



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



CÁLCULO DE MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS APLICANDO MODELOS DE
EQUILÍBRIO E CORREÇÃO POR EFICIÊNCIA

Arley Silva Rossi

Uberlândia - MG

2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



CÁLCULO DE MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS APLICANDO MODELOS DE
EQUILÍBRIO E CORREÇÃO POR EFICIÊNCIA

Arley Silva Rossi

Orientadora: Profa. Dra. Lucienne Romanielo

Co-Orientadora: Profa. Dra. Miria H. M. Reis

**Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.**

Uberlândia - MG

2013

R831c Rossi, Arley Silva, 1981-
2013 Cálculo de mapas de curvas residuais aplicando modelos de equi-
 brio e correção por eficiência / Arley Silva Rossi. - 2013.
 127 f. : il.

Orientadora: Lucienne Romanielo.
Coorientadora: Miria H. M. Reis.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Pro-
grama de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Destilação - Teses. I. Romanielo,
Lucienne Lobato. II. Reis, Miria Hespanhol Miranda. III. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. IV. Título.

CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

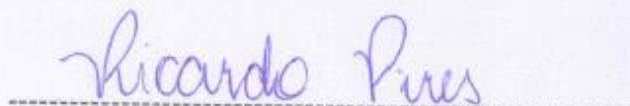
BANCA EXAMINADORA



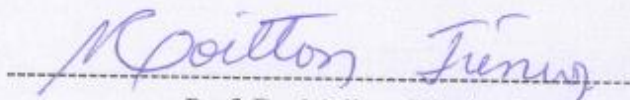
Profa. Dra. Lucienne Lobato Romanielo
Orientadora (PPGEQ/UFU)



Profa. Dra. Miria Hespanhol M. Reis
Co-orientadora PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Ricardo Francisco Pires
UFTM



Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Jr.
PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Sergio M. da Silva Neiro
UFU

Uberlândia –MG
2013

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	v
Lista de Tabelas.....	viii
Lista de Símbolos	ix
Resumo.....	x
Abstract.....	xi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
 CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 5
2.1 – PROCESSO DE DESTILAÇÃO.....	5
2.1.1 – SISTEMAS AZEOTRÓPICOS.....	6
2.1.2– DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA.....	10
2.1.3 – DESTILAÇÃO EXTRATIVA.....	10
2.2 –DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO–VAPOR (ELV).....	11
2.2.1 – ABORDAGEM ASSIMÉTRICA OU GAMMA/PHI.....	12
2.3 – MODELOS DE ATIVIDADE.....	14
2.3.1 – NRTL.....	14
2.3.2– UNIQUAC.....	15
2.3.3 – WILSON.....	16
2.4 – PRESSÃO DE VAPOR.....	16
2.5 – MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS.....	17
2.6 – EQUACIONAMENTO DOS MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS.....	22
2.7 – CRUZAMENTO DA FRONTEIRA DE DESTILAÇÃO.....	25
2.8 – MODELAGEM DE EQUILÍBRIO E NÃO EQUILÍBRIO.....	28

2.9 – MODELAGEM DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO UTILIZANDO CORREÇÃO POR EFICIÊNCIA.....	28
2.9.1 – EFICIÊNCIA EM UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO.....	29
2.9.1 – EFICIÊNCIA DE MURPHREE.....	29
2.9.2 – EFICIÊNCIA GLOBAL.....	31
2.9.3 – EFICIÊNCIA DE BARROS E WOLF.....	32
2.10 – MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS NA ATUALIDADE.....	34
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....	39
3.1 – RELAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES (PROGRAMA BOLHA T).....	40
3.2 – CÁLCULO DE CURVAS RESIDUAIS SUPONDO EQUILÍBRIO DE FASES	42
3.3 - CÁLCULO DE CURVAS RESIDUAIS COM CORREÇÃO POR EFICIÊNCIA	44
3.4 – CONSTRUÇÃO DA FRONTEIRA DE DESTILAÇÃO.....	48
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1 – SISTEMA IDEAL N-PENTANO-N-HEXANO- N-HEPTANO.....	49
4.2 – SISTEMA NÃO IDEAL ETANOL-ÁGUA-ACETONA.....	54
4.3 – MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS APLICANDO DIFERENTES MODELOS DE ATIVIDADE.....	60
4.4 – AVALIAÇÃO DA MODELAGEM DE EQUILÍBRIO COM CORREÇÃO POR EFICIÊNCIA.....	62
4.4.1 – ESTUDO DE CASO: MISTURA IDEAL N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO.....	63
4.4.2 - ESTUDO DE CASO: MISTURA NÃO IDEAL ETANOL-ÁGUA-ACETONA.....	66

4.4.3 - ESTUDO DE CASO: MISTURA NÃO IDEAL METANOL-ISOPROPANOL-ÁGUA.....	70
4.4.4 - ESTUDO DE CASO: MISTURA NÃO IDEAL CLOROFÓRMIO-ACETONA-BENZENO.....	76
4.4.5 - ESTUDO DE CASO: MISTURA NÃO IDEAL CLOROFÓRMIO-ACETONA-METANOL.....	85
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES.....	91
5.1 – CONCLUSÕES FINAIS.....	92
5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
ANEXO 1	99
1. MOELAGEM DE EQUILÍBRIO.....	99
2. MODELAGEM DE NÃO EQUILÍBRIO.....	101
APÊNDICE A	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Coluna de destilação simples (http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index)	5
Figura 2.2 – Formação de um azeótropo (http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index)	6
Figura 2.3 – Diagramas P-xy a temperatura constante (SMITH e VAN NESS, 2000).....	8
Figura 2.4 – Diagramas T-xy a pressão constante (SMITH e VAN NESS, 2000).....	9
Figura 2.5 – Tanque de destilação batelada.....	17
Figura 2.6 -Mapa de curva residual para sistema ideal (YUAN e KAI, 2004).	19
Figura 2.7 - Mapa de curva residual de um sistema apresentando dois azeótropos (YUAN e KAI, 2004).....	19
Figura 2.8 - Mapa de curva residual de um sistema apresentando cinco azeótropos (DENNIS et al., 2004)	20
Figura 2.9 – Pontos de nós e ponto de sela em curvas residuais.....	21
Figura 2.10 – Caminho de uma curva residual.....	22
Figura 2.11 – Mapa de curva residual apresentando uma barreira de destilação (FOUCHER et al., 1991).....	24
Figura 2.12 – Mapa de curva residual com composição inicial próxima do limite de destilação (REIS, 2006).....	28
Figura 2.13 - Estágio real (a) e estágio ideal (b) em colunas de destilação (MURPHREE, 1925).....	30
Figura 2.14 – Comparação da correlação de BARROS e WOLF (1997) com dados experimentais e modelagem de não equilíbrio para o sistema etanol água (BARROS e WOLF, 1997).....	33
Figura 2.15 – Validação da correlação de BARROS e WOLF (1997) através da comparação com modelos de não equilíbrio para mistura etanol, água e etileno glicol (REIS et al., 2006).....	34
Figura 3.1 – Fluxograma do programa Bolha T.....	42
Figura 3.2 - Fluxograma do programa mapas de curvas residuais utilizando modelagem de equilíbrio.....	43
Figura 3.3 - Fluxograma do programa mapas de curvas residuais utilizando correlações de eficiência de BARROS e WOLF (1997).	48
Figura 4.1 – Diagrama T-xy da mistura binária n-pentano(1), n-hexano(2), dados experimentais de KNOWLTON e SCHIELTZ (1976) a pressão de 1 atm.....	50
Figura 4.2 – Diagrama T-xy da mistura binária n-pentano(1), n-heptano(2) dados experimentais de CUMMINGS e STONES (1981) a pressão de 1 atm.....	52
Figura 4.3 – Diagrama T-xy da mistura binária n-hexano(1), n-heptano(2) dados experimentais de JAN et al. (1994) a pressão de 1 atm.....	52

Figura 4.4 - Mapas de curvas residuais para o sistema ideal pentano-hexano-heptano.	53
Figura 4.5 – Mapas de curvas residuais para o sistema ideal pentano-hexano-heptano para validação da programação (PERRY e GREEN, 2007).	54
Figura 4.6 – Diagrama T-xy da mistura binária etanol(1), água(2), dados experimentais de PROTSYUK e DEVYATKO (1969) a pressão de 1 atm.....	55
Figura 4.7 – Diagrama T-xy da mistura binária acetona(1), etanol(2) dados experimentais de SCOTT et al. (1987) a pressão de 1 atm.	56
Figura 4.8 – Diagrama T-xy da mistura binária acetona(1), água(2) dados experimentais de OLIVEIRA (2003) a pressão de 1 atm.....	57
Figura 4.9 – Mapas de curvas residuais para o sistema etanol-água-acetona utilizando modelo NRTL.....	58
Figura 4.10 – (a) Diagrama de equilíbrio do sistema etanol água. (b) mapa de curvas residuais para o sistema etanol-água-etilenoglicol REIS (2002).....	59
Figura 4.11 – Mapas de curvas residuais aplicando diferentes modelos de atividade	61
Figura 4.12 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de equilíbrio e calculados através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura pentano-hexano-heptano.....	64
Figura 4.13 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelo de equilíbrio e calculado através de correção por eficiência (Adaptado de CASTILLO e TOWLER, 1998)	65
Figura 4.14 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de equilíbrio e calculados através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura etanol-água-acetona.....	67
Figura 4.15 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de equilíbrio e calculados através de correção por eficiência (Adaptado de CASTILLO e TOWLER, 1998).	68
Figura 4.16 – Fronteira de destilação calculadas com modelo de equilíbrio e calculada através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura etanol-água-acetona.....	69
Figura 4.17 – Diagrama T-xy da mistura binária acetona (1) benzeno (2), a pressão de 101,3 kPa.	71
Figura 4.18 – Avaliação e comparação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de equilíbrio e calculados através das correlações de BARROS e WOLF (1997).....	72
Figura 4.19 – Comparação de dados experimentais com modelagem de estágios de equilíbrio e correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura metanol-isopropanol-água.	73
Figura 4.20 – Comparação das trajetórias de composição próximas a fronteira de destilação para a mistura metanol-isopropanol-água.....	74
Figura 4.21 – (a) mapa de curvas residuais a partir de diferentes correlações próxima a fronteira de destilação (adaptado de BAUR et al., 1999). (b) curva residual para comparação com dados experimentais (adaptado de BAUR et al., 1999).....	75

Figura 4.22 – Diagrama T-xy da mistura binária acetona (1) clorofórmio (2), a pressão de 1 atm.	77
Figura 4.23 – Diagrama T-xy da mistura binária acetona (1) benzeno (2), a pressão de 1 atm	78
Figura 4.24 – Diagrama T-xy da mistura binária clorofórmio (1) benzeno (2), a pressão de 1 atm.....	79
Figura 4.25 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de equilíbrio e calculados através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura clorofórmio-acetona-benzeno.....	80
Figura 4.26 – Fronteira de destilação calculadas com modelo de equilíbrio e calculada através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura clorofórmio-acetona-benzeno.....	81
Figura 4.27 – Fronteira de destilação calculadas com modelo de equilíbrio e calculada através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura clorofórmio-acetona-benzeno.....	82
Figura 4.28 – Mapas de curvas residuais calculados com modelagem simplificada e modelagem rigorosa (adaptado de GUTIERREZ et al., 2006)	84
Figura 4.29 – Diagrama T-xy da mistura binária clorofórmio (1) metanol (2), a pressão de 101,3 kPa.	86
Figura 4.30 – Diagrama T-xy da mistura binária acetona (1) metanol (2), a pressão de 1 atm.	86
Figura 4.31 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de estágios de equilíbrio e calculados através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura cloroformio-acetona-metanol.....	87
Figura 4.32 – fronteiras de destilação calculadas de maneira determinística (adaptado de LABARTA et al. 2010, 2011)	89
Figura 4.33 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de equilíbrio e calculados através de correção por eficiência (adaptado de CASTILLO e TOWLER, 1998) 90	
Figura A.1 – Representação de um estágio de equilíbrio (REIS, 2006).....	100
Figura A.2 - Representação de um estágio de não equilíbrio (REIS, 2006).	102

LISTA DE TABELAS

Tabela A.1 - Coeficientes de Antoine.....	104
Tabela A.2 – Parâmetros A_{ij} (cal/mol) do modelo NRTL para o sistema etanol-água-acetona.....	105
Tabela A.3 – Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL para o sistema etanol-água-acetona.....	105
Tabela A.4 – Parâmetros A_{ij} (cal/mol) do modelo NRTL para o sistema acetona-clorofórmio-benzeno.....	106
Tabela A.5 – Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL para o sistema acetona-clorofórmio-benzeno	106
Tabela A.6 – Parâmetros A_{ij} (cal/mol) do modelo NRTL para o sistema acetona-clorofórmio-etanol.....	106
Tabela A.7 – Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL para o acetona-clorofórmio-metanol.....	107
Tabela A.8 – Parâmetros A_{ij} (cal/mol) do modelo NRTL para o sistema isopropanol-água-metanol.....	107
Tabela A.9 – Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL para o sistema isopropanol-água-metanol	108
Tabela A.10 – Parâmetros u_{ij} do modelo UNIQUAC para o sistema acetona-clorofórmio-benzeno.....	108
Tabela A.11 – Parâmetros r_i e q_i do modelo UNIQUAC para o sistema acetona-clorofórmio-benzeno.	108
Tabela A.12 – Parâmetros λ_{ij} (cal/mol) do modelo WILSON para o sistema acetona-clorofórmio-benzeno	108
Tabela A.13 – Parâmetros de volume molar (cm ³ /mol) do modelo WILSON para o sistema acetona-clorofórmio-benzeno.....	109
Tabela A.14 – Parâmetros de condutividade térmica (W/m*K) utilizados na Equação 3.6	109
Tabela A.15 – Parâmetros de densidade (mol/l) utilizados na Equação 3.7	110
Tabela A.16 – Parâmetros de viscosidade (Pa*s) utilizados na Equação 3.10.	110
Tabela A.17 – Parâmetros de capacidade calorífica (J/kmol*K) utilizados na Equação. 3.11	111
Tabela A.18 – Massa molecular (g/mol).....	111

LISTA DE SÍMBOLOS

B = vazão molar do produto de fundo
 F = vazão molar da corrente de alimentação
 D = vazão molar do produto de topo
 x_i = fração molar do componente na fase líquida
 y_i = fração molar do componente na fase vapor
 P = pressão do sistema
 T = temperatura do sistema
 μ_i^l = potencial químico do componente i na fase líquida
 μ_i^v = potencial químico do componente i na fase vapor
 f_i^l = fugacidade componente i na fase líquida
 f_i^v = fugacidade do componente i na fase vapor
 $\hat{f}_i^l$ = fugacidade do componente i na fase líquida na mistura
 $\hat{f}_i^v$ = fugacidade do componente i na fase vapor na mistura
 f_i^0 = fugacidade padrão do componente i
 $\hat{\phi}_i^l$ = coeficiente de fugacidade do componente i na fase líquida na mistura
 $\hat{\phi}_i^v$ = coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor na mistura
 K_i = constante de equilíbrio do componente i
 POY_i = fator de Poyting
 γ_i^l = coeficiente de atividade do componente i na fase líquida
 P_i^{sat} = pressão de saturação da espécie i.
 ϕ_i^{sat} = coeficiente de fugacidade da espécie i na saturação
 α_{ji} = constantes relacionadas a não aleatoriedade para as interações;
 b_{ij} = parâmetro de energia característico da interação entre os componentes i e j.
 a_{ij} = parâmetro de energia característico da interação entre os componentes i e j.
 u_{ij} = parâmetro de energia característico da interação entre os componentes i e j.
 q_i = parâmetro de área de Van der Waals;
 r_i = parâmetro de volume de Van der Waals.
 EG = eficiência global
 E_{MV} = eficiência de Murphree
 Eff_i = eficiência para os estágios em uma destilação simples.
 $ct_{i,m}$ = condutividade térmica do componente i puro
 $Cp_{i,m}$ = capacidade calorífica do componente i puro
 $\rho_{i,m}$ = densidade do componente i puro
 $\mu_{i,m}$ = viscosidade do componente i puro
 $DIF_{i,m}$ = difusividade térmica do componente i
 ξ = tempo adimensional

Subscritos:

i = índice do primeiro componente
 j = índice do segundo componente
 k = índice do terceiro componente
 t = total

RESUMO

A operação unitária que predomina na maioria das plantas industriais é a destilação, dada a sua vasta aplicação em misturas ideais e não ideais. Mapa de curvas residuais é uma ferramenta utilizada quando se quer testar a viabilidade de separação de determinada mistura em uma coluna de destilação. Os mapas de curvas residuais podem ser utilizados como uma estimativa preliminar de prováveis produtos que serão obtidos após a destilação de uma dada mistura. Mapas de curvas residuais são geralmente calculados assumindo equilíbrio entre as fases líquido e vapor. Contudo, sabe-se que a inclusão de parâmetros de transferência de massa pode corrigir a suposição de equilíbrio, apresentado dados mais próximos aos reais. Uma característica importante no mapa de curvas residuais é a presença de fronteiras de destilação. Uma fronteira de destilação divide o mapa de curvas residuais em regiões distintas de destilação, tornando impossível a obtenção de todos componentes puros da mistura. Na década de 90, alguns trabalhos científicos foram publicados apontando a possibilidade de cruzamento de fronteiras de destilação quando modelos de não equilíbrio eram aplicados no cálculo das curvas residuais. Tal constatação contradiz o conceito de fronteiras de destilação e deve ser analisada mais profundamente. O objetivo central desse trabalho foi desenvolver um programa computacional próprio para a construção de mapas de curvas residuais para misturas ideais e não ideais aplicando modelos de equilíbrio com e sem correção por eficiência. Modelos convencionais de atividade (como NRTL, UNIQUAC e WILSON) foram avaliados para descrever a não idealidade da fase líquida. Foi considerada ainda a correlação de BARROS E WOLF (1997) para o cálculo de eficiência a fim de corrigir a suposição de equilíbrio de fases. Para este caso, foi avaliada a sensibilidade das curvas residuais quando esta correlação foi empregada, bem como para analisar a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação. Tomou-se como caso de estudo a mistura ideal de pentano-hexano-heptano para validação do programa desenvolvido. A utilização de diferentes modelos de atividade não resultou em curvas residuais significativamente diferentes, mostrando que, para o caso avaliado formado por acetona-clorofórmio-benzeno os três modelos de atividade apresentaram comportamento bastante semelhante e eficiente exibindo com clareza as curvas residuais da mistura avaliada. Para o estudo da sensibilidade das curvas residuais bem como a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação foram estudados cinco casos diferentes. O primeiro caso de estudo envolveu novamente a mistura ideal formada por pentano-hexano-heptano com um desvio relativo entre as modelagens de 3,83%. Para a mistura etanol-água-acetona o desvio relativo foi da ordem de 3,67% não sendo observado o cruzamento da fronteira de destilação. Para a mistura metanol-isopropanol-água foram realizados uma comparação de dados do presente trabalho com os da literatura apontando a modelagem corrigida pela eficiência como mais próxima dos valores reais de um processo de destilação. Para a mistura formada por clorofórmio-acetona-benzeno o desvio relativo foi de 5,21% e também não foi constatado o cruzamento da fronteira de destilação. Por fim, foi analisada a mistura formada por acetona-clorofórmio-metanol onde o desvio relativo foi de 4,82%. Deste modo, torna-se evidente que a utilização de diferentes modelagens pode gerar diferentes regiões de destilação devido a sensibilidade da fronteira de destilação, assim, recomenda-se o uso da modelagem de não equilíbrio ou mesmo das correlações de eficiência, pois esses modelos levam em conta parâmetros de transferência de massa e energia gerando dados mais precisos para o processo de destilação principalmente em regiões próximas a fronteira de destilação.

Palavras-Chave: Destilação, Mapas de Curvas Residuais, Modelagem de Equilíbrio, Correção por Eficiência.

ABSTRACT

Distillation is the most applied unit operation in industrial plants due to its large application for ideal and non-ideal mixtures. Residue curve map is a tool used when one wants to test the feasibility of separation of a given mixture in a distillation column. This tool can be used as a preliminary estimate of probable products will be obtained after distillation of a mixture. Residue curve maps are usually calculated assuming equilibrium between liquid and vapor phases. However, it is known that the inclusion of mass transfer parameters can correct the assumption of equilibrium data presented closer to real distillation. An important property of residue curve maps is the presence of the distillation boundaries. A distillation boundary breaks the residue curve map in different regions of distillation, making it impossible to obtain any pure components of the mixture. In the 90 decade, few scientific studies have been published indicating the possibility of crossing distillation boundaries when non-equilibrium models were applied to calculate the residue curves. This verification contests the concept of distillation boundaries and should be analyzed in the further. The main purpose of this work was to develop software suitable for the construction of residue curve maps for ideal and non-ideal mixtures applying equilibrium models with and without correction for efficiency. Conventional activity models (NRTL, UNIQUAC and Wilson) were evaluated to describe the non-ideality liquid phase. Was considered the correlation of BARROS and WOLF (1997) for the calculation of efficiency in order to correct the assumption of the equilibrium phase. For this study, we evaluated the sensitivity of the residual curves when this correlation was employed, and also to examine the possibility of crossing the distillation boundaries. Using case study the ideal mixture of pentane-hexane-heptane and the mixture is non-ideal ethanol-water-acetone for validation of the developed software. The use of different activity models did not result in significantly different of residue curve map, showing that, for the case evaluated formed by acetone-chloroform-benzene three activity models behavior were quite similar and efficient displaying clearly the residue curve of the mixture evaluated. To study the sensitivity of residual curves as well as the possibility of crossing the distillation boundary five different cases were studied. The first case of study involved again the ideal mixture formed by pentane-hexane-heptane with relative deviation between the modeling of 3.83%. To a mixture of ethanol-water-acetone the relative deviation was approximately 3.67% were not observed the crossing of distillation boundary. For methanol-isopropanol-water were performed a comparison of data from this study with the literature pointing the model corrected by efficiency was closest to the real values of a distillation process. For the mixture formed by chloroform-acetone-benzene the relative deviation was 5.21% and was not found crossing the distillation boundary. Finally, we analyzed the mixture formed by acetone-chloroform-methanol where the relative deviation was 4.82%. Thus, it becomes apparent that the use of different models can create different regions of distillation due the distillation boundaries sensibility, so it is recommended to use non-equilibrium modeling or correlation for efficiency, because these models take into account parameters of mass transfer and energy generating more accurate data for the distillation process, particularly in regions near the distillation boundaries.

Keywords: Distillation, Residue Curve Maps, Equilibrium Models, Correction for Efficiency

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O processo de destilação é o método de separação mais largamente utilizado na indústria química. As primeiras publicações científicas sobre o assunto foram realizadas em torno do século XVI. Já na década de 80, HOLLAND (1981) cita o primeiro processo de destilação industrial, ainda em batelada, que mais tarde foi estudado por COFFEY e SOAREL (1985).

Em geral as misturas são divididas em misturas ideais e não ideais. Usualmente uma mistura pode ser classificada como ideal em baixas pressões (próximas a pressão atmosférica) e se possuir componentes com estrutura molecular semelhante. Quando se distancia dessa idealidade as substâncias são classificadas como não ideais. A modelagem para representar o comportamento de misturas não ideais não é tão elementar sendo necessário, por exemplo, equações de estado para expressar o comportamento não ideal da fase vapor na mistura e modelos de atividade para expressar o comportamento não ideal da fase líquida na mistura. Essas equações dependem do tipo ou da natureza dos componentes da mistura (SMITH e VAN NESS, 2000).

Apesar do grande esforço matemático em modelar misturas não ideais ainda existe um amplo campo a ser explorado. Para um projeto de sistema de separação a determinação de sequências e otimizações podem ser obtidos por métodos rigorosos para misturas multicomponentes. Contudo, para misturas não ideais o trabalho é mais complexo. Deste modo, técnicas gráficas, principalmente de misturas ternárias, vêm diminuir a dificuldade em cálculos rigorosos (PERRY e GREEN, 2007).

Uma ferramenta que pode ser utilizada nos projetos de colunas de destilação é o mapa de curvas residuais. Esses diagramas representam a variação da composição da fase líquida com o tempo em um processo de destilação (DOHERTY e PERKINS, 1978). Deste modo, os mapas de curvas residuais são ferramentas bastante úteis, pois, servem como parâmetro inicial para estimar possíveis produtos do processo de destilação. Atualmente, os mapas de curvas residuais são empregados na seleção do melhor solvente de arraste para determinado arranjo de colunas de destilação (PERRY e GREEN, 2007).

PERRY e GREEN (2007) apresentam algumas das aplicações dessa ferramenta para compreender o comportamento do processo de destilação:

- Controle: análise de balanços e perfis de colunas para auxiliar no sistema de controle;
- Modelagem de Processos: identificação de não convergência pelas especificações da coluna e determinação de estimativas iniciais de parâmetros da coluna, incluindo localização da posição de alimentação, número de estágios, razão de refluxo e composição dos produtos.
- Síntese de Processos: desenvolvimento conceitual, construção de fluxogramas para novos processos e modificação de um processo já existente;
- Avaliação de dados Laboratoriais: localização e confirmação de azeótropos ternários e conferência de consistência de dados termodinâmicos.
- Visualização de Sistemas: localização de fronteiras de destilação azeótropos e regiões de destilação, prováveis produtos e regiões de equilíbrio líquido-líquido.

YUAN e KAI (2004) estudaram sobre o comportamento de mapas de curvas residuais em destilação reativa obtendo parâmetros da destilação em todas as fases do processo, mostrando, os possíveis produtos que poderiam ser obtidos em cada momento do processo de destilação. JONG *et al.* (2010) utilizaram os mapas de curvas residuais para estudar a similaridade dos componentes de arraste (entrainer) na destilação azeotrópica e extrativa utilizando de simulações computacionais em colunas de destilação provaram que o mesmo solvente pode ser utilizado nos dois processos de destilação. MODLA (2011) estudou a síntese do acetado de etila através de etanol e ácido acético, utilizando os mapas de curvas residuais para sistemas reativos e não reativos como suporte na sua avaliação final das colunas de destilação. WANG e HUANG (2011) estudaram um solvente ideal para síntese do acetado de butila utilizando os mapas de curvas residuais de misturas reativas. MATSUDA e FUKANO (2012) estudaram o comportamento de mistura de álcoois formando misturas não ideais utilizando os mapas de curvas residuais para traçar o perfil das misturas envolvidas.

Mapas de curvas residuais são geralmente apresentados para misturas ternárias, visto que cada componente é localizado no vértice do triângulo e as curvas residuais podem ser visualizadas no campo bidimensional. A disposição dos componentes no diagrama deve ser favorável para uma rápida interpretação dos mapas residuais.

Curvas residuais são geralmente calculadas aplicando a suposição de equilíbrio de fases, ou seja, as correntes que deixam um prato qualquer em um processo de destilação estão em equilíbrio. Contudo, sabe-se que o modelo de estágios de equilíbrio é uma suposição hipotética que dificilmente pode ser alcançada num processo real de destilação. Na modelagem de não equilíbrio o processo de destilação é descrito pelas equações de fluxo de transferência simultânea de massas e de energia entre a fase líquida e vapor. O equilíbrio termodinâmico é admitido apenas na interface líquido vapor (TAYLOR *et al.*, 1993). Os modelos de não equilíbrio descritos por KRISHNAMURTHY e TAYLOR (1985) levam em conta equações de conservação de massa e energia tais equações são desenvolvidas para cada fase no modelo e o equilíbrio termodinâmico é admitido apenas na interface líquido vapor.

Uma desvantagem da aplicação do modelo de estágios de não-equilíbrio é o esforço computacional que é demandado na resolução das equações, além da complexidade das mesmas. Uma maneira mais simples de corrigir a suposição de equilíbrio de fases é a consideração de valores de eficiência que são calculados por correlações específicas.

São escassos os trabalhos encontrados na literatura que calculam mapas de curvas residuais considerando valores de eficiência. CASTILLO e TOWLER (1998) compararam curvas residuais calculadas com modelagem de equilíbrio e curvas residuais corrigidas por eficiência calculadas pelo método AIChE (1958). Segundo os autores foi observado que as trajetórias líquidas percorridas foram modificadas e que as fronteiras de destilação poderiam aumentar sua curvatura, levando em consideração as correções de eficiência.

Uma característica importante no mapa de curvas residuais é a presença de fronteiras de destilação. Uma fronteira de destilação divide o mapa de curvas residuais em regiões distintas de destilação, tornando impossível a obtenção de todos componentes da mistura puros. Pode-se entender que a fronteira de destilação também é uma trajetória líquida de composição, com a característica de dividir o diagrama em diferentes regiões de destilação. Desta forma, a fronteira de destilação também sofre modificações em sua trajetória quando modelos diferentes são aplicados em sua construção.

A partir da década de 80, diversos trabalhos científicos foram publicados discutindo a influência de parâmetros de transferência de massa no cálculo de curvas residuais e da fronteira de destilação (DOHERTY e CALDAROLA, 1985; BOSSEN *et al.*, 1993; CASTILLO e TOWLER, 1998; BAUR *et al.*, 1999; TAYLOR *et al.*, 2003, 2004; SPRINGER

e KRISHNA, 2001; SPRINGER *et al.*, 2002a,b,c; SPRINGER *et al.*, 2003; BAUR *et al.*, 2005; REIS *et al.*, 2004; REIS, 2006; MALINEN e TANSKANEN, 2009 e TEIXEIRA *et al.*, 2009).

Os trabalhos publicados pelo grupo do Professor Krishna colocam a possibilidade de cruzamento de fronteira de destilação quando o modelo de não equilíbrio era aplicado. Essa constatação contradiz os trabalhos anteriores, principalmente o trabalho original de DOHERTY E CALDAROLA (1985) que definem uma fronteira de destilação como uma curva residual impossível de ser atravessada. Analisando os trabalhos do grupo (BAUR *et al.*, 1999; SPRINGER *et al.*, 2002 a, b, c; NAVA e KRISHNA, 2003 e BAUR *et al.*, 2005) nota-se que os autores compararam curvas residuais calculadas com o modelo de estágios de não equilíbrio com fronteiras de destilação calculadas com o modelo de equilíbrio, obtendo, portanto, conclusões duvidosas. Esse equívoco foi reportado nos trabalhos de REIS *et al.* (2004); REIS (2006); LUCIA e TAYLOR (2006a,b) e TEIXEIRA *et al.* (2009).

O objetivo central desse trabalho foi desenvolver um programa computacional para cálculo de mapas de curvas residuais para sistemas ideais e não ideais utilizando modelos de equilíbrio e uma modelagem com correção por eficiência fazendo, assim, um estudo do grau de sensibilidade das curvas ao utilizar diferentes modelagens, bem como uma análise da possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação para as diferentes misturas que envolvem o presente trabalho.

A princípio, uma mistura ideal formada por pentano-hexano-heptano foi utilizada para comparação e validação do programa computacional. Em seguida foi realizado um estudo comparativo dos modelos de atividade (NRTL, UNIQUAC e WILSON) utilizando a mistura não ideal formada por clorofórmio-acetona-benzeno com o objetivo de avaliar a diferença desses modelos no cálculo dos mapas de curvas residuais. Por fim, foi realizado um estudo das correlações de eficiência visando a correção da suposição de equilíbrio do sistema para as misturas pentano-hexano-heptano, etanol-água-acetona, isopropanol-metanol-água, acetona-clorofórmio-benzeno e acetona-clorofórmio-metanol. Este estudo foi realizado para medir o grau de sensibilidade das curvas residuais aplicando diferentes modelagens nos sistemas, bem como para avaliar a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação.

O presente trabalho está apresentado da seguinte forma: o capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica a respeito do processo de destilação e a importância dos mapas de curvas

residuais para essa operação unitária. Além disso, mostra todo desenvolvimento ao longo do tempo dessa ferramenta e como está sendo abordado os mapas de curvas residuais na atualidade. O capítulo 2 ainda traz aspectos de fundamental importância no desenvolvimento do trabalho como o entendimento dos processos de eficiência em uma coluna de destilação e os conceitos de modelagem de equilíbrio e não equilíbrio no desenvolvimento do programa e equacionamento dos mapas de curvas residuais. O capítulo 3 trata da metodologia e explicações necessárias para construção dos programas do presente trabalho. O capítulo 4 traz os resultados e discussões do presente trabalho e o capítulo 5 encerra com considerações finais e sugestões para futuros trabalhos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – PROCESSOS DE DESTILAÇÃO

O processo de separação mais largamente usado na indústria química é a destilação (também chamada de fracionamento ou destilação fracionada). A separação das espécies está ordenada na diferença de volatilidade dos componentes envolvidos no processo. Na destilação, uma fase vapor entra em contato com uma fase líquida e ocorre transferência de massa entre as duas fases (GOMIDE, 1998).

A fase líquida e a fase vapor contêm, em geral, as mesmas espécies, contudo em concentrações relativamente diferentes. A fase líquida está no seu ponto de bolha e a fase vapor em seu ponto de orvalho. Assim, ocorre transferência simultânea de massa da fase líquida pela vaporização e da fase vapor pela condensação. O efeito final deste processo é o aumento da concentração da espécie mais volátil no vapor e da espécie menos volátil no líquido. O processo de vaporização e a condensação envolvem os calores latentes de vaporização das espécies envolvidas, e os efeitos térmicos gerados pelos componentes devem entrar nos cálculos da coluna de destilação. Numa solução ideal, a volatilidade pode ser relacionada diretamente a pressão de vapor dos componentes puros. Nas soluções não ideais não existe uma relação simples (GOMIDE, 1998).

Pelo fato de a destilação envolver a vaporização e a condensação das misturas muitas vezes são necessárias grandes quantidades de energia. Apesar de sua grande eficiência, a destilação simples tem suas limitações. Não se pode separar misturas azeotrópicas por destilação simples. A Figura 2.1 mostra um esboço de uma coluna de destilação simples em que a alimentação é separada em produto de topo e produto de fundo.

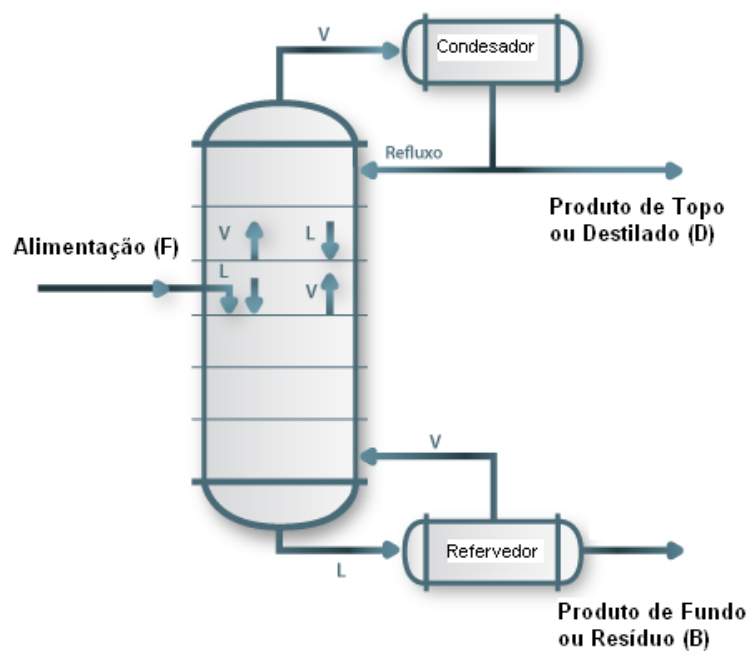


Figura 2.1 – Coluna de destilação simples (<http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.>)

Em uma destilação simples é sabido que o destilado ou produto de topo (D) será o componente mais volátil da mistura, de outro lado, o resíduo ou produto de fundo (B) será o componente menos volátil. Todavia, quando as espécies envolvidas num processo de separação possuem baixa volatilidade relativa ou formam um azeótropo o processo mais indicado para fazer tal separação é a destilação azeotrópica ou a destilação extrativa (KISTER e HENRY, 1992).

2.1.1 – SISTEMAS AZEOTRÓPICOS

Quando a composição da fase líquida é igual à composição da fase vapor dizemos que nesse ponto a mistura forma uma azeótropo, como pode ser visualizado na Figura 2.2.

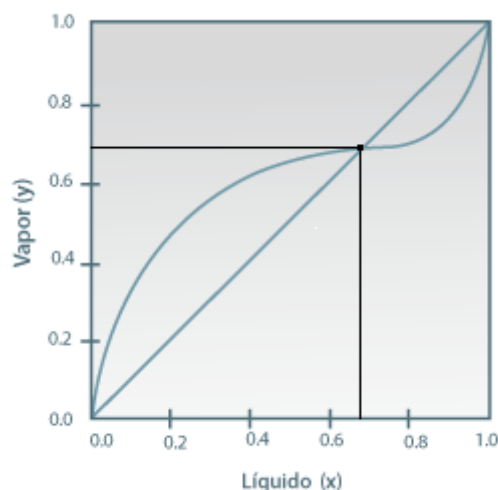


Figura 2.2 – Formação de um azeótropo (<http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index>).

