

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO**

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO REATIVA

VILMAR STEFFEN

TOLEDO - PR

2010

VILMAR STEFFEN

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO REATIVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

TOLEDO - PR

2010

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

S817m Steffen, Vilmar
Modelagem e simulação de colunas de destilação reativa /
Vilmar Steffen. -- Toledo, PR : [s. n.], 2010
177 f. : il.
Orientador: Dr. Edson Antonio da Silva
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) -
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo.
Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Engenharia química 2. Processos químicos - Modelagem
3. Processos químicos – Simulação 4. Colunas de destilação 5.
Destilação reativa I. Silva, Edson Antonio da, Orient. II. T

CDD 20. ed. 660.28425

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À minha família.

Aos meus amigos.

Ao Prof. Dr. Edson Antonio da Silva pela excelente orientação.

“Uma pessoa que nunca cometeu erros,
nunca fará nada de interessante.”

Albert Einstein

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO REATIVA

Autor: Vilmar Steffen

Orientador: Edson Antonio da Silva

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste de Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brasil, 2010. 177p.

RESUMO

Destilação reativa é a combinação de reação química e separação por destilação em um único equipamento (geralmente estes processos acontecem separadamente e em seqüência nas indústrias de processos químicos). A integração destas duas operações pode aumentar o desempenho global da linha de produção. Desta forma, torna-se necessário um estudo prévio da possibilidade de se reunir estes processos em um só equipamento. A ferramenta para se iniciar o estudo sobre um novo processo ou a otimização de um processo em operação é a modelagem e simulação.

Os modelos matemáticos para a coluna de destilação reativa são constituídos de um sistema de equações não lineares. Vários algoritmos para simulação de colunas de destilação em regime permanente com diferentes graus de precisão e conseqüentemente de dificuldades foram desenvolvidos nas últimas décadas. Entretanto, estes algoritmos não fornecem um procedimento para a obtenção de estimativas iniciais, que são fundamentais para convergência do método utilizado para resolver o sistema de equações não lineares. Neste trabalho foi desenvolvido um algoritmo para resolução do modelo matemático que descreve o processo de destilação reativa em colunas que operam em regime permanente. No algoritmo desenvolvido definiu-se um procedimento de obtenção de estimativas iniciais razoáveis que facilitem a convergência do método. A grande maioria dos métodos para simulação de coluna de destilação em estado estacionário resolve todas as equações simultaneamente com um método de solução de sistema de equações não lineares. Neste trabalho foi desenvolvido um algoritmo passo-a-passo, para facilitar a compreensão do mesmo, onde o método de solução de sistemas de

equações não lineares é necessário apenas para o conjunto de equações que modelam as reações químicas, para tal, foram utilizados dois métodos de solução de sistemas de equações não lineares, o método de Broyden (uma variação do método de Newton-Raphson) e o método da continuação homotópica (ou homotopia).

O modelo matemático utilizado foi obtido a partir de balanços de massa, balanços de energia, equações de somatória, equilíbrio de fases e equilíbrio químico ou cinética química. A modelagem do equilíbrio de fases é rigorosa por meio do cálculo de coeficientes de atividade e fugacidade, a modelagem dos efeitos térmicos também é rigorosa por meio do cálculo das entalpias residual e de excesso.

O algoritmo desenvolvido foi avaliado a partir de exemplos da literatura e em todos os casos os resultados obtidos foram semelhantes àqueles encontrados na literatura.

Palavras Chave: Destilação reativa; Modelagem; Simulação; Intensificação de processos.

MODELLING AND SIMULATION OF REACTIVE DISTILLATION COLUMNS

Autor: Vilmar Steffen

Supervisor: Edson Antonio da Silva

Master Thesis; Pos-Graduate Program in Chemical Engineering; West State University of Paraná; Rua da Faculdade, 645; Zip code: 85903-000 – Toledo – PR, Brazil, 2010. 177p.

ABSTRACT

Reactive distillation is the combination of chemical reaction and separation by distillation in only one equipment (these processes generally take place separately and in sequence in the industries of chemical processes). The integration of these two operations can increase the global performance of the production line. Thus, becomes necessary a previous study of the possibility to join these processes in a single equipment. The tool to start the study on a new process or the optimization of a process in operation is the modeling and simulation.

The mathematical models for reactive distillation columns are constituted of a system of non linear equations. Several algorithms for simulation of distillation columns in steady state with different degrees of precision and consequently of difficulties were developed in the last decades. However, these algorithms don't supply a procedure to obtain the initial guesses, that are fundamental for the convergence of the method used to solve the system of non linear equations. In this work was developed an algorithm for the solution of mathematical model that describes the reactive distillation process in columns that operates in steady state. In the developed algorithm was defined a procedure to obtain reasonable initial guesses that facilitates the convergence of the method. The great majority of methods for simulation of distillation column in stead-state solve all the equations simultaneously by a system of non linear equations solution's method. In this work was developed an algorithm step-by-step, to facilitate it's understanding, where the system of non linear equations solution's method is necessary just for the group of equations that models the chemical reactions, so that, two system of non linear equations

solution's methods were used, the method of Broyden (a variation of the Newton-Raphson's method) and the homotopy continuation method (or homotopy).

The mathematical model was obtained from mass balances, energy balances, sum equations, phase equilibrium and chemical equilibrium or chemical kinetics. The modeling of phase equilibrium is rigorous by means of the calculation of activity and fugacity coefficients, the modeling of the thermal effects is also rigorous by means of the calculation of the residual and excess enthalpies.

The developed algorithm was evaluated from examples of the literature and in all cases the obtained results were similar to those found in the literature.

Keywords: Reactive distillation; Modeling; Simulation; Process intensification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1 - Divisão de uma coluna de destilação reativa em três secções. ...	6
Figura 2.3.1 - Complexidade do modelo na simulação de destilação reativa (SUNDMACHER & KIENLE, 2003).	13
Figura 3.2.1 - Representação esquemática dos fluxos em um estágio genérico de uma coluna de destilação.....	23
Figura 3.2.2 - Representação esquemática dos fluxos de todos os estágios em uma coluna de destilação.....	24
Figura 3.3.1 - Representação do cálculo da entalpia com referência no estado do componente puro.	27
Figura 3.4.1 - Algoritmo para simulação de colunas de destilação reativa.....	29
Figura 3.4.3.1 - Ilustração de perfil linear da estimativa inicial da temperatura ao longo da coluna.....	34
Figura 3.4.4.1 - Ilustração do perfil de estimativa inicial do grau de avanço ao longo da coluna.....	36
Figura 4.1.1 - Erro a cada iteração para simulação do exemplo 1.	49
Figura 4.1.2 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 1.	50
Figura 4.1.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 1. ...	50
Figura 4.1.4 - Perfis das frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 1.....	51
Figura 4.1.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 1.....	51
Figura 4.1.6 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 1.....	52

Figura 4.1.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 1.	52
Figura 4.1.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 1.	53
Figura 4.1.9 - Comparação entre os dois modelos de estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 1.....	54
Figura 4.1.10 - Erro a cada iteração para as duas estimativas iniciais do perfil de temperatura do exemplo 1.....	54
Figura 4.1.11 - Ilustração da coluna de destilação do exemplo 1.....	56
Figura 4.2.1 - Erro a cada iteração para simulação do exemplo 2.	58
Figura 4.2.2 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 2.	59
Figura 4.2.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 2. ...	59
Figura 4.2.4 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 2.....	60
Figura 4.2.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 2.....	60
Figura 4.2.6 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 2.....	61
Figura 4.2.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 2.	61
Figura 4.2.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 2.	62

Figura 4.2.9 - Comparação entre os dois modelos de estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 2.....	62
Figura 4.2.10 - Erro a cada iteração para as diferentes estimativas iniciais do perfil de temperatura do exemplo 2.....	63
Figura 4.2.11 - Ilustração da coluna de destilação do exemplo 2.....	65
Figura 4.3.1 - Erro a cada iteração para simulações do exemplo 3.....	68
Figura 4.3.2 - Perfis de temperatura ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.....	69
Figura 4.3.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.....	69
Figura 4.3.4 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.....	70
Figura 4.3.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.....	70
Figura 4.3.6 - Perfis de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.....	71
Figura 4.3.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.....	72
Figura 4.3.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.....	72
Figura 4.3.9 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.....	73

Figura 4.3.10 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 3 para o modelo de equilíbrio químico.....	73
Figura 4.3.11 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 3 para o modelo de cinética química.	74
Figura 4.3.12 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 3 (equilíbrio).	75
Figura 4.3.13 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 3 (cinética).....	76
Figura 4.4.1 - Erro a cada iteração para simulações do exemplo 4.....	78
Figura 4.4.2 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 4.	79
Figura 4.4.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 4. ...	79
Figura 4.4.4 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 4.....	80
Figura 4.4.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 4.....	80
Figura 4.4.6 - Perfil do grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 4.....	81
Figura 4.4.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 4.....	81
Figura 4.4.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 4.	82
Figura 4.4.9 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 4.	82

Figura 4.4.10 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 4.	83
Figura 4.4.11 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 4.	84
Figura 4.4.12 - Erro a cada iteração para simulações do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.	86
Figura 4.4.13 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.	87
Figura 4.4.14 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.	87
Figura 4.4.15 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.	88
Figura 4.4.16 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.	88
Figura 4.4.17 - Perfis de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.	89
Figura 4.4.18 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.	89
Figura 4.4.19 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.	90
Figura 4.4.20 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.	90
Figura 4.4.21 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para os perfis de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.	91

Figura 4.4.22 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 4 (com reação paralela).	92
Figura 4.5.1 - Erro a cada iteração para simulações do exemplo 5.....	95
Figura 4.5.2 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 5.	95
Figura 4.5.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 5. ...	96
Figura 4.5.4 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 5.....	96
Figura 4.5.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 5.....	97
Figura 4.5.6 - Perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 5.....	97
Figura 4.5.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 5.....	98
Figura 4.5.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 5.	98
Figura 4.5.9 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 5.	99
Figura 4.5.10 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 5.	99
Figura 4.5.11 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 5.....	101
Figura 4.6.1 - Erro a cada iteração para simulações do exemplo 6.....	104
Figura 4.6.2 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 6.	104
Figura 4.6.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 6. .	105
Figura 4.6.4 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 6.....	106

Figura 4.6.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 6.....	106
Figura 4.6.6 - Perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 6....	107
Figura 4.6.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 6.....	107
Figura 4.6.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 6.	108
Figura 4.6.9 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 6..	108
Figura 4.6.10 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 6.	109
Figura 4.6.11 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 6.	110
Figura 4.7.1 - Erro a cada iteração para simulações do exemplo 7.....	113
Figura 4.7.2 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 7.	113
Figura 4.7.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 7. .	114
Figura 4.7.4 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 7.....	114
Figura 4.7.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 7.....	115
Figura 4.7.6 - Perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 7....	115
Figura 4.7.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 7.....	116
Figura 4.7.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 7.	116

Figura 4.7.9 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 7.	117
Figura 4.7.10 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 7.	117
Figura 4.7.11 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 7.	118
Figura I.1 - Ilustração da curva homotópica para o caso de uma equação com apenas uma variável.	134
Figura I.2 - Ilustração da curva homotópica para o caso de uma equação com uma variável, com pontos de inversão.	135
Figura I.3 - Ilustração do método preditor corretor da continuação homotópica.	135
Figura I.4 - Algoritmo para decomposição QR.	140
Figura I.5 - Algoritmo do método preditor-corretor da continuação homotópica.	142
Figura I.5 - Algoritmo do método preditor-corretor da continuação homotópica (continuação).	143
Figura I.5 - Algoritmo do método preditor-corretor da continuação homotópica (continuação).	144
Figura I.6 - Caminhos do método preditor-corretor no exemplo para diferentes estimativas iniciais.	144
Figura I.7 - Caminhos do método preditor-corretor no exemplo para diferentes estimativas iniciais (com sinal do vetor tangente invertido).	145
Figura II.1 - Ilustração da minimização do quadrado da norma Euclidian. .	149
Figura III.1.1 - Algoritmo da eliminação de Gauss.	152
Figura III.2.1 - Algoritmo de Thomas.	154

Figura III.2.2 - Algoritmo do método de Gauss adaptado para sistemas tridiagonais..... 155

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.4.1.1 - Especificação de incógnitas, equações e origem das equações do modelo.....	32
Tabela 4.1.1 - Condições operacionais da coluna de destilação do exemplo 1.	48
Tabela 4.1.2 - Comparação dos valores obtidos pela simulação do exemplo 1 com os resultados de KING (1980) e ALFRADIQUE (2003).	55
Tabela 4.2.1 - Condições operacionais da coluna de destilação do exemplo 2.	57
Tabela 4.2.2 - Frações molares da corrente de alimentação da coluna do exemplo 2.....	57
Tabela 4.2.3 - Comparação dos valores obtidos pela simulação do exemplo 2 com os resultados de ALFRADIQUE (2003).	63
Tabela 4.2.4 - Comparação dos valores obtidos pela simulação do exemplo 2 com os resultados de ALFRADIQUE (2003) para frações molares das correntes de saída.	64
Tabela 4.3.1 - Condições operacionais da coluna de destilação reativa do exemplo 3.....	67
Tabela 4.3.2 - Número de iterações e tempo computacional das simulações do exemplo 3.....	67
Tabela 4.3.3 - Comparação entre os valores obtidos pela simulação do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química com os resultados de CHEN et al. (2000).	75
Tabela 4.4.1 - Condições operacionais da coluna de destilação reativa do exemplo 4.....	77
Tabela 4.4.2 - Número de iterações e tempo computacional das simulações do exemplo 4.....	78

Tabela 4.4.3 - Comparação entre os valores obtidos pela simulação do exemplo 4 com os resultados de CHEN et al. (2000).....	83
Tabela 4.4.4 - Condições operacionais da coluna de destilação reativa do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.....	85
Tabela 4.4.5 - Número de iterações e tempo computacional das simulações do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.....	86
Tabela 4.4.6 - Comparação entre valores obtidos pela simulação do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela com os resultados de CHEN et al. (2000).....	91
Tabela 4.5.1 - Número de iterações e tempo computacional das simulações do exemplo 5.....	93
Tabela 4.5.2 - Condições operacionais da coluna de destilação reativa do exemplo 5.....	94
Tabela 4.5.3 - Comparação entre os valores obtidos pela simulação do exemplo 5 com os resultados de SINGH et al. (2005).	100
Tabela 4.6.1 - Número de iterações e tempo computacional das simulações do exemplo 6.....	102
Tabela 4.6.2 - Condições operacionais da coluna de destilação reativa do exemplo 6.....	103
Tabela 4.6.3 - Comparação entre os valores obtidos pela simulação do exemplo 6 com os resultados de HUSS et al. (2003).....	109
Tabela 4.7.1 - Número de iterações e tempo computacional das simulações do exemplo 7.....	111
Tabela 4.7.2 - Condições operacionais da coluna de destilação do exemplo 7.	112
Tabela V.1 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 1 (SINNOTT, 1999).....	158

Tabela V.2 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 2 (SINNOTT, 1999).....	158
Tabela V.3 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 3 (SINNOTT, 1999).....	158
Tabela V.4 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 4 (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).....	159
Tabela V.5 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 5 (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).....	159
Tabela V.6 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 6 (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).....	159
Tabela V.7 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 7 (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).....	159
Tabela V.8 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 1 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).....	160
Tabela V.9 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 2 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).....	160
Tabela V.10 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 3 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).....	161
Tabela V.11 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 4 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).....	161
Tabela V.12 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 5 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).....	161

Tabela V.13 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 6 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).....	161
Tabela V.14 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 7 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).....	162
Tabela V.15 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componenetes do exemplo 1 em fase líquida (método de contribuição de grupos; POLING, PRAUSNITZ & O'CONNELL, 2004).....	162
Tabela V.16 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 2 em fase líquida (GREEN & PERRY, 2008). 162	
Tabela V.17 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 3 em fase líquida (método de contribuição de grupos; POLING, PRAUSNITZ & O'CONNELL, 2004).....	163
Tabela V.18 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 4 em fase líquida (GREEN & PERRY, 2008). 163	
Tabela V.19 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 5 em fase líquida (GREEN & PERRY, 2008). 163	
Tabela V.20 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 6 em fase líquida (GREEN & PERRY, 2008). 163	
Tabela V.21 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 7 em fase líquida (GREEN & PERRY, 2008). 164	
Tabela V.22 - Parâmetros da equação de Antoine para cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 1, parâmetros para T em K e P em bar (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).	164
Tabela V.23 - Parâmetros da equação de Riedel para cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 2, parâmetros para T em K e P em bar (GREEN & PERRY, 2008).....	164

