

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

**MINIMIZAÇÃO DE EMISSÃO DE POLUENTE
NA SÍNTESE DE RESINAS FENÓLICAS**

Autor: João Milton Prestes

Orientador: Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Tese submetida à Faculdade de Engenharia Química,
como parte dos requisitos exigidos para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química

Campinas - SP - Brasil
janeiro - 1995



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	UNICAMP
	P926m
V.	
ICM	27440
PRC	667196
	XI
PREL	R\$ 11,00
DATA	25/04/96
N.º CPD	C.M.00087264-2

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

P926m Prestes, João Milton
Minimização de emissão de poluente na síntese resinas
fenólicas / João Milton Prestes.--Campinas, SP: [s.n.],
1995.

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

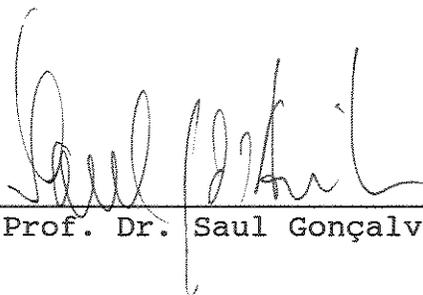
1. Destilação. 2. Resinas fenólicas. I. Maciel, Maria
Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Mestrado defendida pelo Engenheiro João Milton Prestes, e aprovada pela Comissão Julgadora em 26 de janeiro de 1995.

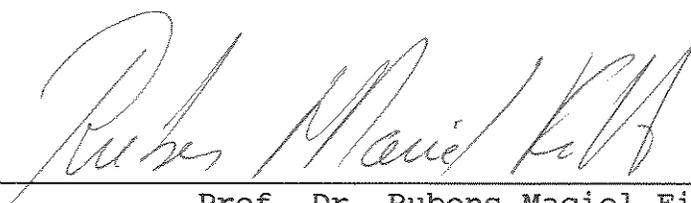


Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Tese defendida em 26 de janeiro de 1995 e aprovada pela banca
examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Saul Gonçalves D'Ávila



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
(orientadora)

AGRADECIMENTOS

Profª. Dra. Maria Regina Wolf Maciel pela sua valiosa e dedicada orientação no desenvolvimento deste projeto.

Meus amigos Elson, Fábio, Zillo e meu irmão José Carlos pelo apoio.

Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Minha mãe, pelo apoio e encorajamento.

Gislene, pela sua enorme colaboração no desenvolvimento deste trabalho

NOMENCLATURAS

- A_i - parâmetro da equação de Antoine para o componente i
 A_{ij} - parâmetro do modelo NRTL, cal/mol
 a_{nm} - parâmetro de interação de grupos do método UNIFAC, K
 B_i - parâmetro da equação de Antoine do componente i
 B_{ii} - segundo coeficiente do virial para o componente i , cm^3/mol
 B_{ij} - segundo coeficiente do virial cruzado, cm^3/mol
 B_{0ii} - parâmetro da equação de Pitzer para o componente i , cm^3/mol
 B_{1ii} - parâmetro da equação de Pitzer para o componente i , cm^3/mol
 B_{0ij} - parâmetro da equação de Pitzer cruzado, cm^3/mol
 B_{1ij} - parâmetro da equação de Pitzer cruzado, cm^3/mol
 C_i - parâmetro da equação de Antoine para o componente i
 D - vazão do destilado, mol/h
 F - vazão implícita de formol representada em termo da água, mol/h
 f_i^n - fugacidade do componente i na fase n , bar
 f_i^0 - fugacidade do componente i no estado padrão, bar
 f_i^V - fugacidade do componente i na fase vapor, bar
 f_i^L - fugacidade do componente i na fase líquida, bar
fator - termo que representa a reação fenol/formol na modelagem
 H_{b0} - quantidade inicial no reator, mol
 H_b - quantidade no reator, mol
 H_d - "holdup" do tanque de decantação da fase aquosa, mol
 H_n - "holdup" do estágio da coluna, mol
 H_s - "holdup" do tanque de decantação da fase orgânica, mol
 K_i - constante do equilíbrio líquido-vapor
 M_i - massa molecular do componente i , g
 N - número de componentes
 n_i - número de moles do componente i , mol
 n_d - quantidade de água de diluição do formol, mol
 n_{d1} - quantidade de água de diluição referente a 10% de adição do formol, mol
 n_r - quantidade de água de reação, mol
 n_{r1} - quantidade de água de reação referente a 10% de adição do formol, mol
 n_{oi} - quantidade inicial do componente i antes da adição da vazão F , mol
 n_{fi} - quantidade final do componente i no reator, mol

n_t - número de estágios da coluna de destilação
 P - pressão, bar
 P_{ci} - pressão crítica do componente i , bar
 P_{cij} - pressão crítica cruzado, bar
 P_i^{sat} - pressão de saturação do componente i , bar
 q_j - área superficial de Van der Walls
 Q_n - parâmetro do método Unifac representando superfície de grupo
 R - constante dos gases, $\text{cm}^3 \cdot \text{bar} / \text{mol} \cdot \text{K}$
 r_i - volume de Van der Walls
 S - vazão de refluxo, mol/h
 T - temperatura, K
 T_{ci} - temperatura crítica do componente i , K
 T_{cij} - temperatura crítica cruzada, K
 T_{ri} - temperatura reduzida do componente i
 T_{rij} - temperatura reduzida cruzada
 U - constante
 V - vazão da fase vapor na coluna de destilação, mol/h
 V_{ci} - volume crítico do componente i , cm^3 / mol
 V_{cij} - volume crítico cruzado, cm^3 / mol
 V_{ij} - volume molar do componente i , cm^3 / mol
 x_{az} - composição do azeótropo
 $x_{b,i}$ - fração molar da fase líquida do componente i no reator no início da batelada
 $x_{b,j}$ - fração molar da fase líquida no reator do componente j
 $x_{d,j}$ - fração molar da fase líquida no destilado do componente j
 x_j - fração molar da fase líquida do componente j
 \bar{X}_j - fração molar da fase líquida normalizada do componente j
 $x_i^{''}$ - fração molar da fase líquida do componente i na fase''
 x_i' - fração molar da fase líquida do componente i na fase'
 $x_{b,j}$ - fração molar da fase líquida no reator do componente j
 $x_{d,j}$ - fração molar da fase líquida no destilado do componente j
 X_m - fração do grupo m (método UNIFAC)
 $x_{n,j}$ - fração molar da fase líquida no prato n do componente j
 $x_{nt,j}$ - fração molar da fase líquida no topo da coluna do componente j
 $x_{pd,j}$ - fração molar da fase aquosa na entrada do decantador
 $x_{ps,j}$ - fração molar da fase orgânica na entrada do decantador
 $x_{s,j}$ - fração molar da fase orgânica na saída do decantador
 y_j - fração molar da fase vapor do componente j

Y_j - fração molar da fase vapor normalizada para o componente j
 $y_{b,j}$ - fração molar da fase vapor do componente j no reator
 $y_{n,j}$ - fração molar da fase vapor do componente j no prato n
 $y_{nt,j}$ - fração molar da fase vapor do componente j no topo da coluna
 Y_{nm} - parâmetro do método UNIFAC
 Z_i - quantidade molar do componente i na solução, mol
 Z_i' - quantidade molar do componente i na fase', mol
 Z_i'' - quantidade molar do componente i na fase'', mol

LETRAS GREGAS

α_{ij} - parâmetro do modelo NRTL
 Φ_i - fração da área superficial molar
 δ_i - fração do volume molar
 γ_i - coeficiente de atividade do componente i
 γ_i' - coeficiente de atividade do componente i da fase '
 γ_i'' - coeficiente de atividade do componente i da fase ''
 γ_i^f - coeficiente de atividade residual do molécula i
 γ_i^c - coeficiente de atividade combinatorial da molécula i
 η_0 - relação molar fenol/formol
 μ_i^n - potencial químico do componente i na fase n
 Θ_m - fração da área superficial do grupo
 ν_{ki} - número de grupos k da molécula i
 τ_k - coeficiente de atividade residual do grupo k na solução
 τ_{ki} - coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução de referência contendo somente moléculas do tipo i
 φ_i - coeficiente de atividade do componente i
 φ_i^{sat} - coeficiente de atividade do componente i na saturação
 Φ_i - fração da área superficial molar
 ω_i - fator acêntrico do componente i
 ω_{ij} - fator acêntrico cruzado

SUB-ÍNDICES

1 - água	3 - fenol
2 - solvente	4 - formol

RESUMO

Este trabalho descreve a modelagem e otimização efetuada em um processo de síntese de resinas fenólicas novolacas em batelada. Basicamente, a finalidade da otimização é a diminuição da concentração do fenol no efluente, visto ser este um dos maiores problemas do processo, pois a atual concentração encontrada na indústria compreende-se entre 20.000 e 50.000 ppm, o qual é um valor muito alto se se levar em consideração a toxicidade do fenol. O permitido segundo legislações de diversos países está entre 1 e 0,01 ppm, conforme a classificação do emissário receptor. A otimização será, portanto, considerada na etapa de separação.

O efluente é basicamente constituído de fenol e água, resultante da reação de condensação entre o fenol, o formol e a água de diluição do formol, sendo este retirado do reator, através de destilação com auxílio de um solvente. Verificou-se que na indústria (Resana S.A. Ind. Químicas), na coluna de destilação que está acoplada ao reator, o refluxo da mesma retorna ao reator. Se o refluxo retornar ao topo da coluna, a concentração do fenol diminuirá, pois a troca de massa será bem mais efetiva. Este, portanto, é também um ponto a ser explorado na modelagem. Convém salientar que esta modelagem é bastante complexa, uma vez que envolve destilação complexa em batelada e com reação química.

Como se trata de uma destilação com características próximas à azeotrópica, há a necessidade de se escolher o melhor solvente para o processo. Alguns solventes foram estudados através de análises termodinâmica, econômica e toxicidade dos sistemas água-solvente-fenol. A indústria hoje usa o tolueno como solvente.

Para caracterizar o processo, duas modelagens foram feitas, a primeira não considera a reação química do processo e a segunda a considera estequiometricamente. Para solucionar o sistema de equações, foi usado o método de Euler para a primeira modelagem e o método de Runge Kutta de 4ª ordem para a segunda modelagem. Utiliza-se o método UNIFAC para a predição do coeficiente de atividade nos cálculos

SUMÁRIO

Nomenclatura	i
Resumo	iv
Capítulo I - Introdução	
I.1 - Objetivos deste trabalho	1
Capítulo II - Revisão Crítica da Literatura	
II.1 - Introdução	4
II.2 - Resinas Fenólicas Novolacas	5
II.2.1 - Definição	5
II.2.2 - Reações entre fenol e formol sob condições ácidas	5
II.2.3 - Novolacas	8
II.2.3.a - Sequência operacional do processo por fusão	8
II.2.3.b - Sequência operacional do processo por solvente	9
II.3 - Efluentes Fenólicos	11
II.3.1 - Definição	11
II.3.2 - Métodos de tratamento	12
II.4 - Termodinâmica de Equilíbrio de Fases	13
II.4.1 - Condição de equilíbrio de fases	13
II.4.2 - Equilíbrio líquido-vapor	14
II.4.3 - Equilíbrio líquido-líquido	15
II.4.4 - Métodos de cálculo do equilíbrio líquido-vapor	16
II.4.4.a - Abordagem Equações PVT	16
II.4.4.b - Abordagem Gama Fi	17
II.4.5 - Equações utilizadas	17
II.4.5.a - Pressão de saturação	18
II.4.5.b - Volume molar	18
II.4.5.c - Correlações para a obtenção do coeficiente de atividade	18
II.4.5.d - Cálculo dos coeficientes de fugacidade	21
II.5 - Modelagem de colunas de destilação em batelada	23
II.6 - Modelagem de colunas de destilação azeotrópica	26
II.7 - Conclusão	27

Capítulo III - Escolha dos Solventes para a Destilação envolvendo Água e Fenol	
III.1 - Introdução	28
III.2 - Programa de ponto de bolha a pressão constante	30
III.3 - Comparação entre o método Unifac e o modelo NRTL	33
III.4 - Variação do azeótropo com a pressão no sistema água-fenol	37
III.5 - Análise de vários solventes	39
III.6 - Escolha do solvente	49
III.7 - Conclusão	52
Capítulo IV - Modelagem da Colunas de Destilação Complexa em Batelada	
IV.1 - Introdução	53
IV.2 - Programa para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido	55
IV.3 - Modelo matemático	56
IV.4 - Condições iniciais do processo	60
IV.5 - Resultados e Análises	62
IV.6 - Conclusão	63
Capítulo V - Modelagem da Coluna de Destilação Complexa em Batelada considerando-se aspectos da reação	
V.1 - Introdução	64
V.2 - Modelo matemático	65
V.3 - Cálculo da vazão "F"	68
V.4 - Cálculo do termo "fator"	69
V.5 - Condições iniciais	71
V.6 - Análise das simulações	73
V.6.1 - Desempenho do método numérico	73
V.6.2 - Variação do destilado em relação ao "holdup" da coluna	74
V.6.3 - Variação do destilado em função da concentração de solvente	76

V.6.4 - Variação do Destilado em relação ao número de pratos	77
V.6.5 - Simulação utilizando o Ciclohexano como solvente	77
V.7 - Conclusão	79
Capítulo VI - Conclusões e Sugestões	80
Capítulo VII - Bibliografia	83
Abstract	vi

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - OBJETIVOS DESTE TRABALHO

O principal objetivo deste projeto de tese é a otimização de um processo de fabricação de resinas fenólicas em batelada, especificadamente na etapa de destilação da água, ou seja, na desidratação da resina.

O principal problema encontrado no processo atual (Resana S.A. Ind Químicas) é a alta concentração de fenol no efluente aquoso. Devido à alta toxicidade do fenol, o efluente não pode ser simplesmente lançado no emissário, e sim deve sofrer tratamentos adequados para eliminar ou reduzir o fenol da corrente aquosa até valores aceitáveis pela legislação brasileira.

Em uma planta de resinas, geralmente o tratamento biológico de efluentes é o mais utilizado, contudo, a máxima concentração de fenol que a estação de tratamento resiste é da ordem de 2% em massa (20.000 ppm) e o efluente geralmente possui de 2 a 5% (20.000 a 50.000 ppm). O tratamento deve reduzir a quantidade de fenol até valores bem baixos, valores estes que dependem da classificação do emissário, pois mesmo em pequenas concentrações o efluente pode causar danos em potencial ao ecossistema, além de problemas legais com órgãos públicos que atuam na proteção ao meio ambiente.

O objetivo principal desta tese é realizar a diminuição dessa concentração de fenol durante a síntese da resina, visto que o efluente é resultante da etapa de destilação. Basicamente, há 2 tipos básicos de processo para a síntese de resinas fenólicas novolacas: o por fusão e o por solvente, sendo preferível o segundo, pois o tempo de batelada e a concentração de fenol no efluente são menores. Esse processo é caracterizado pela adição do formol no reator sob uma vazão controlada e pela utilização de um solvente orgânico para auxílio da retirada da água no reator, em oposição ao primeiro onde as matérias primas são carregadas logo no início da operação em batelada.

do equilíbrio líquido-vapor e para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido e a equação do Virial para predizer o comportamento da fase vapor no cálculo do equilíbrio líquido-vapor.

Nas simulações foram analisadas o comportamento do destilado (efluente) em relação à variações no processo, verificando-se que a performance foi altamente animadora quando comparada à normalmente encontrada na indústria. Além disso, o ciclohexano foi considerado um dos melhores solventes para a separação da mistura água-fenol.

O processo por solvente envolve uma etapa de destilação complexa em batelada. O retorno do solvente orgânico (linha de refluxo) como utilizado na indústria é o reator, como ilustrado na figura I.1.

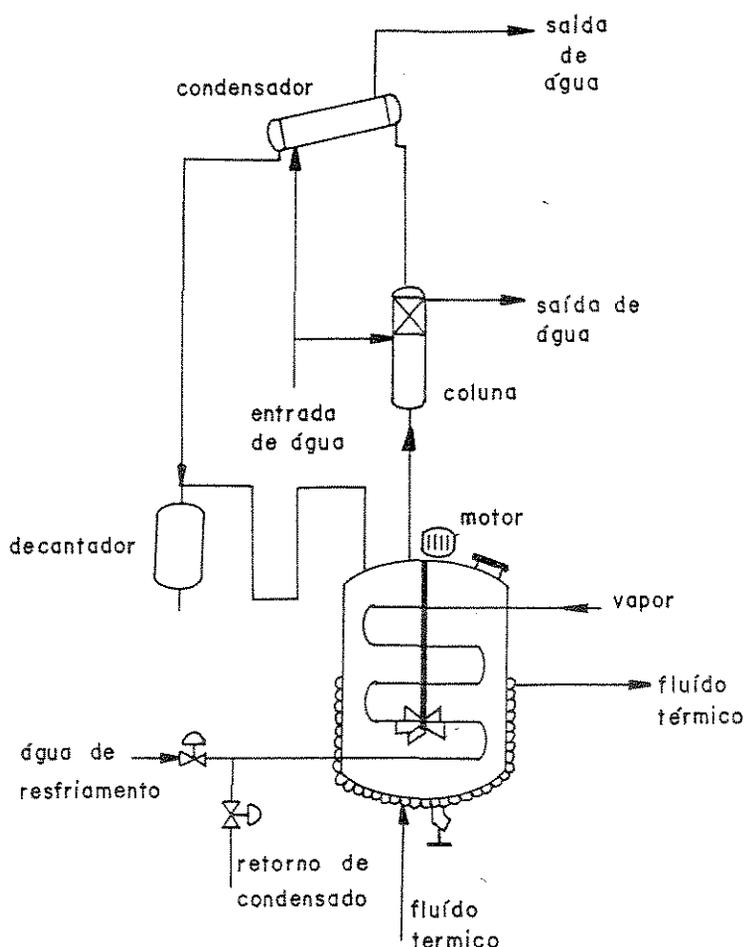


Figura I.1 - Reator típico tipo batelada para a síntese de resinas

Se o refluxo retornar ao topo da coluna ao invés do reator, obter-se-á uma razão de refluxo interna maior e, conseqüentemente, a troca de massa será bem mais efetiva obtendo-se um produto de topo mais puro, ou seja, uma concentração menor de fenol no efluente aquoso. Esta configuração é a que será, então, utilizada neste trabalho.

Para se analisar o processo proposto, no capítulo II há uma revisão crítica da literatura sobre o processo e no capítulo III há um estudo sobre a escolha do melhor solvente para a destilação, onde se analisa o sistema água - fenol.

A modelagem matemática do processo, a metodologia empregada e as simulações estão descritas nos capítulos IV - Modelagem da coluna de destilação complexa em batelada e V - Modelagem da coluna de destilação complexa considerando-se aspectos da reação.

As conclusões relativas ao projeto estão descritas no capítulo VI e no VII encontram-se as referências bibliográficas.

CAPÍTULO II - REVISÃO CRÍTICA DA LITERATURA

II.1 - INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é o de apresentar o que é encontrado na literatura a respeito do tema do projeto e as ferramentas a serem utilizadas para se conseguir chegar ao objetivo final (minimização de poluente).

Resinas fenólicas novolacas possuem, tradicionalmente, dois tipos básicos de processo de síntese, sendo que em ambos os casos a concentração de fenol no efluente é alta. Neste capítulo, serão descritos os processos de síntese, o problema do efluente fenólico e alguns métodos de tratamento do efluente.

Em relação aos cálculos do equilíbrio de fases, neste capítulo serão descritas as equações termodinâmicas e para a modelagem do sistema partiu-se de dois tipos de colunas tradicionais, trabalhando, simultaneamente, com destilação em batelada e destilação azeotrópica. O termo "destilação azeotrópica" tem sido normalmente referenciado na literatura para identificar processos onde a separação se dá com a adição de um terceiro componente (característico) e este proporciona a formação de um azeótropo ternário. No caso das misturas ternárias estudadas neste trabalho, como será visto em capítulos posteriores, não há a formação de azeótropos ternários. Sendo assim, embora o processo de purificação apresente semelhanças com a destilação azeotrópica, não será usado este termo neste projeto.

II.2 - RESINAS FENÓLICAS NOVOLACAS

II.2.1 - DEFINIÇÃO

O termo resinas fenólicas é empregado para se referir a uma grande variedade de produtos que resultam da reação de fenóis com aldeídos.

Vários derivados fenólicos são utilizados na preparação dessas resinas, entretanto, o fenol, propriamente dito, é o mais empregado.

Dentre os aldeídos, embora sejam utilizados o acetaldeído, benzaldeído ou ainda o furfuraldeído, na realidade, o formol é empregado quase que 100% como fonte de aldeído na síntese de resinas fenólicas.

