuração convencional, consiste de uma etapa de reação seguida por uma seqüência de colunas de destilação, conforme pode ser visto na Figura II.3 (a). A mistura dos componentes A e B é inserida no reator, no interior do qual a reação ocorre na presença de um catalisador, até que o equilíbrio termoquímico seja atingido. Após esta etapa, uma seqüência de colunas de destilação se faz necessária para a obtenção dos componentes C e D puros. Os componentes A e B não reagidos são, então, reciclados de volta para o reator. Na prática, tal seqüência de colunas poderia ser muito mais complexa do que a mostrada na Figura II.3 (a) se um ou mais azeótropos se formassem a partir dos componentes presentes na mistura efluente do reator.

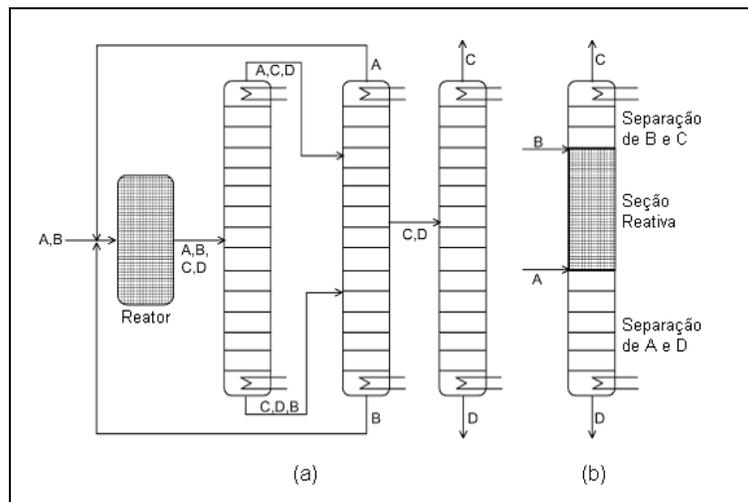


Figura II.3 Esquemas de processamento para a reação $A + B \rightleftharpoons C + D$, em que C e D são os produtos desejados, (a) Configuração típica de um processo convencional; (b) configuração da destilação reativa (Taylor e Krishna, 2000).

A configuração alternativa proposta, utilizando-se o processo de destilação reativa para tal sistema, é mostrada na Figura II.3 (b). A coluna de destilação reativa consiste de

uma seção reativa, localizada na porção intermediária da mesma, e duas seções de separação não reativas, sendo uma de retificação e outra de esgotamento, localizadas no topo e no fundo da coluna, respectivamente. O papel da seção de retificação é a recuperação do reagente B da corrente de produto C. Na seção de esgotamento, A é retirado da corrente de produto D. Na seção reativa, os produtos são separados *in situ*, deslocando o equilíbrio químico no sentido de formação de produtos e evitando o aparecimento de reações paralelas indesejáveis entre os reagentes A (ou B) e os produtos C (ou D). Para uma coluna de destilação reativa projetada de forma apropriada, uma conversão de 100% pode, praticamente, ser atingida.

O melhor exemplo dos benefícios do processo de destilação reativa é a sua aplicação para a produção de acetato de metila, reação que, tradicionalmente, utiliza-se do esquema de processamento mostrado na Figura II.4 (a), o qual consiste de um reator e de uma seqüência de nove colunas de destilação. Na implementação do processo de destilação reativa (Figura II.4 (b)), apenas uma coluna se faz necessária e a conversão dos reagentes atinge valores próximos a 100%.

Os benefícios do processo de destilação reativa podem ser resumidos conforme segue (Tuchlenski et al., 2001):

- a simplificação ou a eliminação do sistema de separação pode acarretar em uma economia significativa no investimento fixo e nos custos de operação e de manutenção da unidade;
- há aumento considerável na conversão dos reagentes, a qual passa a valores próximos de 100%, reduzindo, assim, os custos relativos a reciclo de correntes de não reagidos;
- a remoção dos produtos da mistura reativa ou a manutenção de baixas concentrações dos reagentes na mesma, pode levar a reduções nas taxas de eventuais reações paralelas indesejadas, aumentando a seletividade no sentido dos produtos desejados, com conseqüente redução da formação de produtos secundários;

- há redução significativa na quantidade de catalisador utilizada para um mesmo grau de conversão;
- o processo é, particularmente, vantajoso quando o efluente do reator é composto por uma mistura de espécies que formam diversos azeótropos entre si, uma vez que há a quebra dos mesmos devida à reação química;
- se a reação é exotérmica, o calor de reação pode ser utilizado como fonte de energia adicional para a vaporização da mistura reativa, reduzindo, assim, a quantidade de calor que deve ser fornecida ao refeedor da coluna;
- a constante movimentação de correntes internas devido à vaporização do líquido impede a formação de pontos quentes localizados, como pode ocorrer no caso de reatores.

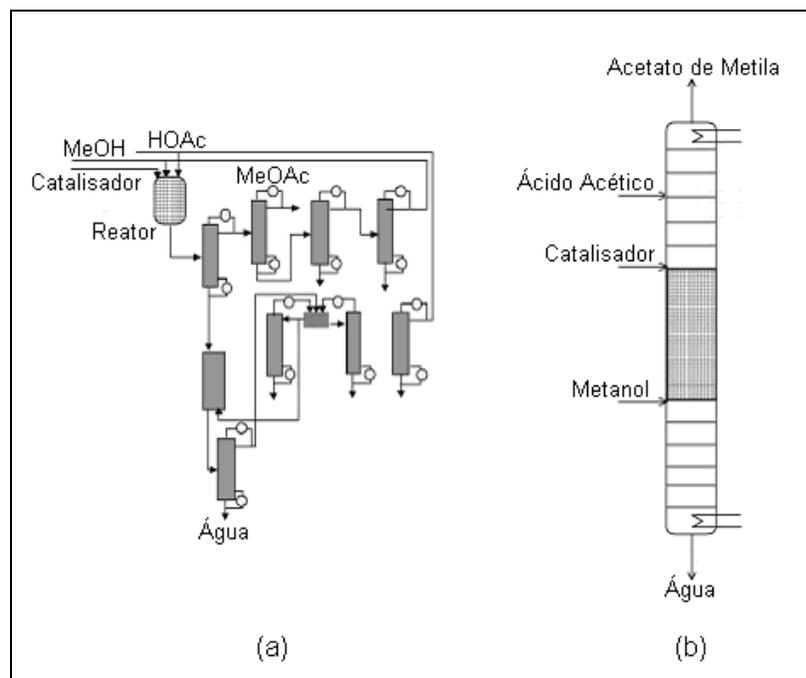


Figura II.4 Esquemas de processamento para a produção de acetato de metila. (a) Configuração convencional; (b) configuração da destilação reativa (Taylor e Krishna, 2000).

Apesar das inúmeras vantagens apresentadas pelo processo de destilação reativa, há algumas limitações e dificuldades previsíveis (Towler e Frey, 2000):

- os reagentes e produtos devem apresentar volatilidades apropriadas, de modo que altas concentrações de reagentes e baixas concentrações de produtos sejam mantidas na zona de reação;
- se o tempo de residência necessário para que a reação atinja o equilíbrio termoquímico for muito longo, são necessários uma coluna de grandes dimensões e um acúmulo de líquido considerável no estágio de equilíbrio, de modo que a utilização de um arranjo de reação e separação subseqüentes se mostra mais econômica;
- há dificuldade no projeto de processos que envolvem altas vazões devido aos problemas relativos à má distribuição de líquido no caso de colunas recheadas;
- para alguns sistemas, as condições de temperatura e pressão ótimas para a destilação podem estar longe daquelas consideradas ótimas para a reação desejada e vice-versa.

A comercialização bem sucedida da tecnologia de destilação reativa requer uma atenção especial com relação aos aspectos de modelagem, incluindo-se a dinâmica da coluna de destilação, mesmo no estágio de projeto conceitual (Doherty e Buzad, 1992; Roat et al., 1996). Muitos dos paradigmas advindos dos processos de reação e de destilação convencional não são facilmente traduzidos para a destilação reativa. As potenciais vantagens deste processo poderiam ser anuladas pela escolha inadequada do estágio de alimentação, refluxo, quantidade de catalisador empregado, etc.. Assim, é possível diminuir a conversão atingida através do aumento da quantidade de catalisador empregada sob certas circunstâncias (Higler et al., 1999a) e uma capacidade de separação maior poderia diminuir o desempenho do processo (Sneesby et al., 1998a).

II.4.1 Aplicações industriais do processo de destilação reativa

Apesar de este ser um conceito bastante antigo, conforme visto anteriormente, e utilizado com bastante sucesso em muitos processos tradicionais, a área de aplicação da

destilação reativa vem aumentando significativamente nos últimos anos, conforme pode ser visto na Figura II.5. Muitas pesquisas e atividades de desenvolvimento em andamento objetivam aplicar o processo de destilação reativa aos mais diversos sistemas químicos. Além disso, o desenvolvimento de ferramentas confiáveis para o projeto de processos de destilação reativa é uma das mais importantes áreas de pesquisa na atualidade (Krishna, 2002).

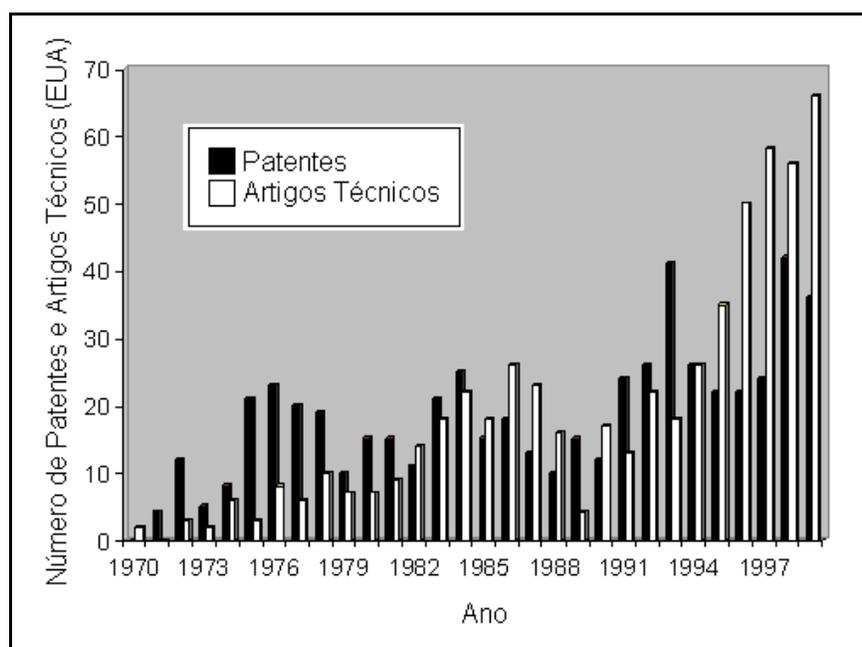


Figura II.5 Publicações americanas que incluem os termos *reactive distillation* e *catalytic distillation* no período compreendido entre 1970 e 1999 (Doherty e Malone, 2001).

Um número muito maior de processos envolvendo reações e separações já está, atualmente, em vias de ser conduzido por destilação reativa. Na literatura existem vários processos, contendo reações, que hoje já são realizadas através do processo de destilação reativa, isto é, em escala comercial, ou investigadas em escala laboratorial. Uma revisão destes processos pode ser encontrada em Doherty e Malone (2001) e em Sharma e Mahajani (2003).

Alguns destes processos são apresentados abaixo e comprovarão a aplicabilidade do processo de destilação reativa.

a) Esterificação: MTBE, ETBE e TAME

A formulação de gasolinas automotivas através da utilização de éteres, tais como MTBE (Jacobs e Krishna, 1993; Nijhuis et al., 1993; Hauan et al., 1995a e 1995b; Hauan et al., 1997; Sundmacher e Hoffmann, 1994a, 1994b, 1995; Beckmann et al., 2002), ETBE (Sneesby et al., 1998a e 1998b; Tadé e Tian, 2000; Yang et al., 2001; Dávila e Ortiz, 2004) e TAME (Bravo et al., 1993; Rihko e Krause, 1995; Rihko et al., 1997; Sundmacher e Hoffmann, 1999; Baur et al., 2003), foi imposta pelo Clean Air Act americano durante o final da década de 70, o que fez com que a produção de MTBE sofresse um aumento considerável logo no início dos anos 80.

O processo de destilação reativa na produção de MTBE oferece mais de 99% de conversão dos reagentes, além de promover a recuperação mais eficiente das iso-olefinas presentes nas correntes de refinaria, que de outra forma seriam muito difíceis de separar. Tal separação se faz necessária uma vez que n-butenos são requeridos para a obtenção de 1-buteno puro, o qual tem aplicação como um co-monômero na polimerização do etileno e como carga para a produção de acrilatos e de butadieno via oxidação. A coluna reativa apresenta a capacidade de lidar de forma bastante efetiva com a mistura de olefinas, de modo a explorar a presença de inertes no sentido de melhorar a separação desejada (Espinosa et al., 1995a).

Mascolo (2005) apresenta a caracterização e a simulação dos processos de destilação reativa do ETBE e do acetato de metila, mostrando a potencialidade do processo para estas misturas.

b) Dimerização, oligomerização, condensação e alquilação

A decisão de banir o MTBE do Estado da Califórnia, em meados de 2003, fez com que as refinarias passassem a procurar novas alternativas para a formulação de gasolinas automotivas. Entretanto, é preciso destacar que o MTBE foi o principal responsável pela

pesquisa e desenvolvimento nesta área, assim como pelo atual estado da arte do processo de destilação reativa.

Assim, durante algum tempo, tendo em vista a instabilidade do mercado do MTBE, muitos projetos de unidades de destilação reativa foram deixados em estado de espera. Além disso, algumas das unidades hoje existentes estão sendo modificadas para a obtenção de produtos alternativos como, por exemplo, o iso-octano, um alquilado de alta octanagem que também serve como matéria-prima na formulação de gasolinas automotivas (Girolamo e Tagliabue, 1999; Marchionna et al., 2000).

Outra aplicação nesta área são as reações de condensação de aldeídos, por exemplo, para a obtenção de paracetaldeído a partir de acetaldeído e para a produção de trioxano a partir de formaldeído. Ambas as reações citadas são fortes candidatas ao processo de destilação reativa. Pode-se citar também a reação de condensação de butaraldeído para a obtenção de 2-etil-hexanal.

Mais recentemente, pode-se citar, também, a aplicação da destilação reativa para a produção de alquil-benzenos lineares (Knifton et al., 2003).

c) Esterificação

Além do conhecido processo Eastman Kodak (Agreda e Partin, 1984; Sawistowski e Pilavakis, 1988) para a produção de acetato de metila, a destilação reativa pode ser utilizada na obtenção de outros ésteres, tais como acetato de etila (Kenig et al., 2001; Okur e Bayramoglu, 2001; Klöcker et al., 2004), acetato de isopropila e acetato de butila (Zhicai et al., 1998; Jiménez et al., 2002b; Jiménez e Costa-López, 2002; Gangadwala et al., 2004), normalmente com o objetivo de recuperação de ácido acético e de outros ácidos carboxílicos a partir de soluções altamente diluídas (Saha et al., 2000).

d) Hidrólise de ésteres e hidratação

O melhor exemplo é o da hidrólise de acetato de metila, o qual é obtido em grande quantidade como subproduto da purificação de ácido tereftálico, bem como da síntese de poli-vinil álcool. Entretanto, comparativamente, o acetato de metila apresenta-se como um

solvente de baixo valor agregado, de modo que é comercialmente interessante a proposição de uma transformação deste subproduto em outros que possam ser reciclados ao processo.

Na área das hidratações, o exemplo mais significativo é a hidratação de óxido de etileno para a produção de etileno glicol (Ciric e Miao, 1994; Monroy-Loperena e Alvarez-Ramirez, 1999) e de óxido de propileno para a produção de propileno glicol (Bezzo et al., 1999).

A possibilidade de hidratação de diversas olefinas, tais como isobuteno, propileno, isoamileno e ciclohexeno, também tem sido explorada com sucesso. Este último caso representa um exemplo bastante peculiar de equilíbrio líquido-líquido-vapor em uma coluna de destilação reativa, um fenômeno ainda não estudado em profundidade.

e) Hidrogenação, hidrodessulfurização e hidrocraqueamento

A hidrogenação é uma classe típica de sistemas reativos nos quais um dos componentes é não-condensável sob certas condições de operação.

A destilação reativa para a conversão de isoforona em trimetil-hexanona tem sido realizada desde a década de 60. Recentemente, muitas reações de hidrogenação e de hidrodessulfurização têm sido investigadas e comercializadas com sucesso através do processo de destilação reativa.

Entre os exemplos mais importantes também podem ser citadas a conversão de benzeno em ciclohexano, a hidrogenação seletiva de butadieno presente na corrente C4 de refinaria (butanos e butenos) e a hidrogenação de pentadieno presente na corrente C5 de refinaria (pentanos e pentenos).

Assim como a hidrogenação, a hidrodessulfurização (HDS) de diversas frações de petróleo oriundas da destilação atmosférica, da destilação a vácuo e do processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) pode ser conduzida em uma coluna de destilação reativa. Paralelamente, há a ocorrência de hidrogenação (HDN) nestas unidades.

Além das aplicações na área de refino, a hidrogenação através da destilação reativa pode também ser aplicada na síntese de diversos petroquímicos básicos. Um exemplo

recente é a produção de metil-isobutil-cetona através da hidrogenação de óxido de mesitila (Lowson e Nkosi, 1999).

f) Cloração

Muitas reações de cloração que seguem o mecanismo de radicais livres estão associadas a problemas de baixa seletividade e de formação de produtos intermediários. Uma vez que, na maior parte do tempo, a volatilidade relativa entre os diversos produtos clorados obtidos é bastante significativa, o processo de destilação reativa apresenta-se como uma alternativa viável para a separação destes compostos. Um exemplo de importante aplicação comercial é a fotocloração de aromáticos, tais como benzeno e tolueno.

g) Acetalização e cetalização

A acetalização e a cetalização são reações que apresentam potencial para serem conduzidas em colunas de destilação reativa. São reações reversíveis entre um aldeído e um álcool ou entre uma cetona e um álcool, as quais geram uma molécula de água e uma molécula de acetal/cetal, geralmente solventes largamente utilizados na indústria química.

h) Recuperação e purificação de compostos químicos

Além de sua importância na síntese de alguns acetais/cetais com vasta aplicação, as reações de acetalização e cetalização são uma ferramenta potencialmente importante na recuperação de certos aldeídos, cetonas e álcoois de alto valor agregado, assim como as reações de esterificação. O componente a ser removido reage no interior da coluna de destilação reativa, enquanto os produtos formados (acetais/cetais ou ésteres) são separados simultaneamente. Tais compostos podem ser, então, convenientemente hidrolisados para dar lugar ao aldeído/cetona ou ao ácido carboxílico original sob condições operacionais diversas.

Ácido acético diluído é produzido em grandes quantidades a partir de diversos processos, tais como a manufatura de ésteres de celulose, ácido tereftálico e dimetil-tereftalato, bem como por reações de acetilação e nitração. Os métodos convencionais de recuperação do ácido acético diluído, por sua vez, são basicamente a destilação azeotrópica, a destilação convencional e a extração líquido-líquido. Com o advento da destilação reativa,

entretanto, a recuperação do ácido acético diluído através da sua esterificação na presença de metanol mostrou-se uma alternativa bastante atraente.

Além da esterificação com metanol, outros álcoois foram estudados para a recuperação do ácido acético como, por exemplo, o n-butanol. Os ácidos que apresentam alto peso molecular, tais como ácido láctico e mistérico podem ser recuperados através da esterificação com metanol e isopropanol, respectivamente. A mesma lógica deve ser utilizada na avaliação de sistemas reativos para a recuperação dos seguintes ácidos: adípico, succínico, cloroacético, tri-fluoroacético e glicólico.

O processo de destilação reativa pode ser aplicado na recuperação de muitos outros químicos a partir de correntes diluídas. A indústria de polímeros frequentemente se defronta com o problema de tratar correntes diluídas de formaldeído, altamente prejudiciais ao meio ambiente. A utilização de metanol, etanol ou etileno glicol para a recuperação do formaldeído aí presente não somente faz com que a concentração do mesmo caia a níveis muito baixos, mas também promove a formação de acetais de alto valor agregado. Por outro lado, álcoois com pontos de ebulição altos presentes em correntes diluídas, tais como etileno glicol e propileno glicol, as quais são oriundas de processos de fermentação, podem ser recuperados através de reações de acetalização na presença de formaldeído ou acetaldeído (Broekhuis et al., 1994).

Além disso, o processo é aplicável à purificação do fenol para a produção de bisfenol A grau polímero, de modo que as impurezas presentes podem atingir valores ínfimos (< 10 ppm).

A destilação reativa, quando aplicada à hidrogenação, pode ser útil na remoção de impurezas, tais como o benzeno e o α -metil-estireno, de correntes formadas por misturas, como reformados leves, e de produtos puros, como cumeno, respectivamente.

Correntes de acrilonitrila podem ser purificadas pela reação entre os aldeídos (impurezas) e as aminas mais indicadas para cada caso. Similarmente, acetona pode ser purificada pela reação entre aldeídos e diaminas.

i) Separações difíceis

O processo de destilação reativa é uma excelente ferramenta para aplicações a sistemas cuja separação é considerada difícil, porém que apresentam diferença de reatividade entre seus componentes. Um retrospecto bastante abrangente a respeito de separações através de reações seletivas foi publicado no final da década de 80 (Gaikar e Sharma, 1989), tendo coberto inúmeros sistemas que se enquadram nesta categoria.

Destaca-se o uso de reações químicas reversíveis na separação de isômeros (Terril et al., 1985; Cleary e Doherty, 1985), reporta na década de 70 e que ainda está sob investigação.

j) Destilação Reativa Envolvendo Fluidos Supercríticos

Os fluidos supercríticos são conhecidos por possuírem diversas características úteis requeridas para a condução de separações eficientes e taxas de reação significativas. É, pois, quase óbvio que a introdução de uma fase supercrítica adicional possa ser benéfica para o processo de destilação reativa em certos casos.

Entre as reações que se apresentam como candidatas em potencial para esta classe, encontram-se aquelas que envolvem componentes cujas propriedades críticas são próximas às condições reativas. Alguns exemplos são a hidratação de etileno, propileno, n-butenos e isobuteno, esterificação de ácidos carboxílicos com estas olefinas e até mesmo algumas alquilações, tais como a produção de cumeno e a produção de alquilados C8 a partir de correntes C4 (butanos e butenos).

II.4.2 Caracterização de sistemas reativos

Devido ao grande potencial do processo de destilação reativa como uma aplicação efetiva do conceito de intensificação de processos, é de suma importância a avaliação de tais sistemas integrados desde o estágio mais incipiente do desenvolvimento do projeto de processo. Infelizmente, uma avaliação sistemática do processo de destilação reativa durante a etapa de síntese ainda não foi estabelecida com sucesso, apesar do conhecimento a respeito do assunto ter sido gerado e publicado ao longo de muitos anos de pesquisa nesta área (Schembecker e Tlatlik, 2003).

A termodinâmica é de grande importância no entendimento e no projeto de processos de separações reativas em geral (incluindo-se aí a destilação reativa). Ela é a responsável pelo fornecimento das relações básicas referentes ao processo em estudo, tais como os balanços de energia e as condições de equilíbrio, informações estas que são a chave para o projeto de sistemas de destilação reativa. Além disso, é através da termodinâmica que modelos e métodos experimentais são desenvolvidos com o objetivo de investigação das propriedades da mistura reativa, as quais devem ser conhecidas para que qualquer projeto de processo tenha sucesso.

O problema termodinâmico clássico da determinação das condições de equilíbrio de múltiplas fases em equilíbrio entre si é amplamente explorado na literatura clássica (Walas, 1985 e Sandler, 1989). O igualmente importante, e computacionalmente mais difícil, problema da determinação da composição de uma mistura em equilíbrio químico também já foi exaustivamente estudado (Smith e Missen, 1982). O problema combinado da determinação dos pontos de equilíbrio de misturas multifásicas na presença de reações químicas em equilíbrio já é um tema mais atual.

Perez-Cisneros et al. (1996 e 1997) dissertaram sobre um importante modelo para o problema dos equilíbrios químico e de fases simultâneos. Seu método utiliza-se de elementos químicos ao invés de compostos químicos reais. Tais elementos químicos são partes das moléculas que permanecem invariáveis durante a reação química. As moléculas são, por sua vez, formadas por combinações destes elementos. Um benefício deste modelo é que o problema da sobreposição dos equilíbrios químico e de fases para a mistura reativa desaparece, dando lugar a um problema estrito de equilíbrio de fases.

McDonald e Floudas (1997) apresentaram um algoritmo que garante, teoricamente, que todas as soluções globais do sistema de equações formado são encontradas e ilustraram o GLOPEQ, código computacional que implementa o algoritmo por eles desenvolvido, para casos em que a fase líquida pode ser descrita por um modelo de Energia Livre de Gibbs.

Uma revisão da termodinâmica de processos de destilação reativa foi realizada por Frey e Stichlmair (1999a,b,c), utilizando-se as linhas de destilação reativas e não reativas, bem como as linhas estequiométricas, para diversos sistemas hipotéticos. Azeótropos

reativos foram também abordados neste trabalho. No mesmo ano, os autores (Stichlmair e Frey, 1999) publicaram um artigo no qual implementaram sua análise termodinâmica aos sistemas de produção de MTBE, etilenoglicol, TAME e acetato de metila.

Antes de qualquer análise maior, é preciso entender que devido à combinação de dois ou mais fenômenos físicos e químicos, o número de graus de liberdade para a obtenção de um ponto de operação econômica e fisicamente viável é reduzido. Era de se esperar que a sobreposição de duas ou mais funções em uma única unidade de processo aumentasse o número de graus de liberdade com relação aos processos em que existe a etapa de reação convencional, seguida pelas etapas de separação necessárias. Entretanto, defronta-se justamente com a situação oposta, uma vez que o número de graus de liberdade, conforme dito acima, diminui quando se passa de um arranjo seqüencial para um processo integrado. Isto ocorre porque tal passagem é equivalente à adição de, pelo menos, uma fase ao sistema reativo. Em geral, a fase reativa propicia o tempo de residência necessário para a reação química, enquanto que as fases adicionais servem como meio de transporte de material (reagentes, produtos, inertes) ou de energia.

De acordo com a regra das fases de Gibbs (Bessling et al., 1997), o número de graus de liberdade do sistema diminui à medida que fases são adicionadas ao mesmo.

$$F = 2 + c - \varphi - r \quad (\text{II.3})$$

em que F é o número de graus de liberdade, c é o número total de componentes na mistura reativa, φ é o número de fases presentes e r é o número de reações independentes em equilíbrio.

O efeito que as reações químicas em equilíbrio apresentam sobre os sistemas bifásicos foi considerado nos trabalhos de Doherty e co-autores (Barbosa e Doherty, 1987a, 1987b, 1988a e 1988b, Doherty, 1990, Ung e Doherty, 1995a, 1995b, 1995c, 1995d e 1995e).

O primeiro artigo de Barbosa e Doherty (1987a) considerou a influência de uma única reação química reversível sobre o equilíbrio líquido-vapor. O segundo artigo (Barbosa e Doherty, 1987b), introduziu um conjunto de variáveis de composição transformadas, as quais são particularmente úteis na construção e nos cálculos dos diagramas termodinâmicos de misturas reativas.

Barbosa e Doherty (1988b) desenvolveram um método para a construção de diagramas de fases para misturas reativas. Doherty (1990) inseriu restrições de topologia para tais diagramas. Ung e Doherty (1995a, 1995b, 1995c, 1995d e 1995e) estenderam os métodos de Barbosa e Doherty para misturas com múltiplos componentes e múltiplas reações químicas.

Jiménez et al. (2001) realizaram uma revisão do tema mapas de curvas residuais para os processos de destilação extrativa e reativa, com o objetivo de obter informações a respeito da influência, respectivamente, do solvente e do *entrainer* reativo, utilizados em cada caso.

Mais recentemente, Almeida-Rivera e Grievink (2004) realizaram uma análise de viabilidade baseada em mapas de curvas residuais reativas para o sistema de produção de MTBE visando sistematizar uma metodologia para o caso de misturas reativas cuja composição encontra-se fora do intervalo usual de composições para o sistema citado. O espaço de composições foi dividido em diversas regiões e composições correspondentes a cada uma delas foram testadas. Em todos os casos, MTBE de alta pureza foi obtido como produto. Tal procedimento foi utilizado anteriormente por Gadewar et al. (2002).

Gadewar et al. (2000) desenvolveram também um método bastante simples para determinar as regiões de composição e a seletividade de processos de destilação reativa em batelada.

Espinosa et al. (1995a e 1995b) publicaram dois trabalhos nos quais exploram aspectos relacionados à análise de sistemas reativos via métodos gráficos e a aspectos relacionados ao projeto conceitual de colunas reativas para sistemas multicomponentes contendo inertes. Em Espinosa et al. (1999), os autores realizam a análise de colunas

reativas para as quais foram consideradas duas seções de retificação distintas: uma acima da seção reativa e outra logo abaixo.

Thiel et al. (1997a e 1997b) realizaram os cálculos para obtenção das curvas residuais dos sistemas de produção de MTBE, TAME e ETBE via destilação reativa através de catálise heterogênea. Eles chegaram à conclusão de que as formas das curvas obtidas eram diferentes daquelas obtidas para os sistemas catalisados por catalisadores homogêneos. Eles também notaram a importância do Da (Número de Damköhler) e da pressão de operação.

Huang et al. (2004) realizaram a comparação entre o processo de separação através de membranas reativas e o processo de destilação reativa utilizando os mapas de curvas residuais reativas como ferramenta, sob o efeito da cinética da reação, bem como da transferência de massa entre as fases.

Giessler et al. (1998) desenvolveram uma metodologia de análise estática de misturas reativas a partir de informações mínimas sobre as propriedades físico-químicas das mesmas (ver também Doherty e Buzad, 1992 e 1994). Através desta metodologia, os autores conseguiram determinar o grau de conversão possível e a localização da zona reativa em colunas de destilação para produção de MTBE. A característica principal desta metodologia é que as linhas de destilação convencionais podem ser utilizadas na análise, assim como em Bessling et al. (1997), considerando-se, porém, uma eficiência de separação infinita. O método consiste na determinação de um conjunto completo de estados estacionários, entre os quais pode-se optar por aqueles que apresentarem maiores conversões de reagentes no sentido de formações dos produtos desejados.

No ano seguinte, Giessler et al. (1999) apresentaram um estudo bastante aprofundado sobre o tema, o qual explorou a aplicabilidade da metodologia desenvolvida no ano anterior para diversos sistemas, tais como a produção de ácido acético, a produção de cumeno, a produção de etileno glicol, bem como as reações de esterificação para obtenção de acetato de metila, acetato de etila e acetato de butila.

Serafimov et al. (1999) confirmaram experimentalmente a validade da metodologia da análise estática desenvolvida por Giessler et al. (1998), através da implementação da mesma ao processo de destilação reativa para a produção de acetaldeído.

Mahajani e Kolah (1996) e Mahajani (1999a e 1999b) aplicaram o método gráfico desenvolvido por Buzad e Doherty (1994) a colunas reativas dotadas de recheios. Já Okasinski e Doherty (1998) aplicaram-no a colunas reativas dotadas de pratos.

Lee et al. (2000a, 2000b e 2001) realizaram diversos trabalhos na área da síntese de processos aplicada à destilação reativa. Em um deles, desenvolveram um método visual para a determinação das zonas reativas no interior de colunas de destilação, através da utilização de diagramas de McCabe-Thiele e Ponchon-Savarit adaptados. Em outro, utilizaram os mesmo diagramas sob condições extremas de equilíbrio químico e refluxo total para sistemas binários com o objetivo de determinar condições de refluxo mínimo e composições azeotrópicas. Tal método foi também utilizado em Daza et al. (2003). Em um terceiro trabalho, os autores desenvolveram um método baseado na inspeção das direções para as quais o vetor de composições da alimentação da coluna reativa se move com o intuito de avaliar a viabilidade de sistemas reativos, metodologia também abordada por Huan e Lien (1998) e Tanskanen et al. (1995). Os mesmos autores (Westerberg et al., 2000), utilizando o método descrito acima, construíram diagramas de fases reativos. Tal construção já tinha sido visualizada por Nisoli et al. (1997) para diversos sistemas estudados, porém através de uma outra metodologia previamente desenvolvida (Glasser et al., 1987).

Como visto, a síntese de processos propicia o conhecimento de pontos de referência com valor qualitativo sobre os mesmos. Entretanto, sua implementação industrial necessita de resultados quantitativos, tão exatos quanto possíveis.

Em caso de viabilidade positiva para um determinado sistema, é na etapa do projeto conceitual que se determina a configuração necessária para a realização do trabalho (um ou dois pontos de alimentação, combinações de zonas reativas e não-reativas, vazões, posição da alimentação na coluna, entre outros).

Alguns autores utilizaram-se do conceito de otimização no desenvolvimento de métodos para a etapa de projeto conceitual de sistemas reativos (Ciric e Gu, 1994; Pekkanen, 1995).

Subawalla e Fair (1999) discutiram a respeito de algumas diretrizes para o projeto conceitual de sistemas de destilação reativa com catálise heterogênea. As diretrizes são utilizadas para gerar estimativas iniciais para pressão na coluna reativa, localização da seção reativa no interior da coluna, quantidade de catalisador a ser adicionada, localização da alimentação de reagente, razão entre reagentes, razão de refluxo, diâmetro da coluna reativa, número de estágios de equilíbrio e comprimento do recheio.

Melles et al. (2000) estenderam o trabalho de Buzad e Doherty (1994) para um caso mais genérico, levando em consideração o efeito da transferência de calor e reações cuja soma dos coeficientes estequiométricos não se anula.

Sundmacher e Qi (2003) realizaram um estudo comparativo do projeto conceitual de diversas configurações para o processo de destilação reativa. Para tais configurações, os aspectos de projeto foram discutidos em termos dos parâmetros operacionais mais importantes, dos parâmetros cinéticos e dos parâmetros de projeto propriamente ditos.

A maior parte da literatura hoje existente sobre a modelagem de sistemas de destilação reativa aborda o desenvolvimento de métodos para a solução do modelo de estágio de equilíbrio em estado estacionário. Na maioria dos casos, tais métodos são extensões e/ou adaptações dos métodos empregados na solução de problemas de destilação convencional.

Métodos para a solução do sistema formado pelas equações de balanço que representam o processo de destilação reativa têm sido um tema bastante discutido desde a década de 70 (Chen et al., 2000). Diversas alternativas vêm, desde então, sendo apresentadas. Entre elas podem-se citar os métodos baseados na solução de matrizes tridiagonais (Suzuki et al., 1971), método de Newton-Raphson (Isla e Irazoqui, 1996), métodos de relaxação (Grosser et al., 1987), métodos de otimização, algoritmos do tipo *inside-outside* (Simandl e Svrcek, 1991; Venkatamaran et al., 1990), métodos de continuação homotópica (Ciric e Miao, 1994), métodos baseados nas taxas de transferência

de calor e massa (Ruiz et al., 1995; Higler et al., 1999b) e métodos baseados em processos orientados por equações (Abufares e Douglas, 1995; Pilavachi et al., 1997).

Mais recentemente, alguns autores publicaram comparações entre os modelos de estágio de equilíbrio e de não equilíbrio, isto é, métodos baseados nas taxas de transferência de calor e massa (Baur et al., 2000; Peng et al., 2002).

Noeres et al. (2003) elaboraram uma metodologia para a modelagem de sistemas de separação reativos com o objetivo de disponibilizar uma ferramenta genérica, a qual foi aplicada aos processos de absorção reativa e destilação reativa para os mais diversos sistemas: produção de MTBE, produção de acetato de metila, purificação de gás de coqueamento retardado e absorção de NO_x .

De particular interesse na caracterização de sistemas reativos é a determinação de azeótropos reativos. A azeotropia é um tema complexo e extremamente importante que vem estimulando o interesse científico desde o século passado (Fidkowski et al., 1993). Este fenômeno tem um grande impacto na área da engenharia de processos, pois pode modificar drasticamente a viabilidade e o seqüenciamento de sistemas de separação.

A existência de azeótropos em misturas multicomponentes na ausência de reações químicas é bem entendida em termos fenomenológicos e teóricos, uma vez que já foi exaustivamente estudada. Os conceitos relativos a este tema podem ser generalizados para misturas que passam por reações químicas, propiciando a formação de azeótropos reativos.

Azeótropos não reativos introduzem alterações na distribuição dos produtos e nas regiões atingíveis, isto é, nos perfis de composições no interior da coluna de destilação, impõem limitações ao processo de destilação convencional e levaram ao desenvolvimento de tecnologias de destilação alternativas, tais como a destilação azeotrópica e a destilação extrativa.

No caso de misturas não reativas, a presença de azeótropos na mistura original geralmente torna a separação mais difícil enquanto que, em sistemas reativos, os azeótropos podem apresentar o aspecto não usual de tornar a separação mais fácil, fenômeno que também pode ser visualizado quando da formação de novos azeótropos pela introdução de

um *entrainer* na destilação azeotrópica. Em tais casos favoráveis, o azeótropo reativo apresenta uma composição próxima à do produto desejado e fornece uma zona de composição constante que permite a presença contínua dos reagentes mesmo sob condições de evaporação/condensação. Em outros casos, os azeótropos reativos podem criar limites no processo de destilação, tornando a separação complexa ou até mesmo inviável.

A complexidade do sistema de equações não lineares formado pelo equilíbrio químico quando adicionado ao equilíbrio de fases, faz com que a determinação de azeótropos reativos seja particularmente difícil, especialmente devido ao fato de que, *a priori*, não existe nenhum conhecimento a respeito do número de azeótropos reativos existentes em um dado sistema ou mesmo da inexistência dos mesmos. Assim, qualquer que seja o método computacional utilizado, este deve ser robusto, capaz de encontrar todos os azeótropos reativos, quando um ou mais existirem, e capaz de identificar situações em que nenhum azeótropo reativo ocorra. Devido ao fato de que o problema ainda não está satisfatoriamente resolvido na literatura aberta, tem-se considerável interesse no desenvolvimento de técnicas mais confiáveis para o cálculo de azeótropos reativos.

Okasinski e Doherty (1997) utilizaram o método da continuação por comprimento de arco para identificação de azeótropos reativos, como função da constante de equilíbrio termodinâmico da reação. Contudo, esta técnica não oferece garantia teórica de que todos os azeótropos reativos são encontrados.

Harding e Floudas (2000) utilizaram uma ferramenta de otimização global, baseada no constante refinamento da busca, à medida que a região na qual os azeótropos reativos são procurados se estreita. Esta técnica proporciona a garantia teórica de que todos os azeótropos reativos existentes são encontrados, uma vez que todos os pontos de mínimo global são testados como azeótropos reativos potenciais, porém o esforço computacional despendido é muito grande.

Maier et al. (2000) apresentaram, até o presente momento, o método mais efetivo de cálculo de azeótropos reativos. Sua técnica é baseada na análise intervalar, em particular, na utilização de um algoritmo construído através do método Newton Intervalar / Bisseção Generalizada. O método garante, tanto matematicamente quanto computacionalmente, que todo e qualquer azeótropo presente é encontrado, eliminando automaticamente os erros

devidos a aproximação. É um método genérico, podendo ser aplicado em conjunto com qualquer modelo termodinâmico, porém calcado na construção de rotinas escritas em Fortran bastante extensas e complexas. A aplicação de tal método para misturas reativas e heterogêneas certamente será muito trabalhosa.

Mascolo et al. (2004) e Reis et al. (2005d) apresentaram um novo algoritmo matemático, relativamente simples, para a determinação de azeótropos reativos. O método baseia-se em um teste da condição azeotrópica em todo o intervalo de composição, de zero a um. Para o cálculo exato da composição azeotrópica, considera-se o valor encontrado no teste anterior como uma estimativa inicial e a composição é determinada em uma subrotina de otimização. Esta otimização visa minimizar uma função objetivo que, além de levar em conta as diferenças das frações molares, considera a diferença das temperaturas de bolha e de orvalho. Assim, a convergência do problema fica mais fácil. Além disso, o método desenvolvido não depende de estimativas iniciais e garante que todos os azeótropos são encontrados, visto que analisa todo o intervalo de composição.

Baseados no conceito de linhas de destilação reativa, Frey e Stichlmair (1998 e 1999b) desenvolveram uma metodologia para a determinação gráfica de azeótropos reativos, através da qual determinam-se as regiões nas quais não existe a possibilidade de ocorrência deste fenômeno, o que é de grande utilidade na determinação das condições operacionais da coluna reativa.

Hauan e Lien (1996) e Hauan et al. (2000) desenvolveram um método para visualização geométrica de azeótropos reativos, propiciando uma explicação bastante simples e visual a respeito dos mesmos, no qual o conceito de sobreposição dos diversos fenômenos que compõem a destilação reativa (separação, reação e mistura) é utilizado.

Entre os autores que já abordaram a problemática da existência de azeótropos reativos em misturas nas quais reações controladas pela cinética estão presentes estão Rév (1994) e Frey e Stichlmair (1999c). Azeótropos cinéticos são aqueles que estão localizados ao longo das curvas residuais de sistemas cujas reações não são instantâneas, isto é, reações nas quais a cinética desempenha um papel de grande importância, afetando, pois, os mapas de curvas residuais. Quando uma curva residual cinética encontra-se com a superfície que representa o *locus* do equilíbrio químico em termos espaciais, um azeótropo reativo de

equilíbrio (ou mais genericamente, um azeótropo reativo) é determinado. O entendimento de azeótropos cinéticos é de grande importância, uma vez que a maioria das reações químicas é controlada pela cinética e tais pontos singulares do diagrama de fases reativo apresentam influência direta nos possíveis produtos de um processo de destilação reativa quando aplicado a uma determinada mistura.

II.4.3 Predição do equilíbrio químico

Para o estudo de sistemas reativos é necessário que se conheça, a priori, o comportamento químico desta reação, seja em termos da sua cinética ou mesmo do seu equilíbrio químico. A determinação da cinética da reação ou da sua constante de equilíbrio é uma tarefa experimental que, muitas vezes, pode ser dispendiosa ou mesmo inviável.

Na ausência ou na impossibilidade de determinação de dados experimentais deve-se recorrer a alguma método de predição. Estes métodos podem ser também bastante úteis como uma estimativa inicial para uma determinação experimental.

O estudo da termoquímica de uma reação, isto é, das mudanças de entalpia e entropia que ocorrem devido a novas ligações e quebra de velhas ligações, é importante para o problema de se relacionar estrutura e reatividade (Lowry e Richardson, 1987).

A constante termodinâmica de equilíbrio de uma reação química é dada por:

$$K_r = \exp \frac{\Delta_r G^0}{RT} \quad (\text{II.4})$$

Onde K_r é a constante de equilíbrio químico e $\Delta_r G^0$ é a variação da energia livre de Gibbs padrão da reação, que pode ser calculada por:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T S_r^0 \quad (\text{II.5})$$

Onde $\Delta_r H^0$ é a variação da entalpia padrão da reação, S_r^0 é a entropia padrão da reação e T é a temperatura absoluta.

Lowry e Richardson (1987) demonstraram que as variações de entalpia e da entropia de uma reação podem ser obtidas a partir dos valores de entalpias e de entropias de formação de cada composto. Assim, tem-se:

$$\Delta_r H^0 = \sum v_j H_{f,j}^0 \quad (\text{II.6})$$

Onde v_j representa o coeficiente estequiométrico do componente j na reação.

Desta forma, para se encontrar as entalpias e entropias padrões das reações químicas basta encontrar as entalpias e entropias de formação de cada um dos componentes participantes da reação.

Benson et al. (1969) apresentaram um método para estimar as entalpias de formação, entropias e calor específico de cada composto a partir das energias envolvidas em cada ligação química presente no composto.

O método de Benson considera que as moléculas são formadas por grupos de átomos. Cada grupo é representado por um “átomo chave”, com número de valência maior do que a unidade, seguido por outros átomos ligados a ele. A molécula de fenol, por exemplo, apresenta sete grupos de átomos: um grupo formado pela função fenol ($O(H)(C_B)$), cinco grupos formados pelos átomos de hidrogênio ligados aos carbonos aromáticos ($C_B(H)$) e um grupo formado pelo carbono que está ligado ao grupo hidroxila ($C_B(O)$), em que C_B representa um carbono aromático.

Em tabelas publicadas na literatura, como por exemplo, em Benson et al. (1969), Reid et al. (1988) e Stein e Brown (2003), podem-se encontrar os valores de entalpia, entropia e capacidade caloríficas para cada grupo de átomos.

II.4.4 Modelagem molecular aplicada à predição do equilíbrio químico

A modelagem molecular compreende um número de ferramentas e métodos computacionais e teóricos que tem como objetivo entender e prever o comportamento de sistemas reais; usadas para descrever e prever estruturas moleculares, propriedades do estado de transição e equilíbrio de reações, propriedades termodinâmicas, entre outras aplicações. Esses métodos abrangem estudos de minimização de energia de moléculas, análise conformacional, simulações de dinâmica molecular, entre outros; e são aplicáveis de átomos isolados a macromoléculas. Alguns métodos podem ser usados para modelar não somente moléculas estáveis, mas também moléculas com curto tempo de vida e estados de transição, praticamente inacessíveis com métodos experimentais de análise.

A utilização da modelagem molecular tem se tornado cada vez mais difundida entre químicos de todas as áreas, não apenas entre os especialistas em química teórica. Uma série de fatores tornou-a uma ferramenta tão procurada pelas diversas áreas, dentre ele pode-se citar:

- Computadores mais rápidos tornaram-se mais acessíveis;
- Melhora no nível de confiança dos modelos propostos;
- Possibilidade de trabalhar com hipóteses ainda não disponíveis experimentalmente;
- Grande proximidade entre dados obtidos experimentalmente e resultados de cálculo;
- Desenvolvimento em química teórica e de programas de química computacional mais amigáveis com o usuário.

Sandler (2003) apresenta algumas aplicações da modelagem molecular para o engenheiro químico, mais especificamente na área da termodinâmica. O autor lista três métodos que vem sendo utilizado em seu grupo de pesquisa:

- Utilização da mecânica quântica para obter as superfícies de energia potencial intermolecular para interações entre pares de moléculas e utilização deste potencial para calcular os coeficientes do segundo virial, e em simulação, determinar o comportamento da fase líquido-vapor.
- Utilização da mecânica quântica para complementar os métodos de contribuição de grupo.
- Utilização da mecânica quântica, baseada em modelos de solvatação, para predição das energias de Gibbs, coeficientes de atividade e comportamento de fases.

Existem duas grandes áreas dentro da modelagem molecular dedicadas ao estudo de estruturas moleculares e reatividade: mecânica molecular e métodos de estrutura eletrônica. Por qualquer uma das abordagens é possível realizar os seguintes cálculos: (i) calcular a energia de estruturas moleculares e propriedades relacionadas com a energia, (ii) realizar otimização de geometria, (iii) calcular frequências vibracionais, (iv) calcular a geometria de um estado de transição, (v) calcular o caminho de menor energia para uma reação química.

A mecânica molecular usa as leis da física clássica para prever as estruturas e propriedades das moléculas. Ainda dentro da mecânica molecular, existem muitos métodos diferentes a serem utilizados. A grande vantagem da mecânica molecular é que seus cálculos são computacionalmente rápidos e, portanto, pode ser aplicada para moléculas complexas. Contudo, esta facilidade está muitas vezes acoplada com algumas limitações deste método.

Os métodos de estrutura eletrônica baseiam-se nas leis da mecânica quântica, estando divididos em duas outras grandes classes: os métodos semi-empíricos e os ab initio. Métodos semi-empíricos utilizam parâmetros derivados de dados experimentais

para simplificar os cálculos. Já os métodos ab initio usam somente as leis da mecânica quântica.

Os métodos semi-empíricos são bastante úteis para uma pré otimização da geometria molecular. Entretanto, dado o avanço computacional desta nova era, os métodos ab initio podem ser facilmente empregados nos cálculos necessários.

Uma etapa crucial nos cálculos de modelagem molecular é a escolha do modelo químico. Nesta escolha, devem ser especificados o método, a base, a orientação dos elétrons e uma possível combinação de modelos. Estes itens, basicamente, fazem parte do arquivo de entrada que deve ser fornecido ao simulador. A fim comparativo, as simulações podem ser feitas com diferentes métodos, bases e modelos. Alguns valores obtidos com a simulação podem ser facilmente comparados com dados experimentais, entre eles pode-se citar os potenciais de ionização, afinidade eletrônica e calores de formação. Deve ser feita, também, uma análise do “custo” computacional relacionado com a complexidade dos cálculos, além de sua reciprocidade com dados experimentais.