Tabela V.24 - Parâmetros da equação de Antoine para o cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 3, parâmetros para T em K e P em bar (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).	165
Tabela V.25 - Parâmetros da equação de Antoine para cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 4, parâmetros para T em K e P em bar (SINNOTT, 1999).	165
Tabela V.26 - Parâmetros da equação de Riedel para cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 5, parâmetros para T em K e P em bar (GREEN & PERRY, 2008).....	165
Tabela V.27 - Parâmetros da equação de Riedel para cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 6, parâmetros para T em K e P em bar (GREEN & PERRY, 2008).....	165
Tabela V. 28 - Parâmetros da equação de Antoine para cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 7, parâmetros para T em K e P em bar (SINNOTT, 1999).	166
Tabela V. 29 - Propriedades padrão de formação dos componentes do exemplo 3 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987)....	166
Tabela V.30 - Entalpia padrão de formação dos componentes do exemplo 4 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).	166
Tabela V.31 - Entalpia padrão de formação dos componentes do exemplo 5 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).	166
Tabela V. 32 - Entalpia padrão de formação dos componentes do exemplo 6 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).	167
Tabela V. 33 - Entalpia padrão de formação dos componentes do exemplo 7 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).	167
Tabela V. 34 - Parâmetros de iteração binária da equação de Wilson A_{ij} (kJ/kmol) dos componentes dos exemplo 4 (OKASINSKI & DOHERTY,1998).	167

Tabela V. 35 - Parâmetros de iteração binária da equação de Wilson A_{ij} (kJ/kmol) dos componentes dos exemplo 5 (UNG & DOHERTY,1995). 167

Tabela V. 36 - Parâmetros de iteração binária da equação de Wilson A_{ij} (kJ/kmol) dos componentes dos exemplo 6 (SONG et al.,1995)..... 168

LISTA DE SIMBOLOS

- a*** Atividade;
- a*** Parâmetro atrativo da equação de Peng-Robinson;
- a*** Parâmetro da equação da capacidade calorífica a pressão constante;
- a*** Parâmetro da equação de Wagner;
- a_{ij}*** Parâmetros de interação entre os grupos *i* e *j* (método UNIFAC);
- A*** Parâmetro atrativo da equação de Peng-Robinson na forma reduzida;
- A*** Parâmetro da equação de Antoine;
- A*** Parâmetro da equação de Riedel;
- A_{ij}*** Parâmetro de energia do modelo de Wilson;
- b*** Parâmetro da equação da capacidade calorífica a pressão constante;
- b*** Parâmetro da equação de Peng-Robinson;
- b*** Parâmetro da equação de Wagner;
- B*** Parâmetro da equação de Antoine;
- B*** Parâmetro da equação de Peng-Robinson na forma reduzida;
- B*** Parâmetro da equação de Riedel;
- B*** Produto de fundo;
- c*** Parâmetro da equação da capacidade calorífica a pressão constante;
- c*** Parâmetro da equação de Wagner;
- C*** Parâmetro da equação de Antoine;
- C*** Parâmetro da equação de Riedel;
- C_p*** Capacidade calorífica a pressão constante;
- d*** Parâmetro da equação da capacidade calorífica a pressão constante;
- d*** Parâmetro da equação de Wagner;
- D*** Destilado;

<i>D</i>	Parâmetro da equação de Riedel;
<i>Da</i>	Número de Damköhler;
<i>e</i>	Parâmetro da equação da capacidade calorífica a pressão constante;
<i>E</i>	Parâmetro da equação de Riedel;
<i>F_j</i>	Corrente de alimentação do estágio j;
<i>G</i>	Energia livre de Gibbs;
<i>h</i>	Entalpia da fase líquida;
<i>H</i>	Entalpia da fase vapor;
<i>k_{ij}</i>	Parâmetro de iteração binária da equação de Peng-Robinson;
<i>K</i>	Constante de equilíbrio químico;
<i>K</i>	Relação de equilíbrio líquido-vapor;
<i>l_{ij}</i>	Parâmetro de iteração binária da equação de Peng-Robinson;
<i>L_j</i>	Corrente de líquido saindo do estágio j;
<i>N_c</i>	Número total de componentes;
<i>N_p</i>	Número total de estágios;
<i>N_{prf}</i>	Último estágio reacional;
<i>N_{pri}</i>	Primeiro estágio reacional;
<i>N_r</i>	Número total de reações;
<i>P</i>	Pressão;
<i>q</i>	Qualidade da corrente de alimentação;
<i>q_j</i>	Parâmetro da área superficial do elemento j (método UNIFAC);
<i>Q_j</i>	Calor retirado do estágio j;
<i>Q_k</i>	Parâmetro da área superficial do grupo k (método UNIFAC);
<i>r_B</i>	Razão de refluxo no refeedor;
<i>r_D</i>	Razão de refluxo no condensador;

- r_j Parâmetro do volume do elemento j (método UNIFAC);
- R Constante dos gases ideais;
- R_k Parâmetro do volume de Van der Walls do grupo k (método UNIFAC);
- R_j Taxa total de geração de mols no estágio j;
- T Temperatura;
- T_j Temperatura do estágio j;
- tol Tolerância;
- U_j Saída lateral de líquido do estágio j;
- v Volume;
- V Volume molar;
- V_j Corrente de vapor saindo do estágio j;
- Vh Volume de retenção (ou “holdup”) molar;
- W_j Saída lateral de vapor do estágio j;
- x_{ij} Fração molar do componente i na corrente de líquido j;
- X_k Fração molar do grupo k (método UNIFAC);
- $X_k^{(j)}$ Fração molar do grupo k com referência numa mistura com apenas elementos j (método UNIFAC);
- y_{ij} Fração molar do componente i na corrente de vapor j;
- z_{ij} Fração molar do componente i na corrente de alimentação j;
- Z Fator de compressibilidade.

Letras gregas

- α Volatilidade relativa;
- γ Coeficiente de atividade;
- Γ_k Coeficiente de atividade residual do grupo k (método UNIFAC);

$\Gamma_k^{(j)}$	Coeficiente de atividade residual do grupo k com referência numa mistura com apenas elementos j (método UNIFAC);
Δ	Denota variação de propriedade;
θ_j	Fração de área superficial do elemento j (método UNIFAC);
Θ_k	Fração de área superficial do grupo k (método UNIFAC);
$\Theta_k^{(j)}$	Fração de área superficial do grupo k com referência numa mistura com apenas elementos j (método UNIFAC);
ν	Coeficiente estequiométrico;
$\nu_k^{(j)}$	Número de grupos k no elemento j (método UNIFAC);
$\xi_{k,j}$	Grau de avanço da reação k no estágio j;
ϕ	Coeficiente de fugacidade;
Φ_j	Fração volumétrica do elemento j (método UNIFAC);
ω	Fator acêntrico.

Subscritos

c	Denota propriedade crítica;
C	Referente ao condensador;
col	Referente à coluna de destilação;
EOS	Relativo à equação de estado;
f	Denota propriedade de formação
Feed	Referente à corrente de alimentação;
i	Componente;
j	Estágio;
k	Reação;
min	Referente ao valor mínimo;

- max** Referente ao valor máximo;
- pe** Ponto normal de ebulição;
- r** Denota propriedade reduzida;
- R** Referente ao referedor;
- ref** Denota propriedade de referência.

Sobrescritos

- ^** Indica propriedade em solução;
- (0)** Indica estimativa inicial;
- comb** Indica propriedade combinatorial;
- ig** Referente a gás ideal;
- E** Indica propriedade em excesso;
- I** Indica propriedade da fase líquida;
- o** Indica estado padrão;
- R** Indica propriedade residual;
- res** Indica propriedade residual;
- sat** Indica propriedade de saturação;
- T** Indica matriz ou vetor transpostos;
- v** Indica propriedade da fase vapor;
- vap** Indica propriedade de vaporização.

SUMÁRIO

RESUMO	ii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE SIMBOLOS	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. CLASSIFICAÇÕES DA DESTILAÇÃO REATIVA.....	5
2.2. APLICAÇÕES, BENEFÍCIOS E DESVANTAGENS DA DESTILAÇÃO REATIVA.....	8
2.3. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DESTILAÇÃO REATIVA.....	13
2.4. TRABALHOS NA ÁREA DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DESTILAÇÃO REATIVA.....	17
3. MODELAGEM	22
3.1. CONSIDERAÇÕES DO MODELO.....	22
3.2. EQUAÇÕES DO MODELO.....	22
3.3. MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	26
3.4. ALGORITMO.....	28
3.4.1. Dados necessários.....	30
3.4.2. Obtenção da(s) constante(s) de equilíbrio químico ou da cinética química.....	33
3.4.3. Estimativa das temperaturas.....	33

3.4.4.	Estimativa dos graus de avanço.....	35
3.4.5.	Estimativa das correntes de destilado e produto de fundo	37
3.4.6.	Estimativa das correntes de vapor	39
3.4.7.	Estimativa das correntes de líquido.....	39
3.4.8.	Cálculo das frações molares da fase líquida	40
3.4.9.	Normalização das frações molares da fase líquida	41
3.4.10.	Cálculo das temperaturas.....	41
3.4.11.	Cálculo das frações molares da fase vapor.....	42
3.4.12.	Cálculo das entalpias e fluxos de calor	42
3.4.13.	Cálculo das correntes de vapor	42
3.4.14.	Cálculo das correntes de destilado e produto de fundo.....	43
3.4.15.	Cálculo das correntes da fase líquida.....	44
3.4.16.	Cálculo dos graus de avanço	44
3.4.17.	Critério de parada.....	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1.	EXEMPLO 1: DESTILAÇÃO DE UMA MISTURA DE HIDROCARBONETOS.....	48
4.2.	EXEMPLO 2: COLUNA SEPARADORA C ₃ /C ₄	56
4.3.	EXEMPLO 3: METÁTESE DO 2-PENTENO	65
4.4.	EXEMPLO 4: ETILENO GLICOL.....	76
4.5.	EXEMPLO 5: ÉTER METIL <i>TERC</i> -BUTÍLICO (MTBE)	92
4.6.	EXEMPLO 6: ACETATO DE METILA	101
4.7.	EXEMPLO 7: ÉTER ETIL <i>TERC</i> -BUTÍLICO (ETBE).....	110
5.	CONCLUSÕES.....	119

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	121
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122
ANEXO I – MÉTODO DA CONTINUAÇÃO HOMOTÓPICA	132
ANEXO II – MÉTODO DE BROYDEN	146
ANEXO III – MÉTODOS PARA SOLUÇÃO DE SISTEMAS LINEARES	152
III.1 – MÉTODO DA ELIMINAÇÃO DE GAUSS	152
III.2 – ALGORITMO DE THOMAS	153
ANEXO IV – MÉTODO DE CARDAN	156
ANEXO V – PROPRIEDADES DOS COMPONENTES DOS SISTEMAS SIMULADOS.....	158
ANEXO VI – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	169
VI.1 – EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON	169
VI.2 – CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE FUGACIDADE	170
VI.3 – PRESSÃO DE VAPOR.....	171
VI.4 – COEFICIENTE DE ATIVIDADE	172
VI.5 – ENTALPIAS RESIDUAL, DE EXCESSO E DE VAPORIZAÇÃO ..	174
VI.6 – CONSTANTE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO.....	176

1. INTRODUÇÃO

As indústrias que operam na produção de compostos químicos por meio de reações químicas requerem uma etapa de purificação, por exemplo, destilação. Estas operações geralmente ocorrem em sequência. Em muitos casos, o desempenho da estrutura de processos químicos clássicos pode ser significativamente melhorado pela integração da reação e da destilação em um único processo unitário multifuncional. Este conceito de integração é chamado de “destilação reativa”; quando a catálise heterogênea é aplicada o termo geralmente usado é “destilação catalítica”.

A destilação é o método de separação de componentes de uma solução que depende da distribuição das espécies entre as fases líquida e vapor, aplicado nos casos em que todos os componentes estão presentes em ambas as fases. Em termos práticos, quando temos duas ou mais substâncias formando uma mistura líquida, a destilação pode ser um método adequado para purificá-las, desde que tenham volatilidades razoavelmente diferentes entre si (Treybal, 1980).

O uso da destilação como método de separação disseminou-se pela indústria química moderna. Pode-se encontrá-la em vários processos químicos industriais em fase líquida, quando necessária uma purificação. Apesar de ter surgido muito antes, a destilação convencional nada mais é que um caso particular da destilação reativa na qual o número de reações é zero.

O projeto de uma coluna de destilação convencional é bastante complexo devido ao grande número de parâmetros e variáveis envolvidas. No caso da destilação reativa a complexidade aumenta devido à interação entre os processos de reação e separação, tais interações podem levar à múltiplos estados estacionários. A modelagem matemática é uma ferramenta poderosa e útil no projeto de tais de equipamentos, por permitir a otimização e o controle da coluna, portanto, pode-se reduzir sensivelmente os custos de projeto e operação.

O conceito de combinar destilação e reação para aumentar a performance global não é novo para o mundo da engenharia química. A

recuperação da amônia no processo clássico Solvay para cinzas de soda, na década de 1860, pode ser citada como provavelmente a primeira aplicação comercial da destilação reativa (SUNDMACHER & KIENLE, 2003). Muitos processos antigos fizeram uso deste conceito. Apesar do fato de que a idéia básica de combinar a reação e a destilação é antiga, há um enorme crescimento de interesse no projeto e operação de processos de destilação reativa nos últimos anos. Este interesse se deve à grande importância comercial que a destilação reativa tem recebido, e conseqüentemente observa-se um crescente número de publicações na área.

Como vantagens da destilação reativa podem ser citadas: fluxogramas mais simples, as limitações de equilíbrio químico podem ser superadas atingindo maiores conversões dos reagentes, podem ser atingidas seletividades maiores por serem evitadas reações indesejadas, o que reduz o uso em excesso de matéria-prima e aumenta a formação de produtos, redução no capital de investimento, o calor de reação pode ser aproveitado para a destilação reduzindo o consumo de energia, solventes auxiliares podem ser evitados, e misturas azeotrópicas ou com componentes com ponto de ebulição próximos podem ser separados por destilação reativa com facilidade. O aumento na eficiência do processo e redução de investimento e custo operacional são os resultados diretos deste processo. Outro ponto importante que também pode ser citado está no fato de que se for evitado o excesso de alimentação de matéria-prima (um dos reagentes) elimina-se a necessidade da instalação de equipamentos para que este excesso seja separado e realimentando.

Há varias restrições e dificuldades da destilação reativa, tais como: os reagentes e produtos devem ter volatilidades que permitam manter altas concentrações de reagentes e baixas concentrações de produtos na zona reativa; se o tempo de residência para reação é grande, conseqüentemente é necessária uma coluna com grandes volumes de retenção o que pode tornar mais econômico o uso de um arranjo formado por um reator seguido de um separador; dificuldades de aumento de escala para grandes fluxos; em alguns processos as condições ótimas de operação para a destilação estão bem longe das condições ótimas da reação e vice-versa.

A destilação reativa pode ser uma alternativa aos processos convencionais. Mas, nem todos os processos de reação seguidos de separação por destilação podem ser combinados em um só equipamento, a combinação de destilação e reação é possível somente se as condições de ambas as operações possam ser combinadas. Isto significa que a reação deve apresentar elevada conversão nos níveis de temperatura e pressão compatíveis com uma coluna de destilação.

As aplicações industriais mais importantes da destilação reativa estão no campo de processos de eterificação e esterificação, um exemplo deste último é a síntese do acetato de metila. Este processo combina seções reativas e não-reativas em uma única coluna de destilação reativa e desse modo substitui um complexo fluxograma convencional constituído de onze etapas. Com esta tecnologia o investimento e os custos energéticos foram reduzidos por um fator de cinco, e com uma conversão de aproximadamente 100%. A produção dos éteres MTBE (Éter Metil *terc*-Butílico), TAME (Éter Metil *terc*-Amílico) e ETBE (Éter Etil *terc*-Butílico), que são produzidos em grandes quantidades como aditivos combustíveis devido suas excelentes propriedades antidetonantes, é outro processo que apresenta bastante atratividade à destilação reativa. Este processo teve início na década de 80 e, somente nesta época, que a destilação reativa ganhou status de operação unitária multifuncional, promissora e independente.

