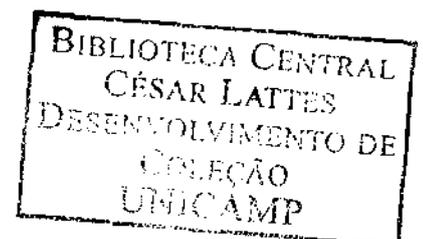


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROJETO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE
SISTEMAS COMPLEXOS

Adilson Pires Afonso



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**PROJETO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE
SISTEMAS COMPLEXOS**

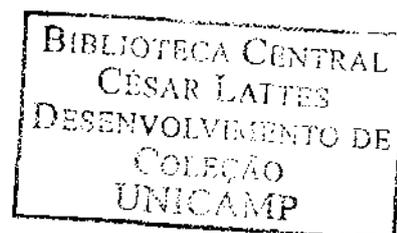
Autor: Adilson Pires Afonso

Orientadora: Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Junho de 2005



UNIDADE BC
Nº CHAMADA FF UNICAMP
Af66p
V _____ EX _____
TOMBO BCI 30464
PROC 16.1203-06
C _____ D x
PREÇO \$11,00
DATA 31/10/06

Bil- ID 390026

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

Af66p Afonso, Adilson Pires
Projeto de processos de separação de sistemas complexos
/ Adilson Pires Afonso.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

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

1. Mistura (Química). 2. Destilação. 3. Cinética
química. 4. Reações químicas. 5. Fenóis. 6. Equilíbrio
Líquido-vapor. 7. Processos químicos. I. Maciel, Maria
Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Separation process of complex mixtures

Palavras-chave em Inglês: Phenol water separation, Complex mixtures, Low pressure
distillation, Reactive distillation, Steady state simulation, ,
Acetic anhydride, Acetic acid, Phenyl acetate, Kinetic,
Benson method

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

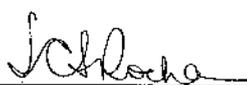
Titulação: Doutor em Engenharia Química

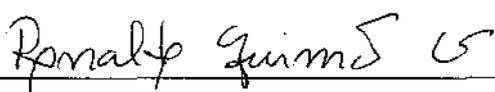
Banca examinadora: Sandra Cristina dos Santos Rocha, Ronaldo Guimarães Corrêa,
Elenise Bannwart de Moraes Torres e Rogério Favinha Martini

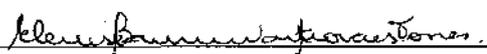
Data da defesa: 30/06/2005

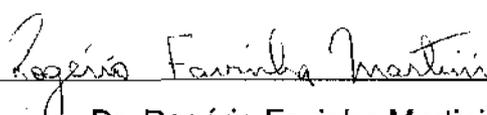
Tese de Doutorado defendida por Adilson Pires Afonso e aprovada em 30 de Junho de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:


Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel

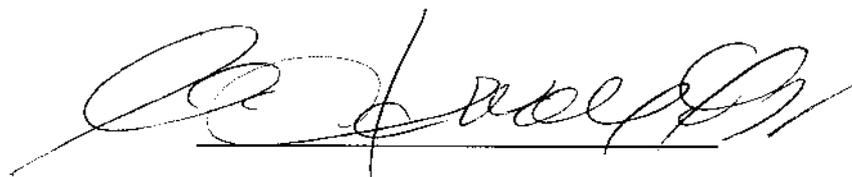

Profª Drª Sandra Cristina dos Santos Rocha


Prof. Dr. Ronaldo Guimarães Corrêa


Drª Elenise Bannwart de Moraes Torres


Dr. Rogério Favinha Martini

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Adilson Pires Afonso e aprovada pela Comissão Julgadora em 30 de Junho de 2005.

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the end, positioned above a solid horizontal line.

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

HISTÓRIA DA ÁGUIA

Essa é a nossa meta, chegou a hora da nossa escolha, vamos fazer como a águia, a ave de maior longevidade da Terra que, aos quarentas anos de sua vida, com unhas compridas e flexíveis, não consegue mais agarrar as presas com as quais se alimenta, o bico alongado e pontiagudo se curva, apontando-o contra o peito, as pernas grossas, as asas envelhecidas e pesadas dificultam o vôo. Ela tem uma difícil escolha, deixa-se morrer aos 40 anos, ou passa por um doloroso processo de renovação de uns 150 dias e vive até aos 70 anos.

Este processo consiste em voar para o alto de uma montanha e lá se recolhe em um ninho que esteja próximo a um paredão, um lugar onde, para retornar, ela necessita de um vôo firme e pleno. Ao encontrar esse lugar, a águia começa a bater o bico contra a parede até conseguir arrancá-lo, enfrentando corajosamente a dor que essa atitude acarreta. Espera nascer um novo bico, com o qual vai arrancar as velhas unhas e com as unhas ela passa a arrancar as velhas pernas. E após cinco meses "RENASCIDA" sai para o famoso vôo do recomeço para viver, então mais 30 anos.

Essa história da águia também se aplica à nossa própria vida. A transformação da águia para viver mais 30 anos representa os vários obstáculos que devemos transpor, para que possamos melhorar a nossa própria vida, tanto pessoal quanto intelectual.

Agradecimentos

Agradeço à Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel pelo apoio e sabedoria com que me orientou.

Agradeço ao Prof. Dr. Gustavo Paim pela orientação informando métodos e literaturas sobre cinética química.

Agradeço às colegas e amigas Miria Hespanhol Miranda Reis e Liege Fonseca da Silva Mascolo, pelo apoio constante e as trocas de informações.

Agradeço à amiga Cláudia J. G. de Vasconcelos pelo apoio na utilização do Simulador HYSYS.

Agradeço aos funcionários Cristiano Roberto e Elton J. Roberto pelo auxílio na elaboração final deste trabalho.

Dedico esta tese à minha família, à minha esposa Magali Maria Cabrera Afonso e aos meus filhos Rafael, Bruno e Marina, que por muito tempo, suportaram o meu mau humor e a ausência durante a execução deste trabalho.

Dedico, também, à minha mãe Rosa Pires Afonso que também suportou a minha ausência e sempre me apoiou.

Dedico este trabalho à memória de meu querido pai, Arthur Afonso, que já nos deixou.

RESUMO

O processo de separação de misturas homogêneas e não ideais é um problema comum nas indústrias. A separação de misturas complexas pode ser realizada a baixa pressão, para evitar a degradação de componentes sensíveis ou ainda, com a utilização de destilação com reação química para eliminar azeótropos e/ou aumentar a volatilidade relativa dos componentes a serem separados.

A destilação reativa é uma técnica utilizada há muitos anos na indústria, porém, somente, recentemente, é que a modelagem matemática do problema permitiu que se desenvolvessem algoritmos para calcular e simular o processo de destilação onde ocorre simultaneamente o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio químico. Neste contexto, a destilação reativa é uma das aplicações industriais mais efetivas para separar misturas complexas, uma vez que é baseada no conceito de reatores multifuncionais, isto é, na combinação de reações químicas com a destilação fracionada em um mesmo equipamento.

Neste trabalho de tese, foram estudados os processos de destilação a baixas pressões para separar mono e diglicerídeos de glicerol, ácidos graxos e água, e o de destilação reativa para eliminar o fenol da mistura azeotrópica com água. Neste último, o reagente utilizado foi o anidrido acético com a formação de ácido acético e acetato de fenila. O esquema proposto demonstrou ser uma eficiente alternativa para a descontaminação de águas residuais.

O simulador de processo *Hysys.Plant®* foi utilizado para simular as destilações em estado estacionário e os resultados obtidos são inéditos na literatura publicada, contribuindo, portanto, com os desenvolvimentos na área de separação de misturas complexas.

Para permitir a simulação da destilação reativa para separação do azeótropo água- fenol com anidrido acético é necessário se ter a cinética da reação. Como não existem na literatura dados experimentais deste sistema, neste trabalho foram apresentados alguns métodos para permitir a estimativa da cinética. Além disso, uma análise das misturas azeotrópicas formadas foi também realizada, para permitir a caracterização termodinâmica do sistema e, com isto, propor a separação física dos vários componentes. Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação /DPQ/FEQ/UNICAMP.

Palavras Chaves : Mistura Complexa, Destilação a baixa pressão, destilação reativa, Simulação em estado estacionário Separação do Fenol da água, anidrido acético, ácido acético, acetato de fenila, cinética química, método de Benson.

ABSTRACT

The separation process of homogeneous and non ideal mixtures is a common problem in chemical industries. The complex mixture separations may happen at low pressure to prevent thermal degradation or using reactive distillation to eliminate existing azeotropes and/or in order to increase the relative volatility of the components to be separated.

Reactive distillation has been used in industrial applications for many years ago, but only recently, with the availability of mathematical models, it is possible to develop algorithms in order to calculate and to simulate the distillation process where the vapor-liquid and the chemical equilibria occur simultaneously. So, in this way, reactive distillation is one of the most effective industrial applications in order to separate complex mixtures, since it is based on the concept of multifunction reactors or, in other words, on the combination of chemical reactors with fractionating distillation in a single equipment.

In this work, two important processes were studied. The first one was the separation of mono and diglycerides from glycerol, fatty acids and water using low pressure distillation. The second one was the proposition of a new reaction scheme to carry out the separation of the diluted system composed by phenol and water, using acetic anhydride as reactant forming acetic acid and phenyl acetate as product. The scheme seems to be a simple and efficient alternative to the decontamination of wastewaters. It was necessary, also, to develop methodologies to calculate the reaction kinetic and characterization of the mixtures being studied in the second case.

Computational steady state simulations were performed using Hysys.Plant® commercial simulator. The results obtained are inedit in the published literature, contributing, so, with the developments in complex mixture separations.

This work was developed in the Separation Process Development Laboratory, at the School of Chemical Engineering, at UNICAMP.

Keywords: complex mixtures, low pressure distillation, reactive distillation, steady state simulation, Phenol water separation, acetic anhydride, acetic acid, phenyl acetate, kinetic, Benson method

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	IX
SUMÁRIO.....	XI
NOMENCLATURA.....	XV

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DESTE TABALHO DE TESE

I.1 Introdução.....	1
I.2 Objetivos.....	6
I.3 Organização.....	7

CAPÍTULO II

SEPARAÇÃO DE MONO E DIGLICERÍDIO DE GLICEROL E ÁCIDOS GRAXOS POR DESTILAÇÃO A BAIXA PRESSÃO

II.1 Introdução.....	9
II.2 Óleos e gorduras.....	10
II.3 Ácidos graxos	10
II.4 Glicerídios.....	16
II.5 Mono e Diglicerídios.....	18

II.6 Separação de mono e diglicerídeos do glicerol e dos Ácidos Graxos.	24
II.7 Fluxograma do Processo e Balanço de Massa	27
II.8 Estratégia de solução do Problema.....	30
II.9 Simulação em Estado Estacionário.....	35
II.10 Resultados.....	35
II.11 Conclusões	39

CAPÍTULO III

ASPECTOS TEÓRICOS DA DESTILAÇÃO REATIVA

III.1 Introdução.....	41
III.2 Aspectos Gerais da Destilação Reativa.....	41
III.3 O Processo de Destilação Reativa como Alternativa Tecnológica.....	47
III.4 Síntese e Projeto Conceitual do Processo de Destilação Reativa.....	52
III.5 Aplicações Industriais do Processo de Destilação Reativa.....	60
III.6 Limitações do Processo de Destilação Reativa.....	68
III.7 Complexidade do Processo de Destilação Reativa.....	68
III.8 Modelo de Estágio de Equilíbrio e Equacionamento do Problema.....	70
III.9 Escolha de equipamentos.....	78
III.10 Considerações práticas no projeto de colunas reativas.....	80

CAPÍTULO IV

CINÉTICA QUÍMICA E MÉTODOS PARA ESTIMATIVA

IV.1 Introdução.....	83
IV.2 Conceitos Básicos de Cinética.....	84
IV.3 Teoria do Estado de Transição.....	87
IV.4 Formulação Termodinâmica da Taxa da Reação.....	88
IV.5 Equação de Arrhenius.....	91
IV.6 A Relação de Polanyi.....	93
IV.7 Relação de Bronsted.....	98
IV.8 Termoquímica.....	99
IV.9 Método de Benson.....	101
IV.10 Reação Química em soluções Líquidas.....	104
IV.10.1 Introdução.....	104
IV.10.2 Soluções Ideais.....	105
IV.10.3 Equação de Arrhenius.....	108
IV.11 Conclusão.....	109

CAPÍTULO V

MODELAGEM E SEPARAÇÃO DO SISTEMA FENOL-ÁGUA

V.1 Introdução.....	110
V.2 Aspectos Legais	113
V.3 Propriedades dos Fenóis	116

V.4 Reação Proposta.....	117
V.5 Cinética da Reação.....	118
V.6 Método de Polanyi.....	119
V.7 Utilização do Método de Benson	123
V.8 Associação dos métodos de Polanyi e de Benson	133
V.9 Caracterização Termodinâmica de Sistemas	135
V.10 Estratégias para Separação do Fenol	139
V.11 Resultados.....	141
V.12 Conclusões	146

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	148
---	------------

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	154
---	------------

NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

a - atividade

A_i - coeficiente de Antoine

A_{ij} , A_{ji} - parâmetros da equação de Wilson e da equação NRTL

B - vazão de produto de fundo

B_i - coeficiente de Antoine

c - número de componentes que participam da reação química

C - número de componentes total do sistema reativo

C_i - coeficiente de Antoine

C_p - calor específico

CP - capacidade calorífica à pressão constante

CV - capacidade calorífica a volume constante

D - vazão de destilado

D_a - número de Damköhler

E_a = energia de ativação

ΔH - entalpia da reação química

G = taxa de acúmulo de líquido ou energia livre de Gibbs

ΔG - energia livre de Gibbs da reação química

ΔS - entropia da reação química

F - número de graus de liberdade do sistema reativo

F_j (ou f_j) - vazão de alimentação

F_{obj} - função objetivo

f-função

H - entalpia absoluta ou entalpia molar da fase líquida

h – entalpia molar da fase vapor

K ou K^P - constante de equilíbrio de fases

k ou K^R – constante da taxa da reação química

krate - constante da taxa da reação química

K_{eq} - constante de equilíbrio termodinâmico da reação química
 L_j - vazão de líquido
 L - vazão de refluxo
 M - inventário de líquido
 m_e = número de reações em equilíbrio
 n_c = número de componentes
 P - pressão
 Q - calor, carga térmica
 q - calor de reação
 r - número de reações químicas independentes presentes no sistema reativo
 r - taxa da reação química
 $rate$ - taxa da reação química
 R - constante dos gases ideais
 R_j^L = Razão total da taxa de reação na fase líquida que sai do estágio j e alimenta o estágio abaixo.
 R_j^V = Razão total da taxa de reação na fase vapor que sai do estágio j e alimenta o estágio acima
 r_j - razão entre vazões
 S_j - vazão da retirada lateral
 S - entropia absoluta
 t - tempo
 T - temperatura
 V_j - vazão de vapor
 V_i, V_j - parâmetros da equação de Wilson
 vol - volume
 W - número de configurações distintas de um composto químico
 x - fração molar na fase líquida
 X - fração molar transformada na fase líquida
 y - fração molar na fase vapor
 Y - fração molar transformada na fase vapor
 z - fração molar na alimentação

LETRAS GREGAS

- α^i = coeficiente para cinética que segue a lei exponencial
- ν - coeficiente estequiométrico
- ε - extensão da reação química (ξ_{Kj} = extensão da taxa da reação k)
- γ - coeficiente de atividade
- π_i - constante de Henry para o componente i
- Φ - coeficiente de fugacidade
- φ - número de fases presentes no sistema reativo
- τ - tempo adimensional
- θ - fração de vapor no destilado
- σ - número de simetria
- η - número de isômeros óticos
- ν - volume da reação química
- $\Lambda_{ij}, \Lambda_{ji}$ - parâmetros da equação de Wilson
- α_{ij}, α_{ji} - parâmetros da equação NRTL

SUPERESCRITOS

- sat - saturação
- 0 - padrão
- L - do líquido
- V - do vapor
- F - da alimentação
- m - número de carbonos assimétricos

SUBSCRITOS

- az - azeótropo
- bolha - ponto de bolha da mistura reativa
- cond - condensador
- e - no estado elementar

ext - externo
f - de formação
int - interno
ij - do componente i no estágio de equilíbrio j
i - componente i
j - estágio de equilíbrio j
j+1 - estágio de equilíbrio j+1
j-1 - estágio de equilíbrio j-1
k - componente de referência (índice de reações)
m - médio
máx - máximo
orvalho - ponto de orvalho da mistura reativa
r - da reação química
ref - refeedador
rescond - residência no condensador
resref - residência no refeedador
tot - total

ABREVIATURAS

HAc - Ácido Acético
AA - Anidrido Acético
BOH - Fenol
AF - Acetato de Fenila
W - água

SIGLAS

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
LHHW - Langmuir- Hinshelwood- Hogen- Watson
MTBE - methyl tert butyl ether (eter metil terc butílico)
LDPS - Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
CMO - *constant molar overflow* (vazões molares constantes)
CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente
CSTR - *continuous stirred tank reactor* (reator do tipo vaso agitado contínuo)
DIB - *di-isobutylene* (di-isobuteno)
DLL - *dynamic linked library*
DPQ - Departamento de Processos Químicos
EDF - *extension definition file*
ETBE - *ethyl tert-butyl-ether* (éter etil-terc-butílico)
FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FCC - *fluid catalytic cracking* (craqueamento catalítico em leito fluidizado)
FEQ - Faculdade de Engenharia Química
HDN - hidrogenitrogenação
HDS - hidrodessulfurização
MSS - *multiple steady-states* (múltiplos estados estacionários), multiplicidade de estados estacionários
NO_x - óxidos de nitrogénio
NRTL - *non-random, two-liquid*

ppm - partes por milhão

SQP - *sequential quadratic programming*

TAME - *methyl tert-amyl-ether* (éter metil-terc-amílico)

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

USEPA - *United States Environmental Protection Agency*

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DESTE TRABALHO DE TESE

I.1 Introdução

As indústrias Químicas, Petroquímicas e de Alimentos apresentam, comumente, diferentes tipos de misturas, as quais necessitam de tecnologia apropriada para sua separação. Essas misturas incluem componentes que formam azeótropos, ou que possuem pontos de ebulição próximos, ou são diluídas em algum componente, ou incluem diferentes espécies químicas, ou são termicamente sensíveis. Estes comportamentos fazem com que elas não possam ser separadas por destilação convencional. Assim, o estudo da separação destas misturas é de fundamental importância.

Os principais objetivos deste trabalho se referem às avaliações de processos de separação de misturas problemáticas, envolvendo misturas altamente não ideais e sistemas complexos. Pretende-se utilizar as ferramentas disponíveis de "Computer Aided Design" (CAD) e os conceitos mais recentes na área da Engenharia das Separações para a obtenção de processos que sejam mais eficientes em termos de consumo energético e de custo operacional e para o próprio desenvolvimento de novos processos.

Nas indústrias de processos químicos, as etapas que envolvem reações químicas e a purificação dos produtos desejados por destilação são, usualmente, realizadas de forma seqüencial. Em muitos casos, o desempenho deste tipo de estrutura clássica para processos químicos pode ser significativamente aumentado pela integração entre as reações químicas e o processo de separação em uma única unidade de processo multifuncional, conceito este já fortemente difundido na área de desenvolvimento de processos de separação.

Somando-se a isto, nas indústrias de Alimentos e de Química Fina, incluindo aqui as de Cosméticos e Farmacêuticas, são encontrados sistemas altamente sensíveis à degradação térmica e química. Neste contexto, o processo de destilação a vácuo tem atraído muito a atenção e, por isso, desenvolvimentos nesta área são necessários.

Em processos de separações reativas típicos, tais como, absorção e destilação reativas, a sobreposição da reação química e da separação é deliberadamente introduzida. Em outros casos, reações químicas e separações simultâneas simplesmente não podem ser evitadas. Este é o caso, por exemplo, de sistemas para os quais reações não esperadas ocorrem em equipamentos de separação ou de misturas intrinsecamente reativas, tais como soluções de eletrólitos e soluções contendo formaldeído, quando passam por processos de separação. Além disso, há uma grande variedade de processos nos quais os produtos formados pela reação química são diretamente removidos do meio reativo, o que, basicamente, representa o princípio das separações reativas.

Os processos de separação das misturas a serem estudadas neste trabalho são importantes operações utilizadas nas diversas indústrias Químicas, Petroquímicas e de Alimentos e representam as dificuldades que podem ser encontradas em uma série de misturas presentes em processos industriais. Assim sendo, foram estudados os seguintes sistemas :

1- Separação de Mono, Di e Triglicerídeos de Glicerol, Ácidos Graxos e água por destilação a baixa pressão.

2 - Separação do Sistema Fenol-Água utilizando destilação com reação química.

Uma avaliação das propriedades dos componentes presentes em cada sistema é muito importante para permitir utilização da técnica correta para a separação da mistura.

Para a separação de Mono, Di e Triglicerídeos de Glicerol, Água e Ácidos Graxos é importante o conhecimento de propriedades gerais de óleos e gorduras, da composição de várias sementes oleaginosas, do fluxograma de uma planta de refino de óleo, da destilação a vácuo e das propriedades e comportamento de ácidos graxos, glicerol e glicerídeos. Deve-se, também, conhecer a importância dos Mono, Di e Triglicerídeos e qual o modelo termodinâmico que mais se aplica à simulação da separação a baixa pressão.

Em processos que utilizam reações químicas, é importante o conhecimento da cinética, a qual, normalmente, é determinada experimentalmente. Quando não existem dados experimentais é necessário utilizar métodos que permitam estimar esta cinética. Neste contexto, os métodos de Benson, de Polanyi e de Bronsted surgem como importantes ferramentas para permitir que a cinética seja calculada com grande grau de precisão.

A modelagem da destilação com reação química é complexa, pois envolve equilíbrio químico e equilíbrio líquido-vapor. Muitos artigos surgiram nos últimos anos na literatura, para permitir que o fenômeno fosse modelado, possibilitando, assim, que alguns algoritmos fossem criados e a destilação reativa fosse representada em vários simuladores de Processo como o HYSYS, ASPEN e PRO II.

Estes simuladores comerciais de processo incorporaram os algoritmos e, desta forma, representam uma ferramenta útil e robusta para permitir os cálculos da destilação com reação química e da destilação a vácuo, pois além de apresentarem estes algoritmos, eles também possuem um grande banco de dados de componentes com propriedades físicas e termodinâmicas. O simulador comercial de processos HYSYS será utilizado neste trabalho de tese.

O processo de destilação reativa é discutido hoje como parte de uma ampla área de separações reativas, a qual compreende qualquer combinação de reações químicas com processos de separação, tais como destilação, dessorção, absorção, extração, adsorção,

cristalização e separação por membranas. Na próxima década, a tendência é a unificação dos modelos para os diversos tipos de separação reativa, com o objetivo de permitir uma seleção rigorosa do tipo de separação mais apropriado de ser integrado a um reator químico.

Apesar do fato de combinar reações químicas com o processo de destilação ser bastante antigo, tem havido um crescente interesse no projeto (modelagem) e na operação (simulação) de colunas de destilação reativa nos últimos anos.

O recente interesse neste tipo de processo pode ser atribuído, em parte, à crescente importância comercial do mesmo e, em parte, à publicação do artigo de Doherty e Buzad (1992) que apresenta uma vasta revisão, a partir do qual começou a surgir a maior parte dos trabalhos publicados nesta área.

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

A maior parte das aplicações industriais de importância em destilação reativa encontra-se no campo das esterificações, tais como o conhecido e citado processo para a síntese de acetato de metila da Eastman Chemical Co. (Agreda et al. (1990) e do acetato de etila apresentado em vários artigos como Kenig et al. (2001), Okur and Bayramoglu (2001), Kloker et al. (2004) e Tang et al. (2003). Estes processos combinam seções reativas e não reativas em uma única coluna de destilação reativa híbrida e, assim, substituem uma unidade convencional bastante complexa composta por reatores e colunas de destilação para a obtenção do produto desejado. Através da implementação dos processos de destilação reativa, os custos de instalação e de operação são reduzidos, normalmente, em cinco vezes

(Siirola, 1995).

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

O processo de destilação reativa é também uma aplicação importante nas indústrias, devido ao seu apelo ambiental e sócio-econômico. Assim, o LDPS - Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, do Departamento de Processos Químicos, da Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Estadual de Campinas, necessita disponibilizar uma metodologia de aplicação desta tecnologia alternativa para os mais diversos sistemas reativos, visando o desenvolvimento de novos produtos e/ou novos processos.

Um dos processos de interesse é o tratamento de efluentes poluentes que formam misturas azeotrópicas, eliminando-se por destilação reativa este componente.

O sistema estudado nesta tese foi a eliminação do fenol presente nos efluentes aquosos. A eliminação do fenol é realizada através da destilação reativa onde ocorre a reação do fenol com anidrido acético formando acetato de fenila e ácido acético.

Este trabalho de tese é de extrema importância para um melhor entendimento do processo de destilação reativa e de suas implicações, tais como a ocorrência dos fenômenos de azeotropia e o desenvolvimentos de cinética química e o projeto de colunas de destilação reativa.

Neste trabalho de tese, também se estudou a separação de mono, di e triglicerídeos do glicerol, da água e dos ácidos graxos por destilação a baixa pressão. Esta técnica é de grande interesse quando se utilizam componentes que podem se degradar a altas temperaturas.

1.2 Objetivos

O objetivo geral desta tese é o de avaliar processos de separação complexos, os quais envolvem ou misturas altamente não ideais ou misturas termicamente sensíveis ou, ainda, separação de sistemas altamente diluídos.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar os componentes de misturas de óleos e gorduras;
- Verificar as condições de separação de mono, di e triglicerídeos de glicerol, água e ácidos graxos;
- Propor metodologia para destilação a baixa pressão;
- Simular a destilação a baixa pressão para a separação do mono, di e triglicerídeos do glicerol, da água e de ácidos graxos livres, usando o simulador comercial de processo HYSYS PlantTM;
- Propor um mecanismo viável para a reação com fenol para separá-lo da água;
- Avaliar os métodos para prever a cinética de uma reação quando não se têm dados experimentais disponíveis;
- Simular a destilação com reação química proposta para separar fenol da água.

Com estas realizações, este trabalho estará contribuindo com desenvolvimentos na área de separação a vácuo, hoje matéria de grande interesse e motivação, e na área de separação do fenol da água, tarefa complexa não resolvida e de crescente importância para o meio ambiente. Estes assuntos são inéditos na literatura publicada.

1.3 Organização

Este trabalho de tese é dividido em sete capítulos.

O Capítulo I é composto pelos sub-ítem Introdução, Objetivos e Organização deste Trabalho de Tese. Na Introdução, disserta-se sobre a importância dos diversos aspectos diretamente relacionados ao tema deste trabalho, tais como, a separação de misturas complexas, incluindo aquelas formadas por sistemas altamente não ideais. O uso de simuladores de processo aplicados ao processo de destilação reativa e à destilação a baixa pressão, para separação de mono, di e triglicerídeos confere a este trabalho abrangência e robustez. No sub-ítem Objetivos são relacionados os objetivos específicos que nortearam o desenvolvimento deste trabalho.

No Capítulo II são apresentadas informações sobre Ácidos Graxos, Glicerídeos, Óleos e Gorduras. As propriedades dos óleos, gorduras, glicerol e glicerídeos são descritas e, também, um fluxograma utilizado para separar os mono, di e triglicerídeos do glicerol, da água e dos ácidos graxos é apresentado. A separação ocorre por destilação a baixa pressão e a simulação é realizada no simulador HYSYS. Finalmente, é feita uma análise dos resultados e a conclusão deste item do trabalho.

No Capítulo III são abordados os aspectos teóricos relativos ao processo de destilação reativa, bem como as implementações computacionais necessárias aos

desenvolvimentos deste trabalho. Entre os aspectos teóricos abordados, estão alguns conceitos importantes sobre o processo de destilação reativa, o estado da arte, a destilação reativa como alternativa tecnológica, as limitações e a complexidade do processo, algumas considerações práticas para o projeto de colunas reativas, alguns aspectos construtivos do equipamento, a termodinâmica do processo, o modelo de estágio de equilíbrio e as equações de modelagem do mesmo.

No Capítulo IV são apresentados conceitos úteis sobre Cinética Química com a apresentação da teoria do Estado da transição, da equação de Arrhenius, da equação termodinâmica da taxa de reação e, também, métodos para estimar a cinética da reação como os métodos de Benson, de Polanyi e de Bronsted. Finalmente, neste capítulo, apresentam-se o comportamento da cinética em solução e a comparação da cinética em fase gasosa e em solução.

O Capítulo V trata da proposição de uma sistemática de reação para a separação do sistema fenol-água, com o objetivo de criar uma alternativa de descontaminação de águas residuais, bem como a metodologia para obtenção dos parâmetros cinéticos e da constante de equilíbrio termodinâmico da reação proposta. Em seguida, realiza-se a simulação do sistema para comprovar a efetividade da mesma no campo de aplicação de separação com reação química e destilação ocorrendo simultaneamente. Neste capítulo são apresentados os dados de cinética e os resultados das simulações. Finalmente, a análise dos resultados e a conclusão deste item do trabalho são apresentados.

O Capítulo VI é uma compilação das conclusões deste trabalho de tese e das sugestões para trabalhos futuros nesta área.

O Capítulo VII lista as referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho de tese.

CAPÍTULO II

SEPARAÇÃO DE MONO, DI E TRIGLICERÍDEOS DE GLICEROL E ÁCIDOS GRAXOS POR DESTILAÇÃO A BAIXA PRESSÃO

II.1. Introdução

Os Ácidos Graxos são uma série de compostos orgânicos, constituídos de uma longa cadeia de carbonos, seguido por um grupo carboxil $-COOH$ ao final. Estas cadeias podem ou não apresentar duplas ligações, diferenciando os ácidos insaturados dos saturados, respectivamente.

Estes compostos, como apresentado por Hartman e Esteves (1982), encontram-se na natureza na forma de ésteres carboxílicos derivados do glicerol, conhecidos por glicerídeos e constituem os principais componentes dos óleos e gorduras.

Do ponto de vista industrial, os ácidos graxos são um dos mais importantes produtos oleoquímicos, tanto para seu uso direto como o de seus derivados.

A produção mundial de ácidos graxos naturais em 2000 foi de 2,86 Megaton e é projetado um aumento à taxa anual de 2,1 %, devendo atingir 3,24 Megaton no ano de 2006.

O processo, geralmente, empregado para a purificação e produção de ácidos graxos e seus mono e diésteres é a destilação, que invariavelmente deve ser efetuada a baixas pressões, devido à sensibilidade térmica e à corrosividade destes compostos.

Desta forma, o presente trabalho visa estudar detalhadamente a destilação dos mono e diésteres de vários ácidos graxos, bem como proceder com a otimização desta separação.

II.2 Óleos e Gorduras

Os termos óleos e gorduras designam substâncias insolúveis em água, de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formados, predominantemente, de produtos esterificados a partir dos Ácidos Graxos e do Glicerol.

A distinção entre óleo e gordura reside, exclusivamente, na sua aparência física. As gorduras exibem aspecto sólido e os óleos líquido, utilizando-se a temperatura de 20 °C como referência.

Para ser economicamente viável, uma fonte de óleo deverá apresentar um conteúdo mínimo de 12 % de óleo. Serão abordadas nesse estudo somente as fontes de óleo de origem vegetal. Como fontes vegetais de óleos, podem ser citados: copra, babaçu, algodão, gergelim, palma (dendê), amendoim, colza, girassol, açafraão, oliva, soja, milho, arroz, coco, uricuri, germe de trigo, cacau , etc.

Como componentes naturais dos óleos e gorduras, os ácidos graxos livres ocorrem em quantidades geralmente pequenas. Contudo, eles têm uma participação tão importante na construção das moléculas dos Glicerídeos e de certos não glicerídeos, que chegam a representar 96% do peso total destas moléculas e, assim, contribuem, decisivamente nas propriedades mais características dos diferentes óleos e gorduras. Desta forma, é importante um estudo sobre a estrutura e as propriedades dos ácidos graxos.

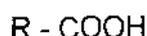
II.3. Ácidos Graxos

Os ácidos graxos conforme Hartman and Esteves (1982) e Sontag (1984) são encontrados nos óleos e gorduras e possuem uma longa cadeia de átomos de carbono e hidrogênio (cadeias hidrocarbonadas) e um grupo terminal característico dos ácidos orgânicos, chamado grupo carboxila. Como exemplo, pode-se citar, o ácido palmítico, que possui 16 átomos de carbono, 32 átomos de hidrogênio e 2 átomos de

oxigênio.

Os ácidos graxos podem ser saturados (sem duplas ligações), monoinsaturados (uma dupla ligação), ou polinsaturados (várias duplas ligações). Nos ácidos graxos insaturados de ocorrência natural, predominam as ligações duplas, na configuração "cis" (cadeias hidrocarbonadas situadas do mesmo lado, antes e depois da dupla ligação), mas pode-se ter, também, configuração "trans", onde as cadeias hidrocarbonatadas podem estar em lados opostos, antes e depois da dupla ligação. Neste caso, a cadeia hidrocarbonada fica, praticamente, linear.

Um ácido graxo pode ser, genericamente, representado pela fórmula :



onde R - representa uma cadeia hidrocarbonada qualquer, podendo ser saturada, monoinsaturada ou polinsaturada.

A Tabela II.1 apresenta alguns dos ácidos graxos de ocorrência natural. Nesta tabela apresenta-se, também, o ponto de fusão destes ácidos. Para facilitar a leitura da tabela, utilizou-se a simbologia abaixo :

$C_{n1}:n2(n3,n4,n5)$: A expressão representa um símbolo de um ácido graxo

Onde :

$n1$ indica o número de átomos de carbono do ácido;

$n2$ indica o número de duplas ligações presentes no ácido;

$n3, n4, n5$ indicam a posição onde estão as duplas ligações.

Por exemplo:

1) $C_{16}:0$ indica um ácido carboxílico formado por 16 átomos de carbono e sem nenhuma dupla ligação. Neste exemplo, o ácido graxo é o ácido Palmítico.

2) C18:2 (9,12) indica um ácido graxo composto por 18 átomos de carbono com 2 duplas ligações localizadas no carbono 9 e 12. Neste exemplo, o ácido graxo é ácido linoléico.

Tabela II.1 . Alguns Ácidos Graxos de Ocorrência Natural .

Símbolo	Fórmula	Nome Sistemático	Nome Trivial	Ponto de Fusão (°C)
C 4:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Butanóico	Butírico	-5,3
C 6:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Hexanóico	Capróico	-3,2
C 8:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Octanóico	Caprílico	16,5
C 10:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	Decanóico	Cáprico	31,6
C 12:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	Dodecanóico	Láurico	44,8
C 14:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	Tetradecanóico	Mirístico	54,4
C 16:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	Hexadecanóico	Palmítico	62,9
C 18:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	Octadecanóico	Estearico	70,1
C 20:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	Eicosanóico	Araquídico	76,1
C 24:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$	Tetracosanóico	Lignocérico	84,2
C 16:1(9)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	9-Hexadecanóico	Palmitoléico	0,0
C 18:1(9)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	9-Octadecanóico	Oleico	16,3
C 18:1(11)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	11-Octadecanóico	Vacênico	39,5
C 18:2(9,12)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	9,12-Octadecanóico	Linoléico	-5,0
C 18:3(9,12,15)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)-\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	9,12,15 Octadecanóico	Linolênico	-11,0
C20:4(5,8,11,14)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)-\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	5,8,11,14 Eicosatetraenóico	Araquidônico	-49,5
C 17:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COOH}$		Margárico	61,8

Com poucas exceções, os ácidos graxos de ocorrência natural contêm um número par de átomos de carbono e apresentam uma cadeia hidrocarbonada linear, sem ramificações. Ácidos graxos com número ímpar de carbono, ou apresentando grupos funcionais (-OH, Triplas ligações, -CO-, etc.), são chamados ácidos graxos incomuns.