Resumidamente, pode-se dizer que um trabalho com modelagem molecular envolve três etapas: 1) selecionar um modelo que descreva com determinada precisão interações inter e intramoleculares de um sistema; 2) realizar os cálculos; 3) analisar os resultados, validando ou rejeitando o modelo escolhido. Estas etapas são suportadas por três variáveis a serem analisadas, a priori: 1) o tamanho do sistema a ser estudado (em termos de número de átomos); 2) a precisão que se quer nos resultados (varia de acordo com o método escolhido para calcular determinada propriedade); 3) o custo computacional e as condições de hardware utilizadas para realizar tais cálculos.

O grande desenvolvimento da modelagem molecular deveu-se, em grande parte, ao avanço dos recursos computacionais em termos de hardware e software. No passado, a utilização da modelagem molecular era restrita a um seleto grupo de pessoas que desenvolviam seus próprios programas. Atualmente, não é mais necessário compor seu próprio programa em virtude deles serem comercializados através de grandes companhias e até mesmo de laboratórios acadêmicos.

Existem diversos softwares para modelagem molecular disponíveis. Alguns são livres, geralmente para serem utilizados em plataforma UNIX, e outros são vendidos comercialmente. A UNICAMP conta com o auxílio do CENAPAD (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho) que, além de fornecer treinamentos para a utilização dos mais diversos programas computacionais, disponibiliza aos seus usuários um ambiente computacional de alto desempenho, tanto em software quanto em hardware. O CENAPAD possui, hoje, licença para os seguintes softwares em modelagem molecular:

Games: Este programa permite fazer cálculos ab initio e semi-empíricos. Pode calcular funções de onda RHF, ROHF, UHF, GVB e MCSCF, com correções de energia CI e MP2. Também permite calcular diferentes propriedades moleculares.

Gaussian: Programa utilizado para cálculos ab initio e semi-empírico de estrutura eletrônica. Ele pode prever energia, estrutura molecular, frequências vibracionais e outras propriedades moleculares. Também oferece uma variedade de métodos de funcional de densidade.

Molden: Programa para visualização de estruturas moleculares e densidade eletrônica geradas pelo Gaussian, Games e Mopac. Possui um editor de matriz Z que permite a construção de moléculas e exporta nos seguintes formatos hpgl, hp2392, Postscript, XWindows, VRML, povray, OpenGL e tekronix4014.

Mopac: Pacote para realização de cálculos semi-empíricos. Aplicado no estudo de propriedades e reações químicas em fases gasosa, líquida e sólida.

Spartan: Pacote computacional que permite cálculos de mecânica molecular, semi-empírico, ab initio, funcional de densidade e MP2. O Spartan também oferece uma interface gráfica que possibilita a modelagem molecular, animação e gráficos.

Tinker: Pacote para realização de cálculos de dinâmica e mecânica molecular. Emprega diferentes potenciais, dentre os quais AMBER-95, CHARMM22, MM3(99), OPLS-AA, OPLS-UA e o próprio TINKER.

Este trabalho de tese utilizará o software Gaussian para prever o equilíbrio químico de reações de interesse, mais especificamente das reações de esterificação e de

acilação do fenol. Os resultados desta parte da pesquisa podem também ser encontrados em Reis et al. (2004c), Reis et al. (2005e) e Reis e Wolf-Maciel (2005c). Muitos autores têm utilizado o Gaussian em seus trabalhos de predição do equilíbrio em reações químicas. Por exemplo, Zhu e Lin (2005) estudaram a reação de NCN com O₂ utilizando métodos ab initio.

O cálculo de propriedades termoquímicas utilizando o software Gaussian é relativamente simples. As equações envolvidas são aquelas descritas nos livros clássicos de termodinâmica, como, por exemplo, em McQuarrie e Simon (1999).

Quase todo o equacionamento envolvido em modelagem molecular baseia-se na química quântica. Não é objetivo deste trabalho tornar-se um especialista nesta área. Neste sentido, a seguir serão apresentadas as equações básicas da teoria da modelagem molecular.

A teoria do orbital molecular tem como objetivo a predição de propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Esta teoria é baseada nas leis fundamentais de mecânica quântica, utilizando uma variedade de técnicas matemáticas para a resolução de equações fundamentais. A seguir, serão descritos os principais conceitos para este tipo de predição de propriedades.

Equação de Schrödinger

A partir da resolução da equação de Schrödinger (Foresman e Frisch, 1996), é possível obter a energia e outras propriedades de partículas. Diferentes funções de onda que são soluções da equação de Schrödinger representam diferentes estados estacionários do sistema. A equação de Schrödinger é dada pela seguinte expressão:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right\} \Psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{II.7})$$

Nesta equação, Ψ é a função de onda, m é a massa da partícula, h é a constante de Planck, t é a variável tempo, \vec{r} é a posição do elétron em relação ao centro do átomo e V é o potencial no qual a partícula está se movendo. O operador ∇ representa a expressão da diferenciação parcial da posição em relação aos componentes (coordenadas) x , y e z , e é dada pela seguinte expressão:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \quad (\text{II.8})$$

A equação de Schrödinger pode ser simplificada com a utilização da técnica de separação de variáveis, se V não for função do tempo. Assim, tem-se que:

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

onde E é a energia da partícula e H (operador Hamiltoniano) é dada pela expressão abaixo:

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \quad (\text{II.10})$$

Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (Foresman e Frisch, 1996) é usada para uma solução simplificada da equação de Schrödinger. Esta aproximação é possível se a massa de um núcleo for milhares de vezes maior que a de um elétron. Desta forma, tem-se que:

$$H^{nucleo} = T^{nucleo}(\vec{R}) + E^{efetivo}(\vec{R}) \quad (II.11)$$

onde T é a energia cinética, \vec{R} é a posição do núcleo dentro da molécula e $E^{efetivo}$ é a função potencial efetivo do núcleo.

Teoria de Hartree-Fock

A resolução da equação de Schrödinger nem sempre é possível para qualquer sistema. No entanto, considerações podem ser feitas de modo a simplificar e, assim, encontrar soluções para diversos tipos de moléculas.

Orbital Molecular

A teoria do Orbital molecular decompõe ψ em outras combinações de funções de orbitais moleculares : $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$. Deste modo, pode-se representar Ψ da seguinte forma:

$$\Psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (II.12)$$

Princípio da Variação

A expansão do orbital molecular é levada em consideração na forma de coeficientes ($c_{\mu i}$) e o problema é como determinar estes coeficientes.

Sendo Ξ uma função normalizada antisimétrica das coordenadas eletrônicas, pode-se dizer que a energia esperada correspondente a Ξ será maior que a energia em função de Ψ . Assim:

$$E(\Xi) > E(\Psi); \quad \Xi \neq \Psi \quad (\text{II.13})$$

Equações de Roothan-Hall

Os coeficientes de expansão dos orbitais moleculares (c_{vi}) podem ser determinados pela seguinte expressão definida por Roothan e Hall:

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) \cdot c_{vi} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II.14})$$

Método “Open Shell”

Este método trata dos elétrons desemparelhados e para isto, considera que os elétrons α e β estão em diferentes orbitais. Desta maneira, os coeficientes de expansão do orbital molecular podem ser:

$$\phi_i^\alpha = \sum_{\mu} c_{\mu i}^\alpha \chi_{\mu} \quad (\text{II.15})$$

$$\phi_i^\beta = \sum_{\mu} c_{\mu i}^\beta \chi_{\mu} \quad (\text{II.16})$$

Método das correlações de elétrons: Teoria da densidade funcional

Essa teoria é originária de estudos de Mecânica quântica das décadas de 20, principalmente do modelo de Thomas-Fermi-Dirac e de trabalhos de química quântica de

Slater (década de 50). Baseia-se numa estratégia de modelagem de correlações de elétrons através de funções de densidade de elétrons.

O teorema de Hohenberg-Kohn demonstra que existe uma única função que determina a energia mínima e a densidade exatamente. Mas, o teorema não informa a respeito da forma da função.

A aproximação de funções empregada pela Teoria da Densidade Funcional faz com que a energia seja função da soma de vários termos propostos por Kohn e Sham:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (\text{II.17})$$

E^T é o termo de energia cinética, E^V é o termo que inclui outros levando em conta a energia potencial de atração e de repulsão, E^J é o termo de repulsão entre elétrons e E^{XC} representa o termo de outras interações remanescentes.

Os termos para E^J e E^{XC} são dados pelas seguintes expressões:

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(r_2) dr_1 dr_2 \quad (\text{II.18})$$

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla \rho_\alpha(r), \nabla \rho_\beta(r)) d^3r \quad (\text{II.19})$$

onde: ρ é a densidade do elétron e r é a posição do elétron.

O termo E^{XC} leva em consideração que:

- A troca de energia é originária da função de onda antisimétrica da mecânica quântica.
- A correlação baseia-se no movimento individual dos elétrons.

II.5 Purificação de Águas Fenólicas

Obtido a partir do cumeno, o fenol está presente em um grande número de processos químicos. Sua maior aplicação é na produção de resinas fenólicas, as quais são utilizadas nas indústrias de tintas, automotivas, de adesivos e da construção civil. Além disso, o fenol é utilizado como intermediário químico para a produção de caprolactama, ácido adípico e bisfenol. A caprolactama e o ácido adípico são utilizados na fabricação de nylon e outras fibras sintéticas. O bisfenol é aplicado na manufatura de resina epóxi. Os fenóis são, também, largamente utilizados na produção de desinfetantes, papel e celulose, nas indústrias de química fina e farmacêutica, na conversão de carvão, bem como está presente em águas residuais oriundas de refinarias de petróleo e de petroquímicas. Eles são, ainda, intermediários químicos na produção de xampus e aditivos para óleos lubrificantes e são utilizados como herbicidas e inseticidas na agricultura (Satiemperakul et al., 2003), entre outros.

Como visto, o fenol é um produto químico de alto valor agregado e, além disso, é comumente encontrado em águas residuárias na forma de soluções aquosas diluídas, as quais são oriundas de processos químicos presentes nos diversos tipos de indústrias acima citadas (Jiang et al., 2005). Assim, sua recuperação é não somente importante do ponto de vista econômico como ambiental (Gupta et al., 2002).

A legislação de muitos países está progressivamente impondo mais e mais restrições sobre o controle da poluição de águas residuárias de origem industrial. Neste contexto, a descontaminação de efluentes industriais aquosos contendo fenol e seus derivados é tema de grande importância, uma vez que compostos fenólicos são altamente tóxicos aos seres humanos e aos organismos aquáticos e estão relacionados entre os mais perigosos contaminantes do meio ambiente. Além disso, é sabido que os mesmos apresentam-se resistentes à biodegradação, sendo naturalmente encontrados em pequenas

concentrações em rios e reservatórios. Entretanto, à medida que constantes despejos industriais aumentam tal concentração na natureza, as propriedades sensoriais da água são afetadas drasticamente, causando danos irreversíveis à saúde pública (Alberici et al., 2001).

A preocupação com a qualidade da água potável iniciou-se nos Estados Unidos no ano de 1912, através do estabelecimento dos padrões de qualidade para a mesma, o qual somente foi consolidado em 1974, através do Safe Drinking Water Act. Neste ato, foram estabelecidos os padrões nacionais, bem como o monitoramento da qualidade da água.

A USEPA (United States Environmental Protection Agency) cita onze derivados de fenóis como poluentes severos devido à sua toxicidade. Entre eles, estão os clorofenóis, utilizados no processo de fabricação de celulose e papel e conhecidos pelo seu odor característico, os nitrofenóis, presentes em inseticidas, e os alquil-fenóis, utilizados na indústria petroquímica.

De acordo com a lei americana 80/778/EEC, que trata das substâncias perigosas que são descartadas em ambientes aquáticos, a concentração máxima admitida (*Maximum Admissible Concentration (MAC)*) de fenóis em águas potáveis não pode exceder 0,5 pg/L (Hennion et al., 1994).

Somente na década seguinte, em 1986, a legislação federal brasileira determinou, através da Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986, a classificação de águas no Território Nacional, a qual é essencial à defesa do nível de qualidade das mesmas, avaliado por meio de parâmetros e indicadores específicos.

A Resolução CONAMA 20/86 classifica os corpos de água em águas doces, salobras e salinas. O enquadramento dos corpos de águas doces nas respectivas classes (Tabela II.1) é baseado no nível de qualidade que deveriam apresentar em função do atendimento às necessidades das comunidades que dele se utilizam, não afetando a saúde e o bem-estar da população, bem como o equilíbrio ecológico aquático.

Este trabalho está focado em águas doces, devido ao fato de que a maioria dos lançamentos de efluentes no Brasil ocorrem em corpos receptores assim classificados (rios). A Resolução CONAMA 20/86 prevê, ainda, que não é possível a "... diluição de efluentes

industriais com águas não poluídas, tais como água de abastecimento, água de mar e água de refrigeração.”, conforme consta no Artigo 22º.

No âmbito estadual (Estado de São Paulo), o Decreto nº 8.468, de 08 de setembro de 1976, ainda vigente, aprova o regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, a qual dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente por meio de limites máximos dos parâmetros de qualidade e/ou condições das águas doces. A Tabela II.2 apresenta a concentração de fenol máxima permitida em cada classe, de acordo com as resoluções da CONAMA e da Lei Estadual.

Tabela II.1 Classificação de águas doces no Território Nacional conforme a Resolução CONAMA 20/86.

Classe	Destinação
Especial	Ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção. À preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
1	Ao abastecimento doméstico, após tratamento simplificado. À proteção das comunidades aquáticas. À recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho). À irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película. À criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.
2	Ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional.

À proteção das comunidades aquáticas.

À recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho).

À irrigação de hortaliças e plantas frutíferas.

À criação natural e/ou intensiva (aqüicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

3 Ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional.

À irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.

À dessedentação de animais.

4 À navegação.

À harmonia paisagística.

Aos usos menos exigentes.

Ainda na Lei 997/76, os padrões de emissões adotados pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) são apresentados no Artigo 18^o, o qual trata dos “...efluentes de qualquer fonte poluidora lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água...”. Neste caso, o limite máximo permitido para os fenóis é de 0,5 mg/L. Na ocorrência de dois valores distintos para um determinado parâmetro nas leis estadual e federal, a CETESB adota o valor mais restritivo como padrão. Além disso, a Lei comenta que “Além de obedecerem aos limites deste Artigo, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o enquadramento do mesmo na classificação das águas.”.

Tabela II.2 Limites máximos de derivados de fenóis aceitáveis em corpos receptores conforme a Resolução CONAMA 20/86 e a Lei Estadual 997/76.

Parâmetros	Limites máximos de derivados de fenóis aceitáveis em corpos receptores					
	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Artigo 21 ⁰	Unidade
Índice de Fenóis (Resolução CONAMA 20/86)	0,001	0,001	0,3	< 1,0	0,5	mg/L
Fenóis (Lei Estadual 997/76)	N.T.L. ⁽¹⁾	0,001	0,001	1,0	-	mg/L

⁽¹⁾ N.T.L. = Não são tolerados lançamentos.

Portanto, as leis que regulamentam o descarte de efluentes fenólicos são bastante rígidas, dada a toxicidade do fenol.

A principal dificuldade da separação da mistura fenol+água é devido à formação de um azeótropo homogêneo em baixa concentração de fenol (92,403 mg/L). A existência deste azeótropo impede a separação do sistema além desta composição por destilação fracionada convencional. Contudo, a composição azeotrópica é ainda muito alta para que tal efluente possa ser lançado em corpos receptores após passar apenas por este processo.

Entre os métodos de recuperação de fenol, encontram-se a destilação azeotrópica (Reis et al., 2005f), a separação por membranas (Gupta et al., 2003) e a extração líquido-líquido (Pinto et al., 2005, Jiang et al., 2003).

Visto que com apenas com a destilação convencional não é possível alcançar a concentração desejada para os produtos, pois a mistura fenol/água forma um azeótropo homogêneo, necessita-se de um solvente para promover a separação. Estudos anteriores

mostram que o tolueno é um solvente aplicável no processo de destilação azeotrópica para separação da mistura fenol/água (Reis et al., 2005f). Entretanto, o processo de destilação azeotrópica apresenta algumas limitações, como a necessidade de adicionar um terceiro composto ao processo, que deverá ser posteriormente recuperado, e a dificuldade de controle da coluna de destilação, dada à formação de duas fases líquidas. O solvente deve ser recuperado em uma coluna de destilação adicional. Sabe-se que o tolueno tem limites de toxicidade e uma corrente de saída do processo contém água mais tolueno, contendo 0,1% de tolueno, em base molar. Isso pode causar um outro problema ambiental a ser solucionado.

O processo de separação por membranas, por outro lado, implica em altos investimentos, fator que inviabiliza sua utilização. Além disso, o processo de separação por membranas é bastante dispendioso e, algumas vezes, não é prático em processos em larga escala, devido à necessidade freqüente de manutenção das membranas (desentupimento).

A extração por solvente apresenta-se como uma técnica bastante conveniente, apesar de apresentar algumas limitações, como a escolha por um solvente adequado para garantir as restrições ambientais com relação à purificação do fenol, e também viabilidades econômicas e operacionais (Pinto et al., 2005).

Outros métodos de recuperação de fenol incluem a adsorção sobre carvão ativado e sobre diversos tipos de polímeros e a oxidação catalítica (Wu et al., 2003), sendo o primeiro considerado um dos processos mais econômico e eficiente. Entretanto, tal método requer uma etapa adicional de regeneração do adsorvente, durante a qual o poluente é usualmente transferido para uma fase vapor ou orgânica. Nesta etapa, o poluente é geralmente concentrado, mas não convertido em um composto menos tóxico. A oxidação catalítica, por sua vez, é um processo bastante novo e ainda não totalmente explorado, porém sabe-se que o mesmo ocorre em condições relativamente drásticas (200 °C e 100 atm).

Atualmente, as grandes empresas, utilizam um reator de lodo ativado para eliminar o fenol da água, porém para controle químico do lodo ativado é necessário retirar do reator uma quantidade de microorganismos. Esta sangria de microorganismo necessita ser eliminada por incineração. Esta incineração é somente realizada em altos fornos de

indústrias de cimento, e o custo de transporte, e também da própria incineração, são elevados.

Como visto, não se dispõe ainda de um processo robusto e eficiente para tratamento de águas residuárias fenólicas. O Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos de longa data vem estudando um processo eficiente de separação da mistura fenol + água. Reis et al. (2005f) analisou o processo de destilação azeotrópica para a separação desta mistura, empregando tolueno como solvente. Pinto et al. (2005) estudou diferentes solventes do processo de extração líquido-líquido. Mascolo (2005), Afonso (2005) e Afonso et al. (2003) propuseram o processo de destilação reativa para o tratamento de águas fenólicas. Este trabalho de tese visa concluir as investigações do processo de destilação reativa na separação da mistura fenol + água, sendo que os resultados obtidos estão sob pedido de patente junto à INOVA-UNICAMP.

II.6 Discussões Finais

Neste capítulo, apresentou-se uma revisão bibliográfica dos assuntos tratados nesta tese, buscando as primeiras definições e levando até o estado da arte. Este embasamento teórico será utilizado para as investigações que foram realizadas.

A revisão da literatura mostrou que existem muitos aspectos novos com relação a separação de misturas complexas, principalmente quanto a modelagem do processo e caracterização do sistema.

A aplicação de modelos mais realistas que o modelo de estágios de equilíbrio é uma crescente necessidade para a simulação de colunas de destilação. Neste sentido, faz-se necessário o desenvolvimento de simuladores que corrijam as suposições de equilíbrio, seja pela introdução de eficiências ou pela aplicação do modelo de estágios de não equilíbrio.

Para caracterizar sistemas é preciso também aplicar modelagens mais realistas. Contudo, a revisão da literatura mostrou que existem algumas publicações que trazem conclusões equivocadas quando utilizam modelos de estágios de não equilíbrio na

caracterização de misturas. É preciso que haja uma pesquisa profunda e consistente neste assunto.

Como forma de tratamento de misturas complexas, o presente estudo traz também uma revisão sobre o processo de destilação reativa. Para aplicação deste processo é preciso que estejam estabelecidas as ferramentas de caracterização de sistemas reativos, como será feito neste trabalho. Um caso de estudo abordado para a aplicação da destilação reativa é a separação da mistura fenol e água, sendo esta uma aplicação totalmente inédita. Para a proposição deste esquema de separação fez-se necessário a caracterização da mistura, em termos do seu equilíbrio de fases e químico. Para a predição do equilíbrio químico utilizou-se, além do método tradicional de Benson, modelagem molecular, sendo esta uma ferramenta computacional inovadora na engenharia química.

CAPÍTULO III

SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE DESTILAÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO E NÃO ESTACIONÁRIO UTILIZANDO MODELOS DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO E DE NÃO EQUILÍBRIO

Existem alguns simuladores comerciais que possibilitam o cálculo de colunas de destilação em estado estacionário e não estacionário. Desde 1996, o Laboratório de Desenvolvimento de processos de Separação (LDPS) vem desenvolvendo um simulador robusto para processos de destilação utilizando as modelagens de equilíbrio e de não equilíbrio (Pescarini, 1996; Pescarini, 1999, Pescarini et al., 1996). Neste trabalho, será feito um resgate das programações elaboradas por Pescarini (1996), tomando-as como base para aplicações do modelo de estágios de não equilíbrio em mapas de curvas residuais.

Este capítulo apresenta os princípios utilizados no desenvolvimento deste programa computacional, bem como sua aplicação na simulação dos processos de destilação convencional e extrativa. As simulações serão realizadas em estado estacionário e não estacionário, utilizando os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio. Os resultados obtidos com ambas as modelagens serão comparados, mostrando que o modelo de estágios de equilíbrio pode levar a conclusões equivocadas.

III.1 Modelagem de Estágios de Equilíbrio

A maioria das ferramentas utilizadas para a simulação de colunas de destilação baseia-se na modelagem de estágios de equilíbrio. Este modelo supõe que as correntes que deixam um estágio estão em equilíbrio termodinâmico (equilíbrio térmico, mecânico e químico).

As equações que modelam um estágio de equilíbrio são conhecidas como equações MESH:

M- balanço material

E- equilíbrio

S- equações de soma

H- balanço de energia

Para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido é preciso que haja um contato suficiente entre as fases líquidas e vapor presentes em um estágio de destilação. Em um equipamento industrial real, apesar das condições operacionais e das características do prato, é praticamente impossível realizar um contato entre as fases tal que a mistura líquido-vapor atinja o equilíbrio.

A Figura III.1 representa um estágio de equilíbrio em uma coluna de destilação. Neste esquema, os estágios são numerados do fundo para o topo, com o refeedor sendo o estágio 1 e o condensador o estágio nst.

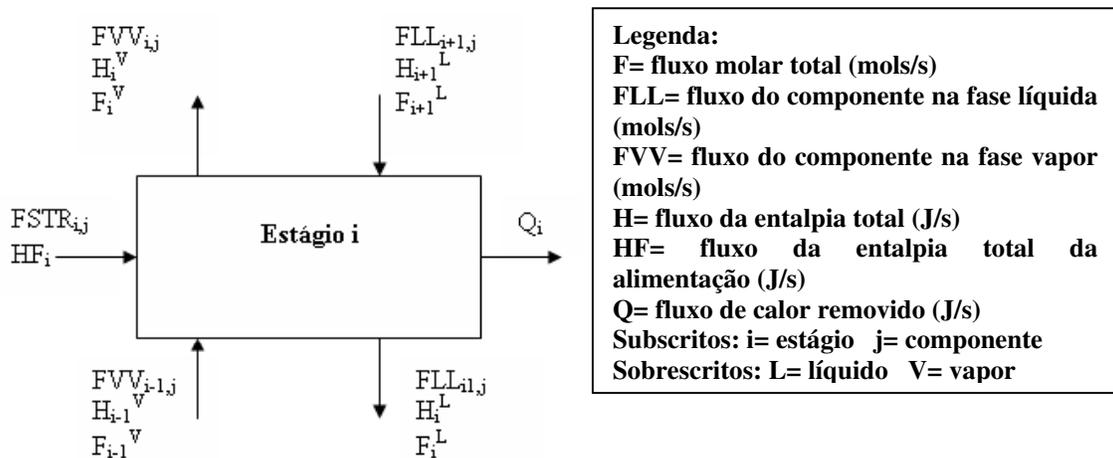


Figura III.1 Representação esquemática de um estágio de equilíbrio.

A seguir serão apresentadas as equações que descrevem o modelo de estágios de equilíbrio no regime transiente. No estado estacionário basta considerar o termo de acúmulo dos balanços de massa e de energia iguais à zero.

Na modelagem, as seguintes considerações foram assumidas:

- O acúmulo molar na fase vapor é negligenciável em comparação com o acúmulo de líquido. Esta consideração é razoável uma vez que na maioria dos processos de destilação a densidade do vapor é consideravelmente menor que a densidade do líquido. Esta consideração torna-se justificável apenas em baixas pressões.
- Existe mistura perfeita no prato.
- A capacidade térmica da torre é desprezível.

a. Balanços de Massa:

Global:

$$FSTR_i + F_{i-1}^V + F_{i+1}^L - F_i^V - F_i^L - \frac{dm_i}{dt} = 0 \quad (III.1)$$

Por Componente:

$$FSTR_{i,j} + FVV_{i-1,j} + FLL_{i+1,j} - FLL_{i,j} - FVV_{i,j} - m_i \frac{dx_{i,j}}{dt} - x_{i,j} \frac{dm_i}{dt} = 0 \quad (III.2)$$

Onde m é o acúmulo molar, em mols.

b. Relações de Equilíbrio:

Supondo que as fases líquidas e vapor estão em equilíbrio e utilizando a abordagem γ - ϕ (baixas pressões), tem-se:

$$x_j \gamma_j P_j^{\text{sat}} = y_j \phi_j P \quad (\text{III.3})$$

Uma das maneiras mais usuais de corrigir a suposição de equilíbrio é a aplicação de eficiência. O conceito de eficiência de Murphree é o mais utilizado, sendo:

$$\eta_{i,j} = \frac{y_{i,j} - y_{i-1,j}}{K_{i,j} x_{i,j} - y_{i-1,j}} \quad (\text{III.4})$$

Onde $K_{i,j}$ é a constante termodinâmica do equilíbrio de fases, definida como:

$$K_{i,j} = \frac{y_{i,j}}{x_{i,j}} \quad (\text{III.5})$$

Assim, as relações de equilíbrio corrigidas por valores de eficiência podem ser escritas como:

$$\eta_{i,j} K_{i,j} x_{i,j} - y_{i,j} - (1 - \eta_{i,j}) y_{i-1,j} = 0 \quad (\text{III.6})$$

c. Somatórios:

$$1 - \sum_{j=1}^c x_{i,j} = 0 \quad (\text{III.7})$$

$$1 - \sum_{j=1}^c y_{i,j} = 0 \quad (\text{III.8})$$

d. Balanço de Energia:

$$HF_i + H_{i-1}^V + H_{i+1}^L - H_i^V - H_i^L - m_i \frac{dH_i^L}{dt} - H_i^L \frac{dm_i}{dt} = 0 \quad (\text{III.9})$$

O balanço conforme escrito na Equação (III.9) é dito como “balanço de energia na forma diferencial”. É possível simplifica-lo desconsiderando o termo de variação da entalpia, obtendo assim o “balanço de energia na forma algébrica”. A justificativa de se trabalhar com o balanço de energia na forma algébrica está no fato de que a taxa de transferência de energia nos pratos é muito mais rápida que a taxa de transferência de massa e, portanto, a variação de entalpia da fase líquida com o tempo é desprezível. Neste trabalho, as simulações serão feitas com o balanço de energia na forma algébrica.

Portanto, tem-se o seguinte número de equações a serem resolvidas, considerando estado estacionário:

Assim, o número total de equações é $2c+4$. Destas equações, apenas $2c+3$ equações são independentes, visto que dos $(c+1)$ balanços de massa que podem ser escritos, apenas c são independentes, pois a soma dos balanços por componente é igual ao balanço de massa global. A Tabela III.2 lista o número de variáveis.

Tabela III.1 Número de equações que modelam um estágio de equilíbrio no estado estacionário.

Equações	Número de equações
Balanços de massa	$c+1$
Relações de equilíbrio	c
Somatórios	2
Balanços de energia	1

Tabela III.2 Número de variáveis no estágio de equilíbrio no estado estacionário.

Variáveis	Número de variáveis
Fração molar de líquido	c
Fração molar de vapor	c
Fluxo molar total de líquido	1
Fluxo molar total de vapor	1
Temperatura	1

Portanto, trata-se de um sistema com $2c+3$ equações e $2c+3$ variáveis, possível de ser resolvido. Para resolver este sistema de equações é necessário o cálculo de algumas propriedades físicas e de transporte. A Tabela III.3 apresenta as equações, métodos ou correlações aplicados.

Tabela III.3 Equações, métodos ou correlações utilizadas no cálculo das propriedades termodinâmicas.

Propriedade	Equação, correlação ou método
Densidade na fase vapor	Equação dos gases ideais corrigida pelo fator de compressibilidade dos gases reais, calculado pela equação do Virial (Reid et al., 1988)
Densidade na fase líquida	Correlação de Goyal et al. (Perry e Chilton, 1973)
Viscosidade na fase vapor	Fórmula de Bromley e Wilke (Perry e Chilton, 1973)
Viscosidade na fase líquida	Método de Orrick e Erbar (Reid et al., 1988)
Difusividade na fase vapor	Método de McCabe e Smith (Reid et al., 1988)
Difusividade na fase líquida	Para soluções diluídas utiliza-se a equação de Wilke e Change e o efeito da composição é corrigido pela equação de Vignes (Reid et al., 1988)
Capacidade calorífica na fase vapor	Equação descrita no apêndice de Reid et al. (1988)
Capacidade calorífica na fase líquida	Para álcoois: método de contribuição de grupos de Missenard Para outros compostos: método de Rowlinson e Bond (Reid et al., 1988)
Condutividade	Método de Chung et al. (Reid et al., 1988)

térmica na fase
vapor

Condutividade térmica na fase líquida Equação de Sato e Riedel (Reid et al., 1988)

Entalpia da fase líquida A entalpia da fase líquida é igual a entalpia do vapor ideal adicionado o calor latente de vaporização (calculado pela equação de Riedel (Reid et al., 1988) para a temperatura normal de ebulição e corrigido pela fórmula de Watson (Reid et al., 1988) para outras temperaturas, mais a entalpia de excesso calculada utilizando o modelo UNIQUAC (Prausnitz et al., 1980)

Entalpia da fase vapor A entalpia do vapor real é o somatório da entalpia do gás ideal, aplicando uma correção calculada utilizando a equação do Virial (Prausnitz et al., 1980)

No regime transiente, tem-se o aumento de uma variável, o acúmulo, contudo dispõe-se de mais uma equação para o cálculo do fluxo de líquido:

$$CF_i = F_i^L - F_i^{\text{Francis}} \quad (\text{III.10})$$

Onde F_i^{Francis} é o fluxo de líquido que é calculado pela equação de Francis (Smith, 1963).

Na equação de Francis são necessários o diâmetro do prato, a altura e o comprimento do vertedouro e a área de borbulhamento. Os parâmetros de projeto da coluna são especialmente necessários na simulação de colunas de destilação utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio, mesmo no estado estacionário. O item que descreve a

modelagem de estágios de não equilíbrio trará mais explicações sobre as variáveis de projeto da coluna.

As equações MESH podem ser aplicadas em todos os estágios da coluna, incluindo o condensador e o refeedor. Normalmente, assume-se o condensador e o refeedor como estágios com 100% de eficiência (Taylor e Krishna, 1993). Para estes estágios é comum usar alguma especificação, ao invés de aplicar o balanço de energia. Algumas especificações mais comuns são:

- 1- Vazão molar do destilado e Razão de refluxo;
- 2- Calor no refeedor e Calor no condensador;
- 3- Calor no refeedor e Vazão molar do produto de fundo;
- 4- Calor no refeedor e Fração molar do componente mais volátil no destilado;
- 5- Vazão molar do destilado e Fração molar do componente mais volátil no destilado;
- 6- Calor no refeedor e Razão de refluxo.

III.1.1 Métodos matemáticos de solução

As equações MESH na modelagem de estágios de equilíbrio em estado estacionário consistem de um conjunto de equações algébricas não lineares que podem ser resolvidas por dois métodos:

- Método de convergência seqüencial: no qual as equações algébricas são resolvidas em seqüência;
- Método de convergência simultânea: no qual as equações algébricas são resolvidas simultaneamente;

Na programação elaborada foi utilizado o método de Naphthali e Sandholm (1971) de solução simultânea global. Neste método, as equações MESH são agrupadas por estágio e linearizadas, gerando uma matriz trigonal, que é resolvida através do método de Newton-Raphson. É necessária a definição de funções discrepância que quantificam os erros ocorridos em cada iteração. A solução é obtida quando as variáveis das funções discrepância as deixam dentro de um critério de tolerância admitido (10^{-10}).

No regime dinâmico, tem-se um conjunto de equações diferenciais ordinárias (EDO) e equações algébricas não lineares (DAE) a ser resolvido. O sistema de equações DAE também pode ser resolvido pelos dois métodos apresentados acima. No método de convergência seqüencial resolve-se o sistema de equações algébricas primeiramente e, na seqüência, obtém-se a solução do sistema de equações diferenciais. Já no método de convergência simultânea, as equações algébricas e diferenciais são resolvidas simultaneamente.

De acordo com Ranzi et al. (1988), a estratégia para resolver primeiramente as equações algébricas é menos eficiente do que a solução simultânea, com relação ao tempo computacional. Entretanto, Gani e Cameron (1989) mostram que o aspecto principal que influencia o tempo computacional é a escolha de uma subrotina apropriada. Para Ranzi et al. (1988) e para Gani e Cameron (1989), a solução seqüencial é mais robusta, podendo ser usada em estudos *start up*, onde a variação dos valores das variáveis é significativa.

Reis et al. (2005b) analisaram três estratégias de solução para o sistema DAE:

- Método 1: Solução seqüencial, com solução explícita das equações algébricas.
- Método 2: Solução seqüencial, com solução implícita das equações algébricas, usando o método de Newton-Raphson.
- Método 3: Solução simultânea das equações algébricas e diferenciais.

Para resolver o sistema de equações seqüencialmente utilizou-se a subrotina LSODES (Hindmarsh, 1983). No caso de se resolver o sistema de equações simultaneamente, a subrotina DDASSL (Brenan et al., 1996) foi aplicada.

Para comparar o tempo computacional dos três métodos em análise, considerou-se o caso de estudo apresentado na Tabela III.4. Para os cálculos de equilíbrio, considerou-se as fases líquida e vapor como ideais. A Tabela A.1, localizada no Apêndice A deste trabalho, apresenta o valores dos coeficientes da equação de Antoine, para os cálculos das pressões de saturação de cada componente.

Tabela III.4 Caso de estudo para a comparação entre os três métodos de solução.

Componentes	n-pentano(1)/n-hexano(2)/n-heptano(3)
Número de estágios	30
Estágio de alimentação	10
Temperatura de alimentação ($^{\circ}\text{C}$)	40
Vazão de alimentação (mol/h)	600
Frações molares	
n-pentano	0,333
n-hexano	0,333
n-heptano	0,334
Pressão (atm)	1,0
Tipo de condensador	Total
Diâmetro do prato (m)	0,3
Comprimento do vertedouro (m)	0,2

Altura do vertedouro (m)	0,01
Acúmulo volumétrico no refeedor (m ³)	0,1
Acúmulo volumétrico no condensador (m ³)	0,1
Eficiência global	50%
Calor no refeedor (J/h)	0,79x10 ⁷
Vazão de refluxo (mol/h)	100,0

Calculou-se os perfis após um aumento de 10% na vazão de alimentação, até que o novo estado estacionário fosse alcançado. De acordo com os resultados obtidos, não houve diferenças significativas entre os perfis calculados pelos três métodos propostos. Em todos os casos, os perfis dinâmicos convergiram para o mesmo estado estacionário. Entretanto, o tempo computacional para os três métodos foi completamente diferente. Para simular o primeiro minuto após uma perturbação de 10% na vazão de alimentação foram gastos 8 segundos com o método 1, 1135 s com o método 2 e 243 s com o método 3. Além disso, verificou-se que quando o número dos estágios era aumentado, a aplicação do método 2 levava a alguns problemas de convergência. Neste caso, a convergência era obtida somente após modificações na posição da alimentação.

A Figura III.2 mostra o crescimento do tempo computacional quando o número de estágios é aumentado. Este crescimento é mais observado na aplicação do método 2.

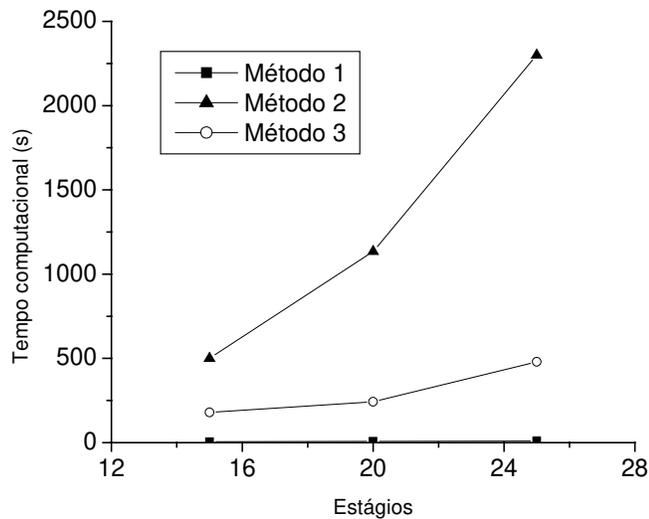


Figura III.2 Comparação do tempo computacional dos métodos 1, 2 e 3 com relação ao número de estágios.

Embora o método 1 tenha dado o menor tempo computacional este método não pode ser aplicado no modelo de estágios de não equilíbrio, visto que, neste modelo, as equações algébricas não podem ser calculadas explicitamente. Além disso, aplicando-se o método 3, o aumento no tempo computacional em relação ao método 1 não foi tão significativo (aproximadamente 20 vezes maior). Portanto, neste trabalho, será aplicado o método 3, ou seja, a solução simultânea das equações algébricas e diferenciais, utilizando a subrotina DDASSL.

Doravante os programas desenvolvidos para simulação de colunas de destilação usando a modelagem de estágios de equilíbrio para processos em estado estacionário e não estacionário serão chamados de EQUILIBR e DINAMICO, respectivamente.

III.2 Modelagem de Estágios de Não Equilíbrio

O modelo de estágios de equilíbrio é certamente o mais difundido na literatura e o mais aplicado na simulação de processos de separação. Porém, é preciso reconhecer que o modelo de estágios de equilíbrio apresenta sérias “limitações”. Neste item, será descrita a modelagem de não equilíbrio, a qual Taylor et al. (2003) refere-se como uma “modelagem do mundo real”.

Na modelagem de estágios de não equilíbrio o processo de destilação é descrito pelas equações de fluxos de transferência simultânea de massa e de energia entre as fases líquida e vapor. O equilíbrio termodinâmico é assumido apenas na interface. Uma ilustração esquemática de um estágio de não equilíbrio é apresentada na Figura III.3.

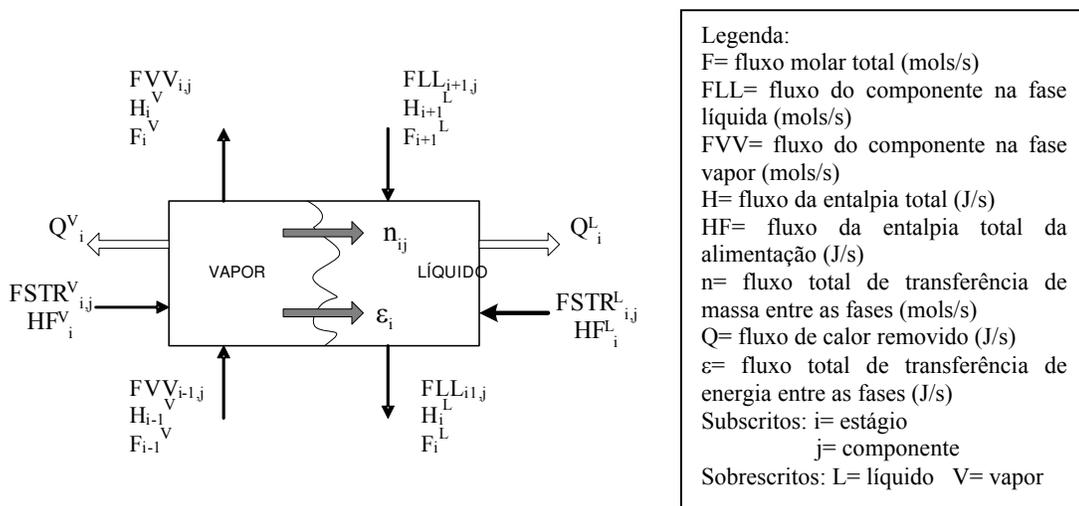


Figura III.3 Representação esquemática de um estágio de não equilíbrio.

As equações que modelam um estágio de não equilíbrio são conhecidas como equações MERSHQ, sendo:

M- balanço de massa

E- balanço de energia

R- equações de taxa de transferência de massa e de calor

S- equações de soma

H- equações de hidráulica para cálculo da queda de pressão

Q- equações de equilíbrio

As equações de balanços de massa e de energia e as relações de equilíbrio também aparecem na modelagem de estágios de equilíbrio, porém, existe uma diferença crucial na maneira na qual as equações de conservação e de equilíbrio são usadas nos dois modelos. No modelo de estágios de equilíbrio, as equações de balanço são escritas para o estágio como um todo e as correntes que deixam o estágio são relacionadas usando a hipótese de que elas estão em equilíbrio. No modelo de estágios de não equilíbrio, as equações de balanço são escritas separadamente para cada fase. As equações de conservação para cada fase são unidas pelos balanços na interface.

A seguir serão apresentadas as equações que descrevem o modelo de estágios de não equilíbrio no regime transiente. No estado estacionário basta considerar o termo de acúmulo dos balanços de massa e de energia iguais à zero.

Na modelagem de não equilíbrio, fez-se as seguintes considerações:

- O equilíbrio termodinâmico existe somente na interface. Entre as fases líquida e vapor existe somente equilíbrio mecânico.
- A transferência de massa da fase vapor para a fase líquida é considerada positiva.
- A área interfacial para transferência de massa e de energia é a mesma.
- A interface é considerada uniforme, não há resistência ao transporte de massa e de energia, ou seja, não existe acúmulo de massa e de energia.
- A transferência de massa em misturas multicomponentes é descrita pelas equações de Maxwell-Stefan (Taylor e Krishna, 1993).
- O acúmulo molar na fase vapor é negligenciável em comparação com o acúmulo de líquido. Esta consideração é razoável uma vez que na maioria dos processos de destilação a

densidade do vapor é consideravelmente menor que a densidade do líquido. Esta consideração torna-se justificável apenas em baixas pressões (em torno de 1 atm).

- Existe mistura perfeita no prato.
- A capacidade térmica da torre é desprezível.

a) Balanços de Massa na Fase Líquida:

Global:

$$FSTR_i^L + F_{i+1}^L + n_{iT} - F_i^L - \frac{dm_i^L}{dt} = 0 \quad (III.11)$$

$$\text{Onde: } n_{iT} = \sum_{j=1}^c n_{ij}$$

Por Componente:

$$FSTR_{i,j}^L + FLL_{i+1,j} + n_{ij} - FLL_{i,j} - m_i^L \frac{dx_{i,j}}{dt} - x_{i,j} \frac{dm_i^L}{dt} = 0 \quad (III.12)$$

Onde m é o acúmulo molar, em mols.

b) Balanços de Massa na Fase Vapor:

Global:

$$FSTR_i^V + F_{i-1}^V + n_{iT} - F_i^V - \frac{dm_i^V}{dt} = 0 \quad (III.13)$$

$$\text{Onde: } n_{iT} = \sum_{j=1}^c n_{ij}$$

Por Componente:

$$FSTR_{ij}^V + FVV_{i-1,j} - n_{ij} - FVV_{ij} = 0 \quad (\text{III.14})$$

c) Balanço de Energia na Fase Vapor:

$$HF_i^V + H_{i-1}^V - H_i^V - \varepsilon_i^V = 0 \quad (\text{III.15})$$

d) Balanço de Energia na Fase Líquida:

Forma diferencial:

$$HF_i^L + H_{i+1}^L + \varepsilon_i^L - H_i^L - m_i^L \frac{dH_i^L}{dt} - H_i^L \frac{dm_i^L}{dt} = 0 \quad (\text{III.16})$$

Forma algébrica:

$$HF_i^L + H_{i+1}^L + \varepsilon_i^L - H_i^L - H_i^L \frac{dm_i^L}{dt} = 0 \quad (\text{III.17})$$

e) Equações de Taxa

Os termos de transporte que aparecem nos balanços de massa e de energia são definidos como:

$$n_{ji}^V \equiv \int N_{ji}^V da_i \quad (\text{III.18})$$

$$n_{ji}^L \equiv \int N_{ji}^L da_i \quad (\text{III.19})$$

$$\varepsilon_i^V \equiv \int E_i^V da_i \quad (\text{III.20})$$

$$\varepsilon_i^L \equiv \int E_i^L da_i \quad (\text{III.21})$$

Onde N_{ji} e E_i são os fluxos molares e de energia, respectivamente, em um ponto particular na dispersão das duas fases e da_i é a diferencial da área interfacial através da qual o fluxo ocorre.

Fazendo balanços de massa e de energia na interface tem-se que:

$$n_{ji}^L - n_{ji}^V = 0 \quad (\text{III.22})$$

$$\varepsilon_i^L - \varepsilon_i^V = 0 \quad (\text{III.23})$$

Os fluxos molares em cada fase podem ser calculados por:

$$N_j^V = J_j^V + N_t^V y_j \quad (\text{III.24})$$

$$N_j^L = J_j^L + N_t^L x_j \quad (\text{III.25})$$

Onde N_t é o fluxo molar total, y_j e x_j são as frações molares no seio do vapor e do líquido, respectivamente, do componente j . Considerou-se a composição da corrente deixando o

estágio como a composição do seio das fases. Essa consideração é equivalente à suposição de que o seio das fases está completamente misturado.

Os fluxos difusivos J_j^V e J_j^L são calculados por, escritos na forma matricial:

$$(J^V) = c_t^V [k^V] (y^V - y^L) \quad (\text{III.26})$$

$$(J^L) = c_t^L [k^L] (x^L - x^V) \quad (\text{III.27})$$

onde c_t é a densidade da mistura, $[k]$ é a matriz dos coeficientes de transferência de massa multicomponente.

Assim, as taxas de transferência de massa são:

$$(n_i^V) = c_{ii}^V [k_i^V] a_i (y_i - y_i^L) + n_{ii}^V (y_i) \quad (\text{III.28})$$

$$(n_i^L) = c_{ii}^L [k_i^L] a_i (x_i^L - x_i) + n_{ii}^L (x_i) \quad (\text{III.29})$$

É preciso calcular os coeficientes de transferência de massa da mistura multicomponente nas fases líquidas e gasosas.

Existem diversas maneiras de se determinar $[k_i^V]a_i$. Neste trabalho será utilizado o método de Krishna e Standart (1976), sendo:

$$[k_i^V] a_i = [G_i^B]^{-1} a_i [G_i^A] \{ \exp[G_i^A] - [I] \}^{-1} \quad (\text{III.30})$$

Os termos da matriz $[G_i]$ são definidos pelos elementos:

$$G_{i,j,j} = \frac{g_{i,j}}{kb_{i,j,c}^V a_i} + \sum_{k=1}^c \frac{g_{i,k}}{kb_{i,j,k}^V a_i} \quad k \neq j \text{ e } j = 1a(c-1) \quad (\text{III.31})$$

$$G_{i,j,k} = -g_{i,j} \left(\frac{1}{kb_{i,j,k}^V a_i} - \frac{1}{kb_{i,j,c}^V a_i} \right) \quad k \neq j \text{ e } j = 1a(c-1) \quad (\text{III.32})$$

Sendo que: $[G_i] = [G_i^B] / a_i$ onde $g_{i,j} = y_{i,j}$ e $[G_i] = [G_i^A]$ onde $g_{i,j} = N_{i,j}$

Para as equações acima, verifica-se que para calcular os coeficientes de transferência de massa multicomponente é necessário calcular os coeficientes de transferência de massa binários.