Durante as últimas décadas, especialmente depois da implantação de plantas de produção de MTBE e acetato de metila em larga escala, a destilação reativa tem sido vista como um promissor reator/separador que pode corresponder simultaneamente a múltiplos objetivos. Com respeito às aplicações, engenheiros químicos começaram a olhar além das reações clássicas de esterificação e eterificação. Hidrogenação, hidrodessulfurização, isomerização, oligomerização são alguns dos exemplos não convencionais para os quais a destilação reativa tem sido aplicada com sucesso em escala comercial. Além disso, hidrólise, alquilação, acetalização, hidratação, e transesterificação também têm sido identificados como potenciais candidatas para a destilação reativa. Outra área importante de aplicação é a remoção de

pequenas quantidades de impurezas para obter produtos de alta qualidade (exemplo fenol). A destilação reativa também pode ser usada para a recuperação de produtos com elevado valor econômico presentes em rejeitos líquidos, tais como: ácido acético, glicóis, ácido láctico, e assim por diante.

Os modelos matemáticos aplicados nas colunas de destilação reativa são baseados principalmente em modelos de equilíbrio. A grande maioria dos algoritmos para solução da modelagem, desenvolvidos para colunas de destilação reativa, são adaptações de algoritmos já bem conhecidos para colunas de destilação convencionais. O objetivo deste trabalho é gerar um algoritmo para solução do modelo matemático de colunas de destilação reativa e convencional operando em regime permanente, dando atenção especial às estimativas iniciais, este último detalhe dificilmente é visto nos trabalhos encontrados na literatura. A grande importância de boas estimativas iniciais é diminuir o esforço computacional e principalmente garantir a convergência do método aplicado. Além das estimativas iniciais têm-se como interesse a aplicação dos métodos de Broyden e continuação homotópica, para solução apenas do conjunto de equações não lineares gerado pelo equilíbrio químico ou equação da taxa de reação, e com isto comparar a influência destes métodos sobre o algoritmo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Destilação reativa é um processo no qual a reação química e a separação por destilação acontecem continuamente em uma única operação unitária (KHALEDI & BISHNOI, 2006).

A separação de produtos é parte essencial da grande maioria dos processos químicos industriais, e a destilação é a técnica de separação mais largamente utilizada para separar componentes de misturas que apresentam diferentes graus de volatilidade (GOUVÊA, 1999). Vários estudos têm mostrado que grande parte da energia consumida na indústria química é usada na geração de vapor, sendo que a maior parcela deste vapor serve para aquecer os revedores das colunas de destilação. Este excessivo consumo de energia característico dos equipamentos de destilação pode ser justificado fundamentalmente pela grande necessidade de aquecimento aliada à baixíssima eficiência apresentada por eles (NETTO, 1991). Por outro lado, a destilação permite obter altas taxas de produtos e é essencialmente isto que a torna bastante utilizada (GOUVÊA, 1999). Neste sentido nota-se a importância da integração energética proporcionada pela destilação reativa.

2.1. CLASSIFICAÇÕES DA DESTILAÇÃO REATIVA

Os equipamentos típicos de destilação reativa são formados por um esquema não híbrido onde a reação e a separação ocorrem simultaneamente em todos os estágios, e um sistema híbrido onde a coluna é dividida em três regiões (MERCADO, 2008). O sistema híbrido ocorre quando a reação química envolvida no processo necessita de catálise sendo a mesma feita heterogeneamente, ou seja, nem todos os estágios são recheados com catalisador e a reação sem a presença do catalisador ocorre muito lentamente, podendo ser considerada desprezível.

Uma coluna híbrida é dividida em três seções: reativa, de retificação e de “stripping”. Na seção reativa os reagentes são convertidos em produtos e também ocorre a separação dos produtos da zona reativa por meio de destilação. As tarefas das seções de retificação e “stripping” dependem dos

pontos de bolha dos reagentes e produtos. Quando os produtos contêm o componente de menor ponto de bolha no processo, a secção de retificação é usada para purificação dos produtos e reciclo de reagente. Neste caso na secção de “stripping” ocorre a remoção de inertes e subprodutos assim como o reciclo de reagentes. Caso os produtos contenham o componente de maior ponto de bolha, as secções de retificação e “stripping” têm suas funções invertidas (HIGLER, TAYLOR & KRISHNA, 1999). A divisão da coluna em três secções é apresentada na Figura 2.1.1.

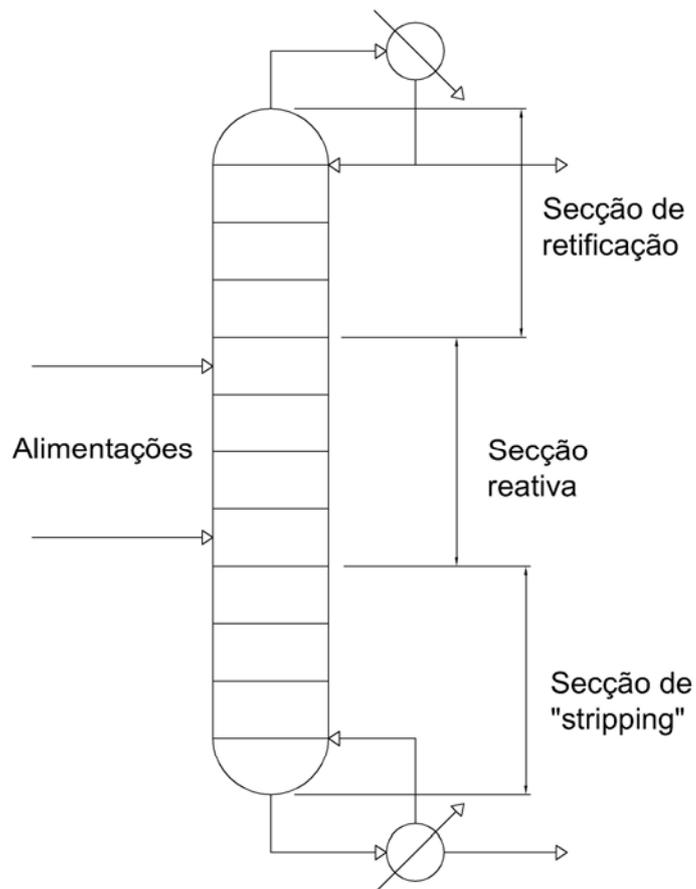


Figura 2.1.1 - Divisão de uma coluna de destilação reativa em três secções.

O processo de destilação reativa enquadra-se nos chamados “processos intensificados”, dentre os quais é o mais largamente aplicado atualmente (KEIL, 2007; REAY, RAMSHAW & HARVEY, 2008). A expressão “intensificação de processos” se refere às tecnologias que substituem equipamentos grandes, onerosos e com alto consumo de energia por outros menores, mais baratos e mais eficientes, ou por processos que combinem múltiplas operações em um menor número de unidades ou, ainda, em uma única unidade. Assim, este

conceito emerge como uma nova filosofia de projeto, a qual se aplica tanto a novos tipos de equipamentos, quanto a novas técnicas de processamento e a métodos de desenvolvimento de processos e/ou unidades industriais (REIS, 2006).

A intensificação de processos implica em processos mais baratos, particularmente em termos dos custos devido à aquisição de áreas industriais (maior capacidade de produção e maior número de produtos fabricados por unidade de área); custos de investimento mais baixos (equipamentos menores, menor quantidade de tubulações, etc.) e custos menores com matérias-primas (maior rendimento e/ou seletividade), com utilidades (em particular com energia), com o tratamento de correntes residuais e com a disposição de resíduos. Além disso, a intensificação de processos pode aumentar a segurança dos mesmos, uma vez que “menor pode ser mais seguro” (REIS, 2006).

A intensificação de processos, também oferece melhores possibilidades de manter os processos sob controle, por exemplo, pela remoção mais eficiente do calor oriundo de reações químicas rápidas e fortemente exotérmicas. Assim, há a possibilidade de obtenção de novos produtos por meios mais seguros, fator de grande importância no caso de unidades industriais localizadas próximas a áreas residenciais. Além disso, tais processos mostram-se economicamente mais viáveis, através da melhor controlabilidade dos mesmos, o que implica em maiores rendimentos, conversões e purezas dos produtos finais desejados (REIS, 2006).

Nas áreas de química fina e farmacêutica, a intensificação de processos pode oferecer uma diminuição substancial no tempo gasto entre a pesquisa e o desenvolvimento de novos produtos e sua efetiva colocação no mercado (REIS, 2006).

Por último, porém não menos importante, a intensificação de processos, fortemente ancorada no conceito de desenvolvimento sustentável e de caráter inovador, apresenta um dos mais simples e óbvios caminhos para a melhoria da imagem das empresas, fator que atualmente, é de grande importância na

garantia da aprovação de suas atividades por parte da opinião pública em geral (REIS, 2006).

Sendo assim, as vantagens que a intensificação de processos oferece para as empresas que a adotam como filosofia estão distribuídas em seis áreas distintas: custos, compactação de unidades, segurança, controlabilidade, competitividade e boa imagem (REIS, 2006).

A destilação reativa faz parte de uma área mais ampla de processos de separação reativa, que inclui qualquer combinação de reação química com separação tais como destilação, “stripping”, absorção, extração, adsorção, cristalização e separação por membrana. Separações reativas são operações difundidas. Em processos de separação reativa típica, a superposição de reação e separação é empregada. Em outros casos, reação e separação simultâneas simplesmente não podem ser evitadas. Este é, por exemplo, o caso quando reações laterais ocorrem no equipamento de separação. Além disso, em muitos reatores os produtos são diretamente removidos, o que é basicamente uma separação reativa (SUNDMACHER & KIENLE, 2003).

2.2. APLICAÇÕES, BENEFÍCIOS E DESVANTAGENS DA DESTILAÇÃO REATIVA

Muitos sistemas de reações tecnicamente importantes consistem em reações competitivas irreversíveis do tipo A reagindo com B formando C e A reagindo com C formando D, no qual C é o produto e D é um subproduto indesejado. Um processo reativo geralmente tem por objetivo a conversão total dos reagentes. Entretanto, se houver várias reações laterais, a conversão total pode corresponder em baixa seletividade. Para aumentar a seletividade, excesso de um dos reagentes (B) geralmente é usado. Neste caso, para atingir a conversão total em todo o processo, o reciclo do reagente excedente é necessário (BLAGOV et al., 2000).

As principais características da destilação reativa que tornam esses processos atrativos são os seguintes: a simplificação do processo pode levar a economia de capital; maiores conversões podem ser obtidas para reações

limitadas pelo equilíbrio químico devido ao deslocamento do equilíbrio para a direita, isso diminui os custos com reciclo, por trabalhar com alimentações próximas das estequiométricas evitando excesso de um dos reagentes; maiores seletividades são obtida devido à remoção de pelo menos um dos produtos da zona reativa ou mantendo nesta mesma zona a concentração de um dos reagentes baixa, assim, prevenindo que ocorram reações laterais à subprodutos; utilização de menor quantidade de catalisador para o mesmo grau de conversão; condições reacionais podem evitar possíveis azeótropos de mistura de produtos de reação, evitando assim a utilização de solventes auxiliares; benefícios da integração do calor são obtidos pela utilização do calor gerado na reação química para vaporização, zonas quentes são, portanto, evitadas (TAYLOR & KRISHNA, 2000).

A separação de misturas que envolvem azeótropos e isômeros por destilação convencional requer elevados custos de energia, enquanto que a separação por destilação com solvente requer um solvente adequado, o qual em alguns casos pode não estar disponível. Este solvente pode também contaminar o produto (PILAVACHI et al., 1997). O curso de reações seletivas reversíveis muda as volatilidades relativas dos compostos fazendo a separação, de sistemas tais como de isômeros (ALEJSKI & DUPRAT, 1996).

A destilação reativa, por reduzir o número de equipamentos e o número de conexões entre equipamentos, reduz o risco de emissões de gases devido a vazamentos, além disso, como requer menor quantidade de energia também apresenta menores emissões de dióxido de carbono, conseqüentemente, trata-se de um processo menos danoso ao meio ambiente (HARMSEN, 2007).

Na destilação reativa o calor de reação é utilizado na evaporação. Altas taxas de reação resultam em elevadas taxas de evaporação, contudo a temperatura de reação muda muito pouco. Desta forma, anomalias no processo da destilação reativa são em geral menos intensas que em um reator convencional. Isto significa que os processos em coluna de destilação reativa requerem uma menor quantidade de medidas de segurança na operação do equipamento (HARMSEN, 2007).

Dentre as desvantagens deste processo destacam-se: (i) - os reagentes e produtos devem ter uma volatilidade compatível para manter altas concentrações de reagentes e baixas concentrações de produtos na zona reativa; (ii) - nos casos em que o tempo de residência da reação é elevado, é necessário uma coluna que tenha elevados volumes de retenção em cada estágio, desta forma, pode ser mais vantajoso usar um arranjo convencional composto por um reator seguido de uma coluna de destilação; (iii) - é difícil projetar colunas de destilação reativa para altas taxas de fluxo devido à problemas de distribuição do líquido em colunas empacotadas; (iv) - em alguns processo as condições ótimas de temperatura e pressão para a destilação podem estar muito longe das condições ótimas para a reação e vice-versa (TAYLOR & KRISHNA, 2000).

A destilação reativa é um processo alternativo que tem grande potencial para ser aplicado quando a reação em fase líquida convencional exibe uma ou mais destas características: reação química limitada pelo equilíbrio, reação exotérmica que exige o resfriamento de um reator convencional, mau uso da matéria-prima devido a perdas por seletividade ou excessiva complexidade no fluxograma, presença de reações paralelas, formação de azeótropos (CHEN et al., 2000; HARMSSEN, 2007).

A destilação reativa é normalmente aplicada a sistemas nos quais as volatilidades relativas dos reagentes e dos produtos são tais que os produtos podem ser, de forma razoavelmente fácil, removidos da mistura reativa (ou zona reativa) enquanto mantém os reagentes dentro da coluna. Por exemplo, considere o sistema clássico de destilação reativa com os reagentes A e B reagindo para formar os produtos C e D numa reação reversível (LUYBEN, 2006).



Para destilação reativa ser efetiva, a volatilidade relativa de um dos produtos deve ser maior que a dos reagentes e a volatilidade relativa do outro produto deve ser menor. Supondo que as volatilidade relativas sejam

$$\alpha_C > \alpha_A > \alpha_B > \alpha_D$$

O reagente A deve ser alimentado em um estágio inferior ao estágio de alimentação do reagente B. No decorrer da reação o Produto C é destilado e sai da coluna como produto de topo e o produto D retirado da coluna como produto de fundo, mantendo as reagentes A e B dentro da coluna.

O MTBE foi o principal responsável pela pesquisa e desenvolvimento nesta área, assim como pelo atual estado da arte do processo de destilação reativa. Para uma coluna de destilação reativa projetada de forma apropriada, conversões próximas de 100% podem ser atingidas, 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-mônômero na polimerização do etileno e como carga para a produção de acrilatos e de butadieno via oxidação (TAYLOR & KRISHNA, 2000; REIS, 2006).

Muitas reações de alquilação são melhores conduzidas em uma coluna de destilação reativa não apenas pelo deslocamento do equilíbrio químico devido à separação, mas também devido inibição das reações laterais indesejadas. A reação do propeno com benzeno para formar cumeno apresenta vantagens ao ser conduzida em uma coluna de destilação reativa devido a inibição da formação de di-isopropilbenzeno, bem como por evitar os problemas que ocorrem quando a reação, altamente exotérmica, é conduzida em um reator de leito recheado convencional (BUZAD & DOHERTY, 1994).

Atualmente, muitas pesquisas e atividades em desenvolvimento estão a caminho de introduzir a destilação reativa em outros processos químicos. Mas apesar do convincente sucesso das aplicações da destilação reativa na esterificação e eterificação, é importante notar que a destilação reativa nem sempre é vantajosa (SUNDMACHER & KIENLE, 2003).

Os processos de destilação reativa comercial têm demonstrado reduções no capital de investimento e/ou consumo de energia. Mas, é difícil trazer um novo processo de destilação reativa para linhas de produção por

causa da complexidade no projeto, síntese e operabilidade do processo de destilação reativa resultante da interação da reação e destilação. A análise do processo e operabilidade é efetivamente tratada através da simulação. Como a coluna de destilação tem diversas variáveis que podem ser controladas, a simulação é uma importante ferramenta para a otimização do equipamento (CHEN et al., 2000).

Nos últimos anos a destilação reativa tem recebido um interesse cada vez maior não apenas da indústria química e petroquímica, mas também de pesquisas acadêmicas e um aumento no número de publicações (STEINIGEWEG & GMEHLING, 2004). Este processo se tornou muito importante na produção de aditivos de combustíveis tais como MTBE, ETBE, TAME e também na produção de muitos outros produtos químicos tais como ésteres e álcoois (KHALEDI & BISHNOI, 2006).