O produto da reação entre o fenol e formol pode ser fluido, sólido, solúvel em vários solventes, inclusive a água, e isto depende das matérias primas e processos empregados para a síntese. As características físicas das resinas fenólicas são obtidas sempre em função de uma determinada aplicação e, por ser um dos polímeros mais baratos, é considerado dentre os de maior importância (Altoé e Benites, 1985).

II.2.2 - REAÇÕES ENTRE FENOL E FORMOL SOB CONDIÇÕES ÁCIDAS

A reação entre fenol e formol em um intervalo de pH fortemente ácido ocorre via substituição eletrofílica. Os catalisadores mais frequentemente utilizados são os ácidos oxálico, sulfúrico e para-tolueno sulfônico. Na primeira etapa, ocorre a formação de um íon carbônio tipo hidroximetileno, a partir do metileno glicol (figura II.1). Este carbocátion atua como agente de hidroxialquilação.



Figura II.1 - Formação do íon carbônio

A adição subsequente do íon carbônio hidroximetileno ao fenol é relativamente lenta, e determina a velocidade da reação (figura II.2).

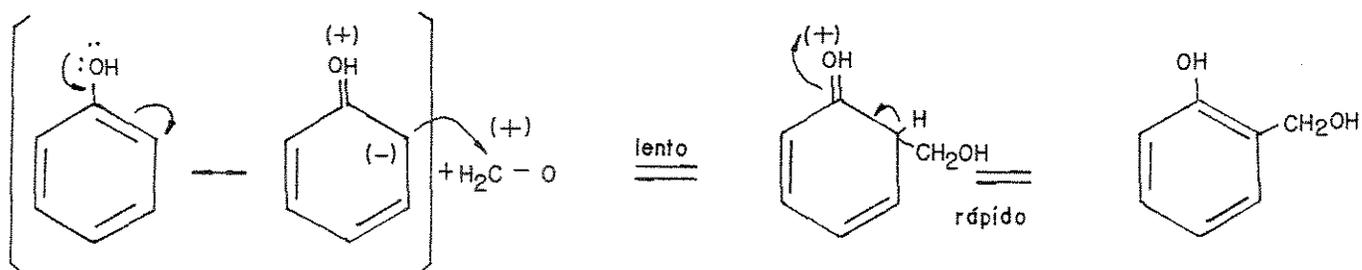


Figura II.2 - Adição do íon carbônio ao fenol

Deve-se salientar que, analogamente ao processo em meio alcalino, a meta substituição também não é observada em meio ácido. Entretanto, o grupo metilol é um intermediário transitório sob condições ácidas. Nestas condições, originam-se os íons carbônio benzílicos (figura II.3), que por sua vez reagem rapidamente com o fenol, gerando o dihidroxidifenilmetano, como pode ser visto na sequência da figura II.3.

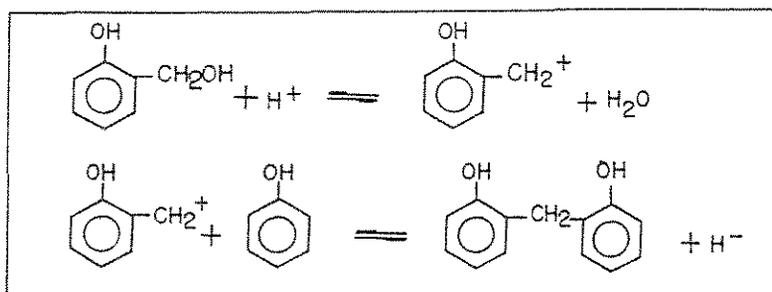


Figura II.3 - Formação dos íons carbônios benzílicos e reação com o fenol

Desta forma, a estrutura polimérica vai sendo construída, sendo caracterizada pela presença de núcleos fenólicos unidos entre si por pontes metilênicas, sem a presença de grupos metilol livres. Sob condições ácidas, a substituição do metilol e a formação da ponte metilênica ocorrem preferencialmente na posição "para" em relação à hidroxila fenólica. A figura II.4 a seguir, ilustra uma estrutura de novolaca típica.

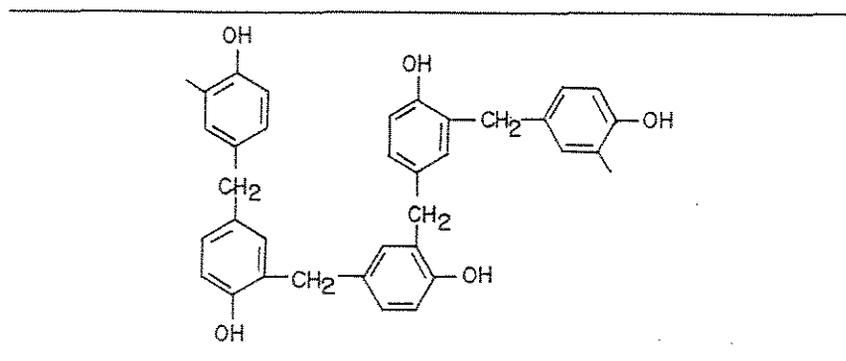


Figura II.4 - Estrutura típica de uma resina fenólica tipo novolaca

II.2.3 - NOVOLACAS

Novolacas são resinas resultantes da reação do fenol com o formol, caracterizadas por em sua síntese possuírem uma relação molar de formol/fenol entre 0.5 e 0.9, utilizar catalisador ácido e necessitar da adição de um agente de cura (Knopp e Pilato, 1985).

Geralmente essas resinas são processadas em reatores do tipo batelada, que devem possuir sistemas de aquecimento e refrigeração, uma coluna de destilação e um tanque de decantação acoplados a eles. Basicamente, há dois processos de síntese das novolacas: por fusão e por solvente, sendo o segundo processo mais rápido e o formol é adicionado sob uma vazão controlada no reator ao invés de ser carregado logo no início da operação. Em termos da concentração de fenol no efluente, o primeiro possui uma concentração média em torno de 50.000 ppm enquanto o segundo possui uma concentração média de 20.000 ppm.

Os processos para a síntese das resinas estão descritos abaixo:

II.2.3.a - Sequência operacional do processo por fusão

Carrega-se no reator, fenol e formaldeído em presença de catalisador ácido. O tempo de reação depende da concentração do catalisador, da razão molar fenol/formol e da temperatura. O refluxo é utilizado durante o tempo de reação, fazendo-se análises de formol livre na linha de refluxo, para saber até onde deve ser feita a condensação do polímero. Ao chegar às especificações, neutraliza-se o catalisador e desidrata-se a resina através de destilação, acompanhando análises de ponto de fusão, cura (análise normalmente feita em um prato de ferro com aproximadamente 20 cm, colocado num aquecedor elétrico, onde uma pequena quantidade medida de resina é colocada e daí verifica-se o tempo de enrijecimento) e "flow" (0.5 g de uma resina sólida é prensada para formar uma pastilha, que é colocada numa placa de vidro inclinada, num ângulo de 63° , a 125°C , num forno. Quando a resina se funde, escoo pela placa. A extensão deste escoamento está

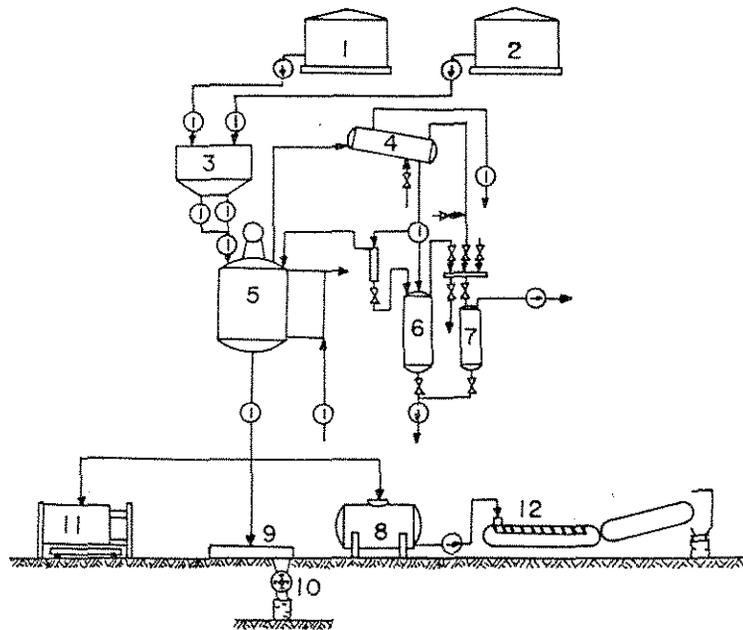
relacionada à viscosidade, à temperatura elevada e à reatividade da resina. Esta distância de escoamento é medida e expressa em milímetros). Quando a resina chegar às especificações, ela é descarregada em bandejas, onde após resfriadas são britadas, moídas e adicionado o agente de cura (hexametilenotetramina).

II.2.3.b - Sequência operacional do processo por solvente

O processo por solvente é realizado na seguinte sequência:

- carregamento do fenol no reator
- carregamento do solvente no vaso de separação
- carga de parte do formol no reator
- carga do catalisador ácido
- aquecimento sob refluxo (110°C - 115°C), por tempo determinado
- adição do formol, com vazão regulada conforme análise de formol livre coletada na fase aquosa.
- após o carregamento de todo o formol, é realizada a destilação do solvente, sendo este acondicionado em local adequado
- neutralização do catalisador
- destilação do excesso de fenol até as especificações de ponto de fusão, "flow" e cura. Quando a resina chegar nas especificações ela é descarregada em bandejas, onde após resfriada e britada, é moída e é adicionado o hexametilenotetramina.

Normalmente a planta típica da unidade de produção de resinas fenólicas é como está ilustrado na Figura II.5.



- 1 - reservatório de fenol
- 2 - reservatório de formol
- 3 - balança de dosagem
- 4 - condensador
- 5 - reator de síntese
- 6 - tanque de condensado
- 7 - tanque de vácuo
- 8 - tanque de resina
- 9 - bandeja
- 10 - moinho
- 11 e 12 - sistemas de resfriamento

Figura II.5 - Planta típica de produção de resinas fenólicas

II.3 - EFLUENTES FENÓLICOS

II.3.1 - DEFINIÇÃO

Os efluentes fenólicos são particularmente nocivos por seu odor e efeitos sobre a fauna aquática e seres humanos. Os efluentes são produzidos em vários tipos de plantas químicas relacionadas na tabela II.1 (Portilla et al, 1989).

Tabela II.1 - Concentração de fenol em diversos efluentes

INDÚSTRIA	Concentração (ppm)
Coqueria	1.000 a 2.000
Fábricas de benzeno	50
Refinarias	2.000 a 23.000
Fábricas de resinas	50.000

Os fenóis são considerados tóxicos para algumas formas de vida aquáticas em concentrações superiores a 50 ppb. A ingestão de 1 grama de fenol pode ser fatal em seres humanos (Portilla et al, 1989). Algumas das principais características dos fenóis e seus derivados são as seguintes:

- são muito tóxicos, principalmente por sua ação sobre o sistema nervoso.
- apresentam uma demanda de oxigênio elevada (teoricamente 2.4 mg O₂/mg fenol), e assim consomem o oxigênio das águas receptoras (Portilla et al, 1989).
- dão à água sabor e odor desagradáveis. Normalmente não se detecta sabor em concentrações inferiores a 1 ppm, porém em alguns casos é possível

notar para concentrações de 0.1 a 0.01 ppm (Portilla et al, 1989). O cloro utilizado em águas potáveis se combina com os fenóis, dando lugar a compostos não degradáveis e ainda mais tóxicos (Portilla et al, 1989). Por esta razão nos Estados Unidos o limite de fenóis em águas potáveis é 1 ppb.

Segundo a legislação de diferentes países, as concentrações de fenóis nos efluentes podem estar compreendidas entre 1 e 0.01 ppm, em função do tipo de corrente receptora do efluente (Portilla et al, 1989).

II.3.2 - MÉTODOS DE TRATAMENTO

Podem-se distinguir dois tipos de sistemas de depuração:

a - Métodos não destrutivos: são os que permitem a recuperação do fenol e sua reutilização. Esses métodos são utilizados quando a concentração de fenol é elevada.

b - Métodos destrutivos: é quando se faz a oxidação do fenol. Utilizam-se esses métodos quando a concentração do fenol é baixa.

A tabela II.2 mostra alguns processos relativos a estes métodos.

Tabela II.2 - Métodos de tratamento de efluentes fenólicos

Métodos não destrutivos	Extração com solventes Adsorção com resinas Processos com membranas Ultra e hiper filtração
Métodos destrutivos	Incineração Oxidação química Tratamento biológico

II.4 - TERMODINÂMICA DO EQUÍLIBRIO DE FASES

II.4.1 - CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES

O critério geral do equilíbrio de fases afirma que a condição de equilíbrio entre várias fases, nas mesmas condições de temperatura e pressão está satisfeita quando o potencial químico da cada espécie química presente no sistema é o mesmo em todas as fases, ou seja:

$$u_i^a = u_i^b = \dots u_i^n \quad (\text{II.1})$$

onde "i" é um componente qualquer e "n" representa as diferentes fases presentes no sistema.

Uma outra forma do critério geral de equilíbrio, igualmente útil, é como está representado na equação II.2, onde f_i^n é a fugacidade do componente "i":

$$f_i^a = f_i^b \dots f_i^n \quad (\text{II.2})$$

Segundo a equação II.2, esse critério estabelece que para haver equilíbrio entre fases múltiplas nas mesmas condições de temperatura e pressão, a fugacidade de cada componente deve ser igual em todas as fases, e a equação II.2 é de maior utilidade pois a fugacidade pode ser relacionada a variáveis mais facilmente medidas (Smith e Van Hess, 1975; Prausnitz et al, 1967).

II.4.2 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

O problema fundamental do equilíbrio líquido-vapor (ELV) trata de um sistema multicomponente, com "N" espécies químicas não reatantes, cujas variáveis da regra das fases são T, P, N-1 frações molares na fase líquida e N-1 frações molares na fase vapor. Existem assim 2N variáveis. A aplicação das regras das fases dá $F = N$, e isto significa que, num estado de equilíbrio, apenas N, entre 2N variáveis, são independentes. Uma vez especificadas as N variáveis da regra das fases, as N variáveis restantes podem ser, em princípio, determinadas pela resolução do sistema de N equações de equilíbrio da forma da equação II.3 (Smith e Van Hess, 1975):

$$f_i^V = f_i^L \quad (\text{II.3})$$

A equação II.3 ainda é pouco prática pois as fugacidades não estão relacionadas às variáveis experimentais fáceis de serem medidas como x, y, T e P onde x é a fração molar da fase líquida, y é a fração molar da fase vapor, T é a temperatura absoluta e P é a pressão total do sistema. A relação desejada entre fugacidade e as variáveis acessíveis experimentalmente é facilitada por duas funções auxiliares que são φ_i (coeficiente de fugacidade do componente "i") e γ_i (coeficiente de atividade do componente "i"). O coeficiente de fugacidade, que relaciona a fugacidade do componente i da fase vapor f_i^V com a fração molar y_i e a pressão total P, é definido por:

$$\varphi_i = f_i^V / (y_i * P) \quad (\text{II.4})$$

O coeficiente de atividade (γ_i) relaciona a fugacidade do componente i na fase líquida f_i^L com a fração molar x_i e uma fugacidade de um estado padrão f_i^0 , e é definido por:

$$\gamma_i = f_i^l / (x_i^* f_i^0) \quad (\text{II.5})$$

A partir das equações (II.3), (II.4) e (II.5), a equação do equilíbrio líquido-vapor para o componente i torna-se:

$$\gamma_i \cdot x_i^* f_i^0 = y_i^* P^* \phi_i \quad (\text{II.6})$$

A equação II.6 é a chave para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor multicomponente, quando se utiliza a abordagem de cálculo gama-fi.

II.4.3 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A partir da equação II.2 e estendendo o mesmo raciocínio do caso do equilíbrio líquido-vapor, considera-se uma mistura líquida com N componentes contendo Z_1 moles do componente 1, Z_2 moles do componente 2..... e Z_N moles do componente N . O componente 1 é um solvente, os componentes 2, 3 ... $N-1$ são solutos, e o componente N é o outro solvente. O programa para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido, conforme descrito em IV.2, serve para encontrar se as duas fases coexistem a uma dada temperatura e composições globais, e se sim, quais as composições nas duas fases líquidas denotadas por " e '. Assim, $Z_1', Z_2' \dots Z_N'$ e $Z_1'', Z_2'' \dots Z_N''$, são as quantidades molares de cada componente, respectivamente, nas fases ' e ". Assim, as equações que determinam este caso podem ser expressas por (Fredenslund et al, 1977):

$$Z_i' + Z_i'' = Z_i \quad (\text{II.7})$$

$$x_i'' \cdot \gamma_i'' = x_i' \cdot \gamma_i' \quad (\text{II.8})$$

$$x_i' = Z_i' / \sum^i Z_i' \quad (\text{II.9})$$

$$x_i'' = Z_i'' / \sum^i Z_i'' \quad (\text{II.10})$$

II.4.4 - MÉTODOS DE CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A constante de equilíbrio K_i , definida pela equação II.11, relaciona as frações molares da fase líquida e vapor:

$$K_i = y_i/x_i \quad (\text{II.11})$$

Para se calcular a constante de equilíbrio há duas abordagens que podem ser utilizadas na modelagem da coluna de destilação, como mostradas a seguir.

II.4.4.a - Abordagem equações PVT

A abordagem das equações de estado PVT (Pressão-Volume-Temperatura) utiliza a mesma relação PVT para representar simultaneamente as fases líquida e vapor. Os coeficientes de fugacidade são obtidos através de relações PVT que representem bem as fases líquida e vapor, como por exemplo as equações cúbicas (Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson). Esta metodologia é mais frequentemente utilizada para sistemas que não se desviam grandemente do comportamento ideal. Esta não será a abordagem

utilizada neste trabalho, pois o sistema estudado é altamente não ideal.

II.4.4.b - Abordagem gama-fi

Essa abordagem utiliza modelos separados para as fases líquida (via coeficiente de atividade) e vapor (relações PVT). Podem ser utilizados os modelos de Wilson, UNIFAC, UNIQUAC, NRTL, etc para o cálculo da fase líquida e relações PVT como as equações do Virial e SRK para a predição da fase vapor. Este procedimento de cálculo é adequado para sistemas altamente não ideais. Esta será a abordagem utilizada neste trabalho.