Através do método AIChE para o número de unidades de transferência (King, 1980) pode-se calcular o produto do coeficiente de transferência de massa binários multiplicado pela área interfacial como função das propriedades físicas da mistura e da geometria do sistema. Para uma coluna com pratos tem-se:

$$kb_{i,j,k}^V a_i = \frac{0,776 + 0,04567HW - 0,2377 \times 10^{-0,5} F_i^F + 87,319 \times 10^{-6} L_i^F F_i^V}{\left(\frac{10^{-2} \mu_i^{\text{mist},V}}{\rho_i^{\text{mist},V} DIF_{i,j,k}^V} \right)^{0,5}} F_i^V \quad (\text{III.33})$$

Onde,

$$F_i^F = \frac{F_i^V PM_i^{\text{mist},V} \sqrt{\rho_i^{\text{mist},V}}}{\rho_i^{\text{mist},V} \text{AREA}} \quad (\text{III.34})$$

$$L_i^F = \frac{F_i^L PM_i^{\text{mist},L}}{\rho_i^{\text{mist},L} EM} \quad (\text{III.35})$$

$$PM_i^{\text{mist},V} = \sum_{j=1}^c y_{i,j} PM_j \quad (\text{III.36})$$

$$PM_i^{\text{mist},L} = \sum_{j=1}^c x_{i,j} PM_j \quad (\text{III.37})$$

Onde HW é altura da represa, EM é o espaçamento médio para o fluxo do líquido e AREA é a área de borbulhamento.

Para o cálculo da matriz dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida, utilizando o método de Krishna e Standart (1976), tem-se que:

$$[k_i^L] a_i = [G_i^B]^{-1} a_i [G_i^C] [G_i^D] \quad (\text{III.38})$$

Onde,

$$[G_i^D] = [G_i^E] \{ \exp[G_i^E] \} \{ \exp[G_i^E] - [I] \}^{-1} \quad (\text{III.39})$$

$$[G_i^E] = [G_i^C]^{-1} [G_i^A] \quad (\text{III.40})$$

Os termos da matriz $[G_i]$ são definidos pelos elementos:

$$G_{i,j,j} = \frac{g_{i,j}}{kb_{i,j,c}^L a_i} + \sum_{k=1}^c \frac{g_{i,k}}{kb_{i,j,k}^L a_i} \quad k \neq j \text{ e } j = 1a(c-1) \quad (\text{III.41})$$

$$G_{i,j,k} = -g_{i,j} \left(\frac{1}{kb_{i,j,k}^L a_i} - \frac{1}{kb_{i,j,c}^L a_i} \right) \quad k \neq j \text{ e } j = 1a(c-1) \quad (\text{III.42})$$

Sendo que: $[G_i] = [G_i^B]/a_i$ onde $g_{i,j} = x_{i,j}$ e $[G_i] = [G_i^A]$ onde $g_{i,j} = N_{i,j}$

A matriz $[G_i^C]$ representa os fatores termodinâmicos, com elementos dados por:

$$G_{i,j,k}^C = \frac{x_{i,j}}{x_{i,k}} \frac{\partial \ln \gamma_{i,j}}{\partial \ln x_{i,k}} \quad j = 1a(c-1) \text{ e } k = 1a(c-1) \quad (\text{III.43})$$

Onde a derivada do coeficiente de atividade é determinada numericamente.

Da mesma maneira que na fase vapor, para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa multicomponente na fase líquida é necessário calcular os coeficientes de transferência de massa binários.

O produto do coeficiente de transferência de massa binário pela área interfacial é calculado pelo método AIChE (King, 1980) para colunas de pratos:

$$kb_{i,j,k}^L a_i = \left(4,124 \times 10^4 \text{DIF}_{i,j,k}^L \right)^{0,5} \left(0,21313 \times 10^{-0,5} F_i^F + 0,15 \right) t_i^L F_i^L \quad (\text{III.44})$$

O tempo de contato médio do líquido (t_i^L) é dado por:

$$t_i^L = 1,2002HU_i \frac{Z^L}{L_i^F} \quad (\text{III.45})$$

HU é o *hold up* do líquido no prato, que é calculado por:

$$HU_i = 0,0254(1,65 + 7,4803HW + 80,478L_i^F - 0,5328F_i^F) \quad (\text{III.46})$$

Os termos F_i^F e L_i^F são calculados pelas equações III.34 e III.35, respectivamente.

Os valores da altura (HW) e comprimento (LW) do vertedor, distância percorrida pelo líquido no prato (Z^L), espaçamento médio para fluxo do líquido (EM) e área de borbulhamento (AREA) são valores que podem ser medidos em uma coluna existente.

A Figura III.4 apresenta o significado físico de algumas das variáveis de projeto da coluna. A área de borbulhamento é, basicamente, a área compreendida entre os vertedores de entrada e saída. A distância percorrida pelo líquido é a própria distância entre os vertedores de entrada e saída. O espaçamento máximo para o fluxo de líquido é o diâmetro do prato e o mínimo é o comprimento do vertedor, logo, o espaçamento médio para o fluxo do líquido (EM) deve estar entre estes dois valores.

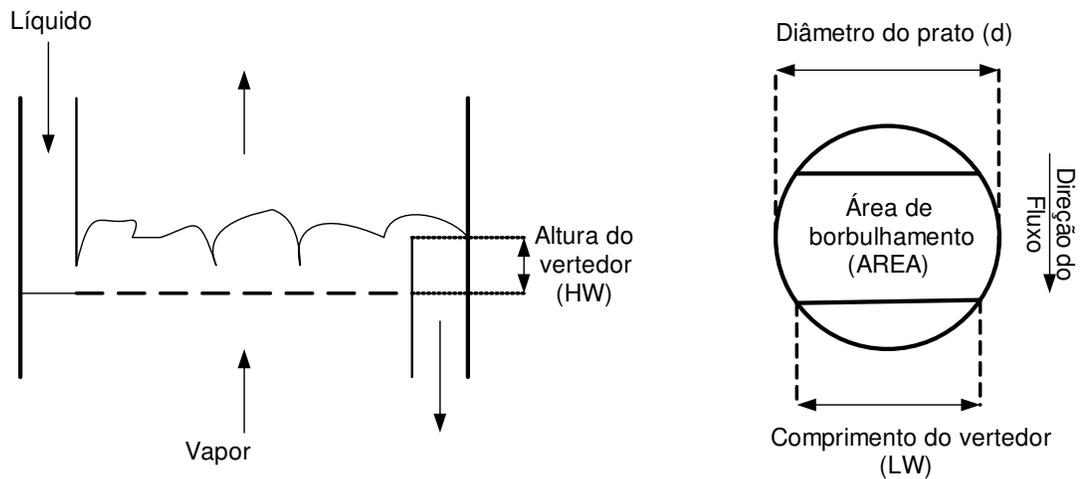


Figura III.4 Representação de um prato.

Neste trabalho, no caso de uma simulação em que esses dados não são conhecidos, esses valores foram fixados através das seguintes relações, deduzidas a partir de detalhes de construção de pratos verificados em várias referências (Coates e Pressburg, 1961, Smith, 1963, Treybal, 1964, Holland, 1981, Gardner e McLean, 1969, Gani e Ruiz, 1987, Yu e Luyben, 1987, Ranzi et al., 1987, Gorak, 1987, Kister e Haas, 1987, Kalbassi et al., 1987, Porter et al., 1987).

Diâmetro do prato $\rightarrow d$

Altura da represa $\rightarrow HW=0,05d$

Distância média percorrida pelo líquido $\rightarrow Z^L=0,70d$

Espaçamento médio para o fluxo de líquido $\rightarrow EM=0,70d$

Área de borbulhamento $\rightarrow AREA=0,75\pi d^2/4$

Os fluxos de energia, em cada fase, podem ser calculados por:

$$E_i^V = hc_i^V(T_i^V - T_i^L) + \sum_{j=1}^c N_{i,j} \bar{H}_{i,j}^V \quad (\text{III.47})$$

$$E_i^L = hc_i^L(T_i^L - T_i^V) + \sum_{j=1}^c N_{i,j} \bar{H}_{i,j}^L \quad (\text{III.48})$$

Daí tem-se que:

$$\varepsilon_i^V = hc_i^V a_i (T_i^V - T_i^L) + \sum_{j=1}^c n_{i,j} \bar{H}_{i,j}^V \quad (\text{III.49})$$

$$\varepsilon_i^L = hc_i^L a_i (T_i^L - T_i^V) + \sum_{j=1}^c n_{i,j} \bar{H}_{i,j}^L \quad (\text{III.50})$$

Na fase vapor é considerada a correção de Ackerman para fluxos mássicos altos (Sherwood et al., 1975):

$$\varepsilon_i^V = hc_i^V a_i \left(\frac{\beta_i^V}{e^{\beta_i^V} - 1} \right) (T_i^V - T_i^L) + \sum_{j=1}^c n_{i,j} \bar{H}_{i,j}^V \quad (\text{III.51})$$

Onde:

$$\beta_i^V = \sum_{j=1}^c \left(\frac{n_{i,j} C_{p,i,j}^V}{hc_i^V a_i} \right) \quad (\text{III.52})$$

Para o cálculo do coeficiente de transferência de calor na fase vapor, a analogia de Chilton-Colburn é considerada (Welty et al., 1984), a qual relaciona a média dos coeficientes de transferência de massa binários com o coeficiente de transferência de calor (Bird et al., 1960).

$$hc_i^V a_i = (kb_{i,j,k}^V a_i)^{\text{medio}} Cp_i^{\text{mist,V}} (Le_i^V)^{2/3} \quad (\text{III.53})$$

Sendo:

$$Le_i^V = \frac{ct_i^{\text{mist,V}} PM_i^{\text{mist,V}}}{\rho_i^{\text{mist,V}} Cp_i^{\text{mist,V}} (DIF_{i,j,k}^V)^{\text{medio}}} \quad (\text{III.54})$$

$$(kb_{i,j,k}^V a_i)^{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c kb_{i,j,k}^V a_i y_{i,j} y_{i,k}}{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c y_{i,j} y_{i,k}} \quad \text{onde } k \neq j \quad (\text{III.55})$$

$$(DIF_{i,j,k}^V)^{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c DIF_{i,j,k}^V y_{i,j} y_{i,k}}{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c y_{i,j} y_{i,k}} \quad \text{onde } k \neq j \quad (\text{III.56})$$

$$Cp_i^{\text{mist,V}} = \sum_{j=1}^c y_{i,j} Cp_{i,j}^V \quad (\text{III.57})$$

$$ct_{i,j}^{\text{mist,V}} = \frac{\sum_{j=1}^c y_{i,j} ct_{i,j}^V (PM_j)^{1/3}}{\sum_{j=1}^c y_{i,j} (PM_j)^{1/3}} \quad (\text{III.58})$$

Na fase líquida, o cálculo de hc_i^L é feito usando a analogia da penetração.

$$hc_i^L a_i = (kb_{i,j,k}^L a_i)^{\text{medio}} Cp_i^{\text{mist,L}} \sqrt{\frac{\alpha_i}{(\text{DIF}_{i,j,k}^L)^{\text{medio}}}} \quad (\text{III.59})$$

Onde:

$$\alpha_i = \frac{ct_i^{\text{mist,L}} PM_i^{\text{mist,L}}}{\rho_i^{\text{mist,L}} Cp_i^{\text{mist,L}}} \quad (\text{III.60})$$

$$(kb_{i,j,k}^L a_i)^{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c kb_{i,j,k}^L a_i x_{i,j} x_{i,k}}{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c x_{i,j} x_{i,k}} \quad \text{onde } k \neq j \quad (\text{III.61})$$

$$(\text{DIF}_{i,j,k}^L)^{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c \text{DIF}_{i,j,k}^L x_{i,j} x_{i,k}}{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c x_{i,j} x_{i,k}} \quad \text{onde } k \neq j \quad (\text{III.62})$$

$$Cp_i^{\text{mist,L}} = \sum_{j=1}^c x_{i,j} Cp_{i,j}^L \quad (\text{III.63})$$

$$ct_{i,j}^{\text{mist,L}} = \frac{\sum_{j=1}^c x_{i,j} ct_{i,j}^L (PM_j)^{1/3}}{\sum_{j=1}^c x_{i,j} (PM_j)^{1/3}} \quad (\text{III.64})$$

As propriedades físicas, de transporte e termodinâmicas necessárias são calculadas através de equações, métodos ou correlações adequados, como mostra a Tabela III.3.

f) Somatórios:

$$1 - \sum_{j=1}^c x_{i,j} = 0 \quad (\text{III.65})$$

$$1 - \sum_{j=1}^c y_{i,j} = 0 \quad (\text{III.66})$$

$$1 - \sum_{j=1}^c x_{i,j}^I = 0 \quad (\text{III.67})$$

$$1 - \sum_{j=1}^c y_{i,j}^i = 0 \quad (\text{III.68})$$

g) Relações de Equilíbrio:

O equilíbrio de fases é assumido apenas na interface, relacionando as frações molares das fases líquida e vapor na interface pela Equação III.6.

Portanto, tem-se o seguinte número de equações a serem resolvidas:

Assim, o número total de equações é $6c+7$ para cada estágio. Com o modelo de estágios de não equilíbrio tem-se $4c+3$ equações a mais que no modelo de estágios de equilíbrio, pois é preciso escrever balanços de massa e de energia para cada fase, além das equações para o cálculo da transferência de massa e de energia entre as fases líquida e vapor. Contudo, o número de graus de liberdade continua o mesmo. A Tabela III.6 lista o número de variáveis no modelo de não equilíbrio.

Tabela III.5 Número de equações que modelam um estágio de não equilíbrio no estado estacionário.

Equações	Número de equações
Balanços de massa para a fase vapor	$c+1$
Balanços de massa para a fase líquida	$c+1$
Balanços de massa na interface	c
Balanços de energia	3
Equação de taxa de transferência de massa e de energia	$2c$
Equações de soma	2
Relações de equilíbrio na interface	c

Assim, o número total de equações é $6c+7$ para cada estágio. Com o modelo de estágios de não equilíbrio tem-se $4c+3$ equações a mais que no modelo de estágios de equilíbrio, pois é preciso escrever balanços de massa e de energia para cada fase, além das equações para o cálculo da transferência de massa e de energia entre as fases líquida e vapor. Contudo, o número de graus de liberdade continua o mesmo. A Tabela III.6 lista o número de variáveis no modelo de não equilíbrio.

Tabela III.6 Número de variáveis de um estágio de não equilíbrio.

Variáveis	Número de variáveis
Fração molar de líquido	c
Fração molar de vapor	c
Frações molares de líquido e de vapor na interface	$2c$
Fluxo molar total de líquido	1
Fluxo molar total de vapor	1
Temperatura nas fases líquida e vapor	2
Temperatura na interface	1
Taxas de transferência de massa	$2c$
Taxas de transferência de energia	2

Portanto, trata-se de um sistema com $6c+7$ equações e $6c+7$ variáveis, possível de ser resolvido. Para o modelo de estágios de não equilíbrio podem ser feitas as mesmas especificações que no modelo de estágios de equilíbrio.

Doravante os programas desenvolvidos para simulação de colunas de destilação usando a modelagem de estágios de não equilíbrio para processos em estado estacionário e não estacionário serão chamados de DISNON e DISNOD, respectivamente.

III.3 Resultados das Simulações

Selecionou-se dois casos de estudo base para apresentar os resultados das simulações em estado estacionário e não estacionário com as modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio: a separação da mistura ideal n-pentano/n-hexano/n-heptano por destilação convencional e a separação da mistura etanol/água por destilação extrativa, utilizando tetraetilenoglicol como solvente. O tetraetilenoglicol é um potencial substituto do etilenoglicol para a produção de álcool anidro, dada a não toxicidade do mesmo (Ito, 2002).

III.3.1 Caso de estudo 1: Mistura n-pentano/n-hexano/n-heptano

Os dados para a simulação deste sistema são apresentados na Figura III.5. Especificou-se a razão de refluxo (1,0) e a vazão de destilado (200,0 mol/h). Além disso, para a modelagem de estágios de equilíbrio, todos os estágios terão eficiência de 100%.

Para este sistema, considerou-se as fases líquida e vapor como ideais. Os coeficientes da equação de Antoine, para o cálculo da pressão de saturação, podem ser encontrados na Tabela A.1, no Apêndice A deste trabalho.

Para validar o software EQUILIBR, desenvolvido para simulação em estado estacionário e com a modelagem de estágios de equilíbrio, comparou-se os perfis gerados por este software com aqueles calculados, para o mesmo sistema, pelo simulador comercial HYSYS. A Figura III.6 mostra que os perfis de temperatura calculados são praticamente coincidentes. Os demais perfis também foram coincidentes.

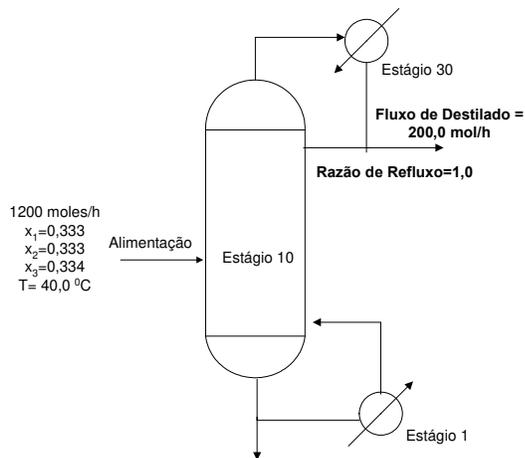


Figura III.5 Dados e especificações para a coluna de destilação da mistura n-pentano(1)/n-hexano(2)/n-heptano(3).

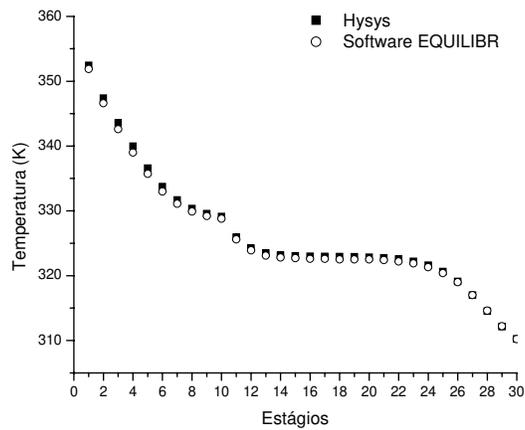
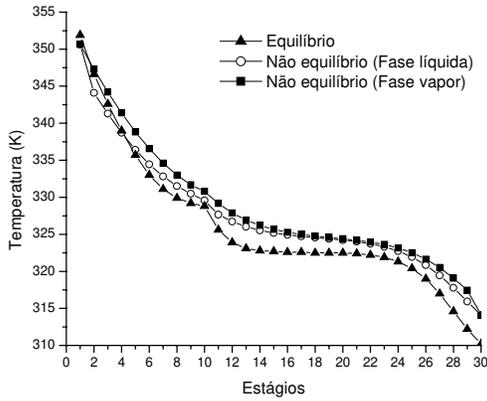
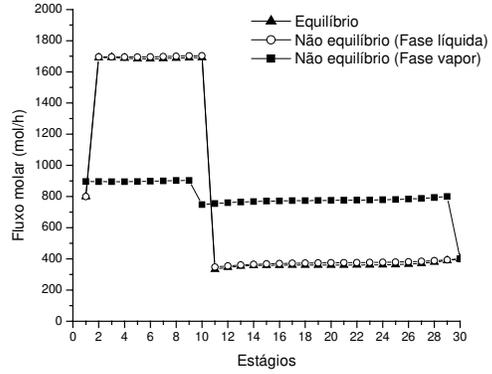


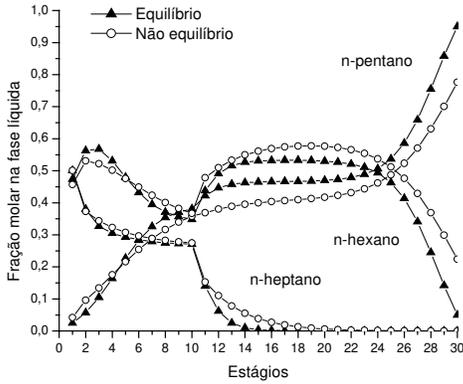
Figura III.6 Comparação do perfil de temperatura calculado pelo software EQUILIB e pelo simulador comercial HYSYS.



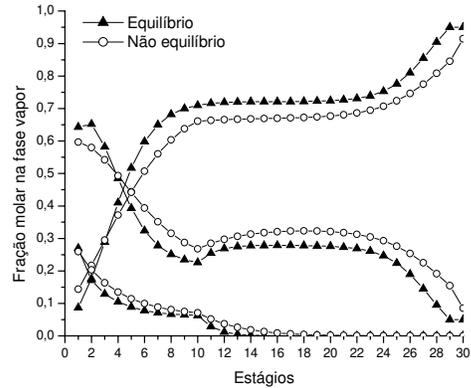
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura III.7 Comparação dos perfis calculados com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.

A Figura III.7 mostra uma comparação dos resultados obtidos com as modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio. O modelo de estágios de equilíbrio considera eficiência global de 100%. Para o modelo de estágios de não equilíbrio supôs-se o diâmetro da coluna igual a 0,5m.

Analisando os perfis de temperatura e de fluxo mostrados na Figura III.7 (a) e (b), verifica-se que a fase vapor controla os fenômenos de transferência de massa e de energia, visto que os perfis das fases líquida são próximos dos perfis de equilíbrio. Esse fenômeno já era esperado, pois os parâmetros de transporte da fase líquida têm valores numéricos menores que da fase vapor. Por exemplo, a difusividade da fase líquida é da ordem de 10^{-9} m²/s, enquanto que a difusividade da fase vapor é de 10^{-5} m²/s.

Além disso, verifica-se que todos os perfis de fração molar obtidos com o modelo de estágios de equilíbrio são bem diferentes do modelo de estágios de não equilíbrio (Figuras III.7 (c) e (d)).

Utilizando as modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio, verificou-se também qual era o número de estágios mínimos para conseguir a convergência do programa, especificando-se a razão de refluxo e uma composição no destilado. Assumiu-se que quando o programa não convergisse era porque a partir daquela configuração seria impossível atingir a separação desejada. Neste procedimento, otimizou-se a posição da alimentação, com o objetivo de minimizar a carga térmica do refeedor.

Com a modelagem de estágios de equilíbrio o número mínimo de estágios alcançado foi 11, enquanto que com a modelagem de estágios de não equilíbrio esse número subiu para 21, mostrando como a modelagem de estágios de equilíbrio subestima o número de estágios necessários para uma dada separação.

Quanto ao tempo computacional, de maneira geral, verificou-se que este tempo é cerca de 13 vezes maior com a modelagem de estágios de não equilíbrio.

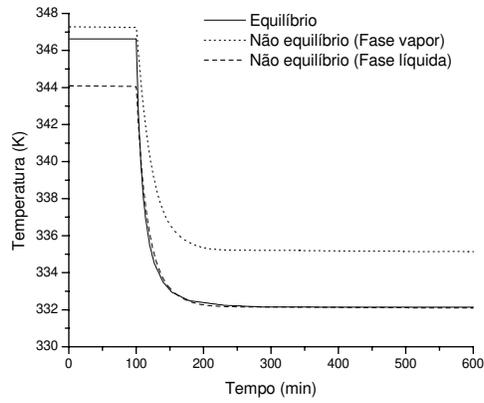
Realizou-se também a simulação dinâmica da separação desta mistura ideal, utilizando as modelagens de estágio de equilíbrio e de não equilíbrio. Assumiu-se que os acúmulos volumétricos no condensador e no refeedor eram de 0,1 m³. Provocou-se uma perturbação no tempo de 100 min até um tempo final de 600 min, onde o novo estado estacionário já era atingido.

Diferentes perturbações podem ser feitas no sistema. A fim ilustrativo, provocou-se uma perturbação na vazão de alimentação, dobrando seu valor inicial.

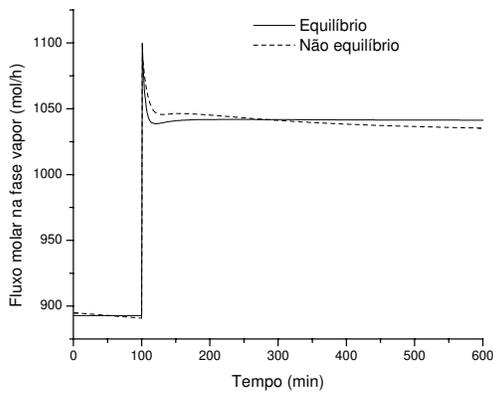
Primeiramente verificou-se que os perfis do novo estado estacionário gerados pelos programas desenvolvidos para simulação em estado não estacionário (DINAMICO e DISNOD) coincidem com os perfis calculados pelos programas EQUILIBR e DISNON. Sendo assim, é possível utilizar os softwares desenvolvidos para o estado não estacionário para calcular os perfis também em estado estacionário, porém com um aumento no tempo computacional.

É possível verificar os perfis em relação ao tempo em cada um dos estágios da coluna de destilação. A Figura III.8 mostra os perfis dinâmicos no estágio 2, próximo ao refeedor da coluna após um aumento na vazão de alimentação de 1200 mol/h para 2400 mol/h.

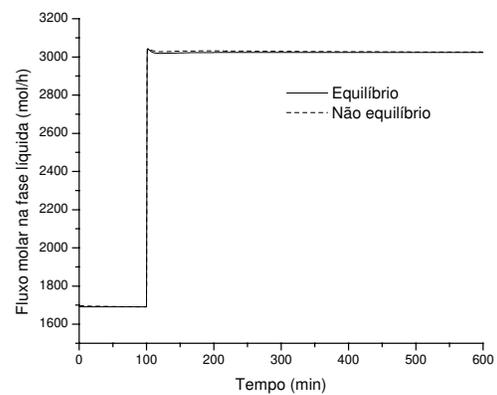
Com relação aos perfis de temperatura (Figura III.8 (a)), observa-se que o novo estado estacionário da temperatura da fase líquida, calculado com o modelo de estágios de não equilíbrio é próximo ao novo estado estacionário predito pela modelagem de estágios de equilíbrio. Contudo, em relação à fase vapor observa-se que os novos estados estacionários preditos com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio são diferentes. Isso confirma que a fase vapor controla os fenômenos de transferência.



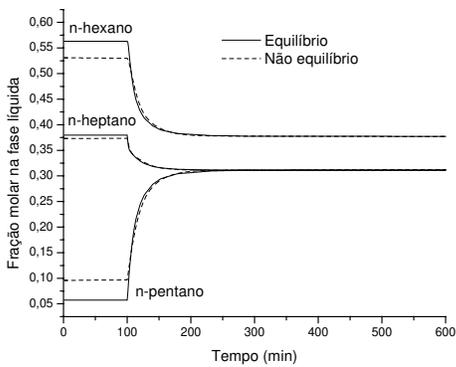
(a)



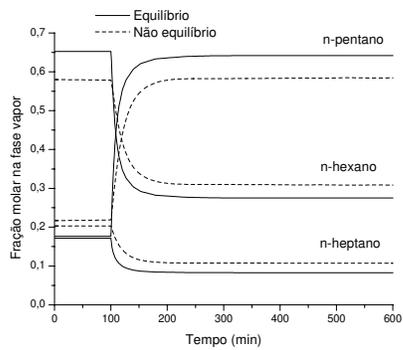
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura III.8 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 2 (próximo ao refeedor), após um aumento na vazão de alimentação.

Quando aumenta-se a vazão de alimentação a temperatura no estágio 2 diminui e a fração molar dos componentes mais pesados também diminuem. Este fenômeno já era esperado, visto que manteve-se as mesmas especificações (razão de refluxo=1 e fluxo de destilado=200 mol/h).

III.3.2 Caso de estudo 2: Mistura etanol/água/tetraetilenoglicol

O caso de estudo escolhido para avaliar os programas desenvolvidos e interpretar os resultados obtidos é a separação da mistura etanol e água por destilação extrativa, utilizando tetraetilenoglicol como solvente. A Figura III.9 apresenta os dados de entrada para a simulação do processo de destilação extrativa. As especificações para o simulador foram a vazão de refluxo e o fluxo de calor no refeedor.

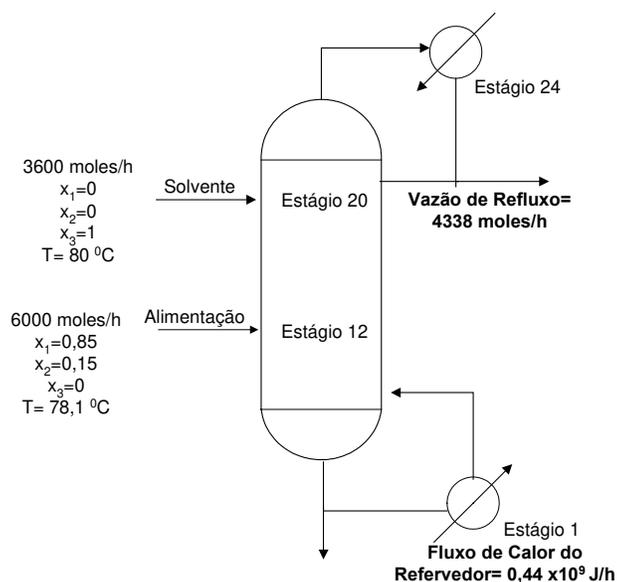


Figura III.9 Especificações para a coluna de extração da mistura etanol(1) + água(2), utilizando tetraetilenoglicol(2) como solvente.

Para este sistema, considerou-se a fase vapor como ideal e os coeficientes da equação de Antoine, para o cálculo da pressão de saturação, podem ser encontrados na Tabela A.1 no Apêndice A deste trabalho. A não idealidade da fase líquida foi modelada com a equação NRTL (Apêndice A). Utilizou-se os parâmetros do modelo NRTL reportados no simulador comercial HYSYS. Estes valores estão apresentados na Tabela A.2, localizada no Apêndice A deste trabalho. Para a simulação com o modelo de estágios de não equilíbrio considerou-se uma coluna com 0,5 m de diâmetro.

Para avaliar o desempenho do programa EQUILIBR, comparou-se o perfil de temperatura obtido com o calculado pelo simulador comercial HYSYS, para as mesmas condições e especificações.

Analisando a Figura III.10, nota-se que os perfis são praticamente coincidentes. As pequenas diferenças observadas são devido às diferenças nas correlações e parâmetros utilizados para o cálculo de algumas propriedades físico-químicas, como, por exemplo, pressões de vapor, entalpias e densidades. A Figura III.10 mostra que existem descontinuidades no perfil de temperatura nos estágios de alimentação da mistura etanol + água e do solvente, conforme esperado.

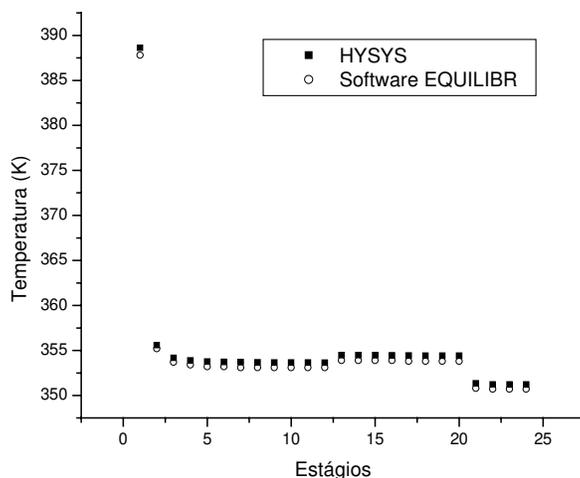
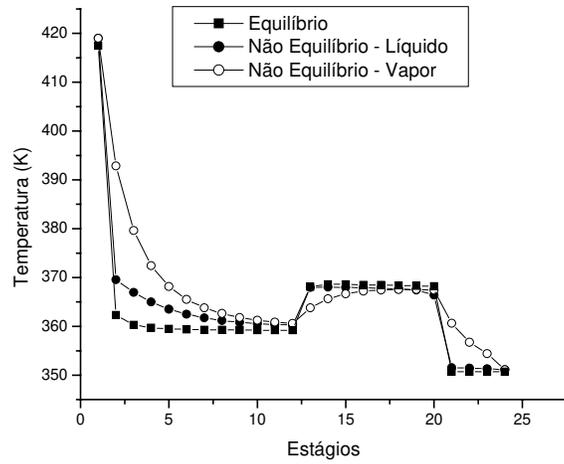


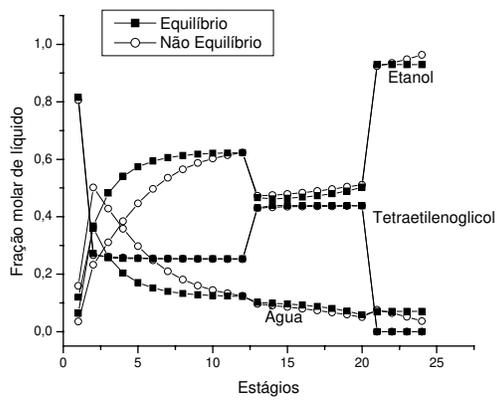
Figura III.10 Comparação do perfil de temperatura calculado pelo software EQUILIB e pelo simulador comercial HYSYS.

Diversos resultados apresentados na literatura ilustram que a modelagem de estágios de não equilíbrio é mais adequada para representar os perfis reais de uma coluna de destilação. A Figura III.11 mostra uma comparação entre os perfis calculados com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio. Nota-se que o perfil de temperatura calculado com o modelo estágios de não equilíbrio da fase vapor difere mais do perfil calculado com o modelo de estágios de equilíbrio. Este comportamento já era esperado visto que a fase vapor controla os fenômenos de transferência. As Figuras III.11 (b) e (c) mostram as diferenças existentes entre as frações molares calculadas pelos dois modelos.

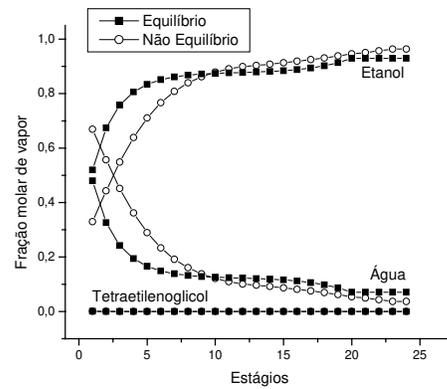
No tempo igual a 100 min o calor do refeedor foi perturbado positiva e negativamente. Verificou-se o comportamento dinâmico da coluna de destilação nos estágios 2 (próximo ao refeedor), 12 (estágio de alimentação do azeótropo binário), 20 (estágio de alimentação do solvente) e 23 (próximo ao condensador). O calor no refeedor foi aumentado de $0,44 \times 10^9$ J/h para $0,48 \times 10^9$ J/h (Figuras III.12 – III.15) e diminuído para $0,40 \times 10^9$ J/h (Figuras III.16 – III.19).



(a)

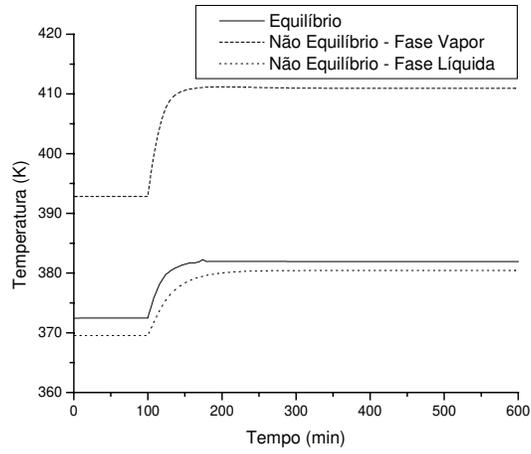


(b)

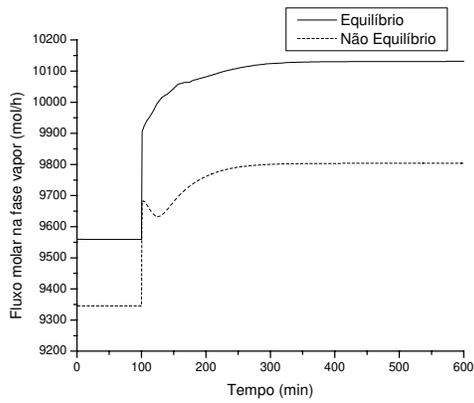


(c)

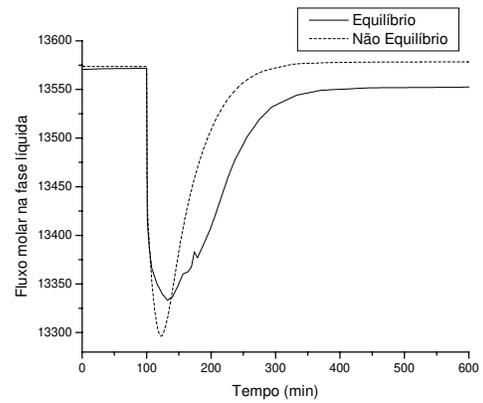
Figura III.11 Comparação dos perfis calculados com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.



(a)

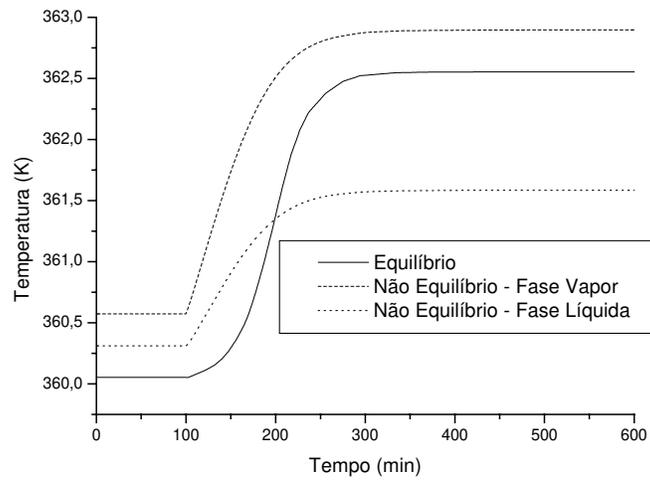


(b)

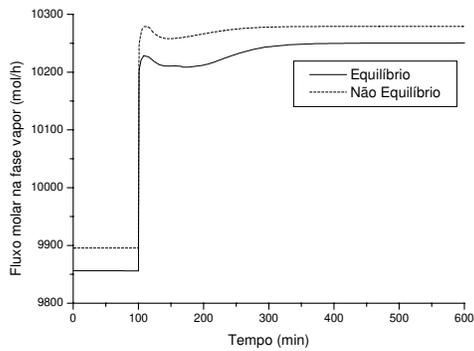


(c)

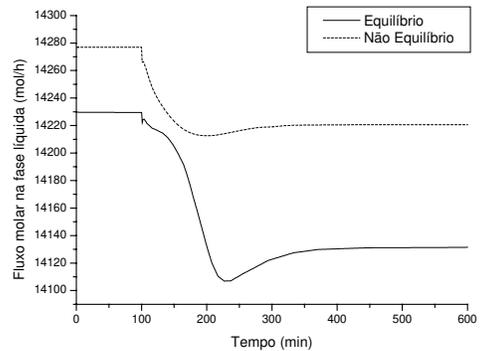
Figura III.12. Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 2 (próximo ao refeedor), após um aumento no calor fornecido ao refeedor.



(a)

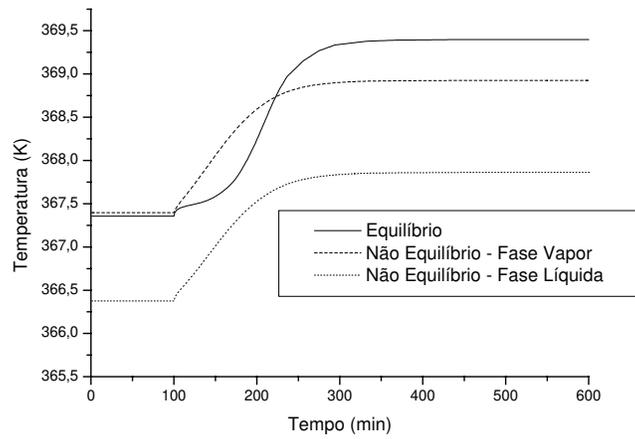


(b)

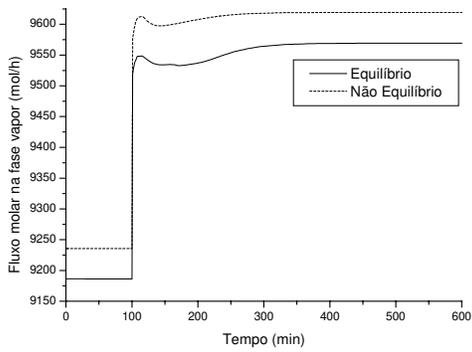


(c)

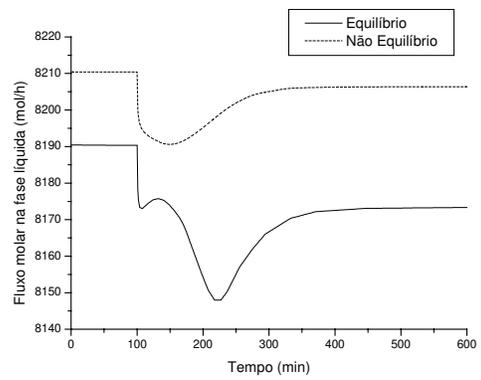
Figura III.13 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 12 (alimentação do azeótropo binário), após um aumento no calor fornecido ao refeedor.



(a)

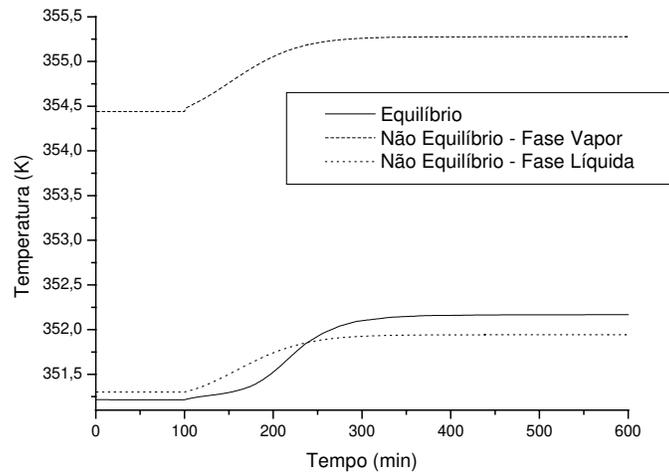


(b)

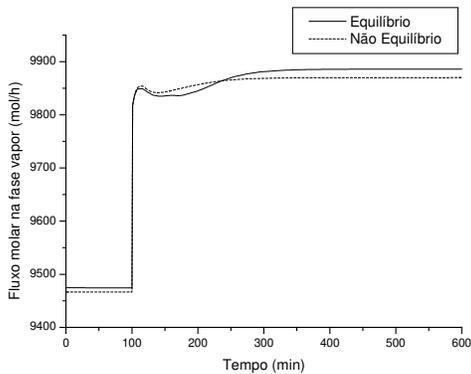


(c)

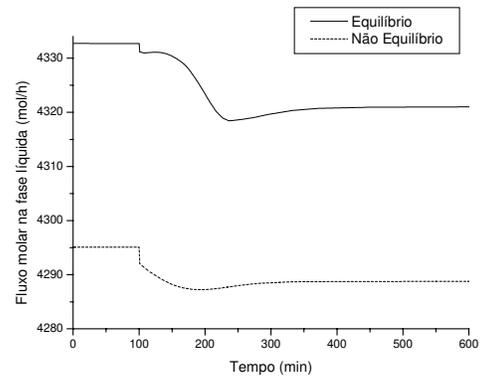
Figura III.14 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 20 (alimentação do solvente), após um aumento no calor fornecido ao refeedor.



(a)



(b)

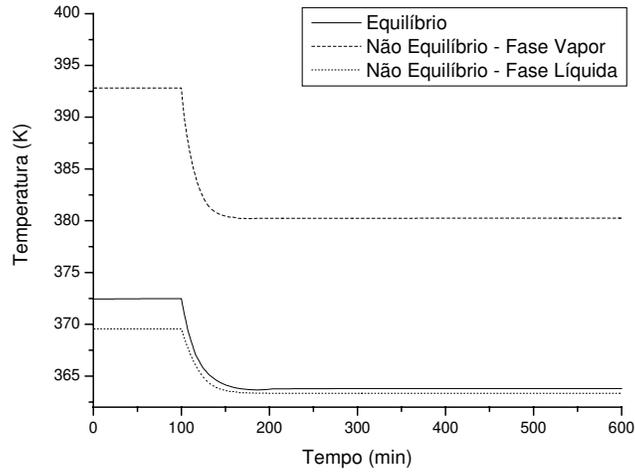


(c)

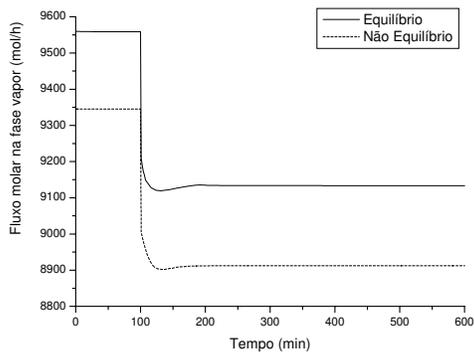
Figura III.15 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 23 (próximo ao condensador), após um aumento no calor fornecido ao refeededor.

Pelas Figuras III.12 – III.15 pode-se verificar que o aumento na carga térmica acarreta um aumento na temperatura e um aumento na vaporização, do qual decorre uma diminuição no fluxo molar de líquido e um aumento no fluxo molar de vapor. Assim, a

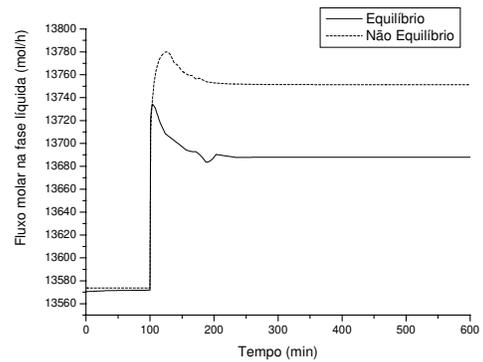
quantidade de água vaporizada aumenta, acarretando em uma diminuição da pureza de etanol obtida no topo da coluna.



(a)



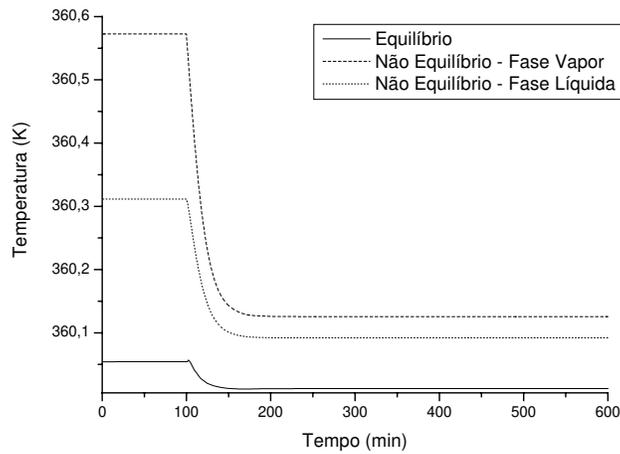
(b)



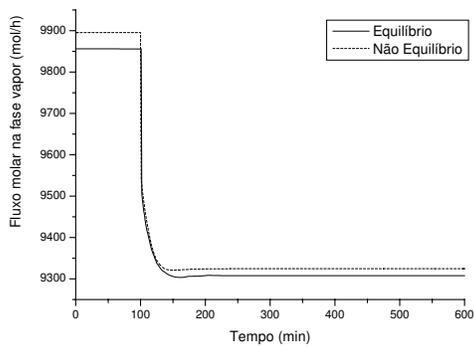
(c)

Figura III.16 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 2 (próximo ao refeedor), após uma diminuição no calor fornecido ao refeedor.

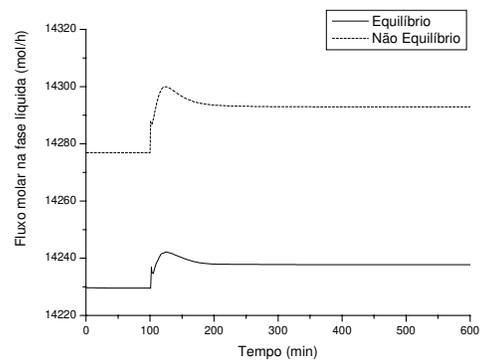
Percebe-se que, também no regime dinâmico, os perfis calculados com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio não são coincidentes, embora mostrem uma mesma tendência. O novo estado estacionário obtido pelas duas modelagens não é o mesmo.