A ocorrência do azeótropo é uma constatação de que a mistura não exibe um comportamento ideal naquele ponto, isto é, de que existem desvios significativos da Lei de Raoult. As espécies que possuem temperaturas de ebulição próximas têm maior probabilidade de exibirem azeótropos do que aquela mistura que não possuem pontos de ebulição próximos (WIDAGDO e SEADER, 1996).

Segundo MCKETTA (1993) quando a diferença entre os pontos de ebulição de uma mistura é superior a 30°C a possibilidade de ocorrer azeótropo é muito pequena. Desta forma, quando o coeficiente de atividade é maior que a unidade, apresentando desvios positivos da lei de Raoult, as moléculas dos componentes do sistema repelem-se e apresentam uma alta pressão parcial. A partir disso nota-se a formação de um azeótropo de mínimo ponto de ebulição ou de máxima pressão, como observado nas Figuras 2.3d e 2.4d. Para valores de coeficiente de atividade menor que a unidade, desvios negativos na lei de Raoult resultam em baixas pressões parciais e na formação de azeótropos de máximo ponto de ebulição ou azeótropos de mínima pressão, como observado nas Figuras 2.3b e 2.4b.

A Figura 2.3a representa os desvios negativos do comportamento de solução ideal. Quando esses desvios se tornam suficientemente grandes em relação à diferença entre as pressões de vapor das duas espécies puras a curva $P-x_1$ exibe um mínimo como mostrado na Figura 2.3b para o sistema clorofórmio (1) / tetra-hidrofurano (2) a 30°C. A Figura 2.3b mostra que a curva $P-y_1$ também tem um mínimo no mesmo ponto. Desta maneira, nesse

ponto onde $x_1 = y_1$ as curvas dos pontos de orvalho e de bolha são tangentes à mesma linha horizontal e este ponto é definido como ponto de azeótropo de mínima pressão.

Os dados do sistema binário furano (1) / tetracloreto de carbono (2), a 30°C, mostrados na Figura 2.3c, fornecem um exemplo de um sistema no qual a curva $P-x_1$ exibe pequenos desvios positivos em relação ao comportamento ideal. Etanol (1) / tolueno (2) é um sistema no qual os desvios positivos são grandes o suficiente para ocasionarem um máximo na curva $P-x_1$ como na Figura 2.3d. Deste modo, o sistema exibe um azeótropo de máxima pressão e as concentrações da fase líquida e vapor são iguais neste ponto.

Como os processos de destilação são conduzidos, na maioria das vezes, em condições nas quais a pressão é praticamente constante e em poucos casos com a temperatura constante, os diagramas $T-xy$ com dados a pressão constante possuem maior interesse comercial.

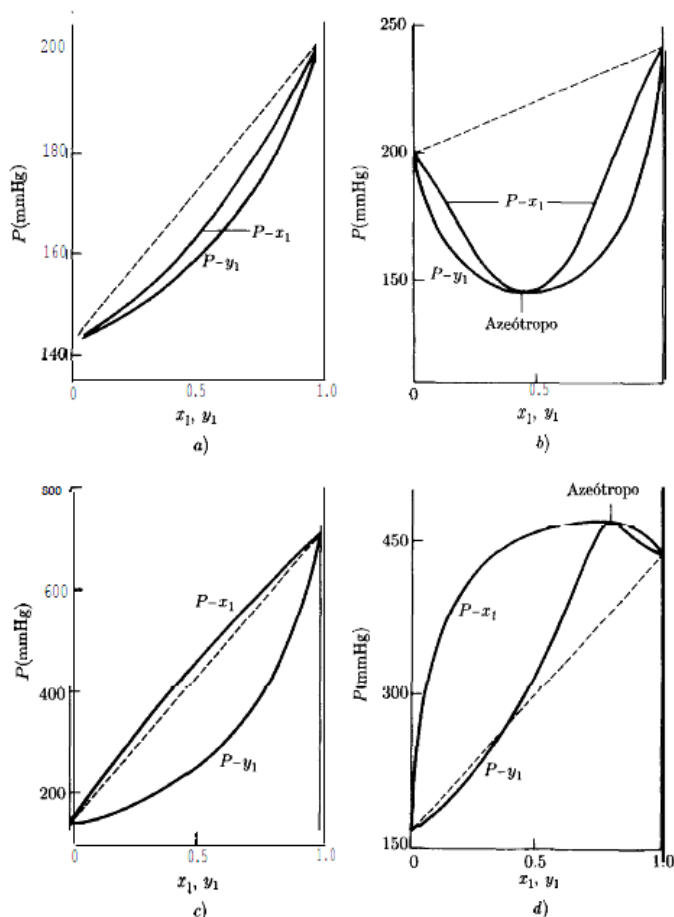


Figura 2.3 – Diagramas $P-xy$ a temperatura constante (SMITH e VAN NESS, 2000).

Os quatro diagramas referentes a pressão constante e variação em $T-xy$ são apresentados na Figura 2.4. Nota-se que as curvas dos pontos de orvalho ($T-y_i$) estão sempre

posicionadas acima das curvas dos pontos de bolha ($T-x_i$). Além disso o azeótropo de mínima pressão da Figura 2.3b aparece como azeótropo de máxima temperatura (Figura 2.4b). Deste modo, existe uma correspondência análoga entre as Figuras 2.3d e 2.4d.

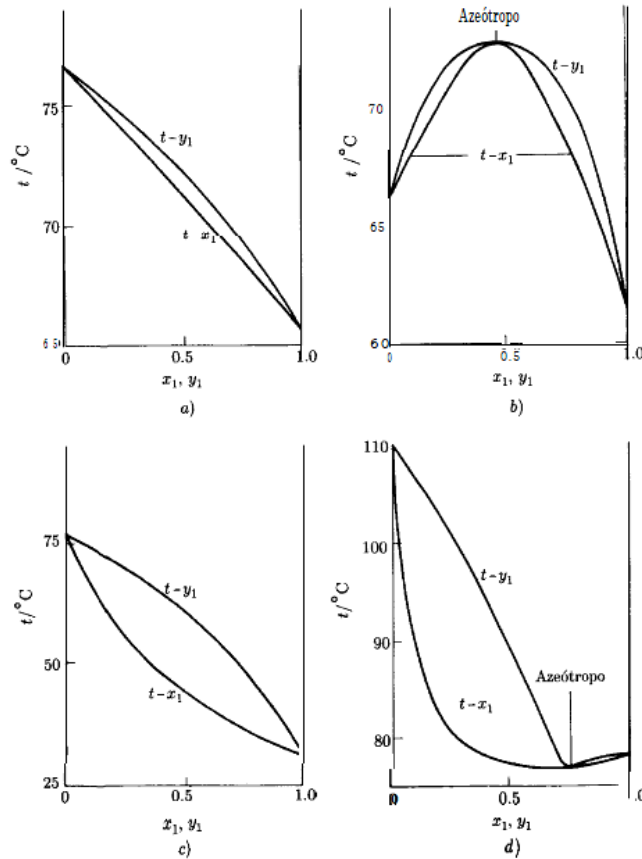


Figura 2.4 – Diagramas T-xy a pressão constante (SMITH e VAN NESS, 2000).

Atualmente, mais de 90% dos azeótropos descritos na literatura são de mínimo de temperatura ou de máximo de pressão. Independente de ser um azeótropo de mínimo ou de máximo de temperatura pode, também, ser do tipo heterogêneo ou homogêneo. Deste modo, azeótropos homogêneos apresentam, simplesmente, uma fase líquida em equilíbrio com a fase vapor. Já os azeótropos do tipo heterogêneo, apresentam mais de uma fase líquida em equilíbrio com a fase vapor, e este, é sempre um azeótropo de mínimo de temperatura como mostrado na Figura 2.4d (SMITH e VAN NESS, 2000).

Existem ainda poucos estudos sobre azeótropos multicomponentes devido ao fato da alta complexidade de identificação e entendimento do processo. A maioria dos estudos de azeótropos se restringe a misturas binárias e ternárias, mas é possível, dependendo do caso em

questão, utilizar as informações dos pares de binários para avaliar o comportamento que um azeótropo multicomponente pode representar em determinada destilação (WINNICK, 1997).

Todavia, quando os componentes envolvidos em um processo de destilação formam azeótropo é necessário se utilizar de outras ferramentas para realizar a separação dos componentes. Atualmente, os processos mais indicados são: destilação azeotrópica e a destilação extrativa.

2.1.2 – DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA

Na tentativa de se separar misturas azeotrópicas a primeira alternativa que deve ser investigada é a separação através da variação de pressão dentro da coluna de destilação. Caso a mistura azeotrópica seja insensível quando submetida a variação de pressão, ou mesmo se essa alternativa seja economicamente inviável então, é necessário a adição de um componente adicional no sistema (FIEN e LIU, 1994).

A destilação azeotrópica é utilizada para separar misturas azeotrópicas. Neste caso, um novo componente chamado composto de arraste ou entrainer deve ser adicionado à mistura inicial formando, deste modo, um novo azeótropo que deve ser do tipo heterogêneo, ou seja, deve ocorrer a formação de duas fases líquidas (SOARES e BLUMA, 1998).

Esse novo azeótropo formado com a adição do componente de arraste pode ser retirado como produto de topo (azeótropo de mínimo ponto de ebulição) ou como produto de fundo (azeótropo de máximo ponto de ebulição) da coluna de destilação, enquanto que um dos componentes da mistura originária é conseguido puro na outra extremidade da coluna. Uma segunda coluna deve ser adicionada para separação do componente de arraste.

2.1.3 - DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Atualmente a destilação extrativa é muito empregada para separar espécies com volatilidades muito próximas, o que pelos métodos convencionais requer muitos estágios e razões de refluxo elevadas. O método consiste em adicionar outro componente ao sistema, chamado solvente extrator ou simplesmente solvente, que aumenta a volatilidade relativa dos componentes a separar. Este modo de operação requer uma segunda coluna para recuperar o

solvente utilizado. Apenas pequenas quantidades de solventes são perdidas nesse tipo de operação (GOMIDE, 1988).

Segundo VAN WINKLE (1967) na escolha de um solvente adequado para a destilação extrativa alguns critérios devem ser observados:

- O solvente não deve perder suas propriedades com o aumento de temperatura, ou seja, deve ser termicamente estável;
- O solvente deve possuir preço acessível e ser de fácil obtenção;
- O solvente deve possuir baixo calor latente, pois parte dele será vaporizada no processo de destilação;
- O solvente deve ser inerte às espécies da mistura que está sendo adicionado;
- O solvente deve implicar em uma rápida e fácil separação da mistura a qual foi adicionado;
- O solvente não pode ser tóxico nem corrosivo evitando, assim, acidentes indesejados.

Deste modo, os mapas de curvas residuais são uma excelente ferramenta computacional de projeto para ser utilizada em processos de destilação azeotrópica e extrativa, ou seja, tal ferramenta ajuda na escolha do melhor solvente para o processo de destilação fazendo estimativas preliminares dos possíveis produtos antes mesmo do processo de destilação ser realizado.

2.2 – DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV)

O equilíbrio termodinâmico é observado quando a Energia Livre de Gibbs é mínima em determinada pressão e temperatura. As composições de equilíbrio dependem de muitas variáveis como temperatura, pressão e natureza química das substâncias que compõem a mistura. A termodinâmica de equilíbrio de fases procura estabelecer relações entre essas propriedades. A base termodinâmica para a solução do problema do equilíbrio líquido-vapor é dada por um critério de equilíbrio relacionado à igualdade dos potenciais químicos através das fases, ou seja,

$$\mu_i^l = \mu_i^v \quad (i = 1, \dots, n) \quad (2.1)$$

ou em termos de fugacidade:

$$f_i^l = f_i^v \quad (i = 1, \dots, n) \quad (2.2)$$

A fugacidade da fase líquida é função da temperatura, pressão e n-1 frações molares na fase líquida, x_i . Da mesma maneira, a fugacidade da fase vapor é função da pressão, temperatura e n -1 frações molares na fase vapor, y_i .

Tomando um estágio de uma coluna de destilação como ideal o equilíbrio entre as fases se dá depois de um tempo muito grande de contato entre as fases. Nesse momento pode-se assumir que o sistema está em equilíbrio termodinâmico. A relação entre as composições de um determinado componente em duas diferentes fases em equilíbrio é dada pela razão de equilíbrio, sendo essa função da temperatura, pressão e composição da fase líquida. Outros termos comuns usados para a razão de equilíbrio são: constante de equilíbrio, constante K ou razão de equilíbrio.

A volatilidade relativa de um componente é determinada como:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (2.3)$$

Logo a razão de equilíbrio é definida:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.4)$$

Onde:

α_{ij} = volatilidade relativa da mistura ij;

K_i = constante de equilíbrio para o componente i;

y_i = fração molar do componente i na fase vapor;

x_i = fração molar do componente i na fase líquida.

2.2.1 – ABORDAGEM ASSIMÉTRICA OU GAMMA/PHI

No presente trabalho foi utilizada a abordagem Gamma/Phi, pois o programa formulado constrói mapas de curvas residuais em baixas pressões próximas à atmosférica

($\hat{\phi}_i^v = 1$) e ainda existe uma grande não idealidade da fase líquida que foi calculada pelos modelos clássicos de atividade NRTL, UNIQUAC e WILSON. Deste modo, para uma dada espécie i a fugacidade da fase vapor na mistura pode ser escrita como:

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (2.5)$$

e para uma espécie i a fugacidade da fase líquida na mistura pode ser escrita como:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i^l f_i \quad (2.6)$$

Onde:

f_i = fugacidade da espécie i pura na temperatura e pressão da mistura;

$\hat{f}_i^v$ = fugacidade da espécie i na mistura na fase vapor;

$\hat{f}_i^l$ = fugacidade da espécie i na mistura na fase líquida;

$\hat{\phi}_i^v$ = coeficiente de fugacidade da mistura da espécie i na fase vapor;

γ_i^l = coeficiente de atividade da espécie i na fase líquida;

y_i = fração molar do componente i na fase vapor;

x_i = fração molar do componente i na fase líquida;

P = pressão do sistema.

A fugacidade do componente i puro, no estado líquido a temperatura e pressão do sistema pode ser escrita como:

$$f_i = P_i^{sat} \phi_i^{sat} POY_i \quad (2.7)$$

Onde:

$$POY_i = \exp \left[\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] = \text{fator de Poyting}; \quad (2.8)$$

P_i^{sat} = pressão de saturação da espécie i em determinada temperatura do sistema;

ϕ_i^{sat} = coeficiente de fugacidade da espécie i pura na saturação;

V_i^l = volume do líquido saturado do componente i puro;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura do sistema;

P = pressão do sistema.

Podem ser realizadas algumas simplificações no equacionamento mostrado acima de modo a torná-lo mais simples sem perder a precisão no cálculo. Assim, a fase vapor pode ser considerada ideal quando a pressão está próxima à pressão atmosférica. Deste modo, os coeficientes de fugacidade em mistura e de puro na saturação são ambos unitários $\hat{\phi}_i^{sat} = \hat{\phi}_i^v = 1$ onde, $\hat{\phi}_i$ é coeficiente de fugacidade da espécie i na mistura. O termo exponencial (Equação 2.8) é conhecido como correção de Poyting, e expressa os desvios da fase líquida devido ao efeito da pressão. Se a pressão de trabalho é baixa ou próxima da pressão de vapor, este termo é usualmente desprezado. Deste modo, tem-se a seguinte equação, conhecida como Lei de Raoult modificada.

$$x_i \gamma_i^l P_i^{sat} = y_i P \quad (2.9)$$

Deste modo, a fase líquida não é ideal e o coeficiente de atividade deve ser calculado pelos modelos de atividade. Existem vários modelos termodinâmicos que realizam o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida. Neste trabalho foram utilizados três modelos clássicos NRTL, UNIQUAC e WILSON.

2.3 – MODELOS DE ATIVIDADE

2.3.1– NRTL

O modelo de atividade NRTL (non-random two liquid) foi proposto por RENON e PRAUNITZ (1968). Tal modelagem é baseada na concepção de composição local e é aplicado a sistemas não eletrolíticos para determinação do equilíbrio líquido vapor, líquido líquido e líquido líquido vapor. Para sistemas fortemente não ideais, o modelo NRTL pode fornecer uma boa representação dos dados experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os seus parâmetros de interação.

Para um sistema multicomponente, a equação NRTL para o modelo de atividade é:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C \tau_{ij} G_{ij} x_{ij}}{\sum_{k=1}^C G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^C \frac{G_{ij} x_j}{\sum_{k=1}^C G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^C G_{kj} x_k} \right) \quad (2.10)$$

Onde:

γ_i = coeficiente de atividade da espécie i na fase líquida;

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad e \quad \tau_{ji} = \frac{A_{ij}}{RT} \quad (2.11)$$

α_{ji} = constantes relacionadas a não aleatoriedade para as interações;

A_{ij} = parâmetro de energia característico da interação residual entre os componentes i e j, independente de T.

2.3.2 – UNIQUAC

ABRAMS e PRAUNITZ (1975) desenvolveram o modelo UNIQUAC (*Universal quase-chemical*). O modelo é aplicado a misturas líquidas não eletrolíticas, contendo componentes polares e apolares, incluindo sistemas com miscibilidade parcial. O modelo pode ser estendido às misturas de moléculas que diferem em tamanho e forma. A composição local é também utilizada neste modelo. A equação do UNIQUAC, para o cálculo do coeficiente de atividade é:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^C x_j l_j - q_i^0 \left[\ln \left(\sum_{j=1}^C \theta_j^0 \tau_{ij} \right) - 1 + \sum_{j=1}^C \frac{\theta_j^0 \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^C \theta_k^0 \tau_{kj}} \right] \quad (2.12)$$

Onde:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^C x_j q_j} \quad (2.13)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^C r_j q_j} \quad (2.14)$$

$$\ln \tau_{ij} = \frac{-u_{ij}}{RT} \quad (2.15)$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (2.16)$$

$$z = 10 \quad (2.17)$$

u_{ij} =parâmetro de energia característico da interação residual entre os componentes i e j, independente de T;

q_i = parâmetro de área de Van der Waals;

r_i = parâmetro de volume de Van der Waals.

2.3.3 – WILSON

WILSON (1964) apresentou um modelo que relacionava G^E com as frações molares introduzindo o conceito de composição local. Deste modo, o conceito de composição local indica que a composição de um sistema nas vizinhanças de uma molécula não é idêntica à composição total do sistema, devido às forças intermoleculares que agem neste. Assim, o modelo de Wilson pode ser estendido a misturas multicomponentes e pode ser escrito como:

$$\ln \gamma_i = \ln \left[\sum_j x_j \Lambda_{kj} \right] + 1 - \sum_i \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}} \quad (2.18)$$

Onde:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \left(\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (2.19)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{V_i}{V_j} \exp \left(\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{jj}}{RT} \right) \quad (2.20)$$

Em que V_j e V_i são os volumes molares na temperatura dos líquidos puros.

2.4 – PRESSÃO DE VAPOR

No equilíbrio termodinâmico, verifica-se que na predição do equilíbrio líquido-vapor, além do cálculo dos coeficientes de atividade, é necessário, também, o cálculo da pressão de vapor de cada uma das espécies que constituem o sistema. Neste trabalho, as pressões de vapor das espécies puras serão calculadas através da Equação de Antoine estendida onde os parâmetros foram todos retirados do Simulador UniSim Design R400:

$$\ln P_i^{sat} = A_i + \frac{B_i}{T+C_i} + D_i * \ln(T) + E_i * T^{F_i} \quad (2.21)$$

Onde:

P_i^{sat} = Pressão de saturação da espécie i em kPa;

T = temperatura em K

A_i, B_i, C_i, D_i, E_i e F_i = são os parâmetros da equação para espécie i pura.

2.5 – MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS

Em 1901 SCHREINEMAKERS desenvolveu o termo “Mapas de curvas residuais” que representa a variação da composição da fase líquida com o tempo durante um processo de destilação simples (DOHERTY e PERKINS, 1978). O processo de destilação simples consiste na vaporização de uma mistura líquida em um tanque onde não ocorre alimentação contínua, reciclo ou estágios com recheio. Deste modo, com o passar do tempo ocorre a retirada de vapor e o líquido remanescente permanece no tanque torna-se rico, em composição, no componente menos volátil (Figura 2.5).

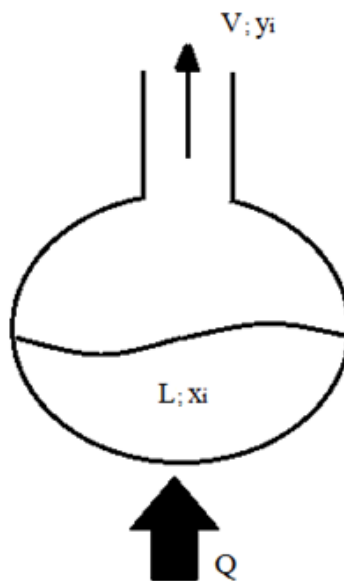


Figura 2.5 – Tanque de destilação batelada.

Desta forma, as setas nos mapas de curvas residuais representam o sentido da trajetória da composição líquida no processo de destilação e sempre partem de menores temperaturas para maiores temperaturas de ebulição, ou seja, sempre no sentido de aumento do tempo de processo da destilação. Todavia, partindo-se de diferentes composições iniciais da mistura líquida num processo de destilação simples são geradas diferentes curvas residuais para o sistema (DOHERTHY e PERKINS, 1978).

Embora as curvas residuais tenham sido primeiramente desenvolvidas para o processo de destilação simples, este conceito também pode ser aplicado em colunas empacotadas a refluxo total (DOHERTY e DONGEN, 1985). Curvas residuais também representam qualitativamente o comportamento de colunas multiestágios a refluxos finitos (DOHERTY e MALONE, 2001).

Mapas de curvas residuais são geralmente apresentados para misturas ternárias. Os componentes puros são dispostos nos vértices do triângulo e suas arestas também representam curvas residuais. A disposição dos componentes no diagrama deve ser favorável para uma rápida interpretação dos mapas residuais. Todavia, não existe um consenso entre os autores sobre essa disposição. FIEN e LIU (1994) e SEADER e HENLEY (1998) afirmam que o componente de mais baixo ponto de ebulição deve ser colocado no vértice superior do triângulo, e os componentes de ponto de ebulição mais alto e intermediário devem ser colocados nos vértices da direita e da esquerda, respectivamente, como não existe um consenso geral na literatura neste trabalho, não será adotado nenhum tipo de convenção. Deste modo, os componentes puros serão dispostos no diagrama de maneira a gerar uma rápida interpretação do sistema com as setas sempre apontando no sentido do aumento da temperatura de ebulição e do aumento do tempo durante o processo de destilação simples.

As Figuras 2.6, 2.7 e 2.8 mostram três mapas de curvas residuais, o primeiro para um sistema ideal e o restante para um sistema apresentando dois ou mais azeótropos respectivamente.

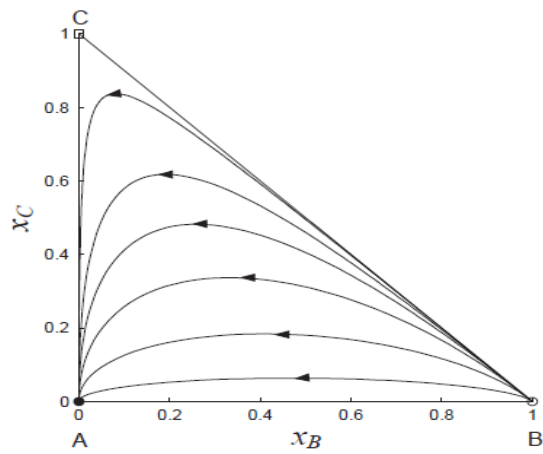


Figura 2.6 -Mapa de curva residual para sistema ideal (YUAN e KAI, 2004).

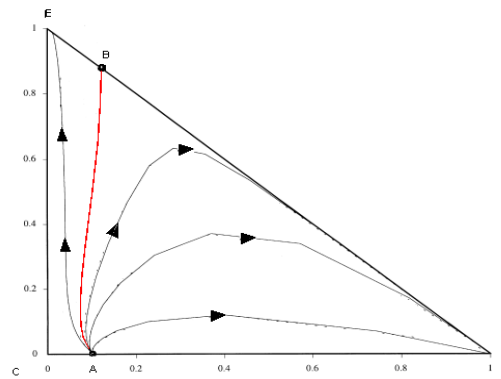


Figura 2.7 - Mapa de curva residual de um sistema apresentando dois azeótropos (YUAN e KAI, 2004).

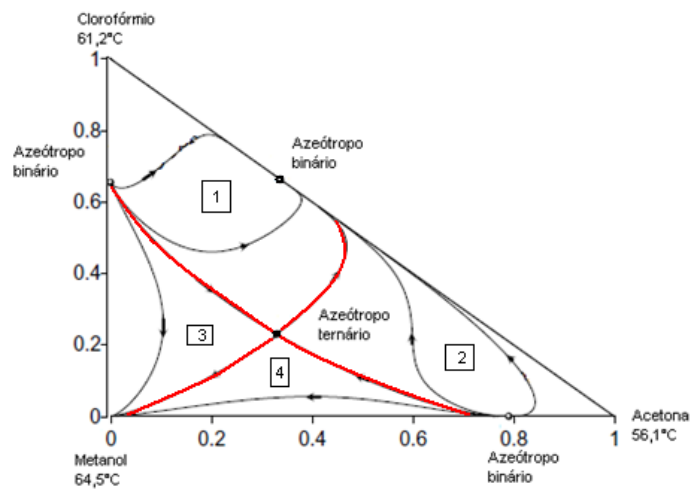


Figura 2.8 - Mapa de curva residual de um sistema apresentando cinco azeótropos (DENNIS *et al.*, 2004)

Em um sistema que se comporte como na Figura 2.6, onde não ocorre a formação de nenhum azeótropo, independente da posição da alimentação na coluna e da concentração dos reagentes da alimentação sempre teremos produtos puros no final do processo de destilação. Assim, o produto de topo ou destilado será sempre o componente mais volátil do sistema. Na Figura 2.6, todas as curvas residuais caminham para o produto menos volátil, que será o produto de fundo na coluna de destilação.

Na Figura 2.7 ocorre a formação de dois azeótropos dividindo o sistema em duas partes. Se um líquido saturado com composição inicial localizado na região ABD sofrer destilação, invariavelmente, a composição do resíduo estará dentro dessa área. A curva AB assume o papel de barreira (separatriz ou fronteira de destilação) sendo, assim, o limite máximo de destilação da determinada região. DOHERTY e PERKINS (1978) caracterizam o termo separatriz como sendo “um caminho que começa e termina em ponto singular”. Os pontos singulares de um mapa de curvas residuais são aquele onde a derivada da composição da fase líquida sob o tempo é zero ($dx_i/dt=0$), ou seja, a força exigida para mudar a direção da composição líquida é zero. Uma particularidade importante da separatriz diz que esta não pode ser cruzada, em nenhum dos seus lados, por uma curva residual (DOHERTY e CALDAROLA, 1985). Esta divisão do triângulo em regiões específicas é a principal característica que difere misturas azeotrópicas daquelas não azeotrópicas em um mapa de curvas residuais.

Existem mapas com auto grau de complexidade gerando varias fronteiras de destilação inclusive azeótropos ternários, como no caso da Figura 2.8. Apesar dos componentes não seguirem a disposição recomendada por FIEN e LIU (1994) o diagrama sugere uma rápida e fácil interpretação. Este diagrama ternário contém três azeótropos binários, um azeótropo ternário e quatro regiões de destilação. Portanto, se o objetivo final dessa mistura ternária é obter metanol puro deve-se atentar ao fato da posição e concentração da alimentação na coluna de destilação, sendo esses dois fatores que irão definir o produto obtido na corrente de topo e corrente de fundo. Caso a composição da alimentação esteja situada nas áreas 1 ou 2 o produto obtido no destilado invariavelmente é uma mistura contendo clorofórmio e acetona de acordo com o peso molecular. De outra forma, caso a composição da alimentação esteja situada nas áreas 3 ou 4 o produto obtido, ao final da destilação, será metanol puro como produto de fundo.

A condição de um ponto singular é verificada nos vértices do triângulo e nos pontos de azeótropo. Como exemplo, na Figura 2.6 existem três pontos singulares formados pelos três vértices do triângulo. Já na Figura 2.7 existem cinco pontos singulares: três vértices e dois azeótropos. Por fim na Figura 2.8 existem sete pontos singulares: três vértices, três azeótropos binários e um azeótropo ternário.

As curvas residuais sempre seguem em direção do aumento de temperatura, ou seja, partem da região menor temperatura com destino a região de maior temperatura. Essas curvas sempre irão divergir nos vértices com componentes de baixa temperatura de ebulição e irão convergir para os componentes de alta temperatura de ebulição. Todavia, existem vértices que estão com a temperatura de ebulição no nível intermediário e as curvas residuais nunca irão começar ou terminar nesses pontos. Os pontos onde as curvas residuais começam ou terminam são denominados de nós e todos os outros são denominados de pontos de sela. Estes nós podem ser estáveis ou instáveis como mostrados na Figura 2.9.

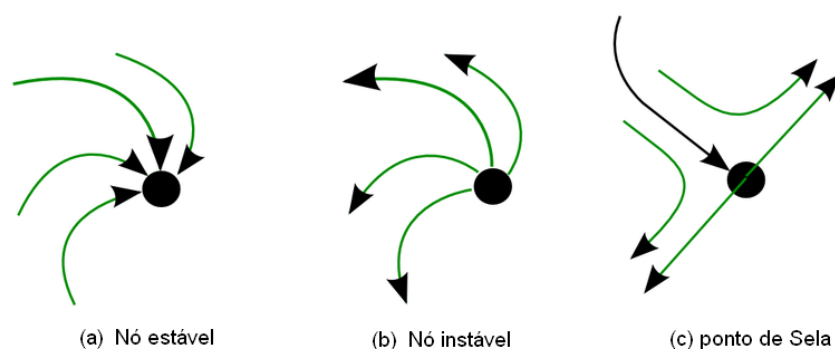


Figura 2.9 – Pontos de nós e ponto de sela em curvas residuais.

Deste modo, uma curva residual sempre parte de um nó instável em direção a um nó estável ocorrendo em qualquer área da destilação. O ponto de sela afasta sempre uma curva, ele nunca tem curvas residuais começando ou terminando. Portanto, em um mapa de curvas residuais, as curvas sempre partem de baixas temperaturas de ebulição onde o nó é instável em direção ao aumento de temperatura onde o nó é estável como mostra a Figura 2.10.

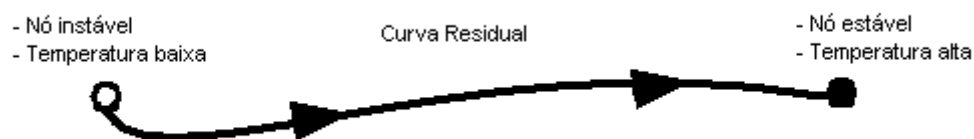


Figura 2.10 – Caminho de uma curva residual.

FIEN e LIU (1994) em seus estudos adotavam a seguinte regra básica: um azeótropo ternário somente pode ser um nó estável ou instável se e somente se um dos componentes da mistura possuir grande diferença de temperatura de ebulição em relação aos outros componentes ou somente quando a soma dos números de nós das espécies puras e o número de azeótropos binários fossem menores que quatro. De outra maneira, seria um ponto de sela esse azeótropo ternário. Como no exemplo da Figura 2.8 a mistura ternária contendo clorofórmio, acetona e metanol possuem um nó estável e três azeótropos binários totalizando uma soma de quatro, ou seja, de fato, o azeótropo ternário é um ponto de sela segundo a regra adotada pelos autores.

2.6 – EQUACIONAMENTO DAS CURVAS RESIDUAIS

No trabalho desenvolvido por DOHERTY E PERKINS (1978) uma definição matemática a respeito de mapas de curvas residuais foi apresentada pelos autores. Eles criaram um conjunto de equações diferenciais ordinárias manipulando equações de balanço de massa. Tais equações são utilizadas para misturas homogêneas não ideais sem reação química em um processo de destilação simples (Equação 2.22):

$$\frac{dx_i}{d\xi} = (x_i - y_i) \quad i = 1, 2, 3 \dots, c \quad (2.22)$$

Onde:

x_i = fração molar da espécie i líquida;

y_i = fração molar da espécie i gasosa;

ξ = tempo adimensional em um processo de destilação simples;

c = número total de componentes da mistura.

A Equação 2.22 é um conjunto de C equações diferenciais ordinárias, linearmente independentes, que modelam o perfil de composição líquida em função do tempo. No caso de uma mistura composta de três espécies são necessárias três equações diferenciais ordinárias para descrever o processo. Deste modo, as composições da fase vapor e líquida estão associadas por:

$$\sum_i^c x_i = 1 \quad (2.23)$$

$$\sum_i^c y_i = 1 \quad (2.24)$$

Assim, a modelagem com as equações diferenciais ordinárias estaria completa com a enumeração das condições iniciais, ou seja, as composições iniciais de alimentação na fase líquida:

$$x_i(\xi) \text{ com } i = 1, 2, 3 \dots, c - 1 \text{ em } \xi = 0 \quad (2.25)$$

Portanto, o cálculo de uma curva residual é obtido pela definição da composição inicial, uma relação entre as composições das fases líquida e vapor e a integração do conjunto de equações diferenciais apresentado na Equação 2.22. Alguns procedimentos simplificados de cálculo foram apresentados na literatura. DOHERTY e DONGEN (1985) apresentaram um método para estudo de mapas de curvas residuais de misturas ternárias, sendo necessário conhecer a quantidade de azeótropos binários e ternários do sistema, além do conhecimento prévio das temperaturas de ebulição das espécies puras. FOUCHER *et al.* (1991) apresentaram um método para avaliar o comportamento de mapas de curvas residuais a partir das temperaturas das espécies puras envolvidas e a composição dos azeótropos. Esse método possui uma vantagem de demandar um pequeno número de informações do sistema o qual se deseja fazer as curvas, tornando-o, assim, simples a aquisição do esboço preliminar das curvas residuais. Normalmente, as curvas residuais são facilmente obtidas pela integração numérica da Equação 2.22.

Uma característica importante das curvas residuais é a ocorrência de fronteiras de destilação ou barreiras de destilação. Deste modo, caso o mapa de curvas residuais, para determinado sistema, não possua nenhuma fronteira de destilação, é possível obter todos os produtos em composição pura. Entretanto, se o mapa de curvas residuais exibe pelo menos uma fronteira de destilação, e assumindo que uma curva residual não pode cruzá-la, então, é

impossível obter todos os componentes puros. Na Figura 2.11 percebe-se que a curva residual que parte do vértice superior D da espécie pura e termina no azeótropo binário formado pelo vértice B e A. Tal curva não pertence nem a região 1 nem a região 2. Sendo assim, como não pertence a ambas as regiões de destilação essa curva é uma fronteira de destilação ou barreira de destilação (FOUCHER *et al*, 1991).

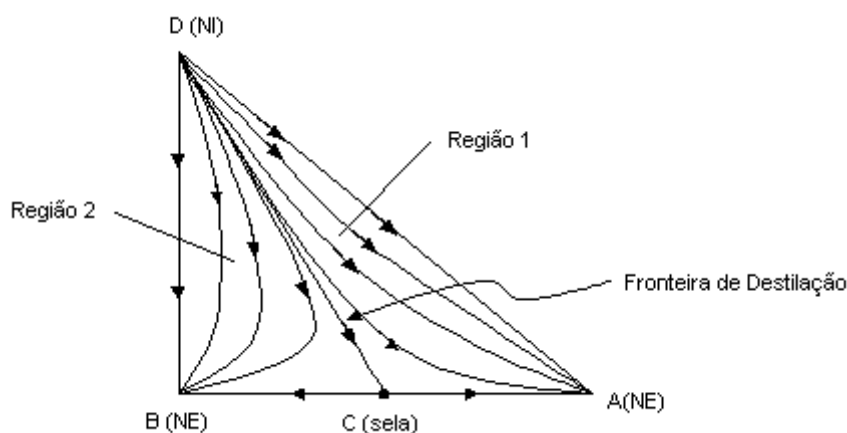


Figura 2.11 – Mapa de curva residual apresentando uma barreira de destilação (FOUCHER *et al.*, 1991).

Onde:

D (NI)= composição da espécie D, curvas partindo de um nó instável.

A (NE)= composição da espécie A, curvas chegando em um nó estável.

B (NE)= composição da espécie B, curvas chegando em um nó estável.