II.4.5 - EQUAÇÕES UTILIZADAS

A equação para a fugacidade do componente puro i no estado padrão é definido por Prausnitz et al (1977):

$$f_i^0 = P_i^{sat} \cdot \varphi_i^{sat} \cdot \exp\left[\int_0^P \frac{1}{R \cdot T} \cdot V_i^l dP\right] \quad (II.12)$$

A equação do equilíbrio de fases fica definida por:

$$\gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{sat} \cdot \varphi_i^{sat} \cdot \exp\left[\frac{V_i^l}{RT}(P - P_i^{sat})\right] = y_i \cdot P \cdot \varphi_i \quad (II.13)$$

As equações e modelos necessários para os cálculos estão descritos abaixo:

II.4.5.a - Pressão de Saturação

Foi utilizada a equação de Antoine (equação II.14) conforme descrita no Dechema (Gmehling e Onken, 1977), bem como os parâmetros necessários para o seu cálculo:

$$\ln P_i^{\text{sat}} = A_i - B_i / (T + C_i) \quad (\text{II.14})$$

II.4.5.b - Volume Molar

A equação de Rackett modificada (equação II.15) (Reid et al, 1987) foi utilizada para o cálculo do volume molar a partir das constantes críticas

$$V_i^l = R \cdot T_{ci} / P_{ci} \cdot Z_{ra,i}^{[1+(1-T_{ri}) \cdot 0.2857]} \quad (\text{II.15})$$

$$Z_{ra,i} = 0.29056 - 0.8775 \cdot \omega_i$$

II.4.5.c - Correlações para a obtenção do coeficiente de atividade

- Método UNIFAC

Utiliza-se o método UNIFAC, equações e constantes, conforme descrito por Fredenslund et al, (1977). Basicamente consiste em:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (\text{II.16})$$

onde:

γ_i - coeficiente de atividade da molécula i

γ_i^r - coeficiente de atividade residual da molécula i

γ_i^c - coeficiente de atividade combinatorial da molécula i

Fica o coeficiente de atividade residual definido por:

$$\ln \gamma_i^r = \sum^k v_{kj}^* (\ln \tau_k - \ln \tau_{ki}) \quad (\text{II.17})$$

$k = 1, 2, \dots, n$ (n = número de grupos na mistura)

onde:

τ_k - coeficiente de atividade residual do grupo k na solução

τ_{ki} - coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução de referência contendo somente moléculas do tipo i

v_{kj} - número de grupos k na molécula i

para o cálculo de $\ln \tau_k$ e $\ln \tau_{ki}$

$$\ln \tau_k = Q_k^* [1 - \ln (\sum^m \Theta_m^* Y_{mk}) - \frac{\sum^m (\Theta_m^* Y_{mk} / \sum^n \Theta_m^* Y_{nm})}{\sum^n \Theta_m^* Y_{nm}}] \quad (\text{II.18})$$

$m, n = 1, 2, \dots, n$ (todos os grupos)

onde:

X_m - fração de grupo

$$X_m = \frac{\sum^j v_{mj}^* x_j}{\sum^j \sum^n v_{nj}^* x_j} \quad (\text{II.19})$$

$j=1,2,\dots,n$ (todos os grupos)

Θ_m - fração da área superficial do grupo

$$\Theta_m = Q_m \cdot X_m / \sum^n Q_n \cdot X_n \quad (\text{II.20})$$

$n=1,2,\dots,n$ (todos os grupos)

Q_m - parâmetro do método UNIFAC representando superfície de grupo

O parâmetro Y_{nm} é dado por:

$$Y_{nm} = \exp(-a_{nm}/T) \quad (\text{II.21})$$

a_{nm} - parâmetro de interação de grupos

T - temperatura em Kelvin

O coeficiente de atividade combinatorial do componente i fica definido por:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \delta_i / \phi_i + z/2 \cdot q_i \cdot \ln \phi_i / x_i + l_i - \delta_i / \phi_i + \sum^j x_j + l_j \quad (\text{II.22})$$

$$l_i = z/2 \cdot (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad z=10$$

$$\phi_i = q_i \cdot x_i / (\sum^j q_j \cdot x_j)$$

$$\delta_i = r_i \cdot x_i / (\sum^j r_j \cdot x_j)$$

$j=1,2,\dots,n$ (número de componentes)

$$r_i = \sum^k v_k \cdot R_k$$

$$q_i = \sum^k v_k \cdot Q_k$$

$k=1,2,\dots,n$ (número de grupos na molécula i)

onde:

ϕ_i - fração da área superficial molecular

δ_i - fração do volume molecular

r_i - volume de Van der Walls

q_i - área superficial de Van der Walls

- Modelo NRTL (Non Random Two Liquids)

O modelo NRTL (Reid et al, 1987) utilizando os parâmetros do Dechema (Gmehling e Onken, 1977) α_{ji} e A_{ji} , é definido por:

$$\ln \gamma_k = \sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j / \sum_l G_{li} x_l + \sum_j [(x_j G_{ij} / \sum_l G_{lj} x_l) * (\tau_{ij} - \sum_r x_r \tau_{rj} G_{rj} / \sum_l G_{lj} x_l)] \quad (II.23)$$

$$A_{ji} = g_{ji} - g_{jj}$$

$$g_{ii} = g_{ij}$$

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii}) / R * T$$

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

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

$$G_{ii} = G_{jj} = 1$$

II.4.5.d - Cálculo dos Coeficientes de Fugacidade

A equação do Virial utilizada para o cálculo dos coeficientes de fugacidade do componente i na mistura fica como definida abaixo (Smith e Van Hess, 1975):

$$\ln \varphi_i = P / (R \cdot T) \cdot \{ B_{ii} + 1/2 \cdot \sum \sum (y_i \cdot y_k \cdot (2 \cdot \xi_i + \xi_{jk})) \} \quad (II.24)$$

$$\xi_{ji} = \xi_{ij} = 2 \cdot B_{ji} - B_{ij} - B_{ii}$$

$$\varphi_i^{sat} = \exp(B_{ii} \cdot P_i^{sat} / R \cdot T)$$

Os segundos coeficientes do virial são calculados a partir da correlação de Pitzer, extendidas para misturas (Prausnitz, 1969):

$$B_{ij} = R \cdot T_{cij} / P_{cij} \cdot (B_{oij} + \omega_{ij} \cdot B_{1ij})$$

$$B_{oij} = 0.083 - 0.422 / T_{rij} \quad 1.6$$

$$B_{1ij} = 0.139 - 0.172 / T_{rij} \quad 4.2$$

$$\omega_{ij} = (\omega_i + \omega_j) / 2$$

$$T_{cij} = (T_{ci} \cdot T_{cj})^{0.5}$$

$$V_{cij} = [(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}) / 2]^3$$

$$Z_{cij} = (Z_{ci} + Z_{cj}) / 2$$

$$P_{cij} = Z_{cij} \cdot R \cdot T_{cij} / V_{cij}$$

Mesmo sabendo-se que a melhor correlação é a de Rayden O'Connell, verificada em simulações termodinâmicas dos mesmos sistemas envolvidos e nas mesmas condições do processo observa-se que o desempenho dos métodos são muito parecidos.

II.5 - MODELAGEM DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO EM BATELADA

Frequentemente a destilação em batelada é utilizada para a separação de pequenas quantidades de material. A energia consumida na batelada é normalmente superior à operação contínua, mas para pequenos volumes o custo de energia em relação à pureza adquirida e o custo fixo acabam tornando esta operação vantajosa em comparação à outra (Luyben, 1990).

A principal vantagem da destilação em batelada é sua flexibilidade, sendo que poucas mudanças são necessárias de uma mistura para a outra se o projeto for adequado, ou seja, ela é capaz de separar uma mistura contendo qualquer número de componentes em seus componentes puros desde que não ocorram azeótropos. Para se encontrar um resultado similar com um sistema de destilação contínuo seriam necessárias $(N_c - 1)$ colunas para um sistema com N_c componentes.

Por outro lado, quando a capacidade da planta aumenta chega-se a um ponto em que o equipamento em batelada torna-se muito mais caro devido ao tamanho e trabalhos manuais adicionais, sendo muito mais econômico, neste caso, usar o sistema de destilação contínua.

Não há regra geral para se usar o sistema em batelada ou contínuo, exceto que para uma planta, em geral, com capacidade para mais do que 10.000 ton/ano é preferível utilizar-se a contínuo. A batelada requer consideravelmente mais trabalho e atenção do que colunas contínuas; é também necessário ligar, desligar, drenar e limpar a coluna entre as cargas e isto pode resultar em um substancial gasto de tempo. Por isto, somente é usada quando um produto é para ser manufaturado em espaços de tempo isolados, ou como no caso deste trabalho, em que o reator de produção de resinas opera no modo batelada e daí, então, a coluna de separação segue o mesmo procedimento.

A mistura na destilação em batelada é carregada em um destilador, onde é aquecida de maneira a vaporizá-la progressivamente; o vapor é

condensado e coletado em uma série de frações. A operação da destilação em batelada envolve a carga do pote com o material a ser separado e o fracionamento, até que a quantidade desejada tiver sido destilada. A composição do topo varia durante a operação e usualmente um número de cortes são feitos. Alguns dos cortes são os produtos desejados ou podem ser reciclados. A fração residual da base pode ou não ser recuperada como um produto.

Normalmente, há duas maneiras de operação da unidade em batelada: operação mantendo a especificação de topo constante (razão de refluxo variável) e a operação a refluxo constante (especificação de topo variável). (Galindez e Fredenslund, 1988).

Há uma terceira maneira de operação da coluna que combina os outros dois modos anteriores que seria a política de razão de refluxo ótima (Earhat et al, 1989; Diwekar et al, 1987). A razão de refluxo ótima pode usualmente ser definida pela solução de um dos seguintes problemas de otimização:

- **Problema de máximo destilado:** quantidades de destilado sob uma concentração especificada em um período de tempo determinado (Converse e Gross, 1963)
- **Problema de tempo mínimo:** minimização do período de destilação necessário para produzir uma certa quantidade de material sob uma concentração especificada (Diwekar et al, 1987)

A literatura publicada para a otimização de colunas de destilação em batelada é concentrada na política de razão de refluxo ótima. Há alguns artigos publicados para um ótimo "design" de operação de colunas em batelada utilizando uma pré definida política entre refluxo constante e variável (Houtman e Hussain, 1956; Robinson e Goldman, 1969). Recentemente foram feitos alguns estudos sobre a otimização de colunas em batelada operando a refluxo constante e variável, formulando o problema utilizando uma função objetivo (Diwekar e Goldman, 1989).

A modelagem e simulação de um processo em batelada torna-se mais

difícil para sistemas envolvendo mais de três componentes, pois o número de equações aumenta enormemente quando aumentados os número de pratos e o número de componentes o que resulta em aumento de memória e o aumento do tempo computacional (Diwekar et al,1987; Diwekar e Madhavan, 1991). Além disso, as equações são no estado dinâmico, por natureza.

As equações resultantes são "stiff", devido às diferenças nas volatilidades dos componentes e às diferenças no "holdup" entre os estágios internos e o reboiler e o condensador. O "holdup" dos estágios internos são tipicamente menores que o do reboiler e condensador, sendo que a resposta dos estágios internos é mais rápida que a dos outros.

II.6 - MODELAGEM DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA

Colunas azeotrópicas estão em operação há muito anos, mas somente recentemente os modelos matemáticos estão suficientemente precisos para caracterizar os perfis de temperatura e concentração. Esses perfis são extremamente sensíveis às pequenas diferenças de concentração entre o solvente, o produto de fundo e a taxa de vapor (Prokopakis et al, 1981; Magnussen et al, 1979). Todavia, estas variáveis devem ser cuidadosamente ajustadas para prevenir uma corrente de vapor que não possa ser condensada na forma de duas fases líquidas e com isso é difícil detectar condições de operação para obter uma alta pureza no produto de topo da coluna (Prokopakis e Seider, 1983).

A separação dos componentes de uma mistura azeotrópica é impossível de ser realizada por destilação convencional, a não ser que se empregue algum meio especial para quebrar o azeótropo. O procedimento mais prático é através da destilação azeotrópica e consiste em acrescentar um outro componente à mistura que vai ser separada. Duas características importantes deste componente adicionado é que seu ponto de ebulição deve estar entre os componentes a serem separados e formar imiscibilidade parcial com um dos componentes. Nestas condições, o componente acrescentado forma um azeótropo com um ou mais dos componentes a serem separados (Prokopakis e Seider, 1983).

A mistura azeotrópica pode ebulir a uma temperatura maior ou menor do que seus componentes, dependendo da natureza molecular do sistema, sendo que azeótropos de ponto de ebulição mínimo são os mais comuns.

Outro aspecto a ser considerado nos azeótropos é que existem azeótropos homogêneos e heterogêneos. Os homogêneos quando condensados, apresentam apenas uma fase líquida o que faz sua separação ser muito mais difícil e os heterogêneos quando condensados, suas fases líquidas se separam (elas são imiscíveis numa faixa de composição).

II.7 - CONCLUSÃO

Após se analisar a literatura sobre o tema de tese proposto chega-se às seguintes conclusões:

- Os processos de fabricação de resinas fenólicas novolacas possuem um grande inconveniente: o seu efluente fenólico. O processo por solvente supera o por fusão em relação ao tempo de batelada e à concentração de fenol no efluente.
- Se se fizer a modificação da posição do retorno do solvente, ou seja, que ele retorne pelo topo da coluna, o processo se caracterizará como uma destilação complexa em batelada, mas será bem mais efetiva.
- Na obtenção do segundo coeficiente do Virial no cálculo do Equilíbrio líquido Vapor, o método mais adequado é o de Rayden O'Connell, entretanto é utilizado o método de Ptizer, pois em simulações realizadas com ambos métodos verifica-se a consistência do método de Ptizer para as condições desse processo
- Uma modelagem em que se utiliza um processo de destilação complexa, no modo da operação em batelada e, ainda, levando em conta aspectos da reação química, nunca foi citado na literatura disponível.

CAPITULO III - ESCOLHA DE SOLVENTES PARA A DESTILAÇÃO ENVOLVENDO ÁGUA-FENOL

III.1 - INTRODUÇÃO

O sistema termodinâmico água-fenol segundo Schreinemakers (1900) possui azeótropo na fração molar 0.981. A fim de se conhecer melhor o comportamento deste sistema realizou-se o estudo termodinâmico através de programas do tipo ponto de bolha. Com os resultados, pode-se verificar qual o melhor modelo para representar o sistema (em relação aos dados experimentais disponíveis).

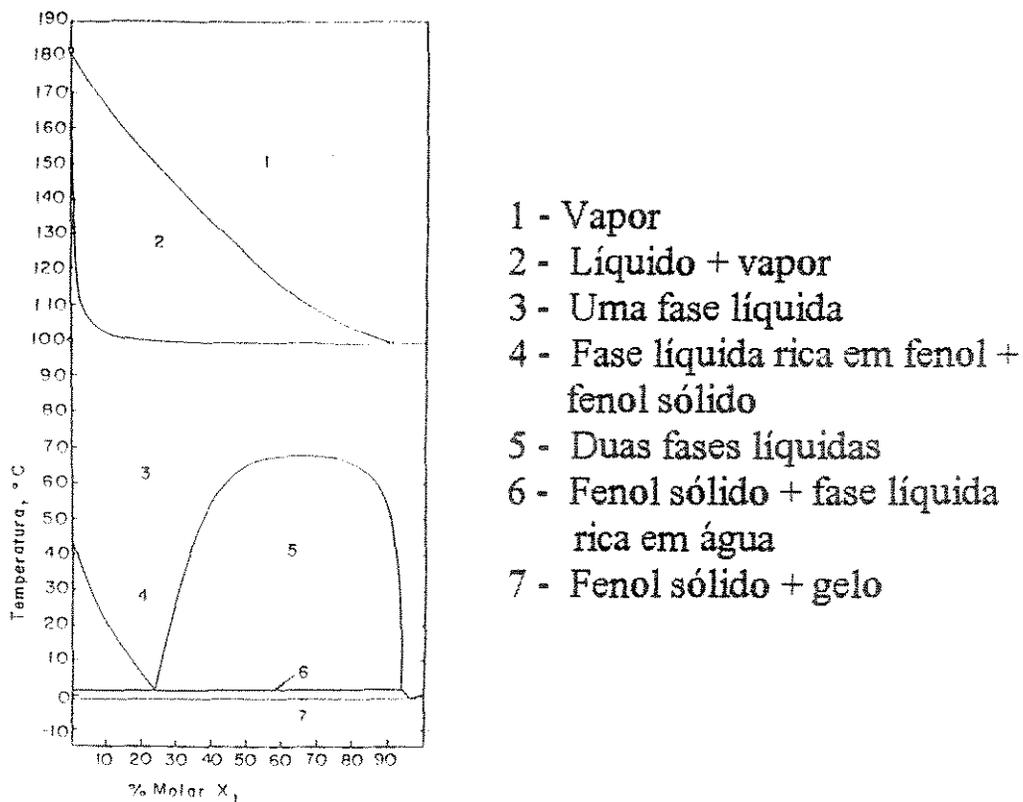


Figura III.1 - Diagrama do equilíbrio T vs x_1, y_1 do sistema água(1)-fenol (2) à pressão de 1 atm (King, 1969)

A figura III.1 representa o sistema termodinâmico água - fenol. Como o processo em estudo refere-se à destilação, é importante notar que nas regiões 1 e 2 existem as fases líquida e vapor, verificando-se assim que o sistema água - fenol nas condições de processo se enquadram no caso do equilíbrio líquido-vapor, e ainda é um sistema não ideal com azeótropo.

Após o estudo do comportamento do sistema, realiza-se o estudo da sensibilidade do azeótropo em função da pressão, pois se se conseguir uma alta sensibilidade, ou seja, o deslocamento expressivo do azeótropo, não se necessitaria da introdução de um terceiro componente para a separação. Como os resultados não foram satisfatórios, a outra opção é encontrar um solvente que seja capaz de deslocar o azeótropo do sistema. Para isso, realizou-se um estudo visando selecionar o melhor solvente para o processo segundo alguns parâmetros que serão discutidos abaixo.

III.2 - PROGRAMA DE PONTO DE BOLHA À PRESSÃO CONSTANTE

Basicamente, o programa de ponto de bolha à pressão constante se inicia com valores dados de P, x_1, x_2, \dots, x_n e com os demais parâmetros necessários para as resoluções das equações. Deseja-se calcular a temperatura e as frações molares dos componentes na fase vapor.

A primeira etapa é a do cálculo de todas as grandezas que dependem somente da temperatura e das informações dadas. São elas:

1. Todos os B_{ij} dados por II.4.5.d
2. Todos os P_i^{sat} por II.4.5.a
3. Todos os ϕ_i^{sat} por II.4.5.d
4. Todos os y_i por II.4.5.c
5. Todos os V_i^{l} por II.4.5.b

Dispõe-se agora de toda a informação necessária para o cálculo dos valores iniciais de y_i , mediante a equação III.1 (Smith e Van Hess, 1975)

$$y_i = x_i \cdot \phi_i^{\text{sat}} \cdot P_i^{\text{sat}} / \exp(V_i^{\text{l}} / (R \cdot T) \cdot (P - P_i^{\text{sat}})) / (P \cdot \phi_i) \quad (\text{III.1})$$

Todas as grandezas no segundo membro desta equação ou já foram calculadas ou foram especificadas inicialmente.

Cada y_i é determinado por um cálculo independente: a condição $\sum y_i = 1$ não foi imposta aos valores. No final do cálculo, os resultados devem satisfazer a esta condição, mas é pouco provável que as primeiras estimativas de y_i estejam de acordo com ela. De qualquer maneira, a soma $\sum y_i = 1$ é a grandeza chave deste esquema, e a etapa seguinte é a de somar os valores calculados para os y_i .

Dispõe-se agora de um conjunto de y_i de onde se podem calcular

ϕ_i . A partir da interação inicial, este cálculo é imediato. Antes porém, os y_i calculados são normalizados, sendo cada valor dividido pela soma $\sum y_i = 1$. Com isto fica garantido que o conjunto dos y_i , usado no cálculo dos ϕ_i tenha a soma unitária.

Uma vez calculado o primeiro conjunto de ϕ_i , completa-se o ciclo interno do diagrama de blocos mediante o novo cálculo dos y_i . Em virtude de a temperatura ser a mesma que no cálculo anterior, os y_i , os P_i^{sat} , e os ϕ_i^{sat} ficam imutáveis.

Novamente, se calcula $\sum y_i$: em virtude dessa ser uma segunda iteração, a nova soma $\sum y_i = 1$ é comparada com a soma encontrada na primeira iteração. Caso tenha havido mudança, os ϕ_i são calculados e começa outra iteração. Este processo se repete até que a modificação na soma $\sum y_i = 1$ de uma iteração para a seguinte seja menor que uma tolerância pré-estabelecida. Quando esta condição se realiza, a etapa seguinte é a de se verificar se $\sum y_i = 1$. Se for, o cálculo está terminado: os valores de y_i são os valores de equilíbrio na fase vapor, e a temperatura admitida é a temperatura de equilíbrio.

Quando $\sum y_i \neq 1$, o valor hipotético de T deve ser ajustado; se $\sum y_i > 1$, a temperatura hipotética é muito elevada; se $\sum y_i < 1$, a temperatura hipotética é muito baixa. Todo o processo iterativo é reiniciado com uma nova temperatura. Na primeira iteração, os ϕ_i não precisam ser igualados à unidade; os valores calculados pela última vez serão melhores. O processo todo se repete até que $\sum y_i = 1$, difira da unidade por tolerância pré-estabelecida (Smith e Van Hess, 1975). No diagrama de blocos da figura III.2 verifica-se toda sistemática descrita acima.