(a)

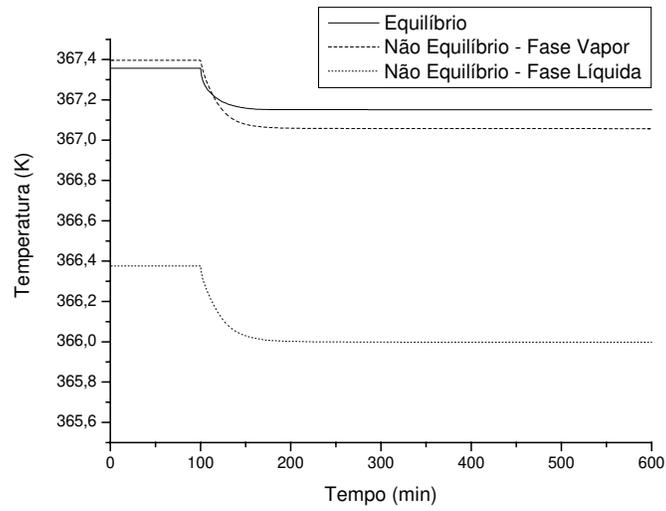


(b)

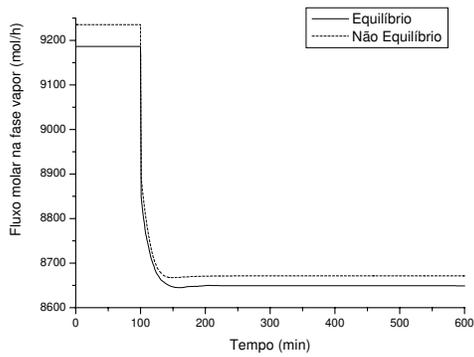


(c)

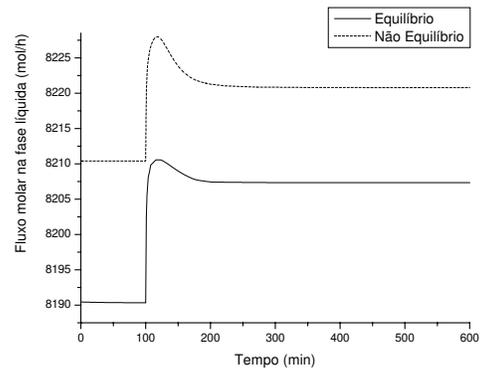
Figura III.17 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 12 (alimentação do azeótropo binário), após uma diminuição no calor fornecido ao refeedador.



(a)

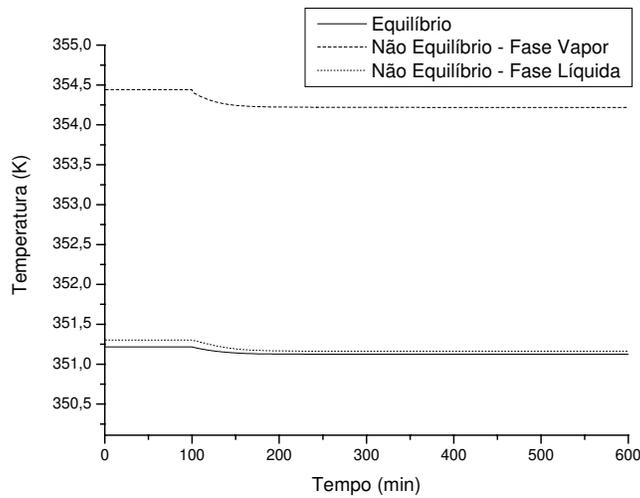


(b)

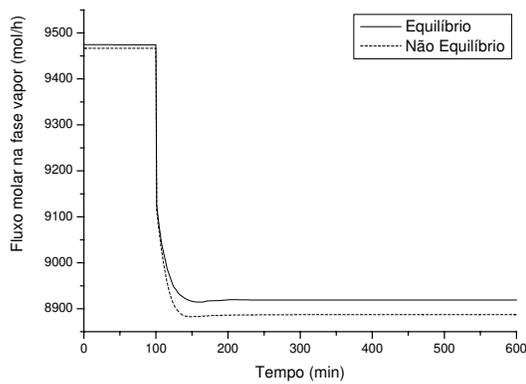


(c)

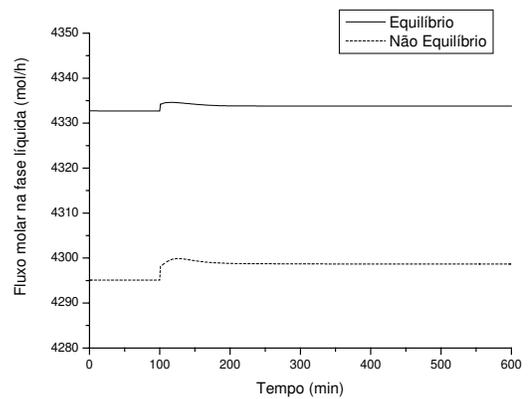
Figura III.18 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 20 (alimentação do solvente), após uma diminuição no calor fornecido ao refeedor.



(a)



(b)



(c)

Figura III.19 Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio no estágio 23 (próximo ao condensador), após uma diminuição no calor fornecido ao refeedor.

A diminuição na carga térmica acarreta o efeito inverso do aumento, ou seja, um aumento na quantidade de líquido e uma diminuição da temperatura, além de uma melhor

pureza do etanol extraído. Analisando as figuras apresentadas, verifica-se que o aumento na carga térmica acarreta um maior período transiente que a diminuição.

III.4 Discussões Finais

A principal contribuição deste trabalho é certamente a disponibilidade de um programa computacional livre e robusto para simulação de colunas de destilação em estado estacionário e regime transiente utilizando as modelagens de estágios de equilíbrio ou de não equilíbrio.

Além disso, a partir das simulações efetuadas foi possível determinar uma série de conclusões relevantes, tomando como base os casos de estudo analisados.

Com relação aos métodos matemáticos para a solução do conjunto de equações, conclui-se que um método simultânea é mais indicado, visto que tem um menor tempo computacional e é mais robusto, quando comparado ao método seqüencial.

Comparando os perfis calculados com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio, percebe-se que o perfil de composição, temperatura e fluxo da fase líquida calculados com o modelo de estágios de não equilíbrio é bastante próximo ao perfil calculado com o modelo de estágios de equilíbrio. Isto confirma que a fase vapor é quem controla os fenômenos de transferência. Contudo, os perfis calculados referentes a fase vapor, calculados com o modelo de estágios de não equilíbrio, são diferentes dos perfis preditos pelo modelo de estágios de equilíbrio. Além disso, o modelo de estágio de equilíbrio subestima o número de estágios necessários para uma dada separação.

Com relação às simulações em estado não estacionário, notou-se que o modelo de estágios de não equilíbrio apresenta, no geral, um maior tempo transiente, ou seja, uma resposta mais lenta. Além disso, os caminhos dinâmicos percorrido pelas duas modelagens são diferentes, obtendo, na maioria das vezes, novos estados estacionários diferentes.

CAPÍTULO IV

CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS UTILIZANDO O MODELO DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO E DE NÃO EQUILÍBRIO

A principal tarefa antes da proposição de um determinado esquema de separação é certamente a caracterização da mistura. Para tanto, uma das ferramentas gráficas disponível e altamente utilizada é o mapa de curvas residuais. Contudo, a construção de mapas de curvas residuais com o modelo de estágios de equilíbrio pode não representar corretamente o comportamento da mistura e levar a erros de projeto.

Barros (1997) desenvolveu novas correlações para o cálculo de eficiência de pratos e de componentes no processo de destilação. Nesse capítulo serão apresentadas as correlações de Barros & Wolf para o cálculo de eficiências de pratos e de componentes. Estas correlações serão validadas com dados experimentais de Meirelles et al. (1992) e com perfis calculados com o modelo de estágios de não equilíbrio de Krishnamurthy e Taylor (1985a). Este capítulo apresenta a validação das correlações de Barros & Wolf para alguns casos de estudos e algumas especificações. Um estudo mais completo de tais correlações pode ser encontrado em Barros (1997). Contudo, o resgate destas correlações é fundamental para sua aplicação nos mapas de curvas residuais.

Os mapas de curvas residuais serão, então, construídos levando em consideração as correções previstas pela correlação de Barros & Wolf para componentes. Serão abordados sistemas ideais e não ideais, com e sem fronteiras de destilação. No caso de mapas de curvas residuais com fronteiras de destilação, será analisada profundamente a questão da possibilidade de cruzamento da mesma, contradizendo as conclusões dos trabalhos de Springer e co-autores (Nava e Krishna (2004), Springer et al. (2002a,b,c,d,e), Springer et al. (2003), e Springer e Krishna (2001)).

Segundo apresentado por Taylor et al. (2004), mapas de curvas residuais serão também calculados com o modelo de estágios de não equilíbrio de Krishnamurthy e Taylor (1985a), analisando as mesmas questões levantadas no parágrafo anterior.

IV.1 As Correlações de Barros & Wolf para Eficiência

As correlações para predição de eficiências disponíveis na literatura apresentam uma série de limitações. Algumas têm aplicação restrita e não levam em conta parâmetros e/ou propriedades importantes, outras, com uma boa fundamentação teórica, são difíceis de serem utilizadas e/ou implementadas em simuladores.

Neste sentido, Barros (1997) desenvolveu novas correlações para o cálculo de eficiências em colunas de destilação, levando em conta parâmetros de transferência de massa e de calor. As correlações de Barros & Wolf, sendo assim denominadas, foram obtidas através de ajuste de parâmetros de mistura (condutividade térmica, densidade, capacidade calorífica e viscosidade) que variam com a eficiência. O procedimento utilizado pelos autores consistiu em perturbar os valores de eficiência, através de simulação, e observar a resposta em função de determinados parâmetros da mistura. Assim, selecionou-se os parâmetros que mais teriam influência na resposta, utilizando técnicas de planejamento fatorial. Para ajustar os parâmetros das equações desenvolvidas, os autores realizaram análises estatísticas, baseando-se no método Quasi-Newton.

Barros (1997) desenvolveu duas diferentes correlações, uma delas aplicada à destilação convencional (Equação IV.1, para pratos e Equação IV.2, para componentes) e outra para destilação extrativa (Equação IV.3, para pratos e Equação IV.4, para componentes).

$$Eff_i = 38,5309 \left(\frac{ct_{i,m} DIF_{i,m} \rho_{i,m} PM_{i,m}}{Cp_{i,m} \mu_{i,m}^2} \right)^{-0,04516} \quad (IV.1)$$

$$\text{Eff}_{i,j} = 38,5309 \left(\frac{\text{ct}_{i,j} \text{DIF}_i \rho_{i,j} \text{PM}_{i,j}}{\text{Cp}_{i,j} \mu_{i,j}^2} \right)^{-0.04516} \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{Eff}_i = 19,37272 \left(\frac{\text{ct}_{i,m} \text{DIF}_{i,m} \rho_{i,m} \text{PM}_{i,m}}{\text{Cp}_{i,m} \mu_{i,m}^2} \right)^{-0.109588} \quad (\text{IV.3})$$

$$\text{Eff}_{i,j} = 19,37272 \left(\frac{\text{ct}_{i,j} \text{DIF}_i \rho_{i,j} \text{PM}_{i,j}}{\text{Cp}_{i,j} \mu_{i,j}^2} \right)^{-0.109588} \quad (\text{IV.4})$$

onde Eff_i é o valor da eficiência no prato i e $\text{Eff}_{i,j}$ representa a eficiência do componente j no prato i .

Os valores de eficiência dependem, então, das seguintes propriedades: condutividade térmica (ct), densidade (ρ), capacidade calorífica (Cp), viscosidade (μ), peso molecular (PM) e difusividade (DIF). As correlações para destilação convencional e extrativa diferem apenas nos seus coeficientes. No cálculo das eficiências de pratos, considera-se as propriedades da mistura, conforme apresentado nas Equações IV.5-9. Para calcular a eficiência de componentes, tem-se as propriedades de cada componente puro.

$$\text{ct}_{i,m} = \frac{\sum_{j=1}^c \text{ct}_{i,j} \text{PM}_j^{2/3} x_j}{\sum_{j=1}^c \text{PM}_j^{2/3} x_j} \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{Cp}_{i,m} = \sum_{j=1}^c \text{Cp}_{i,j} x_j \quad (\text{IV.6})$$

$$\rho_{i,m} = \sum_{j=1}^c \rho_{i,j} x_j \quad (\text{IV.7})$$

$$\mu_{i,m} = \frac{\sum_{j=1}^c \mu_{i,j} PM_j^{1/3} X_j}{\sum_{j=1}^c PM_j^{1/3} X_j} \quad (IV.8)$$

$$DIF_{i,m} = \frac{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c DIF_{i,j,k} X_{i,j} X_{i,k}}{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c X_{i,j} X_{i,k}} \quad \text{for } k \neq j \quad (IV.9)$$

Para as propriedades de mistura, desprezou-se os efeitos das propriedades parciais molares. Com relação ao cálculo das difusividades, Taylor e Krishna (1993) colocam que os coeficientes binários de difusão em misturas ternárias são similares àqueles em misturas binárias. Essa investigação será limitada a misturas ternárias.

As propriedades físicas e de transportes de cada um dos componentes serão calculadas de acordo com equações, correlações ou métodos recomendados na literatura (Reid et al., 1988, Perry et al., 1997). A Tabela IV.1 apresenta cada um dos métodos escolhidos.

Tabela IV.1 Equações, correlações ou métodos aplicados no cálculo de propriedades físicas e de transportes.

Propriedade	Equação, método ou correlação
Condutividade térmica (k_j)	Equação de Sato e Reidel
densidade (ρ_j)	Correlação de Goyal
Capacidade térmica (Cp_j)	Para álcoois: método de contribuição de grupo de Missenard Para outros compostos: método de Rowlinson e Bondi
viscosidade (μ_j)	Método de Orrick e Erbar
difusividade ($D_{j,k}$).	Método de Wilke e Chang para soluções diluídas, corrido pelo método de Vignes para soluções concentradas

IV.2 Validação das Correlações de Barros & Wolf

Para verificar os perfis de eficiências calculados pelas correlações de Barros & Wolf, as mesmas foram implementadas no software EQUILIBR, descrito no Capítulo III. Assim, em cada estágio é calculado o valor da eficiência do prato e de cada componente. Os perfis gerados foram, então, comparados com os calculados pelo software DISNON, que calcula os perfis da coluna em estado estacionário, considerando o modelo de estágios de não equilíbrio. Os detalhes do software DISNON também foram apresentados no Capítulo III desta tese.

O primeiro caso de estudo considerado é formado por uma mistura ideal de n-pentano, n-hexano e n-heptano, conforme descrito na Tabela III.4. Porém, as especificações foram: fluxo de destilado de 200 mol/h e razão de refluxo igual a 2,0. Para os cálculos de

equilíbrio de fases, utilizou-se a modelagem γ - ϕ , supondo as fases líquida e vapor como ideais. As constantes da equação de Antoine, para o cálculo das pressões de saturação de cada componente, são apresentadas na Tabela A.1, no Apêndice A deste trabalho.

Os perfis de eficiência, tanto de prato quanto de componentes, são apresentados na Figura IV.1. Nota-se que o perfil de eficiência do prato fica entre os perfis dos componentes, variando entre 55 e 60%. Contudo, é preciso ter claro que o perfil obtido é influenciado pelas especificações impostas.

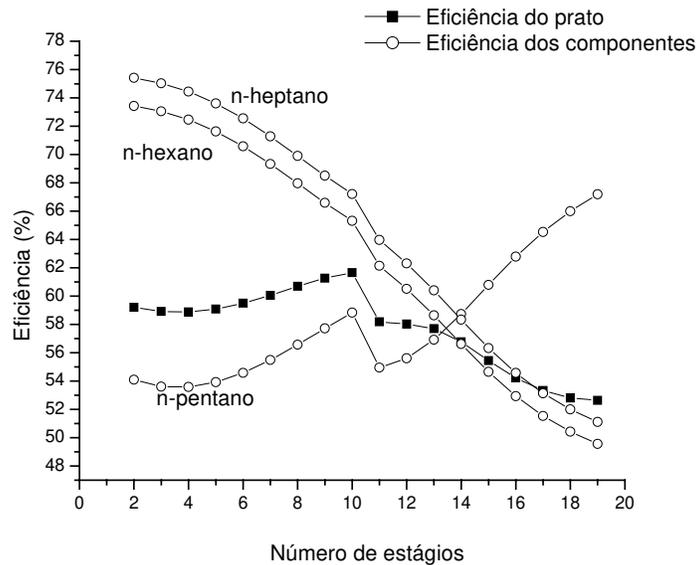
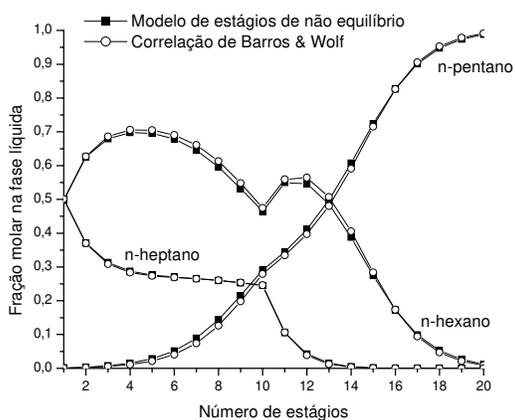


Figura IV.1 Perfis de eficiência para o sistema n-pentano/n-hexano/n-heptano.

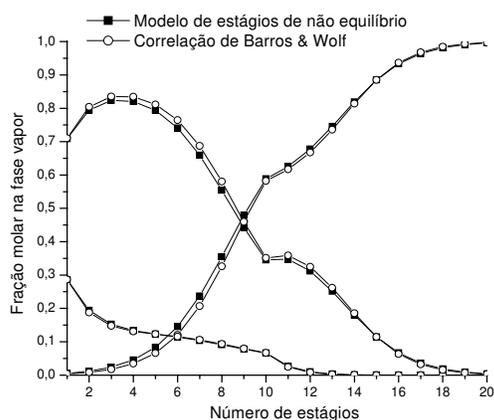
A fim de verificar a validade das equações de Barros & Wolf, comparou-se os perfis de composição gerados pelos modelos de estágios de não equilíbrio e pelo modelo de estágios de equilíbrio corrigido pela correlação de Barros & Wolf para cada um dos componentes. A Figura VI.2 mostra que estes perfis são praticamente coincidentes. A Figura IV.2 (a) apresenta os perfis de composição da fase líquida e a Figura IV.2 (b) da fase

vapor. Para o modelo de estágios de não equilíbrio considerou-se uma coluna de destilação com diâmetro de 0,4 m.

Uma vez sabe-se que o modelo de estágios de não equilíbrio é, atualmente, o mais adequado para representar os dados reais de uma coluna de destilação, tem-se que com a correlação de Barros & Wolf é possível aproximar-se dos resultados obtidos com o modelo de estágios de não equilíbrio, com um custo computacional mais baixo e sem a necessidade de saber previamente o projeto da coluna.



(a)



(b)

Figura IV.2 Comparação dos perfis calculados pelos modelos de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio corrigido pela correlação de Barros & Wolf (sistema: n-pentano/n-hexano/n-heptano).

Considerou-se também dois sistemas ternários não ideais, passíveis de separação por destilação extrativa. Assim, as Equações IV.3 e IV.4 foram utilizadas para calcular os perfis de eficiência dos pratos e dos componentes, respectivamente.

A separação da mistura etanol/água, com o objetivo de produzir álcool anidro, é de grande interesse industrial, principalmente no Brasil, dada a abundância de matéria-prima no país para a produção de álcool e a utilização do mesmo como combustível. Um dos solventes mais utilizados para a produção de álcool anidro via destilação extrativa é o etilenoglicol. Assim, considerou-se o sistema etanol(1)/água(2)/etilenoglicol(3), conforme apresentado na Figura IV.3. As especificações para a simulação estão em **negrito**, ou seja, fluxo de destilado de 78,8 mol/h e razão de refluxo de 1,5.

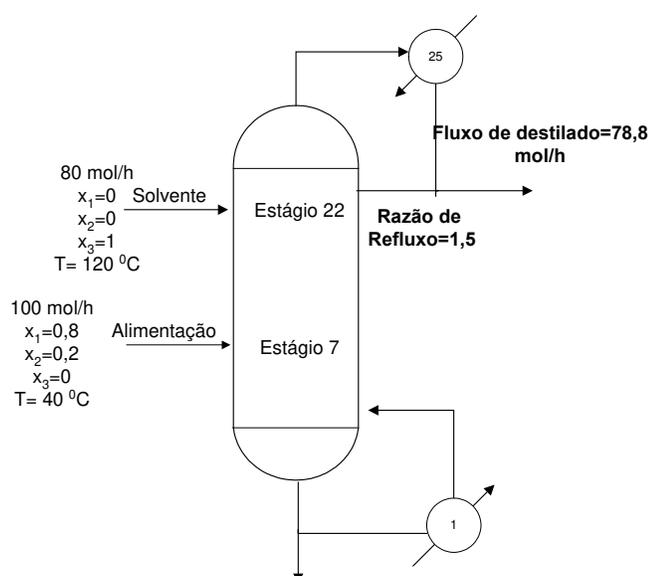


Figura IV.3 Dados e especificações para a simulação do sistema etanol(1)/água(2)/etilenoglicol(3).

Também por processo de destilação extrativa, considerou-se o sistema acetona(1)/metanol(2)/água(3), sendo a água o solvente que promove a separação da mistura azeotrópica acetona/metanol. A Figura IV.4 apresenta os dados de projeto da coluna, as condições de entrada e as especificações (em **negrito**) para este sistema.

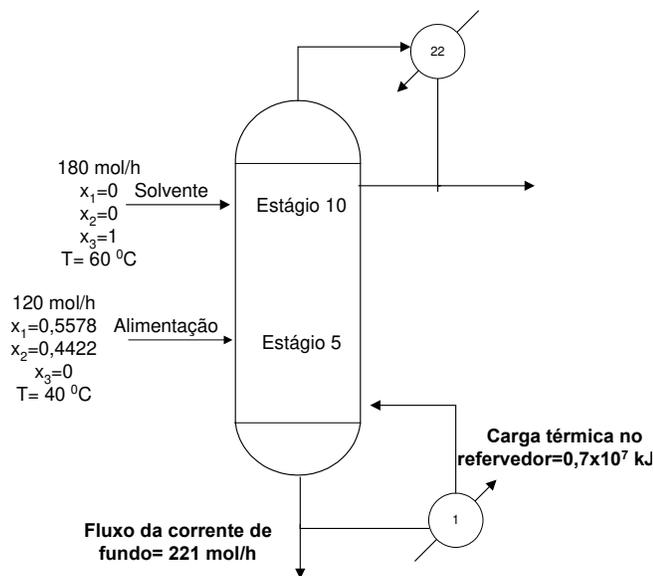
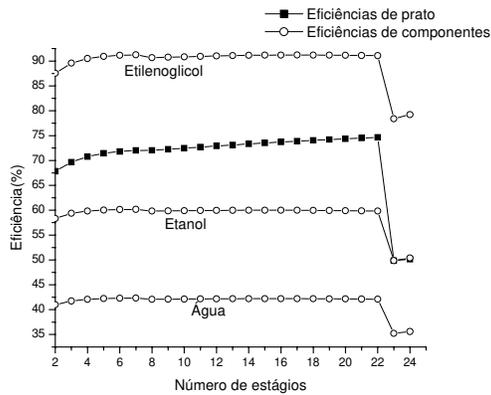


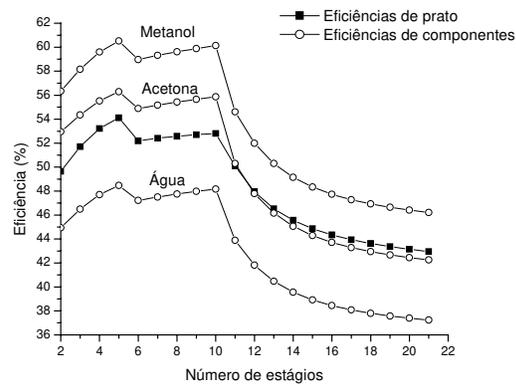
Figura IV.4 Dados e especificações para a simulação do sistema acetona(1)/metanol(2)/água(3).

Para os cálculos de equilíbrio de fases, considerou-se a modelagem γ - ϕ , calculando as não idealidades da fase vapor com a equação do Virial e as da fase líquida com o modelo NRTL. Todo o equacionamento de equilíbrio de fases, bem como os parâmetros e os coeficientes necessários, são apresentados no Apêndice A deste trabalho.

As Figura IV.5 (a) e (b) apresentam os perfis de eficiência para ambos os sistemas não ideais, conforme mostrado também em Barros (1997). Nota-se que os perfis de eficiência do prato ficam entre os perfis de eficiência dos componentes. Para o sistema etanol/água/etilenoglicol, os valores de eficiência variaram entre 90 e 35%. Já para o sistema acetona/metanol/água, observa-se que os valores de eficiência são menores, entre 60 e 35%. Na verdade é o etilenoglicol que apresenta valores mais elevados de eficiência. Isto pode ser explicado pelo fato de que o etilenoglicol é bem mais pesado que os dois outros componentes, permanecendo quase que completamente na fase líquida no interior da coluna. Assim, o etilenoglicol não tem tanta interferência nos fenômenos de transferência de massa, que são controlados pela fase vapor.



(a)

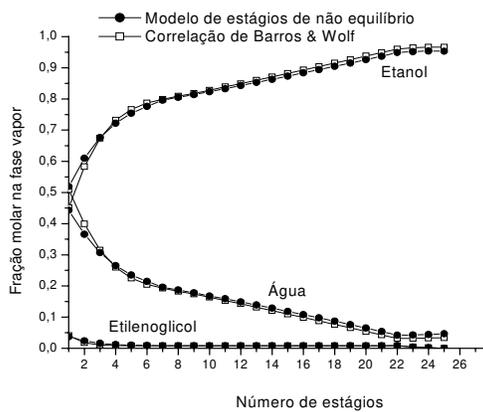


(b)

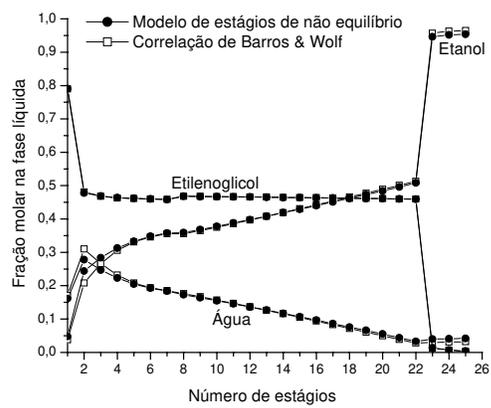
Figura IV.5 Perfis de eficiência de prato e de componentes para os sistemas etanol/água/etilenoglicol (a) e acetona/metanol/água (b).

Outro fato bastante relevante que pode ser observado na Figura IV.5 é a perturbação que é provocada pela corrente de alimentação nos perfis de eficiência. Para o sistema etanol/água/etilenoglicol, a posição de alimentação do solvente é a que mais perturba os perfis de composição, novamente pelo alto ponto de ebulição do etilenoglicol em comparação com o da água e com o do etanol. Para o sistema acetona/metanol/água, ambas as posições, a da alimentação da mistura azeotrópica binária e do solvente, provocam perturbações consideráveis nos perfis de eficiência.

As Figuras IV.6 e IV.7 apresentam uma comparação entre os perfis de composição calculados com os modelos de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio corrigido com a correlação de Barros & Wolf para os sistemas etanol/água/etilenoglicol e acetona/metanol/água, respectivamente, conforme mostrado também em Barros (1997). Considerou-se diâmetro do prato de 0,2 m para o sistema etanol/água/etilenoglicol e de 0,4 m para o sistema acetona/metanol/água. Para ambos os sistemas, observa-se que os perfis são praticamente coincidentes.

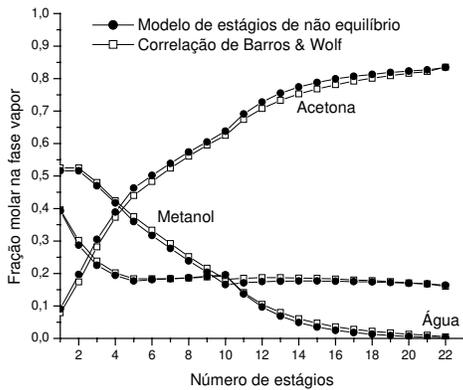


(a)

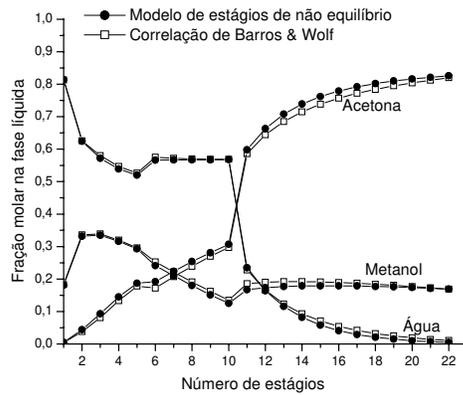


(b)

Figura IV.6 Comparação dos perfis calculados pelos modelos de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio corrigido pela correlação de Barros & Wolf (sistema: etanol/água/etilenoglicol).



(a)



(b)

Figura IV.7 Comparação dos perfis calculados pelos modelos de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio corrigido pela correlação de Barros & Wolf (sistema: acetona/metanol/água).

Uma das indagações que pode surgir é quanto ao valor estipulado para o diâmetro da coluna. Embora os valores escolhidos sejam aqueles geralmente observados na literatura, observa-se que variando o valor do diâmetro da coluna dentro de um limite razoável não há grandes variações nos perfis calculados (Figura IV.8). Para todos os diâmetros avaliados, o modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência global mantém-se mais distante do perfil previsto pelo modelo de estágios de não equilíbrio.

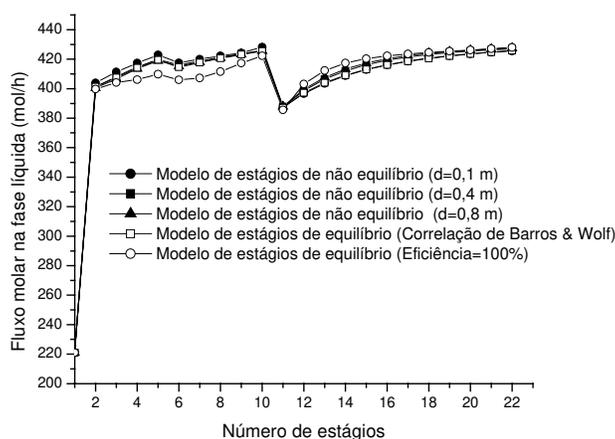


Figura IV.8 Comparação do fluxo molar na fase líquida calculado pelo modelo de estágios de não equilíbrio com diferentes diâmetros e pelo modelo de estágios de equilíbrio corrigido com a correlação de Barros & Wolf e com eficiência global de 100%.

A fim de validar as correlações de Barros & Wolf com dados experimentais, considerou-se os resultados obtidos por Meirelles et al. (1992). Os autores realizaram a separação da mistura etanol + água, utilizando etilenoglicol como solvente. A coluna extrativa contém 60 estágios (sem contar o condensador e o refeedor) e as alimentações da mistura azeotrópica binária e do solvente são nos estágios 31 e 3, respectivamente. Os estágios foram computados do topo para o fundo da coluna. A corrente de alimentação

azeotrópica contém 85% de etanol e 15% de água, em base molar, na temperatura do líquido saturado. O solvente é alimentado puro, também na temperatura de 25°C (atmosférica). A pressão de operação da coluna é 1 atm. A Tabela IV.2 apresenta os dados adicionais deste processo.

Tabela IV.2 Dados experimentais de Meirelles et al. (1992).

Propriedade	Valor
Composição de etanol (fração molar)	0,850
Composição de água (fração molar)	0,150
Razão solvente/alimentação	0,72
Razão de refluxo	1,29
Composição de etanol no topo (fração molar)	0,995
Composição de solvente no fundo (fração molar)	0,807
Composição de água no fundo (fração molar)	0,043

A Figura IV.9 apresenta os resultados experimentais obtidos por Meirelles et al. (1992) em comparação com o perfil calculado pelo modelo de estágios de equilíbrio corrigido pela correlação de Barros & Wolf para os componentes, mostrando excelente concordância dos dados, conforme mostrado também em Barros (1997).

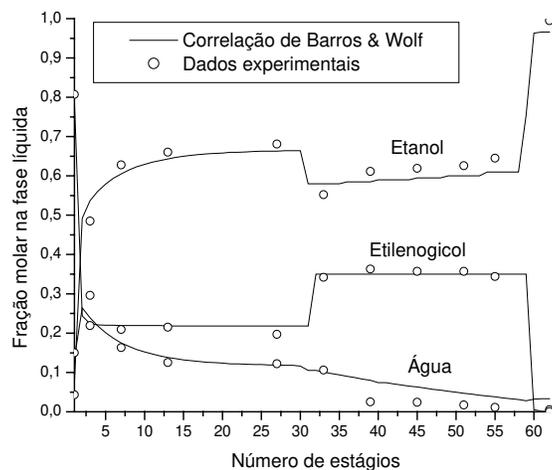


Figura IV.9 Comparação de resultados experimentais com os calculados pela correlação de Barros & Wolf.

Assim, pode-se concluir que a correlação de Barros & Wolf é confiável, visto que a mesma ajusta corretamente os dados calculados pelo modelo de estágios de não equilíbrio, bem como dados experimentais. Tal conclusão é válida para destilações convencional e extrativa.

IV.3 Aplicação das Correlações de Barros & Wolf na Construção de Mapas de Curvas Residuais

Uma vez validada as correlações de Barros & Wolf para o cálculo de eficiências de sistemas ideais e não ideais, as Equações IV.2 e IV.4 foram aplicadas no cálculo de trajetórias líquidas de composições em mapas de curvas residuais. Assim, será possível caracterizar o sistema e estudar o sequenciamento de colunas de destilação utilizando um modelo mais realista que o modelo de estágios de não equilíbrio com eficiência global de 100%. Além, disso, a questão da possibilidade do cruzamento de fronteiras de destilação será também explorada.

A Figura IV.10 é uma representação esquemática de um estágio de destilação, marcando as composições de líquido e de vapor que entram e saem deste estágio.

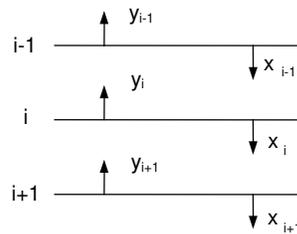


Figura IV.10 Representação esquemática de um estágio de destilação.

Segundo esta notação, a eficiência de Murphree para a fase vapor é definida como:

$$\text{Eff}_{i,j}^{\text{MV}} = \frac{y_{i,j} - y_{i+1,j}}{y_{i,j}^* - y_{i+1,j}} \quad (\text{IV.10})$$

É possível relacionar as fases líquida e vapor através da relação de equilíbrio de fases, sendo:

$$y_{i,j}^* = K_{i,j} x_{i,j} \quad (\text{IV.11})$$

Mapas de curvas residuais representam as trajetórias líquidas de composição de colunas multiestágios operando à refluxo total. A equação da linha de operação de uma coluna operando à refluxo total é:

$$y_{i+1,j} = x_{i,j} \quad (\text{IV.12})$$

Substituindo as equações (IV.11) e (VI.12) na equação (IV.10), obtém-se a seguinte relação:

$$\text{Eff}_{i,j}^{\text{MV}} = \frac{y_{i,j} - y_{i+1,j}}{K_{i,j}x_{i,j} - x_{i,j}} \quad (\text{IV.13})$$

Rearranjando a equação (IV.13):

$$y_{i,j} = \left(1 + \text{Eff}_{i,j}^{\text{MV}} K_{i,j} - \text{Eff}_{i,j}^{\text{MV}}\right) x_{i,j} \quad (\text{IV.14})$$

A equação (IV.14) representa uma relação entre as composições do líquido e do vapor, considerando um correção de eficiência. Substituindo a equação (IV.14) na equação de definição de curvas residuais (Equação II.1) e rearranjando os termos, obtém-se um conjunto de equações diferenciais que representa as trajetórias líquidas de composição, considerando os valores da eficiência de cada componente j no estágio i .

$$\frac{dx_j}{d\xi} = \text{Eff}_j^{\text{MV}} x_j (1 - K_j) \quad (\text{IV.15})$$

Para calcular os valores da eficiência (Eff), as correlações de Barros & Wolf para cada componente j serão utilizadas.

O seguinte algoritmo foi implementado, em linguagem Fortran, para a construção de mapas de curvas residuais de sistemas ternários, considerando a correção da eficiência:

Forneça os valores das frações líquidas molares iniciais, a pressão total do sistema, os parâmetros dos componentes puros (necessários para os cálculos das propriedades físicas e de transportes que aparecem nas Equações IV.2 e IV.4) e os parâmetros para o cálculo das propriedades termodinâmicas de equilíbrio (pressão de vapor e coeficiente de atividade). Todos estes dados podem ser encontrados no Apêndice A para as misturas consideradas neste trabalho. Considerou-se a fase vapor ideal em todos os casos de estudo apresentados neste item;

Em relação a fase líquida, se o sistema é ideal, então o coeficiente de atividade de todos os componentes tem valor unitário e os valores de eficiência são calculados usando a Equação IV.2, uma vez que a destilação convencional pode ser aplicada na separação desta mistura;

Em relação a fase líquida, se o sistema é não ideal, o coeficiente de atividade deve ser calculado com um modelo apropriado, escolhido pelo usuário. Se o mapa de curvas residuais desta mistura não tem fronteiras de destilação, então a Equação IV.4 é aplicada no cálculo da eficiência, uma vez que, neste caso, a destilação extrativa pode ser aplicada. Contudo, se o mapa de curvas residuais apresenta pelo menos uma fronteira de destilação, então, aplica-se a Equação IV.2 no cálculo da eficiência. Neste caso, exclui-se completamente a possibilidade da separação da mistura por destilação extrativa e, em cada região de destilação, a separação da mistura pode ser feita por destilação convencional.

- Calcule o valor de K_j . Na programação elaborada considerou-se a modelagem γ - ϕ (baixas pressões), desprezando a não idealidade da fase vapor ($\phi=1$, baixas pressões). Aplicou-se o método de Newton para a resolução do sistema de equações não linear;
- Integre o conjunto de equações diferenciais (Equação IV.15) para um passo no tempo, calculando, portanto, x_j no tempo $\xi+\delta\xi$. Aplicou-se o método de Runge-Kutta para tal integração;
- Retorne para o passo 2, até que um ponto singular seja alcançado.

Analisou-se os mapas de curvas residuais de quatro sistemas diferentes: n-pentano/n-hexano/n-heptano (um sistema ideal que pode ser separado por destilação convencional), etanol/água/etilenoglicol (um sistema não ideal, porém sem fronteira de destilação que, portanto, pode ser separado por destilação extrativa), metilacetato/metanol/etilacetato (um sistema não ideal com dois pontos azeotrópicos e uma fronteira de destilação) e isopropanol/metanol/água (um sistema não ideal com um ponto azeotrópico e uma fronteira de destilação).

Para a mistura n-pentano/n-hexano/n-heptano, considerou-se as fases líquida e vapor como ideais. Para os demais sistemas, as fase vapor foi considerada ideal e a não idealidade da fase líquida foi calculada com o modelo NRTL. Para o sistema etanol/água/etilenoglicol, considerou-se os parâmetros determinados por Meirelles et al. (1992). Para os demais sistemas, os parâmetros do modelo NRTL são aqueles reportados por Gmehling e Onken (1991). Os coeficientes da equação de Antoine, para o cálculo das pressões de saturação de cada componente, e os parâmetros do modelo NRTL estão apresentados no Apêndice A, deste trabalho.

A Figura IV.11 apresenta o mapa de curvas residuais da mistura ideal n-pentano/n-hexano/n-heptano, com as trajetórias de composição líquidas calculadas como o modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 100% e com valores de eficiência calculados pela correlação de Barros & Wolf para destilação convencional (Equação IV.2). Para este sistema observa-se diferenças muito pequenas entre as duas curvas, embora numericamente os valores calculados de composição sejam significativamente diferentes. Por exemplo,

para um mesmo ponto, tem-se que o valor da composição de n-pentano calculado com o modelo estágios de equilíbrio é de 0,185, enquanto que, aplicando a correlação de Barros & Wolf este valor é de 0,194. Os valores de eficiência calculados ficaram em torno de 40%.

Para analisar um sistema não ideal que pode ser separado por destilação extrativa, considerou-se a separação da mistura etanol e água, utilizando etilenoglicol como solvente. A Figura IV.12 mostra que quando os valores de eficiência calculados pela correlação de Barros & Wolf são considerados observa-se significativas diferenças nas trajetórias líquidas percorridas.

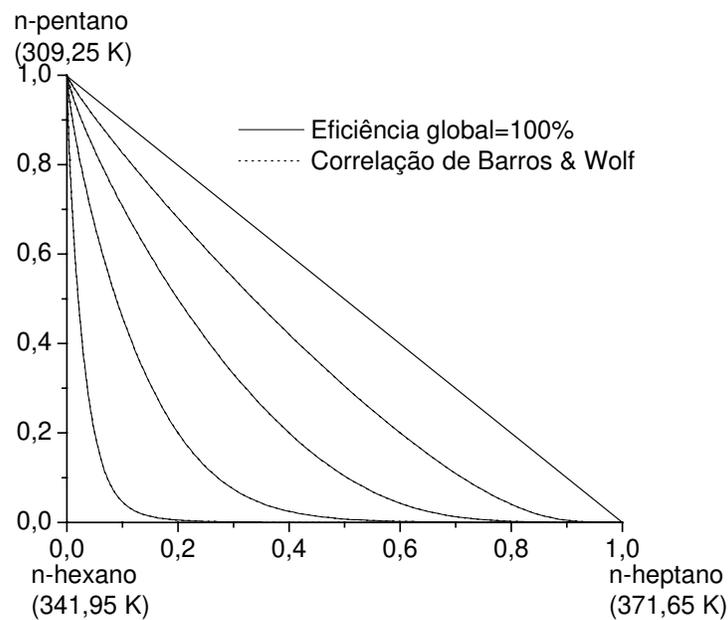


Figura IV.11 Mapa de curvas residuais para o sistema n-pentano/n-hexano/n-heptano considerando o modelo de estágios de equilíbrio com eficiência global de 100% e com a correlação de Barros & Wolf.

Estudou-se também o sistema metilacetato/metanol/etilacetato, um sistema não ideal com dois azeótropos. O mapa de curvas residuais desta mistura apresenta uma fronteira de destilação que divide o diagrama em duas regiões. Na região abaixo da fronteira de destilação obtém-se etilacetato puro como componente de fundo e na região acima tem-se metanol como produto residual. Assim, não é possível obter os três produtos puros com um processo de destilação, uma vez que uma curva residual não pode atravessar uma fronteira de destilação (Doherty e Caldarola, 1985).

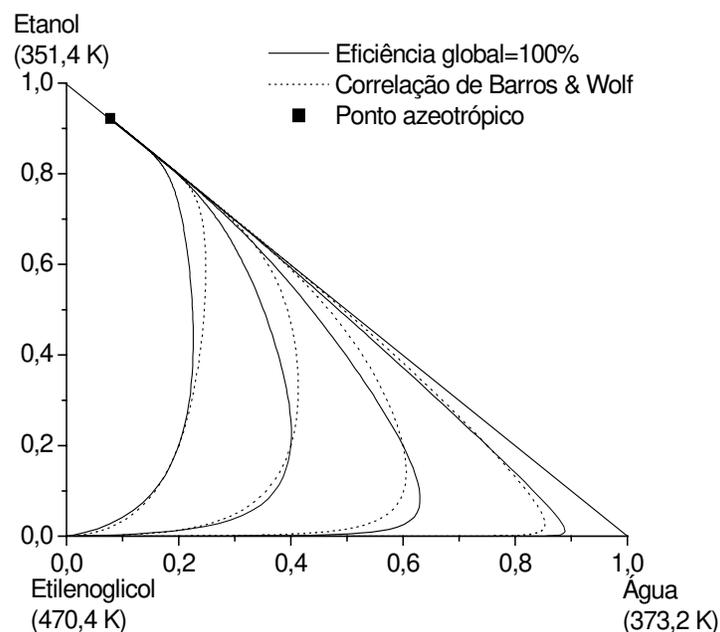


Figura IV.12 Mapa de curvas residuais para o sistema etanol/água/etilenoglicol considerando o modelo de estágios de equilíbrio com eficiência global de 100% e com a correlação de Barros & Wolf.

A fim de avaliar a influência da inclusão da correção pelos valores de eficiência no cálculo das trajetórias de composição líquida, aplicou-se a Equação IV.2, formulada para

destilação convencional, em cada região de destilação, uma vez que em cada uma destas regiões pode-se separar os componentes por destilação convencional.

A Figura IV.13 mostra o mapa de curvas residuais com trajetórias líquidas de composição calculadas com o modelo de equilíbrio (eficiência global de 100%) e com o modelo de estágios de equilíbrio corrigido com valores de eficiência calculados pela correlação de Barros & Wolf. Percebe-se que as trajetórias de composição sofrem modificações considerando uma modelagem ou outra. Estas modificações, assim como as observadas nos demais sistemas, são da mesma ordem que as observadas em trabalhos que analisam o efeito de diferentes modelos no cálculo de trajetórias de composições (Castillo e Towler (1998), Sridhar et al. (2002), Taylor et al. (2004), Nava e Krishna (2004), Springer et al. (2002a,b,c,d,e), Springer et al. (2003), e Springer e Krishna (2001)).

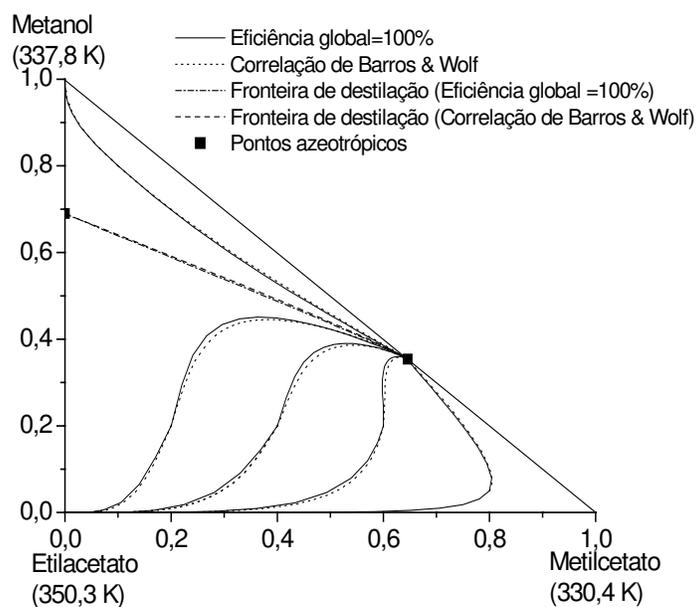


Figura IV.13 Mapa de curvas residuais para o sistema metilacetato/metanol/etilacetato considerando o modelo de estágios de equilíbrio com eficiência global de 100% e com a correlação de Barros & Wolf.

É importante salientar que a fronteira de destilação é também uma trajetória de composição, com a peculiaridade de dividir o diagrama em diferentes regiões de destilação. Sendo assim, a fronteira de destilação também sofrerá modificações em sua trajetória quando modelos diferentes forem aplicadas na sua construção. Este é um ponto que deve permanecer claro durante toda a análise sobre a possibilidade de cruzamento de fronteiras de destilação.

Sendo assim, deve-se observar que na Figura IV.13 são apresentadas as fronteiras de destilação calculadas considerando eficiência global de 100% e valores de eficiência calculados pela correlação de Barros & Wolf.

A questão da possibilidade de cruzamento de fronteiras de destilação foi primeiramente levantada por Springer e co-autores. Springer et al. (2002a) analisou o mapa de curvas residuais do sistema metanol/isopropanol/água, calculando as trajetórias líquidas de composição com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio. Os autores mostram que a partir de uma composição inicial suficientemente próxima a fronteira de destilação é possível que haja o cruzamento da mesma. Isso seria equivalente a dizer que é possível separar em componentes completamente puros a mistura metanol/isopropanol/água por destilação convencional.

Neste trabalho será analisada esta mesma mistura, calculando as trajetórias líquidas de composição com a correlação de Barros & Wolf. Para esta mistura, Pelkonen et al. (2001) apresenta dados experimentais de uma coluna de recheio à refluxo total. A Figura IV.14 mostra a comparação de um dos conjuntos de dados de Pelkonen et al. (2001) com os calculados considerando a correlação de Barros & Wolf. Os dados calculados são coerentes com os experimentais, mostrando a validade da correlação de Barros & Wolf para esta situação.

A Figura IV.15 mostra o mapa de curvas residuais obtido para a mistura metanol/isopropanol/água. Observa-se diferenças nas trajetórias percorridas e deve-se salientar que a fronteira de destilação também sofre modificações em sua trajetória,

permanecendo os mesmos pontos singulares, assim como nos demais casos de estudo apresentados.