A existência desses limites de destilação dividindo o mapa residual em regiões distintas é a diferença fundamental entre misturas azeotrópicas e misturas não azeotrópicas em mapas de curvas residuais.

2.7 – CRUZAMENTO DA FRONTEIRA DE DESTILAÇÃO

Um aspecto bastante importante em mapas de curvas residuais é sobre a possibilidade ou não do cruzamento da fronteira de destilação. DOHERTY e CALDAROLA (1985) afirmavam que limites de destilação, nos mapas de curvas residuais, eram linhas retas intransponíveis. Deste modo, as linhas formadas pelos balanços de massas não poderiam cruzar os limites de destilação desses mapas. Em geral, como na grande maioria dos processos industriais o destilado quase sempre é um produto puro os autores imaginavam que havia

alguma forma de cruzamento dessa fronteira de destilação para ao final do processo se obter produtos puros.

DOHERTY e CALDAROLA (1985) analisaram a possibilidade de cruzamento de fronteiras de destilação pela modificação da concentração das correntes iniciais. Assim, os autores apresentaram vários arranjos de colunas de destilação para separação da mistura água etanol utilizando diferentes solventes nos processos. No final do trabalho os autores comprovaram que não havia o cruzamento da fronteira de destilação por uma curva residual, ou seja, se um mapa de curvas residuais apresentasse uma barreira de destilação que divide o diagrama em regiões distintas, como no caso de misturas azeotrópicas, não seria possível obter os produtos puros ao final do processo de destilação. Portanto, se a mistura a ser destilada forma um azeótropo é necessário adicionar um solvente que acabe com esse azeótropo para não ocorrer a formação da barreira de destilação no mapa de curva residual.

BOSSEN *et al.* (1993) em seu trabalho tentaram refinar as constatações de DOHERTY e CALDAROLA (1985). Segundo os autores uma curva residual poderia cruzar uma fronteira de destilação com pronunciada curvatura, ou seja, a fronteira de destilação seria cruzada partindo-se da parte convexa em direção à parte côncava. Quase uma década depois vários trabalhos foram publicados (BAUR *et al.*, 1999; SPRINGER *et al.*, 2002 a, b, c; NAVA e KRISHNA, 2003; BAUR *et al.*, 2005) a respeito da possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação. Segundo o grupo de autores, em todos esses trabalhos, quando a modelagem de não equilíbrio é levada em consideração nos cálculos das trajetórias líquidas as fronteiras de destilação podem ser cruzadas mesmo tendo pouca ou nenhuma curvatura. Isso diverge completamente a teoria até então aceita de que as curvas residuais não poderiam atravessar sua fronteira de destilação a menos que a curvatura seja suficiente para isso.

NAVA e KRISHNA, 2003 afirmavam que a modelagem de equilíbrio subestimava o número total de pratos para uma dada separação em coluna de destilação, enquanto que, a modelagem de não equilíbrio consegue estimar com maior precisão o número real de pratos para uma separação. Os autores ainda afirmam que em determinadas misturas com pequenas curvaturas a ocorrência do cruzamento da fronteira de destilação é mais difícil, entretanto não seria impossível. Os trabalhos de TAYLOR *et al.* (2004) e BAUR *et al.* (2005) também concluem que quando o modelo de estágios de não equilíbrio é considerado as fronteiras de destilação podem ser cruzadas.

REIS *et al.* (2004) analisaram os trabalhos publicados sobre a possibilidade de cruzamentos de fronteiras e mostraram que as fronteiras de destilação não podem ser cruzadas, mesmo quando o modelo de estágios de não equilíbrio é utilizado no cálculo das curvas residuais. Os autores utilizaram um modelo de transferência de massa baseado na teoria dos dois filmes e concluíram que é preciso calcular curvas residuais e fronteiras de destilação com o mesmo modelo considerado. Ou seja, uma vez que as trajetórias de composição são calculadas com o modelo de estágios de não equilíbrio, as fronteiras de destilação devem ser calculadas também com o modelo de estágios de não equilíbrio. Na verdade, os trabalhos anteriores compararam as trajetórias de composição calculadas com o modelo de não equilíbrio com as fronteiras de destilação calculadas com o modelo de equilíbrio obtendo, ao final do trabalho, conclusões duvidosas.

Somente a partir de 2006, Taylor começa a fazer uma análise correta do cruzamento da fronteira de destilação ao aplicar modelagem de não equilíbrio (LUCIA e TAYLOR, 2006 a, b e LUCIA e TAYLOR, 2007). Nestes três trabalhos os autores desenvolveram uma ferramenta para cálculo determinístico da fronteira de destilação. Utilizando a teoria da perturbação e teoria dos sistemas dinâmicos os autores calcularam com precisão as regiões de destilação e suas respectivas fronteiras de destilação. Os autores demonstraram que a fronteira de destilação pode ser definida como o máximo local da integral de linha para uma mistura ternária. Deste modo, a fronteira de destilação não poderia ser cruzada visto que curvas residuais e fronteiras de destilação foram calculadas com o mesmo modelo (equilíbrio ou não equilíbrio).

REIS (2006) estudou o comportamento das curvas residuais e a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação. A autora calculou as trajetórias de composição utilizando modelos de equilíbrio e de não equilíbrio para o sistema metanol/isopropanol/água com composição inicial bem próxima da fronteira de destilação ($x_{\text{metanol}}=0,6$ e $x_{\text{isopropanol}}=0,29$). Os resultados apontaram que para o modelo de equilíbrio o isopropanol seria o produto residual, enquanto que o modelo de não equilíbrio apontou a água como sendo o produto de fundo dessa destilação. Verificou-se que para diferentes modelos aplicados diferentes respostas seriam obtidas (Figura 2.12), concluindo que as fronteiras de destilação também são trajetórias de composição e deste modo, essas podem mudar seus caminhos de acordo com os modelos utilizados no cálculo das curvas residuais.

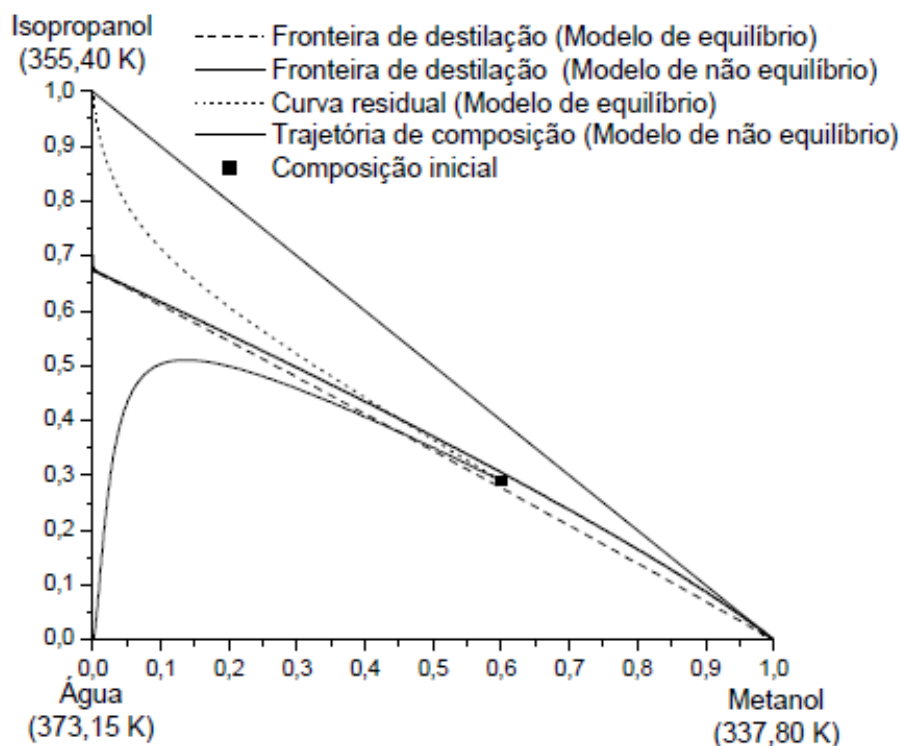


Figura 2.12 – Mapa de curva residual com composição inicial próxima do limite de destilação (REIS, 2006).

Analisando a Figura 2.12 observa-se claramente que as trajetórias de composição permanecem na região delimitada pela sua respectiva fronteira de destilação. O que realmente ocorre é que as regiões de destilação são modificadas e, assim, têm-se diferentes produtos considerando diferentes processos de modelagens.

MALINEN e TANSKANEN (2009) desenvolveram um trabalho onde testaram diversos arranjos complexos de coluna de destilação para separações de várias misturas ternárias dentre elas acetona/clorofórmio/benzeno e etanol/água/metanol. Segundo os autores, dependendo do arranjo de colunas de destilação poderia ocorrer o cruzamento da fronteira de destilação sempre do seu lado côncavo em direção ao lado convexo como também observou BOSSEN *et al.* (1993).

TEIXEIRA *et al.* (2009) também estudaram sobre a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação. Os autores calcularam o mapa de curvas residuais para a mistura metanol/isopropanol/água empregando modelagem de equilíbrio em comparação a uma nova modelagem que continha parâmetros relacionados a transferência de massa chamado de modelo irreversível. Os autores concluíram que as fronteiras de destilação também são curvas

residuais que mudam suas trajetórias de acordo com a modelagem utilizada em sua construção e deste modo, não poderia ocorrer o cruzamento da fronteira de destilação por uma curva residual construída pelo mesmo modelo.

2.8 – MODELAGENS DE EQUILÍBRIO E NÃO EQUILÍBRIO

Por conta de sua simplicidade conceitual, a modelagem de estágios de equilíbrio é largamente utilizada até os dias atuais para o projeto de colunas de destilação. Desde modo, em um modelo de estágios de equilíbrio se pressupõe que as correntes de vapor e líquido que deixam o prato estejam em equilíbrio termodinâmico. Contudo, tal condição só pode ser obtida após efetivo tempo de contato entre as fases o qual é dependente do sistema. Maiores detalhes a respeito da modelagem de equilíbrio pode ser encontrada no Anexo 1 deste trabalho.

Apesar dos modelos de estágio de equilíbrio ser, até os dias atuais, bastante utilizados para análise e projetos de colunas de destilação esses modelos ainda apresentam limitações severas que impedem a simulação correta do processo de destilação. Na modelagem de não equilíbrio o processo de destilação é descrito pelas equações de fluxo de transferência simultânea de massas e de energia entre a fase líquida e vapor e o equilíbrio termodinâmico é admitido apenas na interface líquido vapor (KRISHNAMURTHY e TAYLOR, 1985; KOOIJIMAN e TAYLOR, 1995). Maiores detalhes a respeito da modelagem de não equilíbrio pode ser encontrada no Anexo 1 deste trabalho.

2.9 – MODELAGEM DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO UTILIZANDO CORREÇÃO POR EFICIÊNCIA

2.9.1 – EFICIÊNCIA EM UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO

A eficiência em um processo de destilação é a quantidade de calor que é realmente transferido no equipamento dividida pela quantidade de calor que é possível transferir do ponto de vista termodinâmico (FOUST *et al*, 1982). Segundo McCABE e SMITH (1984) a eficiência envolve uma comparação entre o desempenho real da coluna de destilação

operando sob certas condições e o desempenho que possivelmente seria alcançado caso a coluna de destilação operasse num processo ideal onde não ocorreriam perdas no sistema.

2.9.2 – EFICIÊNCIA DE MURPHREE

MURPHREE (1925) estudou a diferença do comportamento de um prato ideal para um prato real e verificou que existe uma diferença entre estes que foi classificada como eficiência de Murphree. Tradicionalmente, assume-se que em um estágio ideal as correntes de vapor e líquido que deixam um estágio qualquer estejam em equilíbrio termodinâmico. Na realidade sabemos que esse fato dificilmente ocorre.

A Figura 2.13 mostra um prato com vertedor em uma coluna de destilação. Considera-se que as correntes de entrada e de saída de vapor estão completamente misturadas e com composição $y_{(i-1)}$ e $y_{(i)}$, respectivamente. A composição do líquido se modifica entre os estágios $i+1$ e i para as correntes que entram e saem do prato. Estas correntes de líquido possuem composições constantes e uniformes na entrada e na saída do estágio. Assume-se que ao longo do prato não ocorre mistura do líquido, ou seja, a composição varia uniformemente de $x_{(i+1)}$ a $x_{(i)}$ sem que ocorra nenhuma variação da composição no plano horizontal.

Se o vapor ascendente que estiver deixando o prato $y_{(i)}^*$ se encontra em equilíbrio com o líquido de composição $x_{(i)}$ que também deixa o mesmo prato, este é dito um estágio ideal, deste modo, não ocorrem perdas em transferências de massa e energia no sistema como é representado na Figura 2.13b. Todavia, quando ocorrem essas perdas o sistema é dito real como representado na Figura 2.13a.

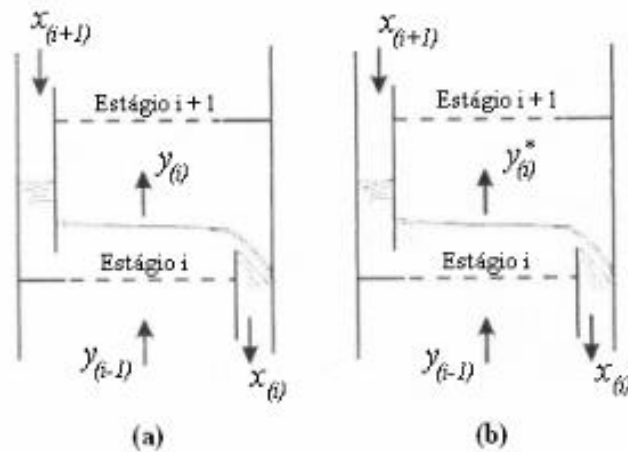


Figura 2.13 - Estágio real (a) e estágio ideal (b) em colunas de destilação (MURPHREE, 1925).

Desta maneira, define-se a eficiência de Murphree (eficiência no prato) com relação à fase vapor em uma coluna de destilação conforme descrito na Equação 2.26.

$$E_{MV} = \frac{y_{(i)} - y_{(i-1)}}{y_{(i)}^* - y_{(i-1)}} \quad (2.26)$$

na qual:

$y_{(i)}$ = fração molar da fase vapor na saída do estágio real;

$y_{(i)}^*$ = fração molar da fase vapor na saída do estágio ideal que está em equilíbrio com a fração líquida ($x_{(i)}$) que deixa o mesmo estágio.

$y_{(i-1)}$ = fração molar da fase vapor na entrada do estágio i.

2.9.3 – EFICIÊNCIA GLOBAL:

A eficiência global, em uma coluna de destilação, é definida como sendo a razão entre o número de estágios ideais de equilíbrio e o número real de estágios necessários pra realizar a separação e pode ser escrita como (FOUST *et al.*, 1982):

$$EG = \frac{\text{número de estágios ideais de equilíbrio}}{\text{números de estágios reais necessários}} \quad (2.27)$$

Em seus estudos sobre eficiência de colunas de destilação e refeedores para sistemas binários, JACIMOVIC e GENIC (2012) compararam as Eficiências Globais e de Murphree em duas estruturas de destilações diferentes. A primeira situação a coluna de destilação tinha refluxo total e a segunda situação o refluxo variava entre 0,5 e 0,8. Deste modo, os autores perceberam, através de simulações computacionais, que os valores obtidos pela eficiência de Murphree eram mais precisos que os valores obtidos pelo método da eficiência global aproximando, assim, dos valores obtidos de um processo de destilação real.

No trabalho de CASTILLO e TOWLER (1998) as equações que definem os mapas de curvas residuais foram estendidas para levar em conta parâmetros de transferência de massa no cálculo de mapas de curvas residuais. Deste modo, os autores compararam curvas residuais calculadas supondo eficiência global de 100% com diferentes valores de eficiência, calculadas pelo método AIChE (1958). Para isso os autores utilizaram a Equação 2.22 para expressar a modelagem de equilíbrio e a Equação 2.28 para expressar a modelagem de não equilíbrio com o termo de eficiência (E_i^{MV}) calculado pelo método de AIChE (1958) que leva em conta propriedades físicas, geométricas e operacionais do processo de destilação.

$$\frac{dx_i}{d\xi} = E_i^{MV} * (x_i - y_i) \quad i = 1, 2, 3 \dots, c \quad (2.28)$$

CASTILLO e TOWLER (1998) estudaram várias misturas dentre elas a mistura ideal formada por pentano-hexano-heptano; mistura não ideal formada por etanol-água-acetona e a mistura não ideal formada por clorofórmio-acetona-metanol. Foi observado que as trajetórias líquidas percorridas foram modificadas e que as fronteiras de destilação poderiam aumentar sua curvatura, levando em consideração as correções de eficiência.

BAUR *et al.* (1999) estudaram a influência da transferência de massa na composição das trajetórias líquidas dos componentes durante um processo de destilação para misturas que apresentavam fronteira de destilação. Os autores queriam avaliar a influência das correlações nas trajetórias das curvas residuais e na formação da fronteira de destilação. As misturas avaliadas foram: metanol-isopropanol-água e benzeno-isopropanol-propanol. Os autores utilizaram quatro correlações diferentes no trabalho. A Correlação de AIChE (1958), correlação de CHAN e FAIR (1983), ZUIDERWEG (1982) todas essas correlações levam em conta propriedades físicas, geométricas e operacionais do processo de destilação. Por fim os autores utilizaram também uma correção por eficiência utilizando um valor fixo de 0,343. Os

autores ainda utilizaram dados experimentais de PELKONEN *et al.* (1999) para comparar os mapas de curvas residuais gerados pela modelagem de equilíbrio e pela modelagem com correção pelas eficiências com os dados de uma coluna de destilação real. Os autores concluíram que embora a transferência de massa não mude a estrutura geral dos mapas de curvas residuais convencionais, a transferência de massa pode alterar a forma das trajetórias líquidas e altera também a localização das fronteiras de destilação. Deste modo, as análises de diferentes modelos podem levar a formação de diferentes produtos, principalmente, em regiões substancialmente próximas a fronteira de destilação.

2.9.4 – EFICIÊNCIA DE BARROS E WOLF:

As correlações citadas anteriormente são de certa forma bastante genéricas e apresentam algumas limitações. Nesse sentido, BARROS e WOLF (1997) desenvolveram novas correlações que levavam em conta parâmetros importantes de transferência de massa e calor. Essas correlações foram obtidas através de ajuste de parâmetros que variam com a eficiência. O procedimento utilizado pelos autores consistiu em perturbar os valores de eficiência, através de simulação, e observar a resposta em função de determinados parâmetros da mistura como condutividade térmica, densidade, capacidade calorífica e viscosidade. Deste modo, selecionaram-se os parâmetros que mais teriam influência na resposta. Utilizando-se análise estatística os autores ajustaram os parâmetros das equações baseado no método Quasi-Newton.

Os autores desenvolveram uma correlação para ser aplicada em cada componente em uma destilação convencional (Equação 2.29).

$$Eff_i = 38,5309 \left(\frac{ct_{i,m} DIF_{i,m} \rho_{i,m} MM_{i,m}}{Cp_{i,m} \mu_{i,m}^2} \right)^{-0,04516} \quad (2.29)$$

Onde, Eff_i representa a eficiência para os componentes em um processo de destilação.

Para determinada propriedade de mistura, tais como condutividade térmica ($ct_{i,m}$), densidade ($\rho_{i,m}$), capacidade calorífica ($Cp_{i,m}$), viscosidade ($\mu_{i,m}$), massa molecular ($MM_{i,m}$) e difusividade térmica ($DIF_{i,m}$) os autores propuseram as seguintes regras de mistura:

$$ct_{i,m} = \frac{\sum_{j=1}^c ct_i MM_j^{2/3} x_j}{\sum_{j=1}^c MM_j^{2/3} x_j} \quad (2.30)$$

$$Cp_{i,m} = \sum_{j=1}^c Cp_i x_j \quad (2.31)$$

$$\rho_{i,m} = \sum_{j=1}^c \rho_i x_j \quad (2.32)$$

$$\mu_{i,m} = \frac{\sum_{j=1}^c \mu_i MM_j^{1/3} x_j}{\sum_{j=1}^c MM_j^{1/3} x_j} \quad (2.33)$$

$$MM_{i,m} = \sum_{j=1}^c x_i * MM_i \quad (2.34)$$

$$DIF_{i,m} = \frac{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c DIF_i x_j x_k}{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c x_j x_k} \quad (2.35)$$

BARROS e WOLF (1997) validaram a correlação quando compararam dados experimentais da mistura etanol água com dados obtidos através da correlação e dados obtidos através das modelagens de não equilíbrio. A Figura 2.14 mostra a comparação entre ambos os modelos tanto para temperatura (Figura 2.14a) quanto para a fração molar (Figura 2.14b). Os desvios relativos entre dados experimentais e das correlações girou em torno de 4,0% para a temperatura 3,0% para a fração molar o que significa valores praticamente coincidentes como mostram os gráficos a seguir.

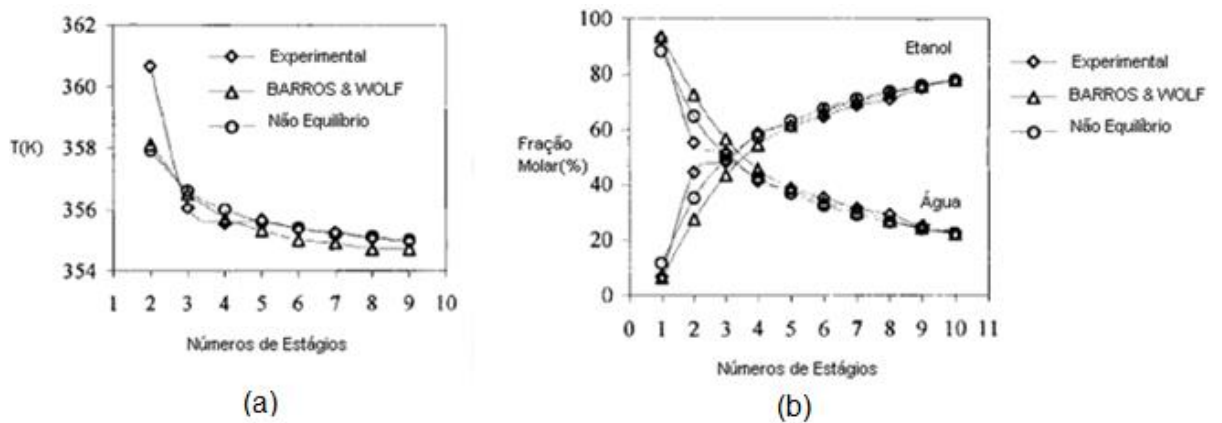


Figura 2.14 – Comparação da correlação de BARROS e WOLF (1997) com dados experimentais e modelagem de não equilíbrio para o sistema etanol água (BARROS e WOLF, 1997).

REIS (2006) utilizaram a correlação de BARROS e WOLF (1997) em seu trabalho com o objetivo de comparar os resultados gerados pelos modelos de estágio de equilíbrio corrigidos pela correlação com e os resultados gerados através da utilização dos modelos de estágio de não equilíbrio. A Figura 2.15 mostra essa comparação entre ambos os modelos e fica evidente que a utilização da correlação mostrou-se extremamente eficaz, pois os perfis observados dos modelos são praticamente coincidentes.

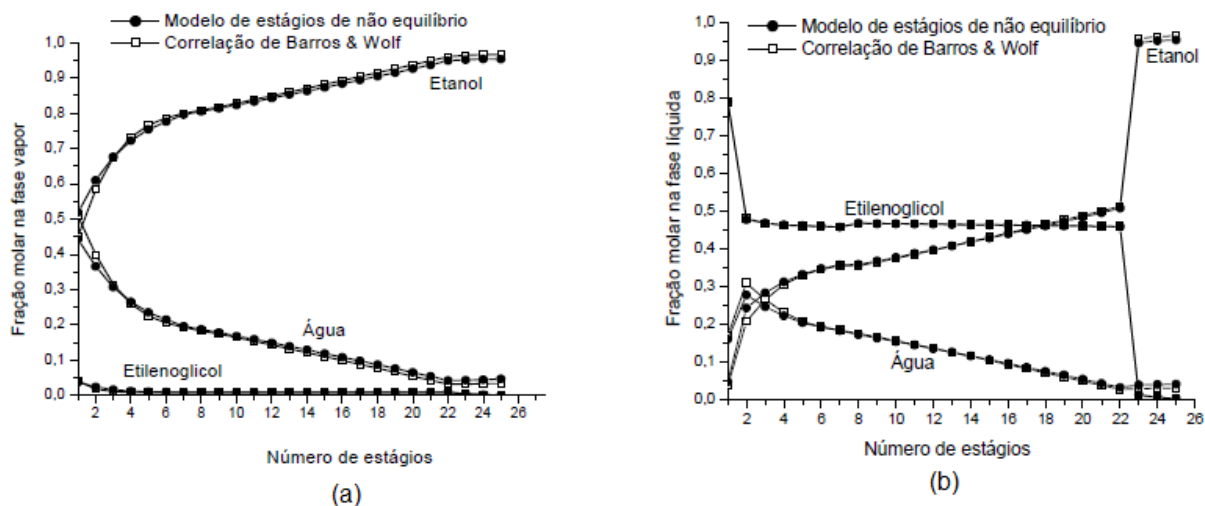


Figura 2.15 – Validação da correlação de BARROS e WOLF (1997) através da comparação com modelos de não equilíbrio para mistura etanol-água-etilenoglicol (REIS, 2006).

As correlações de BARROS e WOLF (1997) se mostram confiáveis, visto que as mesmas se ajustam corretamente aos dados calculados pelo modelo de estágios de não equilíbrio isso implica em uma diminuição drástica no esforço matemático na estruturação das equações no programa. Tal conclusão é válida para destilação convencional e extrativa. A partir dessa validação as correlações de BARROS e WOLF (1997) serão utilizadas no presente trabalho com o intuito de avaliar a sensibilidade dos mapas residuais gerados pelo programa.

2.10 – MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS NA ATUALIDADE

Além da análise de possibilidade de cruzamento de fronteira de destilação, os estudos envolvendo mapas de curvas residuais atualmente se concentram na separação de misturas

azeotrópicas por meio da destilação azeotrópica e extrativa e também é crescente o uso dessa técnica em trabalhos envolvendo destilação reativa.

Os mapas de curvas residuais são uma ferramenta importante na otimização de colunas de destilação. REIS (2002) utilizou os mapas de curvas residuais em seu trabalho para verificar o melhor solvente para separar a mistura etanol água. A partir de testes utilizando de simulação computacional e os mapas de curvas residuais a autora pontuou que o etilenoglicol seria um excelente solvente extrator para a mistura etanol água, pois o solvente em questão não provoca a formação de novos azeótropos no sistema, ou seja, não ocorre a formação de fronteiras de destilação e desta forma pode-se obter os três produtos puros ao final do processo de destilação.

No trabalho de YUAN e KAI (2004) foi abordado o comportamento de mapas de curvas residuais em destilação reativa. O efeito cinético da reação foi caracterizado pelo número de Damkohler (Da), que é a relação entre a taxa da reação química nas condições de alimentação do reator sobre o fluxo molar do reagente. Para um processo de destilação sem reação ($Da = 0$), reação controlada cineticamente ($0 < Da < \infty$) e reação em equilíbrio químico ($Da \rightarrow \infty$). Assim, os autores puderam comprovar a eficácia dos mapas de curvas residuais na destilação reativa, pois este conseguiu estimar os possíveis parâmetros da destilação em todas as fases da destilação reativa, mostrando, os possíveis produtos que poderiam ser obtidos em cada momento do processo de destilação.

GUTIERREZ *et al*, (2006) em seu trabalho comparam curvas residuais calculadas pela abordagem tradicional onde envolve procedimentos iterativos com uma nova abordagem a qual o efeito da temperatura sob a volatilidade relativa não é tão significativo para misturas não ideais a baixa pressão. A temperatura de bolha foi delimitada pela temperatura de ebulição dos componentes puros do sistema (Equação 2.36).

$$T_B = \sum_{i=1}^C T_{b_i} x_i \quad (2.36)$$

Os autores comparam esse novo método com a abordagem tradicional para varias misturas ternárias dentre elas clorofórmio-acetona-benzeno e clorofórmio-acetona-metanol. Os resultados foram promissores com trajetórias líquidas obtidas pelo novo método bem próximas ao obtido pelo método tradição e com um tempo computacional bastante reduzido comparado ao método tradicional.

GUTIERREZ *et al.*, (2008) em seu trabalho fizeram uma análise do efeito dos diferentes modelos termodinâmicos para descrição do equilíbrio líquido vapor (ELV) de misturas azeotrópicas no projeto de colunas de destilação. Os autores utilizam a abordagem gamma/phi para representar a igualdade dos potenciais químicos e para o cálculo do coeficiente de atividade foi utilizados os modelos de WILSON, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC. Os autores estudaram varias misturas dentre elas acetona-água-isopropanol e clorofórmio-acetona-benzeno. Os autores constataram que para o caso avaliado os modelos termodinâmicos se comportaram de maneira semelhante apresentando pequenas diferenças entre as trajetórias líquidas calculadas. No entanto, apenas o modelo UNIFAC previu a formação de dois azeótropos nessa mistura o que levaria a uma maior curvatura da fronteira de destilação, e conseqüentemente, levaria a um aumento do número de estágios necessários para a separação dessa mistura em um processo de destilação.

TEIXEIRA *et al.* (2009) realizaram um trabalho sobre os aspectos computacionais do comportamento dinâmico de colunas de destilação. Para isso os autores utilizaram modelagem de equilíbrio e uma nova modelagem que levava em conta parâmetros de transferência de massa em sua composição (Equação 2.37).

$$\frac{dx_i}{d\xi} = (x_i - \alpha_i y_i) \quad i = 1, 2, 3 \dots, c \quad (2.37)$$

$$\alpha_i = \frac{A k_{i,eff}^v P^*}{RTq + A k_{i,eff}^v P} \quad (2.38)$$

Onde:

q é a taxa molar de corrente que vapor que sai do processo, P* é a pressão na interfase líquido vapor, P é a pressão total do sistema, A é a área interfacial de contato líquido vapor, $k_{i,eff}^v$ é o coeficiente efetivo de transferência de massa da fase vapor, R é a constante do gases e T é a temperatura absoluta do sistema.

Segundo os autores essa nova modelagem foi chamada de modelo irreversível. Os autores trabalharam com a mistura metanol-isopropanol-água e os resultados das simulações mostraram que as curvas, inclusive a fronteira de destilação são sensíveis ao modelo aplicado em sua construção.

LABARTA *et al.* (2010, 2011) desenvolveram um algoritmo para calcular de maneira determinística a fronteira de destilação simplesmente envolvendo o conceito elementar de que a fronteira de destilação também é uma trajetória líquida e necessariamente passa por pontos singulares. Segundo os autores foi utilizado um método simples através de interpolação cúbica e equações polinomiais para determinação dos pontos singulares e consequentemente da fronteira de destilação. Os autores trabalharam com varias misturas dentre elas misturas que formavam vários azeótropos como acetona-clorofórmio-metanol. Os resultados foram interessantes, pois os autores conseguiram com sucesso determinar com precisão as fronteiras de destilação das misturas testadas. Ao final do trabalho os autores ressaltam a importância do conhecimento prévio das fronteiras de destilação na análise de possíveis arranjos de colunas para a separação das misturas.

MODLA (2011) estudou a síntese do acetato de etila através de etanol e ácido acético. Uma vez que o equilíbrio químico da reação é atingido, a destilação reativa é uma opção bastante atraente para se obter acetato de etila puro. Assim, o autor utilizou um novo arranjo de colunas de destilação trabalhando em pressões distintas que variavam de 1 a 10 bar com o objetivo de investigar a viabilidade desse processo. Utilizando-se da ferramenta de mapas de curvas residuais, para sistemas reativos e não reativos, como suporte na sua avaliação final, o autor constatou que esse novo conjunto de colunas de destilação apresenta resultados satisfatórios na síntese de acetato de etila.

WANG e HUANG (2011) estudaram um solvente ideal para síntese do acetato de glicol butila partindo de butil glicol e ácido acético utilizando reação de esterificação. Para isso, solventes como ciclohexano, dicloro etileno, tolueno e octano foram considerados candidatos nessa esterificação no processo de destilação reativa. A função básica do solvente seria simplificar a separação entre água e ácido acético para isso o solvente adequado é avaliado com base na sua solubilização com água em duas fases líquidas. Utilizando dos mapas de curvas residuais e de simulações pertinentes os autores descreveram todo esse processo de síntese de acetato de glicol butila em coluna de destilação reativa.

MATSUDA e FUKANO (2012) realizaram uma determinação ebuliométrica e uma predição do equilíbrio através de modelo de Wilson para mistura ternária, contendo álcoois como metanol-propanol-isopropanol, butanol-isobutanol-dimetilcarbonato (DMC). Deste modo, os autores utilizaram-se da ferramenta dos mapas de curvas residuais através do

software comercial Aspen Plus para se ter uma estimativa preliminar dos prováveis produtos do processo.

CRUZ e ARENAS (2012) fizeram uma determinação dos pontos críticos de misturas reativas controladas cineticamente. Dois sistemas reativos cineticamente controlados foram considerados: (i) a reação reversível de esterificação de ácido acético com etanol na presença de CO_2 e, (ii) a reação irreversível de hidro-dessulfurização (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno utilizando tetralina como solvente para a produção de diesel de baixíssimo teor de enxofre. Desde modo, os autores formularam um procedimento computacional simples para determinar os pontos críticos dessas misturas reativas e os mapas de curvas residuais foram utilizados como suporte na para observação e análise dos pontos críticos das misturas.

Portanto, fica comprovada a importância que os mapas de curvas residuais têm no cálculo e estudos de colunas de destilação. Tal ferramenta é bastante eficaz para se direcionar os estudos de coluna de destilação, em especial, no caso de colunas de destilação reativas que ultimamente vem sendo exaustivamente estudada.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

Neste capítulo serão exibidos os programas desenvolvidos nesse trabalho. O primeiro programa denominado Bolha T tem como objetivo calcular as temperaturas de bolha do sistema, indicando, assim, a presença ou não de pontos azeotrópicos na mistura. O segundo programa, denominado mapas de curvas residuais, apresenta as características e os mapas residuais das misturas estudadas utilizando modelagem de equilíbrio. Por fim, foi acrescentado a esse segundo programa as correlações de eficiência de BARROS e WOLF (1997) com o intuito de realizar uma comparação da sensibilidade das curvas geradas pela modelagem de equilíbrio e as trajetórias líquidas através da correção pela eficiência.

O primeiro passo em todo trabalho computacional é a validação do software proposto. Deste modo, foi realizado um trabalho comparativo entre os dados gerados pelo software Bolha T e os dados da literatura para os pares de binários contidos na mistura ternária a serem analisadas. Essa comparação teve como objetivo avaliar os dados gerados pelo programa frente ao dados da literatura.

A fim de validar a programação elaborada o primeiro mapa de curva residual gerado foi para a mistura ideal pentano-hexano-heptano. Em seguida fez-se um estudo para avaliar a possibilidade de aplicação de acetona como solvente na separação etanol água. Em seguida, foi realizado um estudo utilizando os diferentes modelos de atividade propostos (NRTL, UNIQUAC e WILSON) no cálculo de mapas de curvas residuais para a mistura acetona-clorofórmio-benzeno. Por fim, foi realizado um estudo comparativo entre os mapas de curvas residuais utilizando modelagem de equilíbrio e mapas de curvas residuais com correção de eficiência para os seguintes sistemas: sistema ideal formado por pentano-hexano-heptano; sistema não ideal com fronteira de destilação formado por etanol-água-acetona; sistema não ideal com fronteira de destilação e curva com dado experimental formado por metanol-isopropanol-água; sistema não ideal com fronteira de destilação com pronunciada curvatura formada por acetona-clorofórmio-benzeno e sistema não ideal com três azeótropos binários e um azeótropo ternário formando quatro fronteiras de destilação formado por acetona-clorofórmio-metanol.

3.1 – RELAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES (PROGRAMA BOLHA T)

DORHERTY e CALDAROLA (1985) afirmam a importância de se saber o comportamento de uma mistura antes mesmo de se construir os mapas de curvas residuais, evitando assim, erros desnecessários que podem gerar problemas na construção dos mapas de curvas residuais. Para isso foi desenvolvido neste trabalho um programa que calcula as temperaturas de bolha do sistema, indicando, assim, a presença ou não de pontos azeotrópicos na mistura.

Para a resolução do problema de bolha T são especificadas as variáveis pressão (P) e composição da fase líquida (x_i) e deve-se calcular a temperatura de bolha (T) e a composição da fase vapor (y_i), em equilíbrio. Para isso é necessário uma estimativa inicial nos valores de temperatura e composição da fase vapor para obter a convergência do programa.