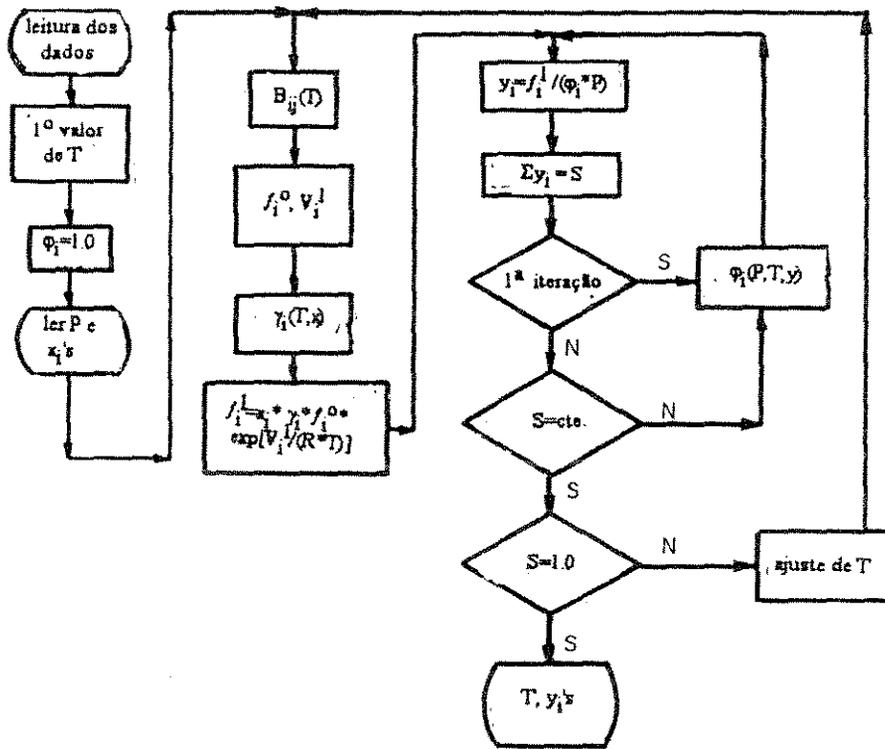


Figura III.2 - Diagrama de blocos para o programa de ponto de bolha a pressão constante

III.3 - COMPARAÇÃO ENTRE O MÉTODO UNIFAC E O MODELO NRTL

Através de simulações desenvolvidas com auxílio do programa de ponto de bolha descreve-se o sistema água - fenol, utilizando a equação do Virial para a predição da fase vapor e o modelo NRTL e o método UNIFAC para o cálculo da fase líquida. Os resultados encontrados estão ilustrados nos diagramas de equilíbrio T vs x_1 , y_1 e y_1 vs x_1 bem como os dados experimentais (Schreinemakers, 1900) mostrados nas figuras III.3 a III.6.

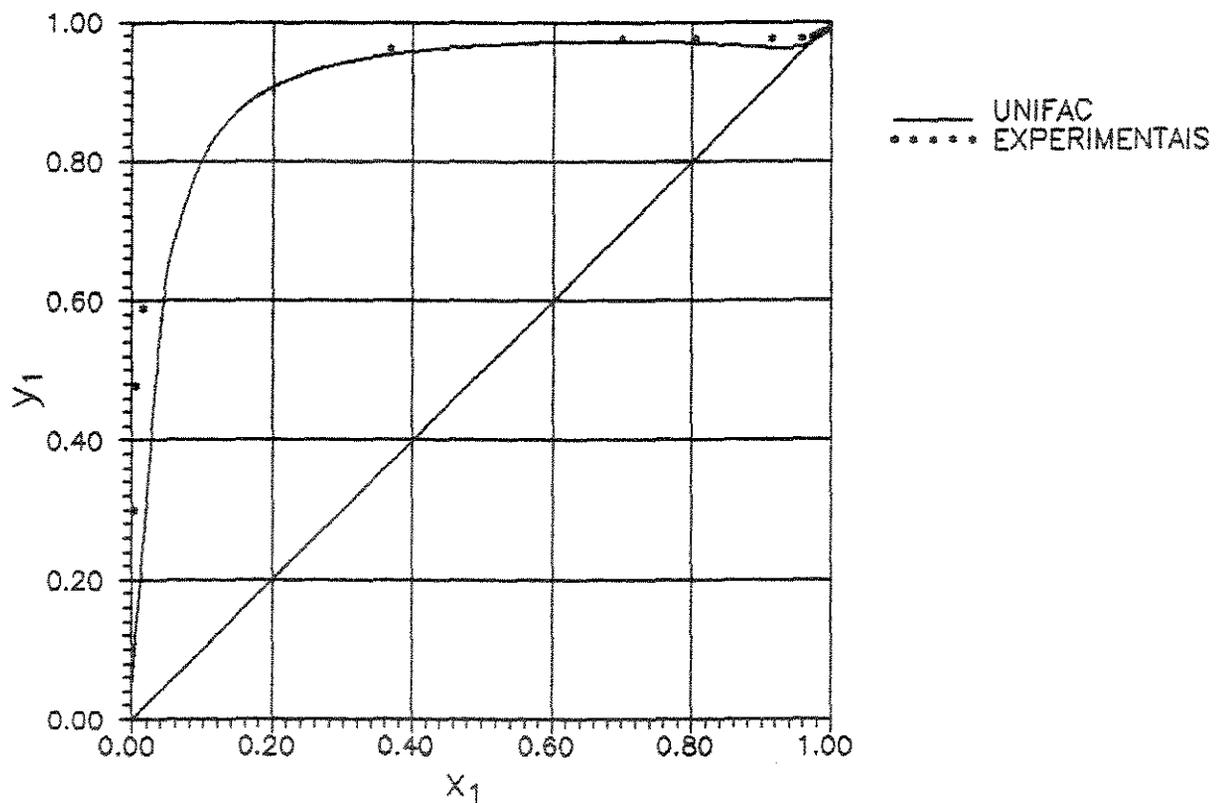


Figura III.3 - Diagrama x_1 vs y_1 para o sistema água (1)-fenol (2) à $P = 1.013$ bar - método UNIFAC

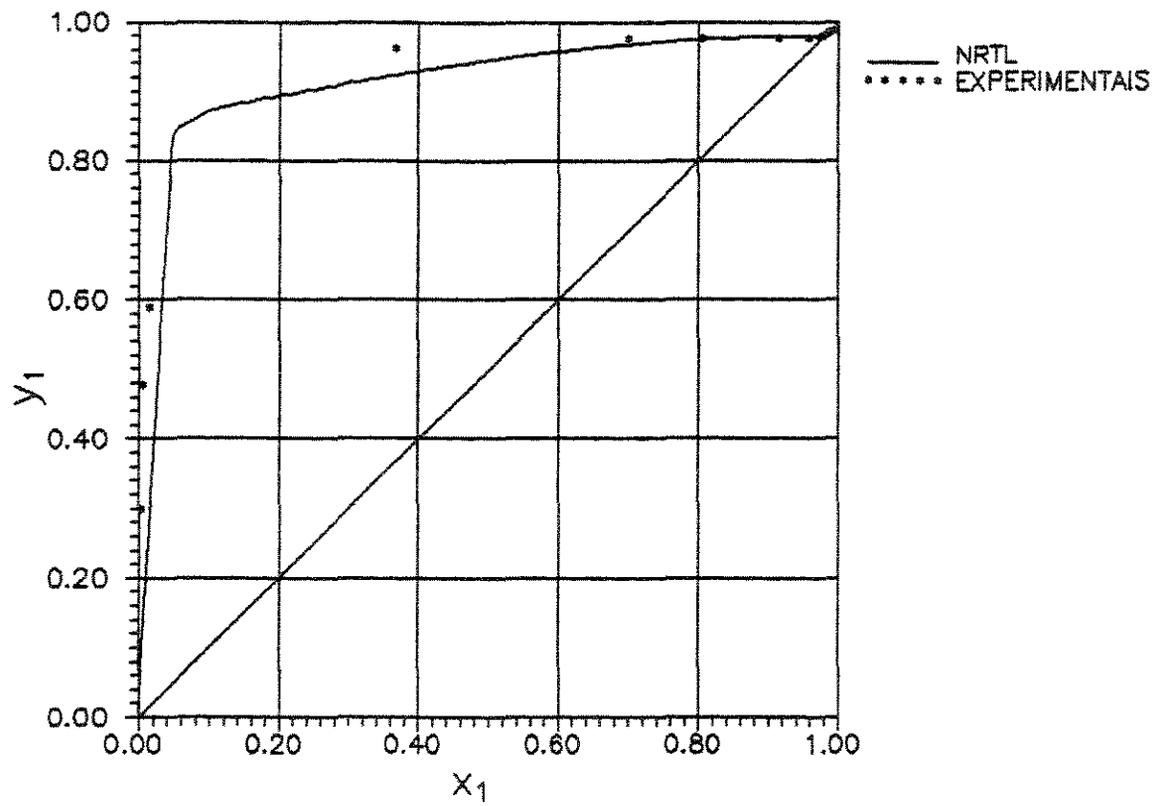


Figura III.4 - Diagrama x_1 vs y_1 para o sistema água (1)-fenol (2) à $P = 1.013$ bar - modelo NRTL

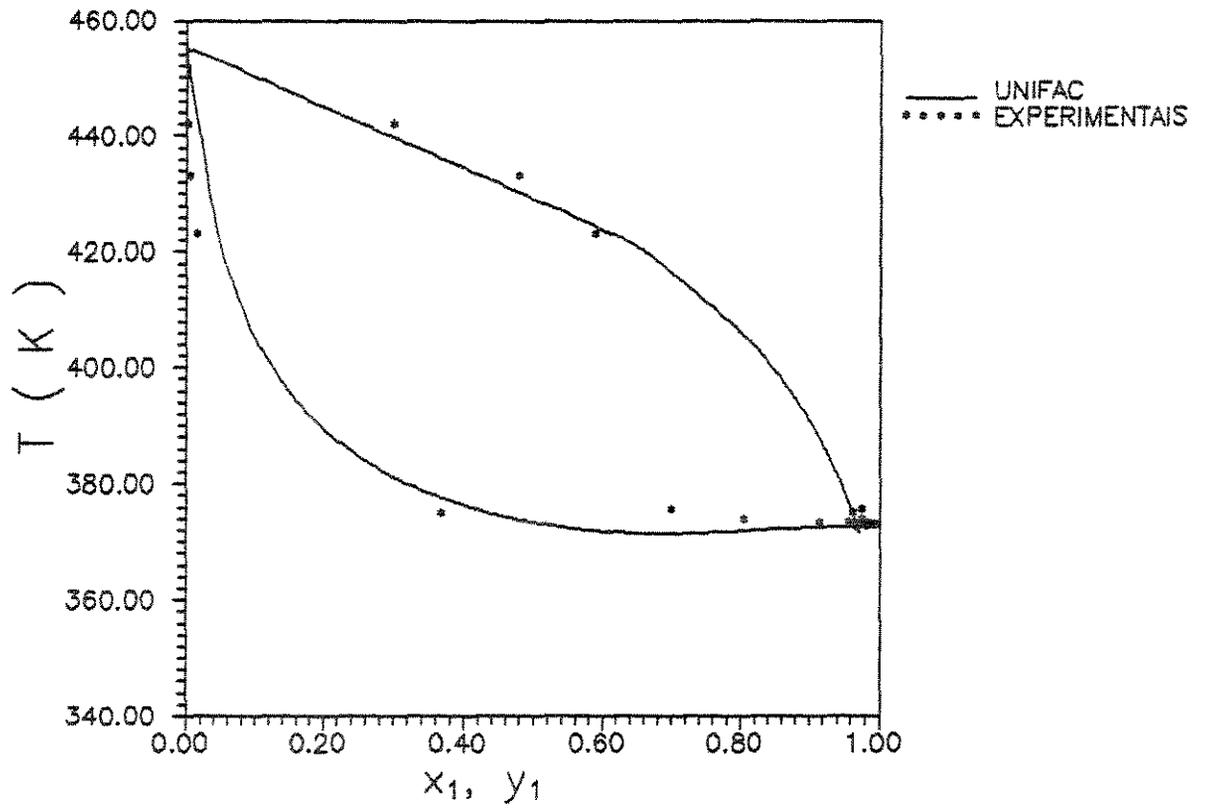


Figura III.5 - Diagrama T vs x_1 y_1 para o sistema água (1)-fenol (2) à $P = 1.013$ bar - método UNIFAC

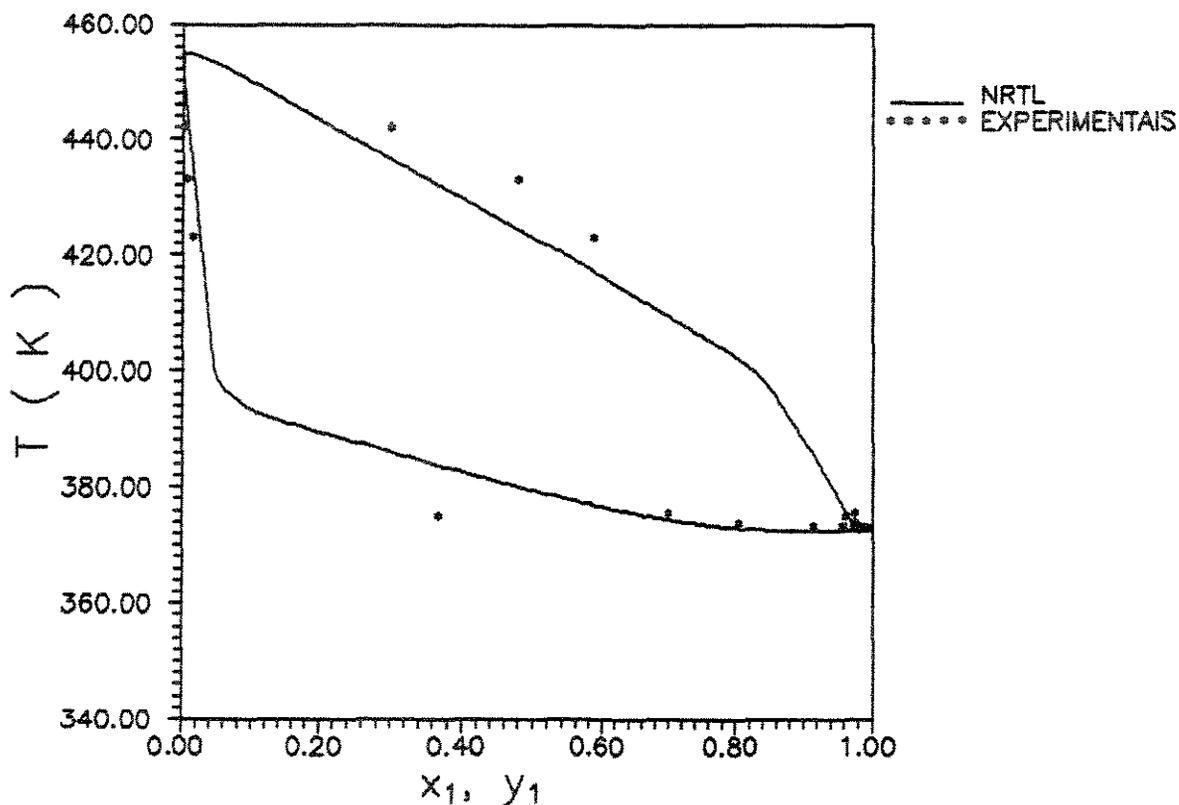


Figura III.6 - Diagrama T vs x_1, y_1 para o sistema água (1)-fenol (2) à $P = 1.013$ bar - modelo NRTL

Analisando-se as figuras mostradas acima, verifica-se que ambos, o modelo NRTL e o método UNIFAC representam mais ou menos adequadamente os dados do equilíbrio líquido - vapor do sistema água - fenol, embora os dados de equilíbrio encontrados na literatura sejam de 1900 e podem conter erros; por isso, as discordâncias com os modelos em alguns trechos. O modelo NRTL foi escolhido para os cálculos do sistema água - fenol deste trabalho uma vez que no ponto de azeotropia houve uma melhor concordância com os dados experimentais que o método UNIFAC, porém para sistemas ternários foi utilizado este método, pois não foram encontrados dados experimentais destes sistemas (parâmetros binários) para utilizar o modelo NRTL.

III.4 - VARIAÇÃO DO AZEÓTROPO COM A PRESSÃO NO SISTEMA ÁGUA - FENOL

A verificação da influência da variação da pressão no deslocamento do azeótropo do sistema é importante como uma primeira tentativa de se evitar a necessidade de adição de um terceiro componente ao sistema para deslocar o azeótropo. Através do programa de ponto de bolha à pressão constante, efetuaram-se várias simulações para localizar os azeótropos do sistema numa determinada faixa de pressão. O modelo NRTL e o método UNIFAC foram utilizados para a predição da fase líquida; a equação do Virial foi usada para a predição da fase vapor. Em ambos os casos, os resultados dessas simulações estão ilustrados na figura III.7.

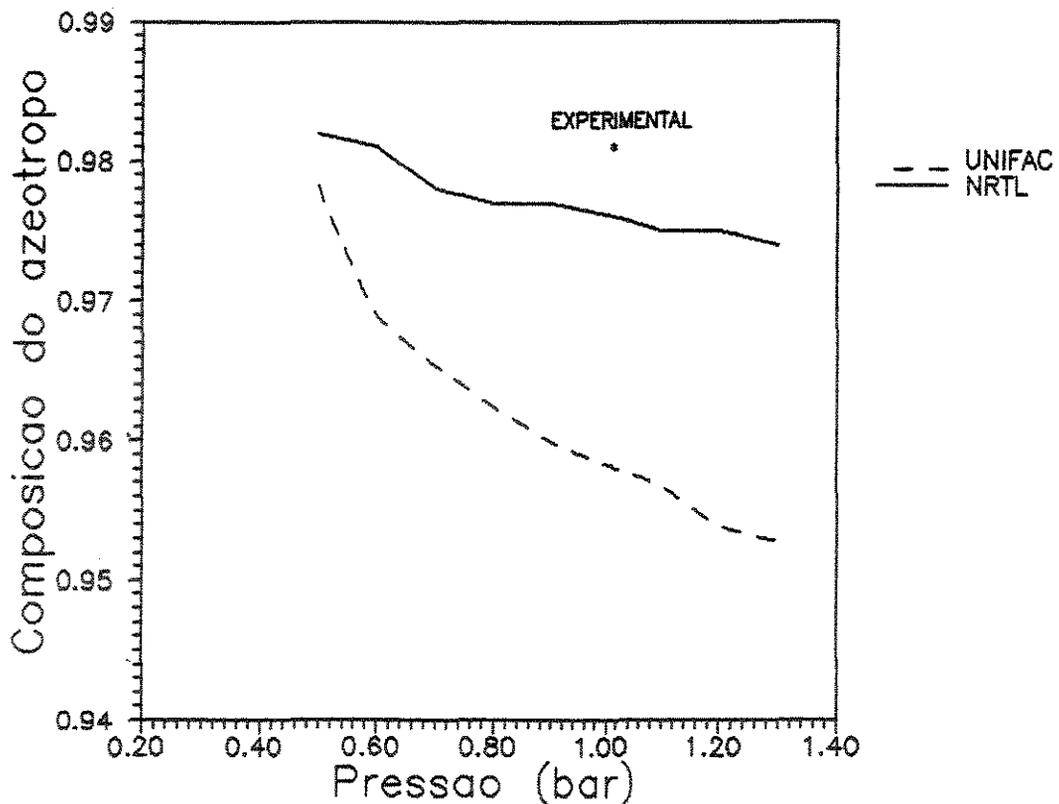


Figura III.7 - Diagrama x_{az} vs P para o sistema água - fenol

Verifica-se, em primeiro lugar, que não se conseguiu, a níveis econômicos, deslocar o azeótropo a um nível desejado (ou seja, fazer desaparecer o azeótropo), além do que há o problema da carga da resina, que se encontra no reator, subir e obstruir a coluna por espumação; isto faz com que seja necessário partir para a procura de um solvente adequado para ser adicionado à mistura binária inicial para se proceder com a separação. Outro ponto que pode ser verificado na figura é a diferença na concentração do azeótropo com o tipo de modelo usado para o cálculo do coeficiente de atividade.

III.5 - ANÁLISE DE VÁRIOS SOLVENTES

Após a análise termodinâmica do sistema água-fenol constata-se a necessidade da adição de um terceiro componente para a separação do sistema.

Isto pode se dar através da destilação azeotrópica ou extrativa. Considerando-se que a coluna está acoplada ao reator de polimerização e o que vai para o efluente é a água, a qual é um produto de topo, estudou-se solventes adequados para o princípio da destilação azeotrópica e não extrativa. Como se sabe, há diferenças em termos de propriedades físicas entre os solventes para os dois diferentes processos de separação. Além disso, como já comentado anteriormente, se evitará de usar o termo "destilação azeotrópica", uma vez que todos os solventes testados não formam azeótropo ternário. Os testes com os solventes mencionados foram realizados com base em suas utilizações pela indústria hoje.

Além da semelhança estrutural com o componente mais pesado, o solvente mais apropriado deverá satisfazer a outros critérios (Van Winkle, 1967):

- não deve ser tóxico, inflamável ou corrosivo
- não deve reagir com qualquer dos componentes que estão sendo separados
- deve ser estável
- seu custo deve ser baixo
- deve ter baixa viscosidade, pois a eficiência de pratos são geralmente maiores
- o ponto de congelamento deve ser muito baixo, pois se este o for, o processo pode não operar no inverno se for localizado ao ar livre e em países de baixa temperatura

- deve ter habilidade para alterar o equilíbrio entre os componentes a serem separados

Afim de se começar a testar o melhor solvente para o sistema água - fenol, partiu-se de alguns solventes com estruturas moleculares similares ao fenol, que é o componente menos volátil. Os solventes pré-selecionados estão descritos na tabela III.1, bem como o critério para a pré - seleção.