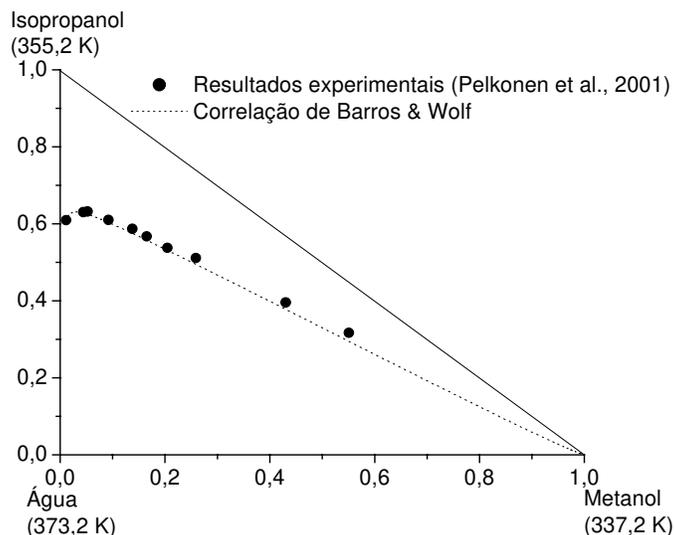


Figura IV.14 Comparação da trajetória líquida de composição obtida com a correlação de Barros & Wolf e com dados experimentais.

Para analisar a possibilidade de trajetórias líquidas de composição atravessarem fronteiras de destilação, calculou-se uma trajetória líquida de composição com composição inicial próxima à fronteira de destilação (57% de metanol e 30% de isopropanol, em base molar). A Figura IV.16 mostra que as trajetórias de composição seguem caminhos diferentes quando são calculadas assumindo eficiência global de 100% ou considerando os valores de eficiência calculados com a correlação de Barros & Wolf. Com eficiência global de 100%, tem-se que a água seria obtida como produto puro de fundo, enquanto que considerando-se os valores preditos pela correlação de Barros & Wolf, obtém-se isopropanol puro como produto residual. Isso mostra como o modelo de estágios de equilíbrio com eficiência global de 100% pode levar a conclusões equivocadas.

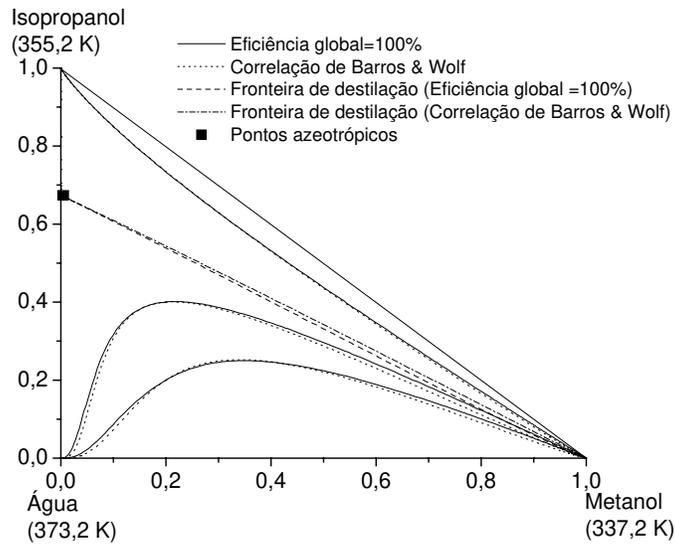


Figura IV.15 Mapa de curvas residuais para o sistema metanol/isopropanol/água considerando o modelo de estágios de equilíbrio com eficiência global de 100% e com a correlação de Barros & Wolf.

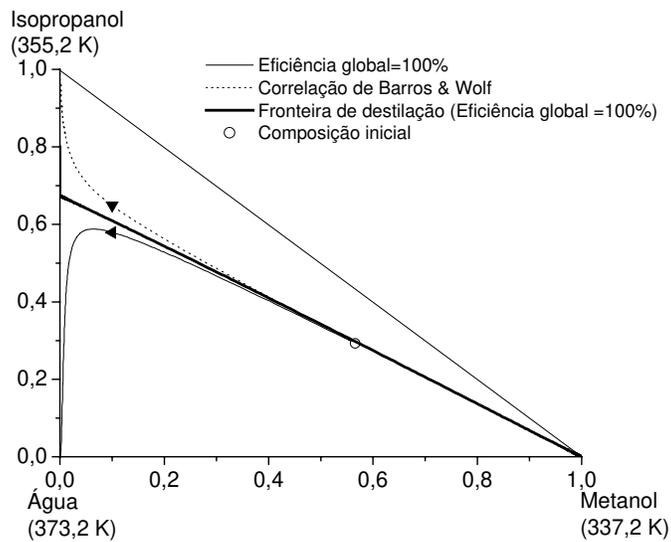


Figura IV.16 Comparação entre trajetórias líquidas de composição calculadas com eficiência global de 100% e com a correlação de Barros & Wolf com composição inicial próxima à fronteira de destilação.

Para analisar melhor a região da fronteira de destilação, a Figura IV.17 reapresenta a Figura IV.16 em outra escala. Analisando a Figura IV.17, o leitor poderia concluir que a trajetória líquida de composição calculada com a correlação de Barros & Wolf está atravessando a fronteira de destilação. Foi exatamente isso que Springer et al. (2001a) concluiu, comparando uma trajetória líquida de composição calculada com o modelo de estágios de não equilíbrio com a fronteira de destilação calculada com o modelo de estágios de equilíbrio. Observe que, aqui propositalmente, a fronteira de destilação calculada com a correlação de Barros & Wolf não é apresentada nas Figuras IV.16 e IV.17.

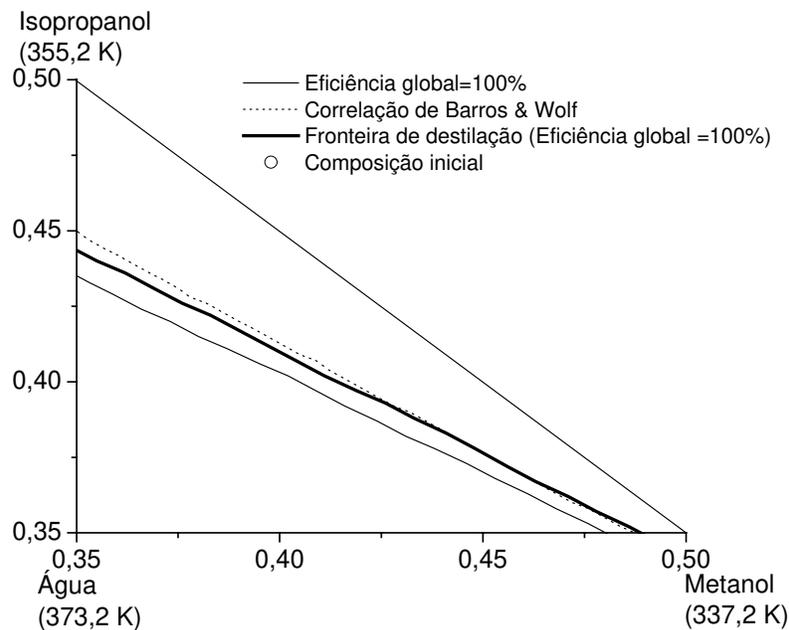


Figura IV.17 Comparação entre trajetórias líquidas de composição calculadas com eficiência global de 100% e com a correlação de Barros & Wolf com composição inicial próxima a fronteira de destilação (escala diminuída).

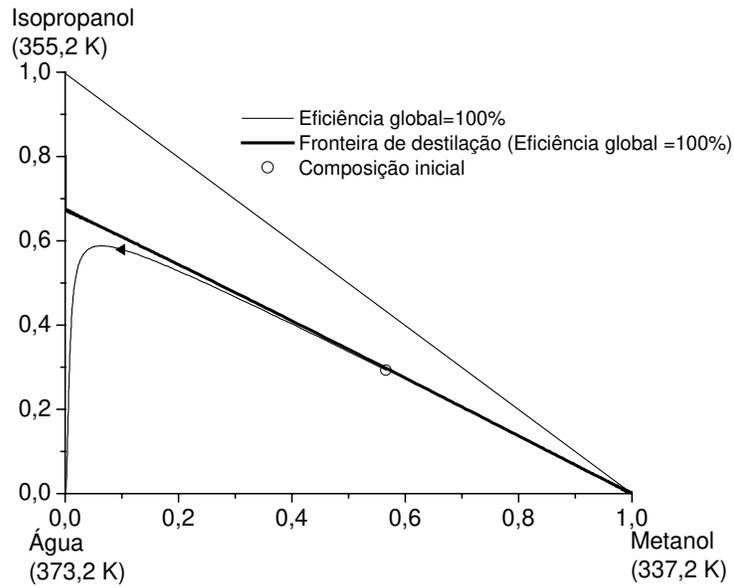


Figura IV.18 Trajetória de composição e fronteira de destilação calculadas com o modelo de estágios de equilíbrio assumindo eficiência global de 100%.

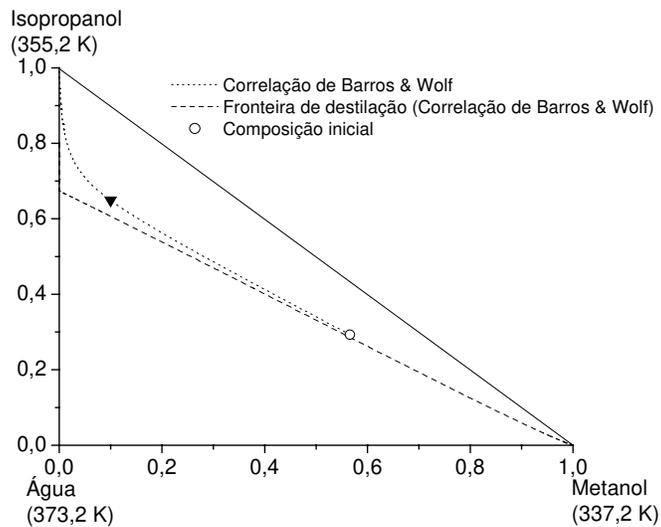


Figura IV.19 Trajetória de composição e fronteira de destilação calculadas com o modelo de estágios de equilíbrio considerando os valores de eficiência calculados pela correlação de Barros & Wolf.

As Figuras IV.18 e IV.19 mostram, separadamente, fronteiras de destilação e trajetórias líquidas de composição calculadas com a mesma modelagem. Estas figuras mostram que as trajetórias líquidas de composição permanecem na região delimitada pelas suas respectivas fronteiras de destilação. Ou seja, não pode-se afirmar que trajetórias líquidas de composição atravessam fronteiras de destilação.

IV.4 Aplicação do Modelo de Estágios de Não Equilíbrio na Construção de Mapas de Curvas Residuais

Atualmente, o modelo de estágios de não equilíbrio é, certamente, o mais correto para a predição de trajetórias de composição em colunas destilação. Este modelo, desenvolvido por Krishnamurthy e Taylor (1985a), considera os fenômenos de transferência de calor e massa entre as fases líquida e vapor. Maiores explicações a respeito do modelo de estágios de não equilíbrio, bem como seu equacionamento completo, podem ser encontrados nos capítulos anteriores deste trabalho.

A partir de 2001, o modelo de estágios de não equilíbrio passou a ser aplicado na construção de mapas de curvas residuais (Sridhar et al. (2002), Taylor et al. (2004), Nava e Krishna (2004), Springer et al. (2002a,b,c,d,e), Springer et al. (2003), e Springer e Krishna (2001)).

Para a construção de mapas de curvas residuais segundo o modelo de estágios de não equilíbrio, Taylor et al. (2004) apresenta o seguinte conjunto de equações diferenciais, escrito na forma matricial:

$$\frac{d(x)}{d\xi} = [\Omega](x - y^*) \quad (\text{IV.16})$$

Onde, ξ é um tempo adimensional ou uma coordenada de distância e $[\Omega]$ é uma matriz quadrada de ordem (c-1) definida como:

- Para mapas de curvas residuais:

$$[\Omega] = [I]$$

- Para colunas de pratos:

$$[\Omega] = [I] - [Q], \text{ sendo } [Q] = \exp(-[N_{OV}])$$

- Para colunas de recheio:

$$[\Omega] = [N_{OV}]$$

A matriz do número de unidades de transferência global ($[N_{OV}]$) pode ser calculada pela fórmula de adição das resistências das fases líquida e vapor:

$$[N_{OV}]^{-1} = [Nm_v]^{-1} + \frac{V}{L}[K][Nm_L]^{-1} \quad (IV.17)$$

Onde $[Nm_v]^{-1}$ e $[Nm_L]^{-1}$ são o inverso das matrizes do número de unidades de transferência das fases vapor e líquida, respectivamente, V e L são os fluxos molares de vapor e líquido, respectivamente, e $[K]$ é a matriz diagonal dos valores de K.

Os elementos das matrizes $[Nm_v]^{-1}$ e $[Nm_L]^{-1}$ são calculados por:

$$Nm_{\alpha,i,i}^{-1} = \frac{z_i^\alpha}{\eta\eta_{i,c}^\alpha} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^c \frac{z_k^\alpha}{\eta\eta_{i,k}^\alpha} \quad (\text{IV.18})$$

$$Nm_{\alpha,i,j}^{-1} = -z_i^\alpha \left(\frac{1}{\eta\eta_{i,j}^\alpha} - \frac{1}{\eta\eta_{i,c}^\alpha} \right) \quad (\text{IV.19})$$

O sobrescrito -1 indica que estas expressões são para as matrizes inversas e $\eta\eta_{i,j}^\alpha$ representa os números de unidades de transferência para os pares binários, na fase α .

Para a formulação aplicada a colunas de destilação resta, ainda, fazer as seguintes hipóteses:

- (1) Os fluxos molares na coluna são constantes (isto requer que os calores latentes sejam iguais e os fluxos de calores sensíveis sejam desprezíveis em comparação com os fluxos de entalpia).
- (2) Assume-se a temperatura como a temperatura de ebulição da mistura líquida (de outra maneira, seria impossível resolver o sistema de equações apresentado acima).
- (3) O fluxo de vapor é em *plug flow* e a fase líquida é bem misturada.

Ainda, para os casos de estudo apresentados, desprezou-se a resistência à transferência de massa na fase líquida. Os números de unidades de transferência binários na fase vapor foram estimados pelo seguinte modelo, conforme proposto por Taylor et al. (2004):

$$\eta\eta_{i,j} = C_1 \left(\frac{\text{DIF}_{i,j}}{\text{DIF}_{\text{ref}}} \right)^{C_2} \quad (\text{IV.20})$$

onde DIF_{ref} é um valor referência para o coeficiente de difusão ($1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$).

O parâmetro C_1 engloba a influência de propriedades físicas da mistura, variáveis de projeto da coluna e variáveis operacionais. A constante C_2 é um parâmetro do sistema e do regime hidrodinâmico da coluna. Para C_2 , sugere-se, a partir da teoria de transferência de massa e de dados empíricos, o valor de 0,5 para processos de destilação em regime spray. No regime de borbulhamento, C_2 deve ser igual a 1. O parâmetro C_1 depende das condições operacionais e pode ser manipulado variando tais parâmetros, como o tempo de residência e o tamanho da bolha.

Os valores das difusividades foram calculados pela expressão de Fuller:

$$DIF = 1,013 \times 10^{-2} T^{1,75} \frac{\sqrt{\{(PM_1 + PM_2) / PM_1 PM_2\}}}{P \left\{ \sqrt[3]{\vartheta_1} + \sqrt[3]{\vartheta_2} \right\}^2} \quad (IV.21)$$

Para T em K, P em kPa e D em m^2/s . M são as massas moleculares e ϑ são os volumes de difusão moleculares, sendo valores tabelados para cada componente.

Para a resolução das equações apresentadas acima desenvolveu-se um programa computacional em linguagem Fortran. Na programação elaborada, os valores de entrada são a pressão total do sistema, assumida como 1 atm e as composições iniciais da fase líquida. Primeiramente, calcula-se a composição de equilíbrio da fase vapor. O sistema de equações não lineares é resolvido pelo método de Newton-Raphson. Então, calcula-se a matriz $[N_{OV}]$. A exponencial desta matriz é calculada por uma aproximação da série de Taylor. Com os valores de y^* e de $[N_{OV}]$ calculados, integra-se o conjunto de equações diferenciais pelo método de Runge-Kutta. Com o novo valor de composição para a fase líquida, repete-se todo o procedimento descrito acima.

O primeiro caso de estudo apresentado será a mistura ideal n-pentano/n-hexano/n-heptano. Considerou-se as fases líquida e vapor como ideais. Os coeficientes de Antoine para cada um destes componentes estão apresentados no Apêndice A deste trabalho. Considerou-se a separação desta mistura em uma coluna de pratos, portanto $[\Omega] = [I] - [Q]$.

Antes da integração da Equação IV.16, é preciso determinar os valores de C_1 e C_2 na Equação IV.20. Supondo regime de bolhas, C_2 foi fixado com valor unitário. A Figura IV.20 apresenta curvas residuais calculadas para diferentes valores de C_1 , bem como a curva residual calculada com o modelo de estágios de equilíbrio. Estas curvas foram calculadas a partir de uma única composição inicial ($x_1=0,2$ e $x_2=0,4$). Observa-se que não há diferenças tão significativas no comportamento das trajetórias quando C_1 é variado de 0,2 até 1,5. Uma vez que não foi encontrado dados experimentais para este sistema para fazer um melhor ajuste de C_1 , considerou-se C_1 igual a 0,5.

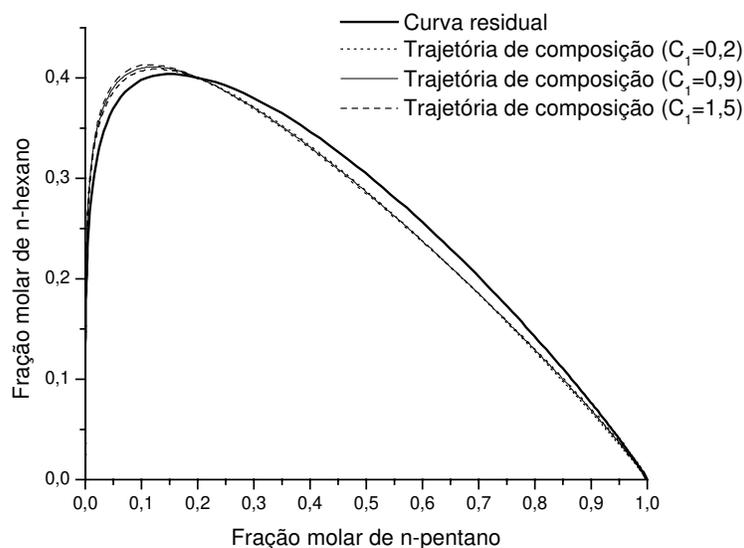


Figura IV.20 Trajetórias de composição variando C_1 na Equação IV.20 e curva residual para o sistema n-pentano/n-hexano/n-heptano.

Na Figura IV.20, denominou-se “curva residual” a trajetória de composição calculada com o modelo de estágios de equilíbrio. Doravante, o termo curva residual será utilizado somente para designar trajetórias de composição calculadas com o modelo de estágios de equilíbrio, visto que este termo foi desenvolvido com esta modelagem.

A Figura IV.21 apresenta as curvas residuais e as trajetórias líquidas de composição para a mistura n-pentano/n-hexano/n-heptano. As trajetórias de composição calculadas com o modelo de estágios de não equilíbrio começam e terminam nos mesmos pontos que as curvas residuais, isto é, os pontos singulares se mantêm. Contudo, observa-se diferenças nas trajetórias calculadas com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio. Estas diferenças são qualitativamente da mesma ordem que as diferenças observadas por outros autores quando compararam os resultados entre os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio em mapas de curvas residuais ((Nava e Krishna (2004), Springer et al. (2002a,b,c,d,e), Springer et al. (2003), Springer e Krishna (2001) e Sridhar et al. (2002)).

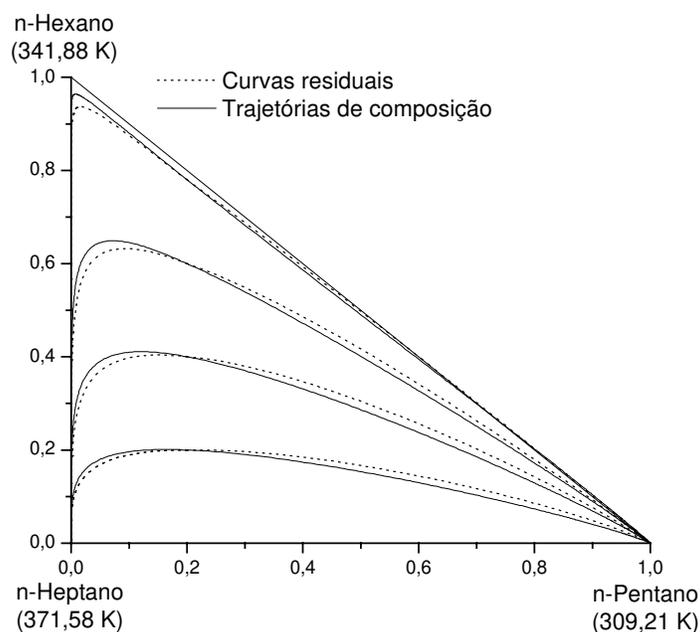


Figura IV.21 Mapa de curvas residuais para o sistema n-pentano/n-hexano/n-heptano. Comparação entre os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.

O segundo caso de estudo refere-se a separação da mistura etanol + água, utilizando etilenoglicol como solvente. Este é um caso típico de aplicação do processo de destilação extrativa. Sabe-se que o mapa de curvas residuais desta mistura ternária não apresenta fronteiras de destilação. A não idealidade da fase líquida foi predita pelo modelo NRTL, com parâmetros experimentais determinados por Meirelles et al. (1992). Os valores destes parâmetros, bem como os valores dos coeficientes da equação de Antoine, encontram-se no Apêndice A deste trabalho.

A Figura IV.22 apresenta trajetórias de composição calculadas para diferentes valores de C_1 . Considerou-se a separação desta mistura em uma coluna de estágios e regime de bolhas, de forma que $C_2=1,0$. Constatou-se que para valores de C_1 superiores a 0,3 as trajetórias de composição passavam a exibir um comportamento atípico. Como também não foram encontrados dados experimentais para este sistema, nas condições que representassem o perfil em mapas de curvas residuais (refluxo total), considerou-se $C_1=0,1$.

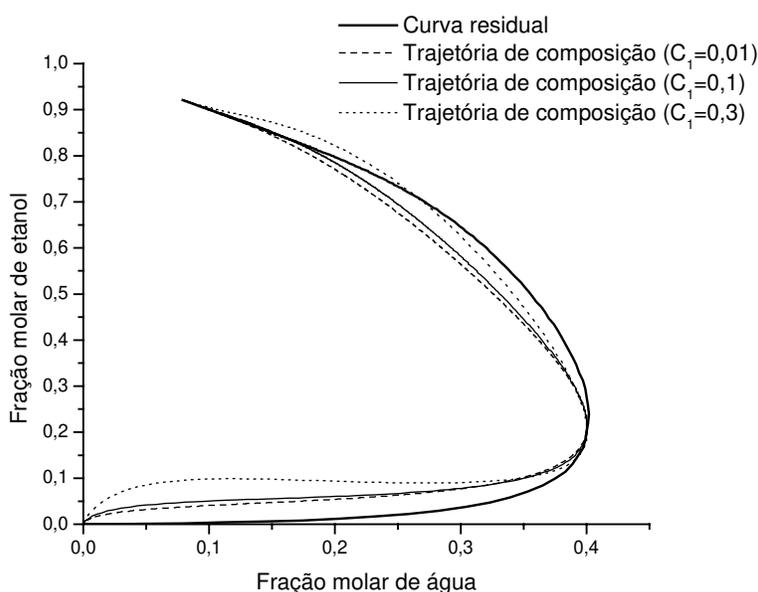


Figura IV.22 Trajetórias de composição variando C_1 na Equação IV.20 e curva residual para o sistema etanol/água/etilenoglicol.

A Figura IV.23 apresenta as curvas residuais e as trajetórias de composição do sistema etanol/água/etilenoglicol. Observa-se que os pontos singulares não se modificam, porém há significativas diferenças entre os caminhos percorridos pelas trajetórias líquidas calculadas com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.

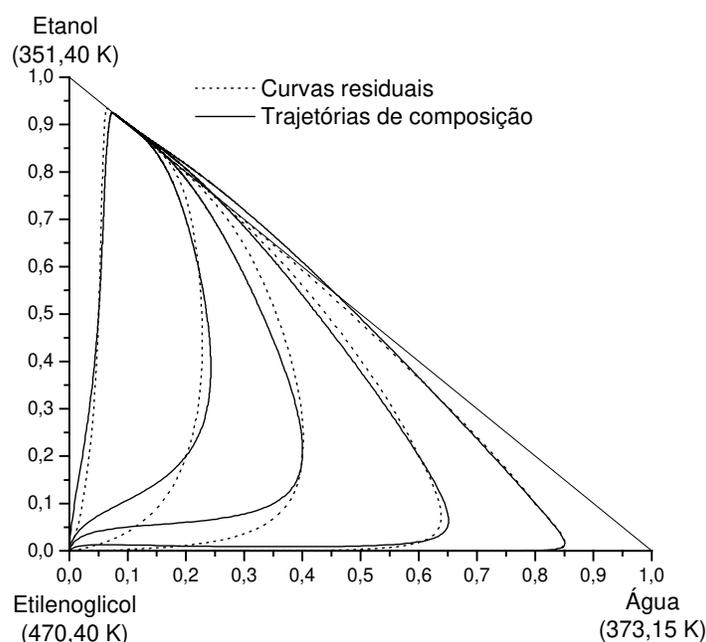


Figura IV.23 Mapa de curvas residuais para o sistema etanol/água/etilenoglicol. Comparação entre os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.

É no terceiro caso de estudo, a mistura metanol/isopropanol/água, que tem-se a análise mais relevante do cálculo de trajetórias líquidas de composição com o modelo de estágios de não equilíbrio: a questão da possibilidade de cruzamento da fronteira de destilação. Para a modelagem de equilíbrio, utilizou-se o modelo NRTL (parâmetros no Apêndice A, conforme reportados em Gmehling e Onken, 1991), considerando a fase vapor ideal. Os coeficientes da equação de Antoine também estão no Apêndice A.

Pelkonen et al. (2001) realizou experimentos em uma coluna de recheio, à refluxo total, para a separação da mistura metanol/isopropanol/água. Os resultados experimentais publicados por Pelkonen et al. (2001) foram comparados com as trajetórias líquidas de composição calculadas com o modelo de estágios de não equilíbrio para diferentes valores de C_1 e C_2 (Figuras IV.24 e IV.25). Nota-se que para $C_2=0,5$ os resultados experimentais são melhores ajustados às curvas calculadas. Fixando $C_2=0,5$ e variando C_1 (Figura IV.25) não observa-se significativas modificações nas trajetórias calculadas. Assim, C_2 foi fixado em 0,5 e C_1 em 0,3. Taylor et al. (2004) atribuiu aleatoriamente valores de C_1 e C_2 para este sistema, estando próximos aos valores aqui determinados.

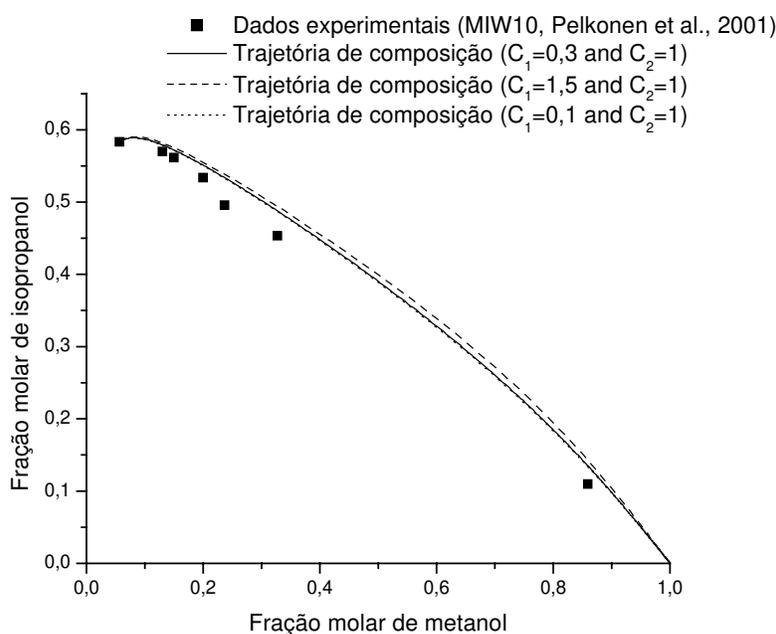


Figura IV.24 Trajetórias de composição variando C_1 ($C_2=1$) na Equação IV.20 para o sistema metanol/isopropanol/água.

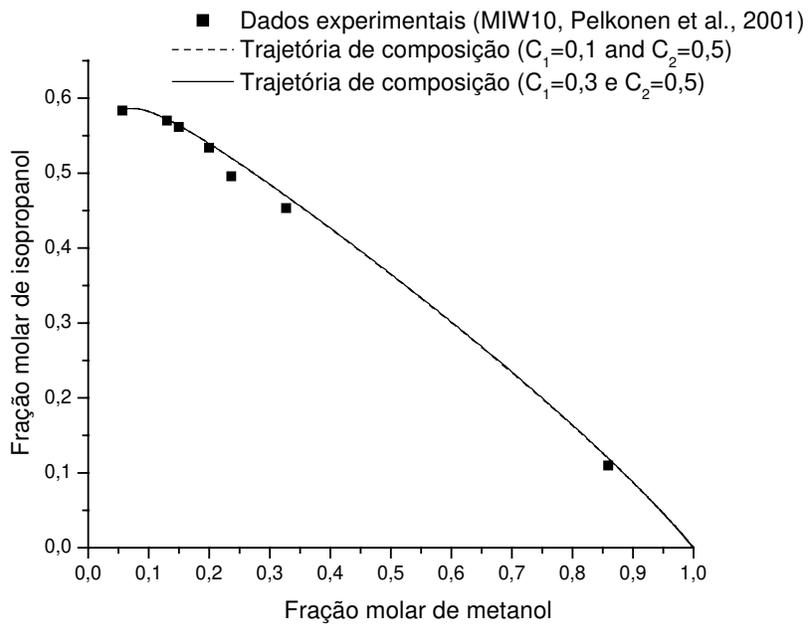


Figura IV.25 Trajetórias de composição variando C_1 ($C_2=0,5$) na Equação IV.20 para o sistema metanol/isopropanol/água.

A Figura IV.26 apresenta uma comparação entre as trajetórias líquidas calculadas com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio com os resultados experimentais de Pelkonen et al. (2001). A trajetória calculada com o modelo de estágios de não equilíbrio fica bem mais próxima dos dados experimentais.

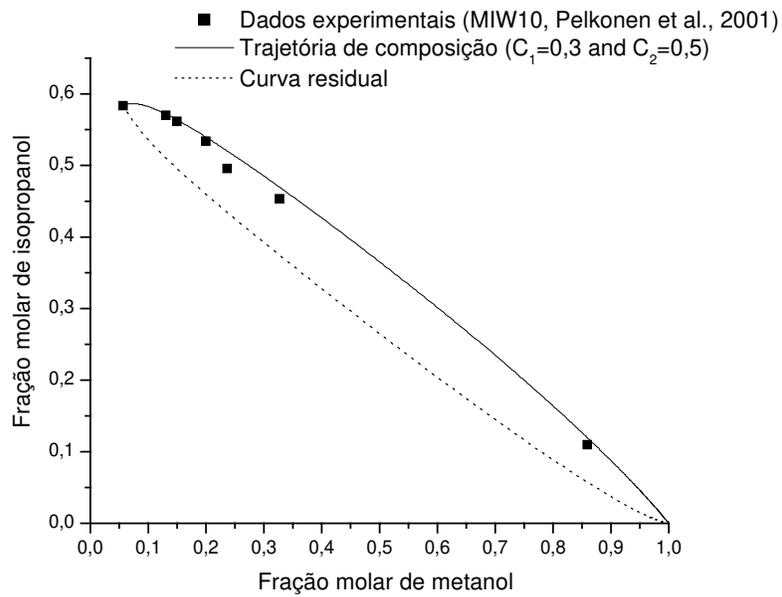


Figura IV.26 Comparação de dados experimentais, curva residual (modelo de estágios de equilíbrio) e trajetória de composição (modelo de estágios de não equilíbrio) para a mistura metanol/isopropanol/água.

Fixando C_1 e C_2 , calculou-se o mapa de curvas residuais completo desta mistura, utilizando as modelagens de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio. A Figura IV.27 mostra que as curvas são sensíveis ao modelo aplicado. Os pontos singulares não são modificados.

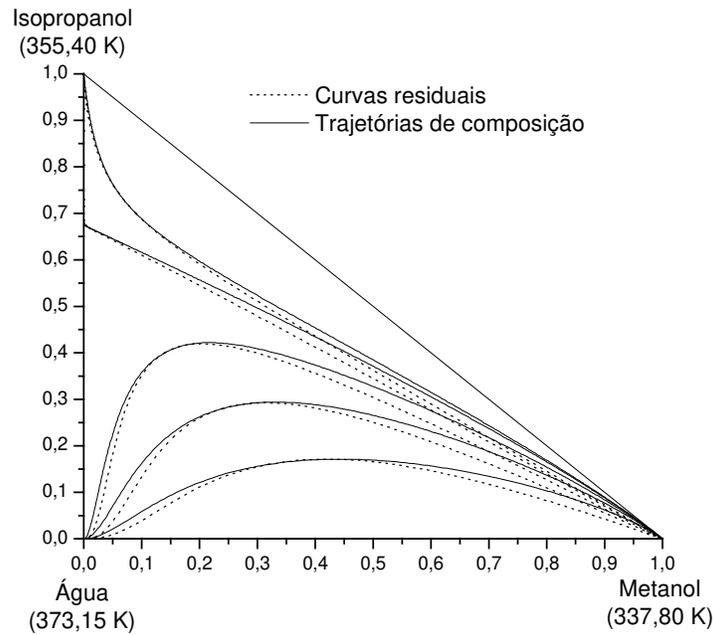


Figura IV.27 Mapa de curvas residuais para o sistema metanol/isopropanol/água. Comparação entre os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.

Este mapa de curvas residuais apresenta uma fronteira de destilação que o divide em duas regiões distintas e, de acordo com Doherty e Calderola (1985), não é possível que uma curva residual atravesse uma fronteira de destilação. Deve-se ainda considerar a constatação de Bossen et al. (1993), que diz que uma curva residual pode atravessar uma fronteira de destilação que exiba uma pronunciada curvatura, mas somente pelo seu lado côncavo. Não é possível afirmar que a fronteira de destilação da Figura IV.27 tenha uma pronunciada curvatura.

Recentemente, Springer et al. (2002a) estudou esta mesma mistura, também analisando as trajetórias líquidas calculadas com o modelo de estágios de não equilíbrio. Os autores concluíram que a partir de uma composição inicial suficientemente próxima a fronteira de destilação, a trajetória de composição calculada com o modelo de estágios de

não equilíbrio atravessa a fronteira de destilação. Essa constatação contradiz a conclusão de Doherty e Calderola (1985) ou mesmo a de Bossen et al. (1993).

Neste trabalho, para verificar a possibilidade de cruzamento da fronteira de destilação, calculou-se trajetórias de composição com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio com uma composição inicial próxima à fronteira de destilação ($x_{\text{metanol}}=0,6$ e $x_{\text{isopropanol}}=0,29$) (Figura IV.28). O modelo de estágios de equilíbrio prediz que o isopropanol é obtido como produto de fundo, enquanto que o modelo de estágios de não equilíbrio mostra que a água será o produto residual. Assim, diferentes modelos levam a diferentes conclusões.

Isso poderia induzir o pesquisador a afirmar que a trajetória de composição calculada com o modelo de estágios de não equilíbrio está cruzando a fronteira de destilação. Contudo, é preciso ter claro que fronteiras de destilação também são trajetórias de composição e, assim, também mudarão seus caminhos quando diferentes modelos foram levados em consideração. Na verdade, Springer et al. (2003a) comparou a trajetória de composição calculada com o modelo de estágios de não equilíbrio com a fronteira de destilação calculada com o modelo de estágios de equilíbrio. Com isso, chegou a conclusões equivocadas.

Analisando a Figura IV.28 percebe-se claramente que as trajetórias de composição permanecem na região delimitada pela sua respectiva fronteira de destilação. O que realmente ocorre é que as regiões de destilação são modificadas e, assim, tem-se diferentes produtos considerando diferentes modelagens.

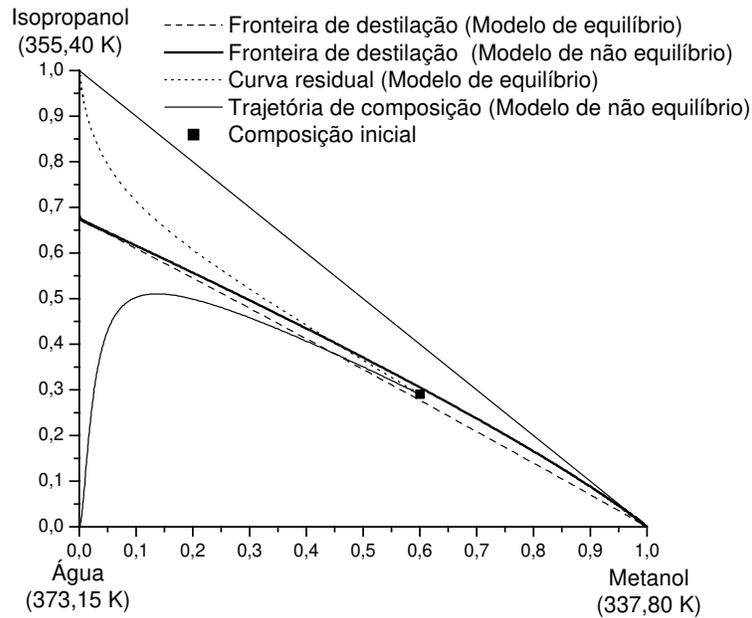


Figura IV.28 Comparação das trajetórias de composição próximas a fronteira de destilação para o sistema metanol/isopropanol/água.

IV.5 Discussões Finais

O principal objetivo deste capítulo foi analisar a influência de modelos diferentes do modelo de estágios de equilíbrio na construção de mapas de curvas residuais.

Para correção do modelo de estágios de equilíbrio com a introdução de valores de eficiência, considerou-se as correlações de Barros & Wolf. Estas correlações foram primeiramente validadas, comparando os perfis gerados com aqueles calculados com o modelo de estágios de não equilíbrio e com dados experimentais. Validada as equações de Barros & Wolf, estas foram aplicadas no cálculo de trajetórias líquidas de composição, em mapas de curvas residuais.

Aplicou-se, também, o modelo rigoroso de estágios de não equilíbrio no cálculo de trajetórias líquidas de composição.

As conclusões observadas com a aplicação das correlações de Barros & Wolf e com o modelo de estágios de não equilíbrio são qualitativamente equivalentes. Observou-se que as trajetórias líquidas de composição sofrem modificações quando outro modelo é considerado. Porém, os pontos singulares são mantidos, ou seja, não ocorre uma mudança drástica na topologia dos mapas de curvas residuais.

Um ponto de grande interesse nesta análise é a questão da possibilidade de cruzamento de fronteiras de destilação. Deve-se entender, definitivamente, que fronteiras de destilação são também trajetórias líquidas de composição, com a peculiaridade de dividir o diagrama em regiões distintas de destilação. Sendo assim, as fronteiras de destilação também sofrem modificações quando outro modelo é considerado. Se as fronteiras de destilação modificam seu caminho percorrido, tem-se que as regiões de destilação são também modificadas. Daí a observação de que com diferentes modelos ocorre a predição de diferentes produtos. Esta é certamente uma das conclusões que provoca maior impacto direto no estudo do projeto de sequenciamento de colunas de separação.

Contudo, visto que as fronteiras de destilação e as regiões de destilação são modificadas, o cruzamento de fronteiras de destilação não é observado. Assim, é preciso que haja uma retificação nos trabalhos publicados por Springer e co-autores ((Nava e Krishna (2004), Springer et al. (2002a,b,c,d,e), Springer et al. (2003), e Springer e Krishna (2001)). Reis et al. (2003b) e Reis et al. (2004b) publicaram tais conclusões.

CAPÍTULO V

CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS REATIVOS

A azeotropia é um tema complexo e extremamente importante que vem estimulando o interesse científico desde o século passado (Fidkowski et al., 1993). Este fenômeno tem um grande impacto na área da engenharia de processos, pois pode modificar drasticamente a viabilidade e o seqüenciamento de sistemas de separação.

A existência de azeótropos em misturas multicomponentes na ausência de reações químicas é bem entendida em termos fenomenológicos e teóricos, uma vez que já foi exaustivamente estudada. Os conceitos relativos a este tema podem ser generalizados para misturas que passam por reações químicas, propiciando a formação de azeótropos reativos. Contudo, existem algumas peculiaridades em azeótropos reativos.

No caso de misturas não reativas, a presença de azeótropos na mistura original geralmente torna a separação mais difícil enquanto que, em sistemas reativos, os azeótropos podem apresentar o aspecto não usual de tornar a separação mais fácil, fenômeno que também pode ser vislumbrado quando da formação de novos azeótropos pela introdução de um *entrainer* na destilação azeotrópica. Em tais casos favoráveis, o azeótropo reativo apresenta uma composição próxima à do produto desejado e fornece uma zona de composição constante que permite a presença contínua dos reagentes mesmo sob condições de evaporação/condensação. Em outros casos, os azeótropos reativos podem criar limites no processo de destilação, tornando a separação complexa ou até mesmo inviável.

Recentemente, em função do crescente interesse na utilização do processo de destilação reativa como alternativa tecnológica, tornaram-se extremamente importantes, tanto sob o ponto de vista teórico quanto prático, a confirmação da existência e a determinação da composição de azeótropos reativos, uma vez que estes representam limitações ou vantagens que devem ser conhecidas.

A determinação experimental de azeótropos reativos pode ser uma tarefa onerosa. Além disso, o cálculo computacional de composições azeotrópicas reativas pode servir como uma direção experimental.

Neste capítulo, são abordados os procedimentos de cálculo desenvolvidos neste trabalho para a determinação de azeótropos reativos, ressaltando suas vantagens com relação aos já desenvolvidos anteriormente e publicados na literatura aberta. Além disso, desenvolveu-se também um programa computacional para a construção de mapas de curvas residuais para sistemas reativos.

Assim, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) dispõe de um conjunto completo de ferramentas computacionais para a caracterização de sistemas reativos. Essa caracterização é fundamental para a etapa posterior de projeto de colunas de destilação reativas.

As pesquisas para o processo de destilação reativa foram realizadas em conjunto com Afonso (2005) e Mascolo (2005).

V.1 Formulação Matemática

Antes de qualquer análise maior é preciso entender que devido à combinação de dois ou mais fenômenos físicos e químicos, o número de graus de liberdade para a obtenção de um ponto de operação econômica e fisicamente viável é reduzido. Era de se esperar que a sobreposição de duas ou mais funções em uma única unidade de processo aumentasse o número de graus de liberdade com relação aos processos em que existe a etapa de reação convencional, seguida pelas etapas de separação necessárias. Entretanto, defronta-se justamente com a situação oposta, uma vez que o número de graus de liberdade, conforme dito acima, diminui quando se passa de um arranjo seqüencial para um processo integrado. Isto ocorre porque tal passagem é equivalente à adição de, pelo menos, uma fase ao sistema reativo. Em geral, a fase reativa propicia o tempo de residência necessário para a reação

química, enquanto que as fases adicionais servem como meio de transporte de material (reagentes, produtos, inertes) ou de energia.

De acordo com a regra das fases de Gibbs (Bessling et al., 1997), o número de graus de liberdade do sistema diminui à medida que fases são adicionadas ao mesmo.

$$F = 2 + c - \varphi - r \quad (\text{V.1})$$

em que F é o número de graus de liberdade, c é o número total de componentes na mistura reativa, φ é o número de fases presentes e r é o número de reações independentes em equilíbrio.

De acordo com Barbosa e Doherty (1987b), as equações de balanço material que descrevem um sistema de destilação reativa podem ser simplificadas quando utiliza-se as seguintes variáveis transformadas de composição:

$$X_j = \frac{x_j - v_j x_{\text{ref}}}{1 - v_T x_{\text{ref}}} \quad j=1, \dots, c-r \quad (\text{V.2})$$

$$Y_j = \frac{y_j - v_j y_{\text{ref}}}{1 - v_T y_{\text{ref}}} \quad j=1, \dots, c-r \quad (\text{V.3})$$

onde x_j e y_j são as frações molares do componente j nas fases líquida e vapor, respectivamente, x_{ref} e y_{ref} são as frações molares do componente de referência nas fases líquida e vapor, respectivamente, v_j é o fator estequiométrico do componente j , v_T é a soma

de todos os fatores estequiométricos e c e r são o número de componentes e de reações, respectivamente.

A escolha do componente de referência deve obedecer alguns critérios. Estes critérios foram levantados por Okasinski e Doherty (1997), sendo:

- se $v_T > 0$, escolher um dos reagentes como componente de referência;
- se $v_T < 0$, escolher um dos produtos da reação como componente de referência;
- se $v_T = 0$, o componente de referência pode ser qualquer um dos i componentes.

Usando as variáveis transformadas de composição, azeótropos reativos são aqueles que obedecem à seguinte expressão:

$$X_j = Y_j \quad j=1, \dots, c-r \quad (\text{V.4})$$

Para determinar a existência e a localização de azeótropos reativos a Equação (V.4) deve ser resolvida com as relações de equilíbrio de fases (Equação V.5) e químico (Equação V.6), para pressões baixas ou moderadas.

$$P y_j = P_j^{\text{sat}} \gamma_j x_j \quad (\text{V.5})$$

$$\exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right) = \prod_{i=1}^c (x_j \gamma_j)^{\nu_j} \quad (\text{V.6})$$

Utilizando também o conceito de variáveis transformada, Barbosa e Doherty (1988a) propuseram o seguinte conjunto de equações diferenciais para o cálculo de mapas de curvas residuais reativos:

$$\frac{dX_j}{d\xi} = X_j - Y_j \quad j = 1, \dots, c - r - 1 \quad (\text{V.7})$$

V.2 Algoritmos Desenvolvidos

Quanto à determinação das composições azeotrópicas reativas, a solução do conjunto de equações apresentado não é uma tarefa tão trivial. Deve-se assegurar que todos os azeótropos existentes foram localizados. Sabe-se que os métodos numéricos de solução necessitam de uma estimativa inicial para a resolução do sistema de equações. Supondo que o sistema tenha mais de um azeótropo, dependendo da estimativa inicial atribuída o programa poderá convergir para uma composição azeotrópica ou outra. O programa computacional deve ainda ser capaz de verificar se a mistura reativa é zeotrópica. Assim, o programa desenvolvido deve ser robusto e assegurar todas as questões levantadas acima.

Afim de solucionar tais problemas, o programa desenvolvido baseia-se nos seguintes passos básicos: primeiramente é construído o diagrama de composição reativo, cobrindo todo o intervalo de composição, de zero a um. O diagrama de composição é calculado a partir de uma composição inicial de 10^{-4} , visto que se a fração molar do líquido é zero a fração do vapor será zero. O ponto inicial zero provoca problemas matemáticos na resolução do sistema de equações, principalmente quando a fase líquida é não ideal. Cada

novo ponto do diagrama de composição é calculado com pequenos incrementos, de 10^{-4} . Em cada ponto de composição calculado testa-se a condição de azeotropia. Se este ponto estiver próximo da composição azeotrópica, este valor é armazenado como uma estimativa inicial para o cálculo exato da composição azeotrópica. Assim, de acordo com o algoritmo elaborado, dois problemas fundamentais foram solucionados: não necessita-se de uma estimativa inicial para o cálculo da composição azeotrópica reativa e todos os pontos azeotrópicos são localizados.

O seguinte algoritmo foi escrito em linguagem de programação *Fortran* para ser utilizado na determinação de azeótropos reativos, conforme a formulação do problema acima.

1. Fornecer a pressão do sistema.
2. Fornecer valores iniciais para uma ou duas composições da fase líquida (problema Bolha T), dependendo se o sistema em estudo for ternário ou quaternário. Este valor inicial deve ser próximo de zero, por exemplo, 10^{-4} .
3. Fornecer as constantes da equação de Antoine para cálculo das pressões de vapor e os parâmetros do modelo para cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida.
4. Fornecer a energia livre de Gibbs padrão da reação ou a constante de equilíbrio da mesma.
5. Estimar um valor inicial para a temperatura de equilíbrio, a qual pode ser a média entre as temperaturas de ebulição dos componentes puros. Estimar os valores iniciais das composições da fase vapor, que deverão ser próximos de zero.
6. Fixar qual das espécies presentes deve ser utilizada como componente de referência.
7. Verificar se o sistema é ideal ou não. Em caso negativo, opta-se pelo cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida através dos modelos de coeficientes de atividade disponíveis (Wilson ou NRTL).