Geralmente a reação é induzida pela adição de uma alimentação contendo compostos reativos. Estes reagem seletivamente com um dos componentes no interior da coluna formando produtos que são removidos. Para uma mistura binária de difícil separação, por exemplo, seria necessária uma coluna com muitos pratos e alta razão de refluxo. Com a alimentação adicional de uma mistura reagente apropriada, o tamanho da coluna e a razão de refluxo podem ser significativamente reduzidos para obter a separação desejada, com um menor custo (HOLLAND, 1980; THOMAZ, 1998). Um exemplo de “separação difícil”, que pode ser solucionada alternativamente pela destilação reativa, é a purificação de águas fenólicas, buscando atender às questões econômicas e ambientais (REIS, 2006).

A literatura mostra que as aplicações mais comuns de destilação reativa são reações de eterificação e esterificação. A maior parte dos trabalhos focam em sistemas químicos reais, e cada sistema tem uma complexidade distinta, devido às não idealidades do equilíbrio líquido-vapor, cinética química, propriedades físicas, etc. (CHENG & YU, 2005).

A comercialização bem sucedida da tecnologia de destilação reativa requer uma atenção especial com relação aos aspectos de modelagem,

incluindo a dinâmica da coluna de destilação. 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. (REIS, 2006). Assim, é possível diminuir a conversão atingida pelo aumento da quantidade de catalisador empregado (HIGLER et al., 1999), uma vez que a capacidade de separação maior poderia diminuir o desempenho do processo (SNEESBY et al., 1998).

2.3. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DESTILAÇÃO REATIVA

Segundo SUNDMACHER & KIENLE (2003) há quatro possibilidades para modelagem de colunas de destilação reativa, sendo o mais simples aquele que considera equilíbrio químico e de fases e o mais complexo aquele que considera transferência de massa e a cinética da reação, veja comparação apresentada na Figura 2.3.1.

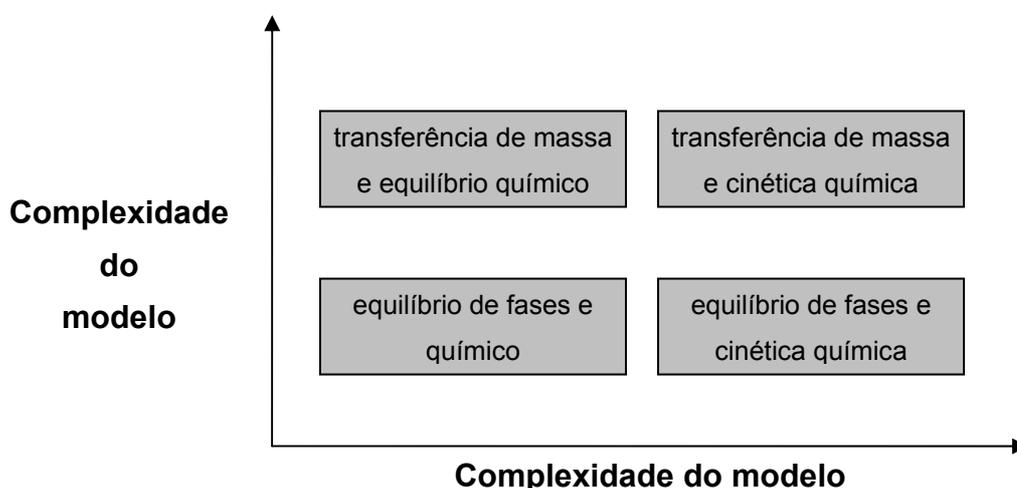


Figura 2.3.1 - Complexidade do modelo na simulação de destilação reativa (SUNDMACHER & KIENLE, 2003).

O modelo de estágios em equilíbrio em estado estacionário supõe que as correntes que deixam um estágio estão em equilíbrio termodinâmico (equilíbrio térmico, mecânico e químico). Para que este equilíbrio seja atingido é necessário que haja um contato suficiente entre as fases líquidas e vapor presentes em cada estágio de destilação (REIS, 2006).

As equações que modelam um estágio de equilíbrio são conhecidas como equações MESH (REIS, 2006):

M - balanço material

E - equilíbrio

S - equações de somatória

H - balanço de energia

A termodinâmica representa um papel chave no entendimento e projeto da destilação reativa. Normalmente, a viabilidade termodinâmica deve ser determinada antes de se obter dados cinéticos em laboratório, e se um dado conjunto de condições reacionais não renderem uma mistura final de produtos e reagentes favorável, os princípios do equilíbrio químico indicam em qual direção uma ou mais condições devem ser mudadas. A termodinâmica também fornece as relações básicas, tais como balanços de massa, balanços de energia e relações de equilíbrio. Além disso, a termodinâmica fornece modelos para a investigação das propriedades do fluido reativo que se deve ter conhecimento para qualquer projeto de processo bem sucedido. E, o fato de que reação e separação ocorrem simultaneamente dá lugar a desafios especiais para a modelagem do processo (SUNDMACHER & KIENLE, 2003).

Embora, à primeira vista, a suposição de equilíbrio químico em cada estágio possa parecer uma simplificação excessiva na modelagem de colunas de destilação reativa, em alguns casos é vantajoso fazer esta consideração à cinética química. A consideração de equilíbrio químico é geralmente válida para sistemas com reações rápidas comparadas com a dinâmica do equipamento, tais como MTBE. A constante de equilíbrio químico pode ser calculada pela energia de Gibbs, enquanto que a taxa de reação está baseada em experimentos e modelos cinéticos. Então, no início de um projeto quando a quantidade de informação disponível é limitada, um modelo baseado no equilíbrio químico é favorável. E no modelo de regime transiente, o conjunto de equações diferenciais obtido considerando equilíbrio químico apresentará menos problemas com a estabilidade numérica (MOE et al., 1995).

O conhecimento do equilíbrio é um pré-requisito fundamental para o projeto de processos de destilação convencional e reativa. Entretanto, o equilíbrio em sistemas de destilação reativa é mais complexo devido ao equilíbrio químico ser sobreposto ao equilíbrio líquido-vapor. Surpreendentemente, a combinação de reação e destilação pode conduzir à formação de azeótropos de reação. Tais azeótropos de reação causam as mesmas dificuldades e limitações na destilação reativa que os azeótropos da destilação convencional (SUNDMACHER & KIENLE, 2003). A inclusão do equilíbrio químico ao equilíbrio de fases diminui o grau de liberdade do sistema, mas aumenta a complexidade das equações a serem resolvidas (REIS, 2006).

Devido à grande interação entre os processos de reação química e destilação em um único aparato, o comportamento operacional em estado estacionário e dinâmico da destilação reativa pode ser muito complexo, altamente não linear e geralmente são possíveis soluções de múltiplos estados estacionários (MOHL, KIENLE & GILLES, 1997). Então, estratégias satisfatórias de controle do processo devem ser desenvolvidas e aplicadas, assegurando operação ótima e segura. Esta é uma área em evidência e que tem sido foco de várias pesquisas (SUNDMACHER & KIENLE, 2003).

Muitas colunas de destilação já foram superdimensionadas para garantir a especificação do destilado, gerando um custo extra na fabricação e manutenção da mesma. Isso ocorre em função da impossibilidade de um projeto rigoroso para colunas muito complexas. Sua utilização em condições de operação não otimizadas também pode levar a gastos desnecessários. A simulação é uma ferramenta poderosa no projeto e otimização, e vem sendo estudada com intensidade há muito tempo (PEREIRA, 1994).

A maior parte da literatura relacionada à modelagem de destilação reativa esta voltada principalmente ao desenvolvimento de métodos para solução de modelo de estágios em equilíbrio em estado estacionário. Sendo a maior parte de tais métodos mais ou menos extensões diretas de métodos que foram desenvolvidos para solução de problemas de destilação convencional (TAYLOR & KRISHNA, 2000).

O contínuo aumento dos custos de energia para operação de colunas de destilação criou a necessidade de procedimentos de cálculos rápidos para o projeto de novas colunas de destilação e para seleção de condições ótimas de operação para colunas já existentes (HOLLAND, 1980).

Os procedimentos utilizados para o projeto de equipamentos industriais vêm sofrendo grandes mudanças devido à disseminação de computadores, permitindo a simulação das diversas condições operacionais encontradas na indústria. Em algumas indústrias, as colunas de destilação constituem uma grande fração do investimento fixo e dos custos operacionais. Assim, a concepção de métodos rigorosos para o projeto e a simulação destes equipamentos, permitindo uma operação eficiente dos processos que os utilizem, é de extrema importância para a indústria química (ALFRADIQUE, 2003).

Os modelos matemáticos dos processos químicos em estado estacionário são formados por equações de balanços de massa e energia, equilíbrio de fases, fenômenos de transporte e equilíbrio químico ou cinética química. Estas relações formam um sistema de equações algébricas não-lineares, as quais devem ser resolvidas iterativamente. O método de Newton-Raphson é o mais comumente utilizado (TANSKANEN & POHJOLA, 2000). Quando emprega-se o método de Newton-Raphson, é necessário conhecer também as derivadas analíticas das propriedades físico-químicas, tais como coeficientes de fugacidade e entalpias, em relação às incógnitas do problema. Devido ao esforço algébrico para obter estas derivadas manualmente, é comum usar aproximações numéricas ou métodos numéricos que não as requeiram, tais como o de Broyden. Entretanto, em geral, o método de Newton-Raphson converge mais rapidamente (ALFRADIQUE, 2003).

O método tradicional de Newton-Raphson para solução de equações não-lineares é bem conhecido e popular. Ele apresenta alta eficiência na velocidade de convergência (convergência quadrática). Entretanto, necessita de uma estimativa inicial para o processo iterativo. Boas estimativas iniciais podem levar à solução rapidamente, entretanto, estimativas iniciais ruins e/ou a existência de múltiplas soluções podem levar a divergência. O método da

continuação homotópica pode contornar tais problemas e garantir a convergência se a função homotópica auxiliar for bem escolhida (WU, 2005; TANSKANEN & POHJOLA, 2000). Entretanto, o método da continuação homotópica exige maior tempo de cálculo computacional (JHON & LEE, 2003).

2.4. TRABALHOS NA ÁREA DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DESTILAÇÃO REATIVA

Devido ao grande interesse que a destilação reativa vem recebendo o número de artigos, dissertações e teses na área é muito grande, também há publicações de livros que tratam apenas deste processo inovador, como é o caso de SUNDMACHER & KIENLE (2003) e LUYBEN & YU (2008). A revisão feita por TAYLOR & KRISHNA (2000) trata a modelagem de destilação reativa com vários graus de complexidade, fornecendo um ótimo entendimento sobre o assunto.

Existem na literatura vários trabalhos (ESPINOSA, AGUIRRE & PÉREZ, 1995; CISNEROS, GANI & MICHELSEN, 1997; MOHL, KIENLE & GILLES, 1997; GANI, JEPSEN & PÉREZ-CISNEROS, 1998; THOMAZ, 1998; BAUR et al., 2000; FERNHOLZ et al., 2000; TANSKANEN & POHJOLA, 2000; SMEJKAL, HANIKA & KOLENA, 2001; SMEJKAL & ŠOÓŠ, 2002; ALFRADIQUE, 2003; BURRI & MANOUSIOUTHANKIS, 2004; QI et al., 2004; STEINIGEWEG & GMEHLING, 2004; CHENG & YU, 2005; KHALEDI & BISHNOI, 2006; GANGADWALA & KIENLE, 2007) que investigaram a modelagem e a simulação de colunas de destilação reativa.

ALFRADIQUE (2003) adotou o método de correção simultânea utilizando o algoritmo de Newton-Raphson, resolvendo todo o conjunto de equações simultaneamente, utilizando como estimativas iniciais perfil linear de temperatura e, para outras variáveis, soluções obtidas disponíveis na literatura. Este autor empregou computação algébrica para geração automática de subrotinas em FORTRAN para facilitar a obtenção do programa computacional para solução do modelo em estado estacionário de colunas de destilação convencional e reativa, sendo as colunas de destilação reativa tratadas com equilíbrio químico e cinética de reação.

KHALEDI & BISHNOI (2006) desenvolveram um algoritmo iterativo para simulação em estado estacionário para processos de destilação reativa, limitados pelo equilíbrio químico, em duas e três fases. Neste algoritmo, são realizados simultaneamente cálculos de estabilidade de fases, equilíbrio de fases e equilíbrio químico. Apresentaram em seus casos de estudo vários processos de duas e três fases. Como estimativas iniciais assumiram o perfil linear de temperatura e pressão e para as vazões molares o sistema é resolvido considerando um sistema não reacional.

GANI, JEPSEN & PÉREZ-CISNEROS (1998) simularam em regime transiente o processo de separação reativa. No modelo matemático foram consideradas múltiplas configurações (reação e a separação podem ocorrer simultaneamente ou apenas um destes processos pode ocorrer). O método da colocação ortogonal foi utilizado pelos autores para resolver o sistema de equações diferenciais.

THOMAZ (1998) estudou a modelagem matemática e simulação de colunas de destilação reativa em regime transiente, utilizando como caso de estudo o processo de polimerização do nylon 6,6.

Apesar de ser fundamental para solução do modelo, o método de obtenção de estimativas iniciais é pouco tratado nos trabalhos publicados. No trabalho de CISNEROS, GANI & MICHELSEN (1997), que investigaram a destilação reativa flash, as “boas” estimativas iniciais são obtidas pela solução de um problema simplificado. Ou seja, o problema é primeiro resolvido assumindo equilíbrio físico e químico para um sistema ideal (gás ideal e solução ideal) e a solução obtida é tomada como estimativa inicial.

O método da continuação homotópica pode ser utilizado com estimativas iniciais grosseiras, e tem sido muito utilizado também no estudo de múltiplos estados estacionários, merecendo destaque a destilação reativa, no projeto, controle e otimização de problemas da engenharia química como reatores, trocadores de calor, processos em batelada e também a destilação convencional e reativa.

Para resolver as equações envolvidas em uma coluna de destilação reativa TANSKANEN & POHJOLA (2000) elaboraram um método rigoroso. Para isto utilizaram o método da continuação homotópica, reformulando as equações MESH pela adição do parâmetro da homotopia e de funções homotópicas auxiliares, para solução do sistema de equações não lineares e testaram o método desenvolvido num sistema com comportamento não ideal acentuado. Estes autores avaliaram a metodologia em dois estudos de casos: síntese do MTBE e a hidratação do óxido de etileno a etileno glicol.

BAUR et al. (2000) fizeram uma comparação dos resultados de simulação computacional de destilação reativa de dois modelos: equilíbrio e não-equilíbrio. As equações do modelo em estado estacionário foram resolvidas com o método de Newton-Raphson. O programa desenvolvido foi equipado com o método da continuação homotópica para análise do comportamento de múltiplos estados estacionários.

Métodos de continuação homotópica foram utilizados por QI et al. (2004) para estudar a influência dos parâmetros operacionais e determinar as condições ótimas de operação. O sistema investigado por estes autores foi a decomposição de MTBE em colunas de destilação reativa, com ênfase especial às reações laterais.

MOHL, KIENLE & GILLES (1997) apresentam uma análise numérica de bifurcação e estabilidade de processos de destilação reativa para produção de éteres combustíveis MTBE e TAME. A bifurcação é estudada em termos de condições de operação tais como razão de refluxo e produto de fundo ou calor fornecido ao refeedor. Os autores realizaram simulação dinâmica para identificar o comportamento dos estados estacionários estáveis.

A utilização de simuladores comerciais facilita a modelagem de processos químicos, dentre os quais os mais utilizados são ASPEN PLUS E HYSYS. O simulador comercial ASPEN PLUS foi empregado por SMEJKAL, HANIKA & KOLENA (2001) para analisar a produção de 2-metil-propil acetato via destilação reativa e também realizaram experimentos para comprovar a viabilidade do processo. Os softwares comerciais HYSYS e ASPEN PLUS

foram empregados por SMEJKAL & ŠOÓŠ (2002) para a simulação computacional do processo de esterificação de ácido acético e 1-butanol a acetato butílico e água por destilação reativa, os resultados obtidos pelos autores foram comparados com os resultados obtidos experimentalmente. A versão 10.2 do simulador comercial ASPEN PLUS foi empregada por STEINIGEWEG & GMEHLING (2004) para avaliar a aplicação de um novo processo via destilação reativa para a produção de acetato *n*-butílico pela transesterificação do acetato de metila com *n*-butanol. Este novo processo é a combinação da destilação reativa com a pervaporação.

FERNHOLZ et al. (2000) apresentam um trabalho de otimização da conversão de um processo semi-batelada de destilação reativa, usando batelada mínima e máxima produtividade como variáveis para minimização da funções de custo. O sistema investigado pelos autores foi a esterificação catalisada heterogeneamente do metanol e ácido acético a acetato de metila e água. Para obtenção das estimativas iniciais consideram que a coluna é inicialmente preenchida com metanol na forma de líquido saturado. BURRI & MANOUSIOUTHANKIS (2004) apresentam uma metodologia para otimização do “holdup” molar global da destilação reativa, o sistema investigado foi a síntese do MTBE a partir de *iso*-butano e metanol.