Tabela III.1 - Solventes testados e critérios utilizados

Solventes	Crítérios da pré-seleção
toluol, xilol e benzeno	similaridade das cadeias carbônicas com o fenol
ciclohexano e ciclopentano	similaridade das cadeias carbônicas não aromáticas com o fenol
heptano e hexano	similares ao ciclohexano e o ciclopentano

Mesmo tratando-se de sistemas não ideais, utilizou-se o cálculo do equilíbrio líquido-vapor ao invés do equilíbrio líquido-líquido-vapor uma vez que se tentará encontrar a mínima concentração de solvente que desloque o azeótropo e não leve à formação de duas fases líquidas.

O que evidencia a formação de duas fases líquidas de um sistema binário no diagrama de equilíbrio x_1 vs y_1 é a curva de equilíbrio formar um patamar numa determinada faixa de concentração (composição do vapor constante para uma variação da composição da fase líquida).

Para se conseguir visualizar a influência do solvente no comportamento do sistema água - fenol de uma maneira bem simples, utilizam-se diagramas do tipo x_1 vs y_1 à pressão constante, omitindo-se o solvente e fazendo a somatória de X e Y ficar igual à unidade. A concentração do solvente fica indicada sobre a curva de equilíbrio.

solvente e fazendo a somatória de X e Y ficar igual à unidade. A concentração do solvente fica indicada sobre a curva de equilíbrio.

As equações III.2 e III.3 representam as normalizações de x e y sendo que:

$$X_1 = x_1 / (x_1 + x_3) \quad (III.2)$$

$$Y_1 = y_1 / (y_1 + y_3) \quad (III.3)$$

x_1 - fração molar da água na fase líquida

y_1 - fração molar da água na fase vapor

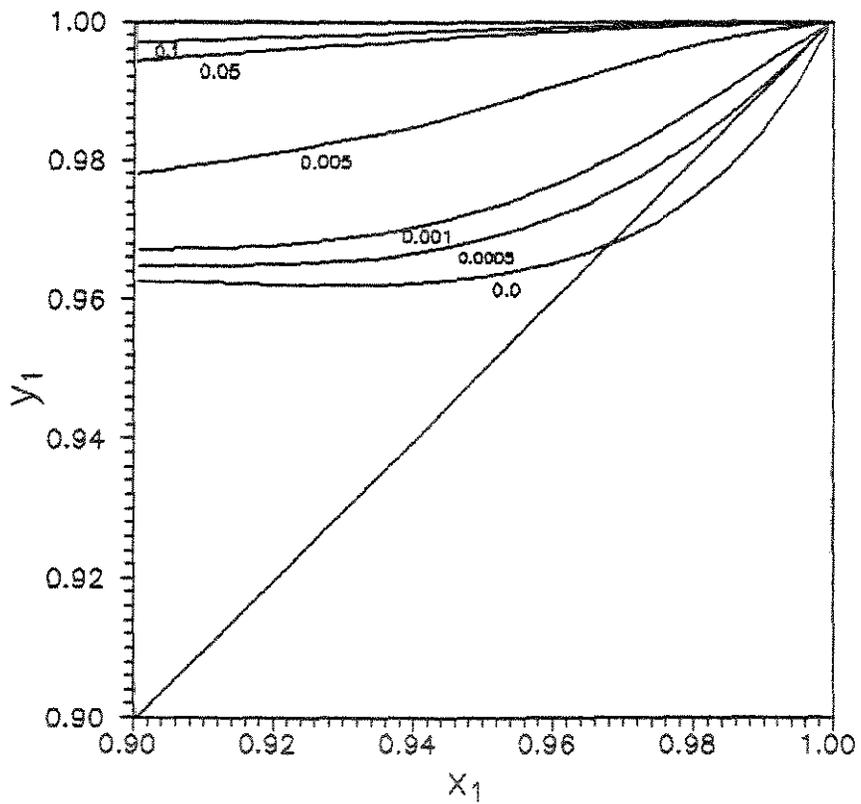
x_3 - fração molar do fenol na fase líquida

y_3 - fração molar do fenol na fase vapor

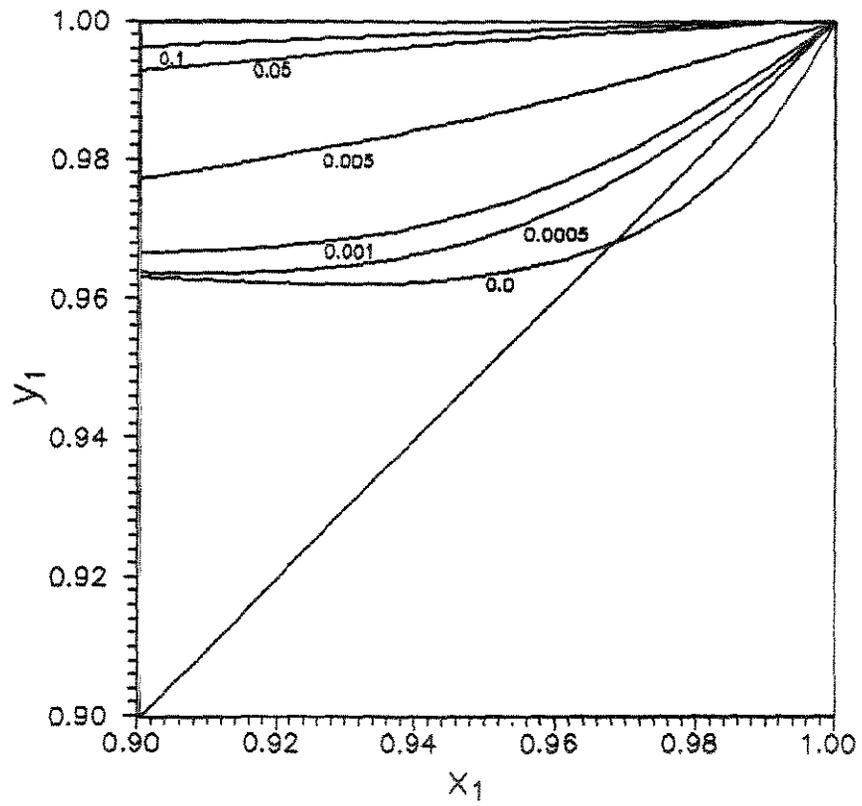
X_1 - fração molar da água na fase líquida normalizada

Y_1 - fração molar da água na fase vapor normalizada

Os resultados das simulações de todos os solventes envolvidos estão ilustrados nas III.8 a III.14.



**Figura III.8 - Diagrama X_1 vs Y_1 para o sistema
 água (1)-toluol (2)-fenol (3) à $P = 1.013$ bar**



**Figura III.9 - Diagrama X_1 vs Y_1 para o sistema
 água (1)-xilol (2)-fenol (3) à $P = 1.013$ bar**

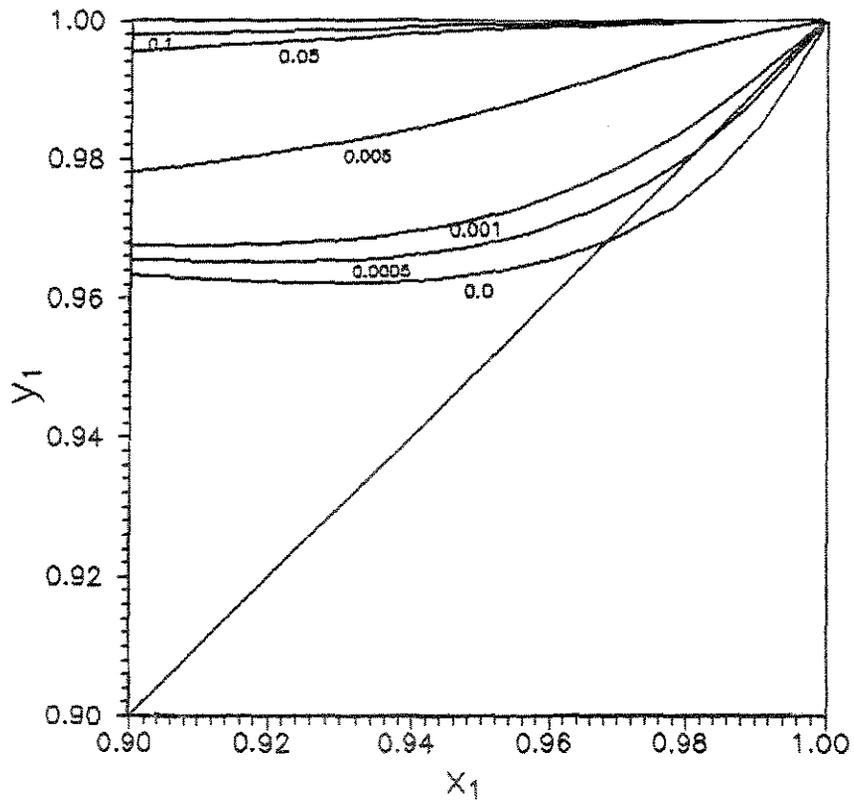


Figura III.10 - Diagrama X_1 vs Y_1 para o sistema benzeno (2)-água (1)-fenol (3) à $P = 1.013$ bar

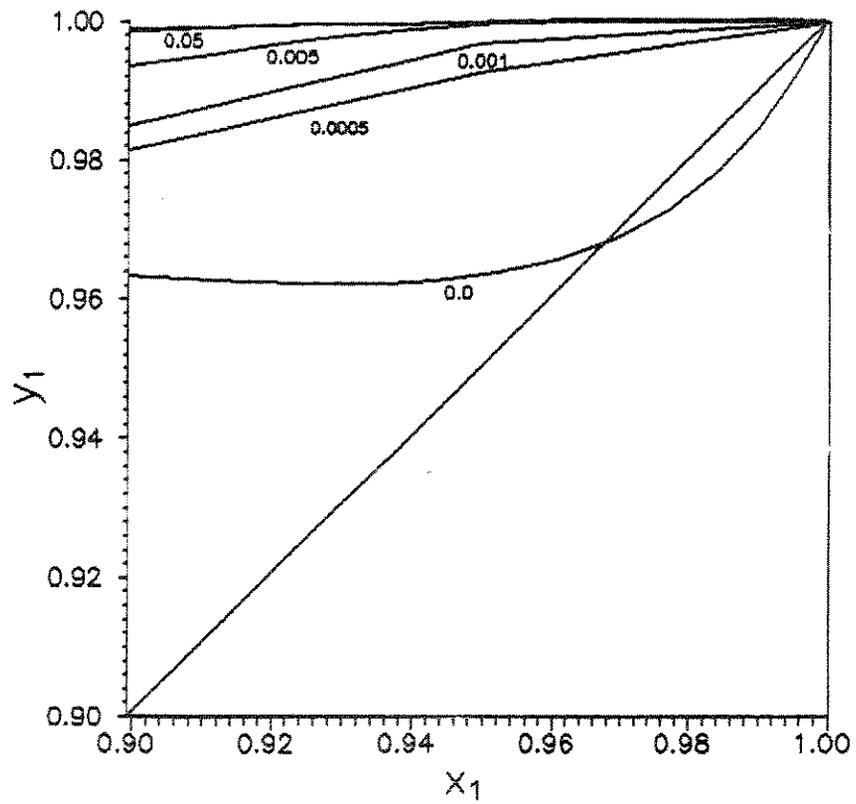


Figura III.11 - Diagrama X_1 vs Y_1 para o sistema heptano (2)-água (1)-fenol (3) à $P = 1.013$ bar

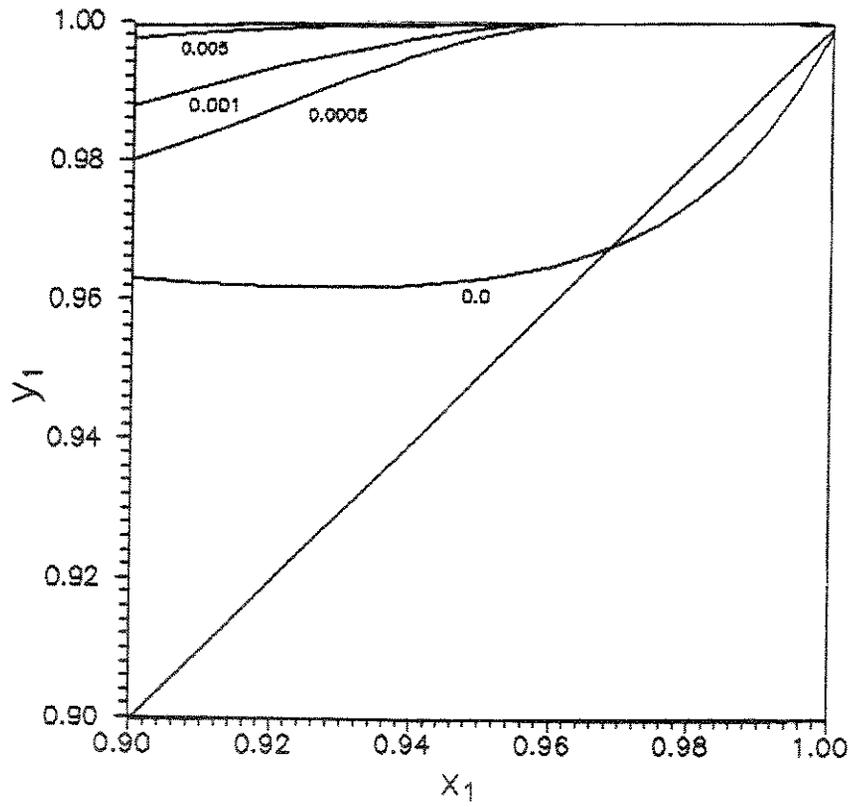


Figura III.12 - Diagrama X_1 vs Y_1 para o sistema hexano (2)-água (1)-fenol (3) à $P = 1.013$ bar

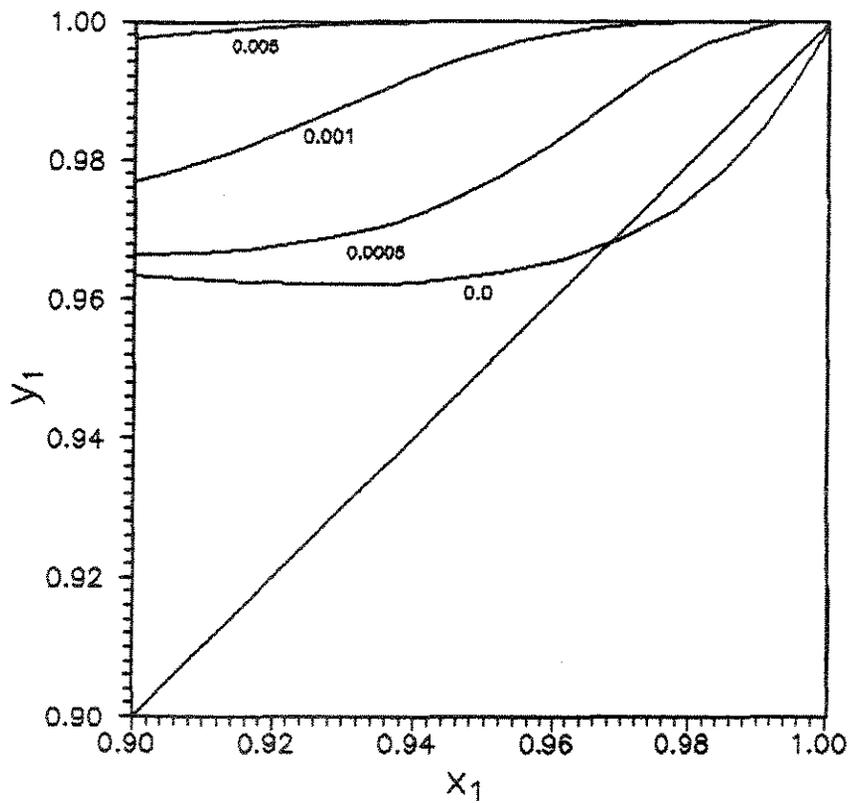


Figura III.13 - Diagrama X_1 vs Y_1 para o sistema ciclohexano (2)-água (1)-fenol (3) à $P = 1.013$ bar

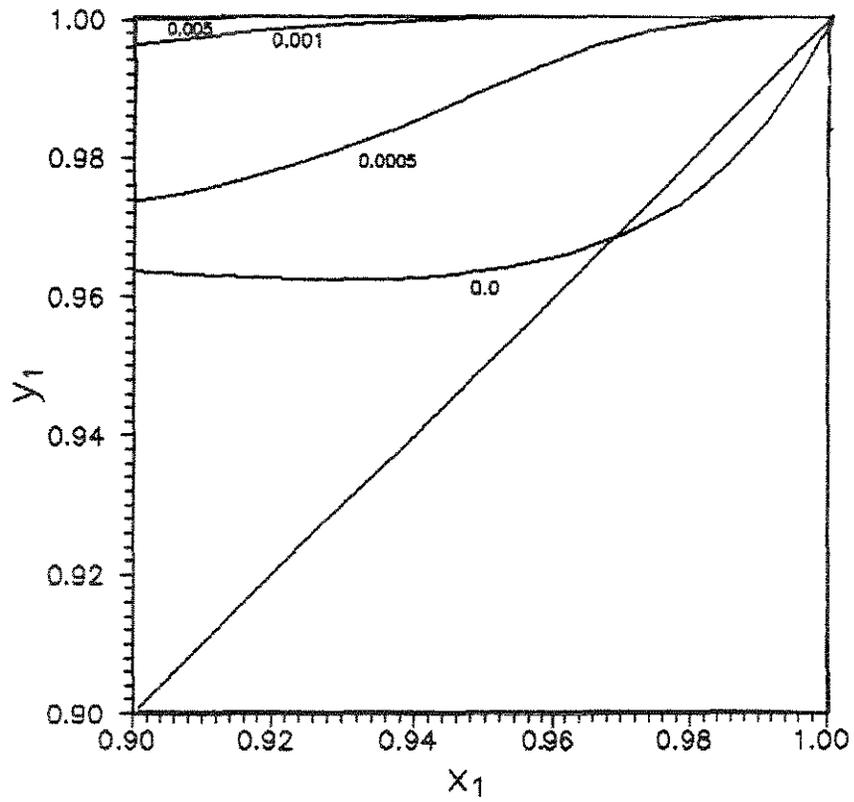


Figura III.14 - Diagrama X_1 vs Y_1 para o sistema ciclopentano (2)-água (1)-fenol à $P = 1.013$ bar

III.6 - ESCOLHA DO SOLVENTE

A partir da análise dos sistemas definidos nas figuras III.8 a III.14, verificou-se que quanto maior a adição do solvente maior a tendência de se formar duas fases líquidas (formação de patamar na linha de equilíbrio à mistura binária inicial), portanto a quantidade de solvente a ser adicionada deve ser cuidadosamente estabelecida, pois além do agravante da possibilidade de formação de duas fases líquidas na coluna de destilação com temperaturas mais altas do que o decantador, há o problema de que quanto maior for a quantidade de solvente no processo, maior será o tempo da batelada, pois o solvente, após a retirada da água, deverá ser retirado da coluna e do reator, através da aplicação de vácuo. É importante salientar, todavia, que a separação de fases líquidas é garantida no decantador, devido à mais baixa temperatura.

Dentre os parâmetros citados em III.5, foram verificados a toxicidade e o custo dos solventes, visto serem estes itens também importantes na problemática da escolha do solvente.

A partir de pesquisa efetuada no mercado nacional, mostrada na tabela III.2, envolvendo cotações de produto a granel e pagamento a vista, e sem levar em consideração a tributação devida, pode-se ter uma idéia do preço de cada um dos solventes que estão sendo testados.

Tabela III.2 - Preço dos solventes

SOLVENTES	PREÇO (US\$/kg)
Tolueno	0.66
Xileno	0.65
Heptano	0.57
Hexano	0.42
Benzeno	0.85
Ciclohexano	0.77
Ciclopentano	não encontrado

Para determinar o custo do solvente no sistema, há a necessidade de se adotar uma base de cálculo, ou seja, definir uma quantidade de solução, expressa em moles, para a partir da concentração ótima do solvente expressa em fração molar, poder relacionar o custo do solvente no sistema.

Através do produto entre a base de cálculo, a fração molar e a massa molecular do solvente, obtém-se a quantidade de solvente expressa em kilograma.

Com os dados da tabela III.2, através de uma simples conversão é encontrado o custo do solvente. Os custos encontrados através dessa metodologia estão mostrados na tabela III.3.