8. Calcular as frações molares da fase vapor e a temperatura através da solução do sistema de equações formado pelas Equações V.5 e V.6, utilizando-se a subrotina DNEQNF da biblioteca IMSL do *Fortran*.
9. Calcular as variáveis de composição transformadas através das Equações V.2 e V.3, bem como a diferença entre as mesmas.
10. Caso a diferença calculada no item anterior seja menor do que o critério adotado (10^{-3}), o programa calcula o ponto de azeotropia exato através da otimização da função objetivo, apresentada na Equação V.8. A otimização é feita através da técnica SQP (*Sequential Quadratic Programming*), a qual está embutida na subrotina DNCONF da biblioteca IMSL do *Fortran*.

$$F_{\text{obj}} = \sum_{j=1}^c (X_j - Y_j) + (T_{\text{bolha}} - T_{\text{orvalho}}) \quad (\text{V.8})$$

A consideração das diferenças entre as composições das fases líquida e vapor acrescido da diferença entre as temperaturas de bolha e de orvalho fazem a convergência do problema mais rápida e fácil.

Entre as vantagens do programa desenvolvido, podem-se citar:

- sua independência de estimativas iniciais para o cálculo dos pontos de azeotropia, uma vez que os valores das variáveis de composição transformadas calculados para a construção do diagrama de fases reativo servem de entrada para o procedimento de otimização;
- a implementação de uma nova função objetivo a ser otimizada, a qual não inclui somente a contribuição da diferença entre os somatórios das variáveis de composição transformadas das fases líquida e vapor, mas também a contribuição da diferença entre as

temperaturas de bolha e de orvalho da mistura reativa, o que faz com que a convergência do programa desenvolvido seja mais fácil e, conseqüentemente, mais rápida;

- a garantia de que todos os azeótropos reativos presentes são encontrados, visto que analisa-se cada ponto do diagrama de fases reativo, de zero a um.

Para a construção de mapas de curvas residuais reativos, resolve-se o conjunto de equações que descrevem o equilíbrio químico e de fases (Equações V.5 e V.6) e, com o valor calculado da composição molar de vapor, integra-se o conjunto de equações diferenciais (Equação V.7). O procedimento para a resolução deste sistema algébrico de equações é o mesmo descrito anteriormente. A integração do conjunto de equações diferenciais é realizada com auxílio da subrotina DNEQNF, da biblioteca IMSL do Fortran, que aplica o método Runge-Kutta de várias ordens. Estes passos são repetidos até que um ponto singular seja alcançado.

V.3 Resultados

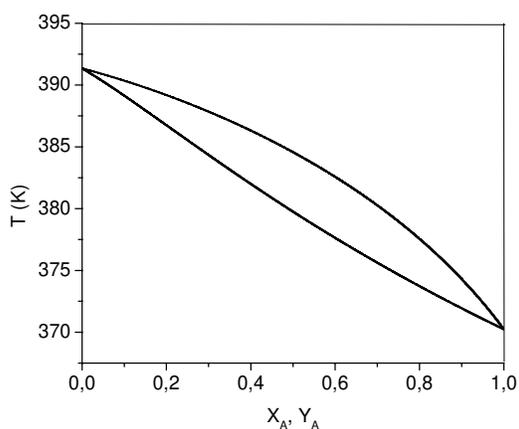
Para analisar a performance dos programas desenvolvidos para cálculo de diagramas de fases reativos, de composições azeotrópicas reativas e de mapas de curvas residuais reativos, os mesmos foram testados para diversos sistemas. Analisou-se sistemas ideais, tanto quanto à fase líquida como quanto à fase vapor, sistemas com não idealidade na fase líquida, sistema com um ou dois azeótropos reativos, sistemas sem azeótropos reativos e sistemas ternários e quaternários. Os resultados calculados foram comparados com os publicados na literatura, ou, ainda, com resultados experimentais, quando disponíveis.

V.3.1 Caso de Estudo 1: Sistema hipotético ideal $A + B \leftrightarrow C$ e $A + B \leftrightarrow C + D$

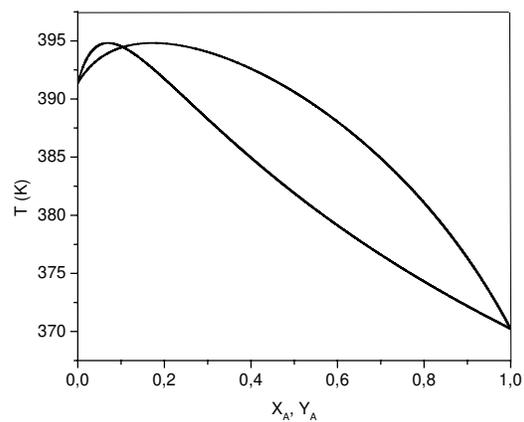
O primeiro problema estudado foi um sistema ternário ideal hipotético ($A + B \leftrightarrow C$), na pressão de 101,32 kPa, com uma reação de equilíbrio do tipo $A + B \leftrightarrow C$. Para este problema, as fases líquida e vapor foram consideradas ideais. As constantes de Antoine, fixadas assumindo que as volatilidades dos reagentes A e B com relação ao produto C são, aproximadamente, 4 e 2, respectivamente, são apresentadas no Apêndice A deste trabalho. Este problema foi originalmente resolvido por Barbosa e Doherty (1988b). Considerou-se dois diferentes valores hipotéticos da energia livre de Gibbs desta reação, -0.8314 e -8.314 kJ/mol. O componente de referência escolhido foi o componente C.

As Figuras V.1 e V.2 apresentam, respectivamente, os diagramas de fases e os mapas de curvas residuais reativos sob ambas as condições de $\Delta_r G^0$. Observa-se que com o valor inferior de $\Delta_r G^0$ a mistura não apresenta nenhum azeótropo reativo, porém quando $\Delta_r G^0$ é dez vezes maior, há a ocorrência de um azeótropo reativo. Isto mostra como o equilíbrio químico pode mudar drasticamente o equilíbrio de fases, visto que para uma mistura ideal detectou-se um azeótropo reativo. Este fenômeno já tinha sido observado e foi discutido por Barbosa e Doherty (1988b).

Na Figura V.2 (a) observa-se que os pontos singulares do mapa de curvas residuais reativo são os componentes A e B puros, isto porque a mistura $A + B$ reage e, instantaneamente, o produto C é formado. Para o valor maior de $\Delta_r G^0$, a curva residual converge para o ponto do azeótropo reativo.

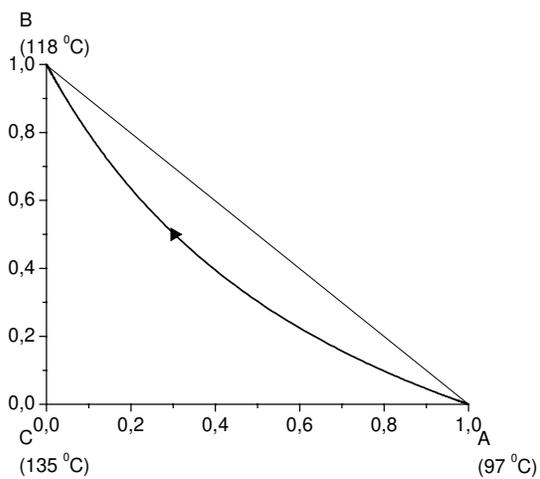


(a)

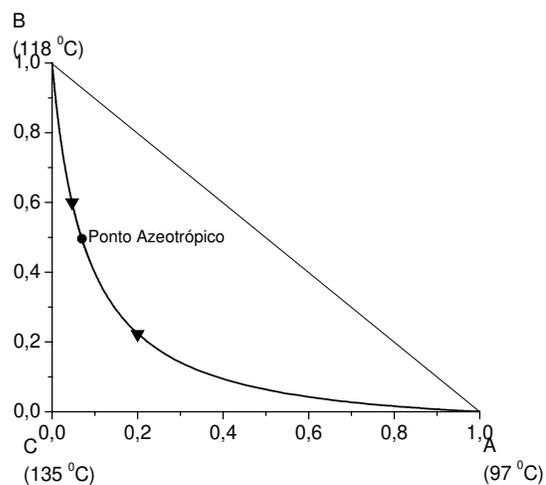


(b)

Figura V.1 Diagrama de fases reativo do sistema ternário hipotético com $\Delta_r G^0 = -0,8314$ kJ/mol (a) e $-8,314$ kJ/mol (b).



(a)



(b)

Figura V.2 Mapa de curva residual reativo para a mistura hipotética ternária com $\Delta_r G^0 = -0,8314$ kJ/mol (a) e $-8,314$ kJ/mol.

A Tabela V.1 apresentam os valores da composição azeotrópica determinada pela programação desenvolvida, em comparação com os valores reportados por Barbosa e Doherty (1988b) e Maier et al. (2000). Os resultados são praticamente iguais. Vale ressaltar que Barbosa e Doherty (1988b) usou o método da continuação, que não garante a localização de todos os azeótropos e a verificação se a mistura é realmente zeotrópica, e Maier et al. (2000) aplicou matemática intervalar na resolução deste problema, sendo esta uma técnica bastante dispendiosa e de difícil implementação para casos mais complexos, como por exemplo, para misturas reativas heterogêneas.

Tabela V.1 Valores calculados e publicados para a composição azeotrópica do sistema ternário hipotético com $\Delta_r G^0 = -8,314$ kJ/mol.

Variáveis	Neste trabalho	Barbosa e Doherty (1988b)	Maier et al. (2000)
x_A	0,0697	0,0697	0,07
x_B	0,4956	0,4955	0,50
y_A	0,1737	0,1738	0,17
y_B	0,5520	0,5519	0,55
T (K)	394,81		397,85

Para a mistura hipotética quaternária ($A + B \leftrightarrow C + D$), localizou-se um ponto azeotrópico considerando $\Delta_r G^0 = 0,8314$ kJ/mol. As fases vapor e líquidas foram consideradas ideais e as constantes da equação de Antoine são apresentadas na Tabela A.1, localizada no Apêndice deste trabalho. Considerou-se que a volatilidade do reagente B e

produtos C e D, relativos ao reagente A eram de, aproximadamente, 3,9, 4,2 e 1,7, respectivamente. A Tabela V.2 apresenta os valores calculados, que ficaram praticamente iguais aos reportados por Barbosa e Doherty (1988b) e Maier et al. (2000).

Tabela V.2 Valores calculados e publicados para a composição azeotrópica do sistema hipotético quaternário.

Variáveis	Neste trabalho	Barbosa e Doherty (1988b)	Maier et al. (2000)
x_A	0,1884	0,1884	0,19
x_B	0,3583	0,3583	0,36
x_C	0,2151	0,2152	0,22
y_A	0,0733	0,0733	0,07
y_B	0,2433	0,2432	0,24
y_C	0,3302	0,3303	0,33
T (K)	362,7		362,7

V.3.2 Caso de Estudo 2: Isobuteno + Metanol \leftrightarrow MTBE

A produção de MTBE, um aditivo da gasolina, por destilação reativa é um dos casos mais apresentados como aplicação do processo de destilação reativa. Se a reação química entre estes três compostos não for considerada, tem-se a ocorrência de dois pontos azeotrópicos. Além disso, o mapa de curvas residuais desta mistura apresenta uma fronteira de destilação que o divide em duas regiões distintas de destilação (Figura V.3). O mapa de

curvas residuais apresentado na Figura V.3 foi construído com o software RESIDUAL, desenvolvido por Reis (2002), em sua dissertação de mestrado.

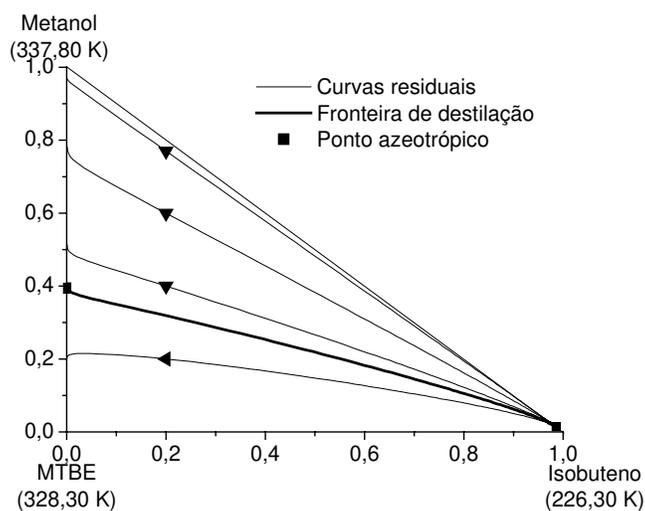


Figura V.3 Mapa de curvas residuais não reativo da mistura isobuteno/metanol/MTBE.

Sendo assim, a separação desta mistura torna-se, a princípio, impraticável. Contudo, tem-se a possibilidade de fazer a reação e a separação dos componentes no mesmo equipamento, intensificando o processo e executando, portanto, uma destilação reativa.

O estudo termodinâmico da reação de formação do MTBE foi primeiramente proposto por Okasinski e Doherty (1997). Conforme sugerido pelos autores, utilizou-se o modelo de Wilson para a determinação do coeficiente de atividade. A equação de Wilson e os valores dos seus parâmetros para esta mistura estão no Apêndice A deste trabalho, bem como os coeficientes da equação de Antoine. A energia livre de Gibbs foi calculada como função da temperatura, sendo:

$$\frac{\Delta_r G^0}{R} = -4254.05 + 10.0982T + 0.2667 T \ln(T) \quad (\text{V.9})$$

As Figuras V.4 e V.5 apresentam o diagrama de fases e o mapa de curvas residuais desta mistura, respectivamente, a 101,32 kPa. Analisando estas figuras nota-se que, sob condições reativas, esta mistura não forma nenhum azeótropo. Assim, a potencialidade do processo de destilação reativa para a produção e separação de MTBE é justificada.

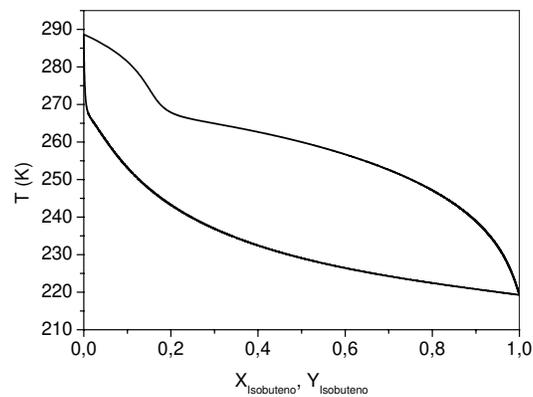


Figura V.4 Diagrama de fases reativo do sistema Isobuteno + Metanol \leftrightarrow MTBE a 101,32 kPa.

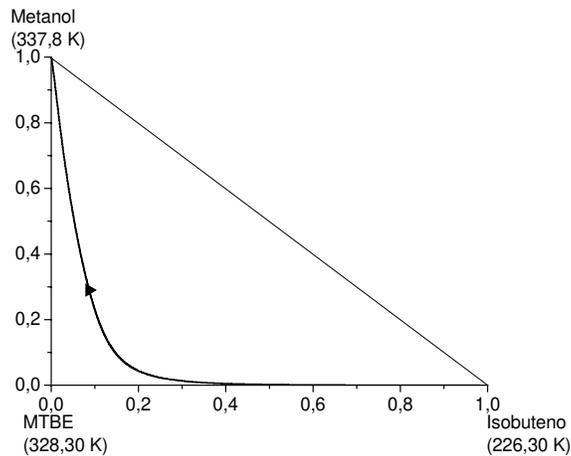


Figura V.5 Mapa de curva residual relativo do sistema Isobuteno + Metanol \leftrightarrow MTBE a 101,32 kPa.

Maier et al. (2000) estudou esta mesma mistura a 810,6 kPa de pressão e com diferentes valores para a constante de equilíbrio químico. Manteve-se a modelagem de equilíbrio de fases utilizada na pressão de 101,32 kPa. Sabe-se que em pressões superiores não deve-se utilizar a abordagem γ - ϕ para o equilíbrio de fases e sim a ϕ - ϕ . Além disso, a suposição de idealidade na fase vapor já não é tão plausível. Contudo, neste trabalho, estas constatações não foram consideradas e manteve-se a modelagem original, principalmente a fim de comparar os resultados com aqueles reportados por Maier et al. (2000).

A Figura V.6 mostra o diagrama de fases relativo desta mistura quando a constante de equilíbrio químico (K) vale 49,0. Neste caso, localizou-se dois pontos de azeótropos relativos.

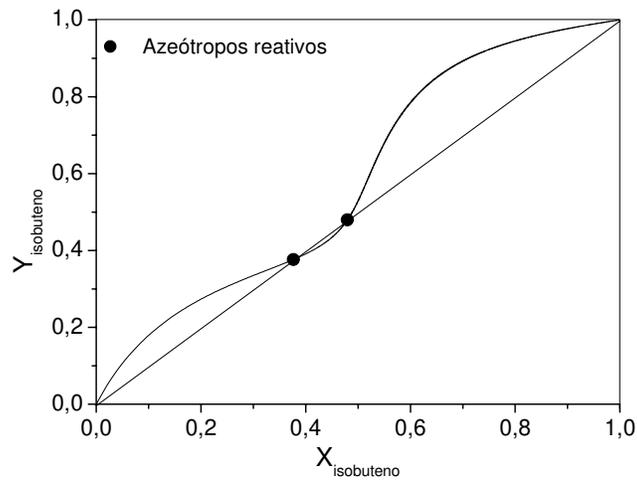


Figura V.6 Diagrama de fases relativo do sistema Isobuteno + Metanol ↔ MTBE a 810,6 kPa.

A Tabela V.3 mostra as composições destes dois azeótropos calculados com o programa desenvolvido neste trabalho e por Maier et al. (2000), para a mesma situação. Verifica-se que os valores são bem próximos.

Tabela V.3 Valores calculados e publicados para a composição azeotrópica do sistema Isobuteno + Metanol ↔ MTBE a 810,6 kPa.

Componentes	Neste trabalho		Maier et al. (2000)		Neste trabalho		Maier et al. (2000)	
	x_i	y_i	x_i	y_i	x_i	y_i	x_i	y_i
Isobuteno	0,0138	0,0748	0,01	0,07	0,0446	0,1728	0,04	0,17
Metanol	0,4038	0,4407	0,40	0,44	0,1198	0,2381	0,12	0,24
MTBE	0,5824	0,4845	0,58	0,49	0,8356	0,5893	0,84	0,59

Nos processos reais de produção de MTBE através de destilação reativa, o isobuteno é alimentado sendo uma mistura de isobuteno com n-butano. O n-butano será um inerte na reação.

A caracterização desta mistura quaternária (metanol/isobuteno/MTBE/n-butano) foi realizada nas pressões de 1013,2, 2026,5 e 4053,0 kPa. Os parâmetros de Wilson para esta mistura quaternária são apresentados no Apêndice A, bem como os coeficientes das equação de Antoine. Quanto a consideração da abordagem γ - ϕ e da idealidade na fase vapor, valem as mesmas ressalvas feitas anteriormente. O equilíbrio químico foi calculado pela Equação V.9. Estas considerações são as mesmas feitas por Maier et al. (2000).

As Tabelas V.4, V.5 e V.6 apresentam as composições azeotrópicas calculadas para as diferentes pressões. Os valores são próximos aos reportados por Maier et al. (2000).

Tabela V.4 Valores calculados e publicados para a composição azeotrópica do sistema isobuteno/metanol/MTBE/n-butano a 1013,2 kPa.

Componentes	Neste trabalho		Maier et al. (2000)	
	x_i	y_i	x_i	y_i
Isobuteno	0,0053	0,0634	0,0055	0,0066
Metanol	0,0004	0,0015	0,0003	0,0015
MTBE	0,0014	0,0003	0,0015	0,0003
n-Butano	0,9929	0,9918	0,9927	0,9916
Temperatura (K)		353,97		354,0

Tabela V.5 Valores calculados e publicados para a composição azeotrópica do sistema isobuteno/metanol/MTBE/n-butano a 2026,5 kPa.

Componentes	Neste trabalho		Maier et al. (2000)	
	x_i	y_i	x_i	y_i
Isobuteno	0,0282	0,0336	0,0287	0,0342
Metanol	0,0017	0,0072	0,0014	0,0070
MTBE	0,0076	0,0020	0,0077	0,0020
n-Butano	0,9625	0,9572	0,9622	0,9568
Temperatura (K)		390,33		388,4

Tabela V.6 Valores calculados e publicados para a composição azeotrópica do sistema isobuteno/metanol/MTBE/n-butano a 4053,0 kPa.

Componentes	Neste trabalho		Maier et al. (2000)	
	x_i	y_i	x_i	y_i
Isobuteno	0,1549	0,1800	0,1478	0,1708
Metanol	0,0068	0,0363	0,0066	0,0334
MTBE	0,0458	0,0147	0,0409	0,0128
n-Butano	0,7925	0,7690	0,8047	0,7830
Temperatura (K)		434,67		434,75

V.3.3 Caso de Estudo 3: Ácido acético (AA) + Isopropanol (IP) ↔ Acetato de isopropila (AI) + Água (W).

Como visto, os resultados obtidos com o programa desenvolvido estiveram sempre próximos aos resultados obtidos por outros autores que se utilizaram das mais diversas técnicas de cálculo de azeótropos reativos. Porém, faz-se necessária, ainda, a comparação dos resultados obtidos com dados experimentais para uma validação mais efetiva do método computacional desenvolvido.

A mistura reativa estudada foi o sistema quaternário não ideal formado pelos seguintes compostos: ácido acético (AA), isopropanol (IP), acetato de isopropila (AI) e água (W). Uma reação em equilíbrio ocorre entre os compostos citados, a qual é dada pela expressão $AA + IP \leftrightarrow AI + W$, na pressão de 101,32 kPa. Um azeótropo reativo foi obtido originalmente de forma experimental por Song et al. (1997), tendo sido confirmado mais tarde por Venimadhavan et al. (1999) e Okasinski e Doherty (2000) de forma computacional. A fase líquida foi modelada utilizando-se a equação NRTL. O Apêndice A apresenta os parâmetros do modelo de atividade e os coeficientes da equação de Antoine para esta mistura. A constante de equilíbrio foi considerada independente de T e o valor adotado foi de 8,7 (Okasinski e Doherty, 2000). O componente de referência escolhido foi o acetato de isopropila.

Os resultados obtidos através da metodologia desenvolvida neste trabalho de tese são apresentados na Tabela V.7, bem como os resultados experimentais obtidos por Song et al. (1997), mostrando uma concordância considerável. Um dos fatos que pode ter levado a um maior distanciamento dos valores é porque nos cálculos realizados não foi considerada a dimerização do ácido acético na fase vapor.

Tabela V.7 Valores calculados para a composição azeotrópica do sistema $AA + IP \leftrightarrow AI + W$.

Componentes	Neste trabalho		Song et al. (1997)	
	x_i	y_i	x_i	y_i
Ácido Acético	0,0480	0,0030	0,0530	0,0033
Isopropanol	0,5650	0,5200	0,5655	0,5158
Acetato de Isopropila	0,1830	0,2280	0,2187	0,2684
Água	0,2040	0,2490	0,1628	0,2125
Temperatura ($^{\circ}C$)	79,71		78,99	

V.4 Discussões Finais

Neste capítulo foi descrito um novo método de determinar, de forma confiável e robusta, todos os azeótropos reativos presentes em misturas reativas, bem como de verificar a inexistência dos mesmos.

A metodologia apresenta algumas vantagens com relação àquelas encontradas na literatura, uma vez que independe de estimativas iniciais e apresenta convergência mais fácil e, conseqüentemente, mais rápida, devido à nova função objetivo proposta. Além disso, dada sua simplicidade matemática, o algoritmo proposto pode ser implementado mais facilmente nos mais diversos casos, tendo-se altas não idealidades ou mesmo heterogeneidade no sistema.

A construção dos diagramas reativos e dos mapas de curvas residuais reativos é uma ferramenta bastante útil para a visualização do comportamento da mistura e estas ferramentas poderão ser utilizadas em investigações futuras.

CAPÍTULO VI

PROCESSO REATIVO DE PURIFICAÇÃO DE ÁGUAS FENÓLICAS

A purificação de águas fenólicas é uma constante preocupação econômica e ambiental nas indústrias que empregam este composto. Se, por um lado, o fenol é um produto químico com alto valor agregado, por outro, a legislação ambiental tem empregado leis cada vez mais restritivas quanto ao lançamento de correntes fenólicas nos corpos receptores.

Atualmente, não dispõem-se ainda de um processo robusto para o tratamento de efluentes fenólicos. Assim, neste, capítulo, será apresentado um processo alternativo para purificação de águas fenólicas, empregando os princípios da destilação reativa.

Fez-se um estudo preliminar de duas possíveis reações para o consumo de fenol, as reações de esterificação e acilação do fenol. Este estudo objetivou, principalmente, calcular as constantes de equilíbrio químico desta reação, visto que não dispõe-se de valores experimentais. Com a reação apropriada, fez-se a simulação do processo, obtendo todas as correntes de saída em composições dentro das restrições ambientais. Este processo proposto está em pedido de patenteamento junto a INOVA-UNICAMP.

As pesquisas para o processo de destilação reativa foram realizadas em conjunto com Afonso (2005) e Mascolo (2005).

VI.1 Estudo das reações propostas

A primeira etapa para a proposição de um processo de separação com reação está na escolha de uma reação apropriada. Duas reações serão analisadas neste trabalho: a reação de acilação e a reação de esterificação do fenol.

Reações de acilação são largamente aplicadas nas indústrias de química fina, produzindo uma variedade de fragrâncias sintéticas e produtos farmacêuticos. Propõe-se a reação de acilação do fenol com ácido acético (Figura VI.1), produzindo acetato de fenila e água. Esta reação foi apresentada preliminarmente por Sobrinho et al. (1998).

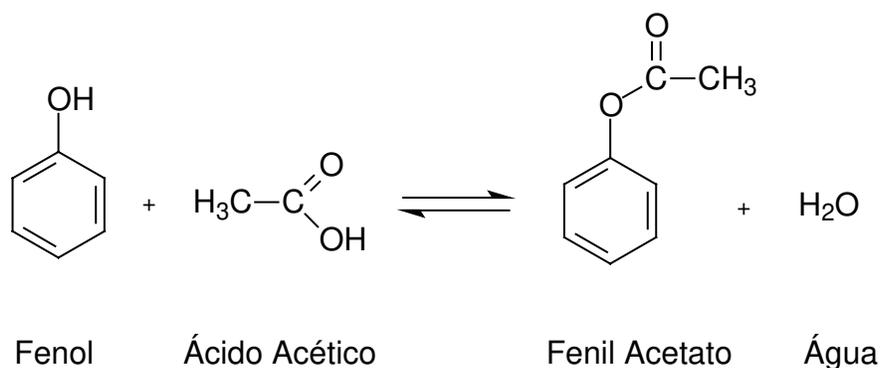


Figura VI.1 Reação de acilação do fenol.

A reação de esterificação do fenol também será considerada (Figura VI.2). Esta reação é citada como viável em várias literaturas de química orgânica, como a de Morrison e Boyd (1983) e Bhattacharyya et al. (2001), e também, como aplicação industrial da resina Amberlyst 15, da empresa Rhom and Hass Company, como mencionado em seu catálogo publicado em 1999.

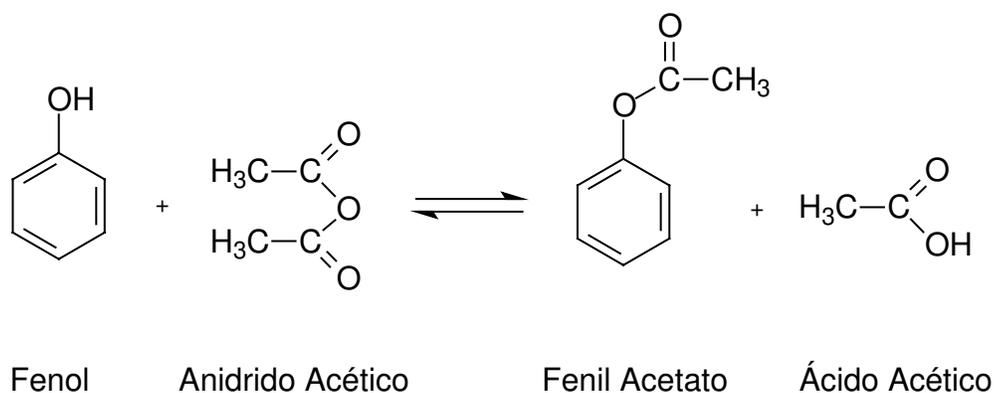


Figura VI.2 Reação de esterificação do fenol.

Contudo, não existem dados termodinâmicos ou cinéticos publicados na literatura aberta para estas reações, o que foi concluído após extensa pesquisa bibliográfica. Assim, optou-se pela estimativa dos mesmos através do método de Benson (Benson et al., 1969) e da modelagem molecular.

VI.1.1 Método de Benson

O método de Benson é utilizado para a determinação da entalpia de formação padrão ($\Delta_f H_{298}^0$), da entropia absoluta (S_{298}^0) e da capacidade térmica do gás ideal ($C_p^0(T)$), conforme descrito em Benson et al. (1969). O método considera que as moléculas são formadas por grupos de átomos. Cada grupo é representado por um “átomo chave”, com número de valência maior do que a unidade, seguido por outros átomos ligados a ele. A molécula de fenol, por exemplo, apresenta sete grupos de átomos: um grupo formado pela função fenol ($O(H)(C_B)$), cinco grupos formados pelos átomos de hidrogênio ligados aos carbonos aromáticos ($C_B(H)$) e um grupo formado pelo carbono que está ligado ao grupo hidroxila ($C_B(O)$), onde C_B representa um carbono aromático.

É possível encontrar valores de $\Delta_f H_{298}^0$, S_{298}^0 e $C_p^0(T)$ em muitas tabelas publicadas na literatura. Neste trabalho, serão utilizados os valores reportados em Stein et al. (2003).

As Tabelas VI.1-4 apresentam os valores de $\Delta_f H_{298}^0$, S_{298}^0 e $C_p^0(T)$ de cada ligante das moléculas de fenol, anidrido acético, acetato de fenila e ácido acético, respectivamente.

Tabela VI.1 Contribuições de grupo para o fenol.

Centro	Ligantes	Quantidade	$\Delta_f H_{298}^0$ (kcal mol ⁻¹)	S^0 (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^0 (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)			
					300K	400K	600K	800K
C _{a-ring}	H	5	3,3	11,53	3,24	4,44	6,30	7,54
C _{a-ring}	O	1	-0,9	-10,19	3,90	5,30	6,60	6,90
O	C _{a-ring} H	1	-37,9	29,10	4,30	4,40	5,23	6,02

Tabela VI.2 Contribuições de grupo para o anidrido acético.

Centro	Ligantes	Quantidade	$\Delta_f H_{298}^0$ (kcal mol ⁻¹)	S^0 (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^0 (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)			
					300K	400K	600K	800K
C	H H H	2	-10,2	30,41	6,19	7,84	10,79	13,02
C=O	C O	2	-35,1	14,80	6,00	6,70	8,00	8,90
O	C=O C=O	1	-46,5	8,55				

Tabela VI.3 Contribuições de grupo para o acetato de fenila.

Centro	Ligantes	Quantidade	$\Delta_f H_{298}^0$ (kcal mol ⁻¹)	S^0 (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^0 (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)			
					300K	400K	600K	800K
C	H H H	1	-10,2	30,41	6,19	7,84	10,79	13,02
C _{a-ring}	H	5	3,3	11,53	3,24	4,44	6,30	7,54
C _{a-ring}	O	1	-0,9	-10,19	3,90	5,30	6,60	6,90
C=O	C O	1	-35,1	14,80	6,00	6,70	8,00	8,90
O	C _{a-ring} C=O	1	-36,7	10,20				

Tabela VI.4 Contribuições de grupo para o ácido acético.

Centro	Ligantes	Quantidade	$\Delta_f H_{298}^0$ (kcal mol ⁻¹)	S^0 (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^0 (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)			
					300K	400K	600K	800K
C	H H H	1	-10,2	30,41	6,19	7,84	10,79	13,02
C=O	C O	1	-35,1	14,80	6,00	6,70	8,00	8,90
O	C=O H	1	-58,1	24,50	3,80	5,00	6,30	7,20

Contudo, nem todos os dados são disponíveis para todos os grupos, principalmente para valores de C_p . Sem os valores de C_p não pode-se calcular os valores da constante de

equilíbrio em temperaturas diferentes. Na ausência de dados, considerou-se estes valores como sendo zero, assim como fez Sobrinho et al. (1998).

Além disso, o método de Benson não pode ser aplicado a espécies com menos que dois átomos de hidrogênio, de forma que é impossível prever as propriedades termodinâmicas da água pelo método de Benson.

Para a molécula de água, considerou-se os valores experimentais determinados por Chase (1998), sendo $\Delta_f H^0 = -57,799$ kcal/mol e $S^0 = 45,134$ cal/mol K. O autor sugere a equação de Shomate (Equação VI.1) para a determinação da capacidade calorífica em diferentes temperaturas. Os coeficientes da Equação VI.1 foram determinados experimentalmente por Chase (1998) para a água, para temperaturas em 500 e 1700 K.

$$C_p^0 = 7,192161 + 1,633011 t + 1,623670 t^2 - 0,605755 t^3 + 0,019632/t^2 \quad (\text{VI.1})$$

Onde $t =$ temperatura em K/1000

Com os valores apresentados acima, podem-se calcular as entalpias e as entropias de formação de cada composto a 298 K, somando-se a contribuição de cada ligante. Para temperaturas diferentes de 298 K, aplicam-se as seguintes relações:

$$Cp_m^0 = \frac{Cp^0(T) + Cp^0(298,15 K)}{2} \quad (\text{VI.2})$$

$$\Delta_f H^0(T) = \Delta_f H^0(298,15 K) + Cp_m^0 (T - 298,15) \quad (\text{VI.3})$$

$$S_f^0(T) = S_f^0(298,15\text{ K}) + C_{pm}^0 \ln(T/298,15) \quad (\text{VI.4})$$

Para calcular a energia livre de Gibbs de cada composto, tem-se que:

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T S^0 \quad (\text{VI.5})$$

A energia livre de Gibbs da reação é determinada por:

$$\Delta_r G^0(T) = \sum (\Delta_f G^0)_{\text{prod}} - \sum (\Delta_f G^0)_{\text{reac}} \quad (\text{VI.6})$$

A Tabela VI.5 apresenta os valores da energia livre de Gibbs para cada composto, bem com a energia livre de Gibbs das reações, nas diferentes temperaturas.

Tabela VI.5 Energia livre de Gibbs de formação de cada composto e das reações de acilação e de esterificação do fenol.

Componente	ΔG (cal/mol)			
	T= 298 K	T= 400 K	T= 600 K	T= 800 K
Fenol	-44703,64	-52813,87	-71395,59	-93237,95
Anidrido Acético	-164882,54	-106799,68	-131942,96	-161791,45
Acetato de Fenila	-95994,38	-130690,85	-146336,51	-163914,47
Ácido Acético	-123523,94	-174905,76	-197392,38	-223226,13
Água	-71248,932	-75980,29698	-85864,36298	-96395,54964
Reação de Acilação	984,268	724,7537937	-75,14763016	-1034,578674
Reação de Esterificação	-9932,14	-9770,901201	-9491,558683	-9241,839083

Com os valores de energia livre de Gibbs da reação, determina-se a constante de equilíbrio da reação, sendo:

$$\ln K_r(T) = \frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} \quad (\text{VI.7})$$

A Tabela VI.6 apresenta os valores de K_r calculados para a reação de acilação e de esterificação do fenol.

Tabela VI.6 Valores das constantes de equilíbrio químico (K_r) das reações de acilação e de esterificação do fenol em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	K_r (Acilação)	K_r (Esterificação)
298	0,189513492	$1,93 \times 10^7$
400	0,401544624	250000
600	1,065103467	2880
800	1,917930983	336

Uma vez que a constante de equilíbrio químico de uma reação representa a razão entre a taxa da reação direta pela taxa da reação inversa, tem-se que a reação de acilação é menos apropriada que a reação de esterificação para o consumo do fenol. Isto é, um valor baixo de K indica que a reação inversa, neste caso a reação de formação do fenol, ocorre mais rapidamente que a reação direta.

Os dados calculados mostram que a reação de esterificação do fenol apresenta altos valores de K_r , em condições moderadas de temperatura. Isso mostra que esta reação é apropriada para o consumo de fenol. Os valores de K_r da reação de acilação do fenol tornam-se relativamente superiores somente em altas temperaturas.

É possível comparar alguns dados calculados com o método de Benson com valores experimentais. Andon et al. (1960) determinou experimentalmente a entalpia padrão de formação do fenol, sendo $-23,03$ kcal/mol. Com os dados apresentados na Tabela VI.1

determina-se que $\Delta_f H^0 = -22,30$ kcal/mol. Assim, o erro na predição da entalpia de formação do fenol é de 3,3%. Wadso (1960) reporta o valor experimental da entalpia de formação do acetato de fenila, sendo -67,00 kcal/mol. Este valor calculado pelo método de Benson (Tabela VI.3) é de -66,4 kcal/mol. Assim, o erro na predição por Benson para este composto é de 0,9%. Para a molécula de ácido acético tem-se o valor da entropia padrão determinado por Weltner (1955), sendo 67,6 cal/mol K. O valor determinado por Benson é igual (Tabela VI.2) a 67,53 cal/mol K (erro=0,1%). Stull (1969) apresenta a entropia padrão do anidrido acético, sendo 93,2 cal/mol K. O valor determinado por Benson (Tabela VI.4) é igual a 93,23 cal/mol K (erro=0,03%). Assim, vê-se que o método de Benson apresenta pequenos desvios, quando comparado aos resultados experimentais.

VI.1.2 Modelagem Molecular

A modelagem molecular vem sendo cada vez mais utilizada na Engenharia Química, principalmente como um método de predição de propriedades que não podem ou são difíceis de serem determinadas experimentalmente. Mesmo quando um experimento pode ser realizado para determinar tal propriedade, a modelagem molecular pode ser aplicada como uma estimativa inicial do seu valor.

Existe uma série de programas computacionais disponíveis para realizar cálculos moleculares. Alguns destes programas são muito similares e outros apresentam certas peculiaridades, permitindo cálculos mais específicos. Neste trabalho, utilizou-se o software Gaussian (Gaussian 98, Rev A.11.2). Este programa é baseado em cálculos estatísticos acoplados à química quântica computacional com base na teoria molecular e oferece a possibilidade de estimar as propriedades moleculares de uma grande quantidade de moléculas distintas (Foresman e Frisch, 1996).

Este software requer um arquivo de entrada contendo a estrutura da molécula e as “palavras chaves”, que exprimem os cálculos requeridos.

As estruturas das moléculas foram construídas com auxílio do software HyperChem (HyperCube). A geometria de cada molécula deverá ser otimizada, no sentido da minimização das energias. Existem diversos métodos na literatura que podem ser aplicados a otimização de geometrias, incluindo métodos semi-empíricos, *ab initio* e teorias da densidade funcional (*Density Functional Theories - DFTs*).

Os métodos semi-empíricos não requerem um longo tempo computacional, entretanto, apresentam uma série de limitações (Foresman e Frisch, 1996). Estes métodos são geralmente aplicados como uma estimativa inicial para cálculos mais rigorosos.

Dentre os métodos *ab initio* o mais conhecido é o Hartree-Fock. Porém, este método negligencia as correlações eletrônicas, tornando-o sem aplicação aos cálculos de energia de reação e de calor de reação. Outros métodos *ab initio*, como os *Coupled Cluster and Quadratic Configuration Interaction (QCISD)* ou *Moller-Plesset (MPs)*, são mais acurados, entretanto, eles apresentam um tempo computacional bastante elevado.

Os métodos DFT são, atualmente, os mais utilizados, visto que eles incluem os efeitos eletrônicos, sendo, portanto, mais eficientes que o método Hartree-Fock, com tempos computacionais bem menores que os métodos *ab initio* mais acurados.

Na modelagem molecular, além da escolha do método, deve-se escolher a base de cálculo. Uma base de cálculo é a descrição matemática dos orbitais de um sistema, e, assim, existem algumas regras básicas para a sua escolha. Contudo, os efeitos das bases de cálculo são similares aos dos níveis de teoria: quanto maior a base, maior o tempo computacional.

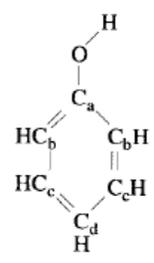
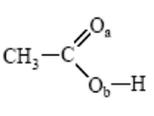
Neste trabalho são testados os modelos Hartree-Fock, da teoria *ab initio*, e o B3LYP, da teoria DFT. Testaram-se também quatro bases de cálculo diferentes: 3-21 G, 6-31 G(d), 6-31+G(d) e 6-311++G(2d,p).

Para facilitar os cálculos com os métodos mais rigorosos, as moléculas foram previamente otimizadas com o método semi-empírico AM1.

Duas preocupações principais foram consideradas: se os resultados são confiáveis e se o tempo computacional não é demasiadamente longo. A Tabela VI.7 apresenta uma comparação dos resultados das distâncias moleculares calculadas por modelagem molecular calculadas com diferentes métodos. Estes cálculos também foram comparados com dados experimentais disponíveis em Shriver e Atkins (2000) para as moléculas de fenol e de ácido acético.

Analisando os resultados apresentados na Tabela VI.7, não há dúvidas de que as distâncias atômicas e os ângulos calculados com o método B3LYP são mais próximos dos resultados experimentais. Isso já era esperado, visto que o método B3LYP, da teoria DFT, é mais rigoroso que o método Hartree-Fock. Contudo, a maior precisão dos cálculos com o método B3LYP gera um aumento no tempo computacional (Figura VI.3). Os dados apresentados na Figura VI.3 referem-se ao tempo computacional para simulação da molécula de ácido acético em um AMD Athlon™ XP 1700+ de 1,47GHz e 256MB de RAM. De maneira geral, a base 6-31G(d,p) foi a que apresentou melhores resultados. É preciso considerar também o elevado custo computacional das simulações com a base 6-311++G(2d,p).

Tabela VI.7 Comparação das distâncias e dos ângulos para as moléculas de fenol e de ácido acético.

Molécula	Comprimento da ligação (Å) e ângulos (graus)	Dados experimentais (Shriver e Atkins, 2000)	HF			B3LYP		
			3-21G	6-31G(d,p)	6-311++G(2d,p)	3-21G	6-31G(d,p)	6-311++G(2d,p)
	C—C (média)	1,397	1,3824	1,3850	1,3817	1,3960	1,3971	1,3922
	C _b —H	1,084	1,0713	1,0775	1,0763	1,0830	1,0882	1,0856
	C _c —H	1,076	1,0721	1,0745	1,0737	1,0857	1,0849	1,0828
	C _d —H	1,082	1,0733	1,0760	1,0748	1,0820	1,0852	1,0836
	C _a —O	1,364	1,3770	1,3516	1,3506	1,3875	1,3680	1,3702
	O—H	0,956	0,9642	0,9427	0,9415	0,9922	0,9661	0,9638
	∠COH	109,0	119,22	110,91	110,96	109,92	109,02	109,6
	C—C	1,520	1,4976	1,5099	1,4988	1,5090	1,5182	1,5025
	C—O _a	1,214	1,2015	1,1807	1,1819	1,2235	1,2034	1,2039
	C—O _b	1,364	1,3602	1,3364	1,3290	1,3864	1,3639	1,3577
	C—H (média)	1,10	1,0810	1,0860	1,0818	1,0926	1,0960	1,0900
	∠CCO _a	126,6	127,5	124,20	125,6	128,0	124,73	126,1

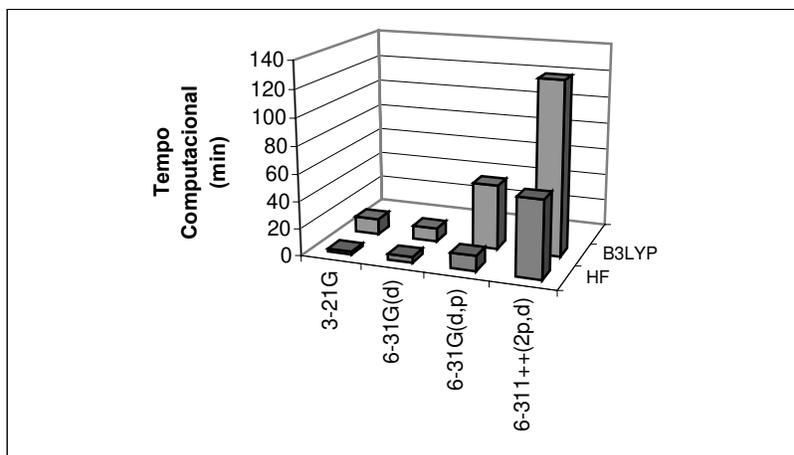
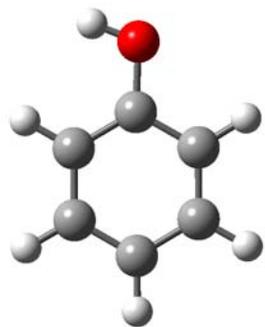
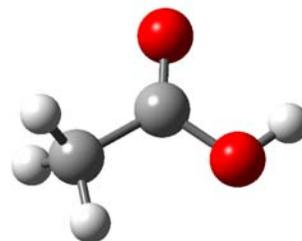


Figura VI.3 Comparação do tempo computacional para simulação da molécula de ácido acético.

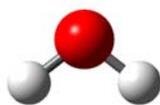
Sendo assim, analisando a precisão dos resultados e o tempo computacional, serão consideradas as moléculas otimizadas com o método B3LYP e a base 6-31G(d,p). Os cálculos termodinâmicos, conforme apresentados a seguir, também serão realizados com este modelo. A Figura VI.4 apresenta uma ilustração de cada uma das moléculas das reações em estudo, após realizada a otimização geométrica.



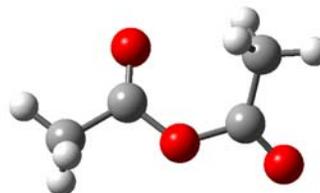
FENOL



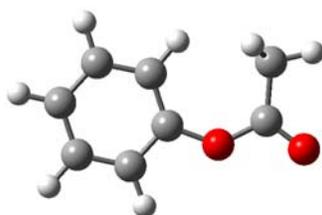
ÁCIDO ACÉTICO



ÁGUA



ANIDRIDO ACÉTICO



ACETATO DE FENILA

Figura VI.4 Visualização das moléculas com a geometria otimizada.

Uma das maneiras de obter dados termoquímicos a partir do simulador Gaussian é através de cálculos de frequência vibracional, incluindo a palavra chave *Freq* no arquivo de entrada. Estes cálculos podem ser facilmente realizados em diferentes temperaturas e pressão, ou ainda para diferentes isótopos. Mais recentemente, modelos mais acurados para predição termoquímica vêm sendo desenvolvidos, tais como a teoria G1 (Pople et al., 1989) e G2 (Curtiss et al., 1991) e os métodos de base completa (CBS) (Ochterski et al., 1996). Com o programa Gaussian, os cálculos de frequência são também utilizados para predizer o espectro IR e Raman das moléculas, para calcular as constantes de força de uma otimização geométrica, para identificar a natureza de pontos estacionários sobre a superfície de energia potencial e para calcular o zero vibracional e as correções térmicas de energia, bem como todas as quantidades termodinâmicas de interesse, como a entalpia e a entropia.

Como explicado anteriormente, o Gaussian requer um arquivo de entrada com as informações necessárias para proceder aos cálculos. A Figura VI.5 apresenta um exemplo deste arquivo de entrada, gerado para a molécula de água. A primeira linha refere-se ao título da simulação. Na segunda linha tem-se a especificação do modelo aplicado e do trabalho requerido, ou seja, neste caso, deverá ser utilizado o método B3LYP com a base 6-31G(d,p) e resultados de frequência deverão ser gerados. A terceira linha deve sempre estar em branco. A quarta linha é uma breve descrição do trabalho (palavras próprias). A quinta linha indica a carga e a multiplicidade da molécula. Por *default*, os cálculos são realizados a 25⁰C e 101,32 kPa. Caso seja necessário, deve-se informar a temperatura e a pressão na sexta linha. As linhas seguintes informam a estrutura da molécula. Geralmente, utiliza-se de algum software para gerar este arquivo, como por exemplo, o Hyperchem ou o Molden, sendo este último de licença livre.

```

%Chk=agua
# B3LYP/6-31G(2d,p) Freq Density=Current Test

Reação do Fenol
0 1
O
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
Variables:
R2=0.9653
R3=0.9653
A3=103.76

```

Figura VI.5 Arquivo de entrada para a simulação da molécula de água.

Os resultados gerados são armazenados em um extenso arquivo de saída, onde pode-se encontrar os resultados termodinâmicos, conforme exemplifica a Figura VI.6.

```

-----
- Thermochemistry -
-----
Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
Sum of electronic and zero-point Energies=      -76.398382
Sum of electronic and thermal Energies=         -76.395547
Sum of electronic and thermal Enthalpies=       -76.394603
Sum of electronic and thermal Free Energies=    -76.416695

          E (Thermal)           CV           S
          KCAL/MOL             CAL/MOL-KELVIN  CAL/MOL-KELVIN
TOTAL          15.179              6.003           46.496

```

Figura VI.6 Parte de interesse no arquivo de saída da simulação da molécula de água.