No projeto de colunas de destilação em regime transiente CHENG & YU (2005) exploraram o efeito da localização do estágio de alimentação. Na modelagem os autores consideraram o comportamento ideal de ambas as fases com o intuito de ilustrar as vantagens da otimização do estágio de alimentação no projeto e controle destes sistemas e tentando encontrar possíveis generalizações variaram parâmetros tais como volatilidades relativas entre reagentes, volatilidades relativas entre produtos, pressão da coluna, energias de ativação, fatores pré-exponenciais da constante da taxa de reação. Para todos os sistemas estudados, a porcentagem de economia de energia teve uma faixa de 6% a 47% pelo simples rearranjo da localização da alimentação.

Na destilação catalítica de síntese do acetato butílico GANGADWALA & KIENLE (2007) apresentam um estudo usando otimização MINLP (número total

de estágios, número de estágios reativos, estágio de alimentação, carga de catalisador, calor fornecido ao revedor, etc.). Dois processos alternativos foram investigados, uma coluna de destilação reativa e um sistema formado por um reator e uma coluna de destilação não reativa. Os autores usaram como estimativa inicial a solução de um modelo que considera fluxo equimolar entre as fases e para resolver este modelo partem de resultados disponíveis na literatura.

A presença de inertes no meio reacional do processo de destilação reativa, as vezes é necessária e as vezes é inevitável, neste sentido, ESPINOSA, AGUIRRE & PÉREZ (1995) apresentam alguns aspectos do projeto de colunas de destilação reativa multicomponente incluindo inertes e discutem também a possibilidade de colunas em seqüência para se obter o produto livre de inertes.

Nos trabalhos de BAUR et al. (2000), FERNHOLZ et al. (2000), QI et al. (2004) e CHENG & YU (2005) não é discutido a metodologia utilizada para gerar as estimativa iniciais.

Existem na literatura vários trabalhos que tem investigado a simulação e otimização de processos de destilação reativa, todavia, muitos dos trabalhos não apresentam as estimativas iniciais para resolver o sistema de equações. Também não foi encontrado na literatura trabalhos que tenham proposto uma metodologia para gerar as estimativas iniciais, portanto, isto mostra a necessidade do desenvolvimento de pesquisas abordando este tema.

3. MODELAGEM

Nesta secção discute-se a formulação do modelo de uma coluna de destilação reativa, assim como os métodos para a solução do modelo em estado estacionário. Apresenta-se também nesta secção os aspectos termodinâmicos considerados no modelo em vista que a termodinâmica tem um papel muito importante na modelagem destes sistemas.

3.1. CONSIDERAÇÕES DO MODELO

O primeiro passo para a construção do modelo é assumir hipóteses simplificadoras, que neste trabalho foram as seguintes:

- Regime permanente;
- As correntes de líquido e vapor que saem do estágio estão em equilíbrio de fases;
- Equilíbrio químico ou cinética química;
- Reação em fase líquida dominante;
- Pressão constante ao longo da coluna;
- As reações não ocorrem no condensador e refeedor;
- Fases líquida e vapor em perfeita mistura em cada estágio, isto é, as correntes de saída tem a mesma composição do estágio;
- Volume de retenção (“holdup”) molar constante.

3.2. EQUAÇÕES DO MODELO

Os balanços molares e de energia foram realizados em cada estágio da coluna. A Figura 3.2.1 apresenta um esquema de um único estágio genérico.

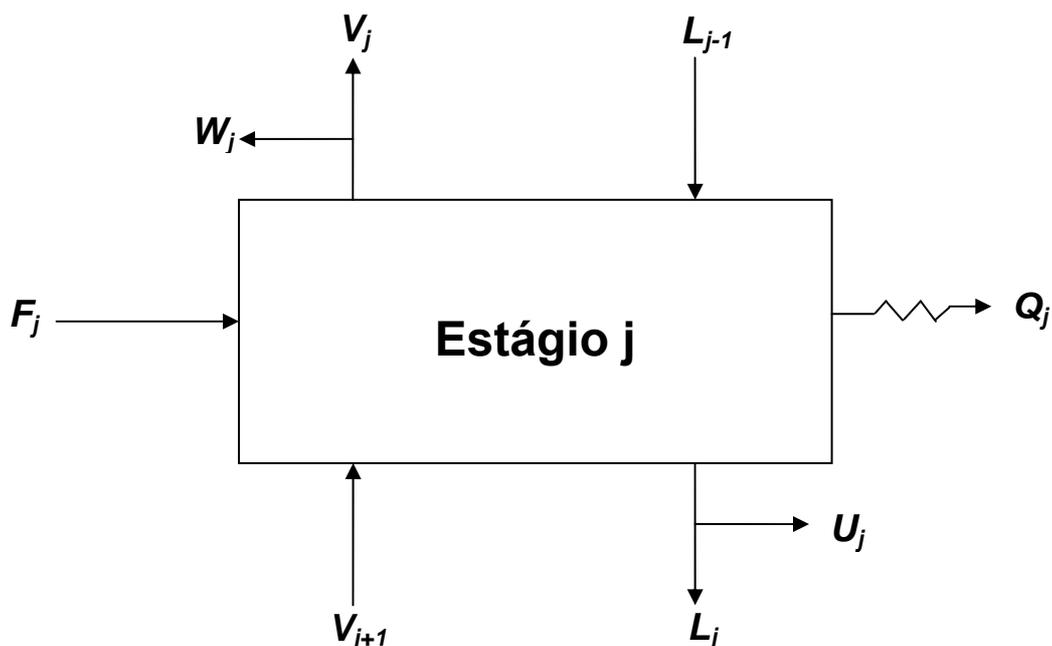


Figura 3.2.1 - Representação esquemática dos fluxos em um estágio genérico de uma coluna de destilação.

F é a corrente de alimentação, Q o fluxo de calor, L a corrente de líquido, V a corrente da fase vapor, U a saída lateral de líquido, W a saída lateral de vapor e o índice j refere-se ao número do estágio, que no caso das correntes de líquido e vapor refere-se àquelas correntes que deixam o estágio de mesmo índice.

A representação esquemática para todos os estágios de uma coluna de destilação é apresentada na Figura 3.2.2. Por convenção adotou-se que os calores são retirados de cada estágio, desta forma, o calor do refeedor deve apresentar sinal negativo.

Com os esquemas apresentados nas Figuras 3.2.1 e 3.2.2, pode-se obter facilmente os balanços molares e de energia. O refeedor e o condensador apresentam características particulares, desta maneira nestes dois estágios foram apresentados balanços separadamente dos estágios intermediários. Observa-se na Figura 3.2.2 que a contagem dos estágios inicia no condensador (estágio 1) e termina no refeedor (estágio N_p , último estágio).

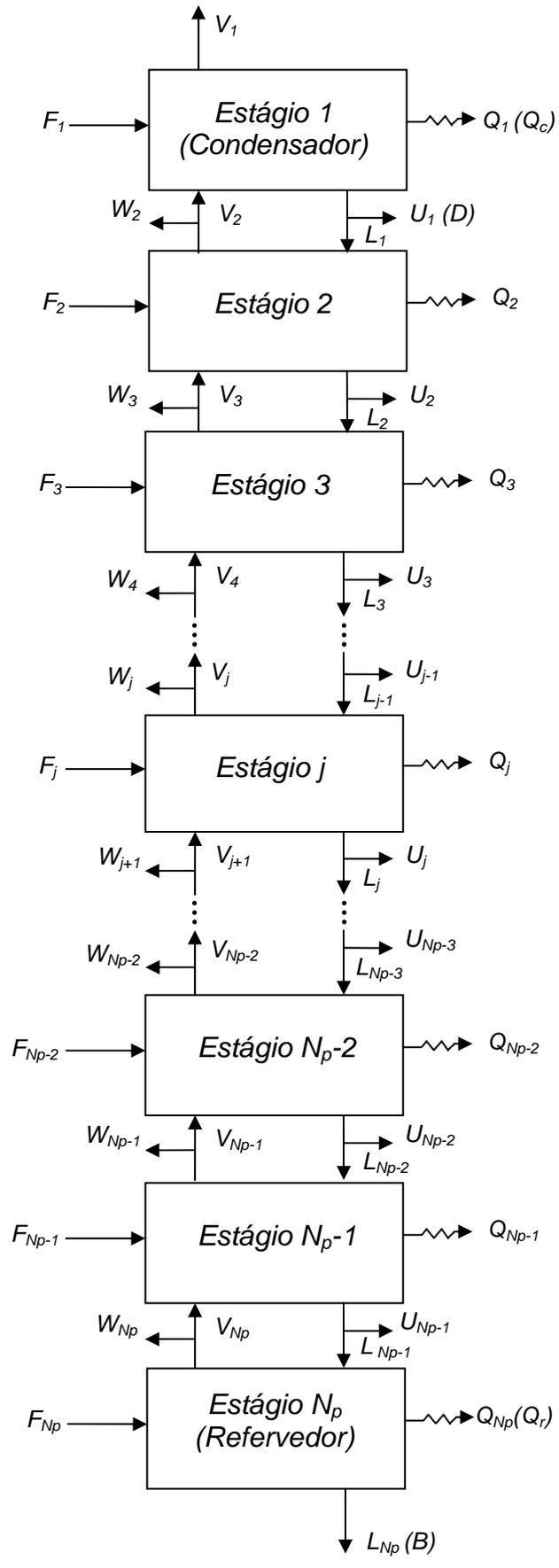


Figura 3.2.2 - Representação esquemática dos fluxos de todos os estágios em uma coluna de destilação.

Balanço molar global:

$$\sum_{j=1}^{N_p} F_j + \sum_{j=1}^{N_p} R_j - B - D - V_1 - \sum_{j=2}^{N_p} W_j - \sum_{j=2}^{N_p-1} U_j = 0 \quad (3.2.1)$$

Balanço molar global por componente:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{N_p} F_j \cdot z_{ij} + \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{l=1}^{N_c} v_{li} \cdot \xi_{lj} - B \cdot x_{iN_p} - D \cdot x_{i1} - V_1 \cdot y_{i1} - \sum_{j=2}^{N_p} W_j \cdot y_{ij} + \\ - \sum_{j=2}^{N_p-1} U_j \cdot x_{ij} = 0 \quad i = 1, \dots, N_c \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

Balanço molar global no condensador ($j = 1$):

$$F_1 + V_2 - V_1 - (r_D + 1) \cdot D = 0 \quad (3.2.3)$$

Balanço molar global nos estágios intermediários ($j = 2, \dots, N_p - 1$):

$$F_j + R_j + V_{j+1} + L_{j-1} - V_j - W_j - L_j - U_j = 0 \quad (3.2.4)$$

Balanço molar global no refeedor ($j = N_p$):

$$F_{N_p} + L_{N_p-1} - (r_B + 1) \cdot B = 0 \quad (3.2.5)$$

Balanço molar por componente no condensador ($j = 1$):

$$F_1 \cdot z_{i1} + V_2 \cdot y_{i2} - V_1 \cdot y_{i1} - (r_D + 1) \cdot D \cdot x_{i1} = 0 \quad i = 1, \dots, N_c \quad (3.2.6)$$

Balanço molar por componente nos estágios intermediários ($j = 2, \dots, N_p - 1$):

$$\begin{aligned} F_j \cdot z_{ij} + \sum_{l=1}^{N_c} v_{li} \cdot \xi_{lj} + V_{j+1} \cdot y_{ij+1} + L_{j-1} \cdot x_{ij-1} - V_j \cdot y_{ij} - W_j \cdot y_{ij} - L_j \cdot x_{ij} + \\ - U_j \cdot x_{ij} = 0 \quad i = 1, \dots, N_c \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Balanço molar por componente no refeedor ($j = N_p$):

$$F_{N_p} \cdot z_{iN_p} + L_{N_p-1} \cdot x_{iN_p-1} - (V_{N_p} + W_{N_p}) \cdot y_{iN_p} - B \cdot x_{iN_p} = 0 \quad i = 1, \dots, N_c \quad (3.2.8)$$

Balanço de energia no condensador ($j = 1$):

$$F_1 \cdot h_{Feed1} + V_2 \cdot H_2 - V_1 \cdot H_1 - (r_D + 1) \cdot D \cdot h_1 - Q_C = 0 \quad (3.2.9)$$

Balço de energia nos estgios intermediários ($j = 2, \dots, N_p - 1$):

$$F_j \cdot h_{Feed\ j} + V_{j+1} \cdot H_{j+1} + L_{j-1} \cdot h_{j-1} - Q_j - (V_j + W_j) \cdot H_j - (L_j + U_j) \cdot h_j = 0 \quad (3.2.10)$$

Balço de energia no refervedor ($j = N_p$):

$$F_{N_p} \cdot h_{Feed\ N_p} + L_{N_p-1} \cdot h_{N_p} - (V_{N_p} + W_{N_p}) \cdot H_{N_p} - B \cdot h_{N_p} - Q_R = 0 \quad (3.2.11)$$

3.3. MODELAGEM TERMODINÂMICA

Além dos balanços molares e de energia a termodinâmica também nos fornece a relação de equilíbrio entre as fases líquida e vapor. O equilíbrio de fases pode ser formulado de duas maneiras diferentes, o primeiro usa uma equação de estado para modelar ambas as fases (formulação fi/fi) e o segundo que usa uma equação de estado para a fase vapor e modela a fase líquida com o auxílio de coeficientes de atividade (formulação gama/fi). A formulação fi/fi é preferível quando se trabalha com altas pressões e/ou ambas as fases são compressíveis.

Formulação fi/fi:

$$y_i \cdot \hat{\phi}_i^v = x_i \cdot \hat{\phi}_i^l \quad i = 1, \dots, N_c \quad (3.3.1)$$

Formulação gama/fi:

$$y_i \cdot \hat{\phi}_i^v \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot \phi_i^{sat} \cdot P_i^{sat} \cdot \exp\left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{V_i^l}{R \cdot T} \cdot dP\right) \quad i = 1, \dots, N_c \quad (3.3.2)$$

onde ϕ é o coeficiente de fugacidade e γ o coeficiente de atividade.

Para representar o comportamento da fase vapor é necessário a aplicação de uma equação de estado, neste trabalho optou-se pelo uso da equação cúbica de Peng-Robinson (ANEXO VI.1).

Os balanços de energia necessitam do cálculo das entalpias, tanto da fase vapor quanto da fase líquida. O cálculo das entalpias dos componentes puros pode ser baseado no estado de referência elementar, como mostrado na Figura 3.3.1.