Para o cálculo da temperatura de bolha para os sistemas avaliados neste trabalho foi utilizado a abordagem γ - ϕ em sua forma simplificada (Equação 3.1 Lei de Raoult Modificada):

$$x_i \gamma_i^l P_i^{\text{sat}} = y_i P \quad (3.1)$$

Onde:

γ_i^l = coeficiente de atividade da espécie i na fase líquida;

y_i = fração molar do componente i na fase vapor;

x_i = fração molar do componente i na fase líquida;

P_i^{sat} = Pressão de saturação do componente i;

P = pressão do sistema.

Além da Equação 3.1 deve-se considerar que o somatório das composições deve ser igual a 1. Assim, para o cálculo das C+1 variáveis (C composições da fase líquida e a temperatura) tem-se um conjunto de C+1 equações para ser resolvido, onde C é o número de componentes do sistema. Este sistema de equações requer um cálculo iterativo para ser resolvido, pois, o coeficiente de atividade é uma função não linear dependente da temperatura

e das composições da fase líquida e a pressão de saturação também é função não linear dependente da temperatura.

O programa utilizado para o cálculo da temperatura de bolha foi desenvolvido em linguagem Fortran 90. Para resolução das equações algébricas utilizou-se uma rotina chamada DNEQNF da própria biblioteca do Fortran IMSL. Tal rotina resolve equações algébricas não lineares através de um algoritmo híbrido modificado de Powell e uma aproximação por diferenças finitas para o Jacobiano. São necessárias estimativas iniciais para temperatura e composição da fase vapor, ou seja, das variáveis que serão calculadas. Assim, com esses resultados se torna simples traçar os diagramas T-x e T-y para as espécies estudadas. A Figura 3.1 exibe o fluxograma do programa.

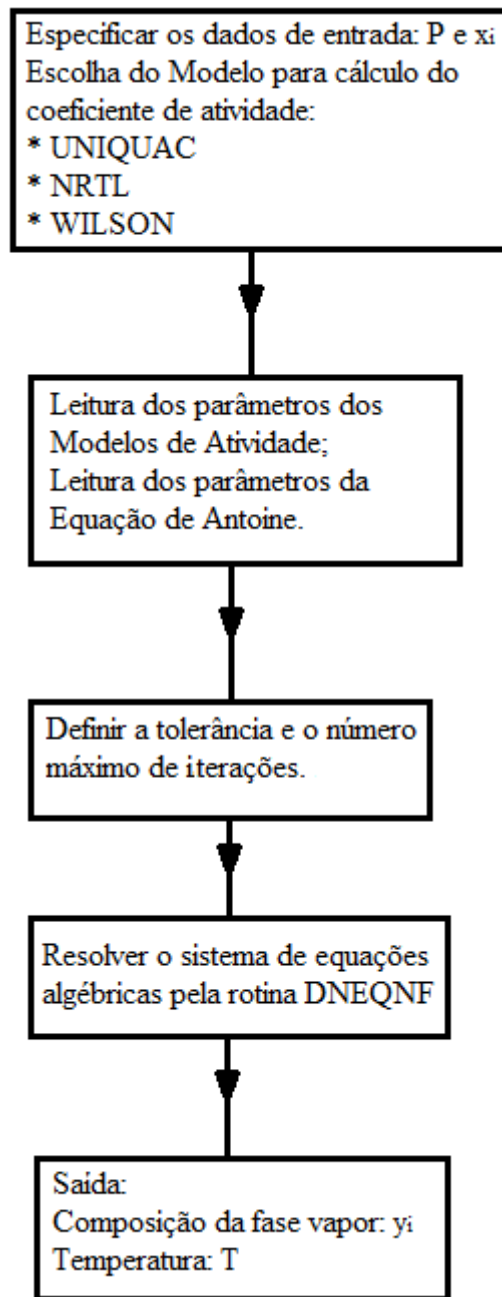


Figura 3.1 – Fluxograma do programa Bolha T.

3.2 – CÁLCULO DE CURVAS RESIDUAIS SUPONDO EQUILIBRIO DE FASES

O software de mapas de curvas residuais também foi feito em linguagem Fortran 90. Para a determinação das curvas é necessário resolver o seguinte conjunto de equações diferenciais ordinárias proposta por DOHERTY E PERKINS (1978).

$$\frac{dx_i}{d\xi} = (x_i - y_i) \quad i = 1, 2, 3 \dots, c \quad (3.2)$$

A constante termodinâmica de equilíbrio (K_i) pode ser relacionada da seguinte forma:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad \text{onde} \quad y_i = K_i x_i \quad (3.3)$$

Substituindo na Equação 3.2 e colocando x_i em evidência temos:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i(1 - K_i) \quad (3.4)$$

Para obtenção das curvas residuais, o conjunto de equações diferenciais (Equação 3.4) foi integrado com variação positiva e negativa do termo dx_i , ou seja, no sentido do aumento e redução da composição de i na fase líquida. Neste trabalho, os coeficientes de atividade da fase líquida foram calculados pelos modelos NRTL, UNIQUAC ou WILSON e a pressão de saturação pela equação de Antoine estendida.

Para o cálculo de uma curva residual é preciso definir o valor inicial da composição da fase líquida dos componentes do sistema, bem como a pressão do sistema. Este valor inicial da composição da fase líquida é escolhido arbitrariamente, de forma a obter uma determinada curva residual que componha o diagrama do mapa de curvas residuais. Em geral, são calculadas cerca de cinco curvas residuais para compor o diagrama. Para calcular cinco curvas residuais, por exemplo, parte-se de cinco composições iniciais diferentes. Com os valores iniciais da composição da fase líquida de cada componente, calculam-se os valores da temperatura de bolha e da composição da fase vapor através da rotina DNEQNF, conforme descrito no programa Bolha T. Obtendo-se os valores de T , pode-se calcular o coeficiente de atividade e a pressão de saturação do sistema, para aquela dada composição da fase líquida. Assim, calcula-se K_i e deste modo, conjunto de equações diferenciais (Equação 3.4) é integrado positiva e negativamente utilizando a rotina DIVMRK da biblioteca IMSL do Fortran 90. Esta rotina resolve equações diferenciais ordinárias usando a técnica Runge-Kutta de várias ordens. A Figura 3.2 apresenta o fluxograma do programa desenvolvido para a geração de mapas de curvas residuais. Após a integração da Equação 3.4 obtém-se o valor seguinte da composição da fase líquida. Este valor é utilizado para o próximo cálculo de temperatura e assim sucessivamente. Com a integração positiva da Equação 3.4 obtém-se o valor seguinte da composição da fase líquida no sentido do nó estável (ponto onde as curvas residuais terminam). Para a integração negativa da Equação 3.4 basta atribuir um sinal

negativo do lado direito da equação e, assim, as curvas residuais caminham para um nó instável (ponto onde as curvas residuais começam). Esta estratégia evita a necessidade de partir de uma composição inicial que seja necessariamente um nó instável e, assim, pode-se construir um diagrama completo com mais facilidade.

O passo da integração, ou seja, os incrementos que são feitos em ξ , foi especificado em 0,05 e os resultados são gerados até que ξ seja suficiente para traçar a curva residual completamente. Geralmente o programa alcança a convergência desejada em ξ igual a 100.

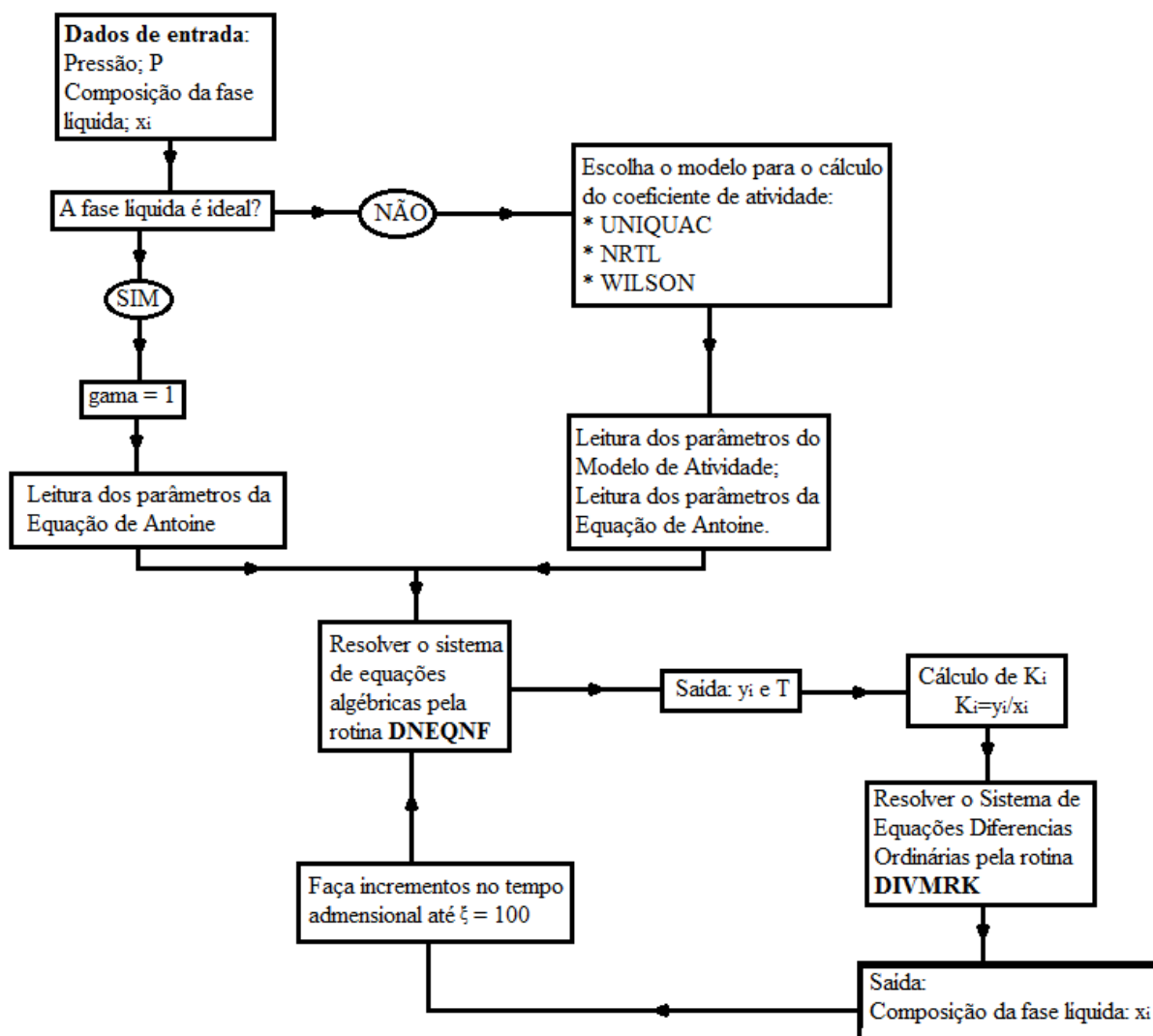


Figura 3.2 - Fluxograma do programa mapas de curvas residuais utilizando modelagem de equilíbrio.

3.3 – CÁLCULO DE CURVAS RESIDUAIS COM CORREÇÃO DE EFICIÊNCIA

Levando em consideração o trabalho de CASTILLO e TOWLER (1998) que multiplicaram o termo de eficiência em seu trabalho obtendo resultados significativos a modelagem assumindo correção por eficiência do presente trabalho também seguiu a mesma metodologia. Desta forma, a Equação 3.2 foi multiplicada pelo termo de eficiência como segue na Equação 3.5.

$$\frac{dx_i}{d\xi} = Eff_i * (x_i - y_i) \quad i = 1, 2, 3 \dots, c \quad (3.5)$$

Neste trabalho o termo de eficiência (Eff_i) foi calculado pelas correlações propostas por BARROS e WOLF (1997) (Equação 2.29). Segundo a correção de BARROS e WOLF a eficiência é função da condutividade térmica, difusividade térmica, densidade, capacidade calorífica, viscosidade e peso molecular de cada substância envolvida no processo de destilação. Neste trabalho, as propriedades dos fluídos puros foram determinados para cada componente com correlações apresentadas em PERRY e GREEN (2007).

Para o cálculo da condutividade térmica (W/m.K) do componente puro utilizou-se a Equação 3.6 dependente apenas da temperatura do meio em Kelvins.

$$ct_i = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad (3.6)$$

Onde A, B, C e D são parâmetros de condutividade térmica dos componentes puros.

Para o cálculo da densidade modificada (mol/l) do componente puro utilizou a Equação 3.7 dependente apenas da temperatura do meio em Kelvin.

$$\rho_i = A_i / B_i \left[1 + (1 - T/c_i)^{D_i} \right] \quad (3.7)$$

Onde A, B, C e D são parâmetros de densidade dos componentes puros.

Excepcionalmente para o cálculo de densidade da água pura (mol/l) utilizou a Equação 3.8 dependente apenas da temperatura do meio em Kelvins.

$$\rho_{H_2O} = 17,836 + 58,606\tau^{0,35} - 95,4\tau^{0,667} + 213,9\tau - 141,26\tau^{1,333} \quad (3.8)$$

$$\text{Onde: } \tau = 1 - \frac{T}{647,096} \quad (3.9)$$

Para o cálculo da viscosidade (Pa*s) do componente puro utilizou a Equação 3.10 dependente apenas da temperatura do meio em Kelvins.

$$\mu_i = \exp \left(A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln(T) + D_i T^{E_i} \right) \quad (3.10)$$

Onde A, B, C, D e E são parâmetros de viscosidade dos componentes puros.

Para o cálculo da capacidade calorífica (J/Kmol*K) do componente puro utilizou a Equação 3.11 dependente apenas da temperatura do meio em Kelvins.

$$Cp_i = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad (3.11)$$

Onde A, B, C e D são parâmetros de capacidade calorífica dos componentes puros.

Para o cálculo da difusividade térmica (m²/s) do componente puro utilizou a Equação 3.12 dependente da condutividade térmica, densidade e capacidade calorífica.

$$DIF_i = \frac{ct_i}{\rho_i Cp_i} \quad (3.12)$$

A partir dos valores dos parâmetros dos componentes puros calcularam-se os valores dos parâmetros de mistura. As Equações 3.13 a 3.18 representam a condutividade térmica ($ct_{i,m}$), densidade ($\rho_{i,m}$), capacidade calorífica ($Cp_{i,m}$), viscosidade ($\mu_{i,m}$), massa molecular ($MM_{i,m}$) e difusividade térmica ($DIF_{i,m}$) dos componentes na mistura.

$$ct_{i,m} = \frac{\sum_{j=1}^c ct_i MM_j^{2/3} x_j}{\sum_{j=1}^c MM_j^{2/3} x_j} \quad (3.13)$$

$$Cp_{i,m} = \sum_{j=1}^c Cp_i x_j \quad (3.14)$$

$$\rho_{i,m} = \sum_{j=1}^c \rho_i x_j \quad (3.15)$$

$$\mu_{i,m} = \frac{\sum_{j=1}^c \mu_i MM_j^{1/3} x_j}{\sum_{j=1}^c MM_j^{1/3} x_j} \quad (3.16)$$

$$MM_{i,m} = \sum_{j=1}^c x_j * MM_j \quad (3.17)$$

$$DIF_{i,m} = \frac{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c DIF_i x_j x_k}{\sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^c x_j x_k} \quad (3.18)$$

Desta forma, com os parâmetros de mistura calculou-se então a eficiência de BARROS e WOLF (1997).

$$Eff_i = 38,5309 \left(\frac{ct_{i,m} DIF_{i,m} \rho_{i,m} MM_{i,m}}{cp_{i,m} \mu_{i,m}^2} \right)^{-0,04516} \quad (3.19)$$

Assim, mais uma vez, para obtenção das curvas residuais agora supondo uma correção de eficiência utilizando as correlações de BARROS e WOLF (1997), o conjunto de equações diferenciais (Equação 3.5) foi integrado com variação positiva e negativa do termo dx_i , ou seja, no sentido do aumento e redução da composição de i na fase líquida. Novamente o coeficiente de atividade foi calculado pelos modelos NRTL, UNIQUAC e WILSON e a pressão de saturação foi calculada pela equação de Antoine estendida.

Com os valores iniciais da composição da fase líquida, calculam-se os valores da temperatura de bolha e da composição da fase vapor através da rotina DNEQNF, conforme descrito no programa Bolha T. Obtendo-se os valores de T , pode-se calcular o coeficiente de atividade e a pressão de saturação do sistema, para aquela dada composição da fase líquida. Deste modo, tendo a composição da fase líquida e vapor pode-se calcular a constante de equilíbrio (K_i). Neste ponto o programa faz uma leitura de todos os parâmetros dos componentes puros do sistema e calcula os valores de eficiência para cada componente do sistema. Deste modo, conjunto de equações diferenciais (Equação 3.5) é integrado positiva e negativamente utilizando a rotina DIVMRK da biblioteca IMSL do Fortran 90. Esta rotina resolve equações diferenciais ordinárias usando a técnica Runge-Kutta de várias ordens. A Figura 3.3 apresenta o fluxograma do programa desenvolvido para a geração de mapas de curvas residuais supondo correção de eficiência.

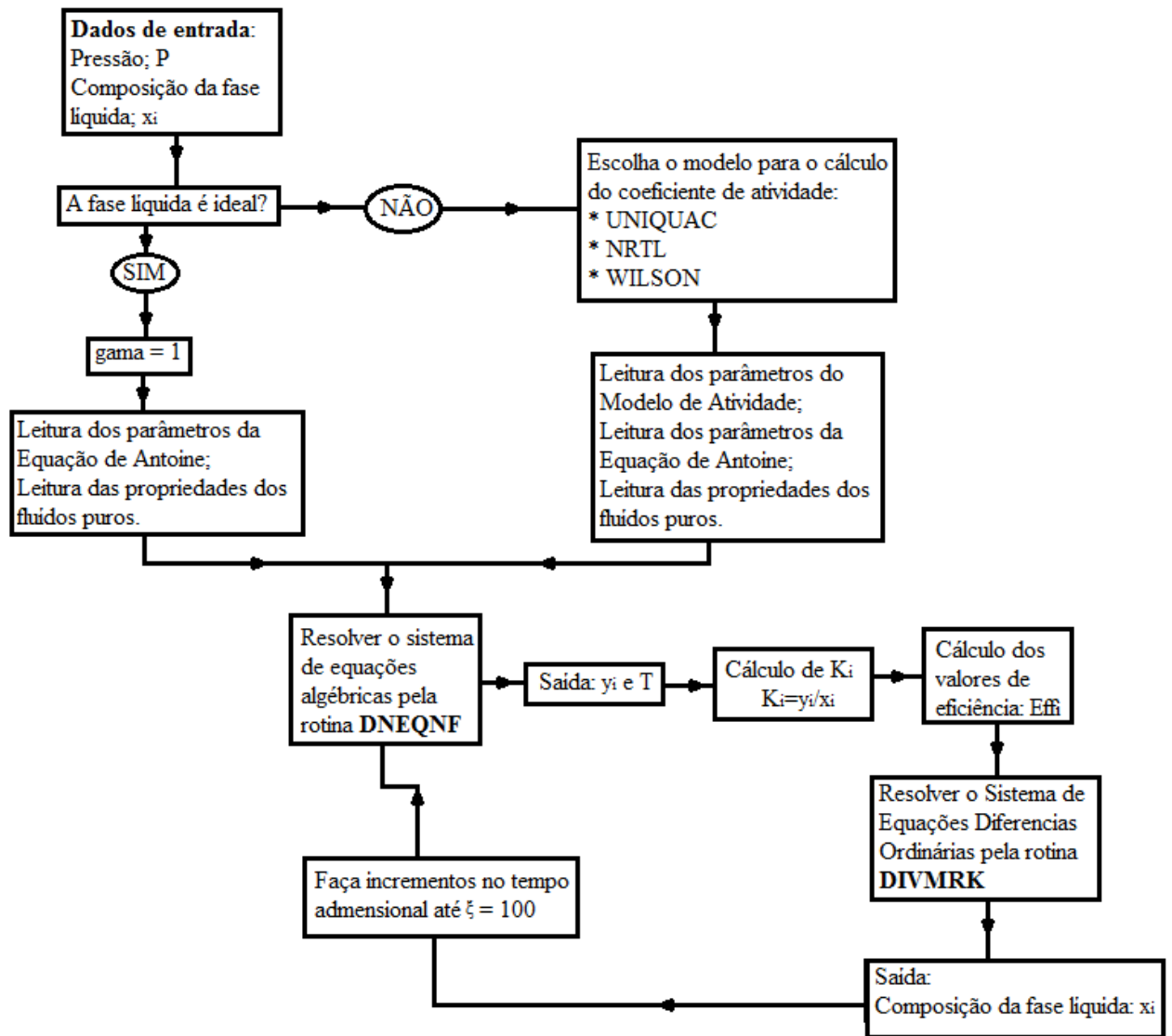


Figura 3.3 - Fluxograma do programa mapas de curvas residuais utilizando correlações de eficiência de BARROS e WOLF (1997).

3.4 – CONSTRUÇÃO DA FRONTEIRA DE DESTILAÇÃO

A fronteira de destilação é também uma trajetória líquida de composição, com o objetivo de dividir o diagrama em diferentes regiões de destilação. Deste modo, quando se aplica diferentes modelagens a fronteira de destilação essa poderá sofrer modificações em sua trajetória. Neste trabalho, não foi utilizado nenhum método determinístico para o cálculo das fronteiras de destilação, deste modo, essas fronteiras foram calculadas através de valores

relativamente próximos aos pontos azeotrópicos de cada mistura, gerando assim, a fronteira de destilação que separa as regiões de destilação nos diagramas residuais. A determinação de cada fronteira de destilação depende da característica do ponto azeotrópico envolvido na mistura (azeótropo formando nó instável, nó estável ou ponto de sela) e foi discutida de maneira adequada para cada sistema ternário abordado nesse trabalho.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 –SISTEMA IDEAL N-PENTANO, N-HEXANO E N-HEPTANO

Seguindo a recomendação de DORHERTY e CALDAROLA (1985) antes de se calcular os mapas de curvas residuais são necessários observar os diagramas de equilíbrio das misturas binárias com o objetivo de verificar se ocorre ou não pontos azeotrópicos na mistura (Figura 4.1, Figura 4.2 e Figura 4.3).

A pressão de saturação dos componentes da mistura (kPa) foi calculada utilizando a Equação de Antoine Modificada como mostrada na Equação 2.21 do Capítulo 2. Como o sistema é ideal admitiu-se o coeficiente de atividade da fase líquida igual a 1 ($\gamma = 1$). A tabela com os parâmetros da equação de Antoine é apresentada no Apêndice A deste trabalho.

A Figura 4.1 traz o diagrama da mistura binária n-pentano (1), n-hexano (2) comparada com os dados experimentais KNOWLTON e SCHIELTZ (1976) a pressão de 1 atm. A equação de Raoult utilizada mostrou um bom ajuste gerando dados de equilíbrio com grande proximidade com os dados experimentais obtendo cerca de 1,92% de erro relativo com relação a composição da fase vapor e 0,28% de erro relativo em relação a temperatura.

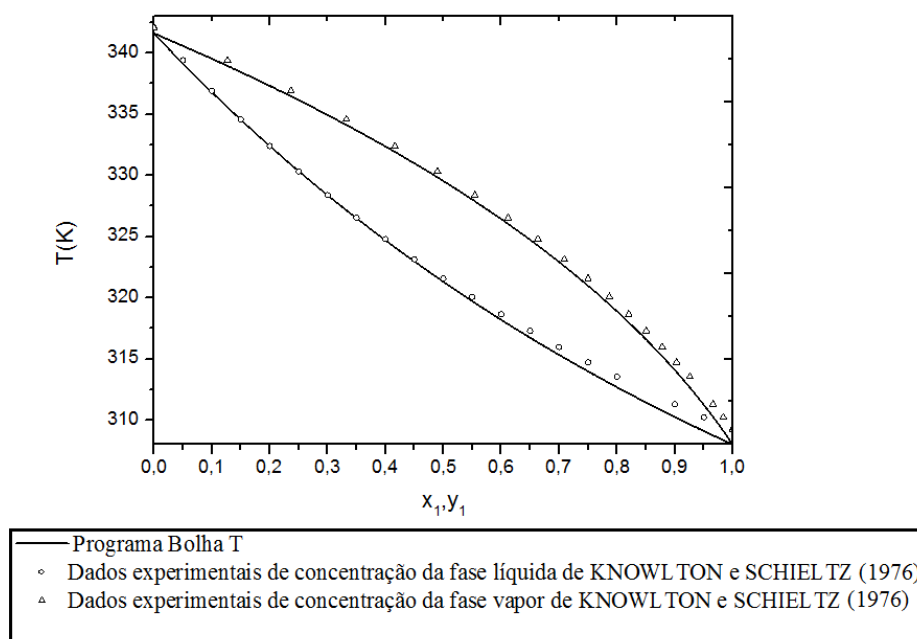


Figura 4.1 – Diagrama T-xy da mistura binária n-pentano(1), n-hexano(2), dados experimentais de KNOWLTON e SCHIELTZ (1976) a pressão de 1 atm.

Para a mistura n-pentano(1), n-heptano(2) (Figura 4.2) os resultados foram comparados com os obtidos por CUMMINGS e STONES (1981) a pressão de 1 atm com erro relativo de 3,23% em relação a composição da fase vapor e 0,49% de erro relativo em relação a temperatura.

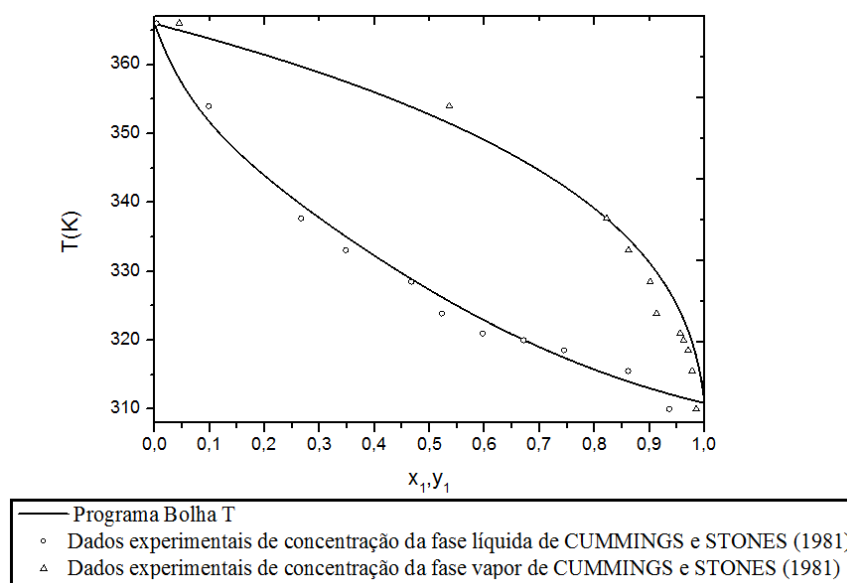


Figura 4.2 – Diagrama T-xy da mistura binária n-pentano(1), n-heptano(2) dados experimentais de CUMMINGS e STONES (1981) a pressão de 1 atm.

Na Figura 4.3 a mistura n-hexano(1), n-heptano(2) os dados experimentais foram retirados de JAN *et al.* (1994) a 1 atm com erro relativo de 5,21% em relação a composição da fase vapor e 0,34% de erro relativo em relação a temperatura.

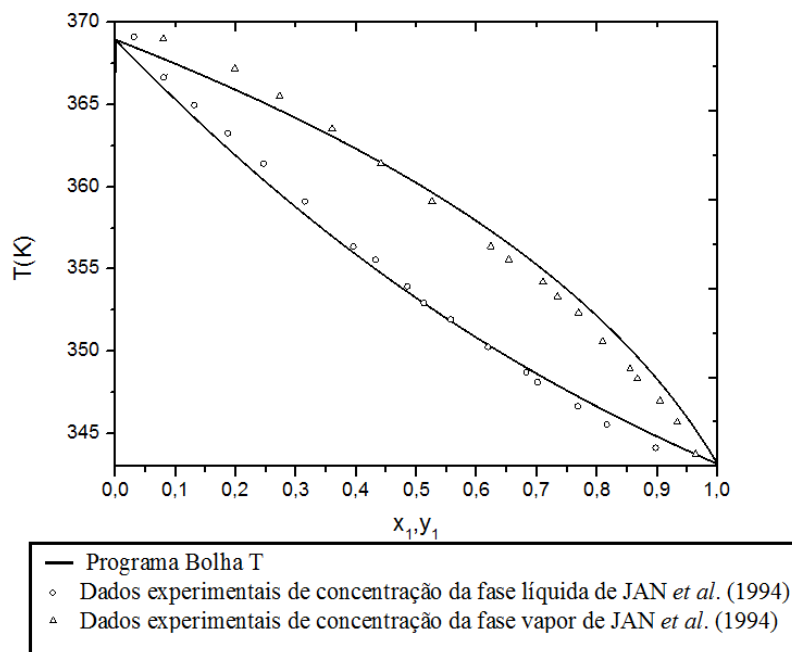


Figura 4.3 – Diagrama T-xy da mistura binária n-hexano(1), n-heptano(2) dados experimentais de JAN *et al.* (1994) a pressão de 1 atm.

Os desvios dos valores simulados pelo programa comparado as dados experimentais estão bastante razoáveis isso indica que o programa formulado pelo presente trabalho gera dados confiáveis. Como não foi observado a presença de nenhum azeótropo nos diagramas de equilíbrio das misturas binárias isso remete a associar que o futuro mapa de curvas residuais desse sistema não deve possuir pontos azeotrópicos e nem fronteiras de destilação. Deste modo, com a variação dos parâmetros de entrada dos dados de fração fase líquida (x_i) foi gerado o mapa de curvas residuais da Figura 4.4.

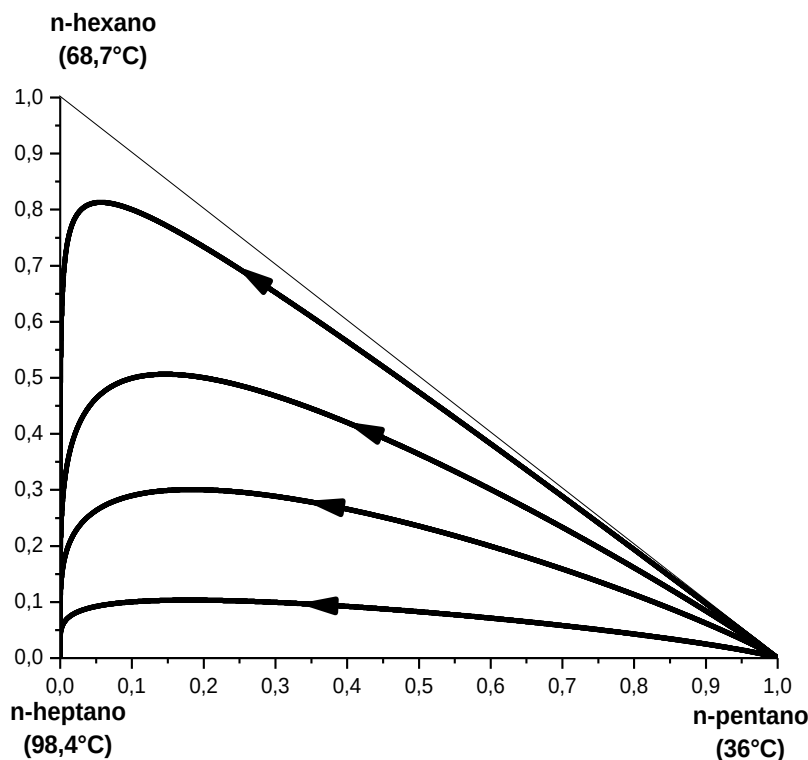


Figura 4.4 - Mapas de curvas residuais para o sistema ideal pentano-hexano-heptano.

Portanto, é de se esperar que num processo destilação simples contendo essa mistura pentano-hexano-heptano o componente com maior peso molecular e maior temperatura de ebulição seja obtido como produto de fundo da destilação e o produto com menor peso molecular e menor temperatura de ebulição seja obtido como destilado. Desta forma, ao se analisar o mapa de curvas residuais (Figura 4.4) percebe-se que o que era esperado se confirmou, pois, como dito anteriormente as curvas sempre partem do componente mais volátil em direção ao componente menos volátil, ou seja, heptano puro será obtido como produto de fundo dessa destilação.

Como previsto através dos diagramas binários que não apresentaram nenhum azeótropo os mapas de curvas residuais gerados pelo programa para a mistura analisada não apresentou nenhum azeótropo também permitindo que todas as linhas dos mapas cruzem todo o diagrama. A validação para o sistema ideal pode ser comprovada por meio da comparação com o mapa apresentado por PERRY e GREEN (2007) (Figura 4.5) para a mesma mistura.

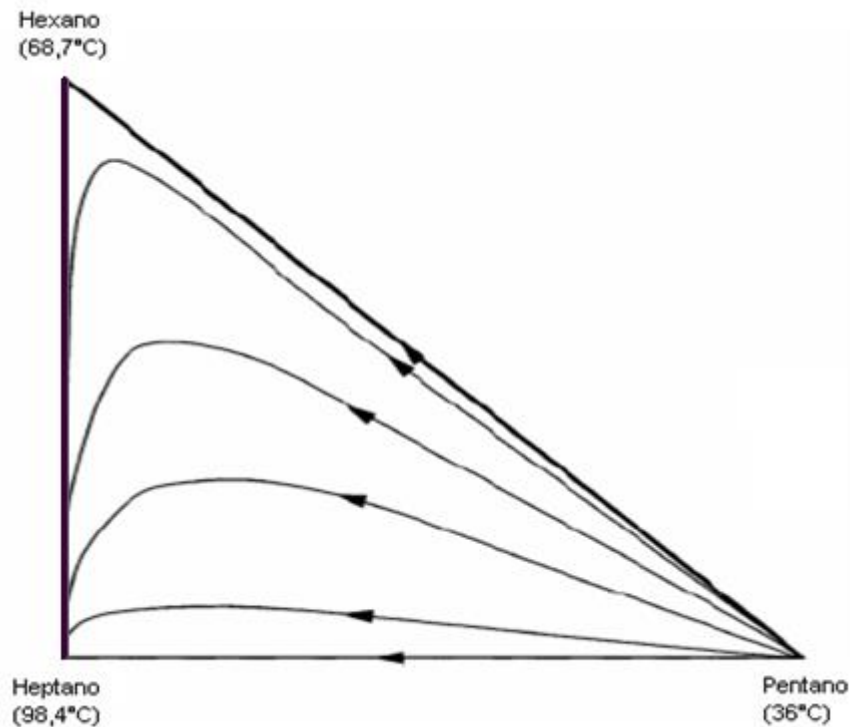


Figura 4.5 – Mapas de curvas residuais para o sistema ideal pentano-hexano-heptano para validação da programação (PERRY e GREEN, 2007).

Apesar do diagrama retirado de PERRY e GREEN (2007) não mostrar escala entre zero e um, existe uma grande proximidade entre os gráficos das Figuras 4.4 e 4.5 garantindo, assim, a validação do programa formulado pelo presente trabalho.

4.2 – SISTEMA NÃO IDEAL ETANOL, ÁGUA E ACETONA

A pressão de saturação dos componentes da mistura foi calculada utilizando a Equação de Antoine Modificada como mostrada na Equação (2.21) do Capítulo 2. Como a fase líquida do sistema é não ideal utilizou-se NRTL como modelo termodinâmico para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida (γ_i). As tabelas com os parâmetros da Equação de Antoine e os parâmetros do modelo NRTL encontram-se no Apêndice A deste trabalho.

Novamente, seguindo a recomendação de DORHERTY e CALDAROLA (1985) antes de se calcular o mapa de curvas residual é necessário observar os diagramas de equilíbrio das misturas binárias com o objetivo de verificar se ocorrem ou não pontos azeotrópicos na mistura para facilitar o entendimento do futuro diagrama de curvas residuais (Figura 4.6, Figura 4.7 e Figura 4.8).

A Figura 4.6 traz o diagrama da mistura binária etanol (1), água (2) comparada com os dados experimentais de PROTSYUK e DEVYATKO (1969) a pressão de 1 atm. A equação de Raoult utilizada mostrou um bom ajuste gerando dados de equilíbrio com grande proximidade com os dados experimentais obtendo cerca de 5,20% de erro relativo com relação a composição da fase vapor e 3,14% de erro relativo em relação a temperatura.