O ácido oléico é encontrado em, praticamente, todos os óleos e gorduras. Os ácidos linoléico e araquídico merecem atenção pois, além de apresentarem características nutricionais importantes, eles são ácidos graxos essenciais, que não podem ser sintetizados artificialmente.

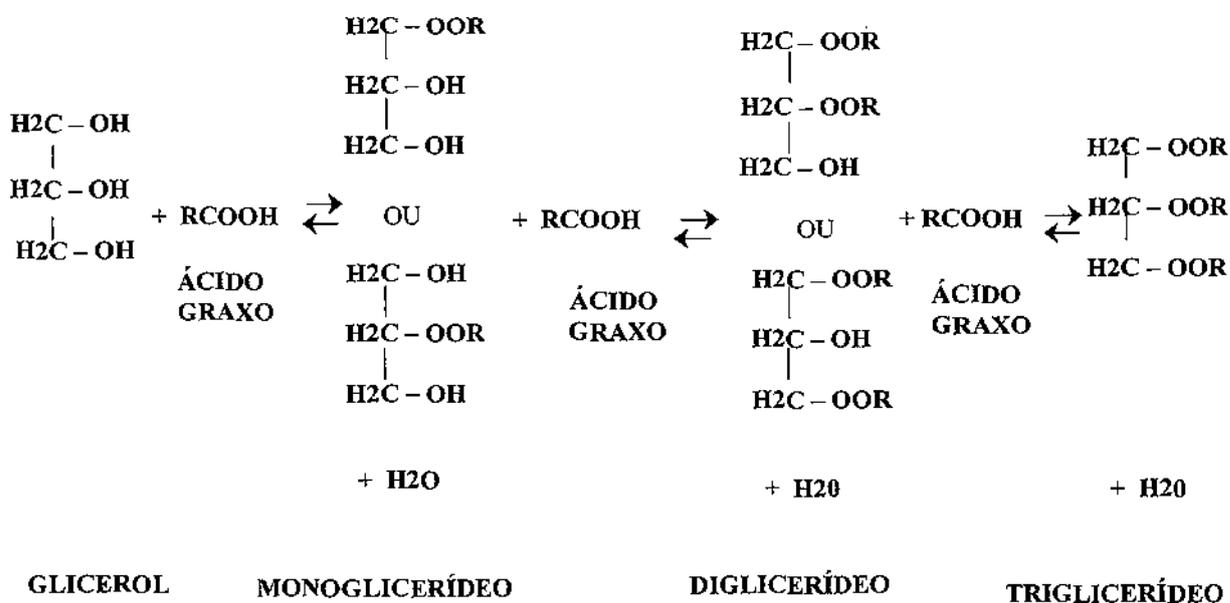
A Tabela II.2 apresenta a composição aproximada dos principais óleos e gorduras, em termos dos ácidos graxos.

Tabela II.2 Composições Aproximadas dos principais Óleos e Gorduras em termos de ácidos graxos (% peso). Hartman e Esteves (1982).

Principais variedades de óleos e gorduras	Caprílico C8:00	Cáprico C10:0	Láurico C12:0	Mirístico C14:0	Palmitico C16:0	Esteárico C18:0	Monoinsaru C10-16	Palmitoléico C16:1 (9)	Oléico C18:1(9)	Gadoléico C20:1(9)	Erúico C22:1(13)	Linoléico C18:2(9,12)	Linolênico C18:3(9,12,15)
Óleo de coco	6	6	44	18	11	6			7			2	
Óleo de palma	3	4	51	17	8	2			13			2	
Óleo de babaçu	6	4	45	17	9	3			13			3	
Óleo de urucuri	10	8	46	9	8	2			13			2	
Manteiga de cacau					24	36			38			2	
Banha				3	24	18		3	42			9	
Sebo				3	26	17	1	6	43			4	
Óleo de algodão				1	29	4		2	24			40	
Óleo de amendoim					6	5			61			22	
Óleo de oliva					14	2		2	64			16	
Óleo de polpa de palma(dende)				1	48	4			38			9	
Óleo de girassol					11	6			29			52	
Óleo de milho					13	4			29			64	
Óleo de arroz				1	15	2		1	45			36	
Óleo de linhaça					5	4			22			16	52
Óleo de soja					11	4			25			51	9
Óleo de germe de trigo					14	4			20			55	7

II.4 . Glicerídeos

Os glicerídeos são definidos quimicamente como produtos da reação de uma molécula de Glicerol (Glicerina) com até 3 moléculas de ácidos graxos, de acordo com a equação :

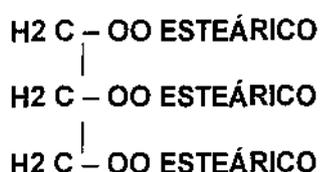


A reação no sentido direto (da esquerda para a direita) é chamada Reação de Esterificação. As reações de esterificação são reações onde um ácido (neste caso, o ácido graxo) e um álcool (neste caso, o glicerol que é um triálcool) reagem, catalisados por um ácido ou uma base, formando um éster (neste caso, tem-se a formação de mono, di e triglicerídeos) e uma molécula de água.

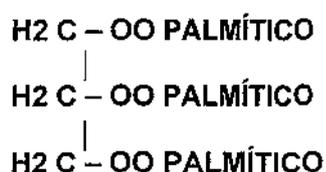
Assim, os Glicerídeos são ésteres de glicerol com os ácidos graxos . No sentido inverso, a reação é dita reação de Hidrólise. Assim, os ácidos graxos são produtos da hidrólise dos glicerídeos.

A nomenclatura dos glicerídeos coloca em evidência os ácidos graxos formadores e a posição destes no glicerol esterificado. Sem considerar os casos de isomeria óptica, cuja complexidade ultrapassa o propósito deste trabalho, a formação do nome dos glicerídeos pode ser deduzida facilmente a partir dos exemplos apresentados abaixo :

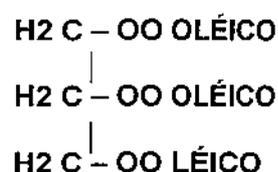
a) Triglicerídeos Simples



Triestearoilglicerol
ou
Triestearina

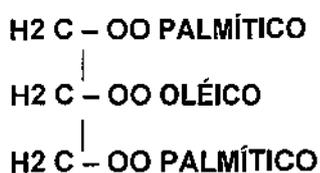


Tripalmitoilglicerol
ou
Tripalmitina

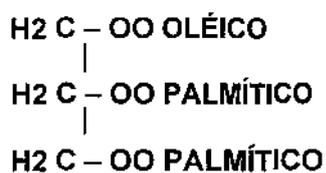


Trioleoilglicerol
ou
Trioleína

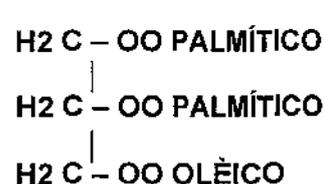
b) Triglicerídeos Mistos



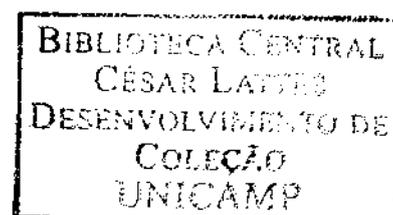
2-oleoildipalmitoil
glicerol
ou
beta-oleodipalmitina
palmitoestearooleico



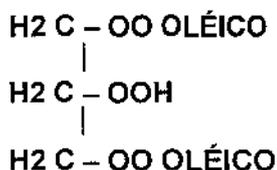
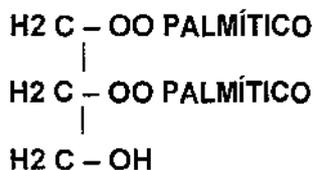
1-oleoildipalmitoil
glicerol
ou
alfa-oleodipalmitina



2-palmitpiolestearoil oleoil
glicerol
ou
beta-



c) Diglicerídeos



1-palmitoil 2-testearoil glicerol

ou

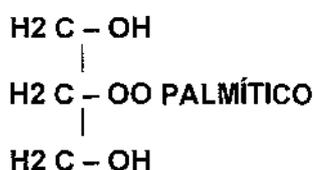
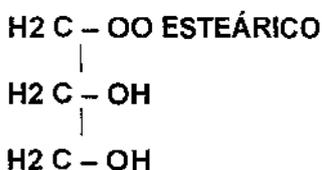
beta-estearopalmitina

1,3 dioleoil glicerol

ou

alfa , alfa'- dioleina

d) Monoglicerídeos



1-estearoilglicerol

ou

alfa - monoestearina

2-palmitoilglicerol

ou

beta-monopalmitina

II.5. Mono e Diglicerídeos

Os óleos e gorduras são, praticamente, uma mistura de triglicerídeos mistos, pois os demais constituintes aparecem em proporções menores, via de regra inferior a 5%.

A ocorrência de mono e diglicerídeos e de ácidos graxos livres nos óleos brutos é, em geral, pequena. Esta quantidade pequena é altamente desejável, tendo em vista a influência destes monos e diglicerídeos nas perdas ocasionadas no processo de

refino de óleos. Contudo, tais componentes podem surgir em quantidades apreciáveis, quando as sementes oleaginosas sofrem dano ou deterioração no campo ou durante o armazenamento, como resultado de hidrólise parcial dos triglicerídeos.

A produção de Mono e Diglicerídeo tem um grande valor comercial por sua utilização como emulsificantes em sorvetes, chocolates, margarinas, leite em pó e em vários outros alimentos industrializados .

Após o refino dos óleos vegetais, a produção dos mono e diglicerídeos é realizada através da hidrólise dos triglicerídeos, liberando os ácidos graxos. Numa outra etapa, realiza-se a esterificação dos ácidos graxos livres com o glicerol, que deverá ser controlada com catalisador, para direcionar a produção de mono e diglicerídeos e não triglicerídeos.

Como mencionado por Davidsohn et al. (1968), após a liberação dos ácidos graxos, alguns pesquisadores fazem a esterificação destes ácidos com butanol ou etanol e não com glicerol como usual e, desta forma, obtém-se os ésteres metílicos ou etílicos. Na indústria, é preferível utilizar o próprio glicerol que já é encontrado nos óleos e gorduras.

Para separar os mono e diglicerídeos do glicerol, deve-se realizar uma destilação a vácuo, para evitar degradação dos glicerídeos. Assim, é objetivo deste trabalho, o estudo desta destilação a baixa pressão, onde serão separados os mono e diglicerídeos do glicerol, dos ácidos graxos e da água.

Para limitar o universo de opções de óleos e glicerídeos a serem analisados, neste trabalho, serão estudados os seguintes óleos vegetais :

1-Óleo de Coco

2-Óleo de Palma

3-Óleo de Uricuri

4-Óleo de Milho

5-Óleo de Arroz

A composição dos ácidos graxos presentes nestes óleos é apresentada na Tabela II.3 abaixo :

Tabela II.3 : Concentração, em Porcentagem em massa de ácidos graxos presentes nos óleos de Coco, Palma , Uricuri , Milho e Arroz (Hartman e Esteves (1982))

Ácidos Graxos ----- Óleos Estudados	Caprói- co C 6:0	Capríli- co C 8:0	Cápri- co C 10:0	Láuri- co C 12:0	Miris- tico C 14:0	Palmí- tico C 16:0	Esteá- rico C 18:0	Palmi- toléico C 16:1 (9)	Oléico C 18:1	Lino léico C 18:2 (9,12)
Óleo de Coco		6	6	44	18	11	6		7	2
Óleo de Uricuri	2	10	8	46	9	8	2		13	3
Óleo de Palma					1	14	4		38	9
Óleo de Milho						13	4		29	64
Óleo de Arroz					1	15	2	1	45	36

A Tabela II.4a apresenta os nomes e a simbologia representando ácidos graxos, ésteres (mono e diglicerídeo) e glicerol. Apresenta, também, o nome do componente principal e as suas fórmulas estruturais.

A Tabela II.4b apresenta as propriedades dos ácidos graxos, dos mono e diglicerídeos e também do glicerol. Esta tabela apresenta o peso molecular, o ponto de fusão, a viscosidade, a densidade, a temperatura de ebulição normal, a pressão de vapor na temperatura ambiente, a entalpia de vaporização e o calor específico.

Tabela II.4 a Características de Ácidos Graxos, Mono e Diglicerídeo e Glicerol

PRODUTO	MATÉRIA	COMPONENTES	COMP.	NOME C.	FORMULA
	PRIMA		PRINCIPAL	PRINCIPAL	ESTRUTUR.
1	SOJA (H2TOT)	C12;C14;C16;C18	C18	ÁCIDO ESTEARICO	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH
2	BABAÇU	C8;C10;C12;C14;C16;C18;C18:1;C18:2	C12	ÁCIDO LAURICO	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH
3	ALGODÃO	C14;C16;C18;C18:1;C18:2;C18:3	C18:2	ÁCIDO LINOLEICO	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -(CH) ₄ -COOH
4	SOJA (H2TOT)	C12;C14;C16;C18;C20;C22	C18	ÁCIDO ESTEARICO	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH
5	SOJA (1/2H2)	C12;C16;C18;C18:1;C18:2;C18:3;C20;C22	C18:1	ÁCIDO OLEICO	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -(CH) ₂ -COOH
6	SEBO (H2TOT)	C12;C14;C16;C18;C20	C18	ÁCIDO ESTEARICO	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH
GLICEROL	GLICEROL	C ₃ H ₈ O ₃	C ₃ H ₅ -(OH) ₃	GLICEROL	(CH ₂) ₂ -CH-(OH) ₃
MONOESTEARINA	AC. ESTEAR.	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COO-C ₃ H ₇ O ₂	C ₂₁ H ₄₂ O ₄	MONOESTEARINA	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COO-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OH
DIESTEARINA	AC. ESTEAR.	[CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COO] ₂ -C ₃ H ₆ O	C ₃₉ H ₇₆ O ₅	DIESTEARINA	[CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COO] ₂ -CH ₂ -CH-CH ₂ OH
MONOLAURINA	AC. LAUR.	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COO-C ₃ H ₇ O ₂	C ₁₅ H ₃₀ O ₄	MONOLAURINA	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COO-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OH
DILAURINA	AC. LAUR.	[CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COO] ₂ -C ₃ H ₆ O	C ₂₇ H ₅₂ O ₅	DILAURINA	[CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COO] ₂ -CH ₂ -CH-CH ₂ OH
MONOLINOLEINA	AC. LINOL.	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -(CH) ₄ -COO-C ₃ H ₇ O ₂	C ₂₁ H ₃₈ O ₄	MONOLINOLEINA	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -(CH) ₄ -COO-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OH
DILINOLEINA	AC. LINOL.	[CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -(CH) ₄ -COO] ₂ -C ₃ H ₆ O	C ₃₉ H ₆₈ O ₅	DILINOLEINA	[CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -(CH) ₄ -COO] ₂ -CH ₂ -CH-CH ₂ OH
MONOLEINA	AC. OLEICO	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -(CH) ₂ -COO-C ₃ H ₇ O ₂	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	MONOLEINA	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -(CH) ₂ -COO-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OH
DIOLEINA	AC. OLEICO	[CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -(CH) ₂ -COO] ₂ -C ₃ H ₆ O	C ₃₉ H ₇₂ O ₅	DIOLEINA	[CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -(CH) ₂ -COO] ₂ -CH ₂ -CH-CH ₂ OH

Tabela II.4 b Propriedades dos Ácidos Graxos dos Mono e Diglicerídeos e Glicerol (Mahler et al., 1964)

NOME C. PRINCIPAL	PESO MOLEC.	PONTO DE FUSÃO(°C)	DENSID.L. (KG/M3)	VISCOS. (CP)	P. E. NORM. (°C)	P. VAP. (KGF/CM2)	ΔHVAP (KCAL/KMOL)	CALOR ESP. (KCAL/KG 0C)	OBSERVAÇÕES
ÁCIDO ESTEÁRICO	284	70,1	789	1,6(171 0C)	375,2	0,0019 (194 0C)	24490(184 0C)	0,72	
ÁCIDO LAURICO	200	44,8	872,8	9235 (171 0 C)	298,7	0,004(148 0 C)	20430 (148 0C)	0,66	
ÁCIDO LINOLEICO	280	-5	903	1,8(171 0C)	354,85	0,00005(122 0C)	24160(122 0C)	0,61	
ÁCIDO ESTEÁRICO	284	70,1	789	1,6(171 0C)	375,2	0,0019 (194 0C)	24490(184 0C)	0,72	
ÁCIDO OLEICO	282	16,3	799	1,5(171 0C)	359,85	0,0019(191 0C)	23830(137 0C)	0,64	
ÁCIDO ESTEÁRICO	284	70,1	789	1,6(171 0C)	375,2	0,0019 (194 0C)	24490(184 0C)	0,72	
GLICEROL	92	18	1261	0,3(200 0C)	287,85	0,002(154 0C)	19410(126 0C)	0,74	
MONOESTEARINA	358	70,8	789	1,8(171 0C)	440	0,000023(313 0C)	24490(184 0C)	0,64	
DIESTEARINA	592		789	1,9(171 0C)	460	0,000023(313 0C)	24490(184 0C)	0,64	
MONOLAURINA	274	45	789	1,8(171 0C)	350	0,000023(244 0C)	24490(184 0C)	0,64	
DILAURINA	456		789	1,8(171 0C)	440	0,000023(244 0C)	24490(184 0C)	0,64	
MONOLINOLEINA	354		789	1,8(171 0C)	440	0,000023(308 0C)	24490(184 0C)	0,64	
DILINOLEINA	584		789	1,9(171 0C)	460	0,000023(308 0C)	24490(184 0C)	0,64	
MONOLEINA	356		789	1,8(171 0C)	440	0,000023(308 0C)	24490(184 0C)	0,64	
DIOLEINA	588		789	1,9(171 0C)	460	0,000023(308 0C)	24490(184 0C)	0,64	

II.6. Separação de mono e diglicerídeos do glicerol e dos Ácidos Graxos

A separação dos mono e diglicerídeos do glicerol e dos ácidos graxos é realizada através da destilação fracionada a baixa pressão, a fim de evitar a degradação térmica e minimizar a corrosão nos equipamentos. Em indústrias que manuseiam óleos e derivados, é comum a utilização de destilação a baixa pressão.

O fracionamento de ácidos graxos foi estudado por vários autores como Potts et al. (1953) e, principalmente, através dos trabalhos de Stage (1984) e (1987). Aly et al. (1992) fazem um estudo sobre destilação a baixa pressão para separar contaminantes de óleos vegetais.

Expressões de pressão de vapor e o equilíbrio líquido vapor para ésteres metílicos dos ácidos graxos foram apresentadas por Rose e Supina (1961).

Na Tabela II.5 são apresentadas as pressões de vapor em função da temperatura para vários ácidos graxos.

De acordo com Stage (1984), no fracionamento de ácidos graxos, a temperatura no fundo da coluna de destilação não pode ultrapassar 290°C para evitar a degradação térmica dos ácidos graxos e a corrosão nos equipamentos.

Para que a temperatura não ultrapasse 290°C é necessário que a destilação ocorra a baixas pressões, normalmente, da ordem de alguns mm de Hg.

De acordo com Davidsohn et al. (1968) é preferível para a separação de ácidos graxos convertê-los a mono e diésteres através da esterificação com álcoois.

Davidsohn et al. (1968) determinaram a curva de equilíbrio para o palmiato de metila a 4 mm de Hg de pressão e comprovaram que a curva de equilíbrio também pode ser representada pela lei de Raoult.

Na indústria, a esterificação é feita com glicerol, pois nos óleos e gorduras já existe este componente e, assim, não há a necessidade da adição de substâncias estranhas ao sistema.

Tabela II.5 Pressão de vapor de ácidos Graxos. Reid et al. (1988)

TEMPERATURA		GLICEROL		ÁCIDO LAURICO		ÁCIDO ESTEÁRICO		ÁCIDO OLÉICO		ÁCIDO LINOLÉICO	
(°C)	(K)	(Pa)	(mbar A)	(Pa)	(mbar A)	(Pa)	(mbar A)	(Pa)	(mbar A)	(Pa)	(mbar A)
100	373	2,528E+01	0,258	1,298E+01	0,132	1,974E-01	0,002	5,894E-01	0,006	7,296E-01	0,007
105	378	3,605E+01	0,368	1,948E+01	0,199	3,291E-01	0,003	9,141E-01	0,009	1,131E+00	0,012
110	383	5,087E+01	0,519	2,879E+01	0,294	5,385E-01	0,005	1,398E+00	0,014	1,728E+00	0,018
115	388	7,104E+01	0,725	4,196E+01	0,428	8,660E-01	0,009	2,108E+00	0,022	2,605E+00	0,027
120	393	9,819E+01	1,002	6,034E+01	0,615	1,369E+00	0,014	3,140E+00	0,032	3,877E+00	0,040
125	398	1,344E+02	1,371	8,565E+01	0,874	2,131E+00	0,022	4,618E+00	0,047	5,698E+00	0,058
130	403	1,822E+02	1,859	1,201E+02	1,225	3,265E+00	0,033	6,711E+00	0,068	8,276E+00	0,084
135	408	2,449E+02	2,498	1,664E+02	1,697	4,930E+00	0,050	9,643E+00	0,098	1,188E+01	0,121
140	413	3,262E+02	3,327	2,279E+02	2,324	7,339E+00	0,075	1,370E+01	0,140	1,688E+01	0,172
145	418	4,309E+02	4,395	3,087E+02	3,149	1,078E+01	0,110	1,927E+01	0,197	2,371E+01	0,242
150	423	5,647E+02	5,759	4,139E+02	4,222	1,562E+01	0,159	2,683E+01	0,274	3,298E+01	0,336
155	428	7,342E+02	7,489	5,495E+02	5,605	2,236E+01	0,228	3,699E+01	0,377	4,543E+01	0,463
160	433	9,477E+02	9,666	7,224E+02	7,368	3,162E+01	0,323	5,052E+01	0,515	6,199E+01	0,632
165	438	1,214E+03	12,387	9,410E+02	9,598	4,421E+01	0,451	6,839E+01	0,698	8,382E+01	0,855
170	443	1,546E+03	15,765	1,215E+03	12,393	6,112E+01	0,623	9,178E+01	0,936	1,124E+02	1,146
175	448	1,954E+03	19,930	1,555E+03	15,865	8,360E+01	0,853	1,221E+02	1,246	1,494E+02	1,523
180	453	2,454E+03	25,034	1,975E+03	20,146	1,132E+02	1,155	1,613E+02	1,645	1,969E+02	2,009
185	458	3,064E+03	31,251	2,488E+03	25,381	1,517E+02	1,548	2,113E+02	2,155	2,576E+02	2,628
190	463	3,802E+03	38,781	3,112E+03	31,738	2,015E+02	2,055	2,747E+02	2,802	3,345E+02	3,412
195	468	4,691E+03	47,847	3,863E+03	39,400	2,651E+02	2,705	3,547E+02	3,618	4,312E+02	4,398
200	473	5,755E+03	58,706	4,762E+03	48,574	3,458E+02	3,528	4,548E+02	4,639	5,520E+02	5,630
205	478	7,024E+03	71,643	5,832E+03	59,487	4,473E+02	4,562	5,792E+02	5,908	7,018E+02	7,158
210	483	8,527E+03	86,979	7,097E+03	72,385	5,738E+02	5,853	7,330E+02	7,477	8,865E+02	9,042
215	488	1,030E+04	105,070	8,582E+03	87,540	7,304E+02	7,450	9,219E+02	9,403	1,113E+03	11,350
220	493	1,238E+04	126,309	1,032E+04	105,245	9,227E+02	9,411	1,152E+03	11,755	1,388E+03	14,161

Desta forma, é extremamente importante a simulação da coluna a baixa pressão para separação do mono e diésteres dos ácidos graxos e do glicerol.

Para auxiliar na interpretação física do processo de destilação a baixa pressão, onde se tem a separação dos mono e dos diglicerídeos do glicerol, dos ácidos graxos e da água, pode-se utilizar o balanço de massa realizado o qual será apresentado no item II.7.

II. 7. Fluxograma de Processo e Balanço de Massa

Na Figura II.1 é apresentado um fluxograma típico (Stage, 1987), para a separação dos mono, di e triglicerídeos do glicerol e dos ácidos graxos como também da água. Neste fluxograma, representam-se todos os equipamentos existentes numa planta real. O balanço de massa também é representado nesta figura.

Como pode-se observar numa instalação industrial típica, o vácuo do sistema é realizado por ejetores a vapor. Para a operação destes ejetores, tem-se um vaso (coluna barométrica) para a drenagem do condensado e um pote (pote barométrico) para permitir a selagem do sistema. A coluna de destilação com condensador e refervedor (gerador de Vapor Seco) também está representada. O condensado é drenado através do pote de condensado.

Em toda indústria de manuseio de óleos e gorduras, para evitar a emissão de odores na atmosfera, utiliza-se um sistema de lavagem dos vapores de água contaminada. Assim, normalmente, tem-se um lavador de gases com glicerol, um pote de glicerol, uma bomba e um trocador de calor para resfriar o glicerol. Numa instalação industrial, o glicerol utilizado para lavagem dos gases é o mesmo que o obtido da separação dos mono e diglicerídeos.

Os produtos mono e diglicerídeos são retirados do fundo da coluna de destilação através de uma bomba e um trocador de calor para resfriar os mono e diglicerídeos para armazenamento.

O balanço de massa típico para estas instalações é também representado na Figura II.1.

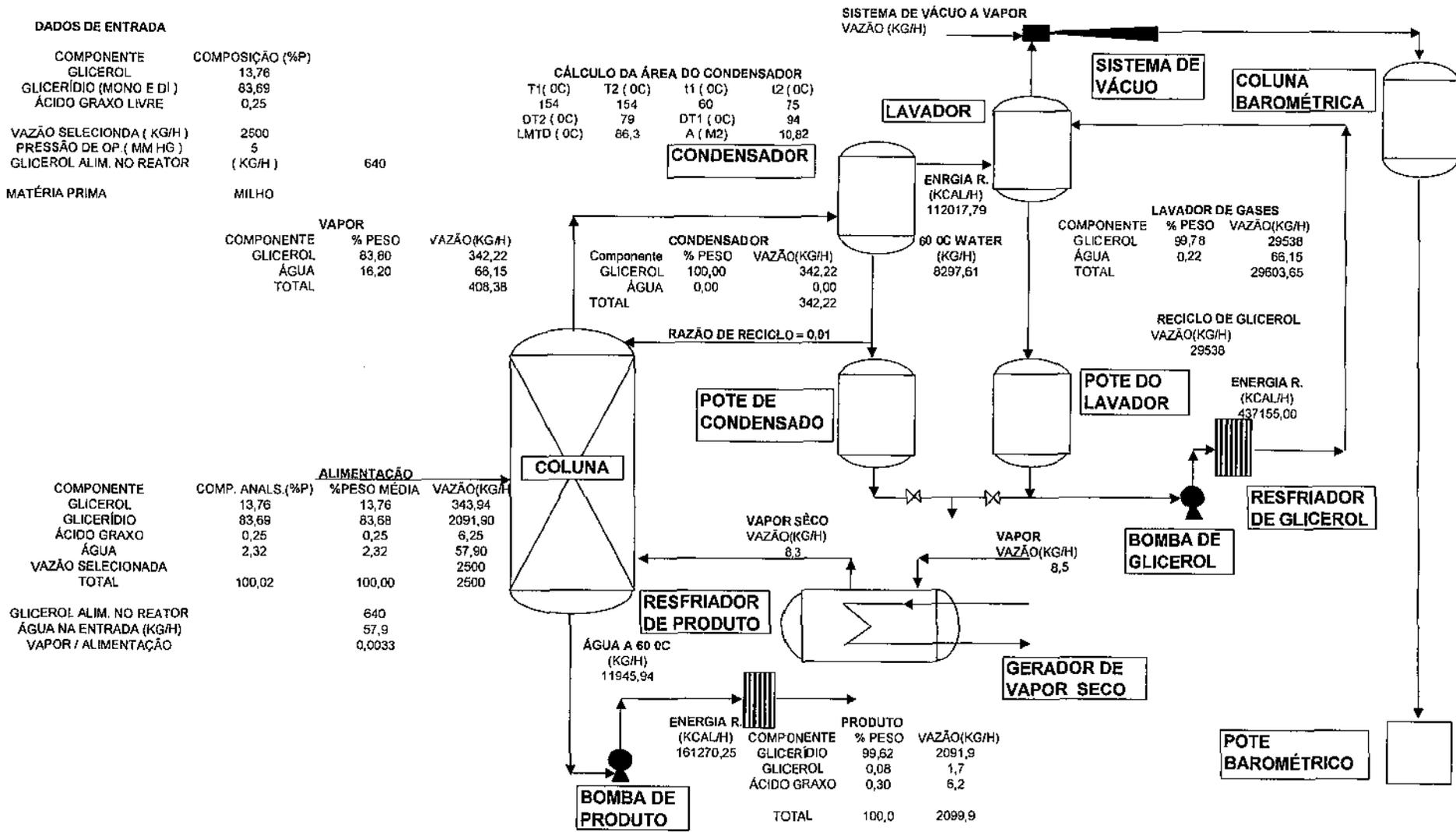


Figura II.1 Fluxograma de Processo da Destilação a Baixa Pressão e Balanço de Massa

Neste balanço, podem ser tiradas as seguintes conclusões :

- 1- Na alimentação da coluna as concentrações em porcentagem mássica foram retiradas dos trabalhos de Fregolete, L. V., no LDPS/FEQ/UNICAMP e seus valores foram:
45% de monoglicérideo
30% de diglicérideo
13% de triglicérideo ou 12,8% na simulação que utiliza ácido graxo.
10% de glicerol
0% de ácido graxo ou 0,2% em uma simulação
2% de água
- 2- O aquecimento da coluna é feito por vapor direto
- 3- No produto de fundo não deve ter glicerol, mas é permitido até 0,3 % em massa de ácido graxo.
- 4- A água é retirada pelo sistema de ejetores (ponto de menor pressão)
- 5- O glicerol fica retido no pote de condensado e alimentará o pote do lavador
- 6- O glicerol é utilizado para lavar os gases antes da corrente de vapor d'água arrastada pelo sistema de ejetores.

II.8 Estratégia de solução do Problema

A separação de mono e diglicérideo de glicerol e de ácido graxo e água é realizada, como já mencionado anteriormente, por destilação a baixa pressão.

Os trabalhos desta tese serão limitados à separação dos mono e diglicérideos obtidos a partir dos seguintes óleos vegetais :

- 1- Óleo de Coco
- 2- Óleo de Palma
- 3- Óleo de Uricuri
- 4- Óleo de Milho
- 5- Óleo de Arroz

Como mostrado na Tabela II.3, os óleos vegetais acima, apresentam as seguintes características :

1- Óleo de Coco

Ácidos graxos presentes : Láurico (12 átomos de C) - 44 %
Mirístico (14 átomos de C) – 18%
Palmitico (16 átomos de C) – 11%

2- Óleo de Palma

Ácidos graxos presentes : Palmitico (16 átomos de C) - 14 %
Oléico (18 átomos de C e 1 dupla ligação) – 38%
Linoleico (18 átomos de C e 2 duplas ligações) – 9%

3- Óleo de Uricuri

Ácidos graxos presentes : Caprilico (10 átomos de C) - 10 %
Láurico (12 átomos de C) - 46 %
Oléico (18 átomos de C e 1 dupla ligação) – 13%

4- Óleo de Milho

Ácidos graxos presentes : Palmitico (16 átomos de C) - 13 %
Oléico (18 átomos de C e 1 dupla ligação) – 29%
Linoleico (18 átomos de C e 2 duplas ligações) – 64%

5- Óleo de Arroz

Ácidos graxos presentes : Palmitico (16 átomos de C) - 15 %
Oléico (18 átomos de C e 1 dupla ligação) – 45%
Linoleico (18 átomos de C e 2 duplas ligações) – 36%

Nos óleos acima, os ácidos graxos são colocados somente para caracterizar as várias sementes vegetais. Na realidade, somente os triglicerídeos, resultantes da esterificação do glicerol com os vários ácidos graxos é que estão presentes nestes óleos.

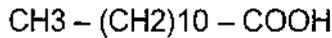
Estes triglicerídeos são, então, hidrolisados, reação inversa da esterificação, para a liberação dos ácidos graxos. Com a presença de catalisadores, os ácidos graxos são novamente esterificados para obter, preferencialmente, os mono e diglicerídeos.

Assim, na entrada da coluna de destilação, têm-se os ácidos graxos apresentados acima, e também, os mono e diglicerídeos destes ácidos, o glicerol, a água e o triglicerídeo remanescente.

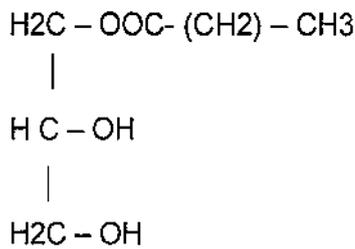
Os grupos funcionais dos ácidos graxos e dos mono e diglicerídeos são:

- 1- Ácido Graxo Insaturado : $C_nH_{2n}O_2$
- 2- Ácido Graxo com uma dupla ligação : $C_nH_{2n-2}O_2$
- 3- Ácido Graxo com 2 duplas ligações : $C_nH_{2n-4}O_2$
- 4- Monoglicerídeo de Ácido graxo insaturado : $C_{n+3}H_{2n+6}O_4$
- 5- Diglicerídeo de Ácido graxo insaturado : $C_{2n+3}H_{4n+4}O_5$
- 6- Monoglicerídeo de Ácido graxo com 1 dupla ligação : $C_{n+3}H_{2n+4}O_4$
- 7- Diglicerídeo de Ácido graxo com 1 dupla ligação : $C_{2n+3}H_{4n}O_5$
- 8- Monoglicerídeo de Ácido graxo com 2 duplas ligações : $C_{n+3}H_{2n+2}O_4$
- 9- Diglicerídeo de Ácido graxo com 2 duplas ligações : $C_{2n+3}H_{4n-4}O_5$

Assim, por exemplo, para o óleo de Coco, o componente principal é o Ácido Láurico que possui 12 átomos de Carbono e sua Formula estrutural é :



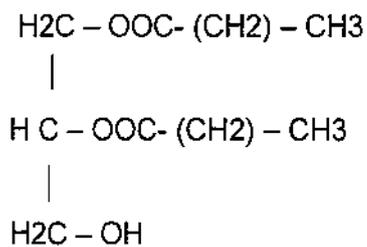
O seu mono glicerídeo possui a seguinte formula estrutural :



1- Lauriol Glicerol

Alfa monolamina

E seu diglicerídeo é :



1,2 Lauriol Glicerol

Alfa Beta dílamina

Para os demais ácidos graxos e mono e diglicerídeos, o princípio de representação é o mesmo, basta saber o número de átomos de carbono de cada ácido e, também, se existe duplas ligações e quantas.

O cálculo da destilação a baixa pressão foi realizado no simulador de processo comercial HYSYS. Este simulador possui um banco de propriedades de vários componentes. Neste banco de dados encontram-se as propriedades de todos os ácidos

graxos, porém não existem dados para os mono, di e triglicerídeos que, desta forma, necessitam ser estimados como componentes Hipotéticos. Para gerar as propriedades destes componentes foi utilizado o método UNIFAC (Fredenslund et al., 1977). Ralev and Dobrudjaliev (1991) apresentam alguns dados de Equilíbrio líquido-vapor para misturas de ácidos graxos e seus derivados.