Tabela III.3 - Análise econômica dos solventes
Base de cálculo - 1000 Kmol de solução

Solvente	Fração molar	Custo (US\$)
Benzeno	0.001	65.38
Tolueno	0.001	60.00
Xileno	0.001	69.15
Heptano	-----	-----
Hexano	-----	-----
Ciclohexano	0.0005	32.10
Ciclopentano	0.0005	-----

Verifica-se pela tabela III.3 que o heptano e hexano não possuem as concentrações indicadas, isso se deve ao fato de ambos formarem duas fases líquidas nas condições de equilíbrio com o sistema água-fenol, o que será desconsiderado neste trabalho, pois a coluna será calculada através de dados do equilíbrio líquido - vapor. Isto devido à complexidade inerente do problema em termos de modelagem e, depois, convergência, pois trata-se de uma modelagem dinâmica, com termos de reação química e ainda a presença do solvente e do tanque de

decantação. Não há custo de ciclopentano, pois não foi encontrado esse produto no mercado para que se efetuasse a sua cotação.

A toxicidade dos solventes está representada na tabela III.4, realizada a partir de consulta a Dangerous Properties of Industrial Materials (1965), utilizando como parâmetro de toxicidade a medida TLV que significa "threshold limit values", que indica a toxicidade em valores numéricos. As unidades podem ser expressas em partes de contaminante por partes de ar (ppm) para gases e vapores; miligramas de contaminante por metro cúbico de ar (mg/m^3) para sólidos e misturas. Esses valores fornecem um índice semi-quantitativo de concentração que um trabalhador pode suportar em sua jornada de trabalho. Os índices de TLV são publicados anualmente pela American Conference of Governmental Industrial Hygienist (ACGIH).

Tabela III.4 - Toxicidade dos solventes

Produto	TLV (ppm)	TLV solvente / TIV fenol
Fenol	5	1
Xileno	200	40
Tolueno	200	40
Ciclohexano	400	80
Ciclopentano	não encontrado	
Heptano	500	100
Hexano	500	100
Benzeno	25	5

III.7 - CONCLUSÃO

Analisando os sistemas termodinâmicos estudados verifica-se que entre todos os solventes, o que melhor se enquadra é o ciclohexano.

Estudando o comportamento do xileno e do tolueno, verifica-se que quanto à toxicidade e ao custo ambos possuem praticamente as mesmas características, sendo o custo do xileno um pouco menor, todavia pode haver variações de mercado que invertam essa posição.

Quanto ao benzeno, o mesmo teve um desempenho bom no deslocamento do azeótropo, porém quando comparados o seu custo e principalmente toxicidade, o mesmo não se torna viável.

O ciclohexano e o ciclopentano foram escolhidos porque suas cadeias são similares as do xileno e tolueno, embora sejam compostos sem o núcleo benzênico. São bem menos tóxicos e de bom preço.

Quanto aos compostos de cadeia aberta, o hexano e o heptano, com a mínima adição destes ao sistema água-fenol, houve a formação de duas fases líquidas, o que não é adequado à proposta da modelagem deste trabalho que considera o equilíbrio líquido-vapor na coluna de destilação (se caso formasse duas fases líquidas o sistema teria que ser calculado com algoritmo de equilíbrio líquido-líquido-vapor, num futuro trabalho)

CAPÍTULO IV - MODELAGEM DA COLUNA DE DESTILAÇÃO COMPLEXA EM BATELADA

IV.1 - INTRODUÇÃO

Hoje com o avanço dos métodos numéricos e recursos computacionais relativamente acessíveis, a modelagem de um processo é uma importante ferramenta para a Engenharia Química.

Uma das fases do processo de síntese de resinas fenólicas novolacas por solvente, se enquadra como uma destilação complexa em batelada e ainda há a adição de uma corrente de reagente no reator, fazendo com que o processo seja uma semi-batelada durante um certo período de tempo, além da reação química do processo.

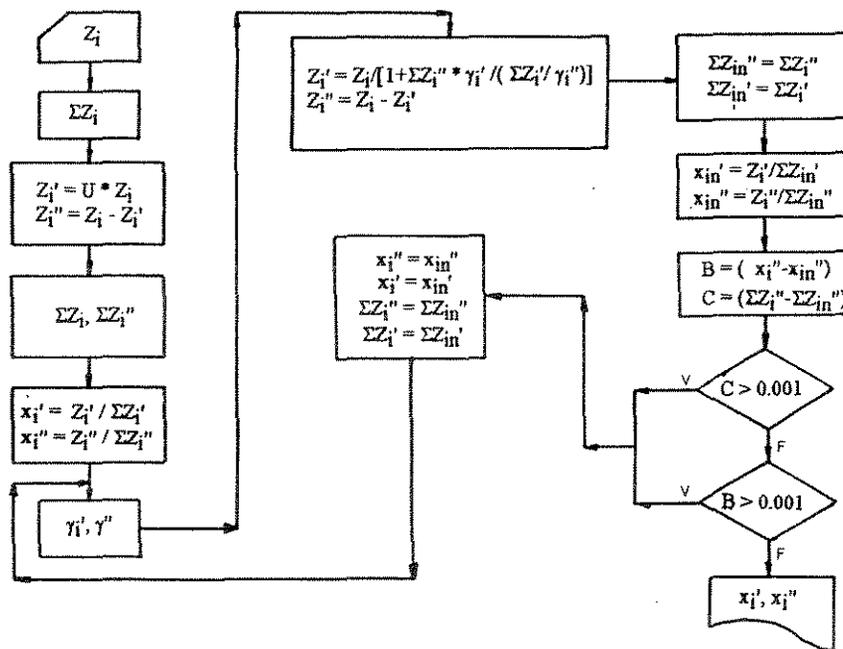
Para a fabricação de resinas utiliza-se reatores em batelada e estes devem ter previsto em seu projeto multi-funcionalidade, ou seja, produzir diferentes processos industriais. Se por um lado a multi-funcionalidade é um grande atributo nesse tipo de reator, por outro é uma desvantagem, pois não são feitos projetos específicos para alguns processos, como o da síntese de resinas fenólicas novolacas por solvente, o que resulta em processo que, em algumas etapas, é difícil otimizar.

Atualmente, na indústria, para o processo de resinas fenólicas novolacas por solvente, na fase de destilação da água, o retorno do refluxo da coluna é lançado diretamente no reator. Afim de solucionar este problema de modelagem, considerando o retorno do refluxo para o topo da coluna, para conseguir uma maior razão de refluxo interna conseguindo assim uma melhor troca mássica, utilizando o método de Euler, algumas simplificações são feitas, sendo a principal que todas as matérias primas estejam no reator e, conseqüentemente, a modelagem seja caracterizada como uma destilação semelhante à azeotrópica e em batelada, onde será verificado o comportamento do destilado (efluente).

O sistema desta coluna de destilação em batelada é, um caso complexo de modelagem, pois o regime é transiente e devido à presença do solvente, utilizado para o deslocamento do azeótropo, o sistema torna-se altamente instável exigindo a utilização de programas que preveem o equilíbrio líquido-líquido, para ser usado no decantador e na maioria dos casos a utilização de modelos de equilíbrio líquido-líquido-vapor conjuntamente com o equilíbrio líquido-líquido, ao contrário da destilação tradicional onde somente é utilizado o equilíbrio líquido-vapor.

IV.2 - PROGRAMA PARA O CÁLCULO DO EQUÍLIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Para descrever o equilíbrio líquido-líquido a ser usado no decantador, utiliza-se um programa conforme metodologia descrita em Fredenslund et al (1977), e está ilustrado pelo digrama de blocos da figura IV.1:



- Z_i - vazão molar do componente i
- Z_i' - vazão molar do componente i na fase '
- Z_i'' - vazão molar do componente i na fase ''
- U - constante
- x_i' - fração molar do componente i na fase '
- x_i'' - fração molar do componente i na fase ''
- γ_i' - coeficiente de atividade do componente i na fase '
- γ_i'' - coeficiente de atividade do componente i na fase ''

Figura IV.1 - Diagrama de blocos para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido

IV.3 - MODELO MATEMÁTICO

Para se proceder com a modelagem do sistema ilustrado na figura IV.1, assumem-se algumas condições como mostradas abaixo:

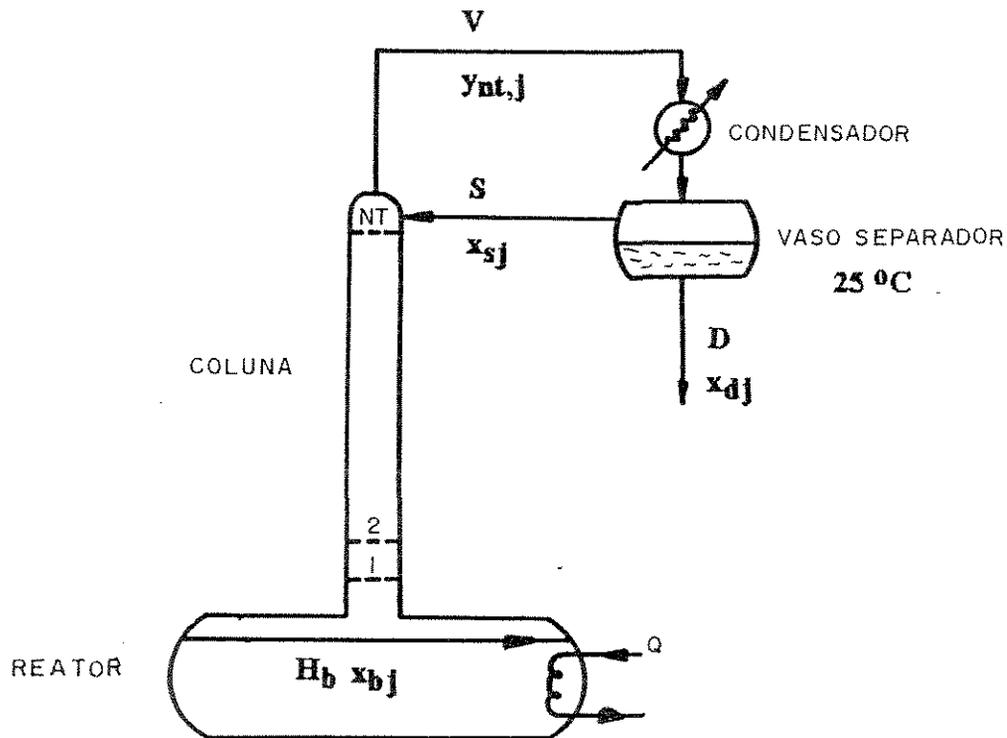
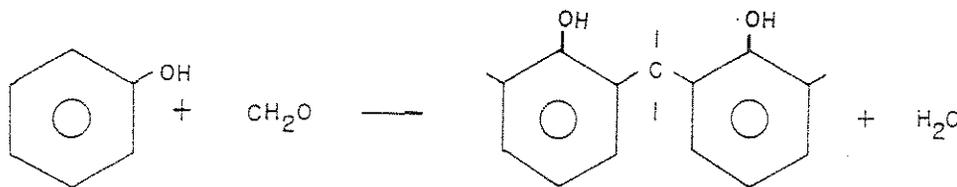


Figura IV.1- Esquema do processo

- "holdup" dos pratos constante
- "holdup" do tanque de decantação constante
- balanços de energia negligenciados
- efeitos hidrodinâmicos entre o vapor e o líquido desprezados
- método UNIFAC para a predição do equilíbrio líquido-líquido e para a fase líquida do equilíbrio líquido-vapor
- equação do virial para a predição da fase vapor do equilíbrio líquido-vapor

- razão de refluxo variável
- não há formação de duas fases líquidas na coluna

A figura IV.1 mostra o processo a ser modelado. No processo por solvente há a adição do formol ao reator, sendo que a medida que o mesmo é adicionado, há a reação do fenol com o formol que é considerada como na figura IV.2.



**Figura IV.2 - Reação de condensação entre fenol e formol
(Van Vlack, 1970)**

Nesta modelagem conforme figura IV.1, a vazão do formol não será considerada, pois com a introdução da mesma no sistema ocorre uma alta instabilidade, a qual acarreta problemas de convergência na simulação.

Não será indicado o termo da reação nas equações da modelagem, pois a partir da figura IV.2 efetua-se o cálculo estequiométrico de formação da água, considerando que todo formol seja consumido. Sendo que para as condições iniciais do processo :

- a quantidade do fenol considerada fica sendo a média aritmética da quantidade inicial e final
- a quantidade de água considerada fica sendo a somatória da água de diluição do formol mais a resultante da reação

- a quantidade de água considerada fica sendo a somatória da água de diluição do formol mais a resultante da reação

- aproximadamente 10% da carga inicial do "boiller" foi considerada como solvente

A razão de refluxo, será regulada conforme a formação de duas fases líquidas, ou seja, a vazão "V", após sair do trocador de calor, está dividida em duas fases: a orgânica e a aquosa, que podem ser consideradas como vazões, assim a vazão da fase orgânica é relativa a linha de refluxo (vazão S), e a vazão da fase aquosa é relativa a linha de destilado (vazão D). Deve-se entender que esse é um importante artifício utilizado na modelagem, para assegurarmos que a vazão de refluxo seja composta somente pela fase orgânica e que a vazão de destilado só pela fase aquosa.

O sistema de equações (Wolf Maciel e Prestes, 1994) que governam o sistema acima comentado é descrito abaixo:

REATOR

$$dH_b/dt = - D \quad (IV.1)$$

$$d(H_b \cdot x_{b1})/dt = S \cdot x_{11} - V \cdot y_{b1} \quad (IV.2)$$

$$d(H_b \cdot x_{b2})/dt = S \cdot x_{12} - V \cdot y_{b2} \quad (IV.3)$$

$$d(H_b \cdot x_{b3})/dt = S \cdot x_{13} - V \cdot y_{b3} \quad (IV.4)$$

COLUNA

$$H_n \cdot dx_{n,j}/dt = S \cdot [x_{n+1,j} - x_{n,j}] + V \cdot [y_{n-1,j} - y_{n,j}] \quad (IV.5)$$

$$H_n \cdot dx_{nt,j}/dt = S \cdot [x_{s,j} - x_{nt,j}] + V \cdot [y_{n+1,j} - y_{nt,j}] \quad (IV.6)$$

TANQUE DE DECANTAÇÃO

$$H_S \cdot dx_{S,j}/dt = V \cdot y_{nt,j} - S \cdot x_{S,j} - D \cdot x_{d,j} \quad (\text{IV.7})$$

$$H_D \cdot dx_{d,j}/dt = V \cdot y_{nt,j} - S \cdot x_{S,j} - D \cdot x_{d,j} \quad (\text{IV.8})$$

IV.4 - CONDIÇÕES INICIAIS DO PROCESSO

Devido ao alto número de combinações que podem ser feitas entre a relação molar de fenol/formol e catalisador na síntese da resina novolaca fenólica, adotou-se a síntese de uma resina que possui relação molar (η_0) fenol/formol igual a 1/0.66, com um rendimento teórico de 12 kg.

Os cálculos referentes às considerações descritas em IV.3 são :

- quantidade de reagentes iniciais (antes da reação)

$$\text{fenol} \implies n_3 = 127 \text{ mol}$$

$$\text{formol} \implies n_4 = n_3 \times \eta_0 = 127 \times 0.66 = 84 \text{ mol}$$

água de diluição do formol à 44% em massa \implies

$$n_d = n_4 \times M_4 \times 66 / (44 \times M_1)$$
$$n_d = 210 \text{ mol}$$

- após a reação

$$\text{fenol} \implies n_{f3} = n_3 - n_4 = 127 - 84 = 43 \text{ mol}$$

água de reação \implies

$$n_r = n_4 = 84 \text{ mol}$$

- Condições iniciais para a modelagem

$$\text{fenol} \implies (n_3 + n_{f3}) / 2 = (127 + 43) / 2 = 85 \text{ mol}$$

$$\text{água} \implies n_r + n_d = 210 + 84 = 294 \text{ mol}$$

$$\text{solvente} \cong 0.1 * [(n_3 + n_{f3}) / 2 + n_r + n_d] \cong 38 \text{ mol}$$

$$\text{quantidade inicial no reator (H}_{b0}\text{)} \cong 417 \text{ mol}$$

em termos de fração molar

$$x_1 - 0.70$$

$$x_2 - 0.10$$

$$x_3 - 0.20$$

IV.5 - RESULTADOS E ANÁLISES

Analisando-se o desempenho do destilado em relação ao tempo de processo verifica-se que a concentração de fenol no destilado é menor à medida que se aumenta o número de estágios teóricos e que os valores encontrados são muito menores do que os normalmente encontrados na indústria (normalmente entre 20.000 a 50.000 ppm) como pode ser verificado na figura IV.3.

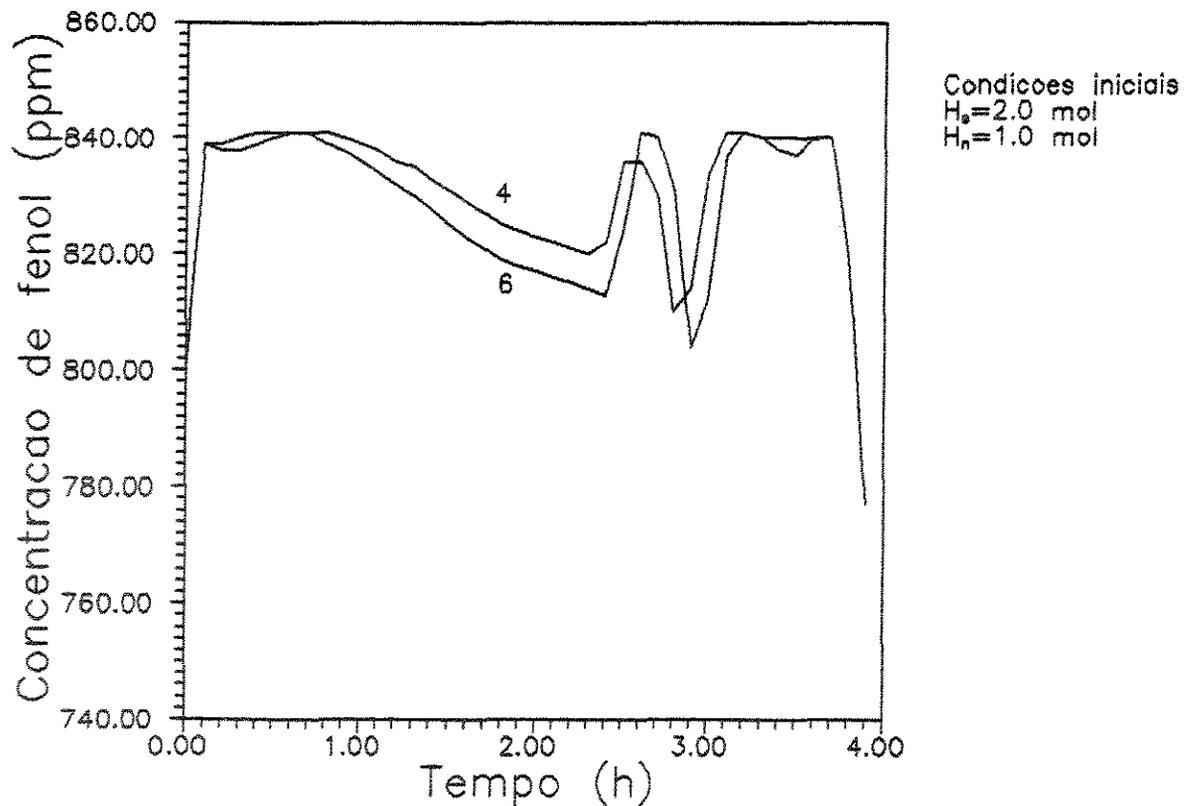


Figura IV.3 - Comportamento do destilado em relação ao tempo de batelada do sistema: água (1)-toluol (2)-fenol(3)

IV.6 - CONCLUSÃO

Pela análise do comportamento do destilado, mesmo que esta esteja baseada em uma modelagem simplificada do processo, verifica-se que as concentrações encontradas são muito menores que a de fábricas de resinas fenólicas, e verifica-se que quanto maior o número de pratos, menor é a concentração do fenol.

Portanto, esses valores encontrados devem ser considerados como preliminares ao que seria o comportamento do sistema frente a uma modelagem mais rigorosa.

CAPITULO V - MODELAGEM DA COLUNA DE DESTILAÇÃO COMPLEXA EM BATELADA CONSIDERANDO-SE ASPECTOS DA REAÇÃO

V.1 - INTRODUÇÃO

Como relatado no capítulo IV, a modelagem deste sistema de destilação em batelada é um caso complexo de modelagem, ainda mais se levar em conta que esse processo envolve reação química e durante parte da síntese ele se comporta como uma semi-batelada. A adição da vazão de formol no reator, provoca uma alta instabilidade no processo resultando, muitas vezes, na não convergência da simulação.

Como se está considerando a entrada do formol no reator, também se leva em conta a reação química do processo, porém com algumas considerações, que serão discutidas ao longo do capítulo. Após a modelagem, realizam-se simulações variando-se algumas variáveis e verificando o seu comportamento em relação à composição do destilado.