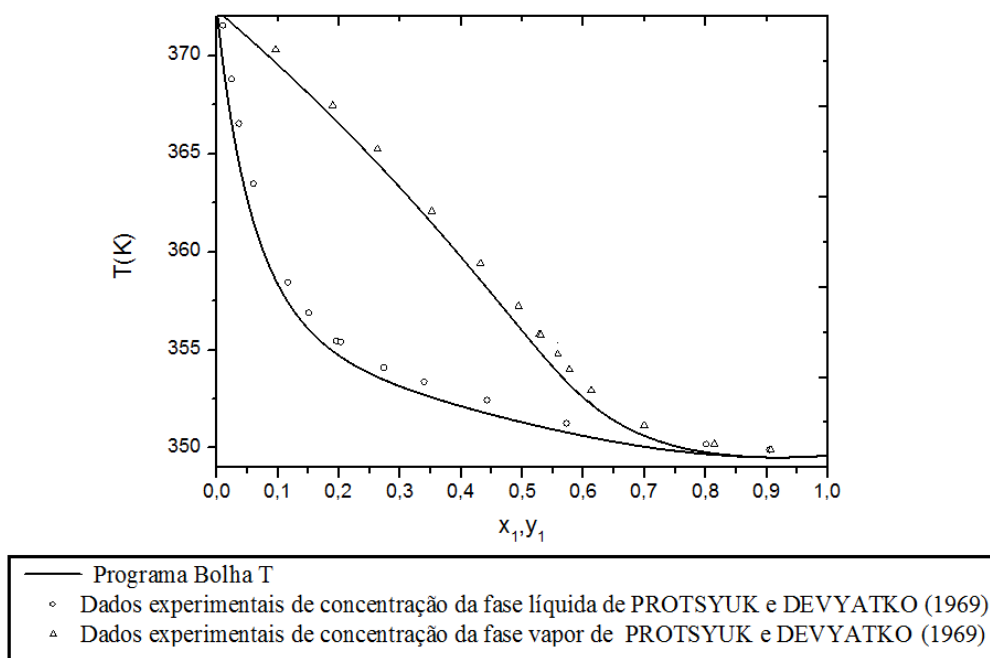


Figura 4.6 – Diagrama T-xy da mistura binária etanol(1), água(2), dados experimentais de PROTSYUK e DEVYATKO (1969) a pressão de 1 atm.

A Figura 4.7 traz o diagrama da mistura binária acetona(1), etanol (2) comparada com os dados experimentais de SCOTT *et al.* (1987) a pressão 1 atm. O programa gerou a curva de equilíbrio com bastante proximidade com os dados experimentais obtendo cerca de 1,02% de erro relação a composição da fase vapor e 0,15% de erro relativo em relação à temperatura.

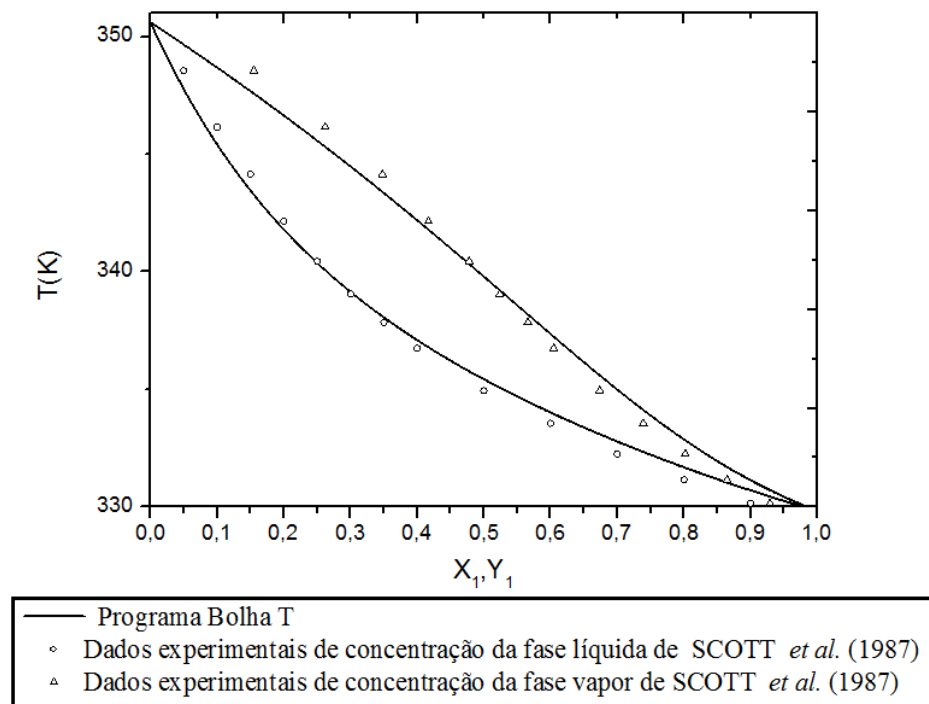


Figura 4.7 – Diagrama T-xy da mistura binária acetona(1), etanol(2) dados experimentais de SCOTT *et al.* (1987) a pressão de 1 atm.

A Figura 4.8 traz o diagrama da mistura binária acetona(1), água(2) comparada com os dados experimentais de OLIVEIRA (2003) a pressão de 101,3 kPa. O programa gerou a curva de equilíbrio com bastante proximidade com os dados experimentais obtendo cerca de 5,39% de erro relativo com relação a composição da fase vapor e 0,54% de erro relativo em relação à temperatura.

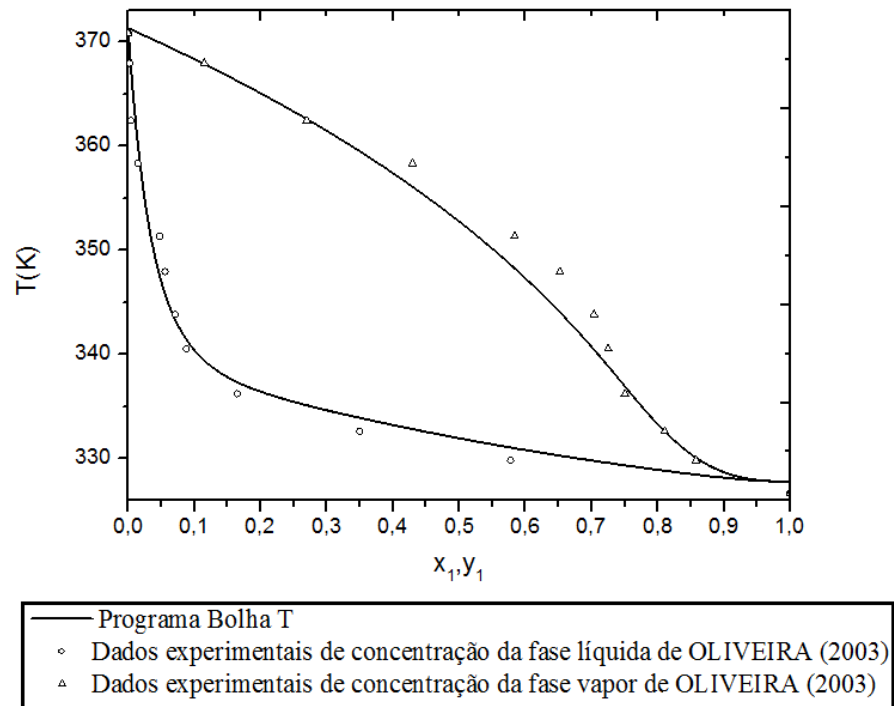


Figura 4.8 – Diagrama T-xy da mistura binária acetona(1), água(2) dados experimentais de OLIVEIRA (2003) a pressão de 1 atm.

Como foi observado a formação de um azeótropo na mistura binária etanol, água com fração molar de 0,9178 de etanol (Figura 4.6) e na mistura acetona, água com fração molar de 0,9898 de acetona (Figura 4.8) é de se esperar que o mapa de curvas residuais da mistura ternária etanol, água, acetona apresente os mesmos azeótropos formando, possivelmente, uma fronteira de destilação. Assim, com a variação dos parâmetros de entrada dos dados de fração na fase líquida (x_i) foi gerado o seguinte mapa de curvas residuais da mistura apresentado na Figura 4.9.

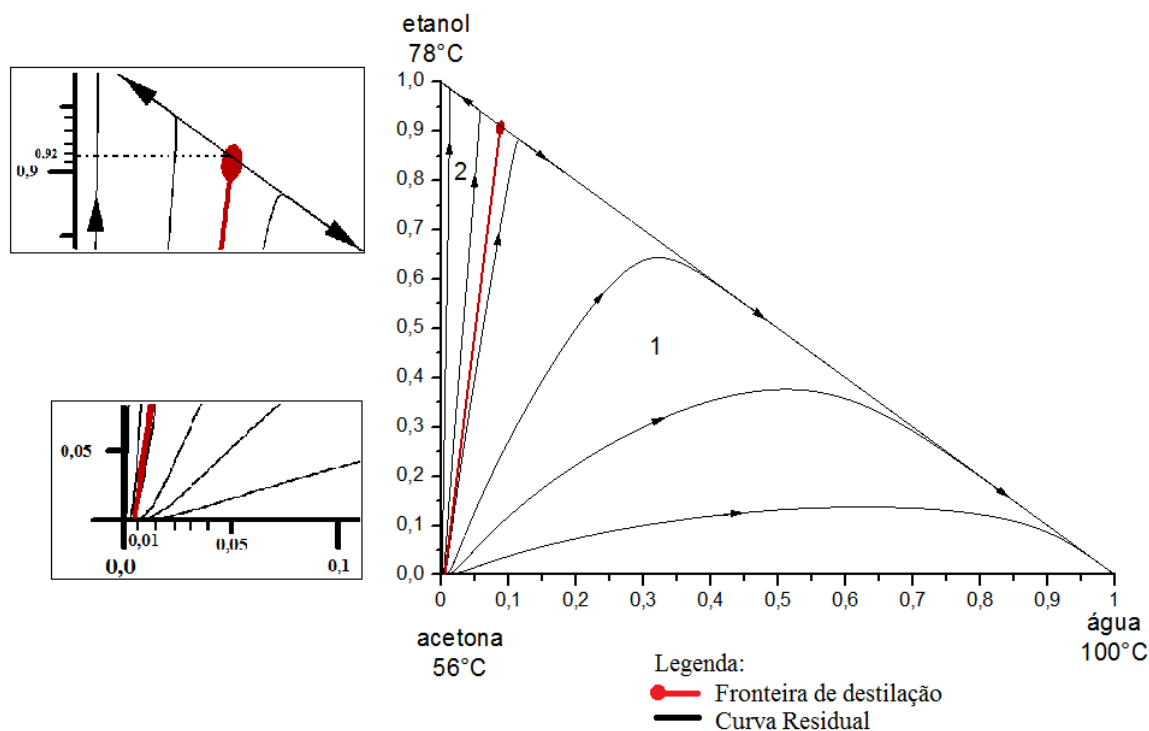


Figura 4.9 – Mapas de curvas residuais para o sistema etanol-água-acetona utilizando modelo NRTL.

Mais uma vez o programa se mostrou eficaz, pois conseguiu mostrar com clareza o mapa de curvas residuais e suas regiões de interesse. Como esperado as curvas partem de nós instáveis com baixa temperatura de ebulição em direção a nós estáveis com altas temperaturas de ebulição. O gráfico da Figura 4.9 exibe duas regiões distintas de destilação separadas pela fronteira de destilação. Caso a composição inicial de alimentação na coluna de destilação estiver situada na região 1 será obtida água pura como produto de fundo dessa destilação. Em contrapartida, caso a composição inicial da mistura estiver localizada na região 2 o produto final dessa destilação será etanol puro.

Com o auxílio dos gráficos das Figuras 4.6 e 4.8 o azeótropo formado pela mistura etanol água ocorreu quando a fração molar de etanol foi de 0,9178. Para a mistura acetona água o azeótropo ocorreu quando a fração molar de acetona foi de 0,9898. Deste modo, para a construção da fronteira de destilação zerou-se a concentração de acetona fazendo a concentração de etanol igual a 0,91 (valor próximo ao valor do azeótropo formado entre etanol água) e o balanço para a concentração de água. A fronteira de destilação para o caso de estudo foi traçada e observou-se a curva partindo do nó instável com concentração de 0,0102 de concentração de água (vista expandida Figura 4.9), ou seja, 0,9898 de concentração de

acetona, concordando com o valor obtido no programa Bolha T. Foi constatado também que as curvas sofriam forte inflexão para ambos os lados na concentração de 0,9178, isto é, o valor do azeótropo formado entre etanol água (vista expandida Figura 4.9).

Visto que o mapa de curvas residuais da mistura acetona-água-etanol apresenta uma fronteira de destilação é possível concluir que acetona não é um potencial solvente para a separação da mistura etanol água por destilação extrativa. A fronteira de destilação dividiu o mapa de curvas residuais da mistura etanol, água, acetona em regiões distintas de destilação, não sendo possível obter um produto puro ao final do processo. Assim, outro solvente, que não a acetona, deve ser utilizado para a obtenção de etanol anidro. REIS (2002) apresentou o mapa de curvas residuais da mistura etilenoglicol-etanol-água (Figura 4.10), mostrando que, devido a não formação de fronteiras de destilação, o etilenoglicol seria um potencial solvente para a separação da mistura etanol água por destilação extrativa. De acordo com a Figura 4.10 o ponto azeotrópico da mistura etanol água comporta-se com um nó instável e não como um ponto de sela, conforme visualizado na Figura 4.9.

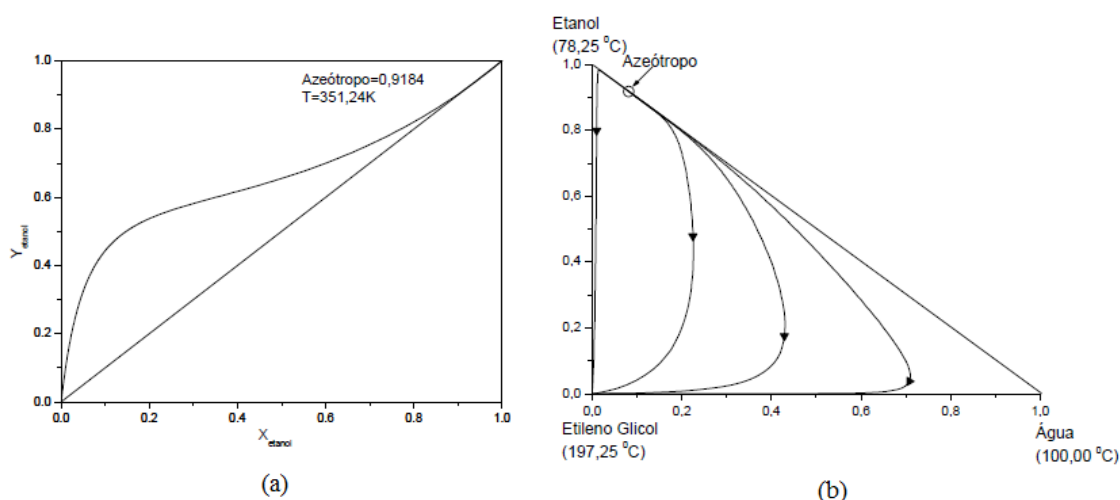


Figura 4.10 – (a) Diagrama de equilíbrio do sistema etanol água. (b) mapa de curvas residuais para o sistema etanol-água-etilenoglicol REIS (2002).

DOHERTY e CALDAROLA (1985) estabelecem que para um solvente ser viável em um processo de destilação é necessário que a adição deste terceiro componente na mistura binária não provoque a formação de uma fronteira de destilação no diagrama do mapa de curvas residuais da mistura (Figura 4.10b). Isto é, não podem haver barreiras que dividam o diagrama de composição em regiões distintas, pois desta forma é impossível obter os três produtos puros, já que a linha de balanço material não pode atravessar uma separatriz. A

utilização de etilenoglicol como solvente não provoca a formação de regiões distintas dentro do mapa, ou seja, a partir de qualquer composição inicial obtém-se o solvente etilenoglicol puro como produto de fundo de um processo de destilação (Figura 4.10b). O mapa de curvas residuais da mistura etanol- água- etilenoglicol está de acordo com a regra estabelecida por DOHERTY e CALDAROLA (1985) para realização de um processo de destilação extrativo.

4.3 – MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS APLICANDO DIFERENTES MODELOS DE ATIVIDADE:

O objetivo dessa seção foi avaliar a influência de diferentes modelos de atividade no cálculo de mapas de curvas residuais. Para isso optou-se por utilizar a mistura contendo acetona-clorofórmio-benzeno porque a mistura forma um azeótropo binário entre acetona e clorofórmio, do tipo ponto de sela, fazendo com que as curvas residuais sofram grandes inflexões na região central do diagrama. Lembrando que o benzeno não deve ser o melhor solvente para realizar esse tipo de separação, pois além de ser bastante tóxico e cancerígeno, o efeito causado pelo azeótropo do tipo ponto de sela origina a formação de duas regiões de destilação.

Para a análise dos diferentes modelos de atividade na formação dos mapas de curvas residuais foram utilizados três modelos de atividade: NRTL, UNIQUAC e WILSON sendo que todos os parâmetros das substâncias para os modelos avaliados foram retirados do simulador UniSim Design R400 e os parâmetros dos modelos de atividade bem como da pressão de saturação encontram-se no Apêndice A deste trabalho.

A Figura 4.11 mostra o mapa de curvas residuais para a mistura acetona-clorofórmio-benzeno utilizando diferentes modelos de atividade. Ao lado do diagrama tem-se uma vista expandida da região central do gráfico mostrando a diferença entre os modelos utilizados.

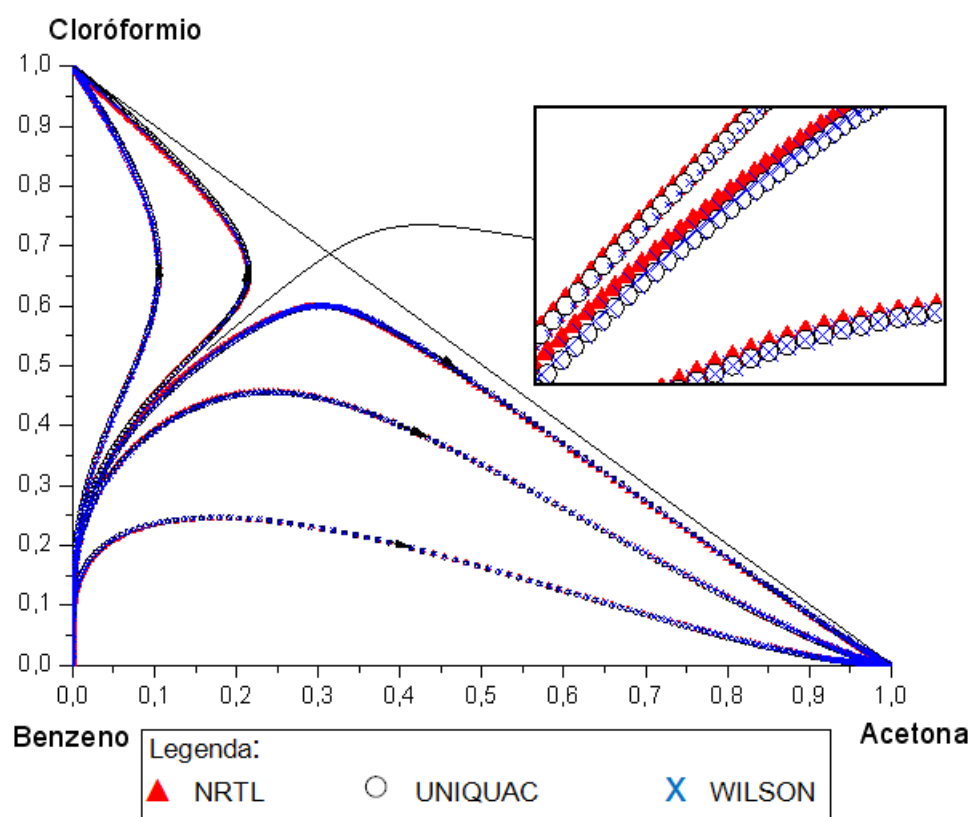


Figura 4.11 – Mapas de curvas residuais aplicando diferentes modelos de atividade.

Ao se observar o diagrama e a vista expandida da Figura 4.11 percebe-se que existe uma pequena influência do modelo na formação das curvas residuais. Com relação ao tempo de processamento não houve praticamente diferença alguma entre os modelos. Portanto, fica evidente que, para o caso avaliado, os três modelos testados apresentam comportamento bastante semelhante e eficiente exibindo com clareza as trajetórias líquidas de formação das curvas residuais da mistura. Assim, o usuário pode utilizar, dentre esses três modelos, o que mais lhe convir e o que possuírem com maior facilidade parâmetros disponíveis na literatura.

As conclusões obtidas nessa seção do presente trabalho concordam com o trabalho desenvolvido por GUTIERREZ *et al.* (2008) que realizaram uma comparação semelhante na construção de mapa de curvas residuais utilizando diferentes modelos de atividade (UNIQUAC, UNIFAC, NRTL e WILSON) para a mistura acetona-isopropanol-água. Os autores constataram que para o caso avaliado os modelos termodinâmicos se comportaram de maneira semelhante apresentando pequenas diferenças entre as trajetórias líquidas calculadas. No entanto, apenas o modelo UNIFAC previu a formação de dois azeótropos nessa mistura o que levaria a uma maior curvatura da fronteira de destilação, e consequentemente, levaria a

um aumento do número de estágios necessários para a separação dessa mistura em um processo de destilação. Acredita-se que pela forte não idealidade dos sistemas avaliados os modelos de atividade se comportem de maneira semelhante e eficiente para o cálculo de mapas de curvas residuais de qualquer mistura.

4.4 – AVALIAÇÃO DA MODELAGEM DE EQUILÍBRIO COM CORREÇÃO POR EFICIÊNCIA:

Os mapas de curvas residuais do presente trabalho até o momento utilizaram a suposição de estágios de equilíbrio, ou seja, as equações utilizadas nos cálculos não levavam em conta parâmetros de transferência de massa e de energia. Nesta seção foram aplicadas as correlações de BARROS e WOLF (1997) com o objetivo de verificar a influência da correlação na correção da modelagem de equilíbrio. Para todo os casos, a seguir, foi utilizado o modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida referentes a modelagem de equilíbrio e referente a modelagem com correção por eficiência. Os parâmetros necessários para cálculos da pressão de saturação, coeficiente de atividade da fase líquida assim como os parâmetros necessários para correlação de BARROS e WOLF (1997) encontram-se no Apêndice A deste trabalho.

A correlação de BARROS e WOLF (1997) foi validada (REIS *et al.*, 2006), mostrando que os dados de composição calculados com a correlação de BARROS e WOLF (1997) aproximaram-se mais dos dados reais de um processo de destilação. Devido ao fato da modelagem com correção pela eficiência levar em conta parâmetros referentes a transferência de massa e energia essa modelagem consegue predizer com maior eficácia as trajetórias líquidas dos componentes assegurando com maior precisão os dados do sistema. Assim, supõe-se que as curvas residuais calculadas com a correção por eficiência seja mais fiel aos dados reais de um processo de destilação. O desvio relativo entre as modelagens foi calculado tomando como base os dados obtidos através da modelagem corrigida pela eficiência. Desta forma, foi calculada a diferença entre os valores das duas modelagem avaliadas e este valor foi dividido pelo valor obtido pela modelagem corrigida pela eficiência ponto a ponto. Por fim, foi realizado uma média aritmética para se obter do desvio médio.

Analisaram-se os mapas de curvas residuais de cinco sistemas diferentes: pentano-hexano-heptano (sistema ideal sem formação de azeótropo); etanol-água-acetona (sistema com 2 azeótropos formando uma barreira de destilação); isopropanol-metanol-água (sistema não ideal com um azeótropo binário do tipo ponto de sela); clorofórmio-acetona-benzeno (sistema não ideal com um azeótropo binário do tipo ponto de sela formando uma fronteira de destilação com grande curvatura) e finalmente o sistema mais desafiador formado por clorofórmio-acetona-metanol (sistema com três azeótropos binários e um azeótropo ternário).

4.4.1 –ESTUDO DE CASO: MISTURA IDEAL N-PENTANO, N-HEXANO E N-HEPTANO

Os diagramas binários para essa mistura já foram analisados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3. Deste modo, o primeiro caso de estudo envolve uma mistura com fase líquida ideal formada por n-pentano, n-hexano e n-heptano. O mapa de curvas residuais para esta mistura com fase líquida ideal é apresentado na Figura 4.12. As trajetórias das composições líquidas foram calculadas pelos modelos de equilíbrio e com valores de eficiência calculados pela correlação de BARROS e WOLF (1997). Para esse sistema com fase líquida ideal não se verifica diferenças razoáveis entre as duas modelagens, embora numericamente os valores calculados de composição sejam significativamente diferentes o desvio relativo entre os pontos calculados pelos modelos de equilíbrio e pela modelagem com correção por eficiência ficou em torno de 3,83%. Para um sistema ideal onde não ocorre a formação de azeótropos esse valor não tem grande importância visto que independente da composição da alimentação na coluna de destilação sempre será obtido n-heptano puro como produto de fundo desse processo de destilação independente da modelagem utilizada.

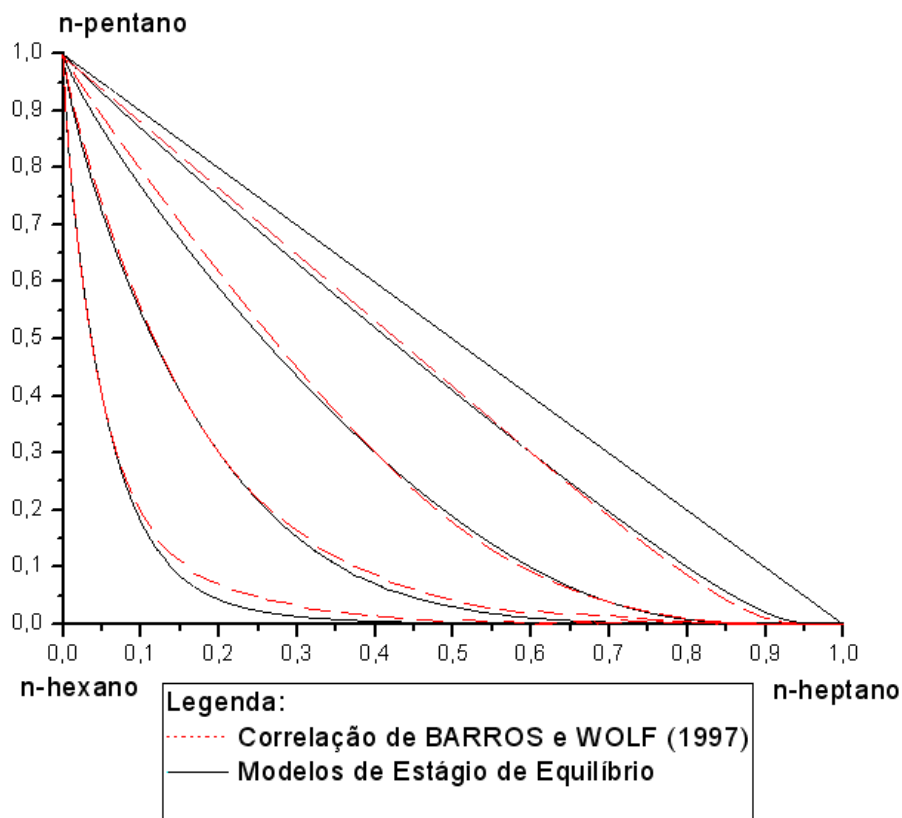


Figura 4.12 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de equilíbrio e calculados através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para mistura pentano-hexano-heptano.

A Figura 4.12 mostra o mapa de curvas residuais calculadas com duas modelagens diferentes, percebeu-se que as trajetórias de composição sofrem modificações considerando uma modelagem ou outra. Estas modificações, assim como as observadas nos demais sistemas, são qualitativamente da mesma ordem que as observadas em trabalhos que analisam o efeito de diferentes modelos no cálculo de mapas de curvas residuais (KRISHNAMURTHI e TAYLOR, 1985; CASTILLO e TOWLER, 1998; SPRINGER e KRISHNA, 2001; BAUR *et al.*, 1999; TAYLOR *et al.*, 2003, 2004; SPRINGER *et al.*, 2002a,b,c; NAVA e KRISHNA, 2003; REIS *et al.*, 2004; REIS, 2006 e TEIXEIRA *et al.*, 2009).

CASTILLO e TOWLER (1998) estudaram esta mesma mistura ideal (pressão de 101,3 kPa) chegando a conclusões semelhantes. Os autores analisaram o mapa de curvas residuais desta mistura utilizando modelagem de equilíbrio e comparando com uma modelagem corrigida pela eficiência de Murphree calculada pelo método AIChE (1958) o qual leva em conta propriedades físicas, geométricas e operacionais do processo de destilação, esta nova

modelagem foi chamada pelos autores de modelagem de não equilíbrio. Deste modo, segundo os próprios autores, as características dos componentes puros não são afetadas quando a transferência de massa é levada em consideração, conseqüentemente, a natureza e a localização dos pontos singulares não sofrem modificações, isto é, não ocorre o surgimento de novas fronteiras de destilação (Figura 4.13).

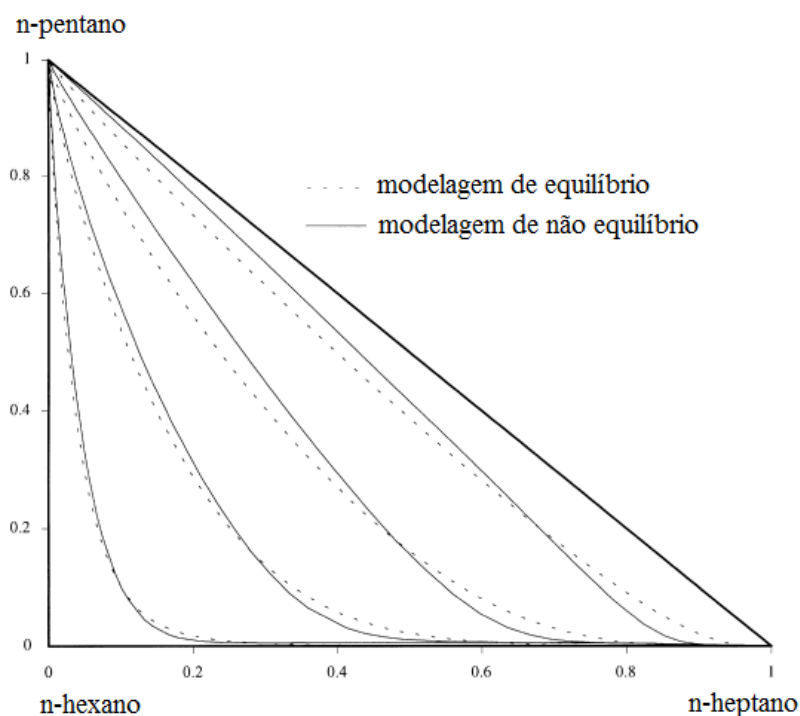


Figura 4.13 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de equilíbrio e calculados através de correção por eficiência (Adaptado de CASTILLO e TOWLER, 1998).

No caso da mistura ideal a modelagem de equilíbrio conseguiu satisfatoriamente modelar o sistema, visto que não houve modificação dos pontos singulares. Apesar das trajetórias, em questão, serem diferentes o desvio relativo entre as duas modelagens foi pequeno (Figura 4.12). De qualquer forma é sempre recomendável utilizar modelagem de não equilíbrio (KRISHNAMURTHY e TAYLOR, 1985; KOOIJIMAN e TAYLOR, 1995) ou mesmo correções por eficiência (BARROS e WOLF, 1997; CASTILLO e TOWLER, 1998), pois essas modelagens conseguem prever com maior eficácia as trajetórias líquidas dos componentes assegurando com maior precisão os dados reais de um processo de destilação.

4.4.2 –ESTUDO DE CASO: MISTURA NÃO IDEAL ETANOL, ÁGUA E ACETONA

Os diagramas binários para essa mistura já foram analisados nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8. Desta maneira, para avaliar um sistema não ideal que forma uma fronteira de destilação considerou-se a mistura etanol e água, utilizando acetona como solvente dessa separação. A Figura 4.14 mostra as curvas residuais deste sistema calculadas como o modelo de estágios de equilíbrio com e sem correção por eficiência utilizando a correlação de BARROS e WOLF (1997). O desvio relativo calculado utilizando as duas modelagens ficou em torno de 3,67%. A fronteira de destilação também sofreu ligeira modificação a depender do modelo aplicado. Assim, a fronteira de destilação divide o diagrama em duas regiões de destilação dependendo da concentração da alimentação na coluna de destilação pode se obter tanto etanol puro quanto água pura como produto de fundo desse processo independente da modelagem utilizada.

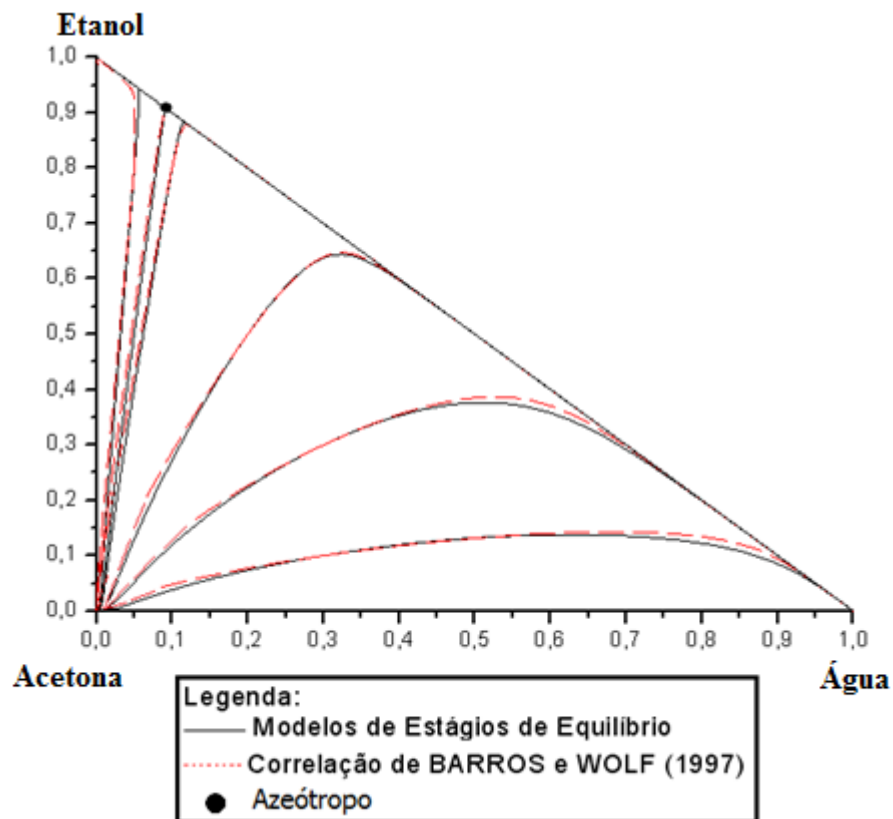


Figura 4.14 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de equilíbrio e calculados através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura etanol-água-acetona.

Para a construção da fronteira de destilação partiu-se de valores de composição sobre as arestas do triângulo. Deste modo, a concentração de acetona foi tomada igual a zero (como o programa necessita de um valor inicial de concentração diferente de zero tomou-se o valor de concentração de acetona igual a 1×10^{-8}) e o valor da concentração de etanol igual a 0,91 (valor próximo do azeótropo formado entre etanol e água), sendo a concentração de água obtida por balanço. Fazendo a integração positiva e negativa pelo programa mapa de curvas residuais a fronteira de destilação foi construída. Para a modelagem de equilíbrio o primeiro ponto onde a concentração de acetona mudou foi 0,0102, ou seja, o valor do azeótropo entre acetona e água, valor esse onde as curvas estavam partindo concordando com o programa Bolha T. Aplicando a correção por eficiência o primeiro ponto no qual a concentração de acetona mudou foi o mesmo que para a modelagem de equilíbrio, isto é, as curvas, para ambas as modelagens, estavam partindo do mesmo ponto singular formado por um azeótropo entre acetona e água (nó instável) e sofreram grande inflexão no mesmo ponto formado por um azeótropo entre etanol e água (ponto de sela). Deste modo, conclui-se que os pontos singulares do diagrama não foram afetados pelo modelo concordando com os trabalhos de KRISHNAMURTHY e TAYLOR (1985); CASTILLO e TOWLER (1998); SPRINGER e KRISHNA (2001); TAYLOR *et al.* (2003, 2004); NAVA e KRISHNA (2004); SPRINGER *et al.*, 2002a,b,c; REIS *et al.* (2004); REIS (2006) e TEIXEIRA *et al.*, (2009).

CASTILLO e TOWLER (1998) estudaram esta mesma mistura não ideal (pressão de 101,3 kPa) chegando a conclusões relativamente diferentes. Segundo os autores quando a fronteira de destilação foi construída utilizando a modelagem de não equilíbrio (correção por eficiência) a curva residual mostrava uma acentuada inflexão na direção do azeótropo formado por etanol água (Figura 4.15). Deste modo, essa alteração acentuada na trajetória da curva indicaria que acetona seria um bom candidato a solvente para a separação etanol água.