O valor da “*Sum of electronic and thermal Free Energies*” corresponde à energia livre de Gibbs da molécula. A Tabela VI.8 apresenta os valores da energia livre de Gibbs para cada uma das moléculas que participam das reações de esterificação e de acilação do fenol. Para o cálculo da energia livre de Gibbs da reação basta fazer a diferença entre produtos e reagentes, levando em conta seus coeficientes estequiométricos. É importante entender que a soma das contribuições eletrônicas é igual à zero, pois não há modificações no número de átomos na reação.

Tabela VI.8 Valores da energia livre de Gibbs de cada uma as moléculas que participam das reações de esterificação e de acilação do fenol em diferentes temperaturas e a 101,32 kPa.

Componentes	<i>Sum of electronic and thermal Free Energies</i> ($\epsilon_0 + G_{\text{corr}}$) ($\times 10^5 \text{ kcal mol}^{-1}$)				
	T= 50 K	T= 298,15 K	T= 400 K	T= 600 K	T= 800K
Fenol	-1,92882110	-1,92898089	-1,92906097	-1,92924154	-1,92945073
Ácido Acético	-1,43719851	-1,43734191	-1,43741020	-1,43755757	-1,43772043
Acetato de fenila	-2,88644057	-2,88662338	-2,88671867	-2,88693784	-2,88719632
Água	-0,47941920	-0,47952193	-0,47957056	-0,47967185	-0,47977895
Anidrido Acético	-2,39483608	-2,39502219	-2,39511750	-2,39532990	-2,39557171

A Figura VI.7 apresenta os valores da energia livre de Gibbs calculados para as reações de acilação e de esterificação, em diferentes temperaturas. Estes valores puderam ser ajustados por uma reta, conforme apresentado nas Equações VI.8 e VI.9.

$$\Delta_r G(\text{Acilação}) = 16,08205 + 0,00468T \quad (R^2=0,98) \quad (\text{VI.8})$$

$$\Delta_r G(\text{Esterificação}) = 0,67783 + 0,0118T \quad (R^2=0,99) \quad (\text{VI.9})$$

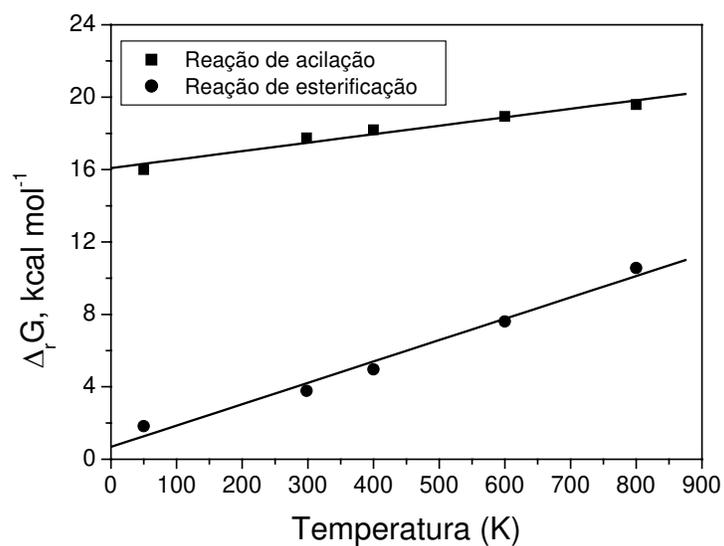


Figura VI.7 Valores de $\Delta_r G$ em função da temperatura para as reação de acilação e de esterificação do fenol a 101,32 kPa.

Tendo calculado os valores da energia livre de Gibbs da reação, é possível calcular a constante de equilíbrio químico da reação, aplicando a Equação VI.7. A Tabela VI.9 apresenta os valores de K_r calculados para ambas as reações, em diferentes temperaturas.

Tabela VI.9 Valores da constante de equilíbrio químico para as reações de acilação e de esterificação do fenol em diferentes temperaturas e a 101,32 kPa.

Temperatura (K)	K_r (acilação)	K_r (esterificação)
50,00	1,23067x10 ⁻⁷⁰	1,10943x10 ⁻⁸
298,15	9,74849x10 ⁻¹⁴	0,001697423
400,00	1,14131x10 ⁻¹⁰	0,001947623
600,00	1,26835x10 ⁻⁷	0,001686498
800,00	4,4491x10 ⁻⁶	0,001295916

Nota-se que os valores de K_r da reação de acilação são bem menores que os valores da reação de esterificação. Uma vez que a constante de equilíbrio químico de uma reação representa a razão entre a taxa da reação direta pela taxa da reação inversa, tem-se que a reação de acilação é menos apropriada que a reação de esterificação para o consumo do fenol. Isto é, um valor baixo de K_r indica que a reação inversa, neste caso, a reação de formação do fenol, ocorre mais rapidamente que a reação direta.

A Figura VI.8 mostra os valores de ln K_r em função da temperatura. Observa-se que os valores de ln K_r da reação de esterificação do fenol mantêm-se praticamente constantes em todo o intervalo de temperatura considerado, portanto, esta reação é apropriada para o consumo de fenol em condições moderadas de temperatura. Os valores de ln K_r da reação de acilação aproximam-se dos valores de ln K_r da reação de esterificação somente em condições mais elevadas de temperatura, acima de 400 K.

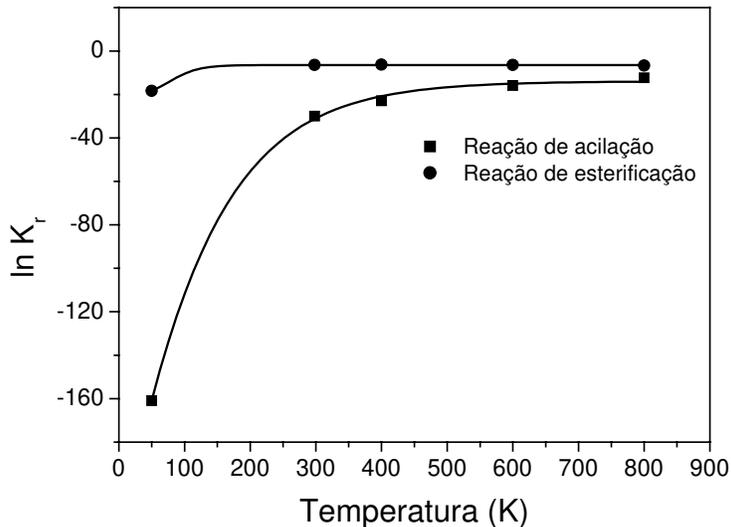


Figura VI.8 Valores de $\ln K_r$ em função da temperatura para as reações de acilação e de esterificação do fenol.

Qualitativamente, as constatações observadas a partir dos resultados gerados pelo método de Benson e pela modelagem molecular são equivalentes, ou seja, a reação de acilação do fenol só é vantajosa para o consumo de fenol em elevadas temperaturas. Porém, quando compara-se os valores de K_r calculados pelo método de Benson e por modelagem molecular tem-se que estes valores são bastante diferentes. Entretanto, o cálculo de K_r resulta da exponenciação dos valores de $\Delta_r G$. Assim, pequenas diferenças em $\Delta_r G$ resultarão em grandes diferenças nos valores de K_r . Uma comparação entre os valores de $\Delta_r G^0$ de cada um dos compostos, calculados pelo método de Benson e por modelagem molecular, não seria efetivo, visto que os valores de energia livre reportados no arquivo de saída do Gaussian referem-se a soma das energias eletrônicas e térmicas. Seria necessário dispor de dados experimentais para cada uma das reações para afirmar qual dos dois métodos é quantitativamente correto.

Quando compara-se os valores da entropia calculados pelo método de Benson e por modelagem molecular verifica-se que estes valores são bastante próximos (Tabela VI.10).

Tabela VI.10 Comparação entre os valores de entropia calculados pelo método de Benson e por modelagem molecular a 298,15 K e 101,32 kPa.

Componentes	S^0 (cal/mol K)	
	Método de Benson	Modelagem Molecular
Fenol	75,18	74,572
Ácido Acético	67,53	64,686
Acetato de Fenila	99,31	87,954
Água	-----	46,494
Anidrido Acético	93,23	88,939

VI.2 Simulação do Processo de Purificação de Águas Fenólicas

De acordo com os resultados apresentados anteriormente, tem-se que a reação de esterificação do fenol é mais apropriada para um possível processo de eliminação do fenol com reação química.

Antes de proceder com a proposição de um esquema de reação e separação deve-se fazer, ainda, a caracterização do sistema em termos de seu equilíbrio de fases. Estes diagramas foram construídos supondo a fase vapor ideal e utilizando o modelo NRTL para

calcular a não idealidade da fase líquida. Utilizou-se o software “BolhaT” elaborado por Reis (2002), disponível no LDPS.

A Figura VI.9 apresenta o diagrama de fases dos produtos formados na reação (acetato de fenila + ácido acético) a 101,32 kPa, mostrando que esta mistura é ideal, ou seja, não apresenta azeótropos, e é homogênea. Entretanto, os produtos formados na reação irão ainda interagir com a água, presente na alimentação da corrente de fenol. A Figura VI.10 mostra o diagrama de fases da mistura acetato de fenila + água. Observa-se que há ocorrência de um azeótropo e esta mistura é heterogênea em quase todo o intervalo de composição. Tendo-se em mente que a separação dos produtos será realizada em uma coluna de destilação, a heterogeneidade desta mistura acarreta problemas operacionais e de convergência, visto que a presença de duas fases líquidas no interior da coluna diminui a eficiência dos estágios de separação e dificulta o controle da mesma, por exemplo. Uma estratégia para a diminuição do fluxo de duas fases líquidas no interior da coluna é eliminar o condensador, impedindo que haja um refluxo da fase líquida, no caso, heterogênea. A mistura água + ácido acético é homogênea, mas apresenta um azeótropo (Figura VI.11).

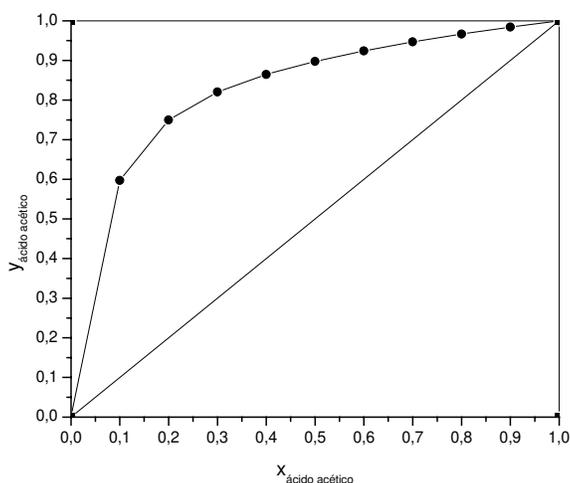


Figura VI.9 Diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema ácido acético/acetato de fenila a 101,32 kPa.

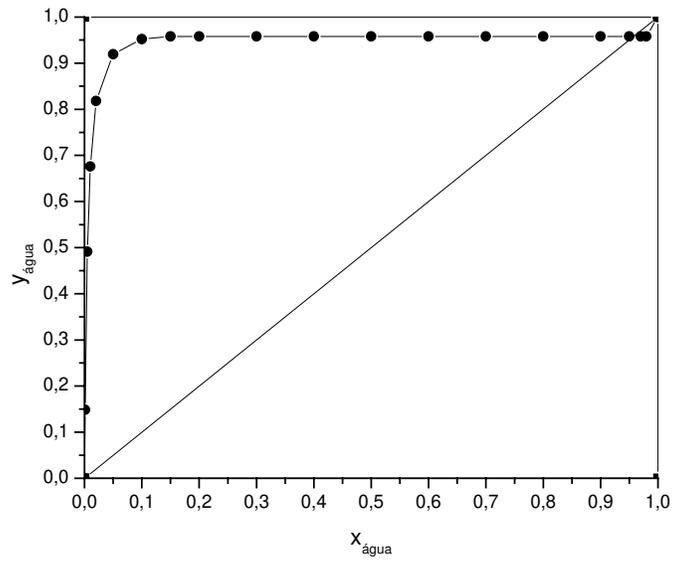


Figura VI.10 Diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema água/acetato de fenila a 101,32 kPa.

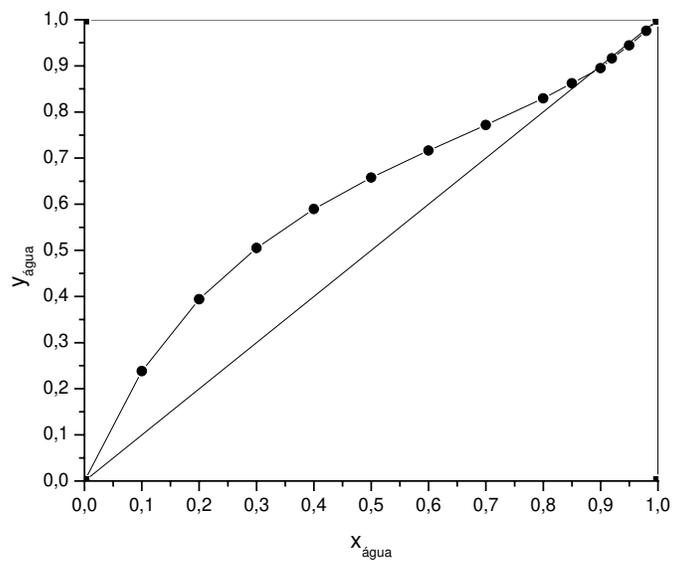


Figura VI.11 Diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema água/ácido acético a 101,32 kPa.

Assim, propõe-se que a reação seja feita em um vaso e que a separação dos produtos obtidos seja feita em uma seqüência de colunas de destilação e decantadores. O fluxograma do processo completo é apresentado na Figura VI.12. A concepção deste processo está sob pedido de patenteamento na INOVA-UNICAMP. Com o processo proposto, o fenol é completamente consumido, obtém-se água 100% pura, acetato de fenila 100% puro e uma corrente de água + ácido acético que pode ser separada por extração líquido-líquido, conforme apresentado na literatura (Perry et al., 1997).

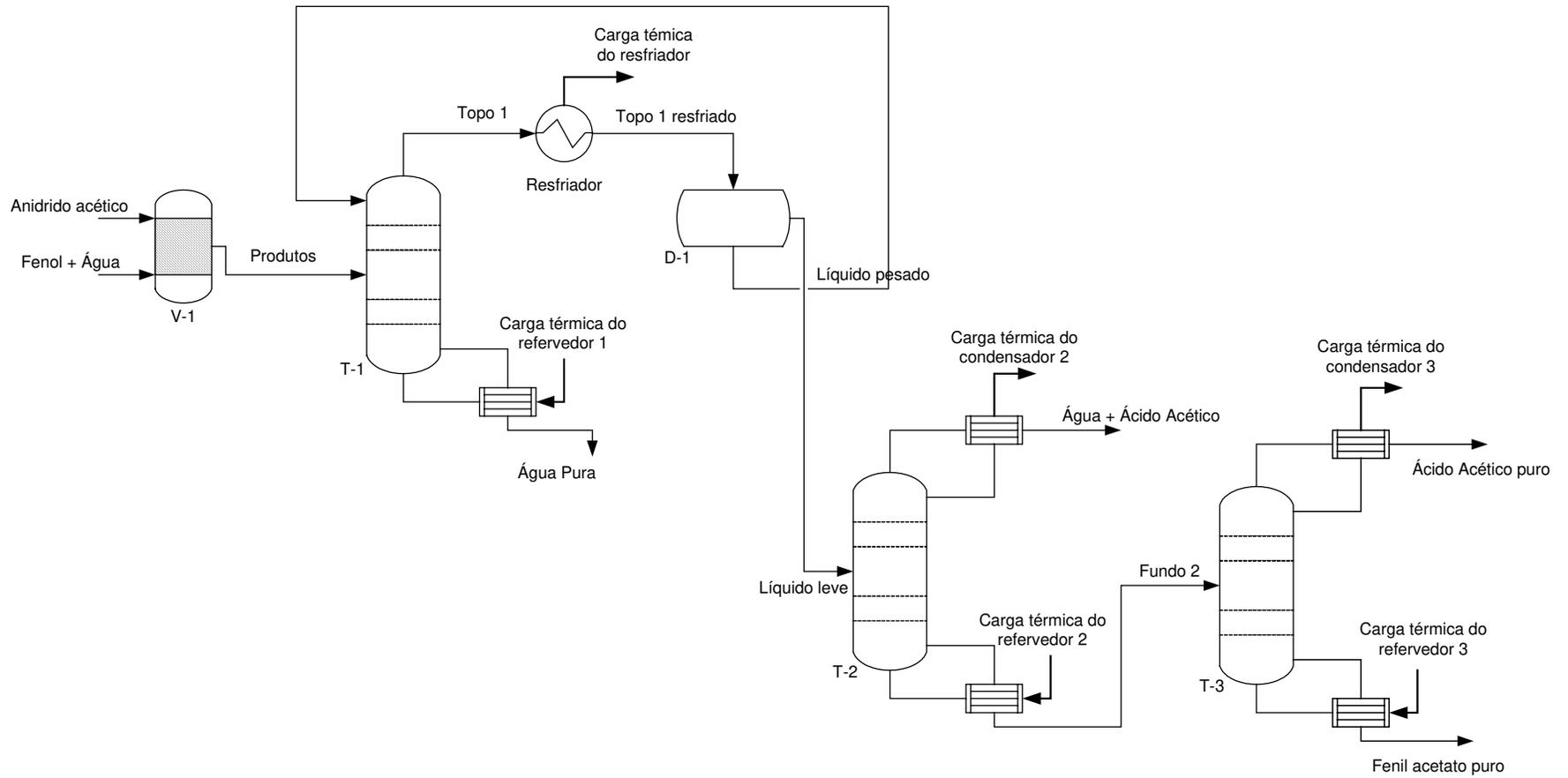


Figura VI.12 Fluxograma do processo proposto de tratamento de águas fenólicas.

A Tabela VI.11 apresenta os dados das correntes materiais de todas as unidades do processo. As composições das correntes estão sumarizadas na Tabela VI.12. A Tabela VI.13 apresenta os valores das carga energéticas de cada equipamento.

Tabela VI.11 Dados das correntes materiais do processo de tratamento de águas fenólicas.

	Fração de vapor	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Fluxo molar (kgmol/h)
Fenol + Água	0	25	101,3	1000
Anidrido acético	0	25	101,3	19
Produtos	0	36,73	101,3	1019
Topo 1	1	99,49	101,3	10810
Água Pura	0	99,99	101,3	848,7
Líquido leve	0	30	101,3	70,80
Líquido pesado	0	30	101,3	10740
Topo 1 resfriado	0	30	101,3	10810
Água + Ácido Acético	0	99,64	101,3	45,32
Fundo 2	0	145,5	101,3	25,48
Ácido acético puro	0	117,8	101,3	7,090
Acetato de fenila puro	0	194,2	101,3	18,39

Tabela VI.12 Composições das correntes materiais do processo de tratamento de águas fenólicas.

	Fenol	Água	Anidrido Acético	Acetato de fenila	de Ácido Acético
Fenol + Água	0,019	0,981	0	0	0
Anidrido acético	0	0	1	0	0
Produtos	0	0,9627	0	0,186	0,186
Topo 1	0	0,9214	0	0,0092	0,0694
Água Pura	0	0,9990	0	0	0,0010
Líquido leve	0	0,5698	0	0,2602	0,1701
Líquido pesado	0	0,9237	0	0,0076	0,0687
Topo 1 resfriado	0	0,9214	0	0,0092	0,0694
Água + Ácido Acético	0	0,8900	0	0,0007	0,1093
Fundo 2	0	0	0	0,7218	0,2782
Ácido acético puro	0	0	0	0,0005	0,9995
Acetato de fenila puro	0	0	0	1	0

Tabela VI.13 Potência requerida ou consumida das correntes energéticas do processo de tratamento de águas fenólicas.

	Fluxo de Calor (kJ/h)
Carga térmica do refeedor 1	$4,907 \times 10^8$
Carga térmica do resfriador	$4,868 \times 10^8$
Carga térmica do condensador 2	$1,937 \times 10^7$
Carga térmica do refeedor 2	$2,018 \times 10^7$
Carga térmica do condensador 3	$6,620 \times 10^5$
Carga térmica do refeedor 3	$8,721 \times 10^5$

O equipamento denominado no fluxograma da Figura VI.12 por V-1 é um vaso onde ocorre a reação do fenol com o anidrido acético, que foi alimentado em porcentagem estequiométrica. A corrente “Fenol + Água” contém 1,9% de fenol e o restante de água (em base molar), correspondendo à composição azeotrópica da mistura água + fenol. Os dados de equilíbrio químico são aqueles apresentados na Tabela VI.5. Assim, a reação tem 100% de conversão.

O produto obtido do vaso de reação (“Produtos”) segue para uma coluna de destilação. Todos os parâmetros das colunas de destilação foram parametricamente otimizados para minimizar a carga térmica no refeedor. A alimentação é feita no meio da coluna. A coluna tem 30 estágios, sem contar o refeedor. Este número de estágios foi calculado assumindo-se eficiência global de 100%. Contudo, sabe-se que na prática a eficiência de cada prato e de cada componente varia ao longo da coluna. Assim, é possível realizar esta separação com uma coluna de 30-50 estágios. A ausência do condensador nessa coluna é para evitar a formação de duas fases líquidas no interior da mesma.

O topo da primeira coluna (T-1) é resfriado até uma temperatura ótima para a separação das duas fases líquidas presentes nesta corrente (30 °C). Temperaturas entre 5 °C e 100 °C também possibilitam esta separação de fases. O decantador (D-1) separa uma corrente líquida pesada (“Líquido pesado”), rica em água, e outra corrente líquida leve (“Líquido leve”). A corrente rica em água é reciclada para a coluna de destilação (T-1). A corrente leve, contendo água + acetato de fenila + ácido acético, é separada em uma segunda coluna de destilação (T-2), obtendo água + ácido acético como produto de topo e uma corrente de fundo que será separada em uma terceira coluna de destilação (T-3). A separação da corrente “Água + Ácido Acético” pode ser feita pelo processo já conhecido de extração líquido-líquido, empregando, por exemplo, acetato de etila, MTBE ou 2-pentanol como solventes (Perry et al., 1997). Esta separação não será simulada neste trabalho, pois trata-se de um processo amplamente conhecido na engenharia química.

As colunas T-2 e T-3 têm 30 e 20 estágios, respectivamente, sendo estes os números de estágios otimizados. As posições ótimas de alimentação são no meio da coluna. Resultados qualitativamente similares seriam obtidos com colunas de 20-60 estágios. A coluna T-3 recupera todo o acetato de fenila formado. A corrente de topo desta coluna contém ácido acético puro.

Portanto, tem-se um processo completo para tratamento de águas fenólicas a partir da reação do fenol com anidrido acético. Os produtos formados são completamente recuperados nas operações unitárias subsequentes ao reator. Todas as correntes de saída do processo estão em composição pura de cada um dos produtos, com exceção da corrente água + ácido acético.

VI.2.1 Vantagens

O processo apresentado para recuperação de fenol mostra-se bastante vantajoso frente aos processos existentes. Com o processo descrito é possível recuperar água 100% limpa, atendendo completamente às restrições ambientais. O processo é bastante robusto e

de fácil implementação industrial, visto que não ocorre em condições drásticas de pressão e/ou temperatura e emprega equipamentos de fácil aquisição e funcionamento.

O custo operacional está atrelado ao uso do reagente (anidrido acético) e a carga térmica dos refeedores das colunas de destilação. O anidrido acético é facilmente obtido, visto que é um composto obtido pela desidratação do ácido acético. Seus principais usos são na manufatura de produtos químicos, corantes, lacas para aviação, drogas sintéticas e acetato de celulose.

As correntes de saída do processo são praticamente puras, com exceção da corrente água mais ácido acético, sendo que esta mistura pode ser separada por um processo já conhecido de extração líquido-líquido. É possível obter acetato de fenila e ácido acético como produtos.

VI.3 Discussões Finais

Neste capítulo foram estudados dois métodos para a predição do equilíbrio químico (K) de duas reações para o consumo de fenol, método de Benson e modelagem molecular. O método de Benson vem sendo aplicado com sucesso desde a década de 70. A modelagem molecular é uma ferramenta computacional que cada dia mais ganha novos usuários na engenharia química.

Ambos os métodos levaram a mesma conclusão: de que a reação de esterificação do fenol (Figura VI.2) é mais apropriada que a de acilação (Figura VI.1), visto que a primeira apresenta valores mais elevados de K , em condições moderadas de temperaturas. Quantitativamente, os resultados obtidos pelos dois métodos foram diferentes. Necessita-se de dados experimentais para ambas as reações para confirmar a precisão dos métodos.

Escolhida a reação mais apropriada, propôs-se ainda, neste capítulo, um processo de tratamento de águas fenólicas, baseado nos princípios da destilação reativa. Este processo, composto de um vaso de reação e uma seqüência de colunas de destilação, atende

completamente as exigências ambientais, visto que as correntes de saída estão em composição praticamente puras.

Restam ainda os desafios de obter os dados experimentais e cinéticos da reação proposta e de fazer a intensificação do processo proposto, ou seja, realizar a reação e a destilação em um único equipamento, tendo, assim, um processo de destilação reativa. A convergência da coluna reativa não é facilmente obtida por tratar-se de um sistema bastante complexo, com altas não idealidades, heterogeneidades e, ainda, regiões de altas temperaturas. Sugere-se um estudo detalhado do comportamento deste sistema e uma possível configuração da coluna com *pump around*, para diminuir a temperatura nos pontos quentes da coluna.

CAPÍTULO VII

CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O principal objetivo deste trabalho de tese é avaliar e aplicar modelo de estágios de não equilíbrio em processos de destilação complexos. Até os dias de hoje, o modelo mais realista para o cálculo dos perfis em colunas de destilação é o modelo de estágios de não equilíbrio, desenvolvido por Krishnamurthy e Taylor (1985a).

A comparação dos perfis de temperatura, fluxo e frações molares calculados com o modelo de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio mostra que existem diferenças nas predições com os dois modelos. Estas diferenças são mais pronunciadas nos perfis da fase vapor, visto que esta fase controla os fenômenos de transferência de calor e massa. Ainda, o modelo de estágios de equilíbrio subestima o número de estágios necessários para uma dada separação.

Quanto à simulação dinâmica envolvendo os dois modelos, percebe-se que o modelo de estágios de não equilíbrio é mais lento e o novo estado estacionário alcançado é, geralmente, diferente.

Com os resultados de simulação obtidos, tem-se que os softwares EQUILIBR, para simulações em estado estacionário e com o modelo de estágios de equilíbrio, DINAMICO, para simulações em estado não estacionário com o modelo de estágios de equilíbrio, DISNON, para simulações em estado estacionário com o modelo de estágios de não equilíbrio e DISNOD, para simulações em estado não estacionário com o modelo de estágios de não equilíbrio, são robustos e altamente eficazes na predição do comportamento de colunas de destilação.

Para trabalhos futuros, sugere-se a implementação de mais subrotinas para o cálculo dos coeficientes de fugacidade e de atividade com diferentes equações de estado e modelos de atividades, respectivamente. Além disso, pode-se ampliar o banco de dados de componentes e misturas a serem simuladas. Um último passo seria o desenvolvimento de uma interface gráfica para a programação elabora, tornando-a mais amigável para o usuários. Estes softwares poderiam ser, então, utilizados como ferramentas de ensino e pesquisa e, até mesmo, com finalidades comerciais, sem a necessidade de pagamento de licenças para companhias privadas. Além disso, tem-se um software aberto que pode ser modificado e melhorado constantemente. Em colaboração com outros pesquisadores e laboratórios, poderia-se implementar neste software todas as operações unitárias necessárias para a simulação completa de um processo industrial.

Com a finalização deste trabalho de tese, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) dispõe, além de um simulador de processos altamente robusto e que inclui a modelagem mais realista para colunas de destilação, uma ferramenta completa para a caracterização de misturas. Deve-se salientar que a caracterização das misturas é uma etapa prévia primordial para a proposição de um esquema de separação adequado.

Desenvolveu-se, em um trabalho anterior de mestrado (Reis, 2002), um programa computacional para o cálculo de diagramas de fases e mapas de curvas residuais de misturas homogêneas e heterogêneas. Neste trabalho de doutorado, foi implementado a esse software o cálculo de mapas de curvas residuais utilizando correções de eficiência e o modelo de estágios de não equilíbrio.

A construção de mapas de curvas considerando valores de eficiência e o modelo de estágios de não equilíbrio leva a conclusões altamente relevantes. Primeiramente, é preciso considerar que as trajetórias líquidas calculadas com diferentes modelos percorrem diferentes caminhos. Isto mostra que as trajetórias líquidas de composição são sensíveis ao modelo aplicado. Assim, dependendo da composição inicial, é possível que ocorra a predição de diferentes produtos, aplicando diferentes modelagens. Contudo, é preciso ter claro que as fronteiras de destilação, em mapas de curvas residuais, também são trajetórias

líquidas de composição e, assim, também sofrem influência do modelo aplicado. Uma vez que as fronteiras de destilação modificam seu caminho percorrido, as regiões de destilação também são modificadas e daí a predição de diferentes produtos com diferentes modelagens. Por fim, a afirmação de que curvas residuais são proibidas de atravessar fronteiras de destilação continua sendo absolutamente válida. Deve-se apenas considerar a constatação de Bossen et al. (1993) de que curvas residuais podem atravessar fronteiras de destilação com pronunciada curvatura pelo seu lado côncavo.

Para a consideração de valores de eficiência em mapas de curvas residuais, utilizou-se as correlações de Barros & Wolf para componentes para os processos de destilação convencional e extrativa. Estas correlações foram validadas com o modelo de estágios de não equilíbrio e com dados experimentais, mostrando sua acurácia na predição de perfis reais de destilação.

Afim de dispor de um conjunto completo de ferramentas de caracterização de sistemas, desenvolveu-se neste trabalho uma subrotina para o cálculo de diagramas de fases e mapas de curvas residuais reativos. No estudo de sistema reativos, desenvolveu-se também um novo algoritmo para a predição e cálculo de azeótropos reativos.

Este novo programa para o cálculo de azeótropos reativos mostrou-se superior aos desenvolvidos até o momento, principalmente pelos fatos de verificar se a mistura tem azeótropos e determinar suas composições, não depender de estimativas iniciais e ser de fácil convergência. Estas vantagens são alcançadas por aplicar um método de busca de composições azeotrópicas em todo o intervalo de composição do diagrama de fases e pela aplicação de uma nova função objetivo que leva em conta não apenas as diferenças de composições das fases líquidas e vapor, mas também a diferença entre os pontos de bolha e de orvalho. Esta função objetivo é minimizada em um algoritmo de otimização.

Os resultados obtidos com os novos softwares de caracterização desenvolvidos neste trabalho foram comparados com os publicados por outros autores, que utilizaram diferentes estratégias de cálculo, e com dados experimentais. Vale salientar, também como uma sugestão para trabalhos futuros, que há escassez de dados experimentais de sistemas

reativos que podem ser aplicados ao processo de destilação reativa. Na literatura, não deve existir mais uma dezena, sendo bastante otimista, de determinações experimentais de azeótropos reativos.

O processo de destilação tem atraído muita atenção nos últimos anos, dadas suas inúmeras vantagens. Na busca de novos sistemas para aplicação do processo de destilação, estudou-se a purificação de águas fenólicas. Devido a complexidade da mistura água + fenol, principalmente devido a formação de um azeótropo em baixas concentrações de fenol, não existe, ainda, um processo eficiente para a separação da mistura água + fenol.

Antes da proposição do esquema de reação + separação, estudou-se duas reações indicadas para o consumo de fenol, as reações de acilação e de esterificação do fenol. Para isso, calculou-se a constante de equilíbrio químico das duas reações, determinando os valores de entalpia e entropia dos reagentes e dos produtos. Vale lembrar que não dispõe-se de dados experimentais para nenhuma destas reações e esta é, também, uma sugestão para trabalhos futuros.

Os resultados obtidos com o método de Benson e com modelagem molecular mostraram que a reação de esterificação é mais apropriada para o consumo de fenol, visto que possui valores mais elevados de K (constante do equilíbrio químico), em condições moderadas de temperatura e pressão.

Como sugestão de trabalhos futuros, sugere-se uma comparação mais efetiva entre os resultados obtidos com o método de Benson e por modelagem molecular.

Não obteve-se sucesso na intensificação do processo, ou seja, na execução da reação e da destilação em um mesmo equipamento. Analisando os diagramas de fases dos componentes presentes no interior da coluna tem-se que este é um sistema altamente não ideal, com azeotropia e heterogeneidade na fase líquida. Contudo, propôs-se um esquema de reação seguido de três colunas de destilação que mostrou-se robusto e capaz de atender completamente as restrições ambientais, obtendo todas as correntes de saída com composição praticamente puras. A intensificação deste processo é uma sugestão para trabalhos futuros.

Por fim, desenvolveu-se neste trabalho um conjunto completo para caracterização de sistemas e simulação de processos, envolvendo desde o modelo de estágios de equilíbrio até o modelo de estágios de não equilíbrio. Propôs-se, ainda, um eficiente processo para o tratamento de águas fenólicas.

REFERÊNCIAS

Abufares, A., Douglas, P. Mathematical Modeling and Simulation of MTBE Catalytic Distillation Process using SpeedUp and AspenPlus. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 73, 3-12, 1995.

Afonso, A.P. *Projeto de Processos de Separação para Tratamento de Sistemas Complexos*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, 2005.

Afonso, A.P., Mascolo, L. F.S., Reis, M.H.M., Wolf-Maciel, M.R. Processo de Destilação com Reação Química na Separação de Sistemas Diluídos. *In: III Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química*, Campinas, 2003.

Agreda, V.H., Partin, L.R. Reactive Distillation Process for the Production of Methyl Acetate. Patente ne 4435595, USA, 1984.

Agreda, V.H., Partin, L.R., Heise, W.H. High-Purity Methyl Acetate via Reactive Distillation. *Chem. Eng. Prog.* 86, 40-46, 1990.

Alberici, R.M., Sparrapan, R., Jardim, W.F., Eberlin, M.N. Selective Trace Level Analysis of Phenolic Compounds in Water by Flow Injection Analysis – Membrane Introduction Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2084-2088, 2001.

Almeida-Rivera C.P., Swinkels P.L.J., Grievink J. Designing reactive distillation processes: present and future. *Comp. Chem. Eng.* 28, 1997-2020, 2004.

Almeida-Rivera, C.P., Grievink, J. Feasibility of Equilibrium-Controlled Reactive Distillation Process: Application of Residue Curve Mapping. *Comp. Chem. Eng.* 28, 17-25, 2004.

Andon, R.J.L., Biddiscombe, D.P., Cox, J.D., Handley, R., Harrop, D., Herington, E.F.G., Martin, J.F. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part I. Preparation and physical properties of pure phenol, cresols, and xylenols. *J. Chem. Soc.*, 5246-5254, 1960.

Backhaus, A.A. Apparatus for Producing High Grade Esters, Patente ne 1403224, USA, 1922.

Backhaus, A.A. Process for Esterification, Patente n- 1454463, USA, 1923b.

Backhaus, A.A. Process for Producing High Grade Esters, Patente n2 1454462, USA, 1923a.

Barbosa, D., Doherty, M.F. The Simple Distillation of Homogeneous Reactive Mixtures. *Chem. Eng. Sci.* 43, 541-550, 1988a.

Barbosa, D., Doherty, M.F. The Influence of Equilibrium Chemical Reactions on Vapor-Liquid Phase Diagrams. *Chem. Eng. Sci.* 43, 529-540, 1988b.

Barbosa, D., Doherty, M.F. A New Set of Composition Variables for the Representation of Reactive Phase Diagrams. *Proceed. Roy. Soc. London A.* 413, 459-464, 1987b.

Barbosa, D., Doherty, M.F. Theory of Phase Diagrams and Azeotropic Conditions for Two-Phase Reactive Systems. *Proceed. Roy. Soc. London A.* 413, 443-458, 1987a.

Barros, A.A.C. *Desenvolvimento de modelo de estágios de não equilíbrio e proposição de correlações de eficiência para os processos de destilação convencional e extrativa*. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 1997.

Barros, A.A.C., Wolf-Maciel, M.R. The New Efficiency Correlation to Evaluate the Extractive Distillation Processes. *In: 2nd Conference on Process Integration, Modeling and Optimization for Energy Saving and Pollution Reduction*, Budapest, 1999, 157.

Baur, R., Higler, A.P., Taylor, R., Krishna, R. Comparison of equilibrium stage and nonequilibrium stage models for reactive distillation. *Chem. Eng. J.*, 76, 33-47, 2000.

Baur, R., Krishna, R., Taylor, R. Influence of Mass Transfer in Distillation: Feasibility and Design. *AIChE J.* 51, 854-866, 2005.

Baur, R., Taylor, R., Krishna, R. Dynamic behaviour of reactive distillation columns described by a nonequilibrium stage model. *Chem. Eng. Sci.* 56, 2085-2102, 2001.

Baur, R., Taylor, R., Krishna, R., Bifurcation Analysis for TAME Synthesis in a Reactive Distillation Column: Comparison of Pseudo-Homogeneous and Heterogeneous Reaction Kinetics Models. *Chem. Eng. Proc.* 42, 211-221, 2003.

Beckmann, A., Nierlich, F., Pöpkén, T., Reusch, D., von Scala, C., Tuchlenski, A., Industrial Experience in the Scale-Up of Reactive Distillation with Examples from C4-Chemistry. *Chem. Eng. Sci.* 57, 1525-1530, 2002.

Benson, S.W., Cruickshank, F.R., Golden, D.M., Haugen, G.R., O'Neal, H.E., Rodgers, A.S., Shaw, R., Walsh, R. Additivity Rules for the Estimation of Thermochemical Properties. *Chem. Rev.* 69, 279-324, 1969.

Berman, S., Isbenjian, H., Sedoff, A., Othmer, D.F. Esterification. Continuous Production of Dibutyl Phthalate in a Distillation Column *Ind. Eng. Chem.* 40, 2139-2148, 1948a.

Berman, S., Melnychuk, A., Othmer, D.F. Dibutyl Phthalate. Reaction Rate of Catalytic Esterification. *Ind. Eng. Chem.* 40, 1312-1319, 1948b.

Bessling, B., Schembecker, G., Simmrock, K.H. Design of Processes with Reactive Distillation Line Diagrams. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3032-3042, 1997.

Bezzo, F., Bertucco, A., Forlin, A., Barolo, M. Steady-State Analysis of an Industrial Reactive Distillation Column. *Sep. Pur. Technol.* 16, 251-260, 1999.

Bhattacharyya, K.G., Talukdar, A.K., Parashmani, D., Sivasanker S. Acetylation of phenol with Al-MCM-41. *Cat. Comm.* 2, 105-111, 2001.

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

Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, New York, 1960.

Bossen, B.S., Jorgensen, S.B., Gani, R. Simulation, Design, and Analysis of Azeotropic Distillation Operations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 620-633, 1993.

Bravo, J.L., Pyhalahti, A., Jarvelin, H., Investigations in a Catalytic Distillation Plant: Vapour/Liquid Equilibrium, Kinetics, and Mass Transfer Issues. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2220-2225, 1993.

Brenan, K.E., Campbell, S.L., Petzold, L.R. *Numerical solution of initial-value problems in differential-algebraic equations*. SIAM, Philadelphia, 1996.

Broekhuis, R.R., Lynn, S., King, C.J., Recovery of Propylene Glycol from Dilute Aqueous Solutions via Reversible Reaction with Aldehydes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 3230-3237, 1994.

Bubble Tray Design Manual: Prediction of Fractionation Efficiency, AIChE, New York, 1958.

Buzad, G., Doherty, M.F. Design of Three-Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed-Point Methods. *Chem. Eng. Sci.* 49, 1947-1963, 1994.

Cameron, I.T., Ruiz, C.A., Gani, R. Generalizes Model for Distillation Columns. II. Numerical and Computational Aspects. *Comp. Chem. Eng.* 10, 199-211, 1986.

Can, Ü., Jimoh, M., Steinbach, J., Wozny, G. Simulation and Experimental Analysis of Operational Failures in Distillation Column. *Sep. Pur. Technol.* 29, 163-170, 2002.

Castillo, F.J.L., Towler, G.P. Influence of Multicomponent Mass Transfer on Homogeneous Azeotropic Distillation. *Chem. Eng. Sci.* 53, 963-976, 1998.

Chase, M.W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, 1-1951, 1998.

Chen, F., Huss, R.S., Malone, M.F., Doherty, M.F. Simulation of Kinetic Effects in Reactive Distillation. *Comp. Chem. Eng.* 24, 2457-2472, 2000.

Chu, J.C. Plate Efficiency Correlation in Distillation columns and Gas Absorbers. *J. Appl. Chem.* 1, 529-541, 1951.

Ciric, A R., Miao, P. Steady State Multiplicities in an Ethylene Glycol Reactive Distillation Column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2738-2748, 1994.

Ciric, A.R., Gu, D. Synthesis of Nonequilibrium Reactive Distillation by MINLP Optimisation. *AIChE J.* 40, 1479-1487, 1994.

Cleary, W., Doherty, M.F. Separation of Closely Boiling Mixtures by Reactive Distillation. 2. Experiments. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 24, 1071-1073, 1985.

Coates, J., Pressburg, B.S. Predicting Tray Efficiency in Distillation Columns. *Chem. Eng.* 68, 187-192, 1961.

Colburn, A.P. Effect of Entrainment on Plate Efficiency in Distillation. *Ind. Eng. Chem.* 28, 526-530, 1936.

Cunill, F., Villa, M., Izquierdo, J. F., Iborra, M., Tejero, J. Effect of Water Presence on Methyl tert-Butyl Ether and Ethyl tert-Butyl Ether Liquid-Phase Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 564-569, 1993.

Curtiss, L.A., Raghavachari, K, Pople, J.A. GAUSSIAN-2 theory for molecular-energies of 1st-row and 2nd-row compounds *J. Chem. Phys.*, 94, 7221-7230, 1991.

Dávila, P.A., Ortiz, I. Simulación dei Proceso de Producción dei Éter Etil tert-Butílico (ETBE). Influencia da Ia Relación Etanol/Isobuteno. *Inf. Tecnol.* 15, 3-6. 2004.

Daza, O.S., Perez-Cisneros, E.S., Bek-Pedersen, E., Gani, R. Graphical and Stage-to-Stage Methods for Reactive Distillation Column Design. *AIChE J.* 49, 2822-2841, 2003.

de Nord, M. Plate Efficiencies of Benzene-Toluene-Xylene Systems in Distillation. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 42, 741-755, 1946.

DeGarmo, J.L., Parulekar, V.N., Pinjala, V. Consider Reactive Distillation. *Chem. Eng. Prog.* 88, 43-50, 1992.

Doherty, M.F. A Topological Theory of Phase Diagrams for Multiphase Reacting Mixtures. *Proceed. Roy. Soc. London A.* 430, 669-678, 1990.

Doherty, M.F., Buzad, G. New Tools for the Design of Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns. *Comp. Chem. Eng.* 18, S1-S13, 1994.

Doherty, M.F., Buzad, G. Reactive Distillation by Design. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 70A, 448-458, 1992.

Doherty, M.F., Calderola, G.A. Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation. 3. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 24, 474-485, 1985.

Doherty, M.F., Malone, M.F. *Conceptual Design of Distillation Systems*. New York: McGraw Hill, 2001.

Doherty, M.F., Perkins, J.D. On the dynamics of distillation processes- I. The simple distillation of multicomponent nonreacting homogeneous liquid mixtures. *Chem. Eng. Sci.* 33, 281-301, 1978.

Drickamer, H.G., Bradford, J.R. Overall Plate Efficiency of Commercial Hydrocarbon Fractionating Columns as a function of viscosity. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 39, 319-360, 1943.

Espinosa, J., Aguirre, P., Frey, T., Stichlmair, J.G. Analysis of Finishing Reactive Distillation Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 187-196, 1999.

Espinosa, J., Aguirre, P., Perez, G.A. Product Composition Regions of Single-Feed Reactive Distillation Columns: Mixtures Containing Inerts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 853-861, 1995a.

Espinosa, J., Aguirre, P., Perez, G.A. Some Aspects in the Design of Multicomponent Reactive Distillation Columns Including Nonreactive Species. *Chem. Eng. Sci.* 50, 469-484, 1995b.

Fair, J.R. Design Aspects for Reactive Distillation - Columns for simultaneous reaction and separation need. *Chem. Eng.* 105, 158, 1998.

Fair, J.R. Distillation in Practice – From Design to Trouble-shooting. *In: International Conference on Distillation & Absorption*, Baden-Baden, Germany. 2002.

Fidkowski, Z.T., Malone, M.F. e Doherty, M.F. Computing Azeotropes in Multicomponent Mixtures. *Comp. Chem. Eng.* 17, 1141-1155, 1993.

Fien, G.J.A.F., Liu, Y.A. Heuristic synthesis and shortcut design of separation process using residue curve maps: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2505-2522, 1994.

Foresman, J.B., Frisch, E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Segunda edição, Gaussian Inc., 1996.

Frey, T., Stichlmair, J. G. A Novel Method for the Determination of Reactive Azeotropes. *In: AIChE 1998 Annual Meeting*, Montpellier, USA, 1998.

Frey, T., Stichlmair, J.G. Determination of Reactive Azeotropes: Theory and Examples. *In: 1 European Congress in Chemical Engineering (ECCE)*, Montpellier, USA, 1999b.

Frey, T., Stichlmair, J.G. Reactive Azeotropes in Kinetically Controlled Reactive Distillation. *Chem. Eng. Res. Des.* 77, 613-618, 1999c.

Frey, T., Stichlmair, J.G. Thermodynamic Fundamentals of Reactive Distillation. *Chem. Eng. Technol.* 22, 11-18, 1999a.

Gadewar, S.B., Malone, M.F., Doherty, M.F. Selectivity Targets for Batch Reactive Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 1565-1575, 2000.

Gadewar, S.B., Malone, M.F., Doherty, M.F. Feasible Region for a Countercurrent Cascade of Vapor-Liquid CSTRs. *AIChE J.* 48, 800-814, 2002.

Gaikar, V.G., Sharma, M.M. Separation through Reactions and Other Novel Strategies. *Sep. Pur. Methods.* 18, 111-176, 1989.

Gangadwala, J., Kienle, A., Stein, E., Mahajani, S. Production of Butyl Acetate by Catalytic Distillation: Process Design Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 136-143, 2004.

Gani, R., Cameron, I.T. Extension of Dynamic Models of Distillation Columns to Steady State Simulation. *Comput. Chem. Eng.* 13, 271-280, 1989.

Gani, R., Ruiz, C.A., Cameron, I.T. Generalizes Model for Distillation Columns. I. Models, Description, and Applications. *Comp. Chem. Eng.* 10, 181-198, 1986.

Gani, R., Ruiz, C.A. Simulation of Start up and Shut down behavior of Distillation Operations. *Chem. Eng. Sym. Series.* 104, B39-B50, 1987.

Garcia, J.A., Fair, J.R. A fundamental model for the prediction of distillation sieve tray efficiency. 2. Model development and validation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 1818-1825, 2000.

Gardner, R.G., McLean, A.Y. Effect of System Properties on Sieve Plate Froths. *Chem. Eng. Symp. Series.* 39-48, 1969.

Giessler, S., Danilov, R.Y., Pisarenko, R.Y., Serafimov, L. A., Hasebe, S., Hashimoto, I. Feasibility Study of Reactive Distillation Using the Analysis of the Statics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 4375-4382, 1998.

Giessler, S., Danilov, R.Y., Pisarenko, R.Y., Serafimov, L.A., Hasebe, S., Hashimoto, I., Feasible Separation Modes for Various Reactive Distillation Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 4060-4067, 1999.

Girolamo, M.D., Tagliabue, L. MTBE and Alkylate Co-Production: Fundamentals and Operating Experience. *Cat. Today.* 52, 307-319, 1999.

Glasser, D., Hildebrandt, D., Crowe, C. A Geometric Approach to Steady Flow Reactors: the Attainable Region and Optimization in Concentration Space. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 1803-1810, 1987.

Gmehling, J., Onken, U. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection.* DECHEMA: Germany, 1991.

Gorak, A. Simulation Methods for Steady State Multicomponent Distillation in Packed Columns. *Chem. Eng. Sym. Series.* 104, A413-A424, 1987.

Grosser, J., Doherty, M.F., Malone, M.F. Modeling of Reactive Distillation Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 983-989, 1987.

Gupta, T., Pradhan, N.C., Adhikari, B. Separation of phenol from aqueous solution by pervaporation using HTPB-based polyurethaneurea membrane *J. Membrane Sci.* 217, 43-53, 2003.