Como dados de entrada do simulador, devem ser utilizados os dados de cada óleo com as concentrações dos ácidos graxos e dos mono, di e triglicerídeos.

Na destilação a baixa pressão, tanto a fase líquida quanto a vapor apresentam comportamento próximo ao ideal. Assim, utilizou-se a fase vapor como sendo ideal e o modelo de Margules foi usado para representar o coeficiente de atividade da fase líquida.

As simulações no HYSYS foram realizadas para várias condições de número de estágios, posição da alimentação e presença ou não de triglicerídios. Os resultados são apresentados no item II.10

II.9 Simulação em Estado Estacionário

A simulação foi realizada utilizando-se uma única coluna, onde a corrente ALIMENTAÇÃO representa a alimentação da coluna, a corrente GLICERÍDEO representa a retirada do fundo da coluna, onde são retirados os mono, di e triglicerídeos. A corrente GLICEROL representa a corrente condensada de topo da coluna. Nesta corrente, concentra-se o glicerol. Finalmente, a corrente ÁGUA representa a corrente não condensada do topo da coluna, onde se concentra a água.

Os resultados, sob a forma de tabelas e figuras, são apresentados no item II.10.

II.10 Resultados

Foram realizadas várias simulações, porém apenas 11 delas foram avaliadas neste trabalho. A Tabela II.6 resume, para cada número de estágios da coluna, os valores obtidos para o calor no refulvedor e no condensador, a razão de refluxo e o prato da alimentação. As Figuras IIa e IIb apresentam as composições e balanço de massa para as simulações. Na Figura II2a, são apresentadas as simulações sem ácido graxo livre na alimentação. Na figura II2b, constam as simulações considerando-se ácido graxo na alimentação.

Tabela II.6: Número de Estágios, Estágio de Alimentação, Razão de Refluxo e Calores no Refervedor e no Condensador para as Simulações realizadas.

Simulação	Número de Estágios	Estágio da Alimentação	Razão de refluxo	Calor no Refervedor (Kcal/h)	Calor no Condensador (Kcal/h)	Condições das simulações
1	30	5	0,01204	$3,959 \times 10^5$	$7,622 \times 10^4$	Com Triglicerídeo e sem Ácido Graxo
2	30	7	0,3727	$4,359 \times 10^5$	$1,129 \times 10^5$	Com Triglicerídeo e sem Ácido Graxo
3	30	10	0,01708	$3,977 \times 10^5$	$7,406 \times 10^4$	Com Triglicerídeo e sem Ácido Graxo
4	30	15	0,0333	$3,988 \times 10^5$	$7,911 \times 10^4$	Com Triglicerídeo e sem Ácido Graxo
5	20	5	0,08736	$4,0259 \times 10^5$	$7,797 \times 10^4$	Com Triglicerídeo e sem Ácido Graxo
6	20	10	0,01262	$3,978 \times 10^5$	$7,329 \times 10^4$	Com Triglicerídeo e sem Ácido Graxo
7	20	15	0,05337	$4,03 \times 10^5$	$7,850 \times 10^4$	Com Triglicerídeo e sem Ácido Graxo
8	15	10	-	-	-	Não convergiu
9	15	12	0,04311	$4,017 \times 10^5$	$7,719 \times 10^4$	Com Triglicerídeo e sem Ácido Graxo
10	20	5	0,4273	$2,621 \times 10^5$	$1,5349 \times 10^5$	Com Ácido Graxo sem Triglicerídeo
11	20	10	0,4283	$4,33 \times 10^5$	$1,29 \times 10^5$	Com Triglicerídeo e com Ácido Graxo

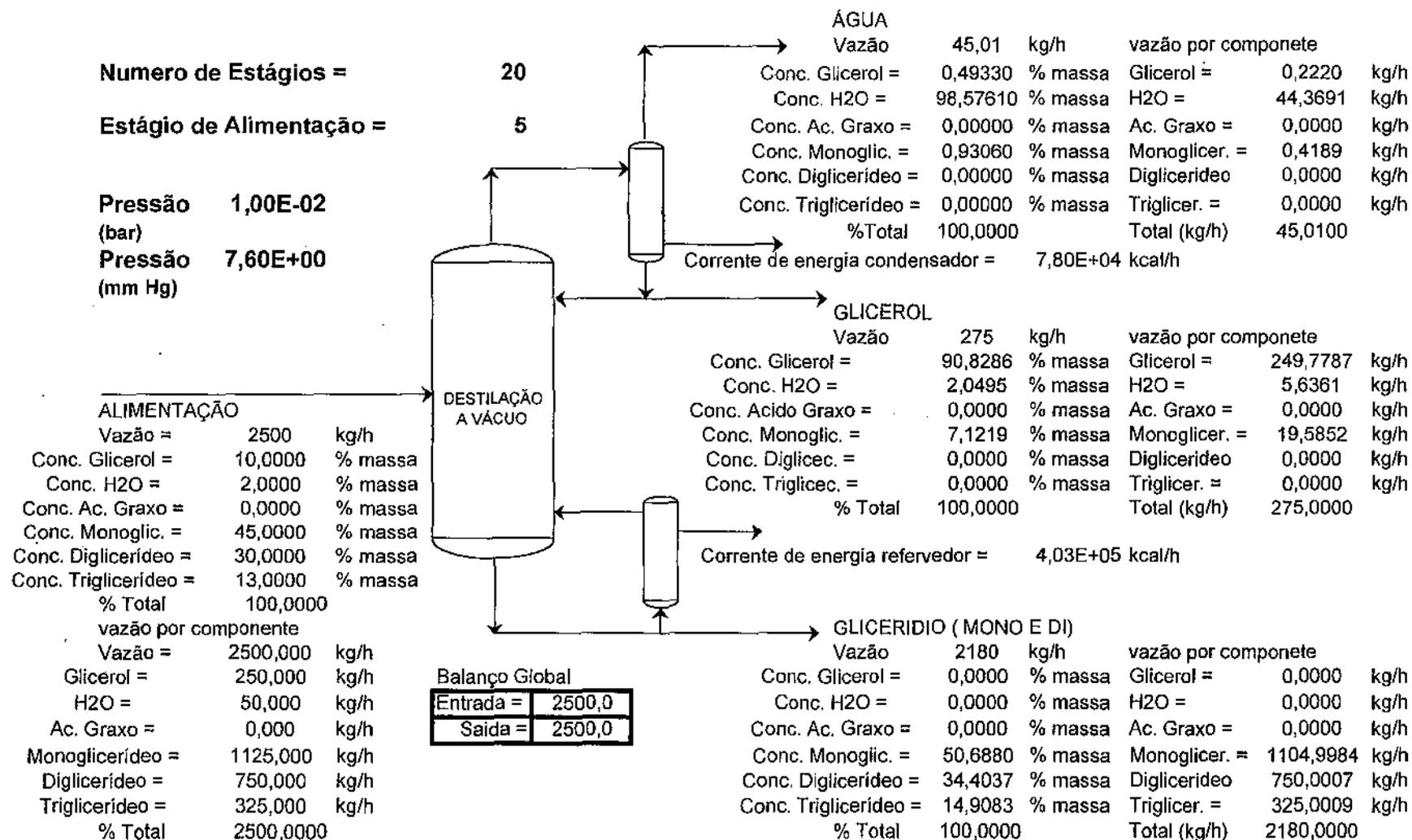


Figura II.2a Resultados Típicos das Simulações da Coluna de Destilação a Baixa Pressão. Simulações sem Ácido Graxo na alimentação

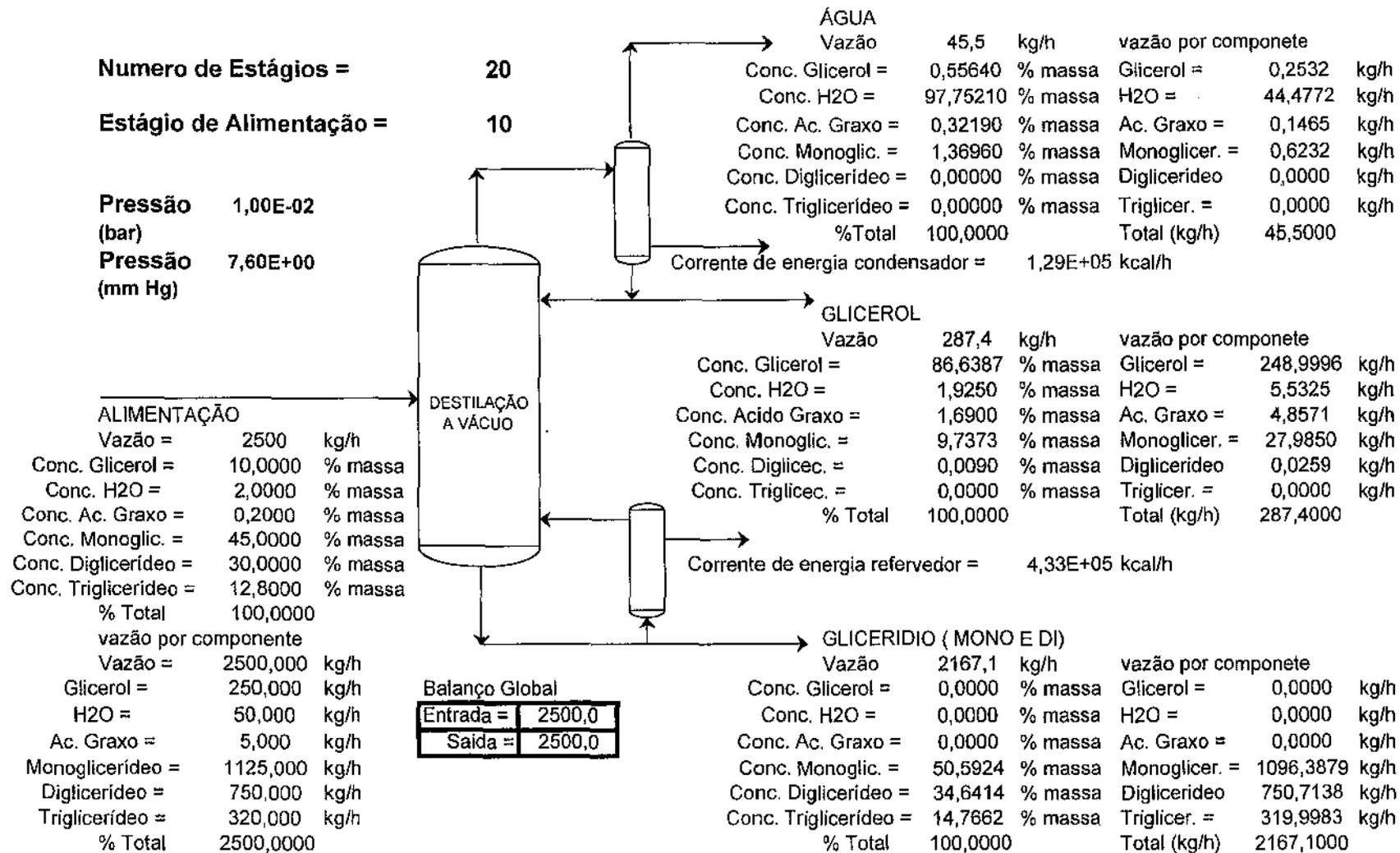


Figura II.2b Resultados Típico das Simulações da Coluna de Destilação a Baixa Pressão. Simulações com Ácido Graxo na alimentação

II.11 Conclusões

A Figura II2a representa o balanço típico para as simulações onde não se tem ácido graxo na alimentação. A análise dos resultados demonstra que, na corrente de glicérides, tem-se 51% de monoglicérideo, 34% de diglicérideo e 15% de triglicérideo. Nesta corrente não se tem nenhum glicerol remanescente. Desta forma, como os mono e diglicérideos são produtos, é importante a sua pureza como revelado nas simulações. A separação do triglicérideo deverá ser posteriormente feita, o que não é uma separação difícil, pois existe grande diferença entre as temperaturas de ebulição destes componentes.

A corrente de glicerol apresenta 91% de glicerol, 7% de monoglicérideo e 2% de água. Nesta corrente, tem-se um arraste de 7% de monoglicérideo que não é desejável, porém é necessária para evitar arraste de glicerol na corrente de glicérideo.

Na corrente de água, têm-se 98,6% de água, 0,5 % de glicerol e 0,9 % de monoglicérideo. A perda de monoglicérideo não é desejável, mas foi novamente necessária para garantir a qualidade dos glicérides.

A alimentação da coluna se constitui de 1.125 kg/h de monoglicérideo. As perdas de monoglicérideos nas correntes de glicerol e de água são de 20kg/h, desta forma, as perdas são de 1,8% da quantidade total disponível, este valor é relativamente pequeno para os processos tradicionais.

A Figura II2b mostra os dados quando existe ácido graxo na alimentação da coluna. Os resultados revelam que o fundo da coluna continua com, aproximadamente, 51% de Monoglicérideo, 35% de diglicérideo e 15% de triglicérideo e, novamente, a corrente de glicérides é obtida com alta pureza.

Para evitar a saída de ácidos graxos na corrente de glicerídeos, a corrente de glicerol possui 87,6% de glicerol, 9,7 % de monoglicerídeo, 1,2% de água e 1,4% de ácido graxo. Nesta corrente, a perda de monoglicerídeo é da ordem de 28 kg/h.

Na corrente de água têm-se 97,8 % de água, 1,4% de monoglicerídeo, 0,6 % de glicerol e 0,3% de ácido graxo. Nesta corrente, a perda de monoglicerídeo é de 0,6 kg/h.

Assim, a perda total de monoglicerídeo é de 28,6 kg/h ou seja, a perda total é da ordem de 2,5 % que ainda é considerado um valor pequeno.

A Tabela II.6 mostra as simulações realizadas, onde são variados o número de estágios e o estágio da alimentação. A tabela revela que para 15 estágios só ocorreu a convergência quando a alimentação era no estágio 12.

Para a coluna com 30 estágios, o melhor prato de alimentação foi o estágio 10, pois neste estágio há minimização da energia necessária no refeedor. Para a coluna com 20 estágios, a conclusão é análoga, ou seja, o melhor ponto de alimentação é o estágio 10, que também, minimiza a quantidade de energia necessária no refeedor.

Com os resultados obtidos acima, pode-se concluir que a simulação atingiu o objetivo básico de se obter produtos com elevada pureza. Todavia, novos trabalhos são necessários na área procurando minimizar as perdas de monoglicerídeos. Por outro lado, a presença de triglicerídeo juntamente com os compostos de interesse neste trabalho, mono e diglicerídeo, é facilmente tratada em processo posterior, devido à grande diferença de temperatura de ebulição entre o triglicerídeo e os outros componentes.

CAPÍTULO III

ASPECTOS TEÓRICOS DA DESTILAÇÃO REATIVA

III.1 Introdução

Os aspectos teóricos do processo de destilação reativa serão abordados neste capítulo. Estas informações teóricas serão utilizadas para a implementação computacional no simulador comercial HYSYS onde será calculado o processo de destilação com reação de um sistema complexo fenol-água. Estes cálculos serão apresentados no Capítulo V deste trabalho. Mascolo (2005) apresentou uma vasta revisão bibliográfica que serviu de referência para a elaboração deste capítulo.

Entre os aspectos teóricos abordados, estão algumas definições e conceitos sobre o processo de destilação reativa, o estado da arte, as aplicações industriais deste tipo de processo, a destilação reativa como alternativa tecnológica, as limitações e a complexidade do processo, algumas considerações práticas para o projeto de colunas reativas, a termodinâmica do processo, o modelo de estágio de equilíbrio e as equações de modelagem do mesmo.

III.2 Aspectos Gerais da Destilação Reativa

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

A expressão "destilação catalítica" é também aplicada a estes sistemas, nos casos em que um catalisador (homogêneo ou heterogêneo) é utilizado com o objetivo de promover e/ou acelerar a reação química desejada (Ung e Doherty , 1995 a,b,c,d,e).

No caso de misturas cuja separação requer uma coluna de destilação convencional de dimensões avantajadas e uma razão de refluxo bastante alta, o investimento inicial e os custos operacionais e de manutenção apresentam-se muito elevados. De posse de um solvente reativo apropriado, o tamanho da coluna e a razão de refluxo podem ser, significativamente, reduzidos para produzir a separação desejada com baixo custo. Nos últimos anos, a destilação reativa tem sido objeto de crescente atenção, devido ao seu potencial em efetuar separações que, até então, eram consideradas muito difíceis e/ou com alto consumo de energia, como misturas envolvendo azeótropos e isômeros (Ung e Doherty , 1995 a,b,c,d,e).

Além disso, este processo tem se mostrado atrativo, devido ao seu potencial de aumento de produtividade com redução de custos, fatores estes advindos do aumento da seletividade da reação no sentido de formação dos produtos desejados, da racionalização do uso de energia e da eliminação da necessidade de introdução de solventes que não são consumidos no processo e, portanto, necessitam ser recuperados e reciclados.

Uma reação química apresenta um determinado ponto de equilíbrio, conhecido como equilíbrio químico. Neste ponto, a composição química é tal que a energia livre de Gibbs é mínima para uma dada temperatura. Algumas reações químicas são catalisadas por catalisadores sólidos, para as quais, mesmo a uma temperatura considerável, a mistura reativa pode conter concentrações substanciais de reagentes não convertidos. Ainda que uma alta concentração de um ou mais reagentes estiver presente, a reação pode não consumir completamente o reagente estequiometricamente limitante. Tais reações são conhecidas como reações limitadas pelo equilíbrio químico.

Uma reação química e uma separação por destilação podem ocorrer em um mesmo equipamento, sendo esta operação unitária combinada, aplicável especialmente àquelas reações químicas nas quais o equilíbrio da reação é tal que limita a conversão dos reagentes a valores baixos ou moderados. Neste caso, a conversão do reagente limitante pode ser consideravelmente aumentada pela remoção contínua dos produtos da mistura reativa pelo Princípio de Lê Chatelier (Frey e Stichlmair, 1999a). Tais conversões podem atingir um valor maior do que em qualquer outra configuração possível ou conhecida.

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

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

Como a maioria das reações químicas é reversível e, portanto, não atinge uma conversão de 100%, o efluente de um reator típico consiste tanto dos produtos formados durante a reação, como dos reagentes não convertidos.

Entretanto, um produto puro é, geralmente, desejado, de forma que os reagentes não convertidos devem ser separados do mesmo e reciclados ao reator. A separação do efluente é freqüentemente mais complexa do que a etapa de reação em si, especialmente se houver a formação de azeótropos.

Quando uma quantidade substancial de inertes está presente no sistema, pelo menos duas etapas de separação são necessárias. Uma para separar os produtos com alta pureza e outra para separar os reagentes não convertidos dos inertes. O processo de separação escolhido é, em geral, a destilação.

Para um sistema químico não azeotrópico, a separação dos inertes e a purificação do produto podem ocorrer, respectivamente, na seção de retificação e na seção de esgotamento da coluna reativa ou vice-versa. Assim, a etapa externa de reciclo de reagentes pode ser eliminada sob certas condições neste tipo de processo, se os reagentes estão presentes na carga fresca em uma proporção estequiométrica, e se a conversão na seção de destilação reativa for tão alta, que a concentração dos reagentes não reagidos no destilado é muito pequena (Stichlmair e Frey, 1999 e Subawalla e Fair, 1999).

Algumas reações químicas apresentam calor de reação significativo, podendo ser exotérmicas ou endotérmicas. Em um reator adiabático, este fato implica em uma mudança na temperatura da mistura reativa à medida que a reação progride. Esta mudança na temperatura modifica, desfavoravelmente, o equilíbrio da reação, diminui a conversão e, potencialmente, reduz a seletividade. Ela pode, em muitos casos, afetar a estabilidade do catalisador. Para tais reações químicas, um projeto adequado de um processo convencional implica na divisão do reator em diversos estágios de reação,

com resfriamento entre estágios para reações exotérmicas, ou aquecimento entre estágios, no caso de reações endotérmicas.

Uma outra alternativa seria a utilização de reatores isotérmicos (encamisados), o que elevaria o montante a ser investido inicialmente, uma vez que este tipo de equipamento é mais caro. Já no caso de uma coluna de destilação reativa, o calor de reação não afeta a temperatura, não afetando, assim, o equilíbrio da reação. Em qualquer ponto, próximo ao catalisador, o calor de reação causará o aparecimento de uma transferência de massa adicional (vaporização ou condensação) entre a fase líquida e a fase vapor, a qual se soma à transferência de massa que ocorre devido à destilação por si só.

A temperatura no prato onde a reação ocorre será a temperatura de ponto de bolha (ou de orvalho) na composição do prato, considerando-se que não se tem alimentação. Esta temperatura será constante e uniforme em toda a seção transversal da coluna. Assim, os equipamentos de transferência de calor necessários para remover ou suprir o calor de reação são evitados (Solokhin and Blagov, 1996).

A maioria das reações catalíticas apresenta um intervalo de temperatura preferencial, no qual o catalisador é usado mais eficientemente. Dentro deste intervalo, o catalisador apresenta-se mais estável e a taxa de reação e a seletividade para a formação dos produtos desejados são altas o suficiente para tornar a operação economicamente viável.

Em reações químicas que utilizam catalisadores sólidos estes não participam da reação e desta forma só devem ser substituídos quando perderem a atividade.

A estabilidade térmica do catalisador e a seletividade são as responsáveis pela determinação do limite superior do intervalo de temperaturas, enquanto uma taxa de reação econômica é a responsável pelo limite inferior. Assim, como dito anteriormente,

sistemas para os quais os intervalos de temperatura da reação e da destilação se sobrepõem são muito convenientes para a destilação com reação química.

A escolha da pressão de operação deve também ser conveniente. O intervalo de pressões para a destilação é selecionado visando uma separação eficiente entre os reagentes não convertidos e os produtos da reação.

A temperatura do fluido para condensação do produto de topo da coluna reativa, geralmente, indica a mínima pressão possível na coluna, enquanto que a máxima pressão na coluna é definida pela temperatura média de aquecimento do reator. Dentro deste intervalo, a pressão pode ser selecionada de forma a otimizar o processo no que diz respeito à economia, tanto do ponto de vista de investimento, quanto de custos operacionais (Stichlmair e Fair, 1998).

Uma coluna operando em altas pressões, geralmente, faz com que a volatilidade relativa, entre os componentes da mistura reativa, diminua o que, a princípio, aumenta a razão de refluxo e/ou o número de estágios de separação requeridos. Para um diâmetro fixo, a espessura da parede da coluna aumenta com o aumento da pressão (Stichlmair e Fair, 1998).

Por outro lado, para uma certa capacidade de produção, altas pressões implicam na diminuição do diâmetro da coluna, pois a vaporização e, conseqüentemente, o fluxo de vapor entre os estágios, diminui. Além disso, uma vez que a pressão e a temperatura de operação estão relacionadas através do equilíbrio líquido-vapor do sistema, deve-se considerar o potencial para degradação ou polimerização das espécies químicas constituintes do sistema reativo nestas condições (Stichlmair e Fair, 1999).

O número de reações químicas catalisadas por sólidos, para as quais a destilação reativa traz benefícios é bastante grande. Para muitas destas reações, os

catalisadores existentes apresentam boa atividade, seletividade e estabilidade no intervalo de temperaturas conveniente para a destilação. Quando a atividade de um determinado catalisador é verificada para um certo intervalo de temperaturas é muito importante se fazer a distinção entre um reator e uma coluna reativa (Stichlmair e Fair, 1999).

No caso do reator, pode-se obter resultados enganosos devido à limitação da reação pelo equilíbrio químico, inerente a este tipo de configuração. Para uma velocidade espacial e um intervalo de temperatura predeterminados, um catalisador deve exibir taxas de reação líquidas maiores em plantas piloto de colunas reativas do que em reatores de leito fixo de bancada.

III.3 O Processo de Destilação Reativa como Alternativa Tecnológica

As primeiras patentes relativas a este tipo de processo datam da década de 20 (Backhaus, 1921, 1922, 1923a e 1923b). Um pouco mais tarde, surgiram os primeiros artigos técnicos (Keyes, 1932; Leyes e Othmer, 1945a e 1945b; Schniep et al., 1945; Berman et al., 1948a e 1948b). As primeiras publicações referiam-se, em sua maioria, a reações homogêneas auto-catalisadas, tais como esterificações, transesterificações e hidrólises. A partir daí, as reações químicas começaram a ser introduzidas deliberadamente, com o objetivo de tornar possível uma dada separação. A catálise heterogênea aplicada à destilação reativa, por outro lado, é um desenvolvimento mais recente (Fair, 1998) e foi, primeiramente, abordada por Spes (1966).

Numa reação reversível do tipo $A + B \leftrightarrow C + D$, na qual as temperaturas de ebulição dos componentes aumentam na seguinte ordem: A, C, D e B, o processo de obtenção dos produtos desejados, C e D, através de uma configuração convencional, consiste de uma etapa de reação seguida por uma seqüência de colunas de destilação, conforme pode ser visto na Fig. III.1a. A mistura dos componentes A e B é inserida no

reator, no interior do qual a reação ocorre na presença de um catalisador, até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido. Após esta etapa, uma seqüência de colunas de destilação se faz necessária para a obtenção dos componentes C e D puros. Os componentes A e B não reagidos são, então, reciclados de volta para o reator. Na prática, tal seqüência de colunas poderia ser muito mais complexa do que a mostrada na Fig. III.1a se um ou mais azeótropos se formassem a partir dos componentes presentes na mistura efluente do reator.

A configuração alternativa proposta, utilizando-se o processo de destilação reativa para tal sistema, é mostrada na Fig. III.1b. A coluna de destilação reativa consiste de uma seção reativa, localizada na porção intermediária da mesma, e duas seções de separação não reativas, sendo uma de retificação e outra de esgotamento, localizadas no topo e no fundo da coluna, respectivamente. O papel da seção de retificação é a recuperação do reagente B da corrente de produto C. Na seção de esgotamento, A é retirado da corrente de produto D. Na seção reativa, os produtos são separados *in situ*, deslocando o equilíbrio químico no sentido de formação de produtos e evitando o aparecimento de reações paralelas indesejáveis entre os reagentes A (ou B) e os produtos C (ou D). Para uma coluna de destilação reativa projetada de forma apropriada, uma conversão de 100% pode, praticamente, ser atingida (Taylor e Krishna, 2000).

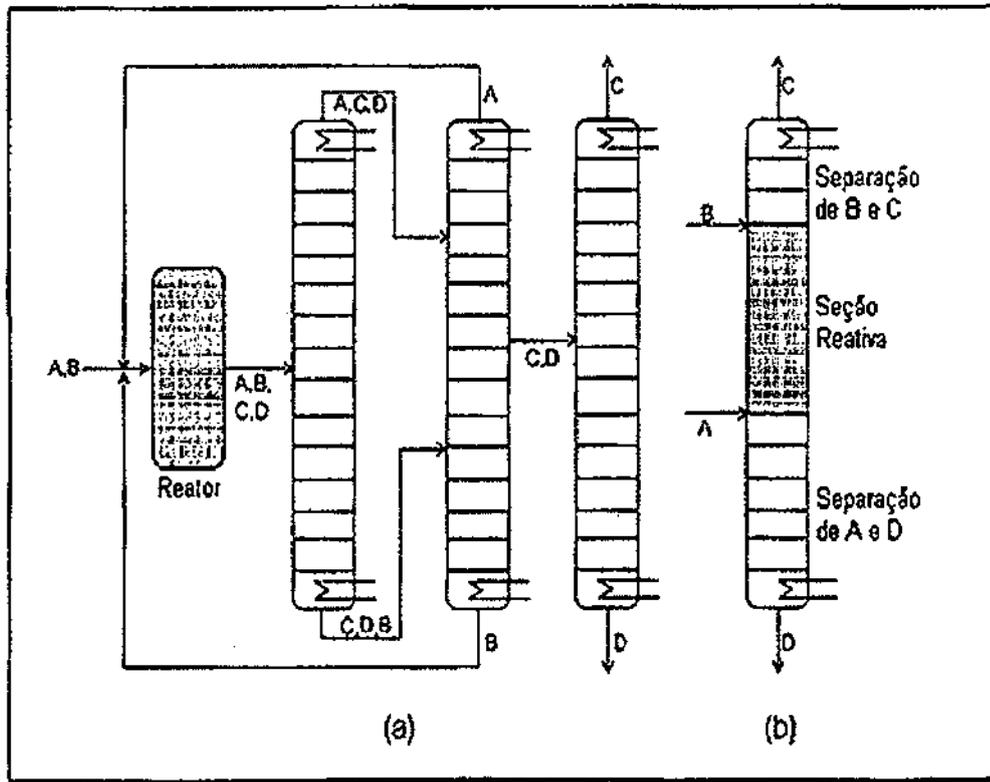


Figura III.1. Esquemas de processamento para a reação $A + B \leftrightarrow C + D$, em que C e D são os produtos desejados, (a) Configuração típica de um processo convencional; (b) configuração da destilação reativa (Taylor e Krishna, 2000).

O melhor exemplo dos benefícios do processo de destilação reativa é a sua aplicação para a produção de acetato de metila, reação que, tradicionalmente, utiliza-se do esquema de processamento mostrado na Fig. III.2a, o qual consiste de um reator e de uma seqüência de nove colunas de destilação. Na implementação do processo de destilação reativa (Fig. III.2b), apenas uma coluna se faz necessária e a conversão dos reagentes atinge valores próximos a 100%.

No caso da reação entre isobuteno e metanol para a formação do MTBE, a qual é catalisada por um ácido forte, o conceito tradicional de reator seguido de coluna

de destilação é particularmente complexo, porque a mistura reativa que deixa o reator apresenta três azeótropos de pontos de ebulição mínimos.

A implementação do processo de destilação reativa requer somente uma coluna na qual a alimentação de butenos e a de metanol são introduzidas próximas à porção inferior da seção reativa. A coluna de destilação reativa, neste caso, é capaz de atingir conversões de isobuteno e de metanol de, aproximadamente, 100%, além da supressão da formação de éter dimetílico. Neste caso, alguns dos azeótropos presentes na mistura desaparecem devido à reação química que aí ocorre, uma vez que os componentes destes azeótropos são consumidos (Doherty e Buzad, 1992).

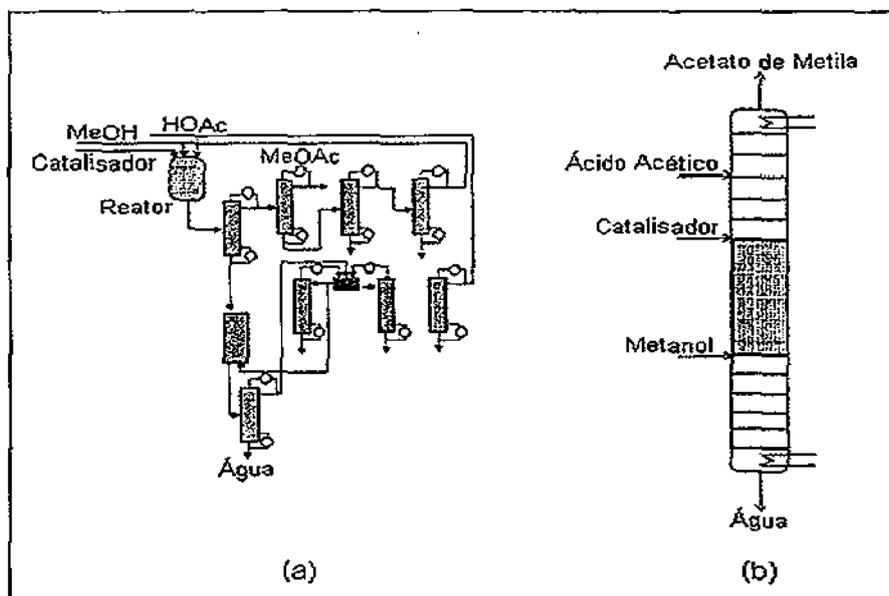


Figura III.2. Esquemas de processamento para a produção de acetato de metila. (a) Configuração convencional; (b) configuração da destilação reativa (Taylor e Krishna, 2000).

Partindo-se dos exemplos vistos acima, os benefícios do processo de destilação reativa podem ser resumidos conforme segue (Tuchlenski et al., 2001):

- a simplificação ou a eliminação do sistema de separação pode acarretar uma economia significativa no investimento fixo e nos custos de operação e manutenção da unidade;
- há aumento considerável na conversão dos reagentes, a qual passa a valores próximos de 100%, reduzindo, assim, os custos relativos a reciclo de correntes de não reagidos;
- a remoção dos produtos da mistura reativa ou a manutenção de baixas concentrações dos reagentes na mesma pode levar a reduções nas taxas de eventuais reações paralelas indesejadas, aumentando a seletividade no sentido dos produtos desejados, com conseqüente redução da formação de produtos secundários;
- há redução significativa na quantidade de catalisador utilizada para um mesmo grau de conversão;
- o processo é, particularmente, vantajoso quando o efluente do reator é composto por uma mistura de espécies que formam diversos azeótropos entre si, uma vez que há a quebra dos mesmos devido à reação química;
- se a reação é exotérmica, o calor de reação pode ser utilizado como fonte de energia adicional para a vaporização da mistura reativa, reduzindo, assim, a quantidade de calor que deve ser fornecida ao refeedor da coluna;
- a constante movimentação de correntes internas devido à vaporização do líquido impede a formação de pontos quentes localizados, como pode ocorrer no caso de reatores.

III.4 Síntese e Projeto Conceitual do Processo de Destilação Reativa

Uma revisão da literatura, no que diz respeito à síntese, ao projeto conceitual e à modelagem do processo de destilação reativa é apresentada a seguir.

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

O problema termodinâmico clássico da determinação das condições de equilíbrio de múltiplas fases em equilíbrio entre si é amplamente explorado na literatura clássica (Walas, 1985; e Sandler, 1989), não sendo, portanto, discutido neste trabalho de tese. O igualmente importante, e computacionalmente mais difícil, problema da determinação da composição de uma mistura em equilíbrio químico também já foi exaustivamente estudado (Smith e Missen, 1982). O problema combinado da determinação dos pontos de equilíbrio de misturas multifásicas na presença de reações químicas em equilíbrio é tema de uma revisão da literatura (Seider e Widagdo, 1996).

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

e de fases para a mistura reativa desaparece, dando lugar a um problema simples de equilíbrio de fases.

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

Uma revisão da termodinâmica de processos de destilação reativa foi realizada por Frey e Stichlmair (1999), utilizando-se as linhas de destilação reativas e não reativas, bem como as linhas estequiométricas, para diversos sistemas hipotéticos. Azeótropos reativos foram também abordados neste trabalho. No mesmo ano, os autores (Stichlmair e Frey, 1999) publicaram um artigo no qual implementaram sua análise termodinâmica aos sistemas de produção de MTBE, etileno glicol, TAME e acetato de metila.

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

Uma das principais razões para tal ausência de metodologia deve ser o fato de que, devido à combinação de dois ou mais fenômenos físicos e químicos, o número de graus de liberdade para a obtenção de um ponto de operação econômica e fisicamente viável é reduzido. Era de se esperar que a sobreposição de duas ou mais funções em

uma única unidade de processo aumentasse o número de graus de liberdade com relação aos processos em que existe a etapa de reação convencional, seguida pelas etapas de separação necessárias. Entretanto, defronta-se justamente com a situação oposta, uma vez que o número de graus de liberdade, conforme dito acima, diminui quando se passa de um arranjo seqüencial para um processo integrado. Isto ocorre porque tal passagem é equivalente à adição de, pelo menos, uma fase ao sistema reativo. Em geral, a fase reativa propicia o tempo de residência necessário para a reação química, enquanto que as fases adicionais servem como meio de transporte de material (reagentes, produtos, inertes) ou de energia.