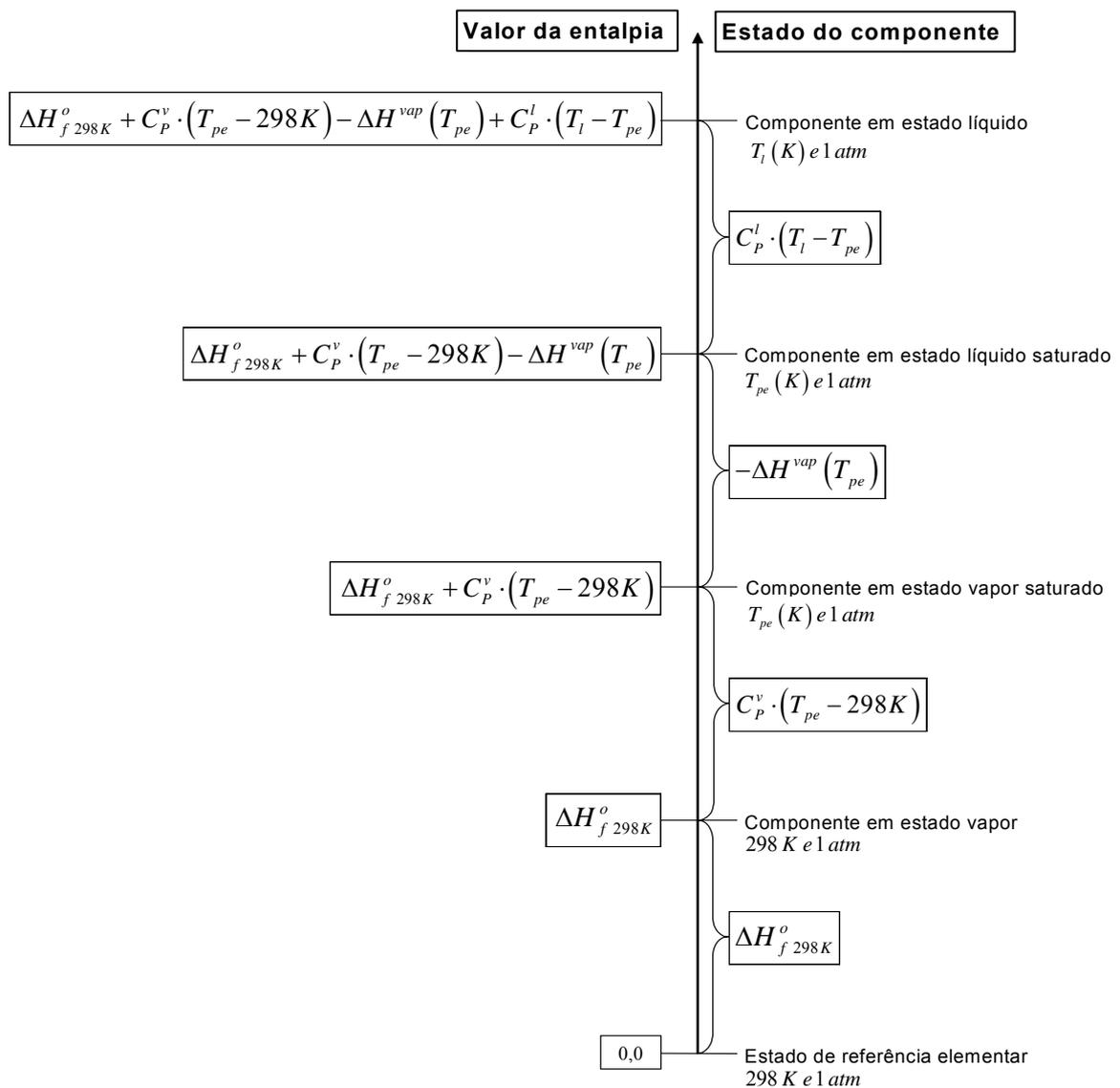


Figura 3.3.1 - Representação do cálculo da entalpia com referência no estado do componente puro.

Com base no estado de referência elementar, calcula-se as entalpias para misturas:

$$H = \sum_{i=1}^n y_i \cdot \left[(\Delta H_{f, 298K}^o)_i + \int_{298K}^T C_{pi}^{ig} \cdot dT \right] + H^R \quad (3.3.3)$$

$$h = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \left[H_i(T_{pe}) - \Delta H_i^{vap}(T_{pe}) + \int_{T_{pe}}^T C_{pi}^l \cdot dT \right] + h^E \quad (3.3.4)$$

onde o sobrescrito R representa a propriedade residual e o sobrescrito E a propriedade em excesso, H é a entalpia da fase vapor e h é a entalpia da fase líquida.

Outra relação muito importante também fornecida pela termodinâmica é o equilíbrio químico:

$$K = \left[\prod_{i=1}^n (x_i \cdot \gamma_i)^{v_i} \right] \cdot \exp \left(\frac{(P - P^o)}{R \cdot T} \cdot \sum_{i=1}^n v_i \cdot V_i \right) \quad (3.3.5)$$

em que P^o é a pressão padrão (1 bar), V_i é o volume molar do componente i em fase líquida.

A reação química atinge seu equilíbrio quando a energia total de Gibbs chega ao seu valor mínimo, com isso temos que a constante de equilíbrio é fornecida pela seguinte relação:

$$\ln(K) = -\frac{\Delta G^o(T)}{R \cdot T} \quad (3.3.6)$$

O ANEXO VI.6 apresenta as equações para o cálculo da constante de equilíbrio químico para um modelo particular de capacidade calorífica.

Quando a reação é limitada pela cinética química são necessárias informações sobre a equação da taxa de reação.

A partir das informações acima fornecidas, pode-se então realizar a modelagem da coluna de destilação reativa.

3.4. ALGORITMO

SEADER & HENLEY (1998) apresentam um algoritmo para colunas de destilação convencional. Neste trabalho o algoritmo apresentado para colunas de destilação reativa é uma adaptação do algoritmo dos autores supracitados. O algoritmo apresentado na Figura 3.4.1 mostra apenas a seqüência dos cálculos sendo cada passo do algoritmo apresentado separadamente. Deve-se destacar que o algoritmo original foi formulado para problemas em que os valores das correntes de destilado e produto de fundo são especificados, já o algoritmo apresentado neste trabalho deve-se especificar as razões de refluxo do condensador e do refeedor, esta é uma mudança necessária visto que pela ocorrência de reação química pode haver uma variação no número de

moles e com isto a soma das correntes de saída da coluna pode ser diferente da soma das correntes de entrada, mesmo em regime permanente, o que dificulta a especificação dos valores das correntes de saída. Apesar da semelhança dos algoritmos, os balanços molares e de energia foram todos refeitos devido à adição da reação química. E, por último foram adicionados métodos para gerar estimativas iniciais, no mínimo, razoáveis.

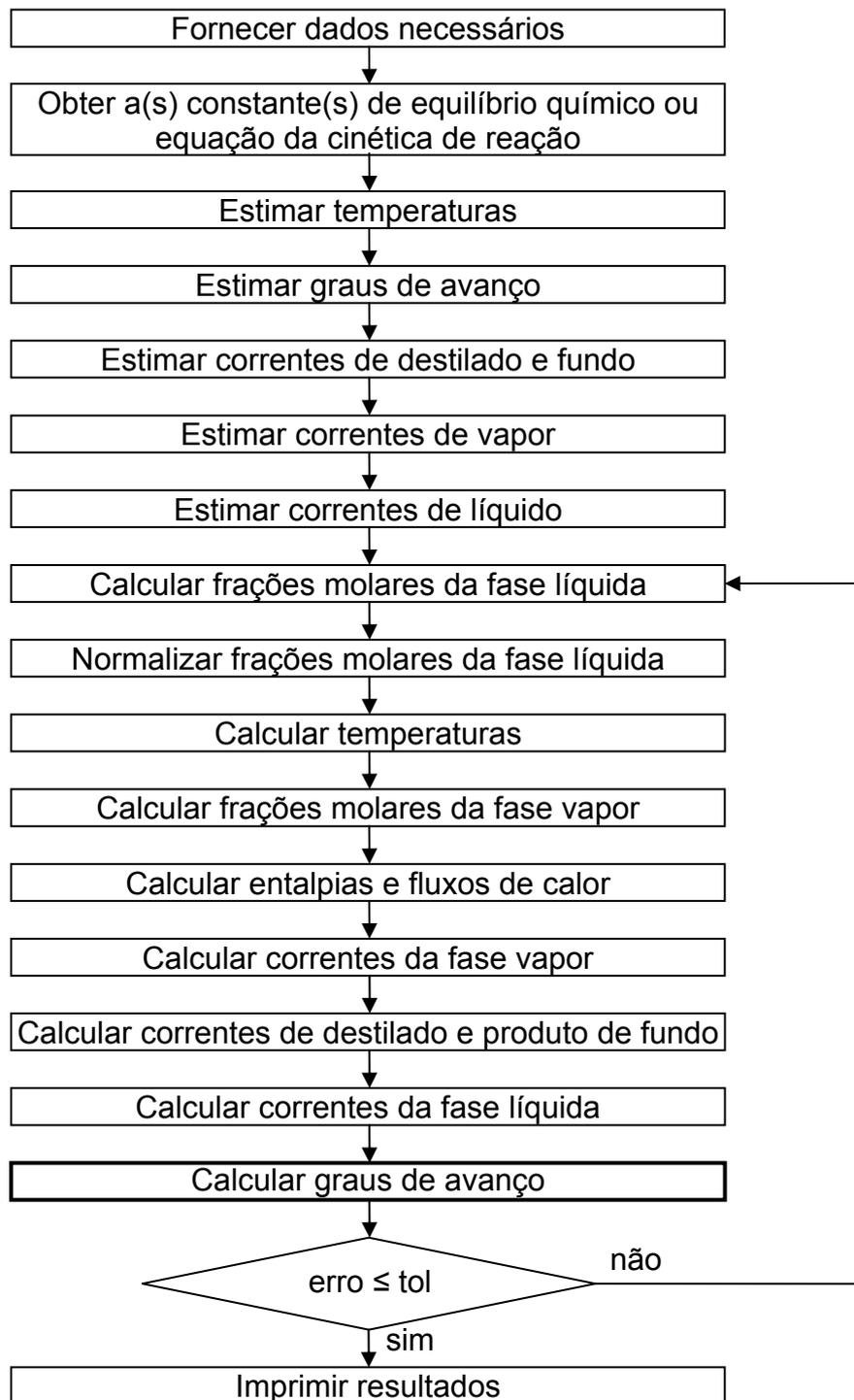


Figura 3.4.1 - Algoritmo para simulação de colunas de destilação reativa.

Cada etapa do algoritmo é responsável pela solução de um conjunto de equações, sendo necessário a utilização de um método de solução de sistema de equações não lineares apenas na etapa de cálculo dos graus de avanço.

3.4.1. Dados necessários

Para iniciar o algoritmo o primeiro passo é fornecer as seguintes especificações e propriedades:

- Número de componentes (N_c);
- Número de estágios (N_p);
- Número de reações (N_r);
- Primeiro estágio reacional (N_{pri});
- Último estágio reacional (N_{prf});
- Coeficientes estequiométricos ($\nu_{ki} \quad i = 1, \dots, N_c \quad k = 1, \dots, N_r$);
- Razões de refluxo no refeedor e no condensador (r_B e r_D);
- Correntes de alimentação ($F_j \quad j = 1, \dots, N_p$);
- Composições e fase das correntes de alimentação ($z_{ij} \quad i = 1, \dots, N_c \quad j = 1, \dots, N_p$);
- Temperaturas das correntes de alimentação ($T_{Feed\ j} \quad j = 1, \dots, N_p$);
- Pressão de operação da coluna (P_{col});
- Parâmetros das capacidades caloríficas à pressão constante dos componentes na fase vapor e na fase líquida (C_p^{ig} e C_p^l);
- Parâmetros da equação que modela a pressão de vapor (Antoine, Wagner, Riedel, etc.);

- Parâmetros da equação que modela a energia livre de Gibbs em excesso (Wilson, UNIFAC, etc.);
- Propriedades críticas e físicas (P_c , T_c , ω , T_{pe} e V);
- Parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij});
- Correntes de retirada lateral de líquido (U_j $j = 2, \dots, N_p - 1$);
- Correntes de retirada lateral de vapor (W_j $j = 2, \dots, N_p$);
- Fluxos de calor nos estágios intermediários (Q_j $j = 2, \dots, N_p - 1$);
- Propriedades padrão de formação (H_f° e G_f°);
- Volumes de retenção molar (Vh_j $j = N_{pri}, \dots, N_{prf}$);
- Equações da cinética de reação química.

Os dois últimos itens são necessários apenas quando a reação é limitada pela cinética de reação química e neste caso a energia livre de Gibbs padrão de formação não é necessária.

Com as variáveis especificadas temos um problema com as seguintes incógnitas:

- Correntes de produto de fundo e destilado (B e D se condensador total ou V_1 quando condensador parcial);
- Temperaturas dos estágios (T_j $j = 1, \dots, N_p$);
- Correntes de líquido (L_j $j = 1, \dots, N_p$);
- Correntes de vapor (V_j $j = 2, \dots, N_p$);
- Taxa de fluxo de calor no condensador e refeedor (Q_C e Q_R);

- Graus de avanço ($\xi_{k,j} \quad k = 1, \dots, N_r \quad j = N_{prf}, \dots, N_{prf}$);
- Frações molares da fase líquida ($x_{i,j} \quad i = 1, \dots, N_c \quad j = 1, \dots, N_p$);
- Frações molares da fase vapor ($y_{i,j} \quad i = 1, \dots, N_c \quad j = 1, \dots, N_p$).

Temos, portanto, um total de $(2 \cdot N_c + 3) \cdot N_p + (N_{prf} - N_{pri} + 1) \cdot N_r + 3$ incógnitas, assim, para a solução do problema é necessário o mesmo número de equações.

A Tabela 3.4.1.1 apresenta uma especificação das equações correspondentes a cada incógnita com a contagem de incógnitas e equações fornecendo a origem das equações.

Tabela 3.4.1.1 - Especificação de incógnitas, equações e origem das equações do modelo.

Incógnitas	Número de incógnitas	Origem das equações	Equações	Número de equações
x	$N_c N_p$	Balanços molares por componente por estágio.	3.4.8.1 - 3.4.8.3	$N_c N_p$
y	$N_c N_p$	Equilíbrio de fases.	3.4.11.1	$N_c N_p$
T	N_p	Equações de soma.	3.4.10.1	N_p
L	N_p	Razão de refluxo no condensador, balanços molares por estágio para $j=2, \dots, N_p-1$ e relação de igualdade entre o produto de fundo e corrente de líquido que sai do último estágio.	3.4.15.1 - 3.4.15.3	N_p
V	$N_p - 1$	Razão de refluxo no refeedor e balanços de energia por estágio para $j=2, \dots, N_p-1$.	3.4.13.1 e 3.4.13.2	$N_p - 1$
ξ	$N_{prf} - N_{pri} + 1$	Relações de equilíbrio químico ou cinética.	3.3.5 ou 3.4.16.1	$N_{prf} - N_{pri} + 1$
Q_C e Q_R	2	Balanços de energia no condensador e global.	3.4.12.1 e 3.4.12.2	2
B e D ou V₁	2	Balanços molares no condensador e refeedor.	3.4.14.1 e 3.4.14.2 ou 3.4.14.3	2

3.4.2. Obtenção da(s) constante(s) de equilíbrio químico ou da cinética química

Quando a cinética é rápida podem ser empregadas as equações de equilíbrio químico para o cálculo da conversão em cada estágio. Para cada reação envolvida no processo, deve-se obter uma constante de equilíbrio químico com a Equação (3.3.5). No entanto, se as reações forem limitadas pela cinética, devem ser fornecidas as equações e constantes da taxa de reação.

3.4.3. Estimativa das temperaturas

Na literatura o modelo mais comum de estimativa inicial de temperatura é o perfil linear, este modelo pode ser encontrado nos trabalhos de ALFRADIQUE (2003) e KHALEDI & BISHNOI (2006). Portanto, para estimativa inicial das temperaturas é utilizado o perfil linear entre o refeedor (maior temperatura) e o condensador (menor temperatura), como ilustrado na Figura 3.4.3.1, foram utilizadas duas estratégias para se obter as temperaturas do refeedor e do condensador. Na primeira, empregou-se a maior e a menor temperaturas de saturação dos componentes puros na pressão de operação da coluna (P_{col}), calculadas com as equações da pressão de vapor dos componentes puros.

$$T_j^{(0)} = T_{\min} + j \cdot \Delta T \quad j = 1, \dots, N_p \quad (3.4.3.1)$$

onde

$$\Delta T = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{N_p} \quad (3.4.3.2)$$

Este método de tomada de temperatura máxima e mínima fornece estimativas iniciais pobres quando, para destilação convencional, o número de componentes é relativamente elevado, o que se deve à possibilidade de a maior e a menor temperaturas de saturação serem atribuídas a componentes com frações molares muito baixas. Para contornar tal problema propôs-se outra estratégia para o cálculo das temperaturas (T_{\min} e T_{\max}) que, leva em

consideração as frações molares de cada componente na alimentação (z_i). Com esta finalidade, as temperaturas de saturação de cada componente são calculadas na pressão de operação da coluna e ordenadas de forma crescente. As equações utilizadas para o cálculo das temperaturas T_{\min} e T_{\max} são apresentadas nas Equações (3.4.3.3)-(3.4.3.6).

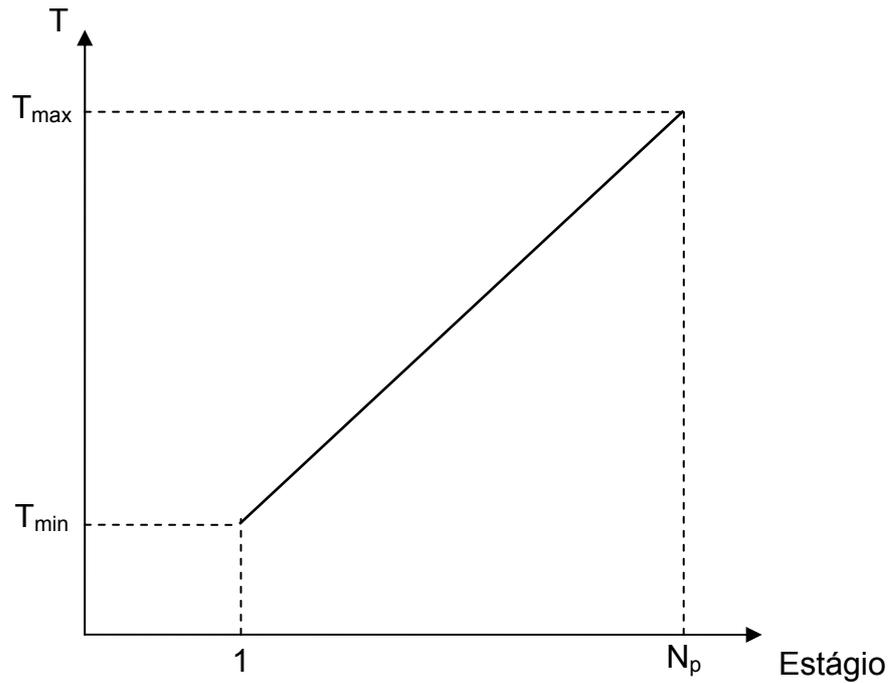


Figura 3.4.3.1 - Ilustração de perfil linear da estimativa inicial da temperatura ao longo da coluna.