Gupta, T., Pradhan, N.C., Adhikari, B. Synthesis and Performance of a Novel Polyurethaneurea as Pervaporation Membrane for the Selective Removal of Phenol from Industrial Waste Water. *Bull. Mat. Sci.* 25, 533-536, 2002.

- Harding, S.T., Floudas, C.A. Locating All Heterogeneous and Reactive Azeotropes in Multicomponent Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 1576-1595, 2000.
- Hauan, S., Hertzberg, T., Lien, K.M. Multiplicity in Reactive Distillation of MTBE. *Comp. Chem. Eng.* 19, S327-S332, 1995b.
- Hauan, S., Hertzberg, T., Lien, K.M. Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 987-991, 1995a.
- Hauan, S., Lien, K. M. Geometric Visualisation of Reactive Fixed Points. *Comp. Chem. Eng.* 20, S133-S138, 1996.
- Hauan, S., Lien, K.M. A Phenomena Based Design Approach to Reactive Distillation. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 76A, 396-407, 1998.
- Hauan, S., Schrans, S.M., Lien, K.M. Dynamic Evidence of the Multiplicity Mechanism in Methyl tert-Butyl Ether Reactive Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3995-3998, 1997.
- Hauan, S., Westerberg, A.W., Lien, K.M. Phenomena-Based Analysis of Fixed Points in Reactive Separation Systems. *Chem. Eng. Sci.* 55, 1053-1075, 2000.
- Hausen, H. The Definition of the Degree of Exchange on Rectifying Plates for Binary and Ternary Mixtures. *Chemie Ingr. Tech.* 25, 595, 1953.
- Hennion, M.C., Pichon, V., Barcelo, D. Surface-water analysis (trace-organic contaminants) and EC regulations. *Trac-Trend. Anal. Chem.* 13, 361-372, 1994.
- Higler, A., Taylor, R., Krishna, R. Modeling of a reactive separation process using a nonequilibrium stage model. *Comp. Chem. Eng.*, 22, S111-S118, 1998.
- Higler, A.P., Krishna, R., Ellenberger, J., Taylor, R. Counter-Current Operation of a Structured Catalytically Packed Bed Reactor: Liquid-Phase Mixing and Mass Transfer. *Chem. Eng. Sci.* 54, 5145-5152, 1999a.

Higler, A.P., Taylor, R., Krishna, R. Nonequilibrium Modelling of Reactive Distillation: Multiple Steady States in MTBE Synthesis. *Chem. Eng. Sci.* 54, 1389-1395, 1999b.

Hindmarsh A.C. *IMACS Trans. on Scientific Computing.* 1, 55, 1983.

Holland, C.D. Computing Large Negative of Positive Values for the Murphree Efficiencies. *Chem. Eng. Sci.* 35, 2235-2235, 1980.

Holland, C.D., McMahon, K.S. Comparison of Vaporization Efficiencies with Murphree-Type Efficiencies in Distillation. *Chem. Eng. Sci.* 25, 431-436, 1970.

Holland, C.D, *Fundamentals of Multicomponent Distillation.* McGraw Hill, New York, 1981.

Huang, Y., Sundmacher, K., Qi, Z., Schlünder, E. Residue Curve Maps of Reactive Membrane Separation. *Chem. Eng. Sci.* 59, 2863-2879, 2004.

Isla, M.A., Irazoqui, H.A. Modeling, Analysis, and Simulation of a Methyl tert-Butyl Ether Reactive Distillation Column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 2696-2708, 1996.

Ito, V.M. *Otimização de Colunas de Destilação Complexas.* Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. 2002.

Jacobs, R., Krishna, R. Multiple Solutions in Reactive Distillation for Methyl tert-Butyl Ether Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1706-1709, 1993.

Jiang, Y., Wen, J.P., Li, H.M., Yang, S., Hu Z. The biodegradation of phenol at high initial concentration by the yeast *Candida tropicalis*. *Bio. Eng. J.* 24, 243-247, 2005.

Jiang, H., Tang, Y., Guo, Q.X. Separation and recycle of phenol from wastewater by liquid-liquid extraction. *Separ. Sci. Technol.* 38, 2579-2596, 2003.

Jiménez, L., Basualdo, M.S., Gomez, J.C., Toselli, L., Rosa, M. Nonlinear dynamic modeling of multicomponent batch distillation: A case study. *Braz. J. Chem. Eng.* 19, 307-317, 2002a.

Jiménez, L., Costa-López, J. The Production of Butyl Acetate and Methanol via Reactive and Extractive Distillation. II. Process Modeling, Dynamic Simulation, and Control Strategy. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 6735-6744, 2002.

Jiménez, L., Garvin, A., Costa-López, J. The Production of Butyl Acetate and Methanol via Reactive and Extractive Distillation. I. Chemical Equilibrium, Kinetics, and Mass-Transfer Issues. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 6663-6669, 2002b.

Jiménez, L., Wanhshafft, O.M., Julka, V. Analysis of Residue Curve Maps of Reactive and Extractive Distillation Units. *Comp. Chem. Eng.* 25, 635-642, 2001.

Kalbassi, M.A., Dribika, M.M., Biddulph, M.W., Kler, S., Lavin, J.T. Sieve Tray Efficiencies in the Absence of Stagnant Zones. *Chem. Eng. Sym. Series.* 104, A511-A528, 1987.

Kenig, E.Y., Bader, H., Górak, A., Bessling, B., Adrian, T., Schoenmakers, H. Investigation of Ethyl Acetate Reactive Distillation Process. *Chem. Eng. Sci.* 56, 6185-6193, 2001.

Keyes, D. B. Esterification Processes and Equipment. *Ind. Eng. Chem.* 24, 1096-1103, 1932.

King, C.J. *Separation Processes*. McGrawHill, New York, 1980.

Kiva, V.N., Hilmen, E.K., Skogestad, S. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey. *Chem. Eng. Sci.* 58, 1903-1953, 2003.

Kister, H.Z., Haas, J.R. Sieve Tray Entrainment Prediction in the Spray Regime. *Chem. Eng. Sym. Series.* 104, A483-A494, 1987.

Klöker, M., Kenig, E.Y., Górak, A., Markusse, A.P., Kwant, G., Moritz, P. Investigation of Different Column Configurations for the Ethyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation. *Chem. Eng. Proc.* 43, 791-801, 2004.

Knifton, J.F., Anantaneni, P.R., Dai, P.E., Stockton, M.E. Reactive Distillation for Sustainable, High 2-Phenyl LAB Production, *Cat. Today*. 79-80, 77-82, 2003.

Kooijman, H.A., Taylor, R. Modelling Mass Transfer in Multicomponent Distillation. *Chem. Eng. J.* 57, 177-188, 1995.

Krishna, R. Reactive Separations: More Ways to Skin a Cat. *Chem. Eng. Sci.* 2002.

Krishna, R., Standart, G.L. A Multicomponent Film Model Incorporating a General Matrix Method of Solution to the Maxwell Stefan Equations. *AIChE J.* 22, 383-388, 1976.

Krishnamurthy, R., Taylor, R. A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. 1. Model Description and Method of Solution. *AIChE J.* 31, 449-456, 1985a.

Krishnamurthy, R., Taylor, R. A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. 2. Comparison with Experiment. *AIChE J.* 31, 456-465, 1985b.

Krishnamurthy, R., Taylor, R. A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. 3. The Influence of Unequal Component-Efficiencies in Process Design-Problems. *AIChE J.* 31, 1973-1985, 1985c.

Krishnamurthy, R., Taylor, R. Absorber Simulation and Design using a Nonequilibrium Stage Model. *Can. J. Chem. Eng.* 64, 96-105, 1986.

Lee, J.W., Huan, S., Westerberg, A.W. Extreme Conditions in Binary Reactive Distillation. *AIChE J.* 46, 2225-2236, 2000b.

Lee, J.W., Huan, S., Westerberg, A.W. Feasibility of a Reactive Distillation Column with Ternary Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2714-2728, 2001.

Lee, J.W., Huan, S., Westerberg, A.W. Graphical Methods for Reaction Distribution in a Reactive Distillation Column. *AIChE J.* 46, 1218-1233, 2000a.

- Lewis, W.K. The Efficiency and Design of Rectifying Columns for Binary Mixtures. *J. Ind. Eng. Chem.* 4, 492-497, 1922.
- Leyes, C.E., Othmer, D.F. Continuous Esterification of Butanol and Acetic Acid. Kinetic and Distillation Considerations. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 41, 157-196, 1945a.
- Leyes, C.E., Othmer, D.F. Esterification of Butanol and Acetic Acid. *Ind. Eng. Chem.* 37, 968-977, 1945b.
- Li, J.W., Lei, Z.G., Ding, Z.W. Azeotropic distillation: A review of mathematical models. *Sep. Pur. Rev.* 34, 87-129, 2005.
- Liu, C.J., Yuan, X.G., Yu, G.C. The analysis of distillation tray column efficiency by fluid dynamics and mass transfer computation. *Chin. J. Chem. Eng.* 13, 153-160, 2005.
- Lowry, T.H., Richardson, K.S. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*. Harper & Row, 1987.
- Lowson, K., Nkosi, B. Production of MIBK Using Catalytic Distillation Technology. Patente n2 6008416, USA, 1999.
- Mahajani, S.M. Kinetic Azeotropy and Design of Reactive Distillation Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 177-186, 1999b.
- Mahajani, S.M., Design of Reactive Distillation Columns for Multicomponent Kinetically Controlled Reactive Systems. *Chem. Eng. Sci.* 54, 1425-1430, 1999a.
- Mahajani, S.M., Kolah, A.K. Some Design Aspects of Reactive Distillation Columns (RDC). *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 4587-4596, 1996.
- Maier, R.W., Brennecke, J.F., Stadtherr, M.A. Reliable computation of reactive azeotropes. *Comput. Chem. Eng.* 24, 1851-1858, 2000.
- Malone, M.F., Huss, R.S., Doherty, M.F. Green Chemical Engineering Aspects of Reactive Distillation. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5325-5329, 2003.

Manan, Z.A., Alcántara-Bañares, R. A new catalog of the most promising separation sequences for homogeneous azeotropic mixtures I. Systems without boundary crossing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 5795-5809, 2001.

Marchionna, M., Girolamo, M.D., Patrini, R. Light Olefins Dimerization to High Quality Gasoline Components. *Cat. Today.* 53, 1-7, 2000.

Mascolo, L.F.S. *Simulação Dinâmica e Novos Desenvolvimentos do Processo de Destilação Reativa*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, 2005.

Mascolo, L.F.S., Reis, M.H.M., Wolf-Maciel, M.R. Proposition of a new algorithm to compute homogeneous and heterogenous reactive azeotropes. *In: Tenth International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design (PPEPPD 2004)*, Snowbird, 2004.

Matsuyama, H. Restrictions on Patterns of Residue Curves around Heterogeneous azeotropes. *J. Chem. Eng. Japan.* 11, 427-431, 1978.

McDonald, C.M., Floudas, C.A. GLOPEQ: A New Computational Tool for the Phase and Chemical Equilibrium Problem. *Comput. Chem. Eng.* 21, 1-23, 1997.

McQuarrie, D.A., Simon, J.D. *Molecular Thermodynamics*. Sausalito, California, 1999.

Meirelles, A., Weiss, S., Herfurth, H. Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 56, 181-188, 1992.

Melles, S., Grievink, J., Schrans, S.M. Optimisation of the Conceptual Design of Reactive Distillation Columns. *Chem. Eng. Sci.* 55, 2089-2097, 2000.

Michelsen, M.L. The Isothermal Flash Problems. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilib.* 1-19, 1982a.

- Michelsen, M.L. The Isothermal Flash Problems. Part II. Phase-Split Calculations. *Fluid Phase Equilib.* 19, 21-40, 1982b.
- Monroy-Loperena, R., Alvarez-Ramirez, J. On the Steady-State Multiplicities for an Ethylene Glycol Reactive Distillation Column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 451-455, 1999.
- Morrison, R.T., Boyd, R.N. *Química Orgânica*. 8ª edição, Fundação Gulbenkian, Lisboa, 1983.
- Murphree, E.V. Rectifying Column Calculation. *Ind. Eng. Chem.* 17, 747-750, 1925.
- Naphthali, L.M., Sandholm, D.P. Multicomponent Separation Calculations by Linearization. *AIChE J.* 17, 148-153, 1971.
- Nava, J.A.O., Krishna, R. Influence of unequal component efficiencies on trajectories during distillation of a homogeneous azeotropic mixture. *Chem. Eng. Proc.* 43, 305-316, 2004.
- Nijhuis, S.A., Kerkhof, F.P.J.M., Mak, A.N.S. Multiple Steady States during Reactive Distillation of Methyl tert-Butyl Ether. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2767-2774, 1993.
- Nisoli, A., Malone, M.F. e Doherty, M. F. Attainable Regions for Reaction with Separation. *AIChE J.* 43, 374-387, 1997.
- Noeres, C., Kenig, E.Y., Górak, A. Modelling of Reactive Separation Processes: Reactive Absorption and Reactive Distillation. *Chem. Eng. Proc.* 42, 157-178, 2003.
- O'Connell, H.E. Plate Efficiency of Fractionating Columns and Absorbers. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 42, 741-755, 1946.
- Ochterski, J.W., Petersson, G.A., Montgomery, J.A. A complete basis set model chemistry .5. Extensions to six or more heavy atoms. *J. Chem. Phys.*, 104, 2598-2619, 1996.
- Okasinski, M.J., Doherty, M.F. Prediction of Heterogeneous Reactive Azeotropes in Esterification Systems. *Chem. Eng. Sci.* 55, 5263-5271, 2000.

Okasinski, M.J., Doherty, M.F. Thermodynamic Behaviour of Reactive Azeotropes. *AIChE J.* 43, 2227-2238, 1997.

Okasinski, M.J., Doherty, M.F. Design Method for Kinetically Controlled, Staged Reactive Distillation Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 2821-2834, 1998.

Okur, H., Bayramogiu, M. The Effect of the Liquid-Phase Activity Model on the Simulation of Ethyl Acetate Production by Reactive Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 3639-3646, 2001.

Olivier, E., Eldridge, R.B. Prediction of the trayed distillation column mass-transfer performance by neural networks. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 3436-3446, 2002.

Pekkanen, M., A Local Optimization Method for the Design of Reactive Distillation, *Comp. Chem. Eng.* 19, S235-S240, 1995.

Pelkonen, S., Gorak, A., Ohligschläger, A., Kaesemann, R. Experimental study on multicomponent distillation in packed columns. *Chem. Eng. Process.* 40, 235-243, 2001.

Peng, J., Lextrait, S., Edgar, T.F., Eldridge, R.B. A Comparison of Steady-State Equilibrium and Rate-Based Models for Packed Reactive Distillation Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 2735-2744, 2002.

Perez-Cisneros, E.S., Gani, R., Michelsen, M.L. Reactive Separation Systems. Part I: Computation of Physical and Chemical Equilibrium. *Chem. Eng. Sci.* 52, 527-543, 1997.

Perez-Cisneros, E.S., Schenk, M., Gani, R., Pilavachi, P.A. Aspects of Simulation, Design and Analysis of Reactive Distillation Operations. *Comp. Chem. Eng.* 20, S267-S272, 1996.

Perry, R.H., Chilton, C.H. *Manual de Engenharia Química*. Guanabara, Rio de Janeiro, 1973.

Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J O. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* McGraw-Hill Companies Inc., New York, 1997.

Pescarini, M.H. *Desenvolvimento do algoritmo para simulação de colunas de destilação multicomponente em estado estacionário utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio*. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. 1996.

Pescarini, M.H. *Desenvolvimento do modelo dinâmico de estágios de não equilíbrio e simulação de colunas de destilação convencional e extrativa*. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. 1999.

Pescarini, M.H., Barros, A.A.C., Wolf-Maciel, M.R. Development of a software for simulating separation processes using a nonequilibrium stage model. *Comp. Chem. Eng.* 20, S279-S284, 1996.

Pham, H.N., Doherty, M.F. Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations- I. Heterogeneous Phase Diagrams. *Chem. Eng. Sci.* 45, 1823-1836, 1990a.

Pham, H.N., Doherty, M.F. Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations - II. Residue Curve Maps. *Chem. Eng. Sci.* 45, 1837-1843, 1990b.

Pham, H.N., Doherty, M.F. Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations - III. Column Sequences. *Chem. Eng. Sci.* 45, 1845-1854, 1990c.

Pilavachi, P.A., Schenk, M., Perez-Cisneros, E.S., Gani, R., Modeling and Simulation of Reactive Distillation Operations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3188-3197, 1997.

Pinto, R.T.P., Lintomen, L., Luz, L.F.L. Jr., Wolf-Maciel, M.R. Strategies for recovering phenol from wastewater: thermodynamic evaluation and environmental concerns. *Fluid Phase Equilib.* 228, 447-457, 2005.

Pople, J.A., Head-Gordon, M., Fox, D.J., Raghavachari, K., Curtiss, L.A. GAUSSIAN-1 theory - A general procedure for prediction of molecular-energies. *J. Chem. Phys.*, 90, 5622-5629, 1989.

Porter, K.E., Davies, B., Enjugu, B.A., Ani, C.C. Investigating the Effect of the Liquid flow Pattern on Sieve Tray Performance by Means of Water Cooling Technique. *Chem. Eng. Sym. Series*. 104, A569-A588, 1987.

Prausnitz, J., Anderson, T., Grens, E., Eckert, C., Hsieh, R., O'Connell, J. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*. Prentice-Hall, 1980.

Ranzi, E., Faravelli, T., Rovaglio, M., Biardi, G. Role of Energy Balances in Dynamic Simulation of Multicomponent Distillation Columns. *Comput. Chem. Eng.* 12, 783-, 1988.

Ranzi, E., Faravelli, T., Rovaglio, M., Domenichini, R., Biardi, G. A General Program for Dynamic simulation of Multicomponent Distillation Columns. *Chem. Eng. Sym. Series*. 104, A87-A102, 1987.

Ray, M.S. Equilibrium-Staged Separations - A Bibliography Update (2005). *Sep. Sci. Tech.* 40, 2359-2385, 1994.

Ray, M.S. Equilibrium-Staged Separations - A Bibliography Update (1992-1993). *Sep. Sci. Tech.* 29, 2153-2182, 2005.

Reid, R., Prausnitz, J., Sherwood, T.K. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw Hill: New York, 1988.

Reis, M.H.M. *Desenvolvimento de um Programa para Geração de Mapas de Curvas Residuais e Aplicação a Processos de Destilação Azeotrópica e Extrativa*. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Departamento de Processos Químicos, 2002.

Reis, M.H.M., Barros, A.A.C., Maciel Filho, R., Wolf-Maciel, M. R. Influence of Efficiency Values on Residue Curves and Distillation Boundary for Separation of Ideal and Nonideal Systems. *Sep. Sci. Tech.* (submetido em 31/08/2005), 2005c.

Reis, M.H.M., Barros, A.A.C., Meirelles, A.J.A., Maciel Filho, R., Wolf-Maciel, M. R. Application of Plate and Component Efficiency Correlations in Homogeneous Azeotropic Distillation Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* (submetido em 10/2005), 2005a.

Reis, M.H.M., de Oliveira H.P.M., Atvars T.D.Z., Mascolo, L.F.S., Wolf-Maciel, M.R. Density functional theory applied to thermochemical calculations for phenol reactions. *Fluid Phase Equil.* 228, 459-464, 2005e.

Reis, M.H.M., Ito, V.M., Wolf-Maciel, M.R. Recovering Phenol from Wastewater Through Azeotropic Distillation. In: *4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering (ENPROMER)*, Rio de Janeiro (Brasil), 2005f.

Reis, M.H.M., Mascolo, L.F.S., Wolf-Maciel, M.R. Characterization of Reactive Systems: Reactive Azeotropes and Residue Curve Maps. In: *16th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2004)*, Praga, 2004a.

Reis, M.H.M., Mascolo, L.F.S., Wolf-Maciel, M.R. Development of a Robust Algorithm to Compute Reactive Azeotropes. *Braz. J. Chem. Eng.* (submetido em 26/12/2004), 2005d.

Reis, M.H.M., Oliveira, H.P.M de, Atvars, T.D.Z., Mascolo, L.F.S., Wolf-Maciel, M.R. Density Functional Theory Applied to Thermochemistry Calculations for Phenol Reaction. In: *Tenth International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design (PPEPPD 2004)*, Snowbird, 2004c.

Reis, M.H.M., Pescarini, M.H., Wolf-Maciel, M.R. Performance of Mathematical Methods to Solve Dynamics of Distillation Columns for Equilibrium and Nonequilibrium Stage Models. In: *The seventh Italian Conference on Chemical & Process Engineering (ICheaP-7)*. Taormina (Itália), 2005b.

Reis, M.H.M., Silva, J.M.F., Wolf-Maciel, M.R. Aplicação do Modelo de Irreversibilidade na Construção de Mapas de Curvas Residuais. In: *III Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química*, Campinas, 2003b.

Reis, M.H.M., Silva, J.M.F., Wolf-Maciel, M.R. Development of a Software to Construct Residue Curve Maps and Application in Extractive and Azeotropic Distillation Processes. *In: 4th European Congress in Chemical Engineering*, Granada, 2003a.

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 ESCAPE -14*, Lisbon (Portugal), 2004b.

Reis, M.H.M., Wolf-Maciel, M.R. Analyses of Crossing of Distillation Boundaries and Composition Paths through Equilibrium and Nonequilibrium Stage Models. *Comp. Chem. Eng.* (submetido em 23/10/2005), 2005b.

Reis, M.H.M., Wolf-Maciel, M.R. Computational Calculation of Residue Curve Maps: An Additional Teaching Tool. *In: 16th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2004)*, Praga, 2004.

Reis, M.H.M., Wolf-Maciel, M.R. Geometry optimization of the molecules in phenol acylation and esterification. *In: 7th World Congress of Chemical Engineering*. Glasgow, 2005c.

Reis, M.H.M., Wolf-Maciel, M.R. Modelagem de não Equilíbrio em Regime Dinâmico Aplicado a Colunas de Destilação Convencionais e Extrativas. *In: IV Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química*. Campinas, 2005a.

Reis, M.H.M., Wolf-Maciel, M.R. Simulation and optimization of azeotropic distillation using residue curve maps information. *Proceedings of the VI Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design*, Foz do Iguaçu (Brazil), 2002.

Renon, H.; Praunitz, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.*, 14, 135-&, 1968.

Rév, E. Reactive Distillation and Kinetic Azeotropy. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2174-2179, 1994.

Rihko, L.K., Kiviranta-Pääkkönen, P.K., Krause, A.O.I. Kinetic Model for the Etherification of Isoamylenes with Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 614-621, 1997.

Rihko, L.K., Krause, A.O.I. Kinetics of Heterogeneously Catalyzed tert-Amyl Methyl Ether Reactions in the Liquid Phase. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 1172-1180, 1995.

Roat, S.D., Downs, J.J., Vogel, E.F., Doss, J.E. The Integration of Rigorous Dynamic Modeling and Control System Synthesis for Distillation Columns: An Industrial Approach, *In: Chemical Process Control*, Morari, M., McAvoy, T.J. (editors), Elsevier, New York, 1996.

Ruiz, C.A., Basualdo, M.S., Scenna, N.J. Reactive Distillation Dynamic Simulation, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 73A, 363-378, 1995.

Saha, B., Chopade, S.P., Mahajani, S.M. Recovery of Dilute Acetic Acid through Esterification in a Reactive Distillation Column. *Cat. Today.* 60, 147-157, 2000.

Sandler S.I. Quantum mechanics: a new tool for engineering thermodynamics. *Fluid Phase Equilibr.* 210, 147-160, 2003.

Sandler, S.I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. John Wiley & Sons, New York, 1989.

Satienperakul, S., Sheikheldin, S.Y., Cardwell, T.J., Cattrall, R W., Castro, M.D.L., McKelvie, I.D., Kolev, S. D. Pervaporation-Flow Injection Analysis of Phenol after On-Line Derivatisation to Phenyl Acetate. *Anal. Chim. Act.* 485, 37-42, 2003.

Sawistowski, H., Pilavakis, P.A. Performance of Esterification in a Reaction-Distillation Column. *Chem. Eng. Sci.* 43, 355-360, 1988.

Schembecker, G., Tlatlik, S. Process Synthesis for Reactive Separations. *Chem. Eng. Proc.*, 42, 179-189, 2003.

Schniep, L.E., Dunning, J.W., Lathrop, E.C. Continuous Process for Acetylation of 2,3-Butylene Glycol. *Ind. Eng. Chem.* 37, 872-877, 1945.

Seader, J.D. The B.C. (before computers) and A.D. of Equilibrium Stage Operations. *Chem. Eng. Educ.* 19, 88-103, 1985.

Seader, J.D., Henley, J.E. *Separation process principles*. New York, John Wiley & Sons, 1998.

Serafimov, L.A., Pisarenko, Y.A., Kulov, N.N. Coupling Chemical Reaction with Distillation: Thermodynamic Analysis and Practical Applications. *Chem. Eng. Sci.* 54, 1383-1388, 1999.

Sharma, M.M., Mahajani, S.M. Industrial Applications of Reactive Distillation, *In: Reactive Distillation - Status and Future Directions*, Sundmacher, K., Kienle, A. (editors), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2003.

Sherwood, T.K., Pigford, R.L., Wilke, C.R. *Mass Transfer*. McGrawHill, New York, 1975.

Shriver, D.F., Atkins, P. *Inorganic Chemistry*. New York, W. H. Freeman and Company, 2000.

Sirola, J.J. An Industrial Perspective on Process Synthesis. *Found. Comp. Aided. Proc. Des.* 91, 222-233, 1995.

Simandl, J., Svrcek, W.Y. Extension of the Simultaneous-Solution and Inside-Outside Algorithms to Distillation with Chemical Reactions. *Comp. Chem. Eng.* 15, 337-348, 1991.

Smith, B.D. *Design of Equilibrium Stage Processes*. McGraw Hill, New York, 1963.

Smith, W.R., Missen, R.W. *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*. John Wiley & Sons, New York, 1982.

Sneesby, M., Tadé, M., Smith, T. Mechanistic Interpretation of Multiplicity in Hybrid Reactive Distillation: Physically Realizable Cases. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 4424-4433, 1998b.

Sneesby, M., Tadé, M., Smith, T. Steady-State Transitions in the Reactive Distillation of MTBE. *Comp. Chem. Eng.* 22, 879-892, 1998a.

Sobrinho, E.V., Cardoso, D., Souza-Aguiar, E.F. Thermodynamic analysis of phenol acylation with acetic acid. *J. Braz. Chem. Soc.* 9, 225-230, 1998.

Song, W., Huss, R.S., Doherty, M.F., Malone, M.F. Discovery of a Reactive Azeotrope. *Nature.* 388, 561-563, 1997.

Spes, H. Katalytische Reaktionen in Ionenaustaucherkolonnen unter Verschiebung des Chemische Gleichgewichts. *Chem. Atg. Chem. App.* 90, 443-446, 1966.

Springer, P.A.M., van der Molen S., Krishna R. The Need for Using Rigorous Rate-Based Models for Simulations of Ternary Azeotropic Distillation. *Comp. Chem. Eng.* 26, 1265-1277, 2002e.

Springer, P.A.M., Baur, R., Krishna, R. Composition trajectories for heterogeneous azeotropic distillation in a bubble-cap tray column – Influence of mass transfer. *Chem. Eng. Res. Des.* 81, 413-426, 2003.

Springer, P.A.M., Baur, R., Krishna, R. Influence of Interphase Mass Transfer on the Composition Trajectories and Crossing of Boundaries in Ternary Azeotropic Distillation. *Sep. Purif. Technol.* 29, 1-13, 2002a.

Springer, P.A.M., Buttinger, B., Baur, R., Krishna, R. Crossing of the distillation boundary in homogeneous azeotropic distillation: influence of interphase mass transfer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 1621-1631, 2002b.

Springer, P.A.M., Krishna, R. Crossing of boundaries in ternary azeotropic distillation: Influence of interphase mass transfer. *Int. Comm. Heat Mass Transfer.* 28, 347-356, 2001.

Springer, P.A.M., van der Molen, S., Baur, R., Krishna, R. Experimental Verification of the Maxwell-Stefan Formulation in Describing Composition Trajectories during Azeotropic Distillation. *Chem. Eng. Res. Des.* 80, 654-666, 2002d.

Springer, P.A.M., van der Molen, S., Krishna, R. Influence of unequal component efficiencies on trajectories during distillation of a quaternary azeotropic mixture. *International Conference on Distillation & Absorption*, Baden-Baden, Germany. 2002c.

Sridhar, L.N., Maldonado, C., Garcia, A.M. Design and analysis of nonequilibrium separation process. *AIChE J.* 78, 1179-1191, 2002.

Standart, G.L. Comparison Of Murphree-Type Efficiencies With Vaporisation Efficiencies. *Chem. Eng. Sci.* 26, 985&, 1971.

Standart, G.L. Studies in Distillation – V. Generalized Definitions of a Theoretical Plate of Stage of Contacting Equipment. *Chem. Eng. Sci.* 20, 611-622, 1965.

Stein, S.E., Brown, R.L., Linstrom, P.J., Mallard, W.G. (Eds.). Structures and Properties Group Additivity Model in NIST Chemistry WebBook. *NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2003, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).

Stichlmair, J.G., Frey, T. Reactive Distillation Processes. *Chem. Eng. Technol.* 22, 95-103, 1999.

Stull D.R., Jr. *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*. Wiley, New York, 1969.

Subawalla, H., Fair, J.R. Design Guidelines for Solid-Catalyzed Reactive Distillation Systems. *Chem. Eng. Sci.* 38, 3696-3709, 1999.

Sundmacher, K., Hoffmann, U. A Macrokinetic Analysis of MTBE-Synthesis in Chemical Potentials. *Chem. Eng. Sci.* 49, 3077-3089, 1994a.

Sundmacher, K., Hoffmann, U. Multicomponent Mass Transfer and Energy Transport on Different Length Scales in a Packed Reactive Distillation Column for Heterogeneously Catalyzed Fuel Ether Production. *Chem. Eng. Sci.* 49, 4443-4464, 1994b.

Sundmacher, K., Hoffmann, U. Multiple Reactions in Catalytic Distillation Processes for the Production of the Fuel Oxygenates MTBE and TAME: Analysis by Rigorous Model and Experimental Validation. *Chem. Eng. Sci.* 54, 2839-2847, 1999.

Sundmacher, K., Hoffmann, U. Oscillatory Vapor-Liquid Transport Phenomena in a Packed Reactive Distillation Column for Fuel Ether Production. *Chem. Eng. J.* 57, 219-228, 1995.

Sundmacher, K., Kienle, A. *Reactive Distillation. Status and Future Directions.* Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003.

Sundmacher, K., Qi, Z. Conceptual Design Aspects of Reactive Distillation Processes for Ideal Binary Mixtures. *Chem. Eng. Proc.* 42, 191-200, 2003.

Suzuki, I., Yagi, H., Komatsu, H., Hirata, M. Calculation of Multicomponent Distillation Accompanied by Chemical Reaction. *J. Chem. Eng. Japan.* 4, 26-33, 1971.

Tadé, M.O., Tian, Y. Conversion Inference for ETBE Reactive Distillation. *Sep. Purif. Technol.* 19, 85-91, 2000.

Tanskanen, J., Pohjola, V.J., Lien, K.M. Phenomenon Driven Process Design Methodology: Focus on Reactive Distillation. *Comp. Chem. Eng.* 19, S77-S82, 1995.

Taylor, R., Baur, R., Krishna, R. Influence of mass transfer in distillation: Residue curves and total reflux. *AIChE J.*, 50, 3134-3148, 2004.

Taylor, R., Kooijman, H.A., Hung, J.S. A 2nd Generation Nonequilibrium Model for Computer-Simulation of Multicomponent Separation Processes. *Comp. Chem. Eng.* 18, 205-217, 1994.

Taylor, R., Krishna, R. Modelling Reactive Distillation. *Chem. Eng. Sci.* 55, 5183-5229, 2000.

Taylor, R., Krishna, R. *Multicomponent mass transfer*. New York: Wiley, 1993.

Taylor, R., Krishna, R., Kooijman, H. Real-world Modeling of Distillation. *Chem. Eng. Prog.* 99, 28-39, 2003.

Terril, D.L., Sylvestre, L.F., Doherty, M.F. Separation of Closely Boiling Mixtures by Reactive Distillation. 1. Theory. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 24, 1062-1071, 1985.

Thiel, C., Sundmacher, K., Hoffmann, U. Residue Curve Maps for Heterogeneously Catalysed Reactive Distillation of Fuel Ethers MTBE and TAME. *Chem. Eng. Sci.* 52, 993-1005, 1997b.

Thiel, C., Sundmacher, K., Hoffmann, U. Synthesis of ETBE: Residue Curve Maps for the Heterogeneously Catalysed Reactive Distillation Process. *Chem. Eng. J.* 66, 181-191, 1997a.

Towler, G.P., Frey, S.J. Reactive Distillation. In: *Reactive Separation Processes*. Kulprathipanja, S. (editor), Taylor and Francis, Philadelphia, 2000.

Treybal, R.E. *Mass Transfer Operations*. McGraw Hill, New York, 1980.

Tuchlenski, A., Beckmann, A., Reusch, D., Dussel, R., Weidlich, U., Janowsky, R. Reactive Distillation. Industrial Applications, Process Design and Scale-Up. *Chem. Eng. Sci.* 56, 387-394, 2001.

Ung, S., Doherty, M.F. Calculation of Residue Curve Maps for Mixtures with Multiple Equilibrium Chemical Reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 3195-3202, 1995a.

Ung, S., Doherty, M.F. Necessary and Sufficient Conditions for Reactive Azeotropes in Multireaction Mixtures. *AIChE J.* 41, 2383-2392, 1995b.

- Ung, S., Doherty, M.F. Synthesis of Reactive Distillation Systems with Multiple Equilibrium Chemical Reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 2555-2565, 1995c.
- Ung, S., Doherty, M.F. Theory of Phase Equilibria in Multireaction Systems. *Chem. Eng. Sci.* 50, 3201-3216, 1995e.
- Ung, S., Doherty, M.F. Vapor-Liquid Phase Equilibrium in Systems with Multiple Chemical Reaction. *Chem. Eng. Sci.* 50, 23-48, 1995d.
- Van Dongen, D.B., Doherty, M.F. Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 1. Problem formulation of a single column. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 24, 454-463, 1985.
- Venimadhavan, G., Malone, M.F., Doherty, M.F. Bifurcation Study of Kinetic Effects in Reactive Distillation. *AIChE J.* 45, 546-556, 1999.
- Venkatamaran, S., Chan, W., Boston, J. Reactive Distillation Using AspenPlus. *Chem. Eng. Prog.* 86, 45-53, 1990.
- Wadso, I. Heats of hydrolysis of phenyl acetate and phenyl thiolacetate. *Acta Chem. Scand.* 14, 561-565, 1960.
- Walas, S.M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth, Boston, 1985.
- Weltner W., Jr. The vibrational spectrum, associative and thermodynamic properties of acetic acid vapor. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3941-3950, 1955.
- Welty, J.R., Wicks, C.E., Wilson, R.E. *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- West, F.B., Gilbert, W.D., Shimizu, T. Mechanism of Mass Transfer on Bubble Plates. Plate Efficiencies. *Ind. Eng. Chem.* 44, 2470-2478, 1952.
- Westerberg, A.W., Lee, J.W., Hauan, S. Synthesis of Distillation-Based Processes for Non-Ideal Mixtures. *Comp. Chem. Eng.* 24, 2043-2054. 2000.

- Widagdo S., Seider W.D. Azeotropic distillation, *AIChE J.*, 42, 96-130, 1996.
- Winnick, J. *Chemical Engineering Thermodynamics*. Canadá: John Wiley & Sons, 1997.
- Wolf-Maciel, M.R., Soares, C., Barros, A.A.C. Validations of the nonequilibrium stage model and of a new efficiency correlation for non ideal distillation process through simulated and experimental data. In: *11th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE-11)*, 2001, 321.
- Wu, Q., Hu, X., Yue, P. Kinetics Study on Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol. *Chem. Eng. Sci.* 58, 923-928, 2003.
- Yang, B., Yang, S., Wang, H. Simulation for the Reactive Distillation Process to Synthesize Ethyl tert-Butyl Ether. *J. Chem. Eng. Japan.* 34, 1165-1170, 2001.
- You, X.Y., Yang, Z.S. Estimating the relative tray efficiency of sieve distillation trays by applying Artificial Neural Networks. *Chem. Bio. Eng. Quarterly.* 17, 153-158, 2003.
- Yu C., Luyben, W.L. Control of Multicomponent Distillation Columns using Rigorous Composition Estimators. *Chem. Eng. Sym. Series.* 104, A29-A69, 1987.
- Zhikai, Y., Xianbao, C., Jing, G. Esterification-Distillation of Butanol and Acetic Acid. *Chem. Eng. Sci.* 53, 2081-2088, 1998.
- Zhu R.S., Lin, M.C. Ab initio study of the oxidation of NCN by O₂. *Int. J. Chem. Kinetics.* 37, 593-598, 2005.

APÊNDICE A

Relações Termodinâmicas de Equilíbrio

A base fundamental do processo de destilação é o equilíbrio entre as fases líquida e vapor de um sistema. O equilíbrio é definido como a condição alcançada depois de um tempo infinito de contato entre as fases.

Geralmente, as composições da fase líquida e vapor são diferentes depois de alcançado o equilíbrio. A relação entre as composições de um componente em diferentes fases é dada pela razão de equilíbrio, sendo função da temperatura, pressão e composição da fase líquida. Outros termos comuns usados para a razão de equilíbrio são coeficiente de distribuição, constante de equilíbrio, constante-K ou volatilidade.

A razão de equilíbrio de fases é definida como:

$$K_j = \frac{y_j}{x_j} \tag{A.1}$$

onde,

K_j = constante de equilíbrio para o componente j;

y_j = fração molar do componente j na fase vapor;

x_j = fração molar do componente j na fase líquida.

Termodinamicamente, o sistema está em equilíbrio quando a energia livre de Gibbs (G) é mínima, em determinada pressão e temperatura. Outra maneira de expressar o equilíbrio termodinâmico é através da igualdade dos potenciais químicos ou das fugacidades. Fugacidade significa, literalmente, a tendência a “fugir”, uma medida exata da volatilidade de um componente em solução (Winnick, 1997).

Neste trabalho, a abordagem γ - ϕ é utilizada para representar o equilíbrio líquido-vapor. Segundo esta abordagem, as fugacidades da fase líquida e vapor são representadas de acordo com as equações (A.2) e (A.3), respectivamente.

$$f_j^L = \gamma_j x_j f_j^0 \quad (\text{A.2})$$

$$f_j^V = \phi_j y_j P \quad (\text{A.3})$$

onde,

f_j^L = fugacidade do componente j na fase líquida;

f_j^V = fugacidade do componente j na fase vapor;

γ_j = coeficiente de atividade da fase líquida;

ϕ_j = coeficiente de fugacidade do componente j , na fase vapor;

P = pressão do sistema e;

f_j^0 = fugacidade referência.

A fugacidade referência pode ser expressa de acordo com a equação (A.4).

$$f_j^0 = P_j^{\text{sat}} \phi_j^{\text{sat}} \text{POY}_j \quad (\text{A.4})$$

onde, POY_j é o fator de Poynting e P_j^{sat} é a pressão de saturação do componente j , na temperatura do sistema.

Garantindo a representação do sistema, algumas simplificações tornam as equações mais fáceis de serem resolvidas matematicamente. A fase vapor pode ser considerada ideal quando trabalha-se em pressões próximas à atmosférica. Assim, $\phi_j=1,0$ e $\phi_j^{\text{sat}}=1,0$. Ainda, desprezando-se o fator de Poynting, tem-se então:

$$\gamma_j x_j P_j^{\text{sat}} = y_j P \quad (\text{A.5})$$

Na maioria dos sistemas, a fase líquida não é ideal e o equilíbrio de fases destes sistemas é modelado calculando-se o coeficiente de atividade da fase líquida, que é dependente da temperatura e da composição da fase líquida dos componentes. Os valores dos coeficientes de atividade variam de 10^{-8} (ácidos fortes) até 10^5 (líquidos imiscíveis) (McKetta, 1993), mas usualmente variam de 0,1 a 20.

A pressão de saturação dos componentes (P_j^{sat}) pode ser calculada pela equação de Antoine (Reid et al., 1987):

$$\ln(P_j^{\text{sat}}) = A_j - \frac{B_j}{T + C_j} \quad (\text{A.6})$$

onde,

P_j^{sat} = pressão de saturação do componente j, em mmHg;

T= temperatura, em K e

A_j , B_j e C_j = coeficientes da equação.

A literatura apresenta vários modelos termodinâmicos para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida. Neste trabalho, foram utilizados os modelos Wilson e NRTL.

O modelo NRTL (“*non-random two liquids*”) (Renon e Prausnitz, 1968) é aplicável a sistemas multicomponente líquido- vapor, líquido- líquido e líquido- líquido- vapor. Pode ser aplicado a sistemas ternários ou de ordens superiores, sistemas diluídos e misturas de álcool- hidrocarboneto. A equação do modelo NRTL contém cinco parâmetros ajustáveis (a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} e α_{ij}), alguns dos quais são dependentes da temperatura e outros, independentes.

Para um sistema multicomponente, a expressão NRTL para o coeficiente de atividade é:

$$\ln \gamma_j = \frac{\sum_{i=1}^C \tau_{ij} G_{ij} X_i}{\sum_{k=1}^C G_{kj} X_k} + \sum_{i=1}^C \left[\frac{X_i G_{ji}}{\sum_{k=1}^C G_{ki} X_k} \left(\tau_{ji} - \frac{\sum_{k=1}^C X_k \tau_{ki} G_{ki}}{\sum_{k=1}^C G_{ki} X_k} \right) \right] \quad (\text{A.7})$$

onde,

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

$$\tau_{ji} = \frac{a_{ji} - b_{ji}T}{RT};$$

$\alpha_{ji} = \alpha p_{ji} + \alpha t_{ji}$ $t =$ constante não-randômica para interação binária;

a_{ji} = parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j , não dependente da temperatura (cal/gmol);

b_{ji} = parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j , dependente da temperatura (cal/gmol K).

Para uma mistura multicomponente, o modelo de Wilson é:

$$\ln \gamma_j = 1 - \ln \left(\sum_{i=1}^c x_i \Lambda_{ji} \right) - \sum_{k=1}^c \frac{x_k \Lambda_{kj}}{\sum_{i=1}^c x_i \Lambda_{ki}} \quad (\text{A.8})$$

Onde,

$\Lambda_{ji} = \frac{\underline{V}_i}{\underline{V}_j} \exp \left(-\frac{A_{ji}}{RT} \right)$, sendo \underline{V} é o volume molar, em cm^3/gmol , e A_{ji} os parâmetros energéticos de interação, em cal/gmol.

A Tabela A.1 apresenta os coeficientes de Antoine para os componentes considerados neste trabalho. Para os componentes marcados com (*), os valores dos coeficientes foram retirados de Maier et al. (2000). Para os outros componentes, utilizou-se como fonte bibliográfica Reid et al. (1987).

Tabela A.1 Coeficientes da equação de Antoine.

Componente	A	B	C
A ^(*)	25,7589	9367,97	119,57
A' ^(*)	17,0111	3530,58	-50,85
Acetato de Isopropila ^(*)	16,8870	3307,73	-39,485
Ácido Acético	16,8080	3405,57	-56,34
Água	18,3036	3816,44	-46,13
Anidrido Acético	16,3989	3287,56	-75,11
B ^(*)	18,4690	4457,83	-14,71
B' ^(*)	18,6790	3667,70	-46,98
C ^(*)	17,7034	3845,08	-61,35
C' ^(*)	16,3525	2866,61	-55,28
D ^(*)	18,5849	3984,92	-39,734
Etanol	18,9149	3803,98	-41,68
Etilacetato	16,1516	2790,50	-57,15
Etilenoglicol	20,2501	6022,18	-28,25
Isobuteno	15,7528	2125,75	-33,15

Isopropanol	18,6929	3640,20	-53,54
Metanol	18,5875	3626,55	-34,29
Metilacetato	16,1295	2601,92	-56,15
MTBE (*)	15,8234	2571,58	-48,406
n-heptano	15,8737	2911,32	-56,51
n-hexano	15,8366	2697,55	-48,78
n-pentano	15,8333	2477,07	-39,94
Tetraetilenoglicol	16,8321	4780,17	-137.15

(*) Fonte: Maier et al. (2000)

A Tabela A.2 apresenta os valores dos parâmetros do modelo NRTL para os pares das misturas consideradas neste trabalho. Para a mistura etanol/água/etilenoglicol, os parâmetros foram retirados de Meirelles et al. (1992), sendo estes valores obtidos a partir de dados experimentais. Para os pares com acetato de isopropila, considerou-se os parâmetros reportados em Maier et al. (2000). Não dispõem-se na literatura os parâmetros de interação para com as moléculas de acetato de fenila e de anidrido acético, mesmo que fosse considerado outro modelo para o cálculo do coeficiente de atividade. Assim, estes parâmetros foram preditos com o método de contribuição de grupos UNIFAC. Para todas as outras misturas os valores são aqueles reportados por Gmehling e Onken (1991).

Tabela A.2 Parâmetros do modelo NRTL.

Component i	Componente j	a_{ij} (cal/mol)	a_{ji} (cal/mol)	b_{ij} (cal/mol K)	b_{ji} (cal/mol K)	$\alpha_{p_{ij}}$	$\alpha_{t_{ij}}$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Ácido Acético	Água	-219,72	842,61	0,0	0,0	0,300	0,0
Ácido Acético	Isopropanol	-281,45	81,39	0,0	0,0	0,305	0,0
Ácido Acético	Acetato de Isopropila	141,01	154,79	0,0	0,0	0,301	0,0
Água	Acetato de Isopropila	1270,20	1165,71	0,0	0,0	0,330	0,0
Isopropanol	Acetato de Isopropila	296,96	140,10	0,0	0,0	0,301	0,0
Etanol	Água	-105,50	787,10	4,4	4,1	0,171	0,00523
Etanol	Etilenoglicol	3233,10	-1040,10	-22,2	12,8	0,370	0,0
Água	Etilenoglicol	330,60	-345,20	1,9	-2,2	0,186	0,0
Etanol	Tetraetilenoglicol	310,54	-442,06	0,0	0,0	0,3	0,0
Água	Tetraetilenoglicol	-90,05	3,855	0,0	0,0	-1,29	0,0
Metilacetato	Metanol	290,35	443,89	0,0	0,0	0,296	0,0
Metilacetato	Etilacetato	119,40	-77,45	0,0	0,0	0,303	0,0
Metanol	Etilacetato	341,42	405,40	0,0	0,0	0,030	0,0

Isopropanol	Metanol	-251,00	219,56	0,0	0,0	0,305	0,0
Isopropanol	Água	39,85	1655,25	0,0	0,0	0,325	0,0
Metanol	Água	-48,67	610,40	0,0	0,0	0,300	0,0
Metanol	Acetona	118,08	296,24	0,0	0,0	0,300	0,0
Fenol	Água	1840,78	2422,76	0,0	0,0	0,632	0,0
Fenol	Ácido Acético	552,49	-31,93	0,0	0,0	0,300	0,0
Fenol	Anidrido Acético	-215,72	-1050,94	0,0	0,0	0,300	0,0
Fenol	Fenil Acetato	-169,87	-704,21	0,0	0,0	0,300	0,0
Anidrido Acético	Fenil Acetato	511,55	-140,28	0,0	0,0	0,300	0,0
Anidrido Acético	Água	-386,03	1998,01	0,0	0,0	0,300	0,0
Anidrido Acético	Ácido Acético	-444,71	400,77	0,0	0,0	0,300	0,0
Fenil Acetato	Água	1278,87	4300,78	0,0	0,0	0,300	0,0
Fenil Acetato	Ácido Acético	1023,23	-356,64	0,0	0,0	0,300	0,0

A Tabela A.3 apresenta os parâmetros do modelo de Wilson, para as misturas consideradas neste trabalho. Utilizou-se os parâmetros de interação conforme apresentados em Gmehling e Onken (1991). Entretanto, não foi encontrado nesta literatura os valores

para os pares isobuteno/n-butano e MTBE/n-butano, que foram, então, considerados como zero, conforme sugerido por Maier et al. (2000).

Tabela A.3 Parâmetros do modelo de Wilson.

Componente i	Componente j	A_{ij} (cal/mol)	A_{ji} (cal/mol)	\underline{V}_i (cm³/mol)	\underline{V}_j (cm³/mol)
Isobuteno	Metanol	169,9953	2576,8532	93,33	44,44
Isobuteno	MTBE	-60,1022	271,5669	93,33	118,8
Metanol	MTBE	1483,2478	-406,3902	44,44	118,8
Metanol	n-butano	2283,8726	382,3429	44,44	100,39