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

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

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

A síntese de processos nada mais é, no caso de sistemas reativos, do que o desenvolvimento de ferramentas a serem utilizadas na determinação da viabilidade dos processos de separação que envolvem reações químicas de forma sistemática, visando o estabelecimento de uma metodologia de uso comum.

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

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

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

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

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

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

Espinosa et al. (1995a e 1995b) publicaram dois trabalhos nos quais exploram aspectos relacionados à análise de sistemas reativos via métodos gráficos e a aspectos relacionados ao projeto conceitual de colunas reativas para sistemas multicomponentes contendo inertes. Em Espinosa et al. (1999), os autores realizam a análise de colunas reativas para as quais foram consideradas duas seções de retificação distintas: uma acima da seção reativa e outra logo abaixo.

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

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

Giessler et al. (1998) desenvolveram uma metodologia de análise estatística de misturas reativas a partir de informações mínimas sobre as propriedades físico-químicas das mesmas (ver também Doherty e Buzad, 1992 e 1994). Através desta metodologia, os autores conseguiram determinar o grau de conversão possível e a localização da zona reativa em colunas de destilação para produção de MTBE.

A característica principal desta metodologia é que as linhas de destilação convencionais podem ser utilizadas na análise, assim como em Bessling et al. (1997), considerando-se, porém, uma eficiência de separação infinita. O método consiste na

determinação de um conjunto completo de estados estacionários, entre os quais pode-se optar por aqueles que apresentarem maiores conversões de reagentes no sentido de formações dos produtos desejados.

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

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

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

Todos estes trabalhos apresentaram ótimos resultados e incentivaram novos pesquisadores. Estes trabalhos são marcos importantes desta área de pesquisa.

Lee et al. (2000a, 2000b, 2001a e 2001b) realizaram diversos trabalhos na área da síntese de processos aplicados à destilação reativa. Em um deles, desenvolveram um método visual para a determinação das zonas reativas no interior de colunas de destilação, através da utilização de diagramas de McCabe-Thiele e Ponchon-Savarit adaptados. Em outro, utilizaram os mesmos diagramas sob condições extremas de equilíbrio químico e refluxo total para sistemas binários com o objetivo de determinar condições de refluxo mínimo e composições azeotrópicas. Tal método foi

também utilizado em Daza et al. (2003). Em um terceiro trabalho, os autores desenvolveram um método baseado na inspeção das direções para as quais o vetor de composições da alimentação da coluna reativa se move com o intuito de avaliar a viabilidade de sistemas reativos, metodologia também abordada por Hauan e Lien (1998) e Tanskanen et al. (1995). Westerberg et al. (2000), utilizando o método descrito acima, construíram diagramas de fases reativos para os quais determinaram curvas de resíduos reativas, linhas de destilação, linhas de equilíbrio químico, regiões de composição, separatrizes, azeótropos reativos e não reativos, etc. Tal construção já tinha sido visualizada por Nisoli et al. (1997) para diversos sistemas estudados, porém através de uma outra metodologia previamente desenvolvida (Glasser et al., 1987).

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

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

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

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

refluxo, diâmetro da coluna reativa, número de estágios de equilíbrio e comprimento do recheio.

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

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

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

Métodos para a solução do sistema formado pelas equações de balanço que representam o processo de destilação reativa têm sido um tema bastante discutido desde a década de 70 (Chen et al., 2000). Diversas alternativas vêm, desde então, sendo apresentadas. Entre elas podem-se citar os métodos baseados na solução de matrizes tridiagonais (Suzuki et al., 1971), método de Newton-Raphson (Islâ e Irazoqui, 1996), métodos de relaxação (Grosser et al., 1987), métodos de otimização, algoritmos do tipo *inside-outside* (Simandl e Svrcek, 1991; Venkatamaran et al., 1990), métodos de continuação homotópica (Ciric e Miao, 1994), métodos baseados nas taxas de transferência de calor e massa (Ruiz et al., 1995; Higler et al., 1999) e métodos baseados em processos orientados por equações (Abufares e Douglas, 1995; Pilavachi et al., 1997).

Mais recentemente, alguns autores publicaram comparações entre os modelos de estágio de equilíbrio e de não equilíbrio, isto é, métodos baseados nas taxas de transferência de calor e massa (Baur et al., 2000; Peng et al., 2002). Schenk et al. (1999), por sua vez, desenvolveram uma metodologia para modelagem de sistemas de separação envolvendo destilação na qual ambos os modelos de estágio de equilíbrio e de não equilíbrio foram considerados.

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

Mascolo (2005) apresentou um estudo sobre destilação reativa envolvendo o sistema de Separação do Fenol da água utilizando um reator químico e posteriormente uma coluna de destilação para separar os reagentes.

III.5 Aplicações Industriais do Processo de Destilação Reativa

Apesar de este ser um conceito bastante antigo, conforme visto anteriormente, e utilizado com bastante sucesso em muitos processos tradicionais, a área de aplicação da destilação reativa vem aumentando significativamente nos últimos anos. Muitas pesquisas e atividades de desenvolvimento em andamento objetivam aplicar o processo de destilação reativa aos mais diversos sistemas químicos. Além disso, o desenvolvimento de ferramentas confiáveis para o projeto de processos de destilação reativa é uma das mais importantes áreas de pesquisa na atualidade.

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

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

a) Eterificação: MTBE, ETBE e TAME

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

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

b) Dimerização, oligomerização, condensação e alquilação

A decisão de banir o MTBE do Estado da Califórnia em meados de 2003 fez com que as refinarias passassem a procurar novas alternativas para a formulação de gasolinas automotivas. Entretanto, o MTBE foi o principal responsável pela pesquisa e desenvolvimento nesta área, assim como pelo atual estado da arte do processo.

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

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

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

c) Esterificação

Além do conhecido processo Eastman Kodak (Agreda e Partin, 1984; Sawistowski e Pilavakis, 1988) para a produção de acetato de metila, a destilação reativa pode ser utilizada na obtenção de outros ésteres, tais como acetato de etila (Kenig et al., 2001; Okur e Bayramoglu, 2001; Klöker et al., 2004), acetato de isopropila e acetato de butila (Zhicai et al., 1998; Jiménez et al., 2002; Jiménez e Costa-López,

2002; Gangadwala et al., 2004), normalmente com o objetivo de recuperação de ácido acético e de outros ácidos carboxílicos a partir de soluções altamente diluídas (Saha et al., 2000).

d) Hidrólise de ésteres e hidratação

O melhor exemplo é o da hidrólise de acetato de metila, o qual é obtido em grande quantidade como subproduto da purificação de ácido tereftálico, bem como da síntese do álcool polivinílico. Entretanto, comparativamente, o acetato de metila apresenta-se como um solvente de baixo valor agregado, de modo que é comercialmente interessante a proposição de uma alternativa de transformação deste subproduto em outros que possam ser reciclados ao processo.

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

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

e) Hidrogenação, hidrodessulfurização e hidrocraqueamento

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

A destilação reativa para a conversão de isoforona em trimetil-hexanona tem sido realizada desde a década de 60. Recentemente, muitas reações de hidrogenação

e de hidrodessulfurização têm sido investigadas e comercializadas com sucesso através do processo de destilação reativa.

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

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

Além das aplicações na área de refino, a hidrogenação através da destilação reativa pode também ser aplicada na síntese de diversos petroquímicos básicos. Um exemplo recente é a produção de metil-isobutil-cetona através da hidrogenação de óxido de mesitila (Lowson e Nkosi, 1999).

f) Cloração

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

g) Acetalização e cetalização

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

h) Recuperação e purificação de compostos químicos

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

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

Além da esterificação com metanol, outros álcoois foram estudados para a recuperação do ácido acético como, por exemplo, o n-butanol. Os ácidos que apresentam alto peso molecular, tais como ácido láctico e mistérico podem ser recuperados através da esterificação com metanol e isopropanol, respectivamente. A

mesma lógica deve ser utilizada na avaliação de sistemas reativos para a recuperação dos seguintes ácidos: adípico, succínico, cloroacético, tri-fluoroacético e glicólico.

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

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

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

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

i) Separações difíceis

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

O uso de reações químicas reversíveis na separação de isômeros (Terril et al., 1985; Cleary e Doherty, 1985), por exemplo, reporta à década de 70 e ainda está sob investigação, isto é, novos sistemas reativos têm sido propostos com este objetivo.

j) Destilação Reativa Envolvendo Fluidos Supercríticos

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

Entre as reações que se apresentam como candidatas em potencial para esta classe, encontram-se aquelas que envolvem componentes cujas propriedades críticas são próximas às condições em que as mesmas ocorrem. Alguns exemplos são a hidratação de etileno, propileno, n-butenos e isobuteno, esterificação de ácidos carboxílicos com estas olefinas e até mesmo algumas alquilações, tais como a produção de cumeno e a produção de alquilados C8 a partir de correntes C4 (butanos e butenos) (Beckmann et al., 1969)

III.6 Limitações do Processo de Destilação Reativa

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

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

III.7 Complexidade do Processo de Destilação Reativa

Os aspectos relacionados ao projeto e à operação de sistemas de destilação reativa são consideravelmente mais complexos do que os envolvidos tanto em reatores como nos processos de destilação convencionais. A introdução de um processo de separação na presença de uma reação química acarreta o surgimento de interações complexas entre o equilíbrio líquido-vapor, a transferência de massa líquido-vapor, a difusão intra-partícula (no caso de catálise heterogênea) e a cinética da reação. A

Figura III.3 mostra os diversos processos de transferência para a destilação reativa homogênea e heterogênea.

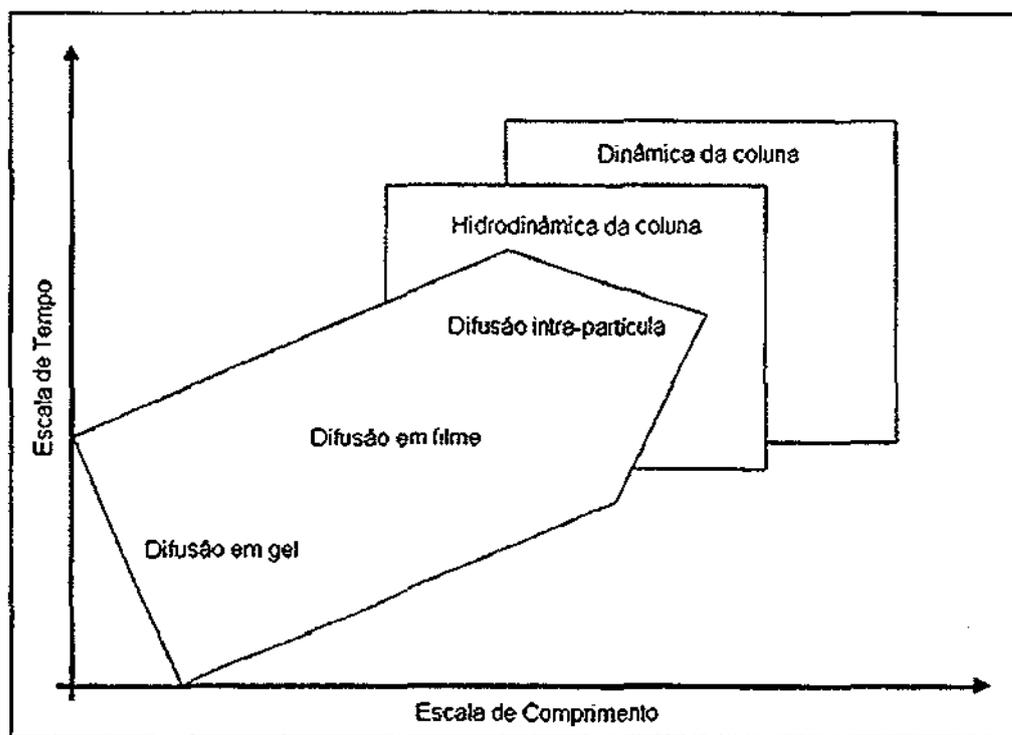


Figura III.3. Complexidade do processo de destilação reativa: escalas de tempo e de comprimento (Taylor e Krishna, 2000).

No processo de destilação reativa heterogênea, o problema é agravado pelo fato de que os processos de transferência ocorrem em escalas de comprimento que variam entre 1 nanômetro (relativo aos poros do catalisador, por exemplo) e alguns poucos metros (dimensões da coluna de destilação). Por outro lado, as escalas de tempo variam de 1 milissegundo (difusão no interior das partículas de catalisador) até algumas horas (dinâmica da coluna de destilação). Os fenômenos em diferentes escalas interagem uns com os outros, sendo tais interações, juntamente com as não linearidades introduzidas pelo acoplamento entre a difusão e a cinética da reação no contato contra-corrente, as responsáveis pelo aparecimento de multiplicidade de estados estacionários e dinâmica complexa neste tipo de processo, fatores que têm

sido verificados experimentalmente em laboratórios e plantas-piloto (Bravo et al., 1993; Mohl et al., 1999; e Rapmund et al., 1998).

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

III.8 Modelo de Estágio de Equilíbrio e Equacionamento do Problema

Os modelos matemáticos aplicáveis à destilação reativa devem levar em consideração tanto o mecanismo químico quanto o físico do processo.

Dois tipos básicos de modelos são comumente utilizados: modelos baseados em estágios, cuja premissa é o emprego do modelo de estágio de equilíbrio, no qual as correntes de saída encontram-se em equilíbrio de fases, e modelos baseados em taxas, os quais explicitamente consideram a transferência de massa e de calor. Similarmente, as reações químicas são também modeladas assumindo-se que o equilíbrio químico é atingido ou considerando-se os efeitos da cinética das reações sobre o sistema.

Deve-se lembrar que qualquer modelo de não equilíbrio utilizado, tanto para a descrição das fases como das reações químicas presentes, sempre inclui um modelo de equilíbrio, sendo esta uma solução estacionária do modelo cinético, para o qual todas as derivadas com relação à variável tempo são nulas. Assim, qualquer que seja o modelo adotado, o mesmo deve ser baseado em um profundo conhecimento do equilíbrio químico e de fases, os quais são descritos via métodos termodinâmicos. A partir daí, efeitos cinéticos podem ser incluídos.

Uma quantidade limitada de informação se faz necessária no desenvolvimento do processo de destilação reativa se o pressuposto dos equilíbrios químico e de fases for adotado. A quantidade de informações necessárias ao desenvolvimento de modelos cinéticos confiáveis excede aquelas usadas nos modelos de equilíbrio, de modo que a determinação de parâmetros confiáveis para os modelos adotados é, muitas vezes, a etapa mais complexa do desenvolvimento de modelos.

Na Figura III.4 encontra-se um esquema representativo da complexidade dos modelos adotados para a descrição do processo de destilação reativa via simulação.

O desenvolvimento e a aplicação do modelo de estágios de equilíbrio para o processo de destilação convencional (não reativa) foi descrito em diversos livros (Holland, 1981; Henley e Seader, 1981; e Seader e Henley, 1998) e revisões da literatura (Seader, 1985; e Taylor e Lúcia, 1994). Neste trabalho de tese, enfoca-se a extensão deste modelo clássico ao processo de destilação reativa.

Similarmente ao processo de destilação convencional, o conhecimento do equilíbrio de fases é também essencial para a modelagem de um sistema de destilação reativa. Neste caso, porém, a modelagem se apresenta muito mais complexa à medida que o equilíbrio químico interage com o equilíbrio líquido-vapor.

Neste trabalho de tese foi adotado o modelo de estágio de equilíbrio, baseado em Venkatamaran (1990), que será apresentado a seguir. Sua solução, quando aplicado aos sistemas em estudo, foi obtida via simulação através da utilização de simuladores comerciais.

Um esquema de estágio de equilíbrio é mostrado na Figura III.5. Vapor oriundo do estágio $j+1$ e líquido oriundo do estágio $j-1$ são contatados no estágio j , juntamente com outras correntes, tais como cargas frescas e reciclo. As correntes de vapor e líquido que deixam o estágio j são consideradas como estando em equilíbrio entre si. Um processo de separação completo é modelado como uma seqüência de vários estágios de equilíbrio (Figura III.6).

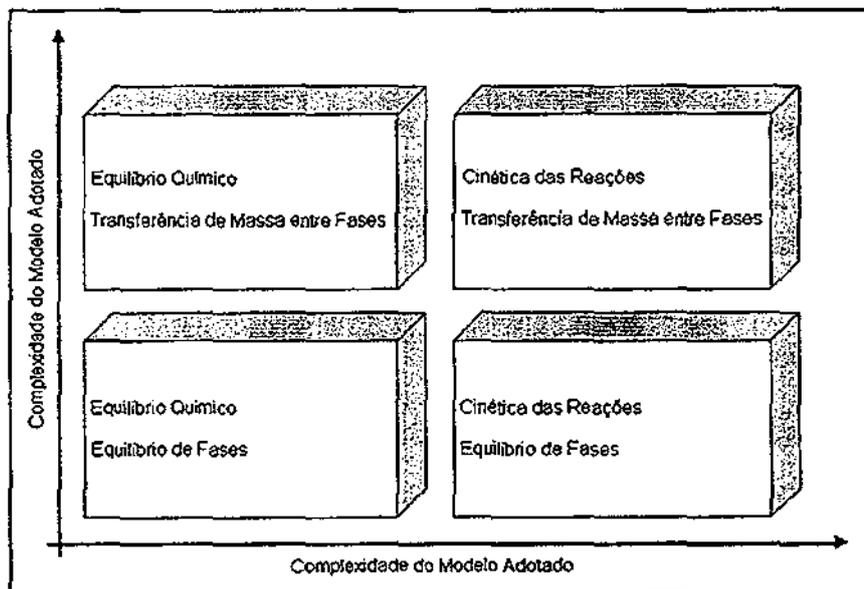


Figura III.4: Complexidade do modelo utilizado nas simulações do processo de destilação reativa (Frey et al., 2003).

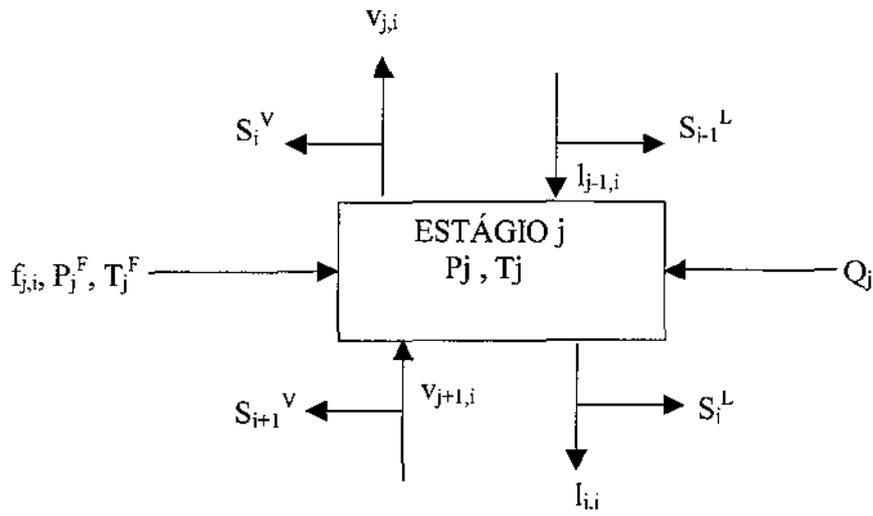


Figura III.5. Estágio de equilíbrio j

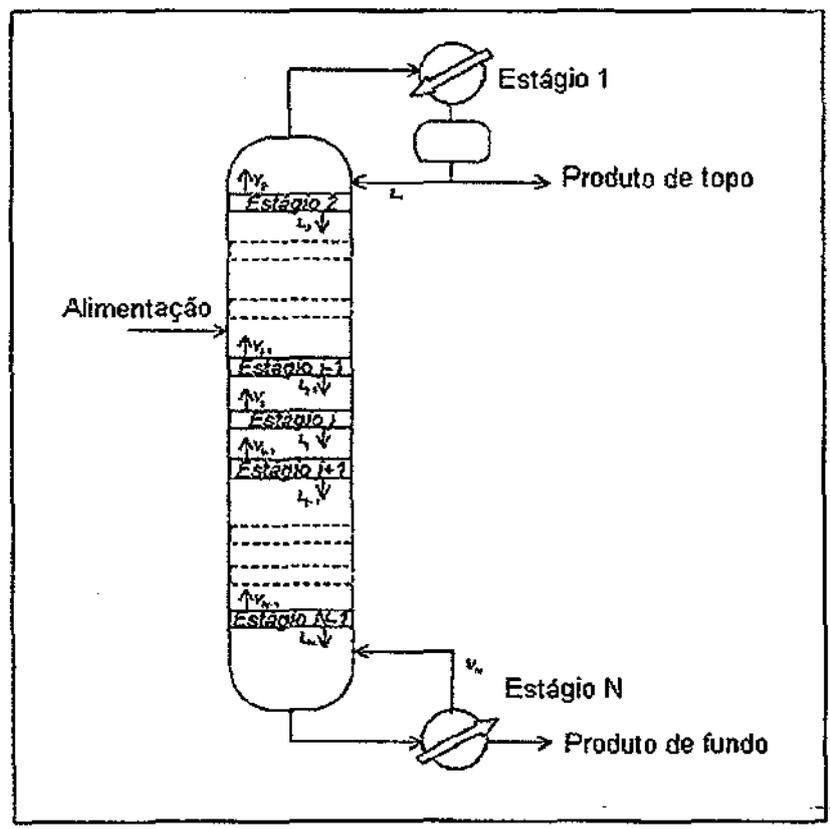


Figura III.6: Coluna de destilação multiestágios.

As variáveis fundamentais associadas com cada estágio são as vazões de líquido e vapor, o equilíbrio das reações envolvidas, a temperatura do estágio e as razões de retiradas e alimentadas no estágio.

A fase líquida e a fase vapor são consideradas totalmente homogêneas. As propriedades físicas, tais como entalpia das fases líquida e vapor e o valor da constante de equilíbrio, são calculadas nestas condições de fase homogênea.

No caso de controle de cinética de reações, as taxas das reações são também calculadas nestas condições médias.

Os estágios são numerados do topo ao fundo da coluna.

As equações associadas a cada estágio j são apresentadas abaixo :

Balanco de Massa para cada componente i :

$$l_{j-1,i} - R_j^L * l_{j,i} - R_j^V * v_{j,i} + r_{j,i}^K + \sum_K \xi_{Kj} * v_{Kj} + v_{j+1,i} + f_{j,i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n_c \quad (III.2)$$

Onde n_c é o número de componentes

l é vazão do componente na fase líquida (kmol/s)

f é a vazão do componente na alimentação (kmol/s)

v é a vazão do componente na fase vapor (kmol/s)

r é a taxa da reação (kmol/s)

R_j^L é a Razão total da taxa de reação na fase líquida que sai do estágio j e alimenta o estágio abaixo.

R_j^V é a Razão total da taxa de reação na fase vapor que sai do estágio j e alimenta o estágio acima.

T_j é a temperatura do estágio (K)

p é a pressão parcial (pa)

P_j é a pressão do estágio (pa)
 ξ_{kj} = taxa de equilíbrio a reação k

Subscritos:

j índice do estágio
 i índice do componente
 k índice de reações

Equilíbrio de fases

$$K_{j,i}^P \cdot l_{j,i} / \sum_i l_{j,i} - v_{j,i} / \sum_i v_{j,i} = 0 ; i = 1, 2, \dots, n_c \quad (III.3)$$

Onde K^P é a constante de equilíbrio de fases

Equilíbrio Químico de reações

$$K_{j,K}^R - \prod_i a_{j,i}^{v_{Kj,i}} = 0 ; K = 1, 2, \dots, m_e. \quad (III.4)$$

Onde K^R é a constante de equilíbrio da reação
 a é a atividade do componente
 m_e é o número de reações em equilíbrio

Balço de Energia

$$(\sum_i l_{j-1,i})H_{j-1} - R_j^L (\sum_i l_{j,i})H_j - R_j^V (\sum_i v_{j,i})h_j - (\sum_i v_{j+1,i})h_{j+1} + (\sum_i f_{j,i})H_j^F + Q_j = 0 \quad (III.5)$$

onde H é a entalpia molar da fase líquida
 h é a entalpia molar da fase vapor

É importante notar que o estado de referência é utilizado para calcular as entalpias da mistura, uma vez que os dados de calor de reação não são necessários para os cálculos da coluna. Na equação III.4, a constante de equilíbrio é função da temperatura e pode ser calculada a partir da energia livre de Gibbs de referência.

Freqüentemente, a constante de equilíbrio é determinada experimentalmente e é corrigida utilizando-se a equação ou uma correlação similar.

O termo de atividade da equação III.4 pode ser substituído por outras grandezas como fração molar, fugacidade ou pressão parcial. Os simuladores de processo como o ASPEN e o HYSYS utilizam expressões polinomiais ou logarítmicas em função da temperatura para calcular a constante de equilíbrio e podem também utilizar diferentes formas da equação III.4.

As equações de balanço de energia associadas com o condensador e o refeedor são substituídas pelas especificações da coluna. Duas especificações da coluna linearmente independentes são necessariamente fixadas para permitir o cálculo da coluna. Estas especificações devem ser escolhidas na seguinte lista taxa de retirada do fundo da coluna, taxa de destilação, razão de refluxo, taxa de evaporação, taxa de refluxo de líquido, taxa de refluxo de vapor, fluxo de energia no condensador e fluxo de energia no refeedor. As equações de cada estágio são estabelecidas uma após a outra seguida pelas equações de especificação das retiradas laterais às intermediárias.

Para um estágio intermediário j , as seguintes equações são utilizadas:

$$(R_j^L - 1) * \sum_i l_{ji} - S_j^L = 0 \quad \text{(III.6)}$$

$$(R_j^V - 1) * \sum_i v_{ji} - S_j^V = 0 \quad \text{(III.7)}$$

onde S é a vazão de retirada lateral (kmol/s)

O fluxo de energia em um estágio intermediário é zero (0)-caso não seja especificado em contrário. Assim, as seguintes equações podem também ser escritas para a fração de vapor do destilado :

$$(1 - \theta) \sum v_{j,i} - (R_j^L - 1) \theta \sum l_{j,i} = 0 \quad (III.8)$$

onde θ é a fração de vapor no destilado

A taxa de produção do componente devido ao controle cinético da reação pode ser explicitamente calculada pela seguinte expressão exponencial :

$$r = G \cdot k T^n \cdot \text{EXP}(-E_a / R \cdot T) \cdot \prod_i (c_i)^{\alpha_i} \quad (III.9)$$

onde G é a taxa de acúmulo de líquido

k é a constante pré exponencial

E_a é a energia de ativação

α_i é o coeficiente para cinética que segue a lei exponencial

Genericamente, os parâmetros da equação (III.9) são calculados a partir de dados experimentais, e as concentrações das fases podem ser medidas utilizando-se diferentes bases. Para calcular a taxa da reação utilizando-se a equação (III.9), a retenção de líquido em cada estágio precisa ser especificada, que pode ser calculada quando se utilizam detalhes do estágio e do fluxo de fluidos na coluna, determinando a hidrodinâmica. Por outro lado, se o tempo de residência em cada estágio for especificado, não é necessário saber a retenção em cada estágio e, assim, não se necessita da hidrodinâmica.

Se a cinética não seguir a equação exponencial (equação III.9), os simuladores de processo comercial ASPEN ou HYSYS permitem que se construam subrotinas para representar a cinética encontrada.

A formulação matemática apresentada acima é geral e pode ser utilizada para representar ambos os casos, com e sem reação. Um diferente conjunto de reações químicas pode ser, independentemente, especificada para cada estágio.

Uma reação individual pode estar em equilíbrio ou pode ser controlada pela cinética. As reações podem também ocorrer em soluções eletrolíticas. Desta forma, não existe restrição para a fase onde a reação ocorre.

III.9 Escolha de equipamentos

Para a combinação entre reações químicas e destilação, diversos tipos de equipamentos podem ser escolhidos se forem avaliadas, a velocidade da reação, a volatilidade relativa e o mecanismo de catálise, conforme apresentado por Schoenmakers e Bessling (2003).

Uma reação é considerada lenta quando o tempo decorrido até o equilíbrio termodinâmico é maior que o tempo de residência típico no interior de colunas de destilação. Se uma reação lenta ocorre em uma fase homogênea então, devido ao tempo de residência, um CSTR ou uma cascata de CSTR são necessários. Se, por outro lado, a volatilidade relativa do componente a ser separado é alta, apenas um estágio de separação é requerido; porém, à medida que esta se apresenta mais baixa, a separação requer um maior número de estágios, de modo que uma coluna deve ser acoplada ao topo de um reator.

No caso de reações rápidas, isto é, reações que atingem o equilíbrio termodinâmico em um intervalo de tempo menor do que o tempo de residência típico de colunas de destilação, o equipamento pode ser selecionado levando-se em consideração o aspecto da eficiência de separação. Se a volatilidade relativa do componente a ser removido é baixa, o número de estágios necessário é considerável, de modo que o único equipamento apropriado é a coluna reativa. Já uma volatilidade relativa intermediária permite que o número de estágios seja reduzido, ainda que o inventário total tenha que ser mantido constante. Em altos valores de volatilidade relativa, entretanto, um simples evaporador é suficiente para fornecer ao sistema a

energia necessária para a separação do componente desejado. Este assunto também foi abordado por Schoenmakers e Bessling (2003).

Towler e Frey (2000) apresentaram uma abrangente discussão acerca dos aspectos relativos à configuração física de colunas de destilação reativa, no que diz respeito à escolha de internos. No intervalo de velocidades de reação intermediárias, configurações mistas apresentam-se como a solução ideal.

Os princípios resultantes da escolha dos equipamentos para sistemas homogêneos podem ser aplicados a sistemas heterogêneos, de modo que os mesmos possam ser tratados similarmente. Entretanto, volumes de reação adicionais são requeridos para a disposição adequada do catalisador sólido, os quais podem se localizar no interior do equipamento, bem como em uma posição lateral, acoplados através de correntes de reciclo.

a) Escolha de internos

Avramenko et al. (2004) desenvolveram, recentemente, um método para a definição do tipo e da especificação das características geométricas, de internos de colunas reativas.

Para processos de destilação reativa homogêneos, o contato líquido-vapor é satisfatoriamente realizado em colunas de pratos ou em colunas com recheios estruturados ou randômicos. As informações para o projeto dos equipamentos aplicáveis a tal processo podem ser obtidas a partir de fontes padrão das quais obtêm-se as informações para o projeto de equipamentos aplicáveis ao processo de destilação convencional (Lockett, 1986; Stichlmair e Fair, 1998). O *froth flow* (regime de escoamento do tipo espuma) é usualmente preferido em colunas de pratos devido ao desejo de manter grandes inventários de líquido nos mesmos. Além disso, grandes

volumes de líquido podem ser obtidos pelo uso de borbulhadores e pratos providos de dispositivos que aumentam o tempo de residência no mesmo.

b) Colunas recheadas

Para processos catalisados por catalisadores sólidos (catálise heterogênea), o projeto de equipamentos apresenta desafios consideráveis. Os tamanhos de partículas de catalisador utilizadas em tais operações estão, usualmente, entre 1 e 3 milímetros. Partículas maiores implicam em limitações na difusão intra-partícula. Com o objetivo de superar as limitações devido ao fenômeno de *flooding*, as partículas de catalisador devem ser agrupadas em "envelopes". Os "envelopes" de catalisador são, então, introduzidos no interior da coluna. Quase todas as formas possíveis destes "envelopes" já foram patenteadas.

III.10 Considerações práticas no projeto de colunas reativas

A introdução e a remoção do catalisador do interior do equipamento de destilação reativa deve ser bem acessível para permitir a operação. Caso o catalisador sofra desativação, a regeneração é mais convenientemente realizada fora do local. O processo de destilação reativa é, às vezes, questionado como alternativa tecnológica, uma vez que a vida do catalisador requer freqüente parada da unidade.

Um equipamento no qual fosse possível a remoção no local do catalisador poderia ser uma solução para este impasse.

O projeto do equipamento para destilação reativa deve assegurar:

- boa distribuição de líquido e de canalização. Espera-se que a má distribuição de líquido apresente um efeito mais severo sobre o processo de destilação reativa do que sobre o processo de destilação convencional (Podrebarac et al., 1988a e 1988 b);

- boa dispersão radial do líquido através do leito de catalisador, o que se faz necessária com o objetivo de evitar o aparecimento de pontos quentes, causando o envelhecimento do catalisador. O requisito de boa mistura radial apresenta impacto na escolha da configuração e da geometria do recheio.

Se a taxa de reação for rápida e a reação for do tipo limitada pelo equilíbrio, o tamanho requerido para a seção reativa é fortemente influenciado pela efetividade do contato entre a fase líquida e a fase vapor. Este contato torna-se menos importante para reações lentas. Equipamentos comumente utilizados em aplicações que requerem bom contato líquido-vapor são os mesmos utilizados na destilação convencional e incluem recheios estruturados, randômicos (aleatórios) e colunas de pratos.

A perda de carga através da seção reativa de colunas recheadas é um problema que surge devido à necessidade de utilização de catalisadores com tamanhos de partículas muito pequenos, entre 1 e 3 milímetros, com o objetivo de evitar as limitações devido à difusão intra-partícula. A operação contra-corrente de leitos catalíticos recheados com tais partículas necessita de configuração especial, uma vez que podem aparecer problemas de perda de carga excessiva e *flooding* (inundação da coluna).

O inventário de líquido, o tempo de residência médio e a distribuição dos tempos de residência são parâmetros importantes na determinação da conversão e da seletividade de processos de destilação reativa, o que contrasta radicalmente com os processos de destilação convencionais, nos quais o inventário de líquido e a distribuição dos tempos de residência não são, freqüentemente, tão importantes à medida que a transferência de massa entre a fase líquida e a fase vapor normalmente é "controlada" pela resistência do vapor. Para colunas de pratos, o regime de operação preferido em destilação reativa é o *froth flow* (do tipo espuma), enquanto que, em destilação convencional, o *spray flow* (do tipo pulverizado) é usualmente adotado.

Apesar da idéia de regeneração *on-stream* do catalisador ser desejável, tais equipamentos ainda não estão disponíveis no mercado. A desativação do catalisador deve, portanto, ser considerada quando do projeto do estágio através da utilização de excesso de catalisador. Além disso, a severidade da reação pode ser aumentada por um refluxo maior, o que implica em tempos de residência maiores, e por uma temperatura de reação maior, o que se obtém através do aumento da pressão na coluna.

Neste capítulo apresentou uma revisão geral sobre o assunto de destilação reativa. Estes conceitos serão considerados no desenvolvimento de um processo para separação do fenol da água (Capítulo V).

CAPÍTULO IV

CINÉTICA QUÍMICA E MÉTODOS PARA ESTIMATIVA

IV.1 Introdução

Neste capítulo, pretende-se apresentar os conceitos básicos de cinética química, bem como os métodos existentes na literatura para sua estimativa. Assim, serão apresentados os conceitos de Teoria do Estado de Transição, a formulação termodinâmica da Taxa da Reação, a equação de Arrhenius e os métodos para estimativa da cinética, como Polanyi, Bransted e Benson.

Os modelos que representam a destilação com reação química exigem o conhecimento de equações de equilíbrio líquido-vapor e equações de equilíbrio químico das reações envolvidas, e assim necessita o conhecimento da cinética química das reações

As cinéticas das reações químicas são, normalmente, determinadas experimentalmente, porém, algumas teorias existem na literatura para representar matematicamente a cinética das reações.