Quando o número de componentes é par:

$$T_{\min} = \frac{\sum_{i=1}^{\frac{N_c}{2}} z_i \cdot T_i^{sat}(P_{col})}{\sum_{i=1}^{\frac{N_c}{2}} z_i} \quad (3.4.3.3)$$

$$T_{\max} = \frac{\sum_{i=\frac{N_c}{2}+1}^{N_c} z_i \cdot T_i^{sat}(P_{col})}{\sum_{i=\frac{N_c}{2}+1}^{N_c} z_i} \quad (3.4.3.4)$$

Quando o número de componentes é ímpar:

$$T_{\min} = \frac{\sum_{i=1}^{\frac{N_c+1}{2}} z_i \cdot T_i^{\text{sat}}(P_{\text{col}})}{\sum_{i=1}^{\frac{N_c+1}{2}} z_i} \quad (3.4.3.5)$$

$$T_{\max} = \frac{\sum_{i=\frac{N_c+1}{2}}^{N_c} z_i \cdot T_i^{\text{sat}}(P_{\text{col}})}{\sum_{i=\frac{N_c+1}{2}}^{N_c} z_i} \quad (3.4.3.6)$$

As equações são diferentes quando o número total de componentes (N_c) é par ou ímpar, pois, a contagem do número de componentes é discreta.

Em uma coluna de destilação reativa o objetivo é que se tenham altas concentrações de produtos e baixas concentrações de reagentes nas correntes de saída, sendo que, nas correntes de alimentação ocorre exatamente o contrário. Neste caso, a utilização deste último modelo para obtenção de estimativa inicial das temperaturas, provavelmente, não fornecerá bons valores. Assim, quando se trata de colunas de destilação reativa deve-se utilizar o primeiro modelo apresentado.

3.4.4. Estimativa dos graus de avanço

Neste trabalho propôs-se o seguinte modelo para a estimativa inicial do perfil de grau de avanço, ocorre um valor máximo em um determinado estágio e uma queda quadrática do valor do mesmo até os estágios reacionais extremos, como ilustrado na Figura 3.4.4.1. O formato proposto para o perfil, com base em um valor máximo, é obtido com as Equações (3.4.4.1) e (3.4.4.2).

Para os estágios entre o primeiro estágio reacional ($j = N_{pri}$) e o estágio que receberá o maior valor do grau de avanço ($j = j_a$):

$$\xi_{k,j}^{(0)} = \xi_{k,j_a}^{(0)} \cdot \frac{(j - N_{pri} + 1)}{(j_a - N_{pri} + 1)^2} \quad (3.4.4.1)$$

E para os estágios entre aquele que receberá o maior valor do grau de avanço ($j = j_a$) e o último estágio reacional ($j = N_{prf}$):

$$\xi_{k,j}^{(0)} = \xi_{k,j_a}^{(0)} \cdot \frac{(N_{prf} - j + 1)}{(N_{prf} - j_a + 1)^2} \quad (3.4.4.2)$$

Onde $\xi_{k,j_a}^{(0)}$  obtido considerando que no estágio que receberá o maior valor da estimativa do grau de avanço entram apenas as correntes de alimentao e seja atingido o equilíbrio químico na temperatura de alimentao, assim obtm-se a estimativa inicial para o grau de avanço neste estágio.

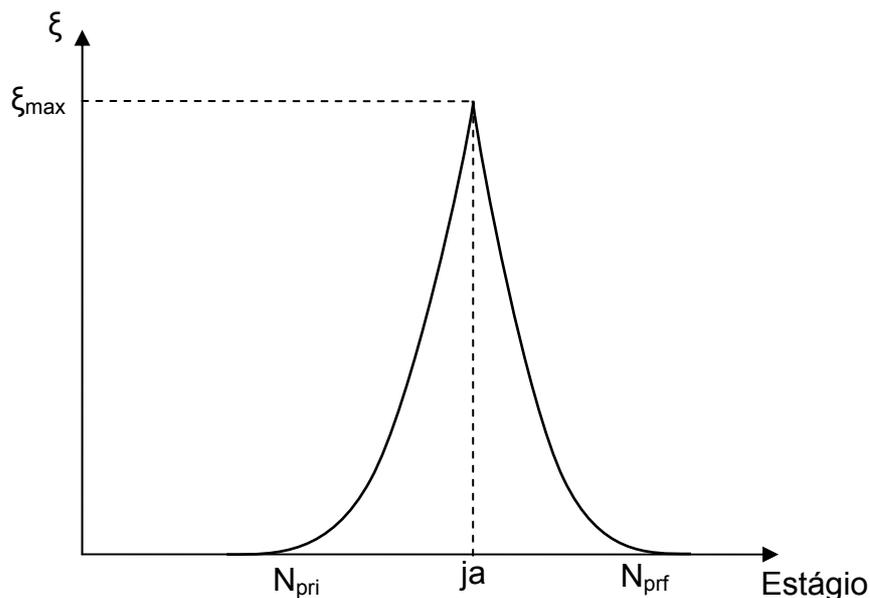


Figura 3.4.4.1 - Ilustrao do perfil de estimativa inicial do grau de avanço ao longo da coluna.

Para fazer a escolha do estágio que receberá o maior valor do grau de avanço, deve-se levar em conta as características mais comuns às alimentaoes de uma coluna de destilao reativa. As duas formas mais comuns de alimentao em uma coluna de destilao reativa são: (1) – Toda a alimentao  feita em um único estágio e; (2) – A alimentao  dividida em duas correntes, onde, o reagente mais volátil  alimentado próximo ao

refervedor e o reagente menos volátil próximo ao condensador. Para o primeiro caso, o estágio a ser escolhido é o próprio estágio de alimentação e para o segundo caso o estágio é aquele no qual ocorre a alimentação mais próxima ao fervedor, caso esta alimentação não ocorra em um estágio reacional, deve-se escolher o estágio reacional mais próximo, ou seja, o último estágio reacional.

3.4.5. Estimativa das correntes de destilado e produto de fundo

Para estimativa inicial das correntes de destilado e produto de fundo considera-se que para cada mol de líquido evaporado um mol de vapor condensa e vice-versa, ou seja, as correntes de líquido e vapor sofrem influência apenas dos termos de alimentação (vazão e qualidade), das retiradas laterais e da variação do número total de moles pela reação. Esta consideração é utilizada por CHEN et al. (2000) na formulação de um dos modelos propostos para colunas de destilação reativa, este modelo é chamado de “*non-heat effects model*”. Aplicando esta consideração nos balanços molares globais e para fase líquida e rearranjando esta expressão, obtêm-se as seguintes equações:

$$B^{(0)} = \frac{r_D \cdot (F_1 - V_1) + (r_D + 1) \cdot \sum_{j=2}^{N_p-1} (R_j - U_j) + \sum_{j=2}^{N_p} [(r_D + q_j) \cdot F_j - r_D \cdot W_j]}{r_B + r_D + 1} \quad (3.4.5.1)$$

$$D^{(0)} = \frac{(r_B + 1) \cdot (F_1 - V_1) + r_B \cdot \sum_{j=2}^{N_p-1} (R_j - U_j) + \sum_{j=2}^{N_p} [(r_B + 1 - q_j) \cdot F_j - (r_B + 1) \cdot W_j]}{r_B + r_D + 1} \quad (3.4.5.2)$$

em que;

$$R_j = \sum_{l=1}^{N_r} \sum_{i=1}^{N_c} v_{li} \cdot \xi_{lj} \quad j = 2, \dots, N_p - 1 \quad (3.4.5.3)$$

e q é a condição de alimentação e possui os seguintes valores:

- Líquido sub-resfriado, $q > 1$;

$$q = \frac{\Delta H^{vap}(T_{bolha}) + \int_{T_b}^{T_{Feed}} C_p^v \cdot dT}{\Delta H^{vap}(T_{bolha})} \quad (3.4.5.4)$$

- Líquido saturado, $q = 1$;
- Vapor saturado, $q = 0$;
- Vapor e líquido saturado, $q = 1 - \text{fração de vapor}$;
- Vapor superaquecido, $q < 0$;

$$q = - \frac{\int_{T_{orvalho}}^{T_{Feed}} C_p^v \cdot dT}{\Delta H^{vap}(T_{orvalho})} \quad (3.4.5.5)$$

Quando a coluna opera com um condensador total, o destilado é retirado da coluna em fase líquida (corrente D), neste caso a corrente de vapor que sai do condensador (V_1) tem valor nulo e quando a coluna opera com um condensador parcial o destilado é retirado da coluna em fase vapor (corrente V_1), e neste caso a saída lateral de líquido do primeiro estágio (U_1 ou D) tem valor nulo. Consequentemente, quando a coluna opera com condensador total e refeedor parcial utiliza-se para estimativa das correntes produto de fundo e destilado as Equação (3.4.5.1) e (3.4.5.2), respectivamente, e quando o condensador é parcial (sem mudar o modelo de refeedor) as equações de estimativa são bastante parecidas.

$$B^{(0)} = \frac{r_D \cdot F_1 + (r_D + 1) \cdot \sum_{j=2}^{N_p-1} (R_j - U_j) + \sum_{j=2}^{N_p} [(r_D + q_j) \cdot F_j - r_D \cdot W_j]}{r_B + r_D + 1} \quad (3.4.5.6)$$

$$V_1^{(0)} = \frac{(r_B + 1) \cdot F_1 + r_B \cdot \sum_{j=2}^{N_p-1} (R_j - U_j) + \sum_{j=2}^{N_p} [(r_B + 1 - q_j) \cdot F_j - (r_B + 1) \cdot W_j]}{r_B + r_D + 1} \quad (3.4.5.7)$$

3.4.6. Estimativa das correntes de vapor

Com balanços molares para a fase vapor (considerando o modelo acima citado para estimativa inicial das correntes de destilado e produto de fundo) nos estágios $j = 2, \dots, N_p - 1$ e a razão de refluxo no refeedor, foram obtidas uma equação para corrente do segundo estágio (Equação 3.4.6.1), uma para corrente do último estágio (Equação 3.4.6.3) e uma equação que pode ser usada para os estágios intermediários (Equação 3.4.6.2):

$$V_2^{(0)} = (r_D + 1) \cdot D^{(0)} + V_1 - F_1 \quad (3.4.6.1)$$

$$V_j^{(0)} = V_{j-1}^{(0)} + W_{j-1} + (q_{j-1} - 1) \cdot F_{j-1} \quad j = 3, \dots, N_p - 1 \quad (3.4.6.2)$$

$$V_{N_p}^{(0)} = r_B \cdot B^{(0)} - W_{N_p} \quad (3.4.6.3)$$

A corrente de vapor que sai do condensador (primeiro estágio) não é computada como incógnita aqui, pois o mesmo depende do tipo de condensador, se for um condensador total (o tipo mais comum) a corrente tem valor nulo e se for um condensador parcial esta é a corrente de destilado.

3.4.7. Estimativa das correntes de líquido

Empregando novamente a consideração de fluxo equimolar entre as fases para realização dos balanços molares, obtêm-se uma equação para corrente do primeiro estágio (Equação 3.4.7.1), uma para corrente do último estágio (Equação 3.4.7.3) e uma equação que pode ser usada para os estágios intermediários (Equação 3.4.7.2).

$$L_1^{(0)} = r_D \cdot D^{(0)} \quad (3.4.7.1)$$

$$L_j^{(0)} = V_{j+1}^{(0)} - V_j - D + \sum_{m=1}^j F_m + \sum_{m=2}^j (R_m - U_m - W_m) \quad j = 2, \dots, N_p - 1 \quad (3.4.7.2)$$

$$L_{N_p}^{(0)} = B^{(0)} \quad (3.4.7.3)$$

Com as estimativas acima citadas é possível iniciar o processo iterativo do algoritmo.

3.4.8. Cálculo das frações molares da fase líquida

A partir das equações dos balanços de massa por componente em cada estágio e a condição de equilíbrio de fases, obtém-se o seguinte conjunto de equações lineares para as frações molares da fase líquida.

$$d_1 \cdot x_{i1} + u_1 \cdot x_{i2} = b_1 \quad i = 1, \dots, N_c \quad (3.4.8.1)$$

$$l_j \cdot x_{i,j-1} + d_j \cdot x_{ij} + u_j \cdot x_{i,j+1} = b_j \quad i = 1, \dots, N_c \quad j = 2, \dots, N_p - 1 \quad (3.4.8.2)$$

$$l_{N_p} \cdot x_{i,N_p-1} + d_{N_p} \cdot x_{i,N_p} = b_{N_p} \quad i = 1, \dots, N_c \quad (3.4.8.3)$$

Na forma matricial temos:

$$\begin{bmatrix} d_1 & u_1 & 0 & 0 & 0 \\ l_2 & d_2 & u_2 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & l_{N_p-1} & d_{N_p-1} & u_{N_p-1} \\ 0 & 0 & 0 & l_{N_p} & d_{N_p} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_{i1} \\ x_{i2} \\ \vdots \\ x_{i,N_p-1} \\ x_{i,N_p} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{N_p-1} \\ b_{N_p} \end{bmatrix} \quad i = 1, \dots, N_c \quad (3.4.8.4)$$

em que;

$$l_j = L_{j-1} \quad j = 2, \dots, N_p \quad (3.4.8.5)$$

$$d_1 = -[V_1 \cdot K_{i1} + L_1 + D] \quad (3.4.8.6)$$

$$d_j = -[(U_j + L_j) + (W_j + V_j) \cdot K_{ij}] \quad j = 2, \dots, N_p - 1 \quad (3.4.8.7)$$

$$d_{N_p} = -[B + (W_{N_p} + V_{N_p}) \cdot K_{iN_p}] \quad (3.4.8.8)$$

$$u_j = V_{j+1} \cdot K_{i,j+1} \quad j = 1, \dots, N_p - 1 \quad (3.4.8.9)$$

$$b_j = -F_j \cdot z_{ij} - \sum_{l=1}^{N_p} V_{lj} \cdot \xi_{lj} \quad j = 1, \dots, N_p \quad (3.4.8.10)$$

e a relação de equilíbrio de fases dada por

$$K_{ij} = \frac{y_{ij}}{x_{ij}} = \frac{\gamma_{ij} \cdot \hat{\phi}_{ij}^{sat} \cdot P_{ij}^{sat}}{\hat{\phi}_{ij}^v \cdot P_j} \cdot \exp\left(\int_{P_{ij}^{sat}}^{P_j} \frac{V_i^l}{R \cdot T} \cdot dP\right) \quad i = 1, \dots, N_c \quad j = 2, \dots, N_p \quad (3.4.8.11)$$

Este conjunto de equações deve ser resolvido (separadamente para cada componente) com o emprego de um método de resolução de sistema de equações algébrica lineares, como por exemplo, o Método da Eliminação de Gauss ou, para diminuir o esforço computacional, pode-se usar o algoritmo de Thomas, indicado para este problema por se tratar de um sistema de equações lineares tridiagonal (ambos os métodos são apresentados no ANEXO III).