V.2 - MODELO MATEMÁTICO

Para a modelagem do sistema da figura V.1, são assumidas algumas hipóteses como mostradas abaixo:

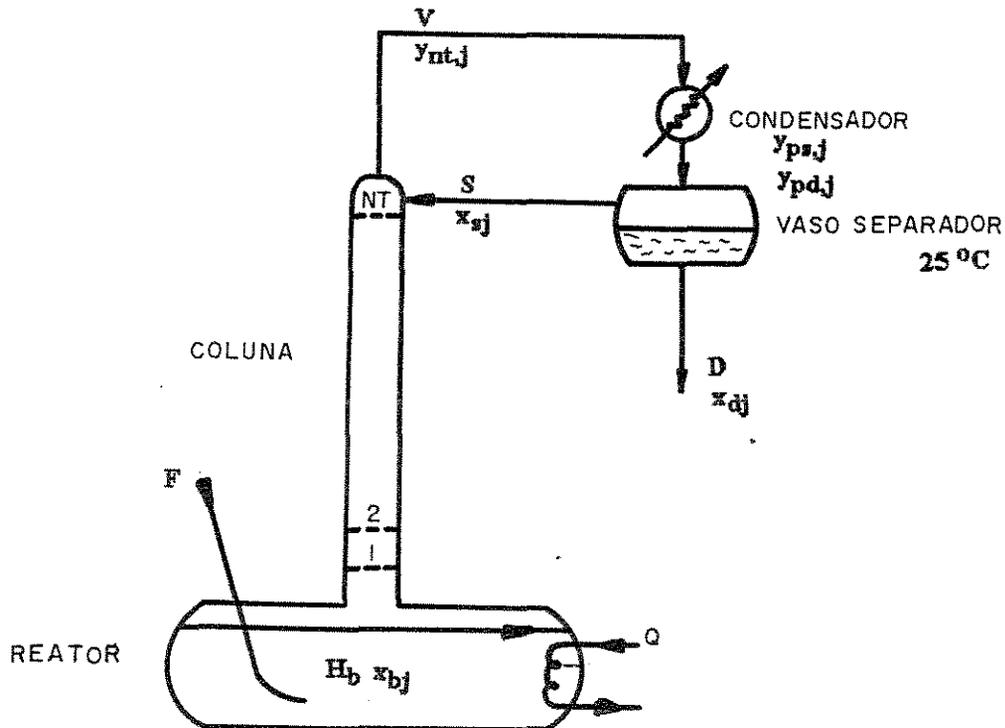


Figura V.1 - Reator do processo

- "holdup" dos pratos constante
- "holdup" do tanque de decantação constante
- balanço de energia negligenciado
- efeitos hidrodinâmicos entre o líquido e o vapor desprezados
- método UNIFAC para a predição do equilíbrio líquido-líquido e para a fase líquida do equilíbrio líquido-vapor

- equação do virial para a predição da fase vapor do equilíbrio líquido-vapor
- razão de refluxo variável
- não há formação de duas fases na coluna
- efeitos de pressão e temperatura negligenciados na cinética da reação, considerando-se apenas reação estequiométrica

No início da operação, só há fenol e partes do solvente e catalisador no reator. Carrega-se aproximadamente 10% de formol no reator e com aquecimento e ajuda da exotermia da reação fenol/formol, chega-se à temperatura de destilação do processo. A partir daí, inicia-se a adição durante aproximadamente 4 horas do restante do formol a 44% em massa, que não deve estar em concentração maior devido a problemas de cristalização do produto nas tubulações.

Considerando que o formol, logo que entre em contato reaja com o fenol, o sistema termodinâmico só será composto por três componentes, ou seja, água-solvente-fenol.

A vazão "F", na modelagem, implicitamente, refere-se à quantidade de formol que deve ser adicionada ao reator, pois a mesma representa a quantidade de água que está sendo adicionada com o formol mais a quantidade de água de reação.

No início, a adição da vazão "F", deve ser gradativamente aumentada até o seu limite, para evitar perdas de matéria-prima e controle do processo e, conseqüentemente, a vazão "V" também é aumentada gradativamente.

À medida que o formol é adicionado ao reator, o mesmo reage com o fenol, tendo como produto água e polímero, sendo que o consumo de fenol é representado pelo produto do termo "fator" e a vazão "F".

Seguindo esta metodologia, as equações que descrevem o sistema são:

REATOR

$$dH_b/dt = -D + F - F \cdot \text{fator} \quad (\text{V.1})$$

$$d(H_b \cdot x_{b1})/dt = S \cdot x_{11} - V \cdot y_{b1} + F \quad (\text{V.2})$$

$$d(H_b \cdot x_{b2})/dt = S \cdot x_{12} - V \cdot y_{b2} \quad (\text{V.3})$$

$$d(H_b \cdot x_{b3})/dt = S \cdot x_{13} - V \cdot y_{b3} - F \cdot \text{fator} \quad (\text{V.4})$$

COLUNA

$$H_n \cdot dx_{n,j}/dt = S \cdot [x_{n+1,j} - x_{n,j}] + V \cdot [y_{n-1,j} - y_{n,j}] \quad (\text{V.5})$$

$$H_n \cdot dx_{nt,j}/dt = S \cdot [x_{s,j} - x_{nt,j}] + V \cdot [y_{nt-1,j} - y_{nt,j}] \quad (\text{V.6})$$

TANQUE DE DECANTAÇÃO

$$H_s \cdot dx_{s,j}/dt = S \cdot (x_{ps,j} - x_{s,j}) \quad (\text{V.7})$$

$$H_d \cdot dx_{d,j}/dt = D \cdot (x_{pd,j} - x_{d,j}) \quad (\text{V.8})$$

V.3 - CÁLCULO DA VAZÃO "F"

A vazão "F" indicada nas equações V.1, V.2 e V.4, implicitamente, refere-se à quantidade de formol que deve ser adicionada ao reator, pois o formol está diluído a 44% em massa e considerando que, logo que o formol entre em contato com o fenol ocorre a reação de condensação, como indicada na figura V.2, consegue-se que o sistema seja composto essencialmente por três componentes: água, solvente e fenol.

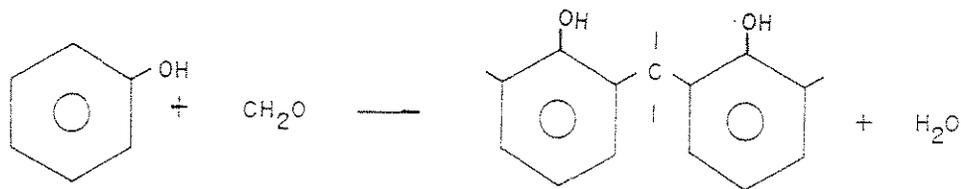


Figura V.2 - Reação entre o fenol e o formol (Van Vlack, 1970)

Considerando-se a hipótese acima de que o formol imediatamente após contato com fenol reagirá formando água e polímero, pode-se representar a vazão F somente em termos de água, bastando para isso quantificar-se em bases molares as quantidades de água de diluição e água de reação. Com isso, a vazão F pode ser representada por:

- quantidade de água de diluição = n_d
- quantidade de água de reação = n_r
- quantidade de formol = n_f

Como é colocado aproximadamente 10% do formol, logo no início da operação para a elevação da temperatura do reator, deve-se retirar a fração devida da água de diluição e reação. Assim, considerando-se um tempo de adição de 4 horas, a vazão F fica definida por:

$$F = [(n_d - 0.10 \cdot n_f) + (n_r - n_f \cdot 0.10)]/4 \quad (V.9)$$

V.4 - CÁLCULO DO TERMO "fator"

Considera-se que o mecanismo que rege a reação entre o fenol e o formol seja somente dependente do tempo, ou seja, as condições de pressão, temperatura e efeitos hidrodinâmicos não interferem na reação química. Essas considerações são adotadas simplesmente para deixar a simulação o mais perto possível da realidade e não deixar o sistema ainda mais complexo e difícil de ser modelado.

No início do processo tem-se aproximadamente 90% da quantidade de formol diluído a 44%, que será adicionado ao reator em aproximadamente 4 horas.

O formol ao ser adicionado reagirá com o fenol, formando polímero e água, portanto, a cada incremento de tempo da adição de formol ao reator, deve haver um "fator" que represente o consumo de fenol no reator.

Como se sabe, a vazão F é caracterizada pela somatória da quantidade de água de diluição do formol e a água de reação. O termo fator deve correlacionar estequiometricamente a quantidade de fenol a ser consumida, sendo que para se chegar a seu valor nominal, segue-se a seguinte metodologia:

relação molar fenol/formol $\Rightarrow \eta_0$

- quantidades iniciais de matéria prima

número de moles inicial de fenol $\Rightarrow n_3$

número de moles inicial de formol $\Rightarrow n_4 = n_3/\eta_0$ (V.10)

número de moles da água de diluição do formol à 44%

$$n_d = n_4 * M_4 * 66 / (M_1 * 44) \quad (V.11)$$

Para a otimização do aquecimento do reator adiciona-se

aproximadamente 10% do formol, que ajudará por exotermia da reação o aquecimento do reator.

- água devido à adição de 10% da quantidade de formol

$$n_{d1} = n_d * 0.10 \quad (V.12)$$

- água devido à reação

$$n_{r1} = n_4 * 0.10 \quad (V.13)$$

Portanto, no reator há água, fenol e solvente que quantificando fica;

- água

$$n_{01} = n_{d1} + n_{r1} \quad (V.14)$$

- solvente => n_{02}

- fenol

$$n_{03} = n_3 - 0.10 * n_4 \quad (V.15)$$

A quantidade de fenol que restará no fim da reação no reator é igual a:

$$n_{f3} = n_{03} - n_4 \quad (V.16)$$

Assim o termo “fator” que referencia a quantidade de fenol consumido, fica definido como:

$$\text{fator} = (n_{03} - n_{f3}) / (4 * F) \quad (V.17)$$

V.5 - CONDIÇÕES INICIAIS

Considerando a mesma resina de relação molar $\eta_0 = 1/0.66$, as condições iniciais das simulações conforme metodologia de V.4 ficam:

$$n_3 = 127 \text{ mol}$$

- pelas equações V.10 e V.11 temos:

$$n_4 = 127 * 0.66 = 84 \text{ mol}$$

$$n_d = 84 * 30 * 66 / (18 * 44) = 210 \text{ mol}$$

- calculando a fração devido à parte do formol carregado no reator definida pelas equações V.12 e V.13 tem-se :

$$n_{d1} = 210 * 0.10 = 21.0 \text{ mol}$$

$$n_{r1} = 84 * 0.10 = 8.4 \text{ mol}$$

- as condições iniciais no reator definidas pelas equações V.14 e V.15 ficam:

$$n_{01} = 21.0 + 8.4 = 29.4 \text{ mol}$$

$$n_{03} = 127 - (0.10 * 84) = 118 \text{ mol}$$

- a equação V.17 mostra o cálculo do termo “fator” e a equação V.9, a vazão “F”. Assim utilizando-se os valores calculados acima, tem-se:

$$F = [(210 - 0.1 * 210) + (84 - 0.1 * 84)]/4$$

$$F = 66 \text{ mol/h}$$

$$\text{fator} = (118 - 34)/(4 * 66)$$

$$\text{fator} = 0.28$$

Verifica-se que o termo fator é igual a 0.28 e a vazão é 66 mol/h, portanto, na vazão "F", 18.5 mol/h é a taxa de consumo do fenol pela reação.

V.6 - ANÁLISE DAS SIMULAÇÕES

V.6.1 - DESEMPENHO DO MÉTODO NUMÉRICO

Basicamente, os dois métodos numéricos utilizados para a resolução do sistema de equações diferenciais são do tipo de valor inicial. A consistência desses métodos em relação à modelagem do sistema deve ser considerada principalmente em relação ao tempo computacional e precisão requerida. Foram testados dois métodos numéricos: o de Euler e o de Runge Kutta de 4ª ordem.

Em ambos os métodos, quanto menor foi o passo fornecido, maior foi o tempo computacional e teoricamente maior será a precisão do método. Deve ser encontrado um passo e método ótimos, pois o tempo computacional é importante.

Utilizando as mesmas condições iniciais e utilizando os mesmos critérios de parada verificamos que:

- o maior passo possível para convergência do método de Euler foi de $1.0 \cdot 10^{-3}$ enquanto para o outro foi de $1.0 \cdot 10^{-2}$.
- o tempo computacional do método de Runge Kutta de 4ª ordem é bem menor em relação ao método de Euler, utilizando os passos acima mencionados.
- diminuindo-se o passo do método de Runge Kutta de 4ª ordem não houve mudança considerável nos resultados, entretanto, aumentou muito o tempo computacional.
- os valores relativos aos métodos de Euler e Runge Kutta de 4ª ordem, utilizando os maiores passos possíveis estão ilustrados na figura V.3.

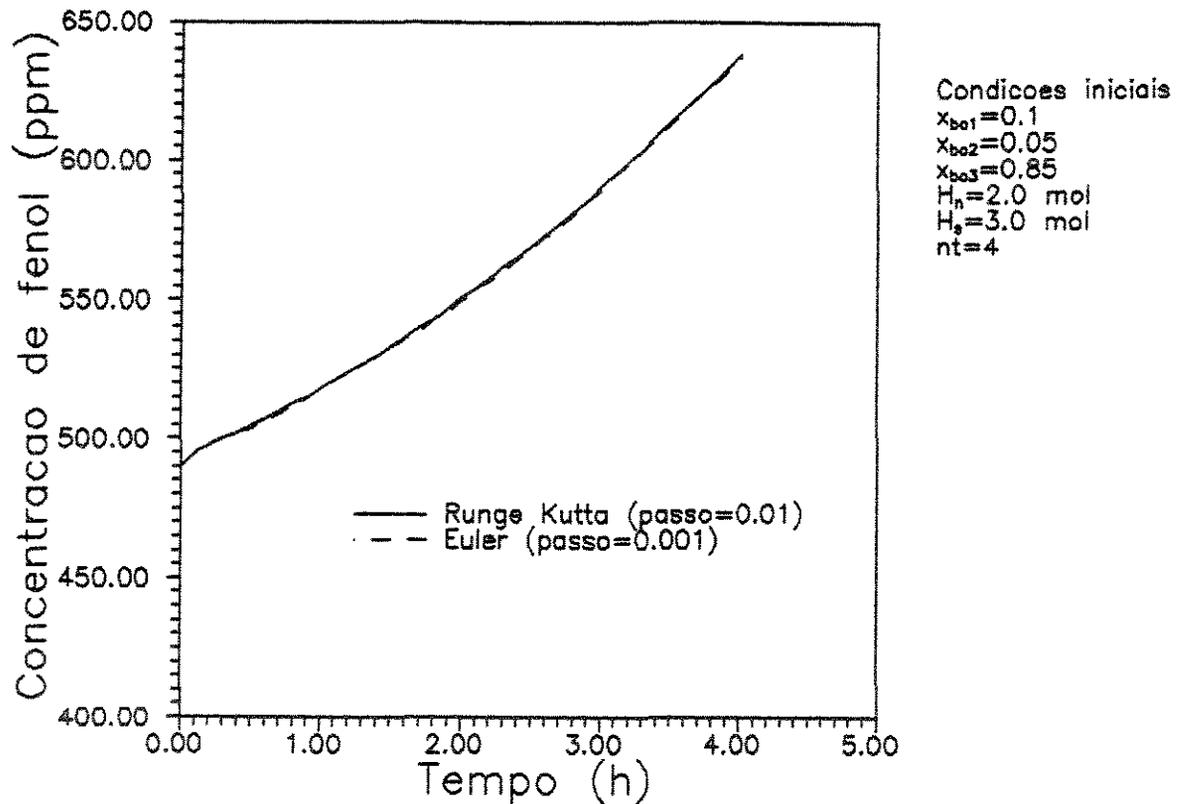


Figura V.3 - Comparação do comportamento do destilado em função do método numérico do sistema: água (1)-toluol (2)-fenol (3)

V.6.2 - VARIAÇÃO DO DESTILADO EM RELAÇÃO AO “HOLDUP” DA COLUNA

Para “holdup” muito pequenos não houve convergência com o passo utilizado. Se fossem passos menores talvez se conseguisse utilizar “holdup” menores na coluna, mas o problema ficaria inviável em relação ao tempo computacional. “Holdup” muito pequeno provoca uma alta instabilidade na simulação do processo, não compensada pelo método numérico e, conseqüentemente, resultando em problemas de convergência.

Através da figura V.4 pode-se verificar que o comportamento do sistema com “holdup” maior é mais estável .

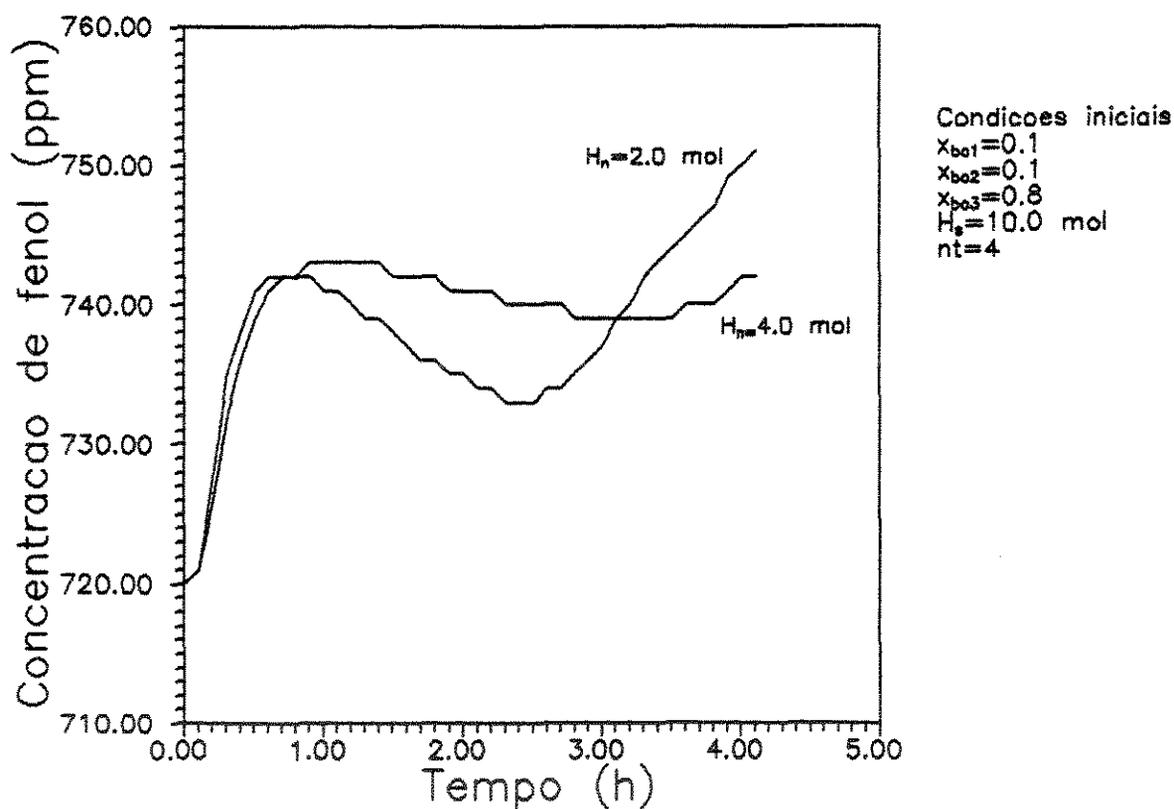


Figura V.4 - Comportamento do destilado em função do “holdup” do prato da coluna do sistema: água (1)-toluol (2)-fenol (3)

V.6.3 - VARIAÇÃO DO DESTILADO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SOLVENTE

A quantidade de solvente utilizada se refere à quantidade inicial de solvente no reator. Verifica-se que com uma concentração menor de solvente, encontra-se uma concentração de fenol (expressa em ppm) menor no destilado, como mostra a figura V.5.

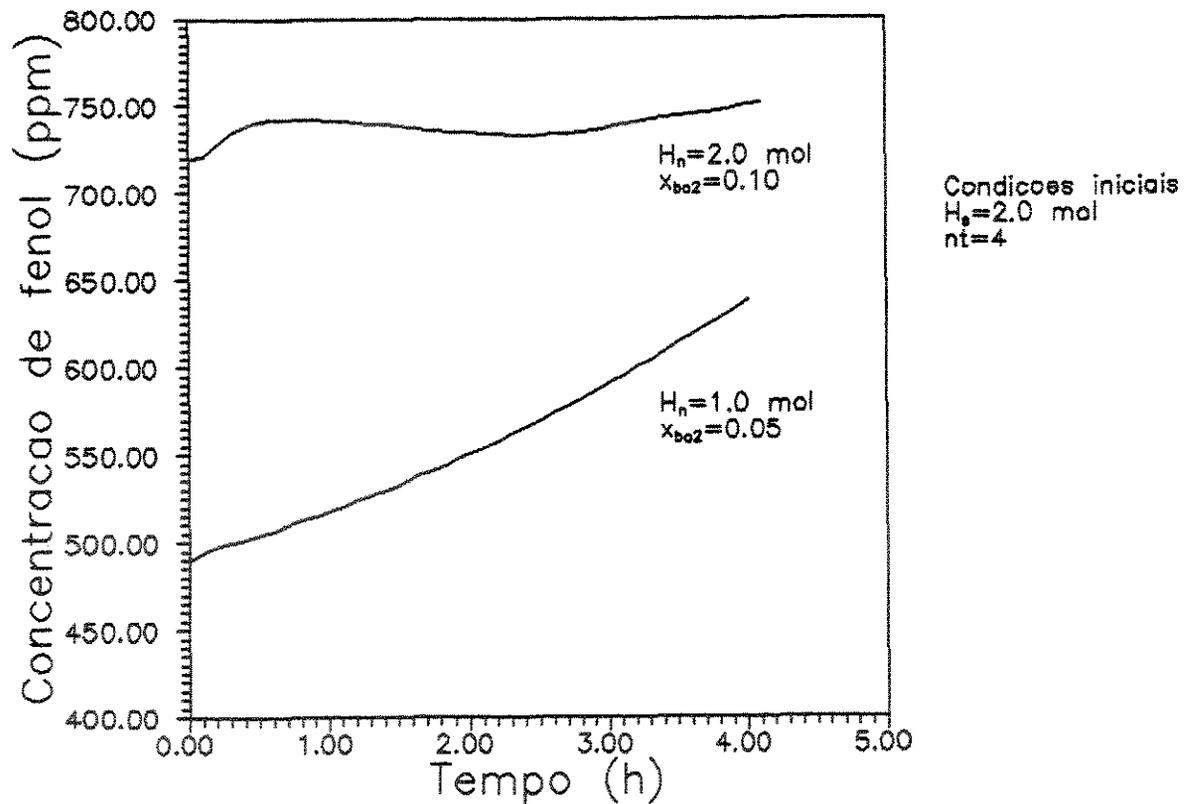


Figura V.5 - Variação do destilado em relação à concentração do solvente do sistema:
água (1)-toluol (2)-fenol (3)

V.6.4 - VARIAÇÃO DO DESTILADO EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE PRATOS

Conforme verificado pela figura V.6, quanto maior a altura da coluna melhor é o desempenho do destilado em relação à concentração de fenol, durante um determinado tempo de destilação.

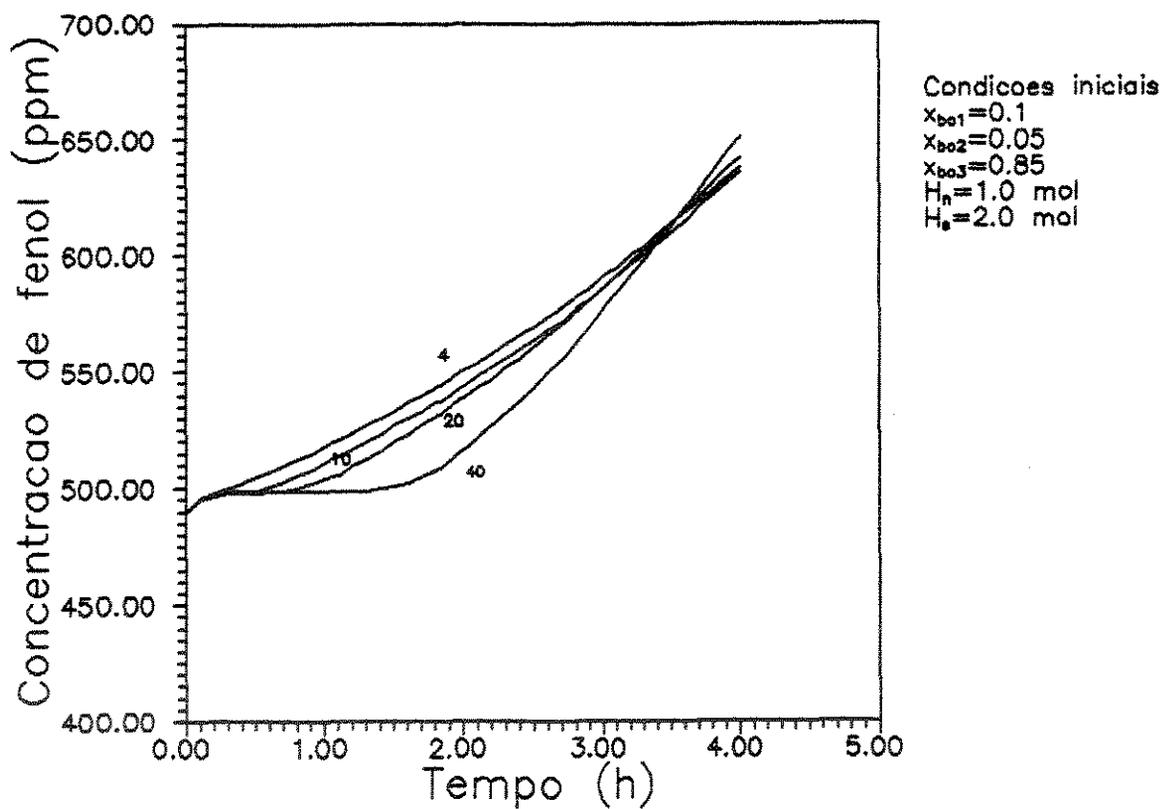


Figura V.6 - Variação do destilado em relação a altura da coluna sistema: água (1)-toluol (2)-fenol (3)

V.6.5 - SIMULAÇÃO UTILIZANDO O CICLOHEXANO COMO SOLVENTE

Constatou-se no capítulo III que o ciclohexano é o melhor solvente

para o processo. Procedeu-se então com uma simulação utilizando este solvente e verificou-se que o seu comportamento é diferente em relação ao toluol, pois o ciclohexano tem a tendência de diminuir a concentração do fenol em relação ao tempo de batelada em oposição ao toluol que tende a aumentar a concentração de fenol. O comportamento do ciclohexano pode ser visto na figura V.7. Para as mesmas condições de processo, a concentração de fenol no efluente é bem menor.

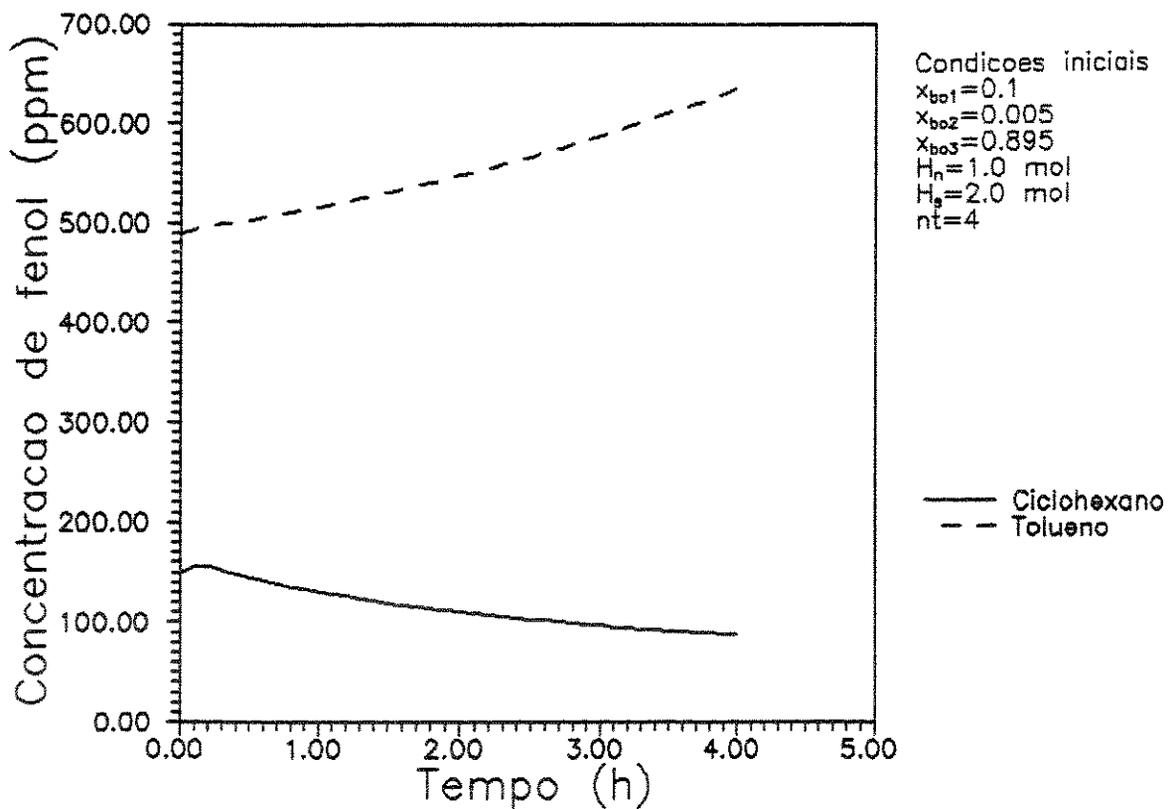


Figura V.7 - Comportamento do destilado utilizando ciclohexano e toluol

V.7 - CONCLUSÕES

Verificou-se nesse capítulo, os problemas para a modelagem do sistema, principalmente devido à necessidade de se adicionar um solvente, à natureza transiente do processo, à reação química e à entrada do formol. Este provoca uma alta instabilidade do processo e que só foi solucionado após a mudança das equações do balanço de massa do tanque de decantação em relação ao capítulo IV.

Os resultados encontrados aqui confirmam os encontrados no capítulo III de que quando se utiliza o ciclohexano em substituição ao toluol, tem-se um desempenho muito bom, que deve ser melhor estudado em escala de laboratório e piloto. Os dados com o toluol também foram animadores quando comparados com os normalmente encontrados na indústria.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os efluentes fenólicos são altamente nocivos ao meio ambiente devido a seus efeitos tóxicos, pois mesmo a mínima concentração de fenol pode ser perigosa a algumas formas de vida.

Como o processo de síntese de resinas novolacas estudado possui atualmente um efluente fenólico com uma alta concentração de fenol, é necessário o seu tratamento, pois o lançamento deste ao emissário pode causar enormes prejuízos ao meio ambiente bem como acarretar problemas legais com órgãos públicos que atuam na proteção do meio ambiente.

Partindo-se do princípio que deve-se sempre que possível atuar no processo fabril, para amenizar os custos em sistemas de tratamento de efluentes e evitar também perdas de matérias primas, os resultados obtidos nas simulações em relação aos encontrados na indústria foram altamente animadores.

O diagrama de equilíbrio encontrado na literatura demonstra um azeótropo no sistema água-fenol (a 1 atm) numa fração molar de fenol de 0,981. Como um primeiro passo, elaborou-se um programa de ponto de bolha e foram comparados dois métodos para a predição da fase líquida: o modelo NRTL e o método UNIFAC. Verificou-se que o modelo NRTL é o que melhor se adapta ao cálculo da fase líquida para o sistema binário água-fenol, todavia escolheu-se o método UNIFAC para os sistemas ternários devido à indisponibilidade de parâmetros de interação para os pares fenol-solvente.

Os diagramas de equilíbrio resultantes das simulações foram analisados e verificou-se que a variação da pressão no sistema não deslocou o azeótropo. Então, para se conseguir o deslocamento do azeótropo do sistema e, conseqüentemente, se atingir o grau de pureza requerido, foi necessário a adição de um solvente. Na indústria se utiliza hoje o tolueno, então procedeu-se com o estudo deste solvente e outros pré - selecionados em função de sua estrutura molecular, toxicidade e custos. Alcançou-se resultados animadores no desempenho do ciclohexano. Através de resultados obtidos nas simulações do esquema de separação, o ciclohexano comportou-se também como um solvente com grande potencial para o processo e merece ser melhor estudado

em termos de desempenho em escala experimental e industrial para que os resultados sejam confirmados. Isto porque o tolueno é hoje o solvente usado nas indústrias de resinas fenólicas.

A complexidade desse sistema no tocante à modelagem foi um desafio, pois nada fora encontrado na literatura a respeito de colunas de destilação azeotrópica em batelada.

Para possibilitar a modelagem do sistema, foram utilizados alguns artificios e suposições que, entretanto, não descaracterizam o processo.

Para se levar em conta a reação química da síntese, utilizou-se uma taxa estequiométrica, que foi gerada a partir de dados observados na indústria. Nessa taxa não estão considerados os efeitos de pressão, temperatura e catalisador na formação do polímero. Tal consideração foi utilizada, pois o objetivo principal da tese é a redução do fenol no efluente e não a modelagem da síntese completa da resina.

Outro ponto fundamental na modelagem foi a operação da coluna, pois há três tipos de operações:

- Razão de refluxo fixa
- Razão de refluxo variável
- Razão de refluxo ótima

A modelagem escolhida foi a de refluxo variável, sendo que a vazão de refluxo é regulada pela separação das duas fases líquidas no tanque de separação, pois assim não há o problema da fase aquosa retornar à coluna e a parte orgânica sair com a vazão do destilado.

Estudou-se o uso de dois métodos numéricos, o método de Euler e o de Runge Kutta de 4ª ordem. O método de Runge Kutta de 4ª ordem, obteve um melhor desempenho devido ao menor tempo computacional.

Os resultados encontrados nas simulações foram altamente animadores, visto que as concentrações do efluente frente ao normalmente atingido na indústria foram bem menores.

A performance do ciclohexano foi melhor que a do tolueno, confirmando-se os resultados obtidos nas curvas de equilíbrio.

Procedeu-se com dois tipos básicos de simulações, a primeira não considerando a vazão de adição do formol, e a segunda levando-se em conta a mesma. A primeira foi utilizada para se ter uma idéia inicial do sistema e a segunda para se chegar o mais próximo da realidade. Em ambos os casos, os resultados encontrados foram coerentes.

Os resultados encontrados foram bons, e como proposta para trabalhos futuros, deveria ser feito a modelagem mais rigorosa do sistema, evidenciando melhor a cinética da reação, a utilização do equilíbrio líquido-líquido-vapor na coluna de destilação e a inclusão dos balanços de energia.

A utilização de um outro método numérico como o Gear deveria ser utilizado

Os resultados encontrados deveriam ser comprovados através de experiência em escala de laboratório.

Um estudo mais elaborado em relação à escolha de solventes deverá também ser realizado.

CAPÍTULO VII - BIBLIOGRAFIA

- Altoé A. P., Benites J. R. M., Apostila de resinas fenólicas, Resana, (1985)
- Converse A. O., Gross G. D., "Optimal Distillate Rate Policy in Batch Distillation", Ind. Eng. Chem. Fundam., 2, 217 (1963)
- Diwekar U. M., Goldman E. R., "The Simulation of Multicomponent Batch Distillation Process on a Small Digital Computer", Br. Chem. Eng., 28, 1011-1017 (1989)
- Diwekar U. M., Madhavan K. P., "Multicomponent Batch Distillation Column Design", Ind. Eng. Chem. Res., 30, 713-721 (1991)
- Diwekar U. M., Malik R. K., Madhavan K. P., "Optimal Reflux Rate Policy Determination for Multicomponent Batch Distillation Columns", Comput. Chem. Eng., 11, 629-637 (1987)
- Earhart S. P., Floquet L., Dibouleau and S. Domenich, "Politiques de Taux de Reflux Optimal pour la Distillation Discontinue de Mélanges Binaires", Congress Français de Génie des Procédés, Toulouse (sept. 5-7 1989); Recents Progres en Génie des Procédés, Analyse Globale de Procédés Classiques ou Nouveaux, 3 (no 9), 435 (1989)
- Erwing N. S., "Dangerous Properties of Industrial Materials" Reinhold Publishing Co., New York (1965)
- Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P., "Vapor Liquid Equilibria using UNIFAC", Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam e New York (1977)
- Galindez H., Fredenslund A., "Simulation of Multicomponent Batch Distillation Processes", Comput. Chem. Eng. 4, 281-288 (1988)
- Gmehling J., Onken U., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", Dechema Chemistry Data Series, Frankfurt (1977)

- Houtman J. P. W., Hussain A., "Design Calculation for Batch Distillation Column", Chem Eng. Sci. 5, 178-187 (1956)
- King M. B., "Phase Equilibrium in Mixtures" (1969)
- Knopp A., Pilato A. L., "Phenolic Resins-Chemistry, Applications and Performance", Springer Verlag Berlin Heidelberg, Germany (1985)
- Luyben W. L., "Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers" (1987)
- Magnussem T., Michelsen M. L., Fredenslund A., "Azeotropic Distillation using UNIFAC", Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. no 56, Third Int'l Symp. on Distillation, ICE, Rugby, Warwick Shire, England (1979)
- Portilla J. A. G., Diez F. V., Coca J., "Métodos Alternativos para el Tratamiento de Efluentes Fenólicos Industriales", Ingeniería Química 151-158(1989)
- Prausnitz J. M., Eckert C. A., Orye R. V., O'Connell J. P., "Computer Calculation for Multicomponent Equilibria", Prentice Hall, Englewoods Clifs, New Jersey (1977)
- Prausnitz J. M., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria" , Prentice Hall, Inc. (1969)
- Prokopakis G. J., Ross B. A., Seider W. D., "Azeotropic Distillation Towers with two liquids Phases", Foundation of Computer Aided Chemical Process Design, eds R. S. H. Mah and W. P. Seider Alche. (1981)
- Prokopakis G. J., Seider W. D., "Feasible Specifications in Azeotropic Distillation", AIChE Journal, 29 (1), 46 (1983)
- Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E., "The Properties of Gases and Liquids" 4 th edition, McGraw Hill (1987)
- Robinson E. R., Goldman E. R., "The Simulation of Multicomponent Batch Distillation Process on a Small Digital Computer", Br. Chem. Eng., 14, 809-

812 (1969)

- Schreinemakers F. A. H., Z. Phys. Chem., 35, 459 (1900)
- Smith J. M., Van Hess H. C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw Hill (1975)
- Van Vlack L. H., "Princípio de Ciências dos Materiais", Edgar Blucher, São Paulo (1970)
- Van Winkle M., "Distillation", McGraw Hill Book Co. Inc, New York (1967)
- Wolf Maciel M. R., Prestes J. M., "Modelagem de Colunas de Destilação Azeotrópica em Batelada", Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo (1994)
- Wolf Maciel M. R. W., Prestes J. M., "Modelagem de Colunas de Destilação Azeotrópica em Batelada para a Minimização de Poluentes Industriais", ELAIQ, Chile (1994)

ABSTRACT

This work describes the optimization of a novolac resin synthesis carried out in a batch reactor. Basically, the main purpose of this work is to reduce the concentration of phenol in the effluent, because this is the largest problem in the process, since in the industry the concentration of phenol in the effluent is between 20.000 and 50.000 ppm, which is a high value if the toxicity of phenol is to be considered. The maximum value of phenol according to the legislation of a lot of countries is between 1 and 0.01 ppm, depending on the classification of the effluent. The optimization will be then, considered in the separation stage.

The effluent is basically composed by phenol and water, which is resulting of the condensation reaction between phenol, phormol and the water of dilution of phormol, and it leaves the reactor by distillation adding a solvent. In the industry (Resana S. A. Ind. Químicas) was noted that in the column, which is connected to the reactor, this reflux returns to the reactor. If the reflux return to the top of the column, the concentration of phenol will reduce, once the mass transfer will be increased. Therefore it is a point that will be, also, explored in the modelling. It is important to say that this modelling is very complex because it involves batch complex distillation with chemical reaction.

This distillation has characteristics of azeotropic distillation, then there is necessity to choose the best solvent for the system. Some solvents were studied by thermodynamic, economy and toxicity analysis in water-solvent-phenol systems. Nowadays, the industry applies the toluene as the solvent.

To characterize the process, two kinds of modelling were made. In the first chemical reaction was not taken-into account and in the second it was considered. To solve the system of equations, was used the Euler method for the first modelling and Runge-Kutta fourth order in the second. The Unifac method was used for the prediction of activity coefficient in the liquid phase in liquid-vapor and liquid-liquid equilibria

calculations and the Virial equation was used for the prediction of vapor phase in the liquid-vapor equilibria.

In the simulations were analysed the behaviour of distillate (effluent) in relation to changes in variables of this process, verifying that the behaviour was very good, mainly when compared to the one normally found in the industry. Furthermore, ciclohexane was considered as the best solvent for the separation of the water-phenol mixtures.