Para a solução das equações da cinética das reações, é necessário conhecer entalpias de formação de produtos e reagentes, energias de ativação e calor específico.

IV.2 Conceitos Básicos de Cinética.

Considerando-se a reação geral :



A taxa da reação em qualquer direção é proporcional às “massas ativas” dos vários componentes. Assim, tem-se que a taxa da reação é dada pelas equações (Boudart, 1968):

$$\text{Taxa da reação direta (r}_d\text{)} = k_d [A]^a [B]^b \quad (\text{IV.1})$$

$$\text{Taxa da reação inversa (r}_i\text{)} = k_i [C]^c [D]^d \quad (\text{IV.2})$$

Onde r_d e r_i são as taxas das reações em sentido direto e inverso respectivamente, e k_d e k_i são as constantes das taxas das reações em sentido direto e inverso respectivamente.

Quando as duas reações (direta e inversa) ocorrem com a mesma taxa, chega-se ao equilíbrio. Neste instante, a equação (IV.1) fica igual à equação (IV.2) ou seja:

$$\text{Taxa direta} = \text{Taxa inversa}$$

$$k_d [A]^a [B]^b = k_i [C]^c [D]^d \quad (\text{IV.3})$$

A relação entre as duas constantes da taxa é a chamada constante de equilíbrio termodinâmico:

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} = K_{eq} \quad (IV.4)$$

A constante de equilíbrio termodinâmico também se relaciona com a Energia livre de GIBBS, através da equação:

$$-RT \ln (K_{eq}) = \sum v_i G_i^0 = \Delta G^0 \quad (IV.5)$$

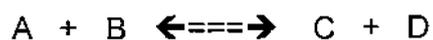
sendo que ΔG^0 é dado pela relação:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (IV.6)$$

Onde H^0 é a entalpia no estado de referência e S^0 a entropia padrão.

IV.3 Teoria do Estado de Transição

Para um grande número de etapas elementares, o rearranjo de átomos ocorre através do movimento do núcleo no campo potencial contínuo ajustando o movimento rápido de elétrons do sistema. Em outras palavras, para a etapa elementar:



Existe, num espaço multidimensional, uma superfície energética potencial simples, na qual o sistema irá mover para ir dos reagentes aos produtos e vice-versa.

Nesta superfície energética potencial existe um caminho entre reagentes e produtos que será mais econômico em termos de energia requerida para a reação.

Posições ao longo do caminho da reação são determinadas pelo valor da Coordenada da Reação. Assim, se a energia potencial do sistema é representada contra a coordenada da reação, um diagrama esquemático em duas dimensões é obtido, como ilustrado na Figura IV.1 (Boudart, 1968).

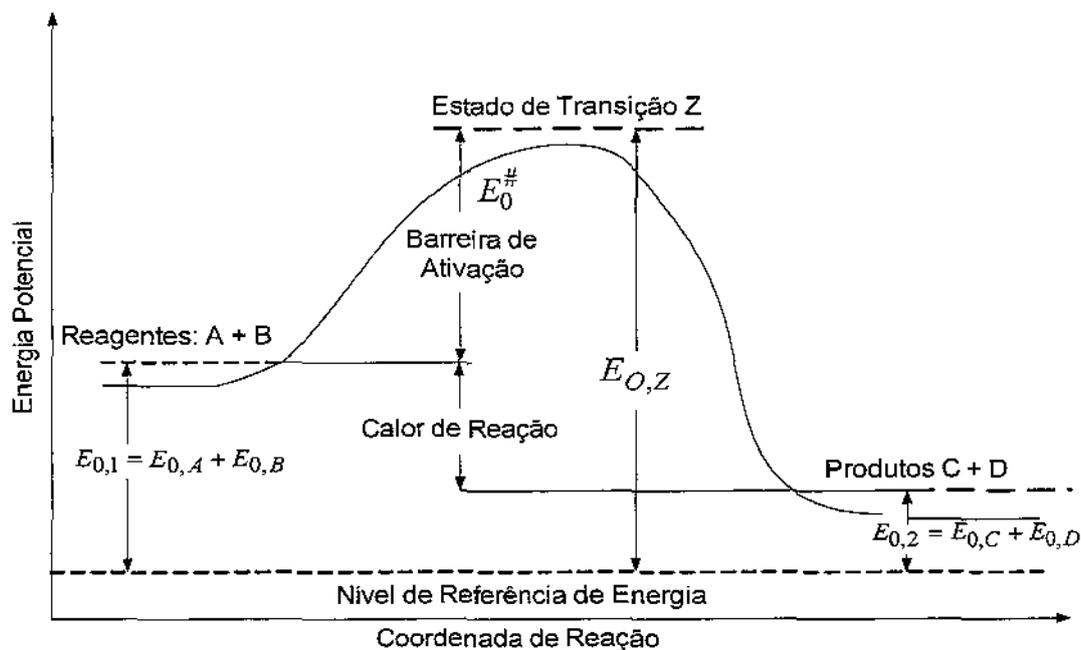


Figura IV.1 Diagrama Esquemático da Energia Potencial em função da coordenada da reação (Boudart, 1968)

onde

$E_{0,i}$ = energia potencial do componente i no estado de referência.

$E_{0,z}$ = energia potencial do estado de transição.

No diagrama da Figura IV.1, regiões de mais baixa energia correspondem a produtos e reagentes que são separados por uma região de alta energia.

A mais alta energia ao longo do caminho mais econômico da reação define o estado de transição, também chamado de Complexo Ativado. Deve-se realçar que o estado de transição não é um intermediário; ele corresponde somente a uma configuração especial do sistema em trânsito de um estado ao outro. A diferença em energias entre reagentes e produtos é o calor de reação, que é uma quantidade puramente termodinâmica.

A etapa elementar representada na Figura IV.1 é exotérmica da esquerda para a direita e endotérmica da direita para a esquerda. Para uma etapa exotérmica, a diferença de energia entre o estado de transição e os reagentes é uma quantidade cinética chamada de Barreira de Ativação. Para etapas exotérmicas, a barreira de ativação é idêntica à Energia de Ativação. Para uma etapa endotérmica, a energia de ativação é a soma da barreira de ativação e do calor de reação.

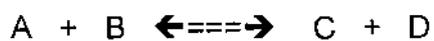
De acordo com a mecânica quântica, um sistema molecular a 0 K possuirá uma energia residual chamada de energia do ponto zero. Na Figura IV.1, as energias do ponto zero dos reagentes, produtos e estado de transição são

representadas, como também a barreira de ativação, energia de ativação e calor de reação, todas nas condições de zero absoluto.

O objetivo da teoria do estado de transição é calcular a taxa de uma etapa elementar para a situação geral representada na Figura IV.1.

IV.4 Formulação Termodinâmica da Taxa de Reação

Considerando-se que o sistema de reação abaixo está em equilíbrio:



Então, existe uma concentração c_Z do estado de transição e, nestas condições, a equação da taxa da reação é dada pela equação:

$$r_d = r_i = v \cdot c_Z \quad (IV.7)$$

Onde v é a frequência.

Como consequência fundamental de se assumir equilíbrio, tudo acontece como se o estado de transição Z, com concentração c_Z , está em equilíbrio com os reagentes A e B para a etapa elementar :



Ao equilíbrio fictício $A + B \leftrightarrow Z$, corresponde uma constante de equilíbrio termodinâmico :

$$K^t c = cZ / (cA \cdot cB) \quad (IV.8)$$

Com a relação da termodinâmica usual :

$$R.T. \ln(K^t c) = -\Delta G^{0t} = -\Delta H^{0t} + T.\Delta S^{0t} \quad (IV.9)$$

onde R é a constante dos gases, ΔG^{0t} é a variação da energia livre de Gibbs padrão para a reação $A + B \leftrightarrow Z$, enquanto ΔH^{0t} e ΔS^{0t} são as correspondentes variações da entalpia e da entropia padrão. O superescrito 0 é utilizado para denotar estado padrão, enquanto o superescrito t denota a quantidade pertencente à formação do estado de transição, considerado como uma espécie de molécula, a qual é assumida possuir propriedades termodinâmicas normais.

O estado de transição pode ser tratado como uma espécie molecular normal, exceto quando falta um dos seus modos de vibração o qual pode ser substituído pela translação, ao longo da coordenada da reação.

Considerando-se as equações IV.8 e IV.9 e a equação da taxa (eq. IV.7) tem-se :

$$r = v. \exp(\Delta S^{0t} / R) \cdot \exp(-\Delta H^{0t} / (R.T)) \cdot cA \cdot cB \quad (V.10)$$

Precisa ficar claro, neste ponto, que a hipótese fundamental do equilíbrio não é característica da teoria do estado de transição. A mesma hipótese foi

utilizada em outras teorias de taxa, em particular, teorias baseadas na teoria cinética dos gases.

Deve ser considerado que a frequência, ν na equação acima é uma frequência universal, isto é, ela não depende da natureza do sistema molecular considerado.

Desta forma, para se determinar ν para todos os casos, basta identificar a frequência somente para um caso. Pode-se mostrar que a frequência pode ser representada pela equação :

$$\nu = k.T / h \quad (IV.11)$$

onde h é a constante de Planck e o k é a constante de Boltzmann.

A identificação de ν pode ser realizada para uma reação hipotética considerando a colisão entre duas esferas A e B.

Utilizando-se a equação (IV.11), advinda da teoria cinética dos gases, na equação (IV.10), tem-se :

$$r = (k.T / h) \cdot \exp (\Delta S^{0t} / R) \cdot \exp (-\Delta H^{0t} / (R.T)) \cdot c_A \cdot c_B \quad (IV.12)$$

Esta é a equação geral da teoria do estado de transição na sua forma termodinâmica. Uma forma equivalente a esta relação é a equação abaixo a partir da utilização das equações (IV.7), (IV.8) e (IV.11).

$$r = (k.T / h) \cdot K_{ct} \cdot c_A \cdot c_B \quad (IV.13)$$

A formulação termodinâmica das taxas não é, particularmente, útil nos cálculos, uma vez que, a entropia de ativação padrão, ΔS^{0t} , e a entalpia de ativação padrão, ΔH^{0t} , são raramente tabuladas ou calculadas. Porém, a formulação ajuda a entender a natureza do problema das taxas das reações. Para que ocorra a reação, é necessário considerar não só a barreira de energia, mas também a barreira livre de energia. Se a barreira de energia for baixa, o caminho da reação pode ser improvável. Em outras palavras, se ΔE^{0t} for pequeno, ΔS^{0t} deve ter um valor negativo alto. Inversamente, sempre que a barreira de energia for alta, a reação pode ser ajudada se a entropia de ativação é alta e positiva.

Estas considerações qualitativas indicam que o fator de energia e o fator de entropia podem tender a compensar um ao outro. Isto enfatiza o fato de que a reação não ocorre somente em função da energia, mas também necessita alcançar uma configuração favorável, acompanhada pela mudança de entropia. Isto mostra a essencial superioridade da teoria do estado de transição, sobre a chamada teoria da colisão, onde a reação somente ocorre se e somente se ocorrer colisões entre reagentes com energia suficiente. Entretanto, a teoria de colisão é muito útil para interpretação dos fenômenos.

IV.5 Equação de Arrhenius

Para a reação típica abaixo :



A equação de Arrhenius é dada pela equação :

$$r = A \exp(-E / RT) \cdot c_A \cdot c_B = \text{taxa da reação} \quad (\text{IV.14})$$

onde A = constante (fator de Frequência)

E = energia de ativação

Comparando-se a equação de Arrhenius com a constante de equilíbrio termodinâmico, tem se :

$$r = \frac{k.T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0t}}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^{0t}}{RT}\right) \cdot c_A \cdot c_B \quad (\text{IV.15})$$

Assim:

$$A = \frac{k.T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0t}}{R}\right) \quad (\text{IV.16})$$

$$E = \Delta H^{0t} \quad (\text{IV.17})$$

Onde $\frac{k.T}{h}$ = Frequência Universal do Estado de Transição(v).

Tabela IV.1 mostra algumas quantidades úteis utilizadas em Cinética Química (Boudart,1968).

Tabela IV.1 Quantidades Úteis

Quantidade	Valor	Magnitude	Unidades
Velocidade molecular média	$\left(\frac{8kt^{1/2}}{\pi m} \right)$	5×10^4	$\frac{cm}{s}$
Frequência Universal	$\frac{kT}{h}$	10^{13}	s^{-1}
Frequência de colisão (Superfície gasosa)	$\frac{v}{4}$	10^4	$\frac{cm}{s}$
Frequência de colisão (gás - gás)	αv^2	10^{10}	$\frac{cm^3}{s}$

IV.6 A Relação de Polanyi

As correlações termodinâmicas são, freqüentemente, expressas em termos de séries homólogas de compostos proximamente relacionados. O análogo das séries homólogas em cinética química é uma família de reações. Nestas famílias, a etapa elementar será caracterizada pelas superfícies de energia potencial, que exibem, aproximadamente, a mesma forma da Figura IV.1. Em particular, a partir da forma das curvas da Figura IV.2, é razoável encontrar a proporcionalidade entre as trocas nas barreiras energéticas E e o calor da reação (ΔH_r ou q utilizado por Polanyi) :

$$\Delta E = -\alpha \Delta q \quad (IV.18)$$

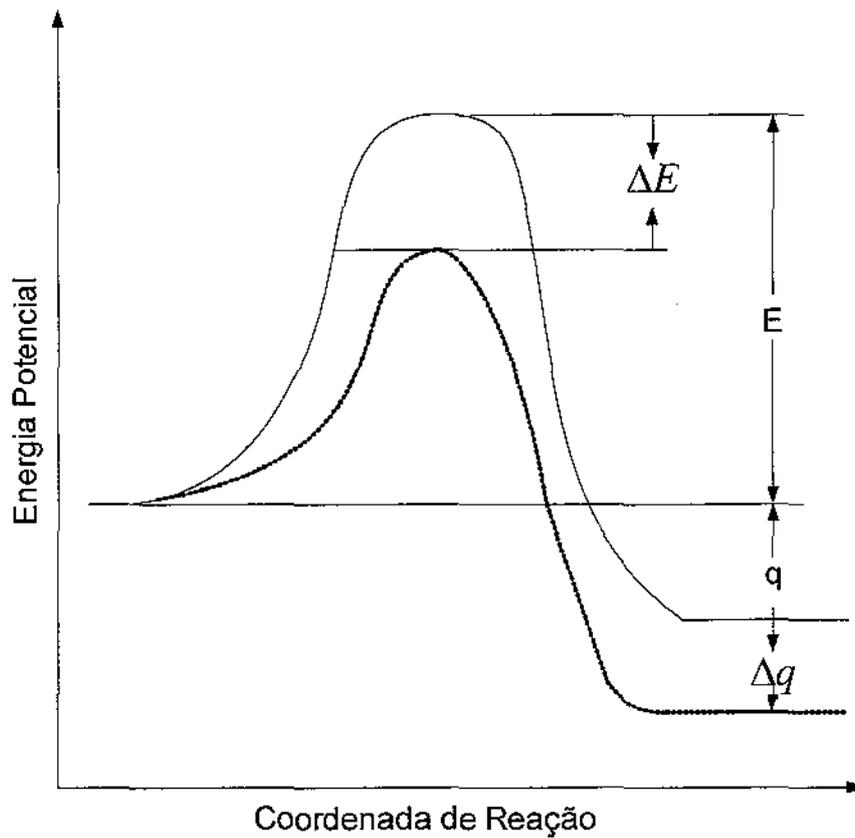


Figura IV.2 Diagrama da Relação de Polanyi

Esta relação, a qual é associada com o nome de Polanyi (1920), é semi-empírica. Ela diz o seguinte:

Se o calor da reação q (considerado como positivo para uma etapa exotérmica) aumenta de uma quantidade Δq de um membro da família para o próximo, então a barreira de ativação E irá diminuir pela quantidade ΔE igual à fração α da modificação em Δq . Esta fração α está entre zero(0) e um(1).

Naturalmente, o parâmetro α pode mudar de família para família. Assim, o parâmetro E_0 , na forma equivalente à relação de Polanyi, também aplicado à etapa exotérmica, é dado por:

$$E = E_0 - \alpha q \quad (\text{IV.19})$$

No entanto, para um número relativamente grande de etapas elementares envolvendo reações entre uma molécula e um radical livre, os valores dos parâmetros, α e E_0 são como mostrado por Semenov (1958) e também apresentado em Boudart (1968), um dado útil que permitem estimar a energia de ativação, se o calor de reação for conhecido. Os dados de α e E_0 a serem utilizados são :

$$\alpha = 0,25 \quad (IV.20)$$

$$E_0 = 11,5 \text{ kcal / gmol}$$

O calor de reação pode ser calculado a partir de valores tabulados de entalpia de formação dos produtos e dos reagentes. Estas tabelas, entretanto, raramente incluem dados de radicais livres, que aparecem como centros ativos em seqüências catalíticas. A relação de Polanyi reduz o número de parâmetros no modelo cinético de Froment (1999).

As informações necessárias são mais freqüentemente dadas em tabelas de energias de dissociação das ligações químicas. A energia de dissociação da ligação $D(A-B)$ é definida como a energia requerida para romper a ligação que une os átomos ou grupo de moléculas A e B na molécula AB. Deve ser notado que, por exemplo, para a ligação C-H, a energia de dissociação da ligação não é sempre constante, mas depende fortemente dos grupos aos quais o carbono está ligado.

A partir das energias de dissociação, o calor da reação pode ser calculado. Van Tiggelen (1965) apresenta fórmulas para estimar a energia de

dissociação $D(A-B)$ onde A e B podem ser átomos ou radicais. De acordo com a fórmula :

$$D(A-B) = \frac{\gamma_A \times D_A + \gamma_B \times D_B}{\gamma} \quad (IV.21)$$

onde γ_A e γ_B são constantes características dos radicais A e B ; γ é padrão entre γ_A ou γ_B , aquele que possuir o menor valor; D_A e D_B denotam $D(A-A)/2$ e $D(B-B)/2$, respectivamente. Na Tabela IV.2, são apresentados dados de γ_R e $\gamma_R D_R$ para 34 radicais R. Energias de dissociação para um grande número de moléculas são facilmente calculadas a partir dos dados desta tabela.

A aplicação desta correlação ao sistema Fenol-Água será apresentada no Capítulo V.

Tabela IV.2 - Valores de γ_R e γ_{RD_R} (em kcal/gmol) para vários radicais R (Boudart, 1968)

R Radical	γ_R Constante	γ_{RD_R}	R Radical	γ_R Constante	γ_{RD_R}
H	1,00	51,6	CH ₂ Cl	1,23	45,8
CHO	1,00	26,5	CH ₂ Br	1,23	43,4
CH ₃ CO	1,00	31,5	CBr ₃	1,24	28,4
C ₆ H ₅ CO	1,00	23,0	CHBr ₂	1,25	36,4
CN	1,05	60,0	CHCl ₂	1,25	41,6
tC ₄ H ₉	1,05	31,5	CCl ₃	1,29	37,4
CH = C	1,06	69,4	CF ₃	1,29	51,4
iC ₃ H ₇	1,10	36,5	CH ₂ =CH-CH ₃	1,32	24,4
SH	1,15	39,1	Br	1,48	33,7
C ₆ H ₆	1,18	60,0	NO	1,60	7,7
C ₂ H ₅	1,18	46,0	NH ₂	1,70	49,5
CH ₂ = CH	1,19	52,4	Cl	1,75	50,0
CH ₃	1,20	49,8	NO ₂	2,00	16,0
n-C ₃ H ₇	1,20	43,3	OH	2,45	62,5
n-C ₄ H ₉	1,20	44,4	CH ₃ O	2,95	54,5
C ₆ H ₅ CH ₂	1,20	28,2	C ₂ H ₅ O	3,33	52,5
I	1,20	21,4	F	4,57	4

IV.7 Relação de Bronsted

A equação de Polanyi é aplicada com sucesso a reações catalisadas por ácidos ou base, como por exemplo as reações de esterificação. Ela também é aplicada a reações onde outros tipos de catalisadores são utilizados.

Bronsted teve como objetivo a generalização da equação de Polanyi a uma família de reações com a mesma característica. Se a temperatura for considerada constante, tem-se:

$$E = \text{const} - \alpha q \quad (\text{IV.22})$$

$$E / (RT) = \text{const} - \alpha q / (RT) \quad (\text{IV.23})$$

$$\exp(- E / (RT)) = \text{const} \cdot \exp(\alpha q / (RT)) \quad (\text{IV.24})$$

ou

$$k = \text{const} K^\alpha \quad (\text{IV.25})$$

Para reações catalisadas por ácido, a equação fica:

$$k_A = \text{const} K_A^\alpha \quad (\text{IV.26})$$

onde α é uma constante característica de cada família de reações e varia na faixa de 0 a 1 .

Similarmente, para uma reação catalisada por base a equação fica:

$$k_B = \text{const } K_B^\beta \quad (\text{IV.27})$$

Novamente β é uma constante que também varia entre 0 e 1.

As relações de Bronsted permitiram que outros pesquisadores trabalhassem na generalização de cinéticas para famílias de reações químicas.

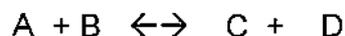
Assim, conhecida a cinética de um membro da família, o dado poderia ser utilizado para qualquer outro membro desta família.

Nesta área, o trabalho de Hansch et al. (1991) apresenta uma revisão da relação de Hammett utilizada para estimativa de cinética para reações pertencentes à mesma família.

IV.8 Termoquímica

Termoquímica de reação, isto é, mudanças líquidas de entalpia e entropia que ocorrem devido a novas ligações e quebra de velhas ligações, é importante para o problema de se relacionar estrutura e reatividade (Benson, 1968 e Lowry and Richardson, 1987).

Na reação típica abaixo:



a constante termodinâmica de equilíbrio é dada por:

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^0/RT} \quad (IV.28)$$

e ΔG^0 é dado por:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (IV.29)$$

Lowry e Richardson (1987) demonstraram que as variações de entalpia e da energia livre de Gibbs podem ser obtidas a partir dos valores de entalpias de formação e energia livre de Gibbs de formação. Assim, tem-se:

$$\Delta H^0 = \sum \nu_i \Delta H_f^0 \quad (IV.30)$$

Se os coeficientes estequiométricos da reação forem todos iguais a 1:

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0(D) + \Delta H_f^0(C) - \Delta H_f^0(A) - \Delta H_f^0(B) \quad (IV.31)$$

onde $\Delta H_f^0(X)$ = entalpia de formação de X.

Similarmente, a entropia pode ser representada por :

$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}(D) + S^{\circ}(C) - S^{\circ}(A) - S^{\circ}(B) \quad (IV.32)$$

onde $S^{\circ}(X)$ = entropia padrão de X.

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

IV.9. Método de Benson

Uma forma para estimar cinética é a partir das entalpias de formação e entropia padrão.

Benson apresentou um método para estimar as entalpias de formação, entropias e calor específico a partir das energias envolvidas em cada ligação química presente no composto. Algumas energias de ligação são apresentadas em Lowry e Richardson (1987) e Benson (1968).

Em tabelas apresentadas nas referências acima, apresentam-se energias de dissociação de ligações. Esta dissociação é representada na forma:



A energia de dissociação de ligações é importante e útil para reações simples, particularmente, para reações do tipo de radicais livres nas quais uma ou duas ligações simples são formadas ou quebradas. Mudanças de energia em reações complexas podem ser calculadas utilizando-se as energias de ligações médias das ligações. A soma das energias de ligação médias de uma molécula representa a entalpia de formação a partir dos átomos que a constituem. A média é necessária porque quebras sucessivas das ligações de um dado tipo em uma molécula requerem diferentes quantidades de energia para cada ligação.

Estimativas mais precisas da termoquímica de reações podem ser obtidas pelo uso das regras de adição de Benson. Estas regras permitem calcular ΔH_f^0 e S^0 para moléculas na fase gasosa.

A tabela IV.3 apresentam as energias envolvidas em algumas ligações a serem utilizadas neste trabalho de tese.

Os dados de entalpia de formação, entropia padrão e calor específico a pressão constante para cada radical foram retirados de Lowry e Richardson (1987) e Benson (1968).

Tabela IV.3 Energias de dissociação de ligações e Energias médias de ligações (LOWRY e RICHARDSON 1987)

Item	Ligação ou Produto	ΔH_f	ΔH_f	S^0	C_p (cal/(mol.K))		
		Experim. (kcal/mol)	Estimado (kcal/mol)		(cal/(mol.K))	300 K	400 K
1	CB -- H	-	3,3	11,53	3,24	4,44	7,54
2	CB -- O	-	-1,8	-10,2	3,9	6,9	6,9
3	O—H (CO--(H)2)	-	-27,7	53,67	8,47	13,37	13,37
4	CB --- (CO)	-	9,7	0	2,67	4,96	4,96
5	C --(H3)(C)	-	-10,08	30,41	6,19	13,02	13,02
6	FENOL	-23,1	-23,3	75,1	24,8	50,7	50,7
7	Ácido Acético	-103,8	103,4	67,5	16	29,1	29,1
8	Anidrido Acético	-137,9	-137,1				
9	Acetato de Fenila	-61,3	-61,3	-94,28	34,32	70,37	70,37
10	CO -- (CB)(C)	-	-37,6	0	5,68	9,4	9,4
11	O -- (CB)(H)	-	-37,9	29,1	4,3	6	6
12	CO -- (O)(C)	-	-33,4	14,78	5,97	8,87	8,87
13	CB -- CB	-	4,9	-8,64	3,33	5,76	5,76
14	CO -- (CB)2	-					
15	CO --- (O)(H)	-	-29,5	34,96	7,03	11,16	11,16
16	CO -- (O)(CB)	-					
17	O -- (CO)(C)	-	-41,3	8,39			
18	O -- (C2)	-	-23,7	8,68	3,4	4,4	4,4
19	CO--(CO)(C) (CO -- (O)(C))	-	-33,4	14,78	5,97	8,87	8,87
20	CO --(CO)	-33,4	-35,1	14,8	6	8,87	8,87
21	O -- (CB)(CO)	-32,52	-36,7	10,2	2,06	3,88	3,88
22	C -- (CO)(H3)	-	-10,8	30,41	6,19	13,02	13,02
23	Acetato de Etila	-103,4					
24	Benzoato de Metila	-71,7					
25	Benzoato de Etila	-70,1					

Observ ou Estimado = Observado experimentalmente ou estimado a partir das ligações

IV.10 Reações Químicas em Soluções Líquidas

IV.10.1 Introdução

Apesar das reações em fase gasosa serem simples e teoricamente bem definidas, muitas reações ocorrem em soluções líquidas. Desta forma, é muito importante compreender a relação e as diferenças entre as reações em fase gasosa e em fase condensada (Frost e Pearson, 1961)

Quando uma reação ocorre com um mesmo mecanismo, na fase gasosa e também em solução, as cinéticas não se alteram apreciavelmente.

Entretanto, devido ao aumento de interação na fase condensada, o mecanismo é freqüentemente alterado, então, a cinética correspondente também se altera. De fato, um grande número de reações não ocorre na fase gasosa e pode ocorrer com maior ou menor velocidade em vários tipos de solventes.

Os mecanismos favorecidos em soluções são aqueles onde ocorre a presença de íons, envolvendo formação e interação de partículas carregadas. Estes mecanismos são impossíveis na fase gasosa (excluindo as reações nas paredes e em superfícies).

No geral, solventes polares são os melhores meios para reações iônicas.

IV.10.2 Soluções ideais

Como etapa inicial, deve-se considerar processos que podem ocorrer em ambas as fases, gasosa e em solução, para verificar as diferenças nas taxas de reação e no equilíbrio. Para simplificar, deve-se assumir que a solução é ideal, ou seja, as mudanças no volume e no calor de mistura são desprezíveis (zero) quando os componentes líquidos puros são misturados e a lei de Raoult é observada para todos os componentes.

Suponha que o equilíbrio químico abaixo seja estabelecido em um sistema composto de uma solução ideal onde o solvente não necessita ser especificado e os correspondentes vapores estão em equilíbrio com os vários componentes da solução:



As concentrações de A, B, C e D correspondentes ao equilíbrio serão estabelecidas em ambas as fases.

A constante de equilíbrio não é a mesma em ambas as fases, mesmo que a solução seja considerada ideal e que os vapores também se comportem idealmente. A energia livre por mol da substância A é representada por :

$$G_A = G^0_A + R.T \ln P_A \quad \text{no vapor} \quad \text{(IV.34)}$$

$$G_A' = G^0_{A'} + R.T \ln N_A \quad \text{na solução} \quad \text{(IV.35)}$$

Desde que, pela lei de Raoult, $P_A = P^0_A \cdot N_A$ (onde P^0_A é a pressão de vapor do componente puro A na temperatura do sistema) e desde que $G_A = G_A'$ (equilíbrio entre as fases), então $G^0_A' = G^0_A + R.T \ln P^0_A$.

Sendo K_p na fase gasosa igual a $\exp(-\Delta G^0/RT)$ e K_N na solução igual a $\exp(-\Delta G^0/R.T)$, então, tem-se:

$$K_N (\text{solução}) / K_p (\text{gás}) = \frac{P^0_A \cdot P^0_B \dots\dots}{P^0_C \cdot P^0_D \dots\dots} \quad (\text{IV.36})$$

onde as constantes de equilíbrio são em termos de frações molares e pressões parciais, respectivamente. Ambas podem ser modificadas para as mesmas unidades, sendo convenientes em moles por litro.

$$K_c (\text{gás}) = K_p (1/R.T)^{\Delta n}, \text{ desde que } c_A (\text{gás}) = P_A / (R.T) \quad (\text{IV.37})$$

$$K_c (\text{solução}) = K_N (1/V_0)^{\Delta n}, \text{ desde que } c_A (\text{solução}) = N_A / V_0 \quad (\text{IV.38})$$

onde, Δn é o aumento do número de moles da reação (IV.33) e V_0 é o volume por mol de solução aproximadamente igual ao volume molar do solvente para soluções diluídas.

Com as informações acima, a equação IV.36 fica:

$$K_c (\text{solução}) / K_c (\text{gás}) = \frac{P^0_A \cdot P^0_B \dots\dots}{P^0_C \cdot P^0_D \dots\dots} \cdot ((R.T)/V_0)^{\Delta n} \quad (\text{IV.39})$$

A conclusão imediata da equação (IV.39) é que as reações em soluções são favorecidas quando os reagentes são voláteis e os produtos são menos voláteis. Na fase gasosa é justamente ao contrário, ou seja, ela é favorecida quando os produtos são mais voláteis e os reagentes menos voláteis. A equação acima está de acordo com dados experimentais (Frost e Pearson, 1961).

A diferença nas duas fases está relacionada com a diferença do calor de vaporização dos vários componentes, que pode ser vista pela equação de pressão de vapor abaixo:

$$P^0_A = \exp(\Delta S_A/R) \cdot \exp(-\Delta H_A / (R.T)) \quad (\text{atm}) \quad (\text{IV.40})$$

onde, ΔS_A e ΔH_A são, respectivamente, a entropia e o calor de vaporização da substância A, no estado gasoso a uma pressão de 1 atm.

O termo $\exp(\Delta S_A/R)$ pode também ser escrito como $(R.T) / V_f$, onde V_f é o "volume livre" por mol de A, ou seja, é o volume molar menos o volume ocupado pelas moléculas. Empiricamente, V_f gira em torno de $0,5 \text{ cm}^3$ e não difere mais que um fator de 2 a 3 pontos percentuais.

Com estas informações, a relação de constantes de equilíbrio fica :

$$K_c(\text{solução}) / K_c(\text{gás}) = \frac{\exp(-\Delta H_A / (R.T)) \cdot \exp(-\Delta H_B / (R.T)) \cdot (V_f/V_0)^{\Delta n}}{\exp(-\Delta H_C / (R.T)) \cdot \exp(-\Delta H_D / (R.T))} \quad (\text{IV.41})$$

Se Δn for zero, as constantes de equilíbrio diferem somente devido à diferença no calor de vaporização.

O calor de reação na solução é relacionado ao calor de reação da fase gasosa, pela relação :

$$\Delta H (\text{solução}) = \Delta H (\text{gás}) - \sum \Delta H (\text{vaporização}) \quad (\text{IV.42})$$

onde a soma é igual a produtos menos reagentes.

IV.10.3 Equação de Arrhenius

A teoria das colisões é adequada para representar a maioria das reações em soluções, não sendo necessária nenhuma correção para o volume livre, como para o caso dos gases no qual se espera um valor normal para o fator de frequência A na equação de Arrhenius:

$$K = A \exp (-E_a / (RT)) \quad (\text{IV.43})$$

As reações que possuem um valor muito alto ou muito baixo de A representam casos de reações anormais, para as quais um trabalho adicional deverá ser realizado em termos de mecanismo e, nestes casos, o efeito das cargas elétricas deverá ser avaliado. A justificativa para esta discordância é relativa aos dados experimentais de reações bimoleculares em solução.

O mais provável é se ter um valor médio do fator de frequência que é próximo a 10^{11} litros / (mol.s) , previsto pela teoria da colisão que é considerado um valor normal.

IV.11 Conclusão

As equações da cinética de reação que serão utilizadas no Capítulo 5 serão representadas pela constante de equilíbrio termodinâmica e pelas constantes das taxas em ambos os sentidos, as quais serão calculadas pela equação de Arrhenius, que se aplica tanto para a fase gasosa quanto para a fase líquida.

Os coeficientes da equação de Arrhenius (fator de frequência A e energia de ativação E) serão obtidos por 2 métodos, método de Polanyi e método de Benson. Estes métodos foram apresentados nos itens IV.6 e IV.9 deste Capítulo. Estes métodos serão utilizados no Capítulo V para calcular estes coeficientes da Equação de Arrhenius e assim determinarem a cinética da reação a ser estudada.

CAPÍTULO V

MODELAGEM E SEPARAÇÃO DO SISTEMA FENOL-AGUA

V.1 Introdução

Neste capítulo será apresentado um panorama geral sobre o fenol e seus problemas. Além disso, será proposta uma reação de esterificação do fenol com anidrido acético com o objetivo de eliminar fenol da água. Para que o processo possa ser simulado, é necessário se conhecer a cinética da reação, uma vez que esta não está disponível na literatura publicada. Uma metodologia para o cálculo desta cinética foi desenvolvida. Finalmente, foi proposto um processo para a eliminação do fenol e foram realizadas simulações.

O fenol, obtido a partir da oxidação do cumeno, está presente em um grande número de processos químicos. A maior aplicação do fenol é na produção de nylon e de resinas fenólicas. O nylon é utilizado tanto para vestuários como para fins industriais. As resinas fenólicas são utilizadas nas indústrias automotivas, de adesivos e da construção civil. Além disso, o fenol é utilizado como intermediário químico para a produção de caprolactama, utilizada na fabricação de outras fibras sintéticas, e de bisfenol, cuja aplicação é a manufatura de resina epóxi para a indústria de tintas e vernizes e de polímeros.

Os fenóis são, ainda, largamente utilizados na produção de desinfetantes, papel e celulose, nas indústrias de química fina e farmacêutica e na conversão de carvão. Os fenóis também estão presentes em águas residuais oriundas de refinarias de petróleo e de petroquímicas. Eles são, ainda, intermediários químicos na produção de Shampoo e aditivos para óleos lubrificantes e são utilizados como herbicidas e inseticidas na agricultura (Satiemperakul et al., 2003), entre outros.

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

A legislação de muitos países está progressivamente impondo mais e mais restrições sobre o controle da poluição de águas residuais de origem industrial (Polaert et al., 2002). Neste contexto, a descontaminação de efluentes industriais aquosos contendo fenol e seus derivados é tema de grande importância, uma vez que tais compostos são altamente tóxicos aos seres humanos e aos organismos aquáticos e estão relacionados entre os mais comuns e perigosos contaminantes do meio ambiente.