3.4.9. Normalização das frações molares da fase líquida

Como as estimativas iniciais apresentam um afastamento, mesmo que pequeno, do resultado final e as frações molares de cada componente são calculadas separadamente, estas frações podem, principalmente nas primeiras iterações, assumir valores sem significado físico (tais como negativo, somatória maior que a unidade, etc.), logo, para evitar problemas nos cálculos das temperaturas e coeficientes de atividade e para acelerar o processo de convergência do algoritmo faz-se a normalização, pelo emprego da seguinte equação:

$$(x_{ij})_{Normalizado} = \frac{|x_{ij}|}{\sum_{k=1}^{N_c} |x_{kj}|} \quad i = 1, \dots, N_c \quad j = 1, \dots, N_p \quad (3.4.9.1)$$

3.4.10. Cálculo das temperaturas

O cálculo das temperaturas é feito com a equação de recorrência obtida pelo rearranjo da Equação (3.4.8.11). Este é um problema de equilíbrio líquido-vapor conhecido na termodinâmica como “Bolha T”, onde são calculadas as temperaturas e as frações molares da fase vapor tendo fixas a pressão e as frações molares da fase líquida (SMITH, VAN NESS & ABBOTT, 1996). As temperaturas são calculadas nesta etapa e as frações molares da fase vapor na próxima etapa.

$$F(T_j) = 1 - \sum_{i=1}^{N_c} K_{ij} \cdot x_{ij} = 0 \quad j = 1, \dots, N_p \quad (3.4.10.1)$$

A Equação (3.4.10.1) pode ser resolvida com o método da secante, de forma que ajuste a temperatura para tornar o resíduo da função suficientemente próximo de zero:

$$T_j^{k+1} = T_j^k - F(T_j^k) \cdot \left[\frac{T_j^k - T_j^{k-1}}{F(T_j^k) - F(T_j^{k-1})} \right] \quad j = 1, \dots, N_p \quad (3.4.10.2)$$

3.4.11. Cálculo das frações molares da fase vapor

Tendo a disposição os valores das frações molares da fase líquida e as temperaturas, a obtenção das frações molares da fase vapor é feita de modo direto a partir da equação de equilíbrio de fases:

$$y_{ij} = K_{ij} \cdot x_{ij} \quad i = 1, \dots, N_c \quad j = 1, \dots, N_p \quad (3.4.11.1)$$

3.4.12. Cálculo das entalpias e fluxos de calor

A formulação para cálculo das entalpias já foi apresentada na secção 3.3. As equações para cálculo dos fluxos de calor no condensador e refeedor, foram obtidas a partir das equações de balanço de energia no primeiro estágio e global, respectivamente. Estas equações são apresentadas a seguir.

$$Q_C = F_1 \cdot h_{Feed1} + V_2 \cdot H_2 - V_1 \cdot H_1 - (L_1 + D) \cdot h_1 \quad (3.4.12.1)$$

$$Q_R = \sum_{j=1}^{N_p} F_j \cdot h_{Feedj} - V_1 \cdot H_1 - L_{N_p} \cdot h_{N_p} - \sum_{j=1}^{N_p-1} (Q_j + U_j \cdot h_j) - \sum_{j=2}^{N_p} W_j \cdot H_j \quad (3.4.12.2)$$

3.4.13. Cálculo das correntes de vapor

A partir da combinação dos balanços molares, definição de razão de refluxo no refeedor e balanços de energia, com um rearranjo obtêm-se o seguinte conjunto de equações lineares.

$$\alpha_j \cdot V_j + \beta_j \cdot V_{j+1} = \gamma_j \quad j = 2, \dots, N_p - 1 \quad (3.4.13.1)$$

$$\alpha_{N_p} \cdot V_{N_p} = \gamma_{N_p} \quad (3.4.13.2)$$

em que;

$$\alpha_j = h_{j-1} - H_j \quad j = 2, \dots, N_p - 1 \quad (3.4.13.3)$$

$$\beta_j = H_{j+1} - h_j \quad j = 2, \dots, N_p - 1 \quad (3.4.13.4)$$

$$\begin{aligned} \gamma_j = & Q_j + F_j \cdot (h_j - h_{Feed\ j}) + W_j \cdot (H_j - h_j) + R_j \cdot h_j \\ & + \left[\sum_{m=1}^{j-1} (F_m) - \sum_{m=2}^{j-1} (U_m + W_m - R_m) - V_1 - D \right] \cdot (h_j - h_{j-1}) \quad j = 2, \dots, N_p - 1 \end{aligned} \quad (3.4.13.5)$$

$$\alpha_{N_p} = 1 \quad (3.4.13.6)$$

$$\gamma_{N_p} = r_B \cdot B - W_{N_p} \quad (3.4.13.7)$$

Na forma matricial temos:

$$\begin{bmatrix} \alpha_2 & \beta_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_3 & \beta_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_{N_p-1} & \beta_{N_p-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{N_p} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} V_2 \\ V_3 \\ \vdots \\ V_{N_p-1} \\ V_{N_p} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma_2 \\ \gamma_3 \\ \vdots \\ \gamma_{N_p-1} \\ \gamma_{N_p} \end{bmatrix} \quad (3.4.13.8)$$

Este sistema de equações lineares pode ser resolvido com o algoritmo de Thomas, mas, pode ser resolvido mais facilmente pela solução algébrica simples iniciando a solução pelo último estágio, então para o penúltimo estágio e assim sucessivamente até o estágio de número dois, pois a matriz dos coeficientes já está na forma de matriz triangular superior.

$$V_{N_p} = \frac{\gamma_{N_p}}{\alpha_{N_p}} \quad (3.4.13.9)$$

$$V_j = \frac{\gamma_j - \beta_j \cdot V_{j+1}}{\alpha_j} \quad j = N_p - 1, \dots, 2 \quad (3.4.13.10)$$

3.4.14. Cálculo das correntes de destilado e produto de fundo

Para calcular as correntes de destilado e produto de fundo usa-se apenas as definições de razões de refluxo e balanços molares no refeedor e condensador.

Quando a coluna opera com refeedor parcial e condensador total, temos:

$$B = \frac{F_{N_p} + L_{N_p-1}}{r_B + 1} \quad (3.4.14.1)$$

$$D = \frac{V_2 + F_1 - V_1}{r_D + 1} \quad (3.4.14.2)$$

Quando a coluna opera com refeedor parcial e condensador parcial, a equação para cálculo da corrente de produto fundo não muda, mas, a corrente de destilado passa a ser V_1 .

$$V_1 = \frac{V_2 + F_1}{r_D + 1} \quad (3.4.14.3)$$

3.4.15. Cálculo das correntes da fase líquida

As equações dos balanços molares podem ser rearranjadas, de modo a permitir o cálculo das correntes da fase líquida a partir das seguintes equações:

$$L_1 = r_D \cdot D \quad (3.4.15.1)$$

$$L_j = V_{j+1} - V_1 - D + \sum_{m=1}^j F_m + \sum_{m=2}^j (R_m - U_m - W_m) \quad j = 2, \dots, N_p - 1 \quad (3.4.15.2)$$

$$L_{N_p} = B \quad (3.4.15.3)$$

3.4.16. Cálculo dos graus de avanço

Esta etapa consiste na solução de um conjunto de equações não lineares, tanto para o modelo de cinética química quanto para o modelo de equilíbrio químico.

Quando a reação é limitada pela cinética química os graus de avanço são calculados pela equação da taxa de reação. A Equação (3.4.16.1) mostra a equação do grau de avanço para o caso de uma reação elementar.

$$\xi_{kj} = Vh_j \cdot k_k \cdot \left(\prod_{i=1}^{N_c} a_{ij}^{(|v_{ki}| - v_{ki})/2} - \frac{1}{K_k} \cdot \prod_{i=1}^{N_c} a_{ij}^{(|v_{ki}| + v_{ki})/2} \right) \quad k = 1, \dots, N_r \quad (3.4.16.1)$$

$$j = N_{pri}, \dots, N_{prf}$$

em que k_k e K_k são respectivamente a constante da taxa e a constante de equilíbrio da reação k , Vh_j é o volume de retenção molar do estágio j , v_{ki} é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação k e a_{ij} é a atividade do componente i no estágio j .

$$a_{ij} = x_{ij} \cdot \gamma_{ij} \quad (3.4.16.2)$$

Quando a reação é muito rápida, ou seja, a reação é limitada pelo equilíbrio químico, os graus de avanço são obtidos pela relação de equilíbrio (Equação 3.3.5). Na equação de equilíbrio químico não aparecem os graus de avanço, mas, as frações molares da fase líquida dependem dos graus de avanço, com isto, tornando possível o cálculo dos graus de avanço através da utilização desta equação.

Quando ocorrem varias reações, para facilitar os cálculos, é possível calcular os graus de avanço de cada reação separadamente, desde que, as reações sejam independentes.

Esta é a etapa mais complexa do algoritmo e também a que limita a convergência da simulação. Nesta etapa, é necessário o uso de um método para solução de um conjunto de equações não lineares, tais métodos exigem o cálculo das derivadas das funções em relação às incógnitas. Estas derivadas são avaliadas numericamente devido à dificuldade de obtenção de derivadas algébricas para este conjunto de equações.

Esta etapa depende em grande escala das estimativas iniciais e do método de solução. O método mais popular é o de Newton-Raphson e variações do mesmo, mas este método necessita de estimativas iniciais próximas da solução, já o método da continuação homotópica não necessita de boas estimativas iniciais, porém, é mais complexo e exige um esforço computacional maior.

Para resolução desta etapa do algoritmo foram testadas duas metodologias (Broyden e homotopia). O método de Broyden é uma adaptação do método de Newton-Raphson para contornar algumas limitações deste último (no ANEXO II é apresentado o método de Newton-Raphson e a adaptação do mesmo ao método de Broyden). O método da continuação homotópica (ou homotopia) possui algumas variações dependendo da escolha da função homotópica auxiliar ($G(X)$). Neste trabalho optou-se pela escolha da homotopia de Newton (no ANEXO I é apresentada uma descrição detalhada do método da continuação homotópica).

3.4.17. Critério de parada

O fim do processo iterativo se dá quando a variação relativa de algumas das principais variáveis do modelo se mostra bastante baixa. Quão pequena esta variação deve ser, depende da escolha da tolerância (tol).

$$\sum_{j=1}^{N_p} \left[\frac{T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)}}{T_j^{(k)}} \right]^2 + \sum_{j=2}^{N_p} \left[\frac{V_j^{(k)} - V_j^{(k-1)}}{V_j^{(k)}} \right]^2 + \sum_{i=1}^{N_r} \sum_{j=2}^{N_p-1} \left[\frac{\xi_{i,j}^{(k)} - \xi_{i,j}^{(k-1)}}{\xi_{i,j}^{(k)}} \right]^2 \leq tol \quad (3.4.17.1)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos de alguns exemplos disponíveis na literatura, tratando de destilação convencional e reativa. Em cada exemplo é feita uma comparação com os resultados da referência original e também uma comparação com as estimativas iniciais para verificar a eficácia da metodologia desenvolvida para gerar as estimativas. Para os casos de destilação reativa são feitas comparações entre as simulações que utilizam o método de Broyden e o método da continuação homotópica para solução da etapa de cálculo dos graus de avanço.

Todos os exemplos apresentados neste trabalho foram resolvidos com as mesmas especificações dos trabalhos originais para que pudessem ser realizadas as comparações. A metodologia empregada na solução foi a mesma em todos os casos. Em todos os exemplos, a tolerância adotada foi 1×10^{-10} e o processador utilizado foi um Intel Core2 QUAD Q6600 2,40 GHz. Foi desenvolvido um código computacional em linguagem FORTRAN seguindo os passos do algoritmo apresentado na secção 3.4 e, para cada simulação, são feitas as adaptações necessárias.

Foram testados sete casos sendo os dois primeiros de destilação convencional e os outros cinco de destilação reativa. O primeiro caso trata de um sistema simples de destilação de uma mistura de quatro hidrocarbonetos com estruturas moleculares não muito distintas, o segundo caso é um pouco mais complexo por se tratar da destilação de uma carga de gás liquefeito de petróleo que possui uma quantidade relativamente elevada de hidrocarbonetos, no terceiro caso (primeiro caso com reação) é testada a reação de metátese do 2-penteno (um sistema ideal para a destilação reativa), neste caso são comparados os modelos de cinética e equilíbrio químico, o quarto caso testado apresenta a síntese do etileno glicol sem e com possível reação paralela, este é um caso bastante simples, visto que, há apenas um estágio reacional, o quinto caso trata da síntese do MTBE, um exemplo clássico da destilação reativa, o sexto apresenta a síntese do acetato de metila, que além de ser um exemplo clássico da destilação reativa possui um elevado número de estágios, o que aumenta o número de equações a serem resolvidas e,

consequentemente, dificulta a solução, por fim no sétimo e último caso temos outro exemplo clássico da destilação reativa, a síntese do ETBE, com uma equação bastante complexa para taxa de reação.

4.1. EXEMPLO 1: DESTILAÇÃO DE UMA MISTURA DE HIDROCARBONETOS

Neste exemplo, tem-se uma coluna de destilação convencional com a finalidade promover a separação de uma mistura de quatro hidrocarbonetos: propano (C_3), n -butano ($n-C_4$), iso -pentano ($i-C_5$) e n -pentano ($n-C_5$). As condições operacionais, relacionadas na Tabela 4.1.1, são as mesmas utilizadas por KING (1980) e reproduzidas por ALFRADIQUE (2003).

Tabela 4.1.1 - Condições operacionais da coluna de destilação do exemplo 1.

Variáveis	Especificações		
Pressão	Todos os estágios	13,8 bar	
Razão de refluxo	Condensador	5,0	
	Refervedor	3,6083	
Condensador	Total	Estágio 1	
	Parcial	Estágio 12	
Corrente de alimentação	Líquido saturado	Estágio 6	
	Temperatura	359,3 K	
	Pressão	13,8 bar	
	Frações molares	C_3	(0,4)
		$n-C_4$	(0,4)
$i-C_5$		(0,1)	
	$n-C_5$	(0,1)	

Este é um sistema ideal de destilação convencional, visto que, o sistema é formado por uma mistura de poucos hidrocarbonetos de estruturas moleculares não muito distintas. Neste exemplo a coluna de destilação em questão possui 12 estágios (condensador total, 10 estágios adiabáticos e refervedor parcial). Como base de cálculo usou-se para simulação uma corrente de alimentação de 100 kmol/h. Para representar o comportamento da fase vapor utilizou-se da equação de estado de Peng-Robinson e para

representar a energia livre de Gibbs em excesso utilizou-se o método de contribuição de grupos UNIFAC. Como não ocorre reação química neste processo, a entalpia de referência dos componentes puros no estado de gás ideal foi tomada como zero. Nas Tabelas V.1, V.8, V.15 e V.22 do ANEXO V estão relacionados as propriedades físicas, parâmetros para cálculo da capacidade calorífica de gás ideal, capacidade calorífica do líquido e pressão de vapor, respectivamente, para os componentes deste exemplo.

A convergência ocorreu com 31 iterações, com um tempo de processamento de 29 centésimos de segundo.

O comportamento do erro a cada iteração, calculado com a Equação (3.4.17.1), é apresentado na Figura 4.1.1.

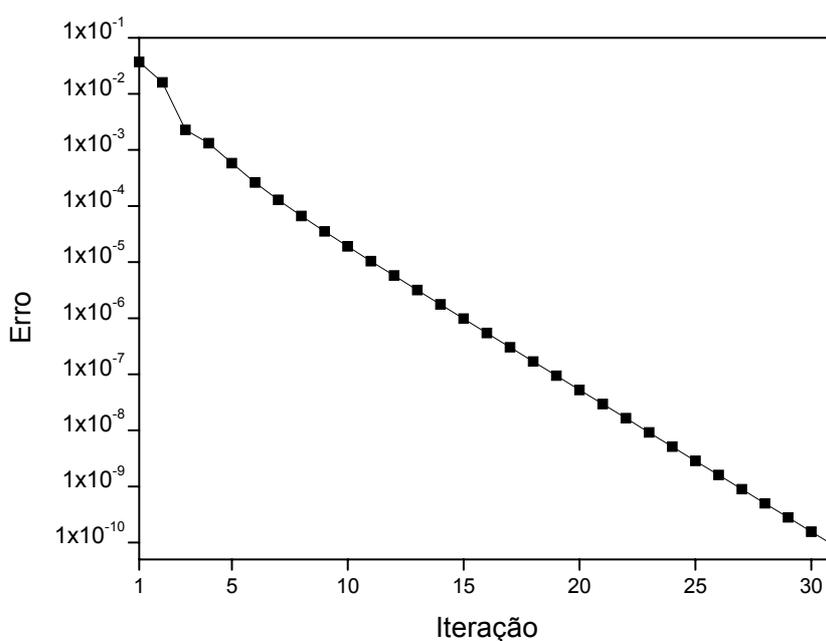


Figura 4.1.1 - Erro a cada iteração para simulação do exemplo 1.

A Figura 4.1.2 mostra o perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação. Observa-se nesta figura um perfil aproximadamente linear e no estágio de alimentação ($j = 6$) a temperatura apresenta certo afastamento da linearidade do perfil. Isto ocorre porque a corrente de alimentação está a uma temperatura um pouco acima da temperatura do estágio que recebe a alimentação.