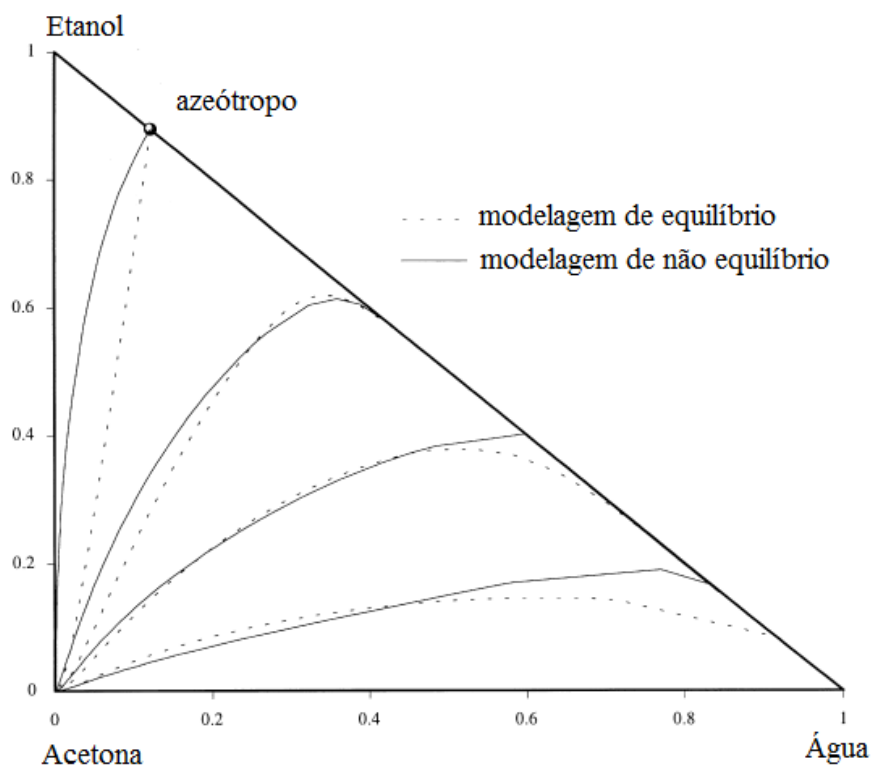


Figura 4.15 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de equilíbrio e calculados através de correção por eficiência (Adaptado de CASTILLO e TOWLER, 1998).

A afirmação de CASTILLO e TOWLER (1998) referente a essa mistura mexe novamente em um assunto bastante discutido na literatura a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação. CASTILLO e TOWLER (1998) basearam-se no trabalho desenvolvido por BOSSEN *et al.* (1993) os quais afirmaram que uma fronteira de destilação poderia ser cruzada pelo seu lado côncavo em direção ao seu lado convexo. Caso ocorresse o cruzamento da fronteira de destilação seria equivalente a afirmar que poderia se obter os três componentes puros dessa mistura no processo de destilação. Outros autores chegaram a essa mesma conclusão duvidosa (BOSSEN *et al.*, 1993; SPRINGER e KRISHNA, 2001; SPRINGER *et al.*, 2002a,b,c; NAVA e KRISHNA, 2003; TAYLOR *et al.*, 2003, 2004; BAUR *et al.*, 2005 e MALINEN e TANKANEN, 2009).

Para verificar a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação (Figura 4.16), calcularam-se as trajetórias de composição líquidas com as duas modelagens partindo-se de uma mesma composição inicial próxima a fronteira de destilação ($x_{\text{água}}=0,038$ e $x_{\text{etanol}}=0,4$).

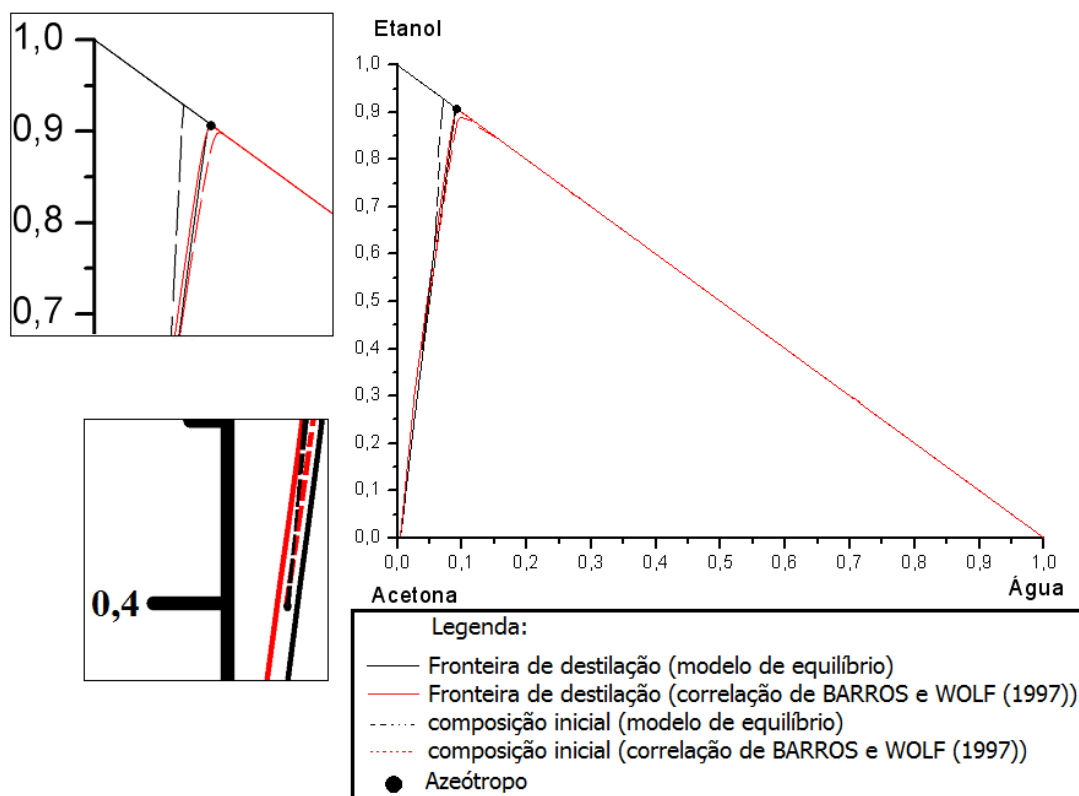


Figura 4.16 – Fronteira de destilação calculadas com modelo de equilíbrio e calculada através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para mistura etanol-água-acetona.

Constatou-se que não houve o cruzamento da fronteira de destilação, as curvas partiam do mesmo ponto inicial (vista expandida Figura 4.16) e apontavam produtos diferentes a depender do modelo empregado. Para a modelagem de estágios de equilíbrio obteve-se etanol como produto de fundo, enquanto que o modelo corrigido pelas correlações de BARROS e WOLF mostrou que água seria o produto residual desse processo de destilação. Contudo, embora os modelos estejam predizendo produtos diferentes, a fronteira de destilação não é cruzada, visto que a fronteira de destilação também se modificou a depender do modelo aplicado. Deste modo, não ocorreu o cruzamento da fronteira de destilação para uma mesma modelagem. Assim, trajetórias de composição permanecem na região delimitada pela sua respectiva fronteira de destilação impossibilitando, de qualquer maneira, o cruzamento da fronteira de destilação concordando com os trabalhos de DOHERTY e CALDAROLA (1985); LUCIA e TAYLOR (2006a,b); LUCIA e TAYLOR (2007); REIS *et al.* (2004); REIS (2006) e TEIXEIRA *et al.* (2009).

4.4.3 – ESTUDO DE CASO: MISTURA NÃO IDEAL METANOL, ISOPROPANOL E ÁGUA

Como o programa Bolha T já foi devidamente validado no presente caso de estudo formado por uma mistura não ideal composta de metanol-isopropanol-água o programa Bolha T gerou apenas o gráfico do sistema binário isopropanol e água com o objetivo de avaliar o azeótropo formado nessa mistura, além disso, os valores obtidos pelo programa Bolha T foram devidamente comparados aos dados experimentais contidos na literatura. A finalidade dessa análise foi avaliar o valor do azeótropo no sentido de facilitar o entendimento e construção do respectivo mapa de curvas residuais da mistura ternária.

A Figura 4.17 traz o diagrama da mistura binária isopropanol (1) água (2), comparada com os dados experimentais de BOGART (1943) a pressão de 101,3 kPa. A equação de Raoult utilizada mostrou um bom ajuste atingindo dados de equilíbrio com grande proximidade com os dados experimentais obtendo cerca de 3,73% de erro relativo em relação a composição da fase vapor e 2,53% de erro relativo em relação à temperatura. Foi observada a formação do azeótropo quando a fração molar atingiu 0,6822 de isopropanol o que remete a associar que o futuro mapas de curvas residuais deverá apresentar esse azeótropo para essa mistura binária.

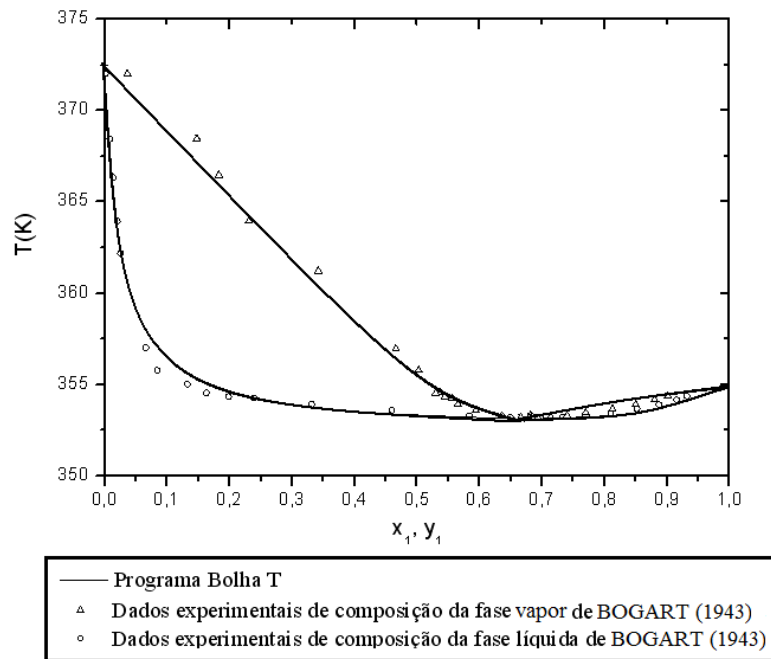


Figura 4.17 – Diagrama T-xy da mistura binária isopropanol (1) água (2), a pressão de 101,3 kPa.

Para a mistura avaliada, mesmo com fase líquida não ideal, não se verificaram diferenças razoáveis entre as duas modelagens; o desvio relativo entre os pontos calculados pelos modelos de equilíbrio e pela modelagem com correção por eficiência foi de 4,02%. O gráfico da Figura 4.18 mostra as trajetórias das composições líquidas que foram calculadas pelos modelos de equilíbrio e com valores de eficiência calculados pela correlação de BARROS e WOLF (1997). Para essa mistura fica claro que as curvas são sensíveis ao modelo aplicado em sua construção, entretanto, os pontos singulares da mistura não foram modificados.

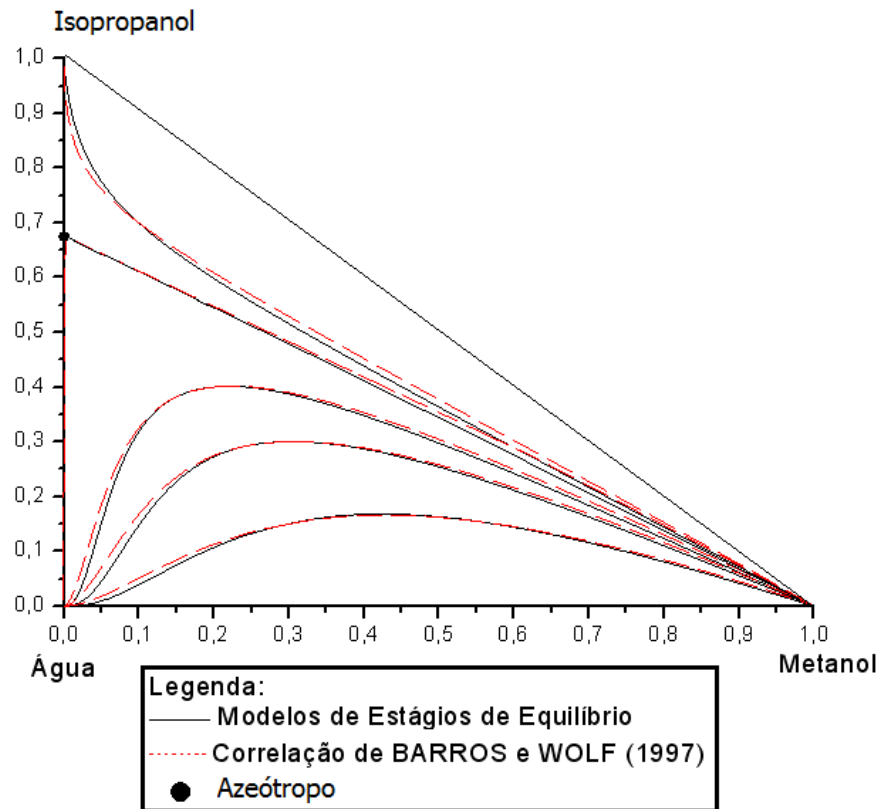


Figura 4.18 – Avaliação e comparação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de equilíbrio e calculados através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura metanol-isopropanol-água.

A comparação dos valores de composição líquida que compõem uma curva residual com valores experimentais só é possível quando o experimento é realizado em um processo de destilação simples. Porém, DOHERTY e MALONE (2001) mostraram que é possível comparar os dados de curvas residuais com dados experimentais para processo de destilação a refluxo total em colunas empacotadas. PELKONEN *et al.* (1999) realizaram alguns experimentos em uma coluna de destilação empacotada a refluxo total para o sistema metanol isopropanol água obtendo dados experimentais para esse processo. REIS (2006) e TEIXEIRA *et al.* (2009) utilizaram esses dados com o intuito de comparar as modelagens testadas com dados experimentais. Apesar dos autores não realizarem uma comparação quantitativa entre as trajetórias de suas respectivas modelagens e os dados experimentais de PELKONEN *et al.* (1999) ambos os autores concluíram que a modelagem que continha parâmetros de transferência de massa se aproximou mais dos dados experimentais.

A Figura 4.19 apresenta uma comparação entre as trajetórias líquidas calculas com os modelos de equilíbrio e modelos com correção por eficiência com os resultados experimentais de PELKONEN *et al.* (1999).

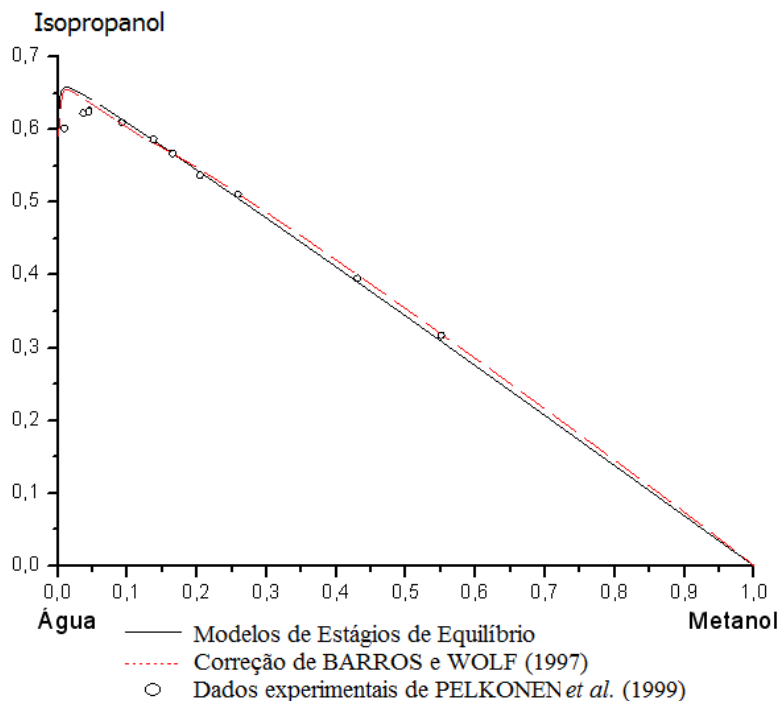


Figura 4.19 – Comparação de dados experimentais com modelagem de estágios de equilíbrio e correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura metanol-isopropanol-água.

Para comparação dos dados experimentais com as curvas residuais partiu-se de uma composição idêntica a um ponto experimental de PELKONEN *et al.* (1999). Foi observado que curva residual calculada com modelagem com correção por eficiência se aproximou mais dos dados experimentais. Assim, tomando como base os dados experimentais obtidos de PELKONEN *et al.* (1999) o erro relativo comparado a modelagem de equilíbrio foi de 4,64% e o erro relativo comparado a modelagem com correção por eficiência foi de 3,37%. Deste modo, a modelagem com correlações de BARROS e WOLF (1997) se aproximou mais dos valores reais obtidos em uma coluna de destilação.

Para a construção da fronteira de destilação para ambas as modelagens partiu-se de valores de composição dos produtos puros, ou seja, partiu-se de composições sobre as arestas do triângulo. Deste modo, a concentração de água foi tomada igual a zero (como o programa necessita de um valor inicial de concentração diferente de zero tomou-se o valor de concentração de água igual a 1×10^{-8}) e o valor da composição de isopropanol igual a 0,68

(valor próximo ao azeótropo formado entre isopropanol e água) e o balanço para concentração de metanol.

Fazendo a integração positiva e negativa pelo programa mapa de curvas residuais a fronteira de destilação foi construída para ambas as modelagens (Figura 4.20). Para verificar a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação, calcularam-se as trajetórias de composição líquidas com as duas modelagens com uma composição inicial próxima a fronteira de destilação ($x_{\text{metanol}}=0,56$ e $x_{\text{isopropanol}}=0,31$).

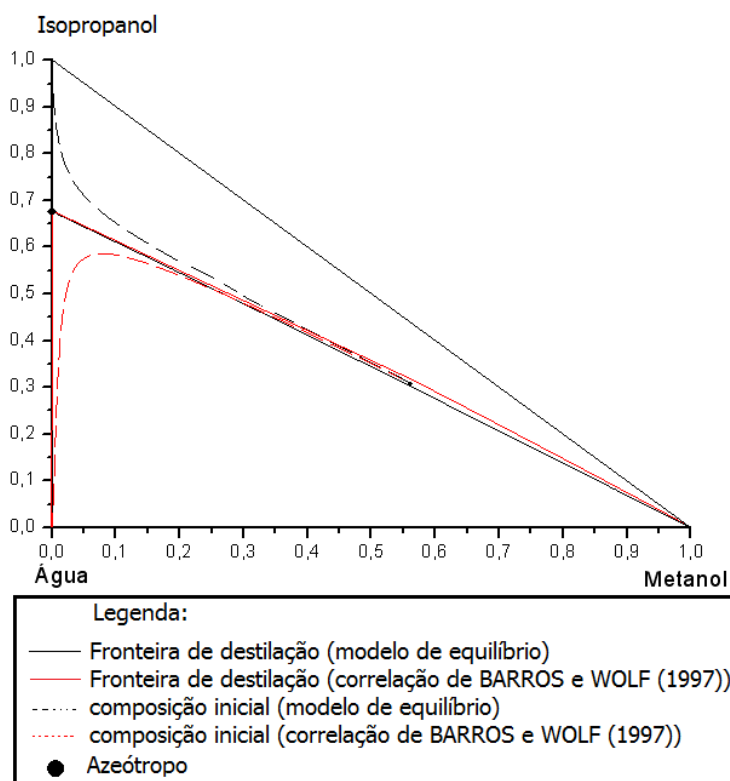


Figura 4.20 – Comparação das trajetórias de composição próximas a fronteira de destilação para a mistura metanol-isopropanol-água.

O modelo de estágios de equilíbrio aponta isopropanol como produto de fundo, enquanto que o modelo corrigido pelas correlações de BARROS e WOLF mostra que água seria o produto residual desse processo de destilação. Contudo, não ocorreu o cruzamento da fronteira de destilação para uma mesma modelagem. Assim, trajetórias de composição permanecem na região delimitada pela sua respectiva fronteira de destilação impossibilitando, de qualquer maneira, o cruzamento da fronteira de destilação (DOHERTY e CALDAROLA, 1985; LUCIA e TAYLOR 2006a,b; LUCIA e TAYLOR, 2007; REIS *et al.* 2004; REIS, 2006; TEIXEIRA *et al.*, 2009).

BAUR *et al.* (1999) estudaram essa mesma mistura empregando quatro diferentes correlações de eficiência no estudo de curvas residuais próximas da fronteira de destilação. A Figura 4.21a mostra o desempenho de cada correlação na formação da trajetória líquida próxima a fronteira de destilação. A correlação de ZUIDERWEG (1982) e a correlação com valor fixo de eficiência ($=0,343$) predizem de maneira quase idêntica indicando isopropanol como produto final do processo de destilação enquanto que a correlação de AIChE (1958) e a correlação de CHAN e FAIR (1983) apontam água como produto final do processo.

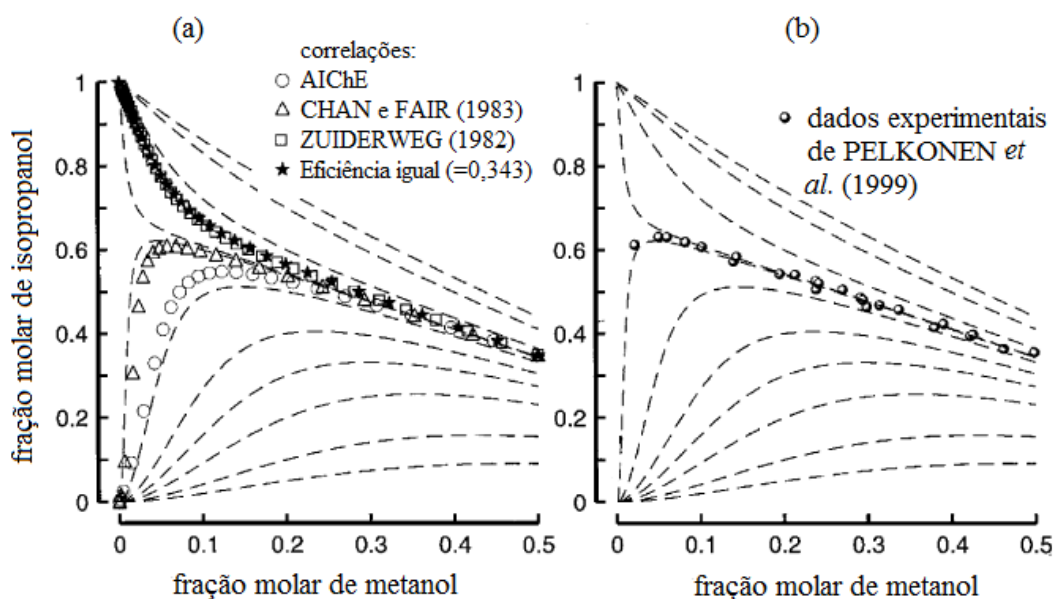


Figura 4.21 – (a) mapa de curvas residuais a partir de diferentes correlações próxima a fronteira de destilação (adaptado de BAUR *et al.*, 1999). (b) curva residual para comparação com dados experimentais (adaptado de BAUR *et al.*, 1999).

BAUR *et al.* (1999) ainda comparou os dados experimentais de PELKONEN *et al.* (1999) com suas correlações para uma curva residual próxima a fronteira de destilação (Figura 4.21b). Segundo os autores, apenas as correlações de AIChE (1958) e CHAN e FAIR (1983) conseguiram prever com maior eficiência os dados experimentais apontando a água como produto residual do processo de destilação.

Isso mostra que diferentes produtos são preditos a depender do modelo escolhido no cálculo da curva residual, embora a diferença entre as curvas residuais do caso avaliado calculadas com diferentes modelos seja em torno de 4% a modelagem que leva em conta parâmetros de transferência de massa conseguiu prever com maior eficácia o produto final baseando-se em dados reais de uma coluna de destilação (comparação com dados

experimentais de PELKONEN *et al.*, 1999) concordando com o trabalho de BAUR *et al.* (1999).

Qualitativamente existe uma grande semelhança entre as curvas calculadas por BAUR *et al.* (1999) com o presente trabalho. Analisando curvas residuais e fronteira de destilação calculadas com o mesmo modelo, fica comprovado que as trajetórias de composição permanecem na região delimitada pela sua respectiva fronteira de destilação. O que realmente ocorre é que as regiões de destilação são modificadas e, assim, têm-se diferentes produtos considerando diferentes modelagens. Ainda vale a pena ressaltar que se ocorresse o cruzamento da fronteira de destilação seria equivalente a afirmar que poderia se obter os três produtos puros nesse processo de destilação. Como na Figura 4.20 fica claro a formação da fronteira de destilação essa não pode ser cruzada contrariando as conclusões de BOSSEN *et al.*, 1993; SPRINGER e KRISHNA, 2001; SPRINGER *et al.*, 2002a,b,c; NAVA e KRISHNA, 2003; TAYLOR *et al.*, 2003, 2004; BAUR *et al.*, 2005 e MALINEN e TANKANEN, 2009.

4.4.4 – ESTUDO DE CASO: MISTURA NÃO IDEAL CLOROFÓRMIO, ACETONA E BENZENO

Para o quarto caso de estudo formado por uma mistura não ideal de clorofórmio-acetona-benzeno os gráficos binários gerados pelo programa Bolha T foram comparados aos dados experimentais contidos na literatura. O objetivo dessa análise foi avaliar o valor do azeótropo no sentido de facilitar o entendimento e construção do respectivo mapa de curvas residuais da mistura ternária.

A Figura 4.22 traz o diagrama da mistura binária acetona (1) clorofórmio (2), comparada com os dados experimentais de MINJER (1947) a pressão de 101,3 kPa. A equação de Raoult utilizada mostrou um bom ajuste resultando em estimativas de composição de equilíbrio com grande proximidade aos valores experimentais obtendo cerca de 3,45% de erro relativo em relação a composição da fase vapor e 1,17% de erro relativo em relação à temperatura. Foi observada a formação do azeótropo quando a fração molar atingiu 0,3421 de acetona o que remete a associar que o futuro mapa de curvas residuais deverá apresentar esse azeótropo para essa mistura binária.

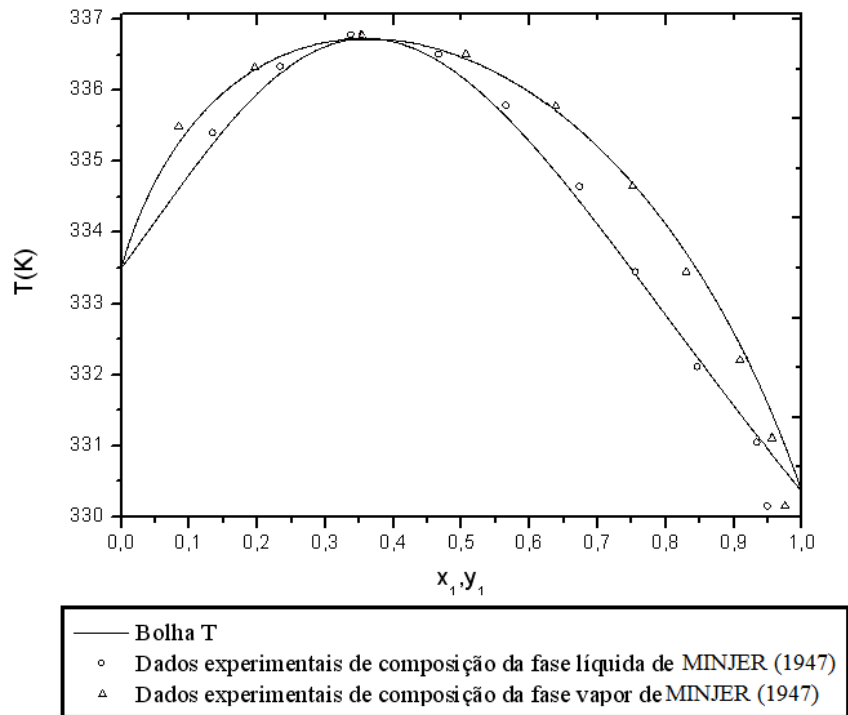


Figura 4.22 – Diagrama T-xy da mistura binária acetona (1) clorofórmio (2), a pressão de 1 atm.

A Figura 4.23 traz o diagrama da mistura binária acetona (1) benzeno (2), comparada com os dados experimentais de SMITH (1957) à pressão de 101,3 kPa. O programa gerou o mapa de equilíbrio com bastante proximidade aos dados experimentais obtendo cerca de 4,34% de erro relativo em relação a composição da fase vapor e 1,91% de erro relativo em relação à temperatura.

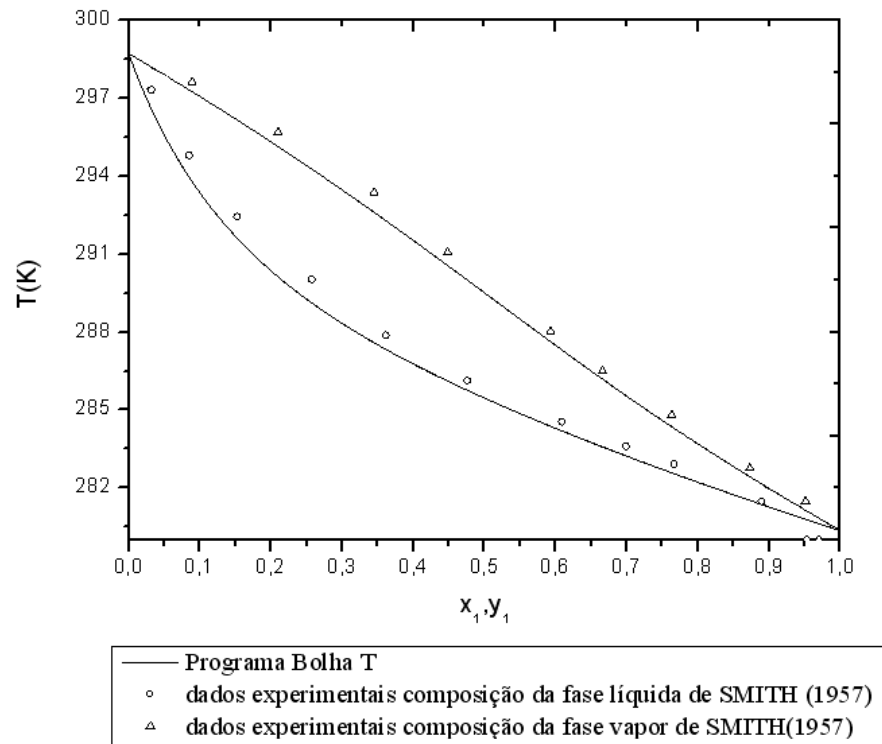


Figura 4.23 – Diagrama T-xy da mistura binária acetona (1) benzeno (2), a pressão de 1 atm.

A Figura 4.24 traz o diagrama da mistura binária clorofórmio (1) benzeno (2), comparada com os dados experimentais de NAGATA (1962)b a pressão de 101,3 kPa. O programa gerou o mapa de equilíbrio com bastante proximidade aos dados experimentais obtendo cerca de 4,75% de erro relativo em relação a composição da fase vapor e 0,78% de erro relativo em relação à temperatura

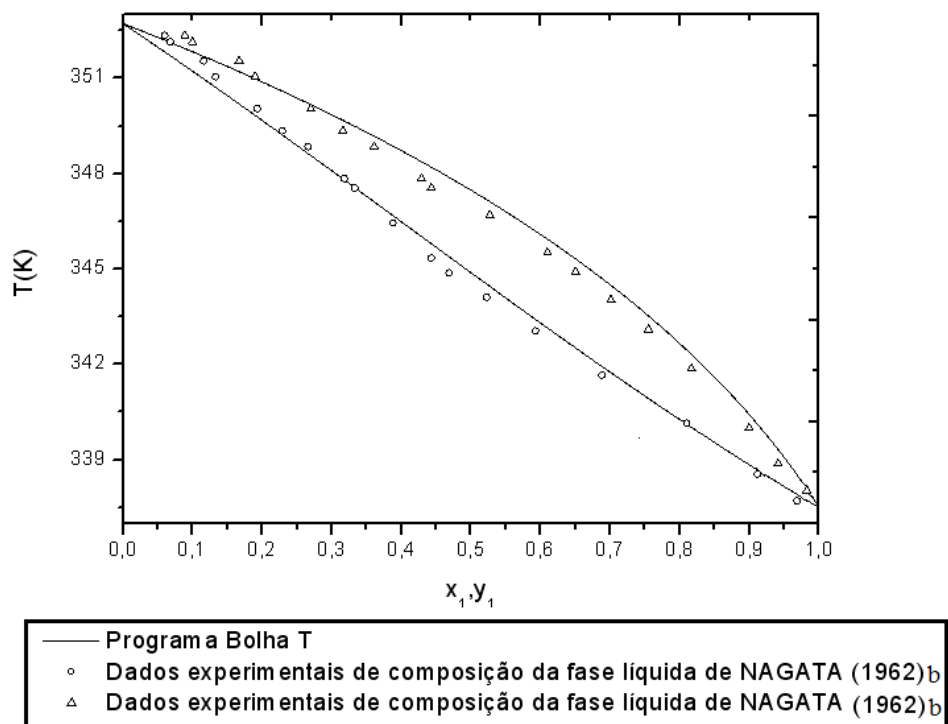


Figura 4.24 – Diagrama T-xy da mistura binária clorofórmio (1) benzeno (2), a pressão de 1 atm.

Deste modo, como ocorreu a formação de azeótropo apenas na mistura binária acetona clorofórmio com fração molar de 0,3421 de acetona o mapa de curvas residuais da mistura ternária deve apresentar esse respectivo azeótropo formando possivelmente uma fronteira de destilação dividindo o diagrama em diferentes regiões de destilação.

Ao se analisar misturas ternárias com grandes inflexões das trajetórias líquidas percorridas percebe-se claramente que a diferença entre as modelagens é maior do que em outras misturas que não exibem estas acentuadas curvaturas (Figura 4.25). Assim, o desvio relativo entre as duas modelagens aplicadas foi de 5,21% apesar dos valores calculados de composição sejam significativamente diferentes os produtos finais sempre serão os mesmos independente da modelagem utilizada nos mapas de curvas residuais. Ainda é importante salientar que a fronteira de destilação é também uma trajetória de composição, com a característica de dividir o diagrama em diferentes regiões de destilação. Desta forma, a fronteira de destilação também sofreu modificações em sua trajetória quando modelos diferentes foram aplicados na sua construção.

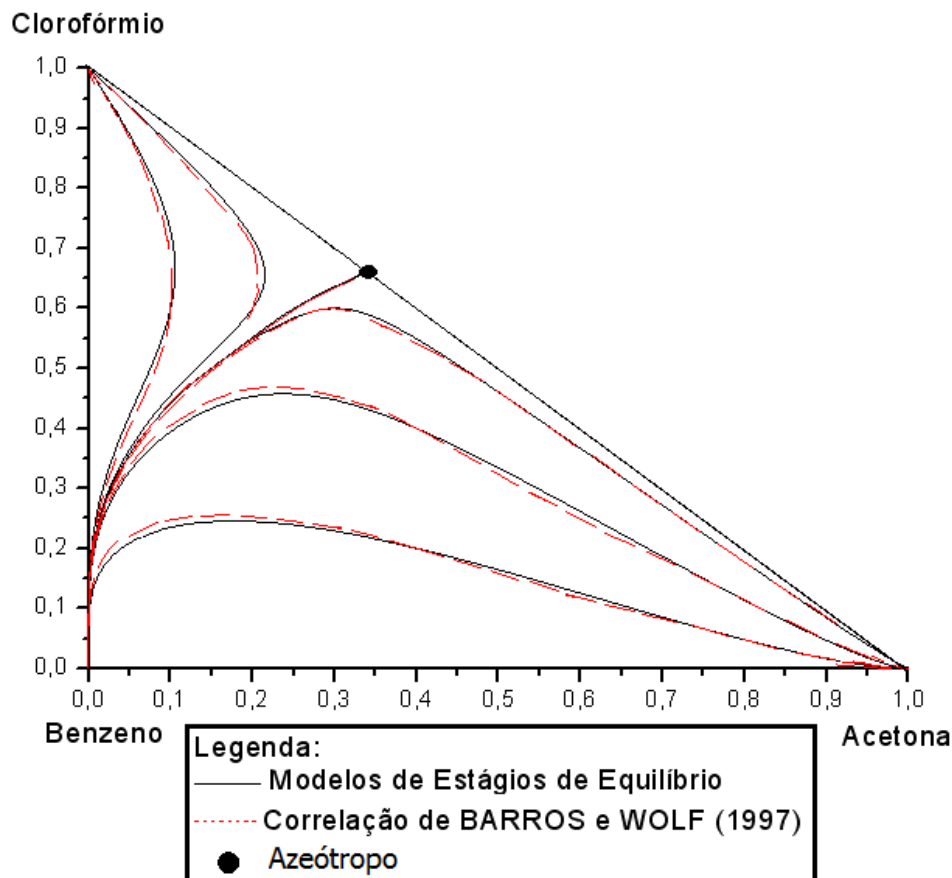


Figura 4.25 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de equilíbrio e calculados através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura clorofórmio-acetona-benzeno.