Os fenóis são resistentes à biodegradação natural e, desta forma, são naturalmente encontrados em pequenas concentrações em rios e reservatórios. Entretanto, à medida que o homem aumenta tal concentração na natureza através dos despejos líquidos industriais, as propriedades organolépticas da água são afetadas drasticamente, causando danos irreversíveis à saúde pública e ao ambiente (Alberici et al., 2001).

A toxicidade dos efluentes fenólicos é conhecida e o tratamento de tais correntes é uma constante preocupação na área de processos químicos e, também, em processos de origem natural (tecnologias limpas), nos quais as moléculas são extremamente complexas e sensíveis termicamente, sendo, ainda, um desafio.

Entre os métodos de recuperação de fenol, encontram-se a destilação convencional, a destilação azeotrópica, a separação por membranas e a extração líquido-líquido (Pinto et al., 2005). A destilação é um processo antieconômico, devido aos altos custos envolvidos na vaporização da água (o componente mais volátil), a qual está presente em maior quantidade na mistura e apresenta um alto calor latente de

vaporização. O processo de separação por membranas, por outro lado, implica em altos investimentos, fator que inviabiliza sua utilização. Por fim, a extração por solvente, apresenta-se como uma técnica bastante conveniente, apesar de apresentar algumas limitações (Schiavolin, 2001).

Outros métodos de recuperação de fenol incluem a adsorção sobre carvão ativado e sobre diversos tipos de polímeros e a oxidação catalítica (Wu et al., 2003), sendo o primeiro considerado um dos mais econômicos e eficientes processos na atualidade. Entretanto, tal método requer uma etapa adicional de regeneração do adsorvente, durante a qual o poluente é usualmente transferido para uma fase vapor ou orgânica. Nesta etapa, o poluente é, geralmente, concentrado mas não convertido em um composto menos tóxico.

A oxidação catalítica, por sua vez, é um processo bastante novo e ainda não totalmente explorado, porém sabe-se que o mesmo ocorre em condições relativamente moderadas (200 °C e 100 atm).

Atualmente, as grandes empresas utilizam um reator de lodo ativado para eliminar o fenol da água, porém para controle químico do lodo ativado é necessário retirar do reator uma quantidade de microorganismos que possuem materiais orgânico; esta sangria de microorganismo necessita ser eliminada por incineração. Esta incineração é somente realizada em altos fornos de indústrias de cimento, e o custo de transporte, e também da própria incineração são elevados. Desta forma, novas alternativas para eliminar o fenol presente nas águas residuais devem ser pesquisadas, visando-se eliminar o fenol com custo menor.

Em Mascolo (2005) foi realizada uma análise geral sobre os aspectos ambientais e problemáticos do fenol.

V.2 Aspectos Legais

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

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

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

A Resolução CONAMA 20/86 classifica os corpos de água em águas doces (salinidade igual ou inferior a 0,5%), salobras (salinidade variando entre 0,5 e 30%) e salinas (salinidade igual ou superior a 30%). O enquadramento dos corpos de águas doces nas respectivas classes (Tabela V.1) é baseado no nível de qualidade que deveriam apresentar em função do atendimento às necessidades das comunidades que deles se utilizam, não afetando a saúde e o bem estar da população, bem como o equilíbrio ecológico aquático.

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

CLASSE	DESIGNAÇÃO
ESPECIAL	Ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção. À preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
1	Ao abastecimento doméstico, após tratamento simplificado. À proteção das comunidades aquáticas. À recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho). À irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película. À criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.
2	Ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional. À proteção das comunidades aquáticas. À recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho). À irrigação de hortaliças e plantas frutíferas. À criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.
3	Ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional. À irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras. À dessedentação de animais.
4	À navegação. À harmonia paisagística. Aos usos menos exigentes

Nos trabalhos realizados no Brasil, é importante focar em contaminações em águas doces, pois a maioria dos lançamentos de efluentes no Brasil ocorrem em corpos receptores assim classificados (rios).

A Resolução CONAMA 20/86 prevê, ainda, que não é possível a diluição de efluentes industriais com águas não poluídas, tais como água de abastecimento, água de mar e água de refrigeração, conforme consta no Artigo 22.

No âmbito estadual (Estado de São Paulo), o Decreto n- 8.468, de 08 de setembro de 1976, ainda vigente, aprova o regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, a qual dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente por meio de limites máximos dos parâmetros de qualidade e/ou condições das águas doces conforme classificação acima detalhada.

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

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

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

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

V.3 Propriedades dos Fenóis

Os fenóis possuem a fórmula geral $ArOH$, onde Ar representa um grupo fenila, fenila substituído, ou um dos grupos arilo. No caso do fenol, Ar designa anel aromático com uma substituição. Os fenóis diferem dos álcoois por terem grupo OH ligado diretamente a um anel aromático.

Tanto os fenóis, quanto os álcoois, contêm o grupo OH ; por esta razão, as duas famílias de compostos assemelham-se, desta forma, tanto os álcoois quanto os fenóis, podem se transformar em ésteres e éteres. A maioria das propriedades e os métodos de preparação das duas espécies de compostos são, porém, tão diferente uns dos outros, que é perfeitamente legítimo classificá-los em duas famílias diferentes.

Os fenóis mais simples são líquidos ou sólidos com baixo ponto de fusão. A existência de ligações de hidrogênio intermolecular faz com que apresentem pontos de ebulição bastante elevados. O fenol, por exemplo, possui ponto de ebulição normal igual a $182^{\circ}C$ e uma solubilidade em água de 8 g/100g de água. Os fenóis são incolores e oxidam-se com muita facilidade quando puros.

Os fenóis são compostos relativamente ácidos; neste particular diferem consideravelmente dos álcoois. Assim, as soluções aquosas de hidróxidos convertem os fenóis nos respectivos sais. As soluções aquosas de ácidos minerais, efetuam a transformação inversa. Como seria de esperar, com relação à solubilidade, os fenóis e os sais dos fenóis têm características opostas, enquanto os fenóis são solúveis em água, os sais são insolúveis em água, e solúveis em solventes orgânicos.

Os fenóis possuem, na sua maioria, constantes de ionização, K_a , de cerca de 10^{-10} , sendo portanto, ácidos muito mais fracos que os ácidos carboxílicos, que possuem K_a de cerca de 10^{-5} .

O fenol é obtido, industrialmente, a partir da oxidação do cumeno, possuindo como intermediário o hidroperóxido de cumilo e produzindo, para cada mol de cumeno, um mol de fenol e um mol de acetona. Esta reação é catalisada por ácido.

Além da acidez, a propriedade mais notável dos fenóis é a elevadíssima reatividade do respectivo anel aromático, na substituição eletrofílica. Entretanto, até nas reações de substituição do anel, a acidez do fenol desempenha papel importante.

Os fenóis não apresentam reações de substituição eletrofílica típica da maioria dos compostos aromáticos, como também outras reações devido à excepcional reatividade do anel.

Os fenóis formam ésteres quando reagem com cloreto de benzoíla ou quando se utilizam anidridos.

O fenol pode formar benzoato de fenila quando é esterificado com cloreto de benzoíla. Quando a esterificação é com anidrido acético, forma-se acetato de fenila e ácido acético.

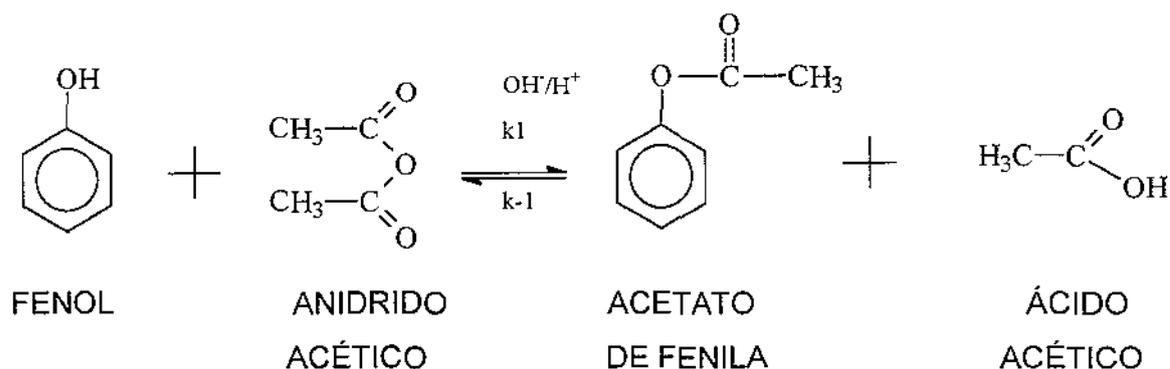
V.4 Reação Proposta

Para eliminar o fenol presente em águas residuais, a proposta deste trabalho de tese (Afonso et al., 2004) é promover a reação de esterificação do fenol com anidrido acético. Como mencionado no item anterior, forma-se acetato de fenila e ácido acético.

Esta reação é citada como viável em várias literaturas de química orgânica, como a de Morrison e Boyd (1973), Bhattacharyya et al. (2001), e também, como aplicação industrial da resina Amberlyst 15, da empresa Rhom and Hass Company,

como mencionado em seu catálogo, publicado em 1999.

A Reação de Esterificação do Fenol proposta (em meio alcalino ou ácido) fica então :



Toda reação de esterificação ocorre nos dois sentidos, da esquerda para a direita, com a formação do acetato de fenila e o ácido acético, e da direita para a esquerda (também dita hidrólise do éster) com a formação de fenol e anidrido acético. A constante da taxa para a reação da esquerda para a direita é k_1 , e no sentido inverso, k_{-1} .

Na literatura aberta, existem alguns artigos que apresentam a reação inversa ou a hidrólise do acetato de fenila e, normalmente, utilizam catálise heterogênea. Entre estes trabalhos, pode-se citar o de Guisnet et al. (1995).

V.5 Cinética da Reação

Determinar a cinética de uma reação é encontrar a equação que representa como as concentrações dos reagentes consumidos ou dos produtos formados variam com o tempo. Como para a equação proposta acima não existem na literatura dados cinéticos, estes dados necessitam ser estimados. No Capítulo IV, foram apresentados vários métodos para a estimativa da cinética de reações. Assim, nos próximos itens

serão apresentadas estimativas para a cinética por 2 métodos citados naquele capítulo, o método de Polanyi e o método de Benson.

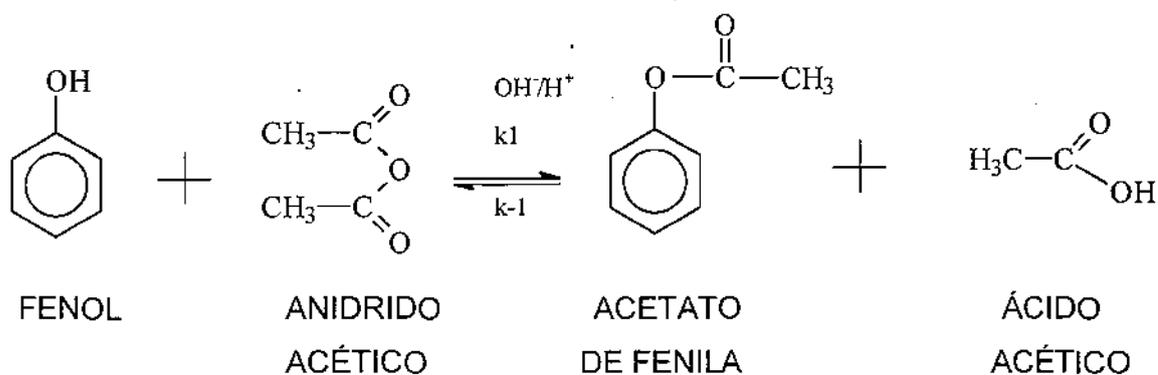
V.6 Método de Polanyi

O método de Polanyi, como apresentado no Capítulo IV, utiliza como conceito básico a quantidade de energia nas ligações formadas ou rompidas em cada produto químico presente na reação. Este método foi aplicado na reação proposta e a Tabela V.3 mostra os cálculos realizados.

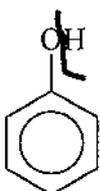
Na Tabela IV.2 são apresentados dados de γ_R e γ_{RDR} para 35 radicais R. As energias de dissociação, para um grande número de moléculas, são facilmente calculadas a partir dos dados desta tabela.

Abaixo, apresentam-se os cálculos das energias de dissociação das ligações rompidas e formadas, na reação de esterificação do Fenol com Anidrido Acético, formando Acetato de Fenila e Ácido Acético.

Como a tabela IV.2 apresenta somente 35 radicais e como as ligações rompidas são afetadas pelos componentes que participam dos 2 lados do radical, na ausência de ligações previstas na tabela, serão utilizadas ligações aproximadas, considerando-se sempre a quantidade mais próxima de componentes de ambos os lados da ligação, conforme recomendado por Boudart 1968.

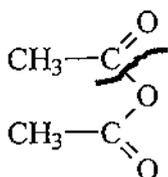


FENOL



Ligação rompida $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{H}$ $E = 85 \text{ kcal / mol}$

ANIDRIDO ACÉTICO

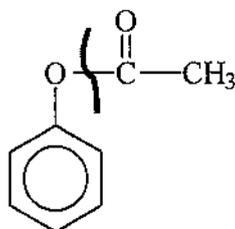


Ligação Rompida $\text{CH}_3\text{OCO}-\text{COCH}_3$

Como não existe na literatura a ligação acima, esta será aproximada à

Ligação Aproximada : $\text{CH}_3\text{CO}-\text{COCH}_3$ Energia = 83 Kcal / mol

ACETATO DE FENILA



Ligação Rompida $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{COCH}_3$

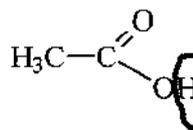
Como não existe na literatura a ligação acima, esta será aproximada à

Ligação aproximada : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$

$$D(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5) = \frac{\nu \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} D \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} + \nu \text{C}_2\text{H}_5 D \text{C}_2\text{H}_5}{\nu \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}}$$

$$D(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5) = 23 + 46 = 69 \text{ kcal / mol}$$

ÁCIDO ACÉTICO



Ligação rompida $\text{CH}_3\text{OCO}-\text{H}$ ($\text{CH}_3\text{CO}_2-\text{H}$) $E = 112 \text{ kcal / mol}$

Tabela V.3 Cálculo do Calor de reação e da energia de ativação pelo método de Polanyi

ITEM	PRODUTO (FÓRMULA)	PRODUTO (NOME)	ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO DA LIGAÇÃO (kcal/mol)	S ⁰ TOTAL (cal/(molK))
1	C6H5-OH	FENOL	85	75,2
2	C4H6O3	ANIDRIDO ACÉTICO	83	93,3
3	C6H5OCOCH3	ACETATO DE FENILA	69	99,3
4	CH3COOH	ÁCIDO ACÉTICO	112	67,5
	Sentido Direto	$Q / \Delta S^0$	13	-1,57
	Sentido Inverso	$Q / \Delta S^0$	-13	1,57
	Sentido Direto	$E = E_0 - \alpha q$ $E = 11,5 - 0,25 q$	8,25 Kcal/mol 8250 cal/mol	$A = \frac{kT}{h} \text{Exp}\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right)$ $A = 10^3 \text{Exp}\left(\frac{-1,57}{1,98}\right)$ $A = 4,5432 \times 10^{12}$
	Sentido Inverso	$E = E_0 + (1-\alpha)q$ $E = 11,5 + 0,75q$	21,25 kcal/mol 21250 cal/mol	$A = \frac{kT}{h} \text{Exp}\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right)$ $A = 10^3 \text{Exp}\left(\frac{1,57}{1,98}\right)$ $A = 2,201 \times 10^{13}$
	Sentido Direto	k1	4125969,75	$k_1 = A \exp(-E/RT)$
	Sentido Inverso	k-1	0,006029977	$k_{-1} = A \exp(-E/RT)$
	Relação de $K = k_1/k_{-1}$	$K = k_1/k_{-1}$	684243032,8	

Na tabela V.3 acima as Energias de ativação, E, e o fator de frequência, A, são calculadas pelas equações de Polanyi apresentadas no capítulo IV, ou seja :

No sentido direto :

q = energia liberada na formação dos produtos – energia liberada nos reagentes

$$\Delta S^0 = S^0(\text{produtos}) - S^0(\text{reagentes})$$

$$A = (k.T/h) * \text{Exp}(\Delta S^0/R) = 1*10^{13} * \text{Exp}(\Delta S^0/R)$$

$$E = E_0 - \alpha q$$

No sentido inverso :

q = energia liberada na formação dos reagentes – energia liberada nos produtos

$$E = E_0 + (1-\alpha)q$$

$$\Delta S^0 = S^0(\text{reagentes}) - S^0(\text{produtos})$$

$$A = (k.T/h) * \text{Exp}(\Delta S^0/R) = 1*10^{13} * \text{Exp}(\Delta S^0/R)$$

$$E = E_0 - \alpha q$$

A constante da taxa é obtida pela equação :

$$\text{Em ambos os sentidos: } k = A \exp(-E/RT)$$

A constante termodinâmica é $K = k_1/k_{-1}$

V.7 Utilização do Método de Benson

Para se estimar as entalpias de formação, as entropias absolutas e o calor específico será utilizado o método de Benson (Benson, 1968 e Reís et al., 2005), o qual apresenta erros da ordem de 1%, para o caso de compostos orgânicos que apresentam isômeros, sendo a melhor alternativa disponível na literatura. Este método já foi citado no Capítulo IV.

Como já mencionado, o método de Benson é utilizado para a determinação da entalpia padrão (ΔH^0), em função das entalpias de formação dos vários constituintes. O método de Benson permite, então, estimar as entalpias de formação (ΔH_f^0), a entropia absoluta (S^0) e a capacidade térmica do gás ideal ($C_p^0(T)$), conforme descrito em Benson (1968) e Benson et al. (1969). O método considera que as moléculas são formadas por grupos de átomos. Cada grupo é representado por um "átomo chave", com número de valência maior do que a unidade, seguido por outros átomos ligados a ele. A molécula de fenol, por exemplo, apresenta sete grupos de átomos, um grupo formado pela função fenol (O(H)(CB)), cinco grupos formados pelos átomos de hidrogênio ligados aos carbonos aromáticos ($C_B(H)$) e um grupo formado pelo carbono que está ligado ao grupo hidroxila ($C_B(O)$), em que C_B representa um carbono aromático.

Como apresentado no Capítulo IV, as equações que se seguem mostram as expressões desenvolvidas através do método de Benson, para a estimativa das propriedades termodinâmicas acima citadas (Benson, 1968 e Reid et al., 1988).

A variação de entalpia é dada pela equação:

$$\Delta H^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_f^0_i \quad (V.1)$$

Se os coeficientes estequiométricos da reação forem todos iguais a 1, então, a equação V.1 fica:

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0(D) + \Delta H_f^0(C) - \Delta H_f^0(A) - \Delta H_f^0(B) \quad (V.2)$$

onde $\Delta H_f^0(X)$ = entalpia padrão de formação de X

O calor específico é dado por:

$$\Delta C_p^0 = \sum_i \nu_i \Delta C_{p,i}^0 \quad (V.3)$$

A entropia também pode ser representada por:

$$\Delta S^0 = S^0(D) + S^0(C) - S^0(A) - S^0(B) \quad (V.4)$$

onde $S^0(X)$ = entropia padrão de X

A constante de equilíbrio termodinâmico, como já apresentado no Capítulo IV, é dada por :

$$K_{eq} = e^{(-\Delta G^0/(R.T))} \text{ ou } K_{eq} = \exp(-\Delta G^0/(R.T)) \quad (V.5)$$

Sendo que,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (V.6)$$

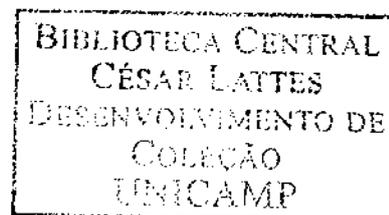
Assim, conhecendo-se pelo método de Benson ΔH^0 e ΔS^0 , pode-se calcular ΔG^0 e a constante de equilíbrio termodinâmico.

O método de Benson requer a correção da soma das entropias, através do número de simetria (σ), e do número de possíveis isômeros óticos (n). Tal correção se origina do fato de que, da mecânica estatística, a entropia é dada por $R \cdot \ln(W)$, em que W é o número de configurações distintas de um composto químico. A contribuição da entropia rotacional deve ser corrigida, uma vez que a rotação de uma molécula freqüentemente resulta em configurações não distintas e, portanto, W deve ser reduzido por este fator. Benson a define como o número total de permutações, independentes de átomos ou grupos de átomos idênticos em uma molécula, que pode ser atingido pela simples rotação rígida da mesma.

Benson (1968) e Reid et al. (1988) sugerem alguns valores de número de simetria para diferentes moléculas; entretanto, não foi possível encontrar valores tabelados para os compostos anidrido acético e acetato de fenila. De acordo com os autores citados acima, o número de simetria de uma molécula pode ser obtido pelo produto do número de simetria interno (σ_{int}), o qual representa o número de elementos simétricos de cada grupo que compõe a molécula, e do número de simetria externo (σ_{ext}), o qual representa o número de elementos simétricos em toda a molécula. O número total de simetria é, então, dado por:

$$\sigma_{total} = \sigma_{ext} * \prod_{i=1}^l (\sigma_{int})_i$$

onde l representa o número de grupos que compõem a molécula.



Adicionalmente às correções mostradas acima, se uma molécula apresenta isômeros óticos, isto é, contém um ou mais átomos de carbono completamente assimétricos, o número de orientações espaciais é acrescido de um fator de correção dado por $R \cdot \ln(\eta)$, sendo η o número de isômeros. O número de possíveis isômeros óticos é dado por 2^m , em que m é o número de carbonos assimétricos. Existem exceções que devem ser levadas em consideração, quando do cálculo deste fator de correção, as quais são mencionadas em Benson (1968) e Reid et al. (1988).

Uma vez calculada a entropia padrão a 298 K, as entropias de formação de cada componente da molécula devem ser descontadas deste valor.

Finalmente, as propriedades termodinâmicas puderam ser calculadas para diferentes temperaturas, pelas seguintes equações:

$$\Delta H^0(T2) = \Delta H^0(T1) + C_p^0 M (T2-T1)$$

$$\Delta S^0(T2) = \Delta S^0(T1) + C_p^0 M \cdot \ln (T2/T1)$$

onde $C_p^0 M = 0,5 \cdot (\Delta C_p^0(T2) + \Delta C_p^0(T1))$

O método de Benson utiliza as seguintes unidades :

$$\Delta H^0 \text{ em kcal/mol} \quad \Delta S^0 \text{ e } C_p^0 \text{ em cal/(K} \cdot \text{mol)}$$

As Tabelas V.4 a,b,c,d e e, apresentam os resultados do método de Benson. Nesta tabela, apresentam-se, também, as várias correções necessárias e o cálculo da constante de equilíbrio termodinâmica. Os dados gerados e apresentados nesta tabela ilustram a importância da metodologia de cálculo desenvolvida. Como pode ser observado, a reação no sentido direito é exotérmica, liberando uma quantidade de energia de 9,4 kcal / mol a 298 K. O calor liberado diminui com o aumento da temperatura. A variação de entropia aumenta com a temperatura. A constante de equilíbrio termodinâmica diminui com o aumento de temperatura, o que indica que a

reação tem um grau de conversão maior de fenol em temperaturas mais baixas. Isto orientou a condição da reação / separação realizada neste trabalho, como será mostrado mais adiante.

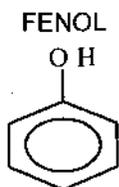
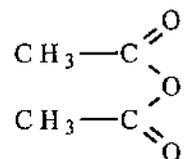


Tabela V.4a Aplicação do método de Benson para o Fenol
Dados Experimentais de Benson (1969)

Item	Ligação	Quantidade de ligações	ΔH_f Indiv. (kcal/mol)	S^0 (cal / (mol.K))	ΔH_f TOTAL (kcal/mol)	S^0 TOTAL (cal / (mol.K))	C_p (cal/(mol.K))					Correções
							300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	
1	C _B -- H	5	3,3	11,53	16,5	57,65	3,24	4,44	5,46	6,3	7,54	
2	O -- (CB)(H)	1	-38,9	29,1	-38,9	29,1	4,3	4,4	4,82	5,23	6,02	
3	C -- O	1	-0,9	-10,2	-0,9	-10,2	3,9	5,3	6,2	6	6,9	
	TOTAL				(23,300)	75,2	24,4	31,9	38,3	43,3	50,6	1,98 ln2
	VALOR CORRIGIDO (280K)				-23,7	73,7	24,4	31,9	38,3	42,7	50,6	
	VALOR EXPERIMENTAL (298K)/(300K)				-23,3	75,2						
	VALOR EXPERIMENTAL (400K)				-20,5	83,3						
	VALORES CORRIGIDOS PARA 500 K				-17,0	93,4						
	VALORES CORRIGIDOS PARA 600 K				-12,9	100,8						
	VALORES CORRIGIDOS PARA 800 K				-3,5	114,3						
	VALORES CORRIGIDOS PARA 1000 K				7,1	126,2						

Tabela V.4b Aplicação do método de Benson para o anidrido acético
 Dados Experimentais de Benson (1969)

ANIDRIDO ACÉTICO



Item	Ligação	Quantidade de ligações	ΔH_f Indiv.	S^0	ΔH_f Total	S^0 Total	C_p (cal/(mol.K))					Correções
			(kcal/mol)	(cal/(molK))	(kcal/mol)	(cal/(molK))	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	
1	CH ₃ -- C	2	-10,2	30,41	-20,4	60,82	6,19	7,84	9,4	10,79	13,02	
2	C = O -- CO	2	-35,1	14,8	-70,2	29,6	6	6,7	7,3	8	8,9	
3	O--C=O C=O	1	-46,5	8,55	-46,5	8,55	6	6,7	7,3	8	8,9	-1,98*ln(2)
	TOTAL				-137,1	93,2	30,4	35,8	40,7	45,6	52,7	-4,37
	VALOR CORRIGIDO (280K)				-137,6	91,3						
	DADOS EXPERIMENTAIS 298 K				-137,1	93,2						
	VALOR EXPERIMENTAL (400K)				-133,8	102,7						
	VALORES CORRIGIDOS PARA 500 K				-130,0	113,7						
	VALORES CORRIGIDOS PARA 600 K				-125,7	121,6						
	VALORES CORRIGIDOS PARA 800 K				-115,8	135,8						

ACETATO DE FENILA

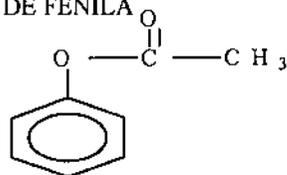
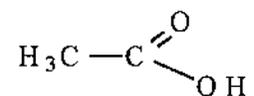


Tabela V.4c Aplicação do método de Benson para o acetato de fenila
Dados Experimentais de Benson (1969)

Item	Ligação	Quantidade de Ligações	ΔH_f induv. (kcal/mol)	S0 (cal/(molK))	ΔH_f Total (kcal/mol)	S0 Total (cal/(molK))	C_p (cal/(mol.K))					Correções
							300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	
	C -- HHH	1	-10,2	30,41	-10,2	30,41	6,19	7,84	9,4	10,79	13,02	
1	C _B -- H	5	3,3	11,53	16,5	57,65	3,24	4,44	5,46	6,3	7,54	
2	C _B -- O	1	-0,9	-10,2	-0,9	-10,2	3,9	5,3	6,2	6	6,9	-2,18
3	C = O --CO	1	-35,1	14,8	-35,1	14,8	6	6,7	7,3	8	8,9	-1,98*LN(2)
4	O -- C _B C = O	1	-36,7	10,2	-36,7	10,2	6	6,7	7,3	8	8,9	
	TOTAL				-66,4	99,31	38,35	48,7	57,5	64,3	75,4	
	VALOR CORRIGIDO (280K)				-67,1	-96,9						
	DADOS EXPERIMENTAIS 298 K				-66,4	99,31						
	VALORES EXPERIMENTAIS (400K)				-62,0	111,8						
	VALORES CORRIGIDOS PARA 500 K				-56,7	127,1						
	VALORES CORRIGIDOS PARA 600 K				-50,6	138,2						
	VALORES CORRIGIDOS PARA 800 K				-36,7	158,3						

Tabela V.4d Aplicação do método de Benson para o ácido acético
 Dados Experimentais de Benson (1969)

ÁCIDO ACÉTICO



Item	Ligações	Quantidade de ligações	ΔH_f Indiv. (kcal/mol)	S^0 (cal/(molK))	ΔH_f Total (kcal/mol)	S^0 Total (cal/(molK))	C_p (cal/(mol.K))					Correções
							300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	
1	C -- C--HHH	1	-10,2	30,41	-10,2	30,41						
2	C = O --CO	1	-35,1	14,8	-35,1	14,8						
3	O -- C = OH	1	-58,1	24,5	-58,1	24,5						-2,18
	TOTAL				-103,4	67,53	15,99	19,5	22,5	22,1	29,1	
	VALOR CORRIGIDO (280K)				-103,7	66,5						
	DADOS EXPERIMENTAIS 298 K				-103,4	67,53						
	VALOR EXPERIMENTAIS (400K)				-101,6	72,6						
	VALORES CORRIGIDOS PARA 500 K				-99,5	78,7						
	VALORES CORRIGIDOS PARA 600 K				-97,3	82,8						
	VALORES CORRIGIDOS PARA 800 0K				-92,2	90,1						

Tabela V.4e Resumo do Método de Benson
Cálculo da variação da entalpia da reação (entalpia dos produtos – a dos reagentes)

Item	Produto	Produto	ΔH Total 280 K	S^0 Total 280 K	ΔH Total 298 K	S^0 Total 298 K	ΔH Total 400 K	S^0 Total 400 K	ΔH Total 500 K	S^0 Total 500 K	ΔH Total 600K	S^0 Total 600K	ΔH Total 800K
	(FÓRMULA)	(NOME)	(kcal/ /mol)	(cal /(mol.K)	(kcal/ /mol)	(cal/ /mol.K)	(kcal/ /mol)	(cal/ /mol.K)	(kcal/mol)	(cal / mol.K)	(kcal/mo l)	(cal/mo l.k)	(kcal/ /mol)
1	C6H5-OH	FENOL	-23,7	73,7	-23,300	75,1776	-20,5	83,3	-17,0	93,4	-12,9	100,8	-3,5
2	C4H6O3	ANIDRIDO ACÉTICO	-137,6	91,3	-137,100	93,2276	-133,8	102,7	-130,0	113,7	-125,7	121,6	-115,8
3	C6H5OCOCH3	ACETATO DE FENILA	-67,1	96,9	-66,400	99,3076	-62,0	111,8	-56,7	127,1	-50,6	138,2	-36,7
4	CH3COOH	ACIDO ACÉTICO	-103,7	66,5	-103,400	67,5300	-101,6	72,6	-99,5	78,7	-97,3	82,8	-92,2
	Sentido Direto	$\Delta H/ \Delta S^0$	-9,391'	-1,54	-9,4	-1,568	-9,40	-1,55	-9,32	-1,33	-9393,50		-9528,5
	Sentido Direto	$\Delta H/ \Delta S^0$	-9391,00 (cal/mol)'	-1,54	-9400,00 cal/mol	-1,57	-9395,00 cal/mol		-9316,00 cal/mol		9,39	1,47	9,53
	Sentido Inverso	$\Delta H/ \Delta S^0$	9,391	1,54	9,4	1,57	9,40	1,55	9,32	1,33	9393,5		9528,5
	Sentido Inverso	$\Delta H/ \Delta S^0$	9391,0 cal/mol	1,54	9400,0 cal/mol	1,57	9395,0 cal/mol		9316,0 cal/mol			5E+12	
	Sentido Direto	$A = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right)$	A	4,620E+12	A	4,55E+12		5E+12		5E+12		2E+13	
	Sentido Inverso	$A = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right)$	A	2,172E+13	A	2,198E+13		2E+13		2E+13		4E+19	
	Energia Livre de Gibbs	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	ΔG T=280 K		ΔG T=298 K	-8932,865		-8774				8E+09	
												-8513	
	Constante de Equilíbrio Termodinâmico	$Keq = \exp(-\Delta G / RT)$	Keq T= 280 K	10459959, 96	Keq R=298 K	3758092,3		64727		6250,7		1294,6	
	Constante de Equilíbrio Termodinâmico	$Keq = k$ Direto/ k inverso	Keq T=280 K	1,008E+14	Keq T=298 K	1,423E+13		2,4E+11		2,3E+10		5,1E+0 9	

V.8 Associação dos métodos de Polanyi e de Benson

Uma melhor representação da cinética da reação é a associação dos métodos de Benson, para obter as variações de entalpia e variação de entropia, e de Polanyi, para se obter as energias de ativação (E_a) e os fatores de frequência (A). Desta forma, é possível encontrar a constante da taxa da reação utilizando-se a equação de Arrhenius.

Estes cálculos foram executados em uma planilha EXCEL. Esta planilha está na Tabela V.5.

A constante de equilíbrio termodinâmica é calculada pelas equações V.5 e V.6 e também pela relação:

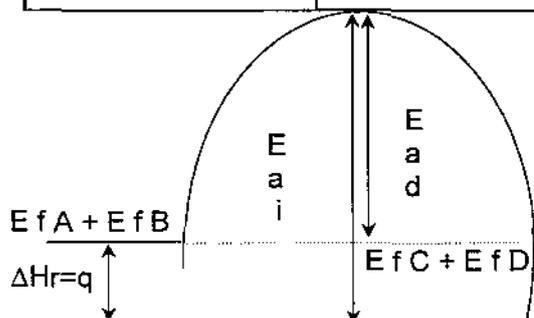
$$K_{eq} = k_1 / k_{-1}$$

(V.7)

Assim, estas duas formas de cálculo da constante de equilíbrio termodinâmica fornecem um método de verificação da consistência das estimativas. A Tabela V.5 permite verificar que as duas estimativas da constante de equilíbrio termodinâmica são da mesma ordem de grandeza (10^6), comprovando que a estimativa da constante da taxa por Arrhenius está coerente.

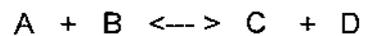
Tabela V.5 Associação dos métodos de Benson e de Polanyi para Cálculo da Energia de ativação e utilização da equação de Arrhenius

Item	Produto (FÓRMULA)	Produto (NOME)	ΔH_f TOTAL 298 K (kcal/mol)	S^0 TOTAL 298 K (cal/(mol.K))	ΔH_f TOTAL 298 K (kcal/mol)
1	C6H5-OH	FENOL	-23,3	75,2	-23,3
2	C4H6O3	AMIDRIDO ACÉTICO	-137,1	93,2	-137,1
3	C6H5OCOCH3	ACETATO DE FENILA	-66,4	99,3	-66,4
4	CH3COOH	ÁCIDO ACÉTICO	-103,4	67,5	-103,4
	Sentido Direto	$\Delta H / \Delta S^0$	-9,40	-1,57	-9,4
	Sentido Direto (cal/mol)	$\Delta H / \Delta S^0$	9400,000 (cal / mol)	-1,57	-9400
	Sentido Inverso	$\Delta H / \Delta S^0$	9,400	1,57	9,4
	Sentido Inverso	$\Delta H / \Delta S^0$	9400,000 (cal/ mol)	1,57	9400
	Sentido Direto	$E = E_0 - \text{ALFA} * \Delta H_r$	9,15 (Kcal/mol)	4,5432E+12 S ⁻¹	$A = kT/h \cdot \text{Exp}((\Delta S^0 / R))$
	Sentido Inverso	$E = E_0 + (1 - \text{ALFA}) * \Delta H_r$	18,55 (Kcal/mol)	2,2011E+13 S ⁻¹	$A = kT/h \cdot \text{Exp}((\Delta S^0 / R))$
	Sentido Direto	$k = A \cdot \text{Exp}((-E / RT))$	904524,8 S ⁻¹		$k+1$ T=298 K
	Sentido Inverso	$k = A \cdot \text{Exp}((-E / RT))$	0,572345 S ⁻¹		$k-1$ T=298 K
	Energia Livre de Gibbs	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$		-8932,14	ΔG T=298
	Constante de Equilíbrio Termodinâmica	$K_{eq} = \text{Exp}((- \Delta G) / RT)$		3,4785E+06	K_{eq} T=298 K
	Constante de Equilíbrio Termodinâmica	$K_{eq} = k \text{ direto} / k \text{ inverso}$		1,5804E+06	K_{eq} T=298 K



Efi = Entalpia de formação de i

REAÇÃO :



REAÇÃO EXOTÉRMICA NO SENTIDO DIRETO. E ENDOTÉRMICA NO INVERSO

$E_f C + E_f D$

$$E_0 = 11,5 \quad \text{Kcal/mol}$$

$$\text{ALFA} = 0,25$$

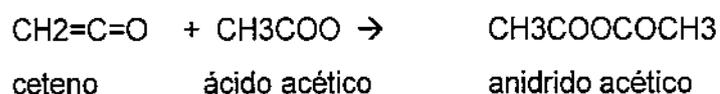
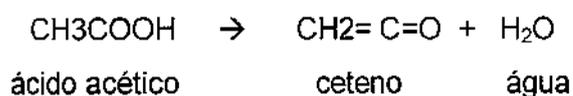
$$E_{ai} = E_0 + (1 - \text{ALFA}) * \Delta H_r$$

V.9 Caracterização Termodinâmica dos Sistemas

Uma análise dos sistemas obtidos revela que o fenol forma com a água uma mistura azeotrópica, com uma concentração molar de 0,025 de fenol na água. Como já mencionado anteriormente, a remoção do fenol será realizada através da utilização de uma reação química com anidrido acético e com a formação de acetato de fenila e ácido acético.

O anidrido acético é obtido a partir de ácido acético, utilizando como catalisador o Fosfato de Alumínio (Al PO_4) e uma temperatura de 700°C , como representado abaixo:

Reação catalisada por AlPO_4 e a 700°C



O peso molecular, as temperaturas de ebulição normal e a solubilidade dos componentes participantes da reação são apresentadas na Tabela V.6.

Tabela V.6 Propriedades dos componentes presentes na reação

PRODUTO	PESO MOLECULAR	TEMPERATURA DE EBULIÇÃO NORMAL (°C)	SOLUBILIDADE EM ÁGUA (g/100g)
FENOL	94,11	182	8
ANIDRIDO ACÉTICO	102,09	139,9	12
ACETATO DE FENILA	136,1	195	Parcialmente imiscível
ÁCIDO ACÉTICO	60,05	118,5	miscível

Uma análise das misturas formadas revela que todos os componentes formam misturas azeotrópicas com a água. A Tabela V.7 mostra as misturas azeotrópicas formadas, bem como a composição de cada componente. A curva de equilíbrio y versus x , mostrada na Figura V.I, para o sistema binário acetato de fenila a 1 atm é mostrada. Pode-se notar a região de imiscibilidade, além da presença do azeótropo heterogêneo. Os cálculos realizados para a obtenção destes valores de composição foram feitos através do HYSYS™, utilizando o modelo NRTL para cálculo do coeficiente de atividade para a fase líquida. Em relação aos parâmetros de interação binários deste modelo, alguns cálculos extras foram necessários. Para acetato de fenila e anidrido acético não havia dados no banco de dados do simulador. Foi, então, necessário prever os valores dos parâmetros de interação, através de uma ferramenta chamada "componente hipotético". No simulador pode-se prever as propriedades de componentes que não estão presentes no banco de dados do simulador, para tanto basta saber algumas propriedades do componente (temperatura de ebulição e peso molecular) e defini-lo como componente hipotético, o simulador então estima todas as demais propriedades e os parâmetros de interação. Para o restante dos componentes, a regressão dos parâmetros foi feita através dos dados presentes no banco de dados do simulador.

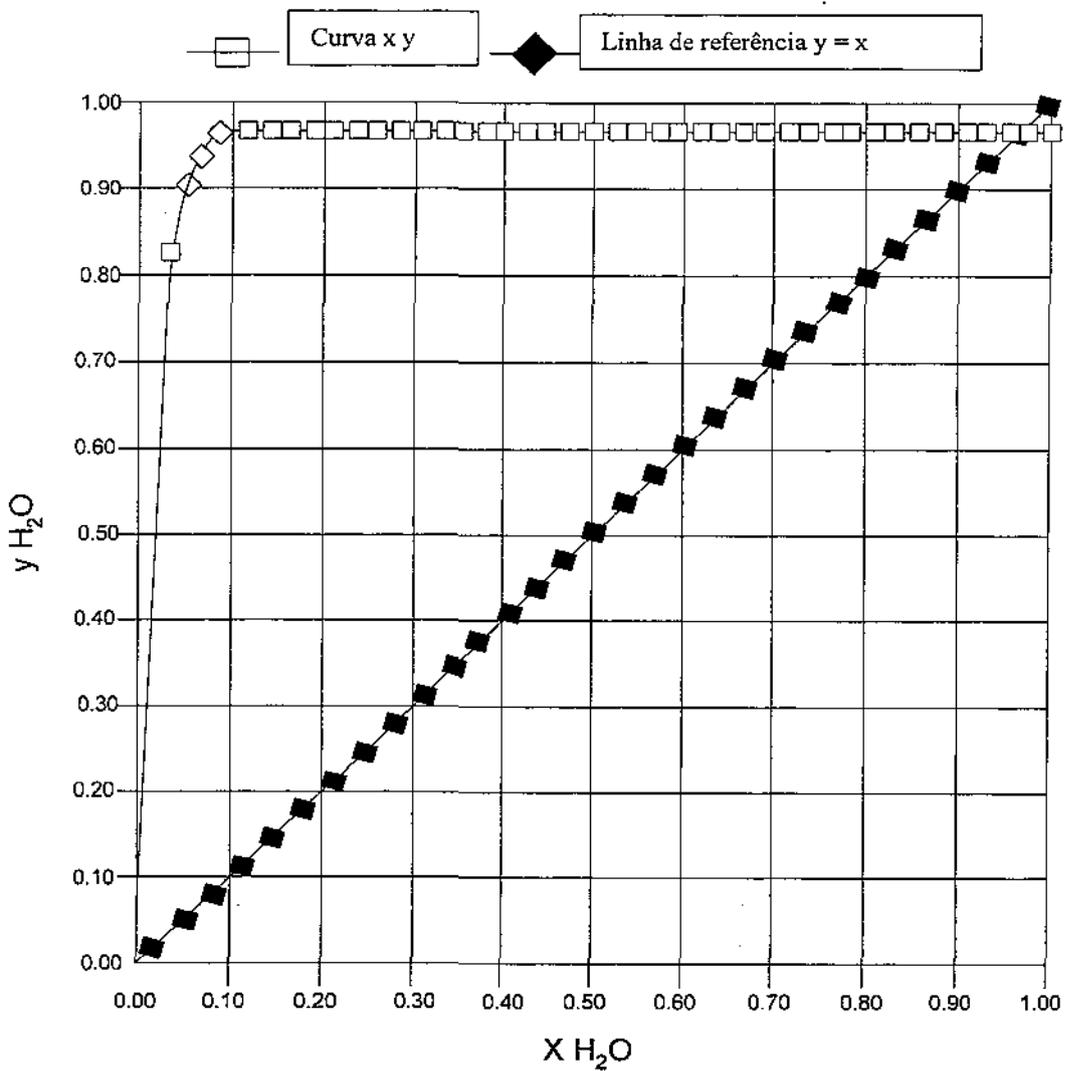


Figura V.1 - Curva de equilíbrio do sistema água-acetato de fenila a 1 atm.

Tang et al. (2003) apresentam uma forma análoga à utilizada aqui. Neste artigo, os autores abordam a produção do acetato de etila, enquanto que neste trabalho de tese, o produto da reação é o acetato de fenila.

Tabela V.7 Resumo das propriedades dos componentes e das misturas azeotrópicas (Banco de Propriedades do HYSYS^R)

Item	Produto	Fórmula	PM	Pressão	Solubilidade em Água	Teb.N	Pvap. Tmin	Pvap. Tmax	Composição(Frac. Molar)		
			(g/mol)	(bar)	(g/100g)	(oC)	(bar)	(bar)	Água	Prod.1	Prod.2
1	FENOL	C5H5OH	94,11		8	181,7	0,0188	60,58			
2	ANIDRIDO ACÉTICO	(CH3CO)2O	102,09		12	139,0	0,008232	39,70			
3	ÁCIDO ACÉTICO	CH3COOH	60,05		Miscível	118,0	0,01277	57,39			
4	ÁGUA	H2O	18,02		100	100,0	0,0061	84,97			
5	ACETATO DE FENILA	CH3COOC6H5	136,1		Parcialmente Miscível	195,0	0,000658				
6	Azeótropo com itens 4+3+5			1		98,78			0,9356	0,0231	0,0413
7	Azeótropo com itens 4+5			1		98,82			0,9568	0,0432	
8	Azeótropo com itens 4+3			1		99,67			0,8981	0,1019	
9	Azeótropo com itens 2+4			1		97,80			0,86	0,14	
10	Azeótropo com itens 4+3+5			0,01							
11	Azeótropo com itens 4+3+5			0,01		6,525			0,9685	0,0315	
12	Azeótropo com itens 4+3			0,01		5,75			0,7487	0,2513	
13	Azeótropo com itens 2+4			0,01							

V.10 Estratégia para a separação do fenol

A separação do fenol presente em águas residuais será realizada através da destilação reativa. Como já mencionado anteriormente, será utilizado o anidrido acético como reagente e será produzido acetato de fenila e ácido acético.

Numa coluna de destilação reativa, além do equilíbrio líquido-vapor, tem-se, ainda o equilíbrio químico. De acordo com as abordagens descritas anteriormente, as cinéticas desta reação ficam :

$$r_d = k_1 * C(\text{BOH}) * C(\text{AA}) \quad (\text{V.8})$$

$$r_i = k_{-1} * C(\text{AF}) * C(\text{HAc}) \quad (\text{V.9})$$

No equilíbrio químico $r_d = r_i$

Nas equações acima, k_1 e k_{-1} são representados pela equação de Arrhenius, ou seja:

$$k_1 = A_1 * \exp(-E_{a1}/R.T) \quad (\text{V.10})$$

e

$$k_{-1} = A_{-1} * \exp(-E_{a-1}/R.T) \quad (\text{V.11})$$

Os valores das constantes das equações já foram apresentados em item anterior e, resumidamente, são:

Constante	Valor
A1(1/s)	4,5432E12
A-1(1/s)	2,20107E13
Ea1(cal/mol)	9150
Ea- 1(cal/mol)	18550

Para o cálculo da destilação reativa, utilizou-se o simulador HYSYS que já possui um modelo para cálculo de destilação reativa e permite a utilização da equação de Arrhenius com os parâmetros acima.

A simulação básica consiste em definir uma secção da coluna onde a reação vai ocorrer. No entanto, ao se introduzir na coluna os estágios da reação, o sistema apresentava um tempo muito longo para resposta e mesmo assim não convergia.

Após algumas tentativas, decidiu-se fazer a reação em um equipamento Flash. Neste Flash, adicionou-se uma corrente de água com fenol e outra com anidrido acético. Observou-se que a reação ocorreu neste estágio e todo o fenol foi convertido. Podia ser visto pelas casas decimais dos valores numéricos apresentados na fase líquida, que na 5ª casa decimal havia traços. Para garantir a total ausência de fenol, utilizou-se outro Flash em série e, desta forma, constatou-se a total ausência de fenol, tanto na corrente de vapor dos dois Flash's, quanto na corrente líquida do segundo Flash.

As correntes efluentes destes Flash's foram, então, alimentadas a uma coluna de destilação, sendo que na alimentação desta coluna, tem-se os efluentes dos Flash's,

compostos por água, anidrido acético excedente, ácido acético e acetato de fenila.

Como já mencionado no item anterior, todos estes compostos formam misturas azeotrópicas com a água. Para separar estas misturas azeotrópicas heterogêneas é necessário introduzir um decantador, que recebe o líquido condensado no topo da coluna. Neste decantador, ocorre a formação de 2 fases líquidas, uma aquosa e outra orgânica.

A fase aquosa constitui o refluxo para a coluna e a fase orgânica é enviada para uma segunda coluna. Na primeira coluna, retira-se água pelo fundo, na segunda coluna, no fundo, retira-se o acetato de fenila.

Os vapores da segunda coluna são ricos em anidrido acético e ácido acético, que deverão ser tratados em outra coluna, porém sabe-se o anidrido acético se decompõe em ácido acético e água a altas temperaturas. Assim, nos vapores da segunda coluna, tem-se unicamente água e ácido acético, que é uma separação conhecida e não faz parte do escopo deste trabalho. É uma separação relativamente fácil.

V.11 Resultados

Para permitir a interpretação física do problema, foram elaboradas duas figuras em EXCEL, onde foram representados os balanços de massa. Estas planilhas EXCEL são apresentadas nas Figuras V.2 e V.3. Nestas planilhas, já estão representados os últimos balanços resultantes das simulações e, desta forma, elas podem ser utilizadas para a análise dos resultados.

Os resultados das simulações são apresentados a seguir.

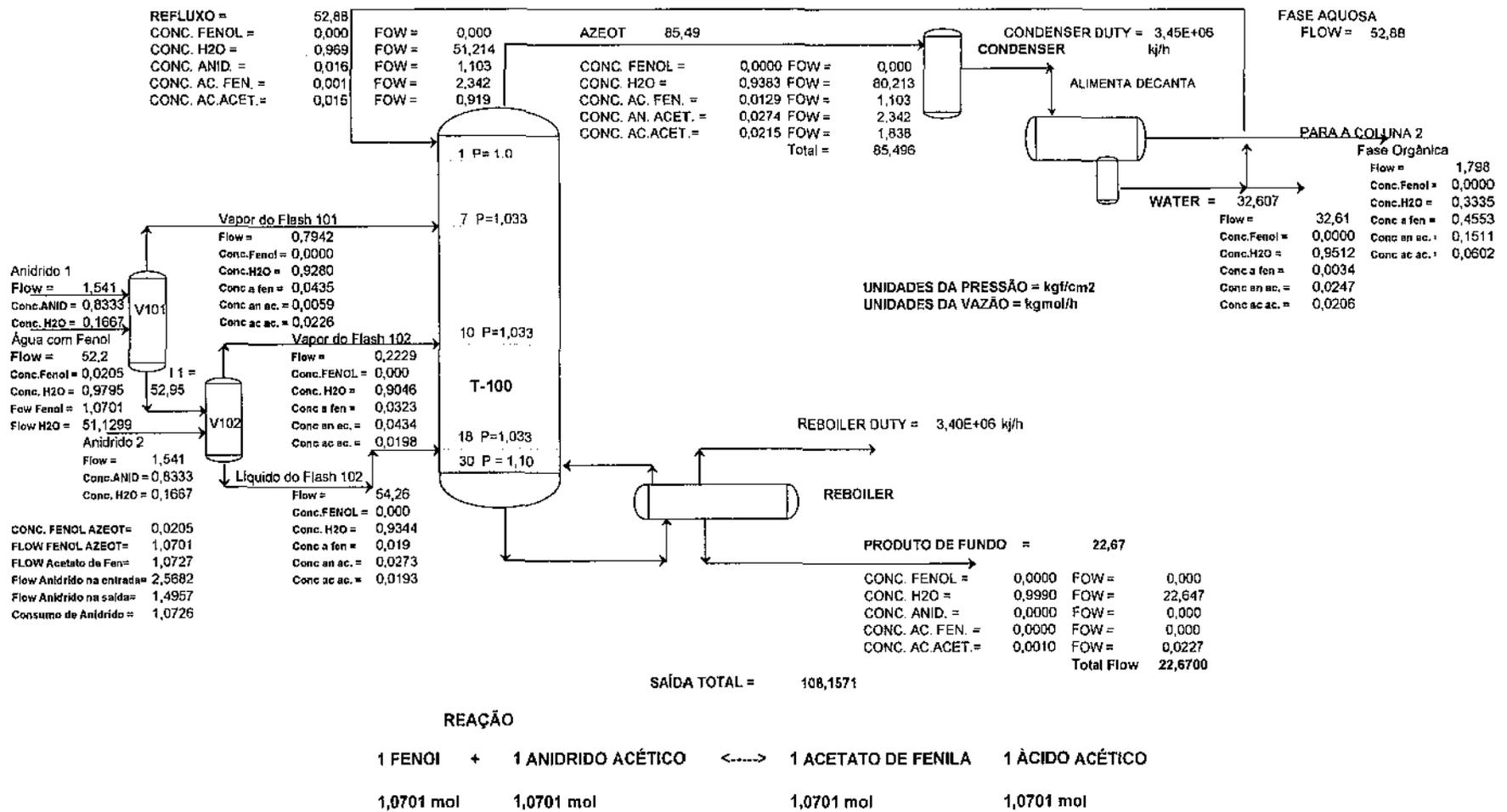


Figura V.2 Fluxograma de Processo da Coluna 1 com balanço de Massa

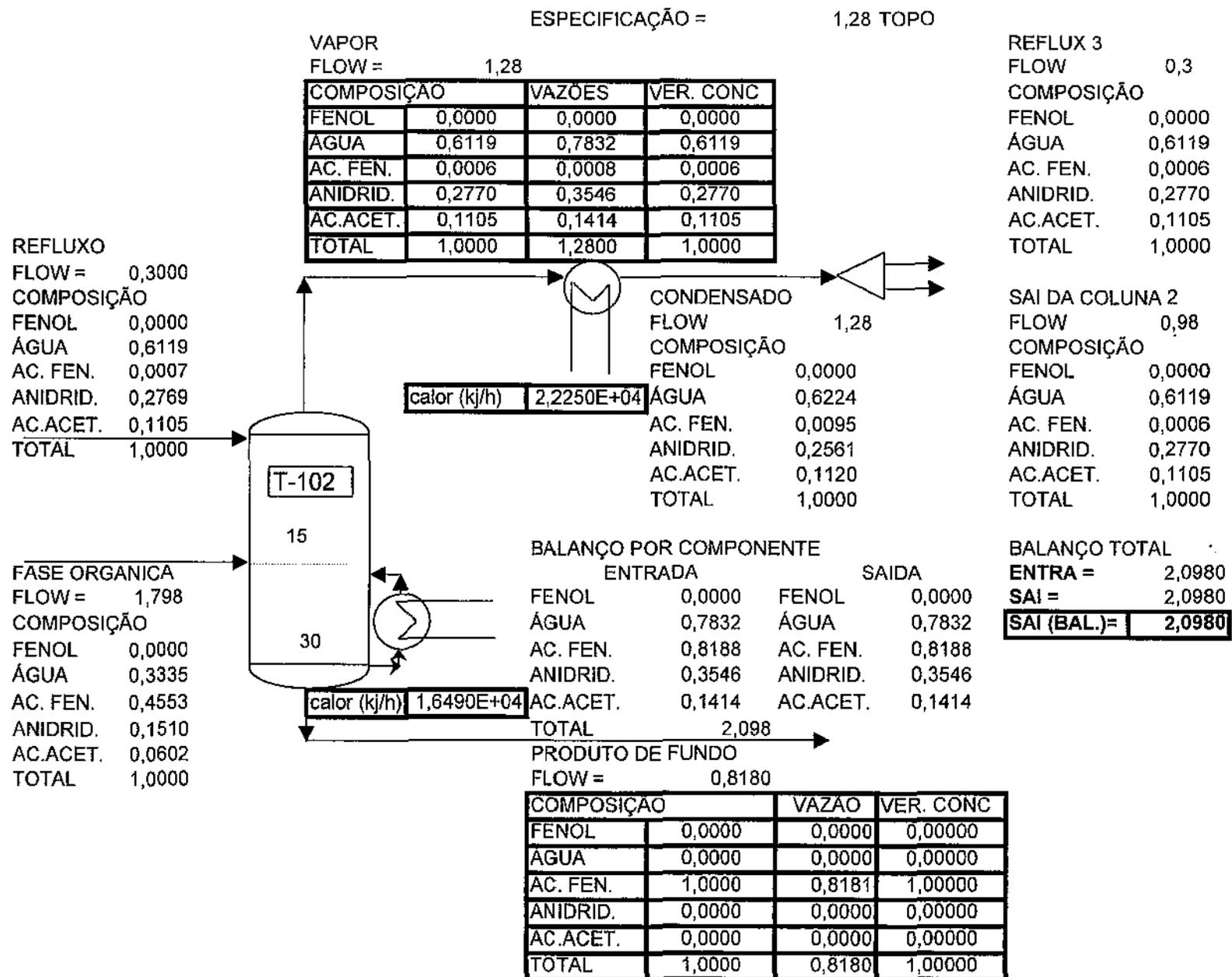


Figura V.3 Fluxograma de Processo e Balança de Massa da Coluna 2

As Tabelas V.8 e V.9 apresentam um resumo dos resultados da simulação do processo de remoção de fenol de água.

Tabela V.8. Resultados da simulação do processo de remoção de fenol de águas residuárias através da destilação reativa. Dados dos Flash's, da Primeira coluna de Destilação e do Decantador.

Propriedade	Resultados
Composição da corrente de água a ser tratada na alimentação do Primeiro Flash (V-101) (base molar)	2,05% fenol 97,95% água
Conversão do fenol (base molar) nos V-101 e V-102	100%
Calor da reação no V-101	$1,74 \times 10^4$ kJ/h
Compostos que alimentam a coluna T100	Água, Anidrido Acético, Acetato de Fenila e Ácido Acético
Composição do produto de fundo da coluna T100 (base molar)	99,9% água 0,1% ácido acético
Composição do produto de topo da coluna T100 (base molar)	93,83 % água 1,29% acetato de fenila 2,74% anidrido acético 2,15% ácido acético
Carga térmica no Refervedor da coluna	$3,4 \text{ E } 06$ kJ/h
Carga térmica no Condensador da coluna	$3,45 \text{ E } 06$ kJ/h
Composição da fase aquosa do decantador (base molar)	95,12 % água 0,34% acetato de fenila 2,47% anidrido acético 2,06% ácido acético
Composição da fase orgânica do decantador (base molar)	33,35 % água 45,53% acetato de fenila 15,11% anidrido acético 6,02% ácido acético

Tabela V.9. Resultados da simulação do processo de remoção de fenol de águas residuárias através da destilação reativa. Dados da Segunda Coluna (T102)

Propriedade	Resultados
Composição da alimentação da Coluna T102 (base molar)	33,35 % água 45,53% acetato de fenila 15,10% anidrido acético 6,02% ácido acético
Composição do produto de fundo da coluna T102 (base molar)	100% acetato de fenila
Composição do produto de topo da coluna T102 (base molar)	61,19% água 0,06% acetato de fenila 27,70% anidrido acético 11,05% ácido acético
Carga térmica no Refervedor da coluna	1,6490 E + 04 kJ/h
Carga térmica no Condensador da coluna	2,2250 E + 04 kJ/h

V.12 Conclusões

Neste Capítulo, apresentou-se uma proposta para separar fenol presente em águas residuais, em concentração azeotrópica. O processo de destilação reativa foi usado.

No projeto do processo, foram utilizados métodos para estimar a cinética da reação que foi utilizada para realizar as simulações. Para viabilizar a simulação, realizou-se a reação em 2 Flash's, cujos efluentes alimentaram a coluna de destilação.

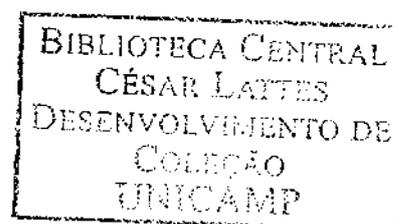
Os produtos das reações formam misturas azeotrópicas com água. Desta forma, a separação é realizada em uma coluna de destilação e num decantador que recebe o condensado dos vapores do topo da coluna de destilação. Neste decantador ocorre a formação de duas fases líquidas, aquosa e orgânica.

A fase aquosa retorna à coluna, e no fundo da coluna água praticamente pura é obtida. Os resultados revelam que a concentração de água no fundo da coluna é de 99,9%, sendo que uma pequena quantidade de ácido acético, 0,01%, está também presente.

A fase orgânica, rica em acetato de fenila (45,53%), é enviada para uma segunda coluna de destilação, que no fundo, apresenta uma concentração de 100% de acetato de fenila. No topo desta segunda coluna de destilação, tem-se 61,19% de água, 27,70% de anidrido acético, 11,05% de ácido acético e 0,06% de acetado de fenila. Uma pequena parte desta corrente faz o refluxo da coluna e o excedente deverá ser enviado para uma nova coluna, para separar ácido acético e anidrido acético da água. Como a destilação de ácido acético é uma técnica de separação conhecida, ela não faz parte do escopo deste trabalho.

O processo de purificação (eliminação do fenol da água), por sua vez, mostrou-se efetivo na solução do problema proposto, uma vez que se obteve água pura no fundo da primeira coluna e acetato de fenila praticamente puro no fundo da segunda coluna e, principalmente, eliminou-se o fenol da água.

As simulações realizadas, as Figuras V.2 e V.3, e as Tabelas V.8 e V.9 podem ser utilizadas para comprovar a eficiência do método utilizado.



CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolvimentos de processos de separação de misturas homogêneas complexas é o tema deste trabalho que utiliza a destilação a baixa pressão para a separação de mono, di e triglicerídeo de glicerol, água e ácidos graxos e, também, a destilação reativa para separar fenol da água.

A separação de mono e diglicerídeo de glicerol, água e ácidos graxos é realizada a baixa pressão para evitar a degradação térmica e limitar efeitos de corrosão. Este assunto apresentou resultados coerentes com os esperados. As simulações foram realizadas no simulador HYSYS, os resultados foram apresentados nas Figuras II.2a e II.2b e na Tabela II.6, do Capítulo II. A discussão dos resultados listada nestes itens é apresentada a seguir.

A análise dos resultados das simulações onde não há ácido graxo na alimentação demonstram que, na corrente de glicerídeos, tem-se 51% de monoglicerídeo, 34% de diglicerídeo e 15% de triglicerídeo. Nesta corrente, não se tem nenhum glicerol remanescente. Desta forma, como os mono e diglicerídeos são produtos, é importante a sua pureza como revelado nas simulações. A separação do triglicerídeo deverá ser posteriormente feita, o que não é uma separação difícil, pois existe grande diferença entre as temperaturas de ebulição destes componentes.

A corrente de glicerol apresenta 91 % de glicerol, 7% de monoglicerídeo e 2% de água. Nesta corrente, tem-se um arraste de 7% de monoglicerídeo que não é desejável, porém é necessária para evitar arraste de glicerol na corrente de glicerídeo.

Na corrente de água, têm-se 98,6% de água 0,5 % de glicerol e 0,9 % de monoglicerídeo. A perda de monoglicerídeo não é desejável, mas foi novamente necessária para garantir a qualidade dos glicerídeos.

A alimentação da coluna se constitui de 1.125 kg/h de monoglicerídeo. As perdas de monoglicerídes nas correntes de glicerol e de água são de 20kg/h, desta forma, as perdas são de 1,8% da quantidade total disponível, este valor é relativamente pequeno para os processos tradicionais.

Os resultados das simulações quando existem ácidos graxos na alimentação revelam que o fundo da coluna continua com aproximadamente 51% de monoglicerídeo, 35% de diglicerídeo e 15 % de triglicerídeo e, novamente, a corrente de glicerídeos é obtida com alta pureza.

Para evitar a saída de ácidos graxos na corrente de glicerídeos, a corrente de glicerol possui 87,7% de glicerol, 9,7 % de monoglicerídeo, 1,2% de água e 1,4% de ácido graxo. Nesta corrente, a perda de monoglicerídeo é da ordem de 28 kg/h.

Na corrente de água têm-se 97,8 % de água, 1,4% de monoglicerídeo, 0,6 % de glicerol e 0,3% de ácido graxo. Nesta corrente, a perda de monoglicerídeo é de 0,6 kg/h. Assim, a perda total de monoglicerídeo é de 28,6 kg/h ou seja, a perda total é da ordem de 2,5 %, que ainda é um valor pequeno.

A Tabela II.6 mostra as simulações realizadas onde são variados o número de estágios e o estágio da alimentação. A tabela revela que para 15 estágios só ocorreu a convergência quando o estágio de alimentação era o 12.

Para a coluna com 30 estágios, o melhor prato de alimentação foi o estágio 10, pois neste estágio há minimização da energia necessária no refeedor. Para a coluna

com 20 estágios, a conclusão é análoga, ou seja, o melhor ponto de alimentação é o estágio 10, que também, minimiza a quantidade de energia necessária no refeedor.

O segundo tema, abordado neste trabalho, está relacionado ao problema de tratamento de águas fenólicas e destilação reativa. O tema destilação reativa é de extrema relevância por se tratar de um processo alternativo de separação, para os mais diversos tipos de sistemas, além de representar toda uma classe de processos de separação via reação química, de forma robusta.

Neste segundo tema, aplica-se a destilação reativa para separar fenol presente em água residual. A mistura água-fenol é azeotrópica com uma concentração molar de 0,0205 de fenol. Esta técnica visa eliminar o fenol com o auxílio de uma reação química de fenol com anidrido acético, formando acetato de fenila e ácido acético.

A reação proposta apresentou a vantagem de ocorrer em fase líquida ou vapor e em condições de pressão atmosférica e temperaturas próximas da ebulição da água em condições normais.

Para modelar o sistema de destilação com reação química, foi necessário obter o equilíbrio químico da reação e, desta forma, tornou-se necessário, o conhecimento da cinética da reação. Como não existem dados experimentais, a cinética foi estimada.

Para estimar a cinética da reação foram utilizados dois métodos. O método de Polanyi e o método de Benson, e também verificou-se a associação de ambos os métodos. A melhor fórmula para se obter a cinética da reação foi a associação dos métodos de Benson e de Polanyi. O método de Benson foi utilizado para obter as entalpias de formação dos produtos e dos reagentes e as variações das entropias da reação e ainda a obtenção do calor específico. O calor específico permite corrigir as

entalpias e entropias para a temperatura correta. O método de Polanyi foi, então, utilizado para conhecer a energia de ativação em função da variação de entalpia obtido pelo método de Benson. O fator de frequência (A) foi também obtido a partir da variação de entropia calculada pelo método de Benson.

A cinética utilizada neste trabalho foi obtida utilizando-se a associação dos métodos de Benson e de Polanyi. A Tabela V.7 do Capítulo V mostra que a constante de equilíbrio pode ser obtida diretamente pelas variações de entalpia e de entropia, obtidas somente por Benson. Esta constante, também pode ser obtida pela relação entre as constantes da taxa de reação obtidas por Polanyi. Como os dois cálculos forneceram resultados praticamente iguais, os métodos de determinação da cinética são consistentes.

De posse da cinética, foi possível iniciar a simulação com a utilização do simulador comercial HYSYS. Em uma primeira etapa, considerou-se uma coluna de destilação composta por uma seção da coluna onde ocorre a reação e os demais estágios considerados somente com equilíbrio líquido-vapor, sem reação.

Como a reação proposta é uma reação fortemente exotérmica, o modelo matemático do HYSYS não conseguiu fechar o sistema, pois ele realiza balanço de massa e energia prato a prato e, na região da reação, tem-se uma grande entrada de energia devido à reação exotérmica, que impediu a convergência do sistema.

Para resolver o problema matemático do método, decidiu-se realizar a reação em um Flash que, conceitualmente, nada mais é que um estágio de equilíbrio equivalente a um prato da coluna de destilação. Para permitir que a conversão do fenol com anidrido acético fosse completa, foram utilizados 2 Flashes, sendo que os efluentes dos 2 Flashes são enviados a uma coluna de destilação para separar os seus componentes. Convém salientar que os efluentes dos Flash não possuem mais fenol e sim os produtos da reação e o componente que entrou em excesso. Assim, tem-se

água, acetato de fenila, anidrido acético e ácido acético.

Os componentes, acetato de fenila, anidrido acético e ácido acético formam misturas azeotrópica com água. O procedimento convencional para o tratamento de misturas azeotrópicas é a instalação de um decantador que receberá o condensado dos vapores retirados pelo topo da coluna. Uma análise das propriedades dos componentes revela que o acetato de fenila é insolúvel em água. Desta forma a fase orgânica do decantador será rica em acetato de fenila e com a presença de ácido acético e anidrido acético. Na fase aquosa tem-se água, ácido acético e anidrido acético.

A fase aquosa será reciclada para a primeira coluna. No fundo desta coluna foi retirado água com uma concentração de 99,90%, tendo-se também 0,1% de ácido acético. Esta concentração de ácido acético é considerada desprezível, mas se for necessária a sua separação, existem disponíveis métodos convencionais bem conhecidos para realizar esta separação.

A fase orgânica do decantador possui 45,53% de acetato de fenila o qual é enviado para uma segunda coluna. No fundo desta coluna, retira-se uma concentração de 100% de acetato de fenila.

No topo da segunda coluna tem-se 27,7 % de anidrido acético, 11,05% de ácido acético, 61,19 % de água e 0,06% de acetato de fenila. Esta corrente deverá, então, ser enviada para uma coluna para recuperar ácido acético da água que é um processo conhecido e não faz parte do escopo deste trabalho. Convém mencionar que as propriedades do anidrido acético revelam que, em altas temperaturas ele se decompõe em ácido acético e água. Desta forma, é provável que toda a quantidade de anidrido acético presente no topo da segunda coluna seja transformado em ácido acético e, desta forma, a separação será somente do ácido acético na água que é totalmente conhecida.

Uma análise final revela que os trabalhos realizados nesta tese estudaram sistemas complexos e atuais dentro da área de Engenharia Química.

Como trabalhos futuros, propõe-se a continuidade das separações das correntes de processos de destilação encontradas nesta tese. Além disso, propõe-se o desenvolvimento segundo a linha deste trabalho, para a separação de outros sistemas diluídos.

Outra sugestão seria a realização de ensaios experimentais para permitir a comparação entre a cinética apresentada neste trabalho e os dados experimentais.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abufares, A. e Douglas, P., 1995, Mathematical Modeling and Simulation of MTBE Catalytic Distillation Process using SpeedUp and AspenPlus, Trans. Inst. Chem. Eng., v. 73, p. 3-12.
- Afonso, A.P., Mascolo, L.F., Reis, M.H.M., Wolf, Maciel, M.R., 2004, Relatório Interno, LDPS, FEQ, UNICAMP.
- Agreda, V. H. e Partin, L. R., 1984, Reactive Distillation Process for the Production of Methyl Acetate, Patente n^o 4,435,595, USA.
- Agreda, V. H., Partin, L. R. e Heise, W. H., 1990, High-Purity Methyl Acetate via Reactive Distillation, Chem. Eng. Prog., v. 86, p. 40-46.
- Alberici, R. M., Sparrapan, R., Jardim, W. F., Eberlin, M. N., 2001. Selective Trace Level Analysis of Phenolic Compounds in Water by Flow Injection. AIChE J., v. 49, p. 2822-2841.
- Almeida-Rivera, C. P. e Grievink, J., 2004, Feasibility of Equilibrium-Controlled Reactive Distillation Process: Application of Residue Curve Mapping,

- Aly, G. e Ashour, I 1992, Applicability of the perturbed Hard Chain Equation of State of Simulation of Distillation Processes in the Oleochemical Industry Part 1: Separation of Fatty acids - Separation Science and Tecnology. 27(7): 955-974.