Para a construção da fronteira de destilação para ambas as modelagens partiu-se de valores de composição sobre as arestas do triângulo. Deste modo, a concentração de benzeno foi tomada igual a zero, como o programa necessita de um valor inicial de concentração diferente de zero tomou-se o valor de concentração de benzeno igual a 1×10^{-8} e o valor da concentração de acetona igual a 0,34 (valor próximo ao azeótropo formado entre acetona clorofórmio) e o balanço como concentração de clorofórmio. Fazendo a integração positiva e negativa pelo programa mapa de curvas residuais a fronteira de destilação foi construída. Para a modelagem de equilíbrio a curva partiu do vértice do benzeno (nó instável) indicando concentração zero de acetona e clorofórmio e sofreu grande inflexão na região do azeótropo entre acetona clorofórmio de concentração 0,3421 de acetona, indicando acetona como produto final desse processo (Figura 4.26). Aplicando a correção por eficiência foi utilizado as mesmas concentrações iniciais de acetona e benzeno e a curva partiu do mesmo vértice composto por benzeno puro e sofreu grande inflexão na região do azeótropo entre acetona e

clorofórmio, mas diferente da modelagem de equilíbrio a modelagem corrigida pela eficiência apontou clorofórmio como produto final desse processo de destilação (Figura 4.26). Desta forma, o desvio relativo entre as fronteiras de destilação construídas pelas duas modelagens foi de 0,98%. Os valores obtidos para as duas modelagens concordam com o programa Bolha T, portanto conclui-se que os pontos singulares do diagrama não foram afetados pelo modelo concordando, mais uma vez, com os trabalhos de KRISHNAMURTHY e TAYLOR (1985); CASTILLO e TOWLER (1998); SPRINGER e KRISHNA (2001); TAYLOR *et al.* (2003) (2004); SPRINGER *et al.*, 2002a,b,c; NAVA e KRISHNA (2003); REIS *et al.* (2004); REIS (2006) e TEIXEIRA *et al.* (2009).

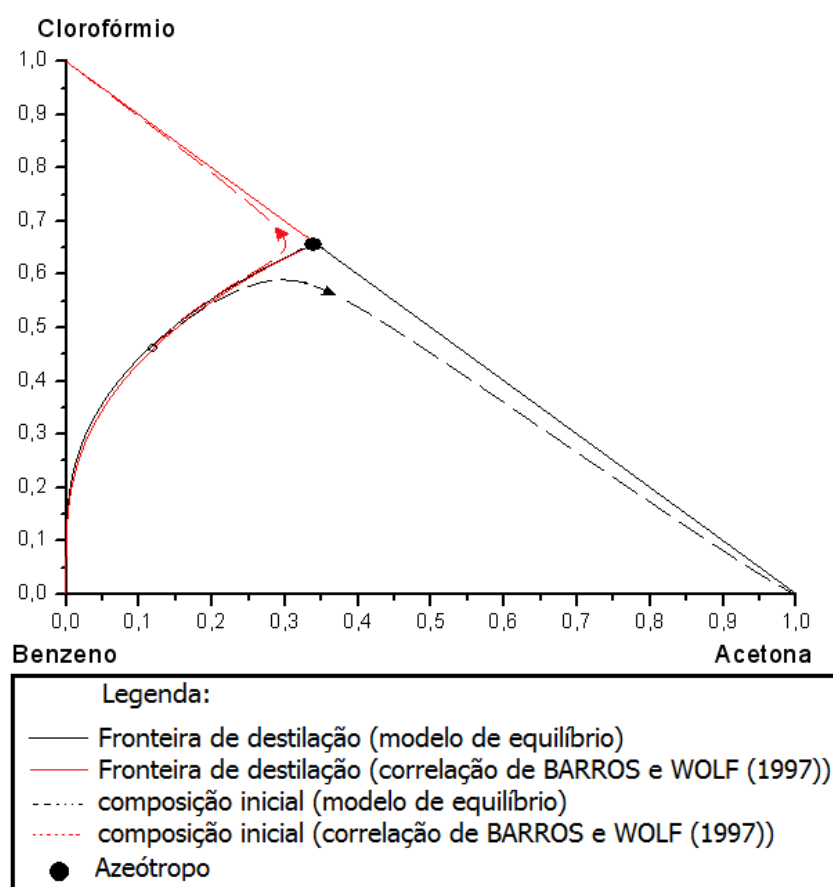


Figura 4.26 – Fronteiras de destilação calculadas com modelo de equilíbrio e calculada através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura clorofórmio-acetona-benzeno.

MALINEN e TANSKANEN (2009) trabalharam com essa mesma mistura os autores constataram que a fronteira de destilação exibiu uma pronunciada curvatura e essa poderia ser atravessada partindo-se do seu lado côncavo para o convexo utilizando um arranjo complexo de colunas de destilação. Para se analisar a possibilidade de trajetórias líquidas de composição

atravessar fronteiras de destilação, calculou-se, no presente trabalho, uma trajetória líquida de composição inicial substancialmente próxima a fronteira de destilação ($x_{\text{acetona}}=0,124$ e $x_{\text{clorofórmio}}=0,482$). A Figura 4.27 é uma vista expandida da região entre as fronteiras de destilação da Figura 4.26 a figura mostra como as curvas residuais seguem caminhos diferentes quando são calculadas assumindo modelagens diferentes. Com o modelo de estágios de equilíbrio tem-se acetona como produto de fundo, enquanto se considerando os valores preditos pela correlação de BARROS e WOLF (1997) obtém-se clorofórmio puro como produto residual. Isso mostra como o modelo de estágios de equilíbrio pode levar a conclusões equivocadas.

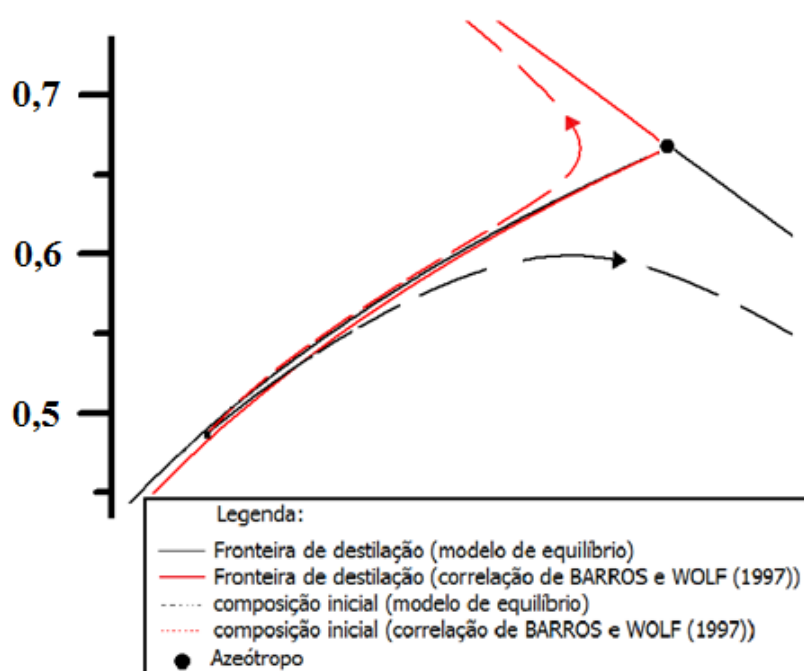


Figura 4.27 – Fronteira de destilação calculadas com modelo de equilíbrio e calculada através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura clorofórmio-acetona-benzeno.

Apesar da fronteira de destilação da mistura analisada conter uma pronunciada curvatura não se verificou o cruzamento da fronteira de destilação contrariando as conclusões obtidas por BOSSEN *et al.* (1993) e mais recentemente as conclusões de MALINEN e TANSKANEN (2009).

Este também foi o problema enfrentado por SPRINGER *et al.* (2001) que em seus estudos compararam trajetórias líquidas com composição inicial suficientemente próximas a

fronteira de destilação, as curvas residuais calculadas com a modelagem de não equilíbrio atravessava a fronteira de destilação calculada com modelagem de equilíbrio. Esta constatação está equivocada, pois os autores compararam trajetórias calculadas com modelagens diferentes e para composição inicialmente próxima a fronteira de destilação pode ocorrer o cruzamento da fronteira de destilação desde que as duas modelagens envolvidas sejam diferentes. Assim, vale a pena ratificar: Fronteiras de destilação também são trajetórias de composição e deste modo, essas podem mudar seus caminhos de acordo com os modelos utilizados no cálculo das curvas residuais. Deste modo, trajetórias de composição permanecem na região delimitada pela sua respectiva fronteira de destilação impossibilitando, de qualquer maneira, o cruzamento da fronteira de destilação (DOHERTY e CALDAROLA, 1985; LUCIA e TAYLOR 2006a,b; LUCIA e TAYLOR, 2007; REIS *et al.* 2004; REIS, 2006 e TEIXEIRA *et al.*, 2009).

GUTIERREZ *et al.*, (2006) também estudaram essa mesma mistura ternária obtendo resultados bastantes próximos aos desse trabalho. Os autores compararam as curvas residuais utilizando modelagem de equilíbrio (denominada de modelagem rigorosa) com um novo método o qual negligenciava o efeito da temperatura preservando o efeito da composição (denominada modelagem simplificada) para evitar cálculos iterativos (Figura 4.28). Os mapas de curvas residuais foram calculados à pressão de 101,3 Kpa e NRTL foi utilizado como modelo para o cálculo da não idealidade da fase líquida.

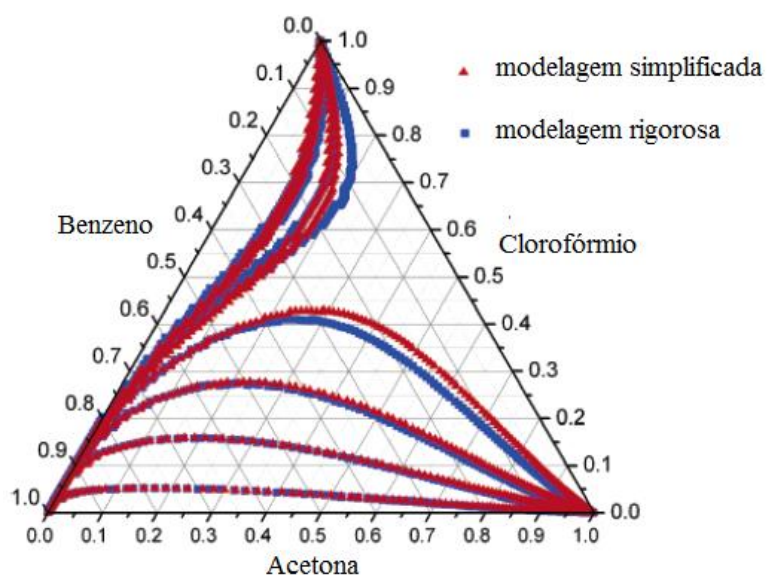


Figura 4.28 – Mapas de curvas residuais calculados com modelagem simplificada e modelagem rigorosa (adaptado de GUTIERREZ *et al.*, 2006)

Segundo os autores a mistura composta por clorofórmio-acetona-benzeno apresentou grandes inflexões em suas curvas residuais e a diferença no tempo computacional foi cerca de dez vezes, ou seja, a modelagem rigorosa ou modelagem de equilíbrio gastou cerca de dez vezes a mais de tempo computacional quando comparada à modelagem que negligenciava o efeito da temperatura. Os autores não calcularam o desvio relativo entre as modelagens testadas se preocupando apenas com o tempo computacional. Apesar dos gráficos não possuírem a mesma estrutura (Figuras 4.25 e 4.28) verificou-se diferenças nas trajetórias líquidas calculadas pelas duas modelagens. Estas diferenças são qualitativamente da mesma ordem que as diferenças observadas por outros autores quando compararam os resultados entre modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio em mapas de curvas residuais (CASTILLO e TOWLER, 1998; SPRINGER e KRISHNA, 2001; TAYLOR *et al.* 2003, 2004; NAVA e KRISHNA, 2004; SPRINGER *et al.*, 2002a,b,c; REIS, 2006 e TEIXEIRA *et al.*, 2009).

4.4.5 – ESTUDO DE CASO: MISTURA NÃO IDEAL CLOROFÓRMIO, ACETONA E METANOL

Para o último caso de estudo formado por uma mistura não ideal de clorofórmio-acetona-metanol os gráficos binários gerados pelo programa Bolha T foram comparados aos dados experimentais contidos na literatura. O objetivo dessa análise foi avaliar o valor do azeótropo no sentido de facilitar o entendimento e construção do respectivo mapa de curvas residuais da mistura ternária.

O gráfico da mistura binária formada por clorofórmio acetona já foi apresentado na Figura 4.22, ocorrendo a formação de azeótropo na fração molar de 0,3421 de acetona. A Figura 4.29 traz o diagrama da mistura binária clorofórmio (1) metanol (2), comparada com os dados experimentais de NAGATA (1962) para pressão de 101,3 kPa. A equação de Raoult modificada resultou em um bom ajuste, gerando dados de equilíbrio com grande proximidade com os dados experimentais, obtendo cerca de 5,39% de erro relativo em relação a composição da fase vapor e 0,91% de erro relativo em relação à temperatura. Foi observada a formação do azeótropo quando a fração molar atingiu 0,6536 de clorofórmio o que remete a

associar que o futuro mapas de curvas residuais deverá apresentar esse azeótropo para essa mistura binária.

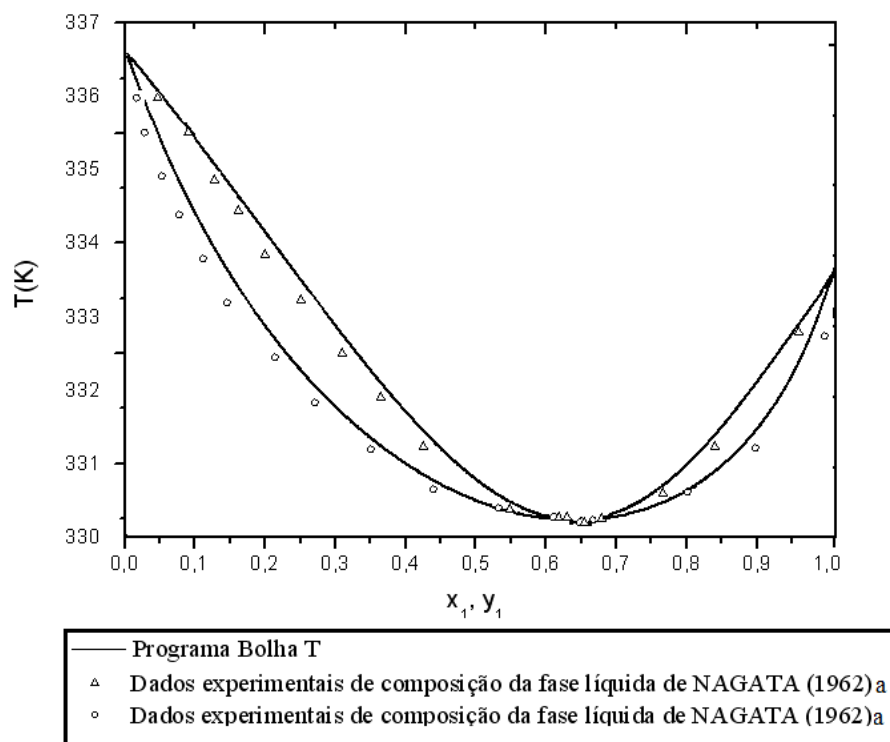


Figura 4.29 – Diagrama T-xy da mistura binária clorofórmio (1) metanol (2), a pressão de 101,3 kPa.

A Figura 4.30 traz o diagrama da mistura binária acetona (1) metanol (2), comparada com os dados experimentais de BUFORD (1949) a para pressão de 101,3 kPa. A equação de Raoult utilizada mostrou um bom ajuste gerando dados de equilíbrio com grande proximidade com os dados experimentais obtendo cerca de 4,65% de erro relativo em relação a composição da fase vapor e 1,12% de erro relativo em relação à temperatura. Foi observada a formação do azeótropo quando a fração molar atingiu 0,7869 de acetona o que remete a associar que o futuro mapas de curvas residuais deverá apresentar esse azeótropo para essa mistura binária.

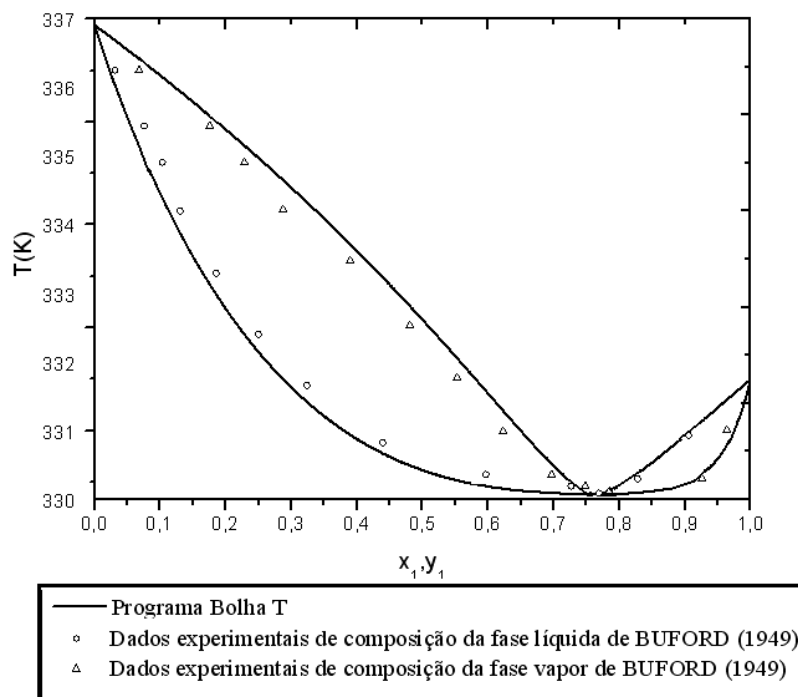


Figura 4.30 – Diagrama T-xy da mistura binária acetona (1) metanol (2), a pressão de 1 atm.

Desde modo, como ocorreu a formação de azeótropos em todos os sistemas binários presentes na mistura, desta forma, o mapa de curvas residuais da mistura ternária deve apresentar esses respectivos azeótropos formando, possivelmente, fronteiras de destilação dividindo o diagrama em diferentes regiões de destilação.

Na Figura 4.31 temos o caso de estudo mais complexo envolvendo uma mistura ternária que forma três azeótropos binários e um azeótropo ternário no centro do diagrama. Calcularam-se as curvas residuais utilizando a modelagem de estágios de equilíbrio com e sem correção de eficiência (Figura 4.31). O desvio relativo entre as duas modelagens aplicadas foi de 4,82%. Com exceção dos valores dos azeótropos, que foram analisados para a construção das fronteiras de destilação, os valores nas periferias do diagrama são muito próximos fazendo com que as curvas residuais, das duas modelagens avaliadas, praticamente se sobrepussem. Segundo CASTILLO e TOWLER (1998) a aplicação de modelagem que leva em conta parâmetros de transferência de massa não produzem significativas modificações em sistema que possuam vários azeótropos, desde que, esses azeótropos possuam uma pequena distância entre si.

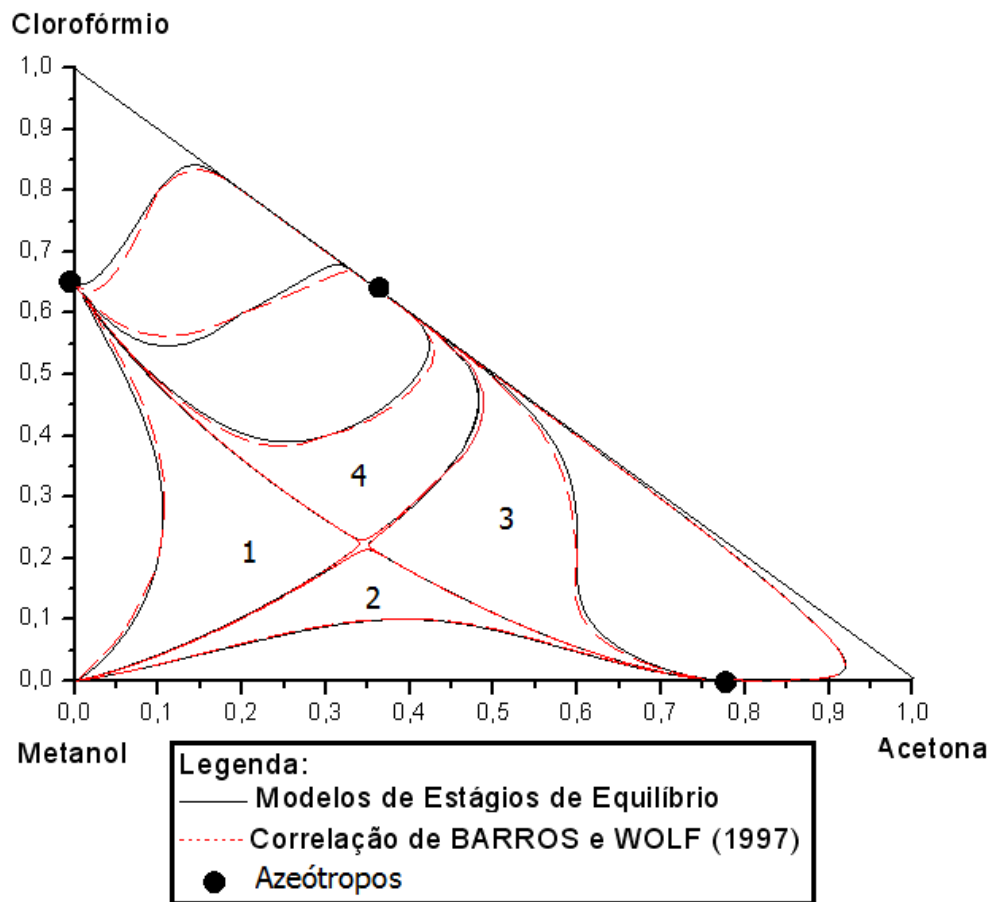


Figura 4.31 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de estágios de equilíbrio e calculados através das correlações de BARROS e WOLF (1997) para a mistura clorofórmio-acetona-metanol.

Para a construção da fronteira de destilação para ambas as modelagens partiu-se de valores de composição sobre os vértices do triângulo sempre fazendo a concentração de metanol tender a zero (concentração de metanol igual 1×10^{-8}). Deste modo, fazendo a integração para valores positivos e negativos do termo dx_i as fronteiras de destilação foram construídas gerando quatro regiões de destilação como pode ser observado na Figura 4.31. Assim, para modelagem de estágios de equilíbrio, as curvas partiam de um mesmo azeótropo formado entre clorofórmio metanol com composição molar 0,6536 de clorofórmio (ponto de nó instável) ou partiam de um mesmo azeótropo formado entre acetona metanol com composição molar de 0,7869 de acetona (ponto de nó instável). Todas as curvas que formavam a fronteira de destilação chegavam ao vértice do metanol (nó estável) ou uma mistura formada por clorofórmio acetona com composição molar de 0,3421 de acetona (nó estável). Aplicando a correção por eficiência o primeiro ponto onde a concentração de metanol mudou foi justamente os pontos azeotrópicos do sistema chegando aos mesmos

pontos singulares que as curvas da modelagem de equilíbrio. Portanto, isto indica que os pontos singulares não foram afetados quando diferentes modelagens foram empregadas na construção da fronteira de destilação. Desta forma, somente a fronteira de destilação formada pelo azeótropo clorofórmio acetona exibiu uma curvatura significativamente maior, contudo os pontos singulares do sistema foram mantidos. O desvio relativo entre as fronteiras de destilação construídas pelas duas modelagens foi de 0,73%. No entanto, observam-se diferenças nas trajetórias líquidas calculadas pelas duas modelagens. Estas diferenças são qualitativamente da mesma ordem que as diferenças observadas por outros autores quando comparam os resultados entre modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio em mapas de curvas residuais (CASTILLO e TOWLER, 1998; SPRINGER e KRISHNA, 2001; TAYLOR *et al.* 2003, 2004; SPRINGER *et al.*, 2002a,b,c; NAVA e KRISHNA, 2003; REIS, 2006 e TEIXEIRA *et al.*, 2009).

LABARTA *et al.* (2010, 2011) estudou a mistura acetona clorofórmio metanol e desenvolveram um algoritmo para cálculo de maneira determinística da fronteira de destilação. Em seu trabalho os autores não citam os valores reais dos pontos singulares (azeótropos binários e azeótropo ternário) encontrados pelo algoritmo, mas é possível se ter uma ideia dos valores aproximados através dos gráficos (Figura 4.32).

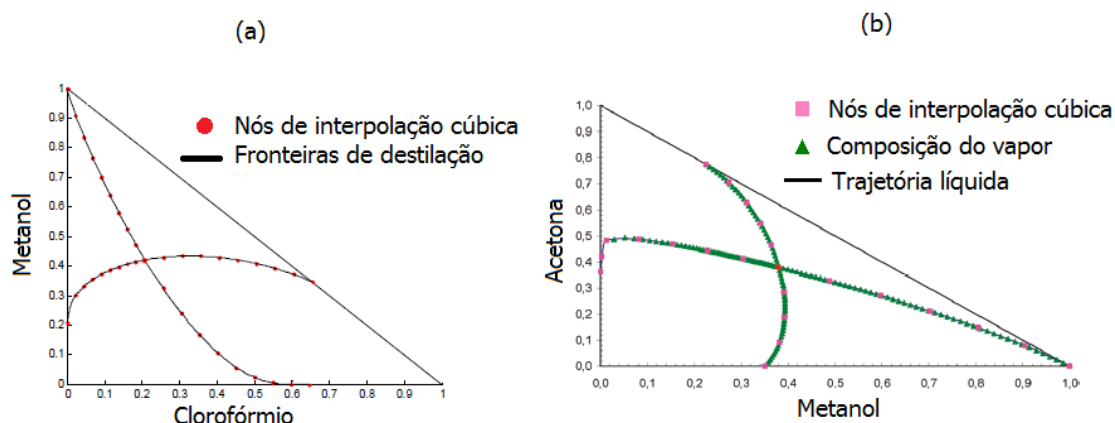


Figura 4.32 – fronteiras de destilação calculadas de maneira determinística (adaptado de LABARTA *et al.* 2010, 2011)

Em ambas as Figuras 4.32a e 4.32b os valores encontrados pelos autores dos azeótropos (valores extraídos do gráfico) concordam com os valores encontrados no presente trabalho e mesmo as trajetórias das curvas residuais tem grande semelhança. Segundo os autores as curvas partem de dois nós instáveis formados pelo azeótropo entre clorofórmio

metanol e o azeótropo entre metanol acetona com destino a um produto puro formado por metanol e uma mistura azeotrópica formada por clorofórmio acetona a depender da concentração inicial da corrente de alimentação.

CASTILLO e TOWLER (1998) trabalharam com essa mesma mistura e chegaram a conclusões semelhantes. Segundo os autores ocorreu uma maior variação das trajetórias líquidas quando foi considerado parâmetros de transferência de massa na modelagem. Três das quatro fronteiras de destilação praticamente não sofreram variações consideráveis. Apenas a fronteira de destilação formada pelo azeótropo clorofórmio acetona mostrou uma curvatura significativamente maior, entretanto os pontos singulares foram mantidos (Figura 4.33). Os autores estudaram vários casos de misturas com vários azeótropos em sua composição e constataram que em geral o efeito de transferência de massa não produzem consideráveis alterações em sistemas desse tipo, desde que, esses azeótropos possuam uma pequena distância entre si.

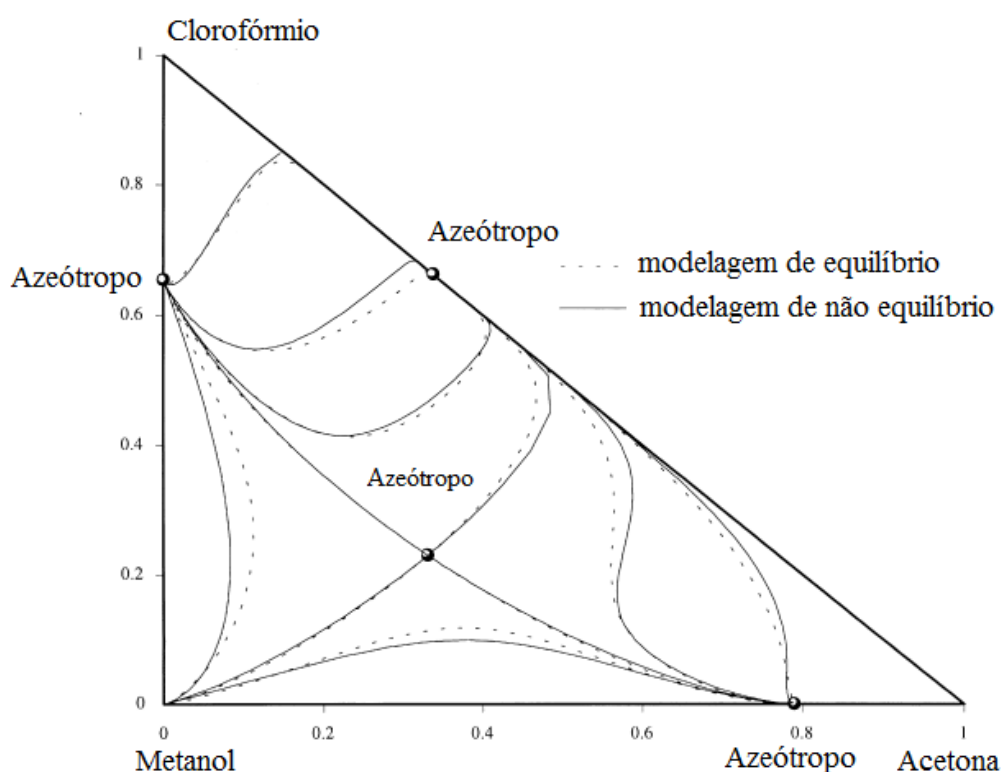


Figura 4.33 – Avaliação de mapas de curvas residuais calculados com modelos de equilíbrio e calculados através de correção por eficiência (adaptado de CASTILLO e TOWLER, 1998).

TAYLOR e KRISHNA (1993) em seu livro intitulado “Multicomponent mass transfer” reiteram que embora a transferência de massa não altere a estrutura dos mapas de curvas residuais, a transferência de massa muda a trajetória das curvas residuais garantindo maior eficácia para o sistema por levar em conta parâmetros mais reais associados ao processo de destilação. Desse modo, a modelagem de não equilíbrio ou mesmo as correções por eficiência garantem com maior precisão o produto final no processo de destilação.

Portanto, é necessário, sempre que possível, utilizar as modelagens de estágios não equilíbrio (KRISHNAMURTHY e TAYLOR, 1985; KOOIJMAN e TAYLOR, 1995) ou mesmo empregar correções por eficiência, pois essas modelagens conseguem prever com maior eficácia as trajetórias líquidas dos componentes, garantindo, com maior exatidão o produto final do processo de destilação principalmente em regiões próximas a fronteiras de destilação.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES FINAIS

No presente trabalho foi desenvolvido um programa computacional capaz de calcular mapas de curvas residuais. O programa elaborado mostrou-se bastante eficaz, pois gerou mapas de curvas residuais com excelente qualidade e uma grande proximidade com mapas de curvas residuais da literatura, para a validação do programa computacional utilizou-se a mistura ideal formada por pentano-hexano-heptano onde os dados de equilíbrio gerados pelo programa Bolha T foram devidamente comparados aos dados contidos na literatura com erro relativo máximo de 5,21% em relação a fase vapor e 0,49% em relação a temperatura. A seguir, o mapa de curvas residuais da mistura ternária foi comparado com o mapa de curvas residuais de PERRY e GREEN (2007) obtendo grande proximidade.

Em seguida foi realizado um estudo a respeito da possibilidade de acetona ser um potencial solvente para separação da mistura etanol, água. Os dados de equilíbrio gerados pelo programa Bolha T foram devidamente comparados aos dados contidos na literatura com erro relativo máximo de 5,39% em relação a fase vapor e 3,14% em relação a temperatura. Para a mistura ternária envolvendo etanol-água-acetona ocorreu a formação de uma fronteira de destilação impossibilitando a obtenção dos três produtos puros ao final do processo, ou seja, acetona não seria o melhor solvente para separação da mistura etanol, água. REIS (2002) apresentou o mapa de curvas residuais da mistura etilenoglicol-etanol-água (Figura 4.10), mostrando que, devido a não formação de fronteiras de destilação, o etilenoglicol seria um potencial solvente para a separação da mistura etanol-água por destilação extrativa.

Nesse trabalho também foi avaliada a influência dos diferentes modelos de atividade (NRTL, UNIQUAC e WILSON) no cálculo de mapas de curvas residuais. Para isso optou por utilizar a mistura acetona-clorofórmio-benzeno na análise dos modelos. Observou-se que, para o sistema avaliado, os três modelos testados apresentam comportamento bastante semelhante e eficiente exibindo com clareza as trajetórias líquidas de formação das curvas residuais da mistura. Assim, o usuário poderia utilizar, dentre esses três modelos, o que mais lhe convir e o que possuir maior disponibilidade de parâmetros na literatura para o cálculo de mapas de curvas residuais.

O primeiro programa foi desenvolvido no presente trabalho levou em conta apenas a modelagem de equilíbrio, entretanto, esses modelos possuem limitações severas que impedem a simulação correta do processo de destilação. Como a modelagem de não equilíbrio exige um grande esforço matemático optou-se por incorporar as correlações de BARROS e WOLF (1997) com o objetivo de verificar a influência da correlação na correção da modelagem de equilíbrio nos mapas de curvas residuais, bem como a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação. Vale ressaltar que resultados obtidos aplicando as correlações de eficiência de BARROS e WOLF (1997) foram comparados a resultados calculados com o modelo de estágios de não equilíbrio e com dados experimentais, mostrando bastante concordância (REIS *et al.*, 2004; REIS 2006). Com a implementação das correlações de BARROS e WOLF (1997) essa nova modelagem passou a levar em conta parâmetros de transferência de massa e energia de cada componente envolvido no sistema.

As curvas residuais calculadas com o modelo de estágios de equilíbrio com e sem correção por eficiência apresentaram-se ligeiramente diferentes, para a mistura ideal formada por pentano-hexano-heptano o desvio relativo foi de 3,83% e gráfico gerado pelo programa mapa de curvas residuais foi devidamente comparado com o trabalho de CASTILLO e TOWLER (1998) atingindo grande semelhança. Para a mistura não ideal formada por etanol-água-acetona o desvio relativo foi de 3,67% e gráfico gerado pelo programa mapa de curvas residuais foi devidamente comparado com o trabalho de CASTILLO e TOWLER (1998) obtendo diferenças razoáveis principalmente na região da fronteira de destilação.

Para a mistura não ideal formada por metanol-isopropanol-água os dados do programa Bolha T foram devidamente comparados aos da literatura com erro relativo de 3,73% com relação a fase vapor e 2,53% com relação a temperatura. O desvio relativo entre as modelagens para a mistura ternária foi de 4,02% e ainda foi realizado uma comparação entre uma curva residual calculada com modelagem de equilíbrio com e sem correção por eficiência frente aos dados experimentais de PELKONEN *et al.* (1999). Foi observado que curva residual calculada com modelagem com correção por eficiência se aproximou mais dos dados experimentais.

Para a mistura não ideal formada por clorofórmio-acetona-benzeno os dados do programa Bolha T foram devidamente comparados aos da literatura com erro relativo máximo de 4,75% com relação a fase vapor e 1,91% com relação a temperatura. O desvio relativo entre as modelagens para a mistura ternária foi de 5,21%. Finalmente, para a mistura formada

por clorofórmio-acetona-metanol que forma três azeótropos binários e um azeótropo ternário na região central do diagrama os dados do programa Bolha T foram devidamente comparados aos da literatura com erro relativo máximo de 5,39% com relação a fase vapor e 1,12% com relação a temperatura. O desvio relativo entre as modelagens para a mistura ternária foi de 4,82% e o gráfico gerado pelo programa mapa de curvas residuais foi devidamente comparado com o trabalho de CASTILLO e TOWLER (1998) obtendo grande semelhança.