- Avramenko, Y., Nyström, L. e Kraslawski, A., 2004, Selection of Internais for Reactive Distillation Column - Case-Based Reasoning Approach, Comp. Chem. Eng., v. 28, p. 37-44.

- Backhaus, A. A., 1921, Continuous Processes for the Manufacture of Esters,

- Backhaus, A. A., 1922, Apparatus for Producing High Grade Esters, Patente n^o 1,403,224, USA.

- Backhaus, A. A., 1923a, Process for Producing High Grade Esters, Patente n^o 1,454,462, USA.

- Backhaus, A. A., 1923b, Process for Esterification, Patente n^o 1,454,463, USA.

- Barbosa, D. e Doherty, M. F., 1987a, Theory of Phase Diagrams and Azeotropic Conditions for Two-Phase Reactive Systems, Proceed. Roy. Soc. London A, v. 413, p. 443-458.

- Barbosa, D. e Doherty, M. F., 1987b, A New Sei of Composition Variables for the Representation of Reactive Phase Diagrams, Proceed. Roy. Soc. London A, v. 413, p. 459-464.

- Barbosa, D. e Doherty, M. F., 1988a, The Influence of Equilibrium Chemical Reactions on Vapor-Liquid Phase Diagrams, Chem. Eng. Sc., v. 43, p. 529-540.

- Barbosa, D. e Doherty, M. F., 1988b, Design and Minimum Reflux Calculations for Single-Feed Multicomponent Reactive Distillation Columns, Chem. Eng. Sc., v. 43, p. 1523-1537.

- Barbosa, D. e Doherty, M. F., 1988c, Design and Minimum Reflux Calculations for Double-Feed Multicomponent Reactive Distillation Columns, Chem. Eng. Sc., v. 43, p. 2377-2389.

- Barbosa, D. e Doherty, M. F., 1988d, The Simple Distillation of Homogeneous Reactive Mixtures, Chem. Eng. Sc., v. 43, p. 541-550.
- Baur, R., Taylor, R. e Krishna, R., 2003, Bifurcation Analysis for TAME Synthesis in a Reactive Distillation Column: Comparison of Pseudo-Homogeneous and Heterogeneous Reaction Kinetics Models,, Chem. Eng. Proc.,v. 42, p. 211-221.

- Baur, R., Higler, A. P., Taylor, R. e Krishna, R., 2000, Comparison of Equilibrium Stage and Nonequilibrium Stage Models for Reactive Distillation, Chem. Eng. J., v. 76, p. 33-47.

- Beckmann, A., Nierlich, F., Pöpken, T., Reusch, D., von Scala, C. e Tuchlenski, A., 2002, Industrial Experience in the Scale-Up of Reactive Distillation with Examples from C4-Chemistry, Chem. Eng. Sc., v. 57, p. 1525-1530.

- Benson, S. W., Cruickshank, F. R., Golden, D. M., Haugen, G. R., O'Neal, H. E., Rodgers, A. S., Shaw, R. e Walsh, R., 1969, Additivity Rules for the Estimation of Thermochemical Properties, Chem. Rev., v. 69, p. 279-324.

- Benson, S. W., Thermochemical Kinetics, John Wiley, 1968.

- Berman, S., Isbenjian, H., Sedoff, A. e Othmer, D. F., 1948a, Esterification. Continuous Production of Dibutyl Phthalate in a Distillation Column, Ind. Eng. Chem., v. 40, p. 2139-2148.

- Berman, S., Melnychuk, A. e Othmer, D. F., 1948b, Dibutyl Phthalate. Reaction Rate of Catalytic Esterification, Ind. Eng. Chem., v. 40, p. 1312-1319.

- Bessling, B., Schembecker, G. e Simmrock, K. H., 1997, Design of Processes with Reactive Distillation Line Diagrams, Ind. Eng. Chem. Res., v. 36, p. 3032-3042.

- Bezzo, F., Bertucco, A., Forlin, A. e Barolo, M., 1999, Steady-State Analysis of an Industrial Reactive Distillation Column, Sep. Pur. Technol., v. 16, p. 251-260.

- Bhattacharyya, K.G., Taluk das, A.K., Das, P. E Silva Sankes, 2001. AI- MCM- 41, cat. Comm, V.2.

- Boudart, M., Kinetics of Chemical Processes, Prentice – Hall, Inc., 1968

- Bravo, J. L., Pyhalahiti, A. e Järvelin, H., 1993, Investigations in a Catalytic Distillation Plant: Vapour/Liquid Equilibrium, Kinetics, and Mass Transfer Issues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 2220-2225.
- Broekhuis, R. R., Lynn, S. e King, C. J., 1994, Recovery of Propylene Glycol from Dilute Aqueous Solutions via Reversible Reaction with Aldehydes,
- Buzad, G. e Doherty, M. F., 1994, Design of Three-Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed-Point Methods, *Chem. Eng. Sc.*, v. 49, p. 1947-1963.
- Chen, F., Huss, R. S., Malone, M. F. e Doherty, M. F., 2000, Simulation of Kinetic Effects in Reactive Distillation, *Comp. Chem. Eng.*, v. 24, p. 2457-2472.
- Ciric, A. R. e Gu, D., 1994a, Synthesis of Nonequilibrium Reactive Distillation by MINLP Optimisation, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, v. 40, p. 1479-1487.
- Ciric, A. R. e Miao, P., 1994b, Steady State Multiplicities in an Ethylene Glycol Reactive Distillation Column, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 33, p. 2738-2748.
- Cleary, W. e Doherty, M. F., 1985, Separation of Closely Boiling Mixtures by Reactive Distillation. 2. Experiments, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 24, p. 1071-1073. *Comp. Chem. Eng.*, v. 28, p. 17-25.

- Cunill, F., Villa, M., Izquierdo, J. F., Iborra, M e Tejero, J., 1993. Effect of Water Presence on Methyl tert-Butyl Ether and Ethyl tert-Butyl Ether Liquid-Phase Synthesis, *Ind. Eng Chem. Res.*, v.32, p564-569.
- Davidsohn, J.; Beller, J.; Davidsohn, A., 1968, *Fatty Acid's, Their Chemistry, Properties, Production and Uses*. Kars S. Markley, John Wiley.
- Dávila, P. A. e Ortiz, I., 2004, Simulación dei Proceso de Producción dei Éter Etil tert-Butílico (ETBE). Influencia da la Relación Etanol/Isobuteno, *Inf. Tecnol.*, v. 15, p. 3-6.
- Daza, O. S., Perez-Cisneros, E. S., Bek-Pedersen, E. e Gani, R., 2003, *Graphical and Stage-to-Stage Methods for Reactive Distillation Column Design*,
- DeGarmo, J. L., Parulekar, V. N. e Pinjala, V., 1992, Consider Reactive Distillation, *Chem. Eng. Prog.*, v. 88, p. 43-50.
- Doherty, M. F. e Malone, M. F., 2001, *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill Companies, Inc., New York.
- Doherty, M. F. e Buzad, G., 1992, Reactive Distillation by Design, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, v. 70A, p. 448-458.

- Doherty, M. F. e Buzad, G., 1994, New Tools for the Design of Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns, *Comp. Chem. Eng.*, v. 18, p. S1-S13.

- Doherty, M. F., 1990, A Topological Theory of Phase Diagrams for Multiphase Reacting Mixtures, *Proceed. Roy. Sc., London A*, v. 430, p. 669-678.

- Espinosa, J., Aguirre, P. e Perez, G. A, 1995a, Product Composition Regions of Single-Feed Reactive Distillation Columns: Mixtures Containing Inerts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 853-861.

- Espinosa, J., Aguirre, P. e Perez, G. A, 1995b, Some Aspects in the Design of Multicomponent Reactive Distillation Columns Including Nonreactive Species, *Chem. Eng. Sc.*, v. 50, p. 469-484.

- Espinosa, J., Aguirre, P., Frey, T. e Stichlmair, J. G., 1999, Analysis of Finishing Reactive Distillation Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 187-196.

- Fair, J. R., 1998, Design Aspects for Reactive Distillation, *Chem. Eng.*, v. 105, p. 158.

- Fredenslund, A.; Gmehling, J. & Ramussen, T. 1977 - Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC a Group Contribution Method. - Ed. Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam.

- Fregolete, L. V., Obtenção de monoglicerídeos de alta concentração através do Processo de Destilação Molecular, Tese de Mestrado a ser defendida em 16/01/06, LDPS/FEQ/UNICAMP.

- Frey, T. e Stichlmair, J. G., 1999, Thermodynamic Fundamentals of Reactive Distillation, Chem. Eng. Technol., v. 22, p. 11-18.

- Frey, T., Nierlich, F., Pöpken, T., Reusch, D., Stichlmair, J. G. e Tuchlenski, A., 2003, Application of Reactive Distillation and Strategies in Process Design, em Reactive Distillation - Status and Future Directions, Sundmacher, K. e Kienle, A. (editors), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.

- Froment, G.F., 1999, "Kinetic Modelling of Acid – Catalyzed oil Refining Processes", Catalysis Today, 52, 153-163.

- Frost, A.A., Pearson, R.G., 1961, Kinetics and Mechanism, John Wiley & Sons.

- Gadewar, S. B., Malone, M. F. e Doherty, M. F., 2000, Selectivity Targets for Batch Reactive Distillation, Ind. Eng. Chem. Res., v. 39, p. 1565-1575.

- Gadewar, S. B., Malone, M. F. e Doherty, M. F., 2002, Feasible Region for a Countercurrent Cascade of Vapor-Liquid CSTRs, AIChE J., v. 48, p. 800-814.

- Gaikar, V. G. e Sharma, M. M., 1989, Separation through Reactions and Other Novel Strategies, Sep. Pur. Methods, v. 18, p. 111-176.
- Gangadwala, J., Kienle, A., Stein, E. e Mahajani, S., 2004, Production of Butyl Acetate by Catalytic Distillation: Process Design Studies, Ind. Eng. Chem. Res., v. 43, p. 136-143.
- Giessler, S., Danilov, R. Y., Pisarenko, R. Y., Serafimov, L. A., Hasebe, S. e Hashimoto, I., 1998, Feasibility Study of Reactive Distillation Using the Analysis of the Statics, Ind. Eng. Chem. Res., v. 37, p. 4375-4382.
- Giessler, S., Danilov, R. Y., Pisarenko, R. Y., Serafimov, L. A., Hasebe, S. e Hashimoto, L., 1999, Feasible Separation Modes for Various Reactive Distillation Systems, Ind. Eng. Chem. Res., v. 38, p. 4060-4067.
- Girolamo, M. D. e Tagliabue, L., 1999, MTBE and Alkylate Co-Production: Fundamentals and Operating Experience, Cat. Today, v. 52, p. 307-319.
- Glasser, D., Hildebrandt, D. e Crowe, C., 1987, A Geometric Approach to Steady Flow Reactors: the Attainable Region and Optimization in Concentration Space, Ind. Eng. Chem. Res., v. 26, p. 1803.
- Grosser, J., Doherty, M. e Malone, M., 1987, Modeling of Reactive Distillation Systems, Ind. Eng. Chem. Res., v. 26, p. 983-989.

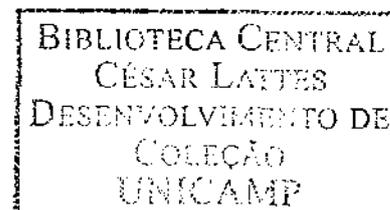
- Guisnet, M., Lukyanov, D.B., Jayat, F., Magnoux, P., Neves, I., 1995, Kinetic Modeling of Phenol acylation with acetic acid an HZ SM5, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1624-1629.
- Hansch, C., Leo, A., Taft, R.W., 1991. A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters, *Chem. Rev.*, 91, 165-195.
- Hartman, L. e Esteves, W., 1982, *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais*; UNICAMP-S.P.
- Hauan, S., e Lien, K. M., 1998, A Phenomena Based Design Approach to Reactive Distillation, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, v. 76A, p. 396-407.
- Hauan, S., Hertzberg, T. e Lien, K. M., 1995a, Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 987-991.
- Hauan, S., Hertzberg, T. e Lien, K. M., 1995b, Multiplicity in Reactive Distillation of MTBE, *Comp. Chem. Eng.*, v. 19, p. S327-S332.
- Hauan, S., Schrans, S. M. e Lien, K. M., 1997, Dynamic Evidence of the Multiplicity Mechanism in Methyl tert-Butyl Ether Reactive Distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, p. 3995-3998.

- Henley, E. J. e Seader, J. D., 1981, Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, John Wiley & Sons, New York.
- Higler, A. P., Krishna, R., Ellenberger, J. e Taylor, R., 1999, Counter-Current Operation of a Structured Catalytically Packed Bed Reactor: Liquid-Phase Mixing and Mass Transfer, Chem. Eng. Sc., v. 54, p. 5145-5152.
- Higler, A. P., Taylor, R. e Krishna, R., 1999b, Nonequilibrium Modelling of Reactive Distillation: Multiple Steady States in MTBE Synthesis, Chem. Eng. Sei., v. 54, p. 1389-1395.
- Holland, C. D., 1981, Fundamentals of Multicomponent Distillation, McGraw-Hill Companies, Inc., New York.
- Huang, Y., Sundmacher, K., Qi, Z. e Schlünder, E., 2004, Residue Curve Maps of Reactive Membrane Separation, Chem. Eng. Sc., v. 59, p. 2863-2879, Ind. Eng. Chem. Res., v. 33, p. 3230-3237.
- Islā, M. A. e Irazoqui, H. A., 1996, Modeling, Analysis, and Simuiação of a Methyl tert-Butyl Ether Reactive Distillation Column, Ind. Eng. Chem. Res., v. 35, p. 2696-2708.
- Jacobs, R. e Krishna, R., 1993, Multiple Solutions in Reactive Distillation for Methyl tert-Butyl Ether Synthesis, Ind. Eng. Chem. Res., v. 32, p. 1706-1709.

- Jiménez, L. e Costa-López, J., 2002, The Production of Butyl Acetate and Methanol via Reactive and Extractive Distillation. II. Process Modeling, Dynamic Simulation, and Control Strategy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 6735-6744.
- Jiménez, L., Garvin, A. e Costa-López, J., 2002, The Production of Butyl Acetate and Methanol via Reactive and Extractive Distillation. I. Chemical Equilibrium, Kinetics, and Mass-Transfer Issues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 6663-6669.
- Jiménez, L., Wanhschafft, O. M. e Julka, V., 2001, Analysis of Residue Curve Maps of Reactive and Extractive Distillation Units, *Comp. Chem. Eng.*, v. 25, p. 635-642.
- Kenig, E. Y., Bader, H., Górak, A., Bessling, B., Adrian, T. e Schoenmakers, H., 2001, Investigation of Ethyl Acetate Reactive Distillation Process, *Chem. Eng. Sc.*, v. 56, p. 6185-6193.
- Keyes, D. B., 1932, Esterification Processes and Equipment, *Ind. Eng. Chem.*, v. 24, p. 1096-1103.
- Kloker, M., Kenig, E. Y., Górak, A., Markusse, A. P., Kwant, G. e Moritz, P., 2004, Investigation of Different Column Configurations for the Ethyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation, *Chem. Eng. Proc.*, v. 43, p. 791-801.
- Knifton, J. F., Anantaneni, P. R., Dai, P. E. e Stockton, M. E., 2003, Reactive Distillation for Sustainable, High 2-Phenyl LAB Production, *Cat. Today*, v. 79-80, p. 77-82.

- Lee, J. W. e Westerberg, A. W., 2001a, Graphical Design Applied to MTBE and Methyl Acetate Reactive Distillation Processes, *AIChE J.*, v. 47, p. 1333-1345.
- Lee, J. W., Huan, S. e Westerberg, A. W., 2000a, Graphical Methods for Reaction Distribution in a Reactive Distillation Column, *AIChE J.*, v. 46, p. 1218-1233.
- Lee, J. W., Huan, S. e Westerberg, A. W., 2000b, Extreme Conditions in Binary Reactive Distillation, *AIChE J.*, v. 46, p. 2225-2236.
- Lee, J. W., Huan, S. e Westerberg, A. W., 2001b, Feasibility of a Reactive Distillation Column with Ternary Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 2714-2728.
- Leyes, C. E. e Othmer, D. F., 1945a, Continuous Esterification of Butanol and Acetic Acid. Kinetic and Distillation Considerations, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, v. 41, p. 157-196.
- Leyes, C. E. e Othmer, D. F., 1945b, Esterification of Butanol and Acetic Acid, *Ind. Eng. Chem.*, v. 37, p. 968-977.
- Lockett, M. J., 1986, *Distillation Tray Fundamentals*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Lowry, T.H.; Richardson, K.S., 1987, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, Third Edition, Harper & Row.

- Lawson, K. e Nkosi, B., 1999, Production of MIBK Using Catalytic Distillation Technology, Patente nº 6,008,416, USA.
- Mahajani, S. M., 1999a, Design of Reactive Distillation Columns for Multicomponent Kinetically Controlled Reactive Systems, Chem. Eng. Sc., v. 54, p. 1425-1430.
- Mahajani, S. M. e Kolah, A. K., 1996, Some Design Aspects of Reactive Distillation Columns (RDC), Ind. Eng. Chem. Res., v. 35, p. 4587-4596.
- Mahajani, S. M., 1999b, Kinetic Azeotropy and Design of Reactive Distillation Columns, Ind. Eng. Chem. Res., v. 38, p. 177-186.
- Mahler H., R.; Markleys, S.; Shlenk, H.; Shofield, C., R.; Sonntag N.; Swen, D. & Woodbine, M. 1964, Fatty Acids: Their Chemistry, Properties, production and Uses. Part.3; 2ªed.; Ed. Interscience Publishers; Nova York;.
- Marchionna, M., Girolamo, M. D. e Patrini, R., 2000, Light Olefins Dimerization to High Quality Gasoline Components, Cat. Today, v. 53, p. 1-7.
- Mascolo, L.F., Simulação Dinâmica e Novos Desenvolvimentos do Processo de Destilação Reativa, Tese de Doutorado, LDPS/FEQ, UNICAMP, Janeiro de 2005.



- McDonald, C. M. e Floudas, C. A., 1997, GLOPEQ: A New Computational Tool for the Phase and Chemical Equilibrium Problem, *Comput. Chem. Eng.*, v. 21, p. 1-23.
- Melles, S., Grievink, J. e Schrans, S. M., 2000, Optimisation of the Conceptual Design of Reactive Distillation Columns, *Chem. Eng. Sc.*, v. 55, p. 2089-2097.
- Moeres, C., Kenig, E. Y. e Górak, A., 2003, Modelling of Reactive Separation Processes: Reactive Absorption and Reactive Distillation, *Chem. Eng. Proc.*, v. 42, p. 157-178.
- Mohl, K. D., Kienle, A., Gilles, E. D., Rapmund, P., Sundmacher, K. e Hoffmann, U., 1999, Steady-State Multiplicities in Reactive Distillation Columns for the Production of Fuel Ethers MTBE and TAME: Theoretical Analysis and Experimental Verification, *Chem. Eng. Sc.*, v. 54, p. 1029-1043.
- Monroy-Loperena, R. e Alvarez-Ramirez, J., 1999, On the Steady-State Multiplicities for an Ethylene Glycol Reactive Distillation Column, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 451-455.
- Morrison, R. Boyd, R., *Química Orgânica*, 7ª edição, 1973.
- Nijhuis, S. A., Kerkhof, F. P. J. M. e Mak, A. N. S., 1993, Multiple Steady States during Reactive Distillation of Methyl tert-Butyl Ether, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 2767-2774.

- Nisoli, A., Malone, M. F. e Doherty, M. F., 1997, Attainable Regions for Reaction with Separation, *AIChE J.*, v. 43, p. 374-387.
- Okasinski, M. J. e Doherty, M. F., 1998, Design Method for Kinetically Controlled, Staged Reactive Distillation Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 2821-2834.
- Okur, H. e Bayramoglu, M., 2001, The Effect of the Liquid-Phase Activity Model on the Simulation of Ethyl Acetate Production by Reactive Distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 3639-3646. Patente n2 1,400,849, USA.
- Pekkanen, M., 1995, A Local Optimization Method for the Design of Reactive Distillation, *Comp. Chem. Eng.*, v. 19, p. S235-S240.
- Peng, J., Lextrait, S., Edgar, T. F. e Eldridge, R. B., 2002, A Comparison of Steady-State Equilibrium and Rate-Based Models for Packed Reactive Distillation Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 2735-2744.
- Perez-Cisneros, E. S., Gani, R. e Michelsen, M. L., 1997, Reactive Separation Systems. Part I: Computation of Physical and Chemical Equilibrium, *Chem. Eng. Sc.*, v. 52, p. 527-543.
- Perez-Cisneros, E. S., Schenk, M., Gani, R. e Pilavachi, P. A., 1996, Aspects of Simulation, Design and Analysis of Reactive Distillation Operations, *Comp. Chem. Eng.*, v. 20, p. S267-S272.

- Perry, R. H., Green, D. W. e Maloney, J. O., 1997, Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill Companies, Inc., New York.

- Pilavachi, P. A., Schenk, M., Perez-Cisneros, E. S. e Gani, R., 1997, Modeling and Simulation of Reactive Distillation Operations, Ind. Eng. Chem. Rés., v. 36, p. 3188-3197.

- Pinto, R.T.P., Lintomen, L., Luz Jr., L.F.L., Wolf, Maciel M.R., 2005, "Strategies for recovering phenol from wastewater: thermodynamic evaluation and environmental concerns", Fluid Phase Equilibria, 228-229, 447-457.

- Podrebarac, G. G., Ng, F. F. T. e Rempel, G. L., 1998a, The Production of Diacetone Alcohol with Catalytic Distillation. Part I: Catalytic Distillation Experiments, Chem. Eng. Sei., v. 53, p. 1067-1075.

- Podrebarac, G. G., Ng, F. F. T. e Rempel, G. L., 1998b, The Production of Diacetone Alcohol with Catalytic Distillation. Part II: A Rate-Based Catalytic Distillation Model for the Reaction Zone, Chem. Eng. Sei., v. 53, p. 1077-1088.

- Polaert, L, Wilhelm, A. M. e Delmas, H. 2002, Phenol Wastewater Treatment by a Two-Step Adsorption-Oxidation Process on Activated Carbon, Chem. Eng. Sci., v. 57, p. 1585-1890.

- Polanyi, M., Z., Elektrochem., 26, 50, 1920.

- Potts, R.,H. & White, F.,B. 1953 - Fractional Distillation of Fatty Acids - American Oil Chemist's Society. 30 (2): 49-53.

- Ralev, N. e Dobrudjaliev, D. 1991, Prediction of vapor-liquid equilibrium of saturated high fatty acid using ASOG group-contribution method. - Fluid Phase Equilibria (65): 159-165.

- Rapmund, P., Sundmacher, K. e Hoffmann, U., 1998, Multiple Steady States in a Reactive Distillation Column for the Production of the Fuel Ether TAME. PartII. Experimental Validation, Chem. Eng. Technol., v. 21, p. 136-139.

- Reid, C. R; Prausnitz, M. J. & Poling E, B. 1988, The Properties of Gases and Liquids - 4^{ed}; Ed. MacGraw-Hill International EditionsChemical Engineering Series; Nova York.

- Reis, M.H.M., Oliveira, Hueder P.M. de., Mascolo, Liege F.S., Atvars, Teresa D.Z., Maciel, Maria Regina Wolf. 2005, Estados Unidos. Density functional theory applied to thermochemical calculations for phenol reactions, Fluid Phase Equilibria,v. 228-29, p. 459-464.

- Rihko, L. K. e Krause, A. O. I., 1995, Kinetics of Heterogeneously Catalyzed tert-Amyl Methyl Ether Reactions in the Liquid Phase, Ind. Eng. Chem. Res., v. 34, p. 1172-1180.

- Rihko, L. K., Kiviranta-Pääkkönen, P. K. e Krause, A. O. I., 1997, Kinetic Model for the Etherification of Isoamylenes with Methanol, Ind. Eng. Chem. Res., v. 36, p. 614-621.

- Roat, S. D., Downs, J. J., Vogel, E. F. e Doss, J. E., 1986, The Integration of Rigorous Dynamic Modeling and Control System Synthesis for Distillation Columns: An Industrial Approach, em Chemical Process Control, Morari, M. e McAvoy, T. J. (editors), Elsevier, New York.

- Rose, A. e Supina, R. W. 1961, Vapor Pressure and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Ester of Common Saturated Normal Fatty Acids - Journal of Chemical and Engineering Data. 6. (2): 173-179.

- Ruiz, C. A., Basualdo, M. S. e Scenna, N. J., 1995, Reactive Distillation Dynamic Simulation, Trans. Inst. Chem. Eng., v. 73A, p. 363-378.

- Saha, B., Chopade, S. P. e Mahajani, S. M., 2000, Recovery of Dilute Acetic Acid through Esterification in a Reactive Distillation Column, Cat. Today, v. 60, p. 147-157.

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

- Satiemperakul, S., Sheikheldin, S. Y. Cardwell, T. J., Cattrall, R.W., Castro, M.D. L., McKelvie, I. D. e Kolev, S.D., 2003, Pervaporation-Flow Injection Analysis of Phenol after On-Line Derivatisation to Phenyl Acetate, Anal. Chim. Act, v.485, p. 37-42.

- Sawistowski, H. e Pilavakis, P. A., 1988, Performance of Esterification in a Reaction-Distillation Column, Chem. Eng. Sc., v. 43, p. 355-360.

- Schembecker, G. e Tlatlik, S., 2003, Process Synthesis for Reactive Separations, Chem. Eng. Proc., v. 42, p. 179-189.
- Schenk, M., Gani, R., Bogle, D. e Pistikopoulos, E. N., 1999, A Hybrid Modelling Approach for Separation Systems Involving Distillation, Trans. Inst. Chem. Eng.,v. 77A, p. 519-534.
- Schiavolin, M., Tese de Mestrado, LDPS/FEQ/UNICAMP, 2001.
- Schniep, L. E., Dunning, J. W. e Lathrop, E. C., 1945, Continuous Process for Acetylation of 2,3-Butylene Glycol, Ind. Eng. Chem., v. 37, p. 872-877.
- Schoenmakers, H. G. e Bessling, B., 2003a, Reactive Distillation Process Development in the Chemical Process Industries, em Reactive Distillation -Status and Future Directions, Sundmacher, K. e Kienle, A. (editors), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.
- Seader, J. D. e Henley, E. J., 1998, Separation Process Principles, John Wiley & Sons, New York.
- Seader, J.D., 1985, The B.C. (Before Computers) and A.D. of Equilibrium-Stage Operations, Chem. Eng. Educ., v. 19, p. 88-103.
- Seider, W. D. e Widagdo, S., 1996, Multiphase Equilibria of Reactive Systems, Fluid Phase Eq., v. 123, p. 283-303.

- Serafimov, L. A., Pisarenko, Y. A. e Kulov, N. N., 1999, Coupling Chemical Reaction with Distillation: Thermodynamic Analysis and Practical Applications, Chem. Eng. Sei., v. 54, p. 1383-1388.
- Sharma, M. M. e Mahajani, S. M., 2003, Industrial Applications of Reactive Distillation, em Reactive Distillation - Status and Future Directions, Sundmacher, K. e Kienle, A. (editors), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.
- Sirola, J. J., 1995, An Industrial Perspective on Process Synthesis, Found. Comp. Aided. Proc. Des., v. 91, p. 222-233.
- Simandl, J. e Svrcek, W. Y., 1991, Extension of the Simultaneous-Solution and Inside-Outside Algorithms to Distillation with Chemical Reactions, Comp. Chem. Eng., v. 15, p. 337-348.
- Smith, W. R. e Missen, R. W., 1982, Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms, John Wiley & Sons, New York.
- Sneesby, M., Tadé, M. e Smith, T., 1998a, Steady-State Transitions in the Reactive Distillation of MTBE, Comp. Chem. Eng., v. 22, p. 879-892.
- Sneesby, M., Tadé, M. e Smith, T., 1998b, Mechanistic Interpretation of Multiplicity in Hybrid Reactive Distillation: Physically Realizable Cases, Ind. Eng. Chem. Res., v. 37, p. 4424-4433.

- Solokhin, A. V. e Blagov, S. A., 1996, Reactive-Distillation is an Advanced Technique of Reaction Process Operation, Chem. Eng. Sc., v. 51, p. 2559-2564.
- Sontag, N. 1984 - New Development in the Fatty Acid Industry in América - JAOCS 61 (2) 229-232.
- Spes, H., 1966, Katalytische Reaktionen in Ionenaustaucherkolonnen unter Verschiebung des Chemische Gleichgewichts, Chem. Atg./Chem. App., v. 90, p. 443-446.
- Stage, H. 1987, Optimal Conditions for Fatty Acid Distillation and Fraction in Relation to Energy Consumption, Product Quality, Yield and Enviromental Load - Fat Science and Technology 89 (9): 345-352.
- Stage, H., 1984, Fatty Acid Fraction by Column Distillation: Purity, Energy consumption and Operating Conditions. - JAOCS. 61. (2): 204-213.
- Stichlmair, J. G. e Fair, J. R., 1998, Distillation Principles and Practice, Wiley-VCH, New York.
- Stichlmair, J. G. e Frey, T., 1999, Reactive Distillation Processes, Chem. Eng. Technol., v. 22, p. 95-103.

- Subawalla, H. e Fair, J. R., 1999, Design Guidelines for Solid-Catalyzed Reactive Distillation Systems, Chem. Eng. Sc., v. 38, p. 3696-3709.

- Sundmacher, K. e Hoffmann, U., 1999, Multiple Reactions in Catalytic Distillation Processes for the Production of the Fuel Oxygenates MTBE and TAME: Analysis by Rigorous Model and Experimental Validation, Chem. Eng. Sc., v. 54, p. 2839-2847.

- Sundmacher, K. e Qi, Z., 2003, Conceptual Design Aspects of Reactive Distillation Processes for Ideal Binary Mixtures, Chem. Eng. Proc., v. 42, p. 191-200.

- Sundmacher, K. e Hoffmann, U., 1994a, A Macrokinetic Analysis of MTBE-Synthesis in Chemical Potentials, Chem. Eng. Sc., v. 49, p. 3077-3089.

- Sundmacher, K. e Hoffmann, U., 1994b, Multicomponent Mass Transfer and Energy Transport on Different Length Scales in a Packed Reactive Distillation Column for Heterogeneously Catalysed Fuel Ether Production, Chem. Eng. Sc., v. 49, p. 4443-4464.

- Sundmacher, K. e Hoffmann, U., 1995, Oscillatory Vapor-Liquid Transport Phenomena in a Packed Reactive Distillation Column for Fuel Ether Production, Chem. Eng. J., v. 57, p. 219-228.

- Suzuki, I., Yagi, H., Komatsu, H. e Hirata, M., 1971, Calculation of Multicomponent Distillation Accompanied by Chemical Reaction, J. Chem. Eng. Japan, v. 4, p. 26-33.

- Tadé, M. O. e Tian, Y., 2000, Conversion Inference for ETBE Reactive Distillation, Sep. Purif. Technol., v. 19, p. 85-91.

- Tang, Y.T., Huang, Huang, H. P,Chien I L.,2003, Design of complete Ethyl Acetate Reactive Distillation System, J. Chem. Eng. Japan, v. 36, n.11, pp 1352-1363

- Tanskanen, J., Pohjola, V. J. e Lien, K. M., 1995, Phenomenon Driven Process Design Methodology: Focus on Reactive Distillation, Comp. Chem. Eng., v. 19, p. S77-S82.

- Tarakranjan, G., Narayan, C. P. e Adhikari, B., 2002, Synthesis and Performance of a Novel Polyurethaneurea as Pervaporation Membrane for the Selective Removal of Phenol from Industrial Waste Water, Bull. Mat. Sci., v. 25, p. 533-536.

- Taylor, R. e Krishna, R., 2000, Modelling Reactive Distillation, Chem. Eng. Sc., v. 55, p. 5183-5229.

- Taylor,R. e Lúcia, A., 1994, Modeling and Analysis of Multicomponent Separation Processes, trabalho apresentado na 4th International Conference on Foundations of Computer-Aided Process Design, Snowmass, USA.

- Terrill, D. L.; Sylvestre, L. F. e Doherty, M. F., 1985, Separation of Closely Boiling Mixtures by Reactive Distillation. 1. Theory, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 24, p. 1062-1071.

- Thiel, C., Sundmacher, K. e Hoffmann, U., 1997a, Synthesis of ETBE: Residue Curve Maps for the Heterogeneously Catalysed Reactive Distillation Process, *Chem. Eng. J.*, v. 66, p. 181-191.

- Thiel, C., Sundmacher, K. e Hoffmann, U., 1997b, Residue Curve Maps for Heterogeneously Catalysed Reactive Distillation of Fuel Ethers MTBE and TAME, *Chem. Eng. Sc.*, v. 52, p. 993-1005.

- Towler, G. P. e Frey, S. J., 2000, Reactive Distillation, em *Reactive Separation Processes*, Kulprathipanja, S. (editor), Taylor and Francis, Philadelphia.

- Tuchlenski, A., Beckmann, A., Reusch, D., Dussel, R., Weidlich, U. e Janowsky, R., 2001, Reactive Distillation. Industrial Applications, Process Design and Scale-Up, *Chem. Eng. Sc.*, v. 56, p. 387-394.

- Ung, S. e Doherty, M. F., 1995c, Synthesis of Reactive Distillation Systems with Multiple Equilibrium Chemical Reactions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 2555-2565.

- Ung, S. e Doherty, M. F., 1995a, Calculation of Residue Curve Maps for Mixtures with Multiple Equilibrium Chemical Reactions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 3195-3202.

- Ung, S. e Doherty, M. F., 1995b, Necessary and Sufficient Conditions for Reactive Azeotropes in Multireaction Mixtures, *AIChE J.*, v. 41, p. 2383-2392.
- Ung, S. e Doherty, M., 1995d, Vapor-Liquid Phase Equilibrium in Systems with Multiple Chemical Reaction, *Chem. Eng. Sc.*, v. 50, p. 23-48.
- Ung, S. e Doherty, M., 1995e, Theory of Phase Equilibria in Multireaction Systems, *Chem. Eng. Sc.*, v. 50, p. 3201-3216.
- Van Tiggelen, A.; Peeters, I., Burke, R., 1965, *Chem Eng Sci*, 20, 529
- Venkatamaran, S., Chan, W. e Boston, J., 1990, Reactive Distillation Using AspenPlus, *Chem. Eng. Prog.*, v. 86, p. 45-53.
- Walas, S. M., 1985, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth, Boston.
- Westerberg, A. W., Lee, J. W. e Huan, S., 2000, Synthesis of Distillation-Based Processes for Non-Ideal Mixtures, *Comp. Chem. Eng.*, v. 24, p. 2043-2054.
- Wu, Q., Hu, X. e Yue, P., 2003, Kinetics Study on Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol, *Chem. Eng. Sc.*, v. 58, p. 923-928.

- Yang, B., Yang, S. e Wang, H., 2001, Simulation for the Reactive Distillation Process to Synthesize Ethyl tert-Butyl Ether, J. Chem. Eng. Japan, v. 34, p. 1165-1170.
- Zhicai, Y., Xianbao, C. e Jing, G., 1998, Esterification-Distillation of Butanol and Acetic Acid, Chem. Eng. Sc., v. 53, p. 2081-2088.