Fez-se um estudo a respeito do cruzamento da fronteira de destilação com as misturas etanol-água-acetona; metanol-isopropanol-água e acetona-clorofórmio-benzeno utilizando modelagem de equilíbrio e correção por eficiência. Como já era previsto nenhum cruzamento da fronteira foi verificado para estas misturas e fica reiterado que fronteiras de destilação também são trajetórias de composição e deste modo, essas podem mudar seus caminhos de acordo com os modelos utilizados no cálculo das curvas residuais. Desta maneira, trajetórias de composição permanecem na região delimitada pela sua respectiva fronteira de destilação impossibilitando, de qualquer forma, o cruzamento da fronteira de destilação, conforme também verificado por DOHERTY e CALDAROLA (1985); LUCIA e TAYLOR (2006a,b); LUCIA e TAYLOR (2007); REIS *et al.* (2004); REIS (2006) e TEIXEIRA *et al.* (2009).

Portanto, torna-se evidente que a utilização de diferentes modelagens pode gerar diferentes regiões de destilação devido a sensibilidade da fronteira de destilação, assim, recomenda-se o uso da modelagem de não equilíbrio (KRISHNAMURTHY e TAYLOR, 1985; KOOIJMAN e TAYLOR, 1995) ou mesmo das correlações de eficiência, pois esses modelos levam em conta parâmetros de transferência de massa e energia gerando dados mais precisos para o processo de destilação principalmente em regiões próximas a fronteira de destilação.

5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se a implementação de mais sub-rotinas para o cálculo dos coeficientes de fugacidade com diferentes equações de estado com o intuito de se trabalhar com pressões diferentes. Além disso, o último passo seria o desenvolvimento de uma interface gráfica para a programação elaborada, tornando-a mais amigável para os usuários. Além disso, pode-se verificar a influência da curvatura das curvas residuais na sensibilidade do modelo aplicado, visto que visualmente observou-se que maiores

distanciamentos entre as curvas residuais calculadas com e sem correção por eficiência ocorreram nas regiões em que as curvas residuais apresentavam maior curvatura.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AICHe Bubble Tray Design Manual, - , AICHe, New York. 1958

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. AICHe Journal, v.21, n.1, p.116-128, 1975.

BARROS, A.A.C., WOLF, M.R. Validations of the non-equilibrium stage model and of a new efficiency correlation for non-ideal distillation process through simulated and experimental data. European Symposium on Computer Aided Process Engineering (1997)

BAUR, R; TAYLOR, R; KRISHNA, R; COPATI, J.A - INFLUENCE OF MASS TRANSFER IN DISTILLATION OF MIXTURES WITH A DISTILLATION BOUNDARY. Trans IChemE, Vol 77, Part A, September 1999.

BAUR, R.; KRISHNA, R.; TAYLOR, R. Influence of mass transfer in distillation: Feasibility and design. AICHe J., 51, 854. 2005.

BOGART, M. J. P – The Binary Systems Ethanol n-Butanol, Acetone Water and Isopropanol Water. Ind. Chem, 35 255-260. 1943.

BOSSEN, B.S, JORGENSEN, S.B., GANI, R. Simulation, Design, and Analysis of Azeotropic Distillation Operations. Ind. Eng. Chem. Res. 32, 620-633, 1993.

CASTILLO, F. J. L.; TOWLER, G. P. Influence of Multicomponent Mass Transfer on Homogeneous Azeotropic Distillation Chemical Engineering Science, v.53, n.5, p.963-976, 1998.

CHAN, H; FAIR, J. R. Prediction of Point of Sciences on Sieve Brays. 1. Binary systems, Ind Eng Chem Proc 1983.

COFFEY, N, P;; SOAREL, S. Distillation Process. Chemistry Data Series, v.1, parte 1, 1985.

CRUZ, M, S;; ARENAS, T,L. “Determination of reactive critical points of kinetically controlled reacting Mixtures”. Chemical Engineering Journal 189– 190 303– 313. (2012).

CUMMINGS,L.W.T; STONES,F.W – Dechema Vapor Liquid Equilibrium Data Collection (1981).

DENNIS, Y.C; LIU,G; JOBSON, M; Synthesis of distillation sequences for separating multicomponent azeotropic mixtures. Chemical Engineering and Processing 43 239–250 (2004).

DOHERTY, M. F.; CALDAROLA, G. A. Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation. 3 - The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations. Ind. Eng. Chem. Fund., v.24, n.4, p.474-485, 1985.

DOHERTY, M. F.; DONGEN, D. B. V. Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 1. Problem Formulation for Single Column. Ind. Eng. Chem. Fund, v.24, n.4, p.454-463, 1985.

DOHERTY, M. F.; FIDKOWSKI, Z. T.; MALONE, M. F. Feasibility of separations for distillation of non-ideal ternary mixtures. AIChE Journal, v.39, n.8, p.1303- 1321, 1993.

DOHERTY, M. F.; FIDKOWSKI, Z. T. Reactive Azeotropes in Kinetically Controlled Reactive Distillation. Chem. Eng. Res. Des.77, 613-618, 2007.

DOHERTY, M.F.; GREEN, D. A. Crystal Engineering for Product and Process Design, in Foundations of Computer-Aided Process Design, C. A. Flouds and R. Agrawal (eds), pp 149-163 (2004).

DOHERTY, M. F.; KNAPP, J. P. A New Pressure-Swing-Distillation Process for Separating Homogeneous Azeotropic Mixtures. Ind. Eng. Chem. Res., v.31, p. 346-357, 1992.

DOHERTY, M. F.; KNAPP, J. P. Distillation, Azeotropic and Extractive. McGraw Hill, 2007.

DOHERTY, M. F.; MALONE, M.F. Conceptual Design of Distillation Systems. McGraw-Hill, 2001.

DOHERTY, M. F.; PERKINS, J. D. On the dynamics of distillation process: I. The simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid mixtures. Chemical Engineering Science, v.33, n.3, p.281-301, 1978.

DOHERTY, M. F.; PHAM, H. N. Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations- I. Heterogeneous Phase Diagrams. Chemical Engineering Science, v.45, n.7, p. 1823-1836, 1990a.

DOHERTY, M. F.; PHAM, H. N. Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations - II. Residue Curve Maps. Chemical Engineering Science, v.45, n.7, p. 1837-1843, 1990b.

DOHERTY, M.F.; RYAN, P.J. Design/Optimization of Ternary Heterogeneous Azeotropic Distillation Sequences. AIChE Journal, v.35, n.10, p.1592-1601. 1989.

FIEN, G. A. F.; LIU, Y. A. Heuristic Synthesis and Shortcut Design of Separation Process Using Residue Curve Maps: A Review. Ind. Eng. Chem. Res., v.33, n.11, p.2505-2522, 1994.

FOUCHER, H.P; DYNE, P. Q; GNATHI, A.G. Reactive pressure problems with reactive distillation. J. Chem. Thermodynamics. 1991.

FOUST, A.S; WENZEL, L.A; CLUMP, C.W; MAUS, L; ANDERSEN, L.B. Princípios das Operações Unitárias. Editora Guanabara dois – Segunda edição (1982).

GADEWAR, S. B., CHADDA, N., MALONE, M. F. and DOHERTY, M. F. "Feasibility and Process Alternatives for Reactive Distillation," chapter 6, pp. 145-168, in *Reactive Distillation*, K. Sundmacher and A. Kienle (eds), Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2003).

GMEHLING, J.; ONKEN, U. Vapor-liquid equilibrium data collection. Dechema Chemistry Data Series, v.1, parte A, 1981.

GOMIDE, R.; – Operações Unitárias. Volume IV 1998

GUTIERREZ, C.A; VACA, M; JIMENEZ, A. A Fast Method to Calculate Residue Curve Maps – Ind. Eng. Chem. Res, 45, 4429-4432 – 2006.

GUTIERREZ, C.A; IGLESAS, S; JIMENEZ, A. G - Effect of Different Thermodynamic Models on the Design of Homogeneous Azeotropic Distillation Columns. Chem. Eng. Comm., 195:1059–1075, 2008.

HALVORSEN, I.; SKOGESTAD, S. Distillation Theory (1999).

HEIDEMANN, R. A.; ABDEL-GHANI, R. M.A Ternary System with Five Equilibrium Phases. Chemical Engineering Science, v.56, p.6873-6881, 2001.

HOLLAND, C. D. Fundamentals of Multicomponent Distillation. McGraw Hill, 1981.

JACIMOVIC, B.M.; GENIC, S.B. Reboiler Separation Efficiencies for Binary Systems. Industrial & Eng. Chemistry Research, p5793-5804, 2012.

JAN, D.S; SHIAU, H.Y; TSAI, F.N. – Vapor Liquid Equilibrium of n-Hexane + Cyclohexane + n-Heptane and the three constituent Binary Systems at 101.0 kPa.- J. Chem. Eng. Data, 39, 438-440, 1994.

JONG, M.C.; ZONDERVAN, E.; RADIC, B. H. "Entrainer selection for the synthesis of fatty acid esters by Entrainer-based Reactive Distillation. Chemical Engineering Research and Design 88, 34–44 (2010).

KISTER, H.; HENRY, Z. Distillation Design. 1st Edition ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1992.

KNOWLTON, J.W; SCHIELTZ, N.C; Dechema, vapor liquid equilibrium data collection (1976).

KOOIJMAN, H.A., TAYLOR, R. Modelling Mass Transfer in Multicomponent Distillation. Chem. Eng. J. 57, 177-188, 1995.

KRISHNAMURTHY, R., TAYLOR, R. A Non-equilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. 1. Model Description and Method of Solution. AIChE J. 31, 449-456, 1985

LABARTA, J. A. R; CABALLERO, J. A; MARCILLA, A - Numerical Determination of Distillation Boundaries for Multicomponent Homogeneous and Heterogeneous Azeotropic Systems. 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering 2010.

LABARTA, J. A. R; SERRANO, M. D; VELASCO, R; OLAYA, M. M; MARCILLA, A - Approximate Calculation of Distillation Boundaries for Ternary Azeotropic Systems. Ind. Eng. Chem. Res., 50, 7462–7466. 2011

LUCIA, A.; TAYLOR, R. - The Geometry of Separation Boundaries: I. Basic Theory and Numerical Support. PROCESS SYSTEMS ENGINEERING 2006a

LUCIA, A.; TAYLOR, R - Geometry of Separation Boundaries: Systems with Reaction. Ind. Eng. Chem. Res. 45, 2777-2786 – 2006b

LUCIA, A.; TAYLOR, R - The Geometry of Separation Boundaries. II. Mathematical Formalism. American Institute of Chemical Engineers AIChE J, 53: 1779– 1788, 2007

MALINEN, I.; TANSKANEN, J. - Thermally Coupled Side-Column Configurations Enabling Distillation Boundary Crossing. 1. An Overview and a Solving Procedure Ind. Eng. Chem. Res., 48, 6387–6404 2009.

MATSUDA, H.; FUKANO, M. “Ebulliometric determination and prediction of (vapor + liquid) equilibria for binary and ternary mixtures containing alcohols (C1–C4) and dimethyl carbonate. J. Chem. Thermodynamics 44 84–96, (2012).

MCCABE, W.; SMITH, J. C – Mass Transfer Operations 3th edition 1984.

MCKETTA, J.J – Unit Operations Handbook. Volume 1. Mass Transfer Inc 1993.

MINJER, C.H. The System Water Acetone Chloroform. Recl. Trav Chim Pays-Bas 66 573-604, (1947).

MODLA, K.O “Reactive pressure swing batch distillation by a new double column system”. Computers and Chemical Engineering 35, 2401– 2410, (2011).

MORAES, M. J.; Estudo Comparativo de Eficiência de Separação entre Colunas de Destilação Convencional e de Paradedstilação. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Química Unicamp, 2006.

MURPHREE, E.V. Rectifying Column Calculation. Ind. Eng. Chem. 17, 747-750, 1925.

NAVA, J.A.O., KRISHNA, R. Influence of unequal component efficiencies on trajectories during distillation of a homogeneous azeotropic mixture. Chem. Eng. Proc. 43, 305-316, 2003

NAGATA, I. Vapor Liquid Equilibrium at Atmospheric for Ternary System Methyl Acetate Chloroform Benzene. J. Chem. Eng. Data 7 360-366, (1962)a.

NAGATA, I. Isobaric Vapor Liquid Equilibria for Ternary System Chloroform Methanol Ethyl Acetate J. Chem. Eng. Data 7 367-373, (1962)b

OLIVEIRA, A. C.; GON, T. C. R.; REIS, M. H.; Simulação do processo de destilação extrativa para produção de álcool anidro com diferentes solvente. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (2009).

OLIVEIRA, H. N. M; Determinação de dados de Equilíbrio Líquido- Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma nova Célula Dinâmica. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Departamento de Engenharia Química (2003).

PELKONEN, S., GORAK, A., OHLIGSCHLAGER, A., KAESEMANN, R. Experimental study on multicomponent distillation in packed columns. Chem. Eng. Process. 40, 235-243, 2001.

PERRY, H. R.; GREEN, D. W. Perry's chemical engineers' handbook. 8a ed. McGraw Hill, 2007.

PROTSYUK, T. B; DEVYATKO, V.I – Dechema Vapor Liquid Equilibrium Data Collection (1969).

RAVAGNANI, M.A.S.S.; REIS, M.H.M; SOARES, M.P. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. Process Safety and Environmental Protection. p. 63-67, 2010.

REIS, M.H.M.; BARROS, A.C.; MEIRELES.A.J.A.; WOLF, M.R. - Application of Plate and Component Efficiency Correlations in Homogeneous Azeotropic Distillation Processes *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 5755-5760, 2006.

REIS, M.H.M. Desenvolvimento de um Programa para Geração de Mapas de Curvas Residuais e Aplicação a Processos de Destilação Azeotrópica e Extrativa. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Departamento de Processos Químicos, 2002.

REIS, M.H.M., SILVA, J.M.F., WOLF-MACIEL, M.R. Irreversible Model for Representing the Dynamic Behavior of Simple Distillation Process. In: European Symposium on Computer Aided Process Engineering ESCAPE -14, Lisbon (Portugal), 2004.

REIS, M.H.M.; Desenvolvimento de Modelagens de Não Equilíbrio para Caracterização e Aplicação em Simulação de Colunas de Destilação Complexas. Campinas/SP. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, UniCamp, 2006.

RENON, H.; PRAUNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, v.14, p.135, 1968.

SANDLER, S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics. John Wiley & Sons, New York, 1989.

SCHREINEMAKERS, F. A. H. Distillation in system: water, acetone and phenol. *Z. Phys. Chem.* 39, 440.- (1901).

SCOTT, W.C; RICHARD, A.W; THODOS, G – Vapor Liquid Equilibrium Measurements for the Ethanol-Acetone system. J. Chem. Eng. Data, 32, 357-362, 1987

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. Separation Process Principles. USA: John Wiley & Sons, 1998.

SMITH, F. VIII – The Systems Acetone + Benzene and Acetone + Carbon Tetrachloride at 101,3kPa. Aust. J. Chem. 10 423-428, (1957).

SMITH, J.M; VAN NESS, H.C. Introdução à Termodinâmica de Engenharia Química. Quinta edição: Editora LYC., 2000.

SPRINGER, P. A. M.; KRISHNA, R. Crossing of boundaries in ternary azeotropic distillation: influence of interphase mass transfer. Int. Common. Heat Mass Transf., 28, 347, 2001.

SPRINGER, P.A.M., BUTTINGER, B., BAUR, R., KRISHNA, R. Crossing of the distillation boundary in homogeneous azeotropic distillation: influence of interphase mass transfer. Ind. Eng. Chem. Res. 41, 1621-1631, 2002c.

SPRINGER, P.A.M., BAUR, R., KRISHNA, R. Influence of Interphase Mass Transfer on the Composition Trajectories and Crossing of Boundaries in Ternary Azeotropic Distillation. Sep. Purif. Technol. 29, 1-13, 2002a.

SPRINGER, P.A.M., MOLEN, S.V.D; R., KRISHNA, R. The need for using rigorous rate-based models for simulations of ternary azeotropic distillation Sep. Purif. Technol. 29, 1-13, 2002b.

SPRINGER, P.A.M., BAUR, R., KRISHNA, R. Composition trajectories for heterogeneous azeotropic distillation in a bubble-cap tray column – Influence of mass transfer. Chem. Eng. Res. Des. 81, 413-426, 2003.

SOARES, S.; BLUMA, G. Química Orgânica: Teoria e Técnicas de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos Orgânicos, Rio de Janeiro: Editora Guanabara S.A., 1988.

STICHLMAIR, J; BAUER, R.H; CHEIME, A.G. Design and economic optimization of azeotropic distillation processes using mixed-integer nonlinear programming. Computers & Chemical Engineering 1989.

STICHLMAIR, J. HERGUIJUELA. D. Reactive Distillation Processes. Chem. Eng. Technol. 22, 95-103, 1992.

TAYLOR, R., KRISHNA, R - Multicomponent mass transfer, Wiley, New York, 1993.

TAYLOR, R., KRISHNA, R., KOOIJMAN, H. Real-world Modeling of Distillation. Chem. Eng. 99, 28-39, 2003.

TAYLOR, R., BAUR, R., KRISHNA, R. Influence of mass transfer in distillation: Residue curves and total reflux. AIChE J., 50, 3134-3148, 2004.

TEIXEIRA, J.C; SENA, F.C; SILVA, A.M.V; STRAGEVITCH, L. - Moving boundary in non-equilibrium simple batch distillation in non-ideal systems. Chemical Engineering and Processing 48 1574–1578, (2009).

VAN WINKLE, M.; Distillation Process. USA: McGraw Hill, 2001.

ZUIDERWEG, F. J., Sieve trays. A view on the state of art, Chem. Eng. Science. 37: 1441–1461. – 1982.

WANG, S, J.; HUANG, H, P. “Design of entrainer-enhanced reactive distillation for the synthesis of butyl cello solve acetate. Chemical Engineering and Processing 50 709– 717, (2011).

WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. Azeotropic distillation. AIChE Journal, v.42, n.1, p.96-130, 1996.

WINNICK, J. Chemical Engineering Thermodynamics: John Wiley & Sons, 1997.

YUAN, S, H.; KAI, S. “Residue curve maps of reactive membrane separation” Chemical Engineering Science 2863 – 2879 (2004).

ANEXO 1

1 – MODELAGEM DE EQUILÍBRIO

As equações que modelam um estágio de equilíbrio são denominadas de equações MESH: M – equações de balanço de massa, E – equações de equilíbrio, S – equações de soma e H – equações de balanço de energia. A Figura 2.13 representa um estágio de equilíbrio em uma coluna de destilação.

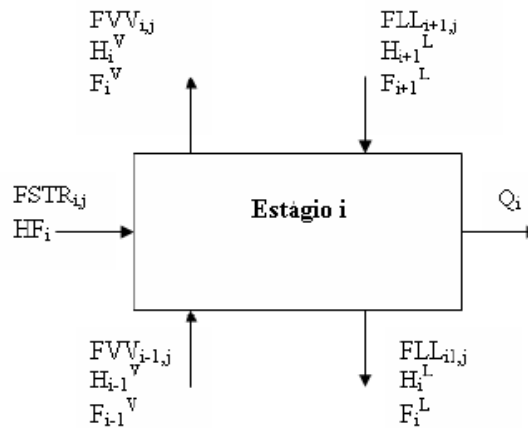


Figura A.1 – Representação de um estágio de equilíbrio (REIS, 2006).

Onde:

F = fluxo molar total (mol/s)

FLL = fluxo do componente i na fase líquida (mol/s)

FVV = fluxo do componente i na fase vapor (mol/s)

H = fluxo de entalpia total (J/s)

HF = fluxo de entalpia total da alimentação (J/s)

Na modelagem de equilíbrio são adotadas as seguintes considerações: 1) em baixas pressões em um processo de destilação a densidade da fase líquida é muito maior que a densidade da fase vapor isso implica que podemos negligenciar o acúmulo molar na fase vapor em comparação com a fase líquida; 2) em qualquer estágio do processo existe mistura perfeita das fases líquida e vapor.

Assim, as equações envolvidas na modelagem de estágios de equilíbrio são:

i) Equações de balanço de massa:

$$\text{Global: } \frac{dm_i}{dt} = FSTR_i + F_{i-1}^V + F_{i+1}^L - F_i^V - F_i^L \quad (\text{A.1})$$

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

Onde m é o acúmulo molar, em mols.

ii) Equações de equilíbrio:

Supondo que a fase líquida e vapor estão em equilíbrio termodinâmico e utilizando a abordagem γ - ϕ (baixas pressões):

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

Uma forma simples de corrigir a suposição de equilíbrio é utilizando o conceito de eficiência em Murphree:

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

Desse modo, as relações de equilíbrio corrigidas por valores de eficiência são escritas como:

$$\eta_{i,j} k_{i,j} x_{i,j} - y_{i,j} + y_{i-1,j} (1 - \eta_{i,j}) = 0 \quad (\text{A.5})$$

iii) Equações de soma:

$$1 - \sum_{j=1}^c x_{i,j} = 0 \quad (\text{A.6})$$

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

iv) Equação de balanço de energia:

$$m_i \frac{dH_i^L}{dt} + H_i^L \frac{dm_i}{dt} = HF_i + H_{i-1}^V + H_{i+1}^L - H_i^V - H_i^L \quad (\text{A.8})$$

2 – MODELAGEM DE NÃO-EQUILÍBRIO

Os modelos de não equilíbrio (KRISHNAMURTHY e TAYLOR, 1985; KOOIJIMAN e TAYLOR, 1995) eliminam completamente a necessidade do conceito de eficiência. A base da modelagem de não equilíbrio é que as equações de conservação de massa e energia são escritas para cada fase e são conectadas pelas equações de balanços de massa, energia e equilíbrio termodinâmico na interface.

As equações que modelam um estágio de não equilíbrio são denominadas de equações MERSHQ: M – equações de balanço de massa; E – equações de balanço de energia; R – equações de taxa de transferência de massa e de calor; S – equações de soma; H – equações de hidráulica para cálculo de queda de pressão e Q – equações de equilíbrio. A Figura 2.14 representa um estágio de não equilíbrio em uma coluna de destilação.

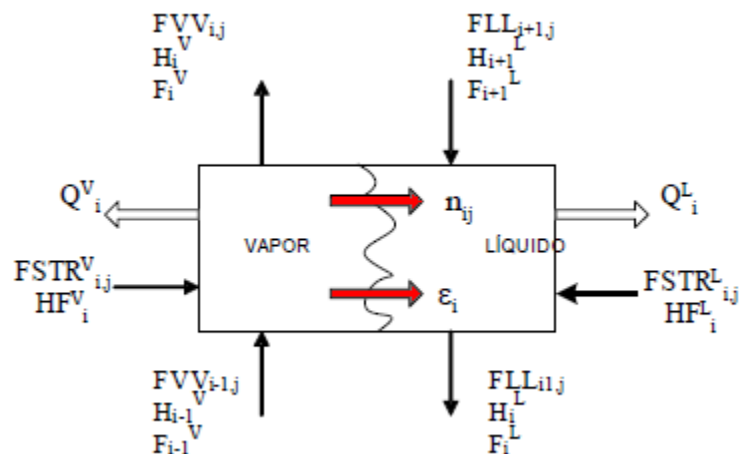


Figura A.2 - Representação de um estágio de não equilíbrio (REIS, 2006).

Onde:

F = fluxo molar total (mol/s)

FLL = fluxo do componente i na fase líquida (mol/s)

FVV = fluxo do componente i na fase vapor (mol/s)

H = fluxo de entalpia total (J/s)

HF = fluxo de entalpia total da alimentação (J/s)

n = fluxo total de transferência de massa entre as fases (mol/s)

ε = fluxo total de transferência de energia entre as fases (J/s)

Q = fluxo de calor removido (J/s).

As relações de equilíbrio e as equações de balanço de massa e de energia também são utilizadas na modelagem de equilíbrio, entretanto, existem diferenças consideráveis na implementação dessas equações nos dois modelos. No modelo de estágios de equilíbrio, as equações de balanço são escritas para o estágio como um todo e as correntes que deixam o estágio são relacionadas usando a hipótese de que elas estão em equilíbrio. Já no modelo de estágios de não equilíbrio, as equações de balanço são escritas separadamente para cada fase. As equações de conservação para cada fase são unidas pelos balanços na interface.

Na modelagem de não equilíbrio são adotadas as seguintes considerações: 1) O equilíbrio termodinâmico existe somente na interface. Entre a fase líquida e vapor existe somente equilíbrio mecânico; 2) A transferência de massa da fase vapor para a fase líquida é considerada positiva; 3) A interface é considerada uniforme, não há resistência ao transporte de massa e de energia, isto é, não existe acúmulo de massa e de energia; 4) em baixas pressões em um processo de destilação a densidade da fase líquida é muito maior que a densidade da fase vapor isso implica que podemos negligenciar o acúmulo molar na fase vapor em comparação com a fase líquida; 5) em qualquer estágio do processo existe mistura perfeita das fases líquida e vapor.

Assim, as equações envolvidas na modelagem de estágios de não equilíbrio são:

i) Equações de balanço de massa:

a) Fase líquida:

$$\text{Global:} \quad \frac{dm_i^l}{dt} = F_{i+1}^l + FSTR_i^l + n_{iT} - F_i^l \quad \text{onde} \quad n_{iT} = \sum_{j=1}^c n_{ij} \quad (\text{A.9})$$

$$\text{Componente:} \quad m_i^l \frac{dx_{i,j}}{dt} + x_{i,j} \frac{dm_i^l}{dt} = FSTR_{i+1,j}^l + FLL_{i,j} + n_{i,j} - FLL_{i,j} \quad (\text{A.10})$$

b) Fase Vapor:

$$\text{Global:} \quad \frac{dm_i^v}{dt} = FSTR_i^v + F_{i-1}^v + n_{iT} - F_i^v \quad \text{onde} \quad n_{iT} = \sum_{j=1}^c n_{ij} \quad (\text{A.11})$$

$$\text{Componente:} \quad 0 = FSTR_{i,j}^v + FVV_{i-1,j} - n_{i,j} - FVV_{i,j} \quad (\text{A.12})$$

ii) Equações de balanço de energia:

a) Fase líquida:

$$H_i^l \frac{dm_i^l}{dt} = HF_i^l + H_{i+1}^l + \varepsilon_i^l - H_i^l \quad (\text{A.13})$$

b) Fase vapor:

$$0 = HF_i^v + H_{i-1}^v - H_i^v - \varepsilon_i^v \quad (\text{A.14})$$

iii) Equações de taxa:

$$n_{j,i}^v = \int N_{ji}^v da_i \quad (\text{A.15})$$

$$n_{j,i}^l = \int N_{ji}^l da_i \quad (\text{A.16})$$

$$\varepsilon_i^v = \int E_i^v da_i \quad (\text{A.17})$$

$$\varepsilon_i^l = \int E_i^l da_i \quad (\text{A.18})$$

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

iv) Equação de equilíbrio:

O equilíbrio é admitido apenas na interface, supondo baixas pressões e que a fase líquida e vapor estão em equilíbrio termodinâmico e utilizando a abordagem γ - ϕ a relação de equilíbrio se dá pela equação 2.3.

v) Equações de Hidráulica:

Para cálculos de queda de pressão e perda de carga são utilizadas as equações de Bernoulli e Darcy-Weisbach.

$$\frac{P_1}{\rho g} + \frac{v_1^2}{2g} + h_1 = \frac{P_2}{\rho g} + \frac{v_2^2}{2g} + h_2 + h_T \quad \text{onde} \quad h_T = f \frac{v^2 L}{2gD} \quad (\text{A.19})$$

P = pressão em um ponto

v = velocidade do fluido

h = altura do fluido com relação a um referencial

ρ = densidade do fluido

g = gravidade

h_T = perda de carga do sistema

f = fator de atrito

L = comprimento da coluna

APÊNDICE A

Tabela A.1 - Coeficientes de Antoine utilizados na Equação 2.21

Espécies	A	B	C	D	E	F
n-pentano	63,33	-5118,0	0,0	-7,483	$7,766 \times 10^{-6}$	2,0
n-hexano	70,43	-6056,0	0,0	-8,379	$6,617 \times 10^{-6}$	2,0
n-heptano	78,33	-6947,0	0,0	-9,449	$6,475 \times 10^{-6}$	2,0
etanol	86,49	-7931,0	0,0	-10,25	$6,38 \times 10^{-6}$	2,0
água	65,93	-7228,0	0,0	-7,117	$4,03 \times 10^{-6}$	2,0
acetona	71,30	-5952,0	0,0	-8,531	$7,82 \times 10^{-6}$	2,0
clorofórmio	73,71	-6056,0	0,0	-8,919	$7,74 \times 10^{-6}$	2,0
metanol	59,84	-6283,0	0,0	-6,379	$4,617 \times 10^{-6}$	2,0
benzeno	169,7	-10310,0	0,0	-23,59	$2,09 \times 10^{-5}$	2,0
isopropanol	83,64	-8249,0	0,0	-9,545	$2,003 \times 10^{-6}$	2,0

Fonte: Banco de dados simulador UNISIM.

Tabela A.2 – Parâmetros A_{ij} (cal/mol) do modelo NRTL para o sistema etanol, água e acetona.

	etanol	água	acetona
etanol	--	1332,312	45,371
água	-109,634	--	750,318
acetona	375,350	1299,395	--

Fonte: Banco de dados simulador UNISIM.

Tabela A.3 – Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL para o sistema etanol, água e acetona.

	etanol	água	acetona
etanol	--	0,303	0,301
água	0,303	--	0,586
acetona	0,301	0,586	--

Fonte: Banco de dados simulador UNISIM.

Tabela A.4 – Parâmetros A_{ij} (cal/mol) do modelo NRTL para o sistema acetona-clorofórmio-benzeno.

	acetona	clorofórmio	benzeno
acetona	--	301,839	701,818
clorofórmio	-651,191	--	-144,355
benzeno	-253,623	57,414	--

Fonte: Banco de dados simulador UNISIM.

Tabela A.5 – Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL para o sistema acetona-clorofórmio-benzeno.

	acetona	clorofórmio	benzeno
acetona	--	0,305	0,305
clorofórmio	0,305	--	0,303
benzeno	0,305	0,303	--

Fonte: Banco de dados simulador UNISIM.

Tabela A.6 – Parâmetros A_{ij} (cal/mol) do modelo NRTL para o sistema acetona-clorofórmio-metanol.

	clorofórmio	acetona	metanol
clorofórmio	--	-651,91	-134,358

acetona	301,839	--	296,243
metanol	1364,651	118,080	--

Fonte: Banco de dados simulador UNISIM.

Tabela A.7 – Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL para o acetona-clorofórmio-metanol.

	acetona	clorofórmio	metanol
acetona	--	0,305	0,293
clorofórmio	0,305	--	0,300
metanol	0,293	0,300	--

Fonte: Banco de dados simulador UNISIM.

Tabela A.8 – Parâmetros A_{ij} (cal/mol) do modelo NRTL para o sistema isopropanol-água-metanol.

	metanol	isopropanol	água
metanol	--	-250,996	610,403
isopropanol	219,561	--	1655,255
água	-48,673	39,854	--

Fonte: Banco de dados simulador UNISIM.

Tabela A.9 – Parâmetros α_{ij} do modelo NRTL para o sistema isopropanol-água-metanol.

	metanol	isopropanol	água
metanol	--	0,305	0,300
isopropanol	0,305	--	0,326
água	0,300	0,326	--

Fonte: Banco de dados simulador UNISIM.

Tabela A.10 – Parâmetros u_{ij} do modelo UNIQUAC para o sistema acetona-clorofórmio-benzeno.

	acetona	clorofórmio	benzeno
acetona	--	-781,588	510,614
clorofórmio	1566,005	--	-80,505
benzeno	-299,848	25,993	--

Fonte: Banco de dados simulador UNISIM.

Tabela A.11 – Parâmetros r_i e q_i do modelo UNIQUAC para o sistema acetona-clorofórmio-benzeno.

	acetona	clorofórmio	benzeno
$r_{(i)}$	2,3359	2,41	2,4
$q_{(i)}$	2,5734	2,8698	3,1877

Fonte: Banco de dados simulador UNISIM.

Tabela A.12 – Parâmetros λ_{ij} (cal/mol) do modelo WILSON para o sistema acetona-clorofórmio-benzeno.

	acetona	clorofórmio	benzeno
acetona	--	-506,852	-243,965
clorofórmio	116,117	--	-11,823
benzeno	682,406	-71,811	--

Fonte: Banco de dados simulador UNISIM.

Tabela A.13 – Parâmetros de volume molar (cm^3/mol) do modelo WILSON para o sistema acetona-clorofórmio-benzeno.

	acetona	clorofórmio	benzeno
$V_{(i)}$	0,074477	0,080731	0,089555

Fonte: Banco de dados simulador UNISIM.

Tabela A.14 – Parâmetros de condutividade térmica ($\text{W/m}^*\text{K}$) utilizados na Equação 3.6

Espécies	A	B	C	D
n-pentano	0,2537	$-5,76 \times 10^{-4}$	$3,44 \times 10^{-7}$	--
n-hexano	0,22492	$-3,53 \times 10^{-4}$	--	--
n-heptano	0,2150	$-3,03 \times 10^{-4}$	--	--
etanol	0,2468	$-2,64 \times 10^{-4}$	--	--
água	-0,432	$5,72 \times 10^{-3}$	$-8,07 \times 10^{-6}$	$1,86 \times 10^{-9}$
acetona	0,2878	$-4,27 \times 10^{-4}$	--	--
clorofórmio	0,1778	$-2,023 \times 10^{-4}$	--	--
benzeno	0,23444	$-3,057 \times 10^{-4}$	--	--
metanol	0,2837	$-2,81 \times 10^{-4}$	--	--
Isopropanol	0,20161	$-2,15 \times 10^{-4}$	--	--

Fonte: PERRY e GREEN (2007)

Tabela A.15 – Parâmetros de densidade (mol/l) utilizados na Equação 3.7.

Espécies	A	B	C	D
----------	---	---	---	---

n-pentano	0,84947	0,26726	469,7	0,27789
n-hexano	0,70824	0,26411	507,6	0,27537
n-heptano	0,61259	0,26211	540,0	0,28141
etanol	1,6288	0,27469	514,0	0,23178
água	***	***	***	***
acetona	1,2332	0,2588	508,2	0,2913
clorofórmio	1,0841	0,2581	536,4	0,2741
benzeno	1,0259	0,2666	562,08	0,2840
metanol	2,3267	0,27073	512,5	0,24713
Isopropanol	1,1799	0,2644	508,3	0,24653

Fonte: PERRY e GREEN (2007)

Tabela A.16 – Parâmetros de viscosidade (Pa*s) utilizados na Equação 3.10.

Espécies	A	B	C	D	E
n-pentano	-53,509	1836,6	7,14	$1,9 \times 10^{-5}$	2,0
n-hexano	-6,3276	640,0	-0694	$5,68 \times 10^{21}$	-10,0
n-heptano	-9,4622	877,07	-0,23445	$1,4 \times 10^{22}$	-10,0
etanol	7,875	781,98	-3,0418	--	--
água	-52,843	3703,6	5,866	$-5,87 \times 10^{-29}$	10,0
acetona	-14,918	1023,4	0,5961	--	--
clorofórmio	-14,109	1049,2	0,5377	--	--
metanol	-25,317	1789,6	2,069	--	--
benzeno	7,5117	294,68	-2,794	--	--

Isopropanol	-8,8918	2357,6	-0,91376	--	--
-------------	---------	--------	----------	----	----

Fonte: PERRY e GREEN (2007)

Tabela A.17 – Parâmetros de capacidade calorífica (J/kmol*K) utilizados na Equação 3.11.

Espécies	A	B	C	D
n-pentano	159080	-270,50	0,99537	--
n-hexano	172120	-183,78	0,88743	--
n-heptano	198475	-150,63	0,77362	--
etanol	102640	-139,63	-0,030341	0,0020383
água	276370	-2090,1	8,125	-0,014116
acetona	135600	-177,0	0,2837	0,000689
clorofórmio	124850	-166,34	0,43209	--
metanol	105800	-362,23	0,9379	--
benzeno	162940	-344,94	0,85562	--
isopropanol	471710	-4172,1	14,745	-0,0144

Fonte: PERRY e GREEN (2007)

Tabela A.18 – Massa molecular (g/mol) das substâncias analisadas neste trabalho.

Espécies	PM
n-pentano	72,14
n-hexano	86,17
n-heptano	100,20
etanol	46,06

água	18,00
acetona	58,08
clorofórmio	119,38
metanol	32,04
benzeno	78,11
isopropanol	60,09

Fonte: PERRY e GREEN (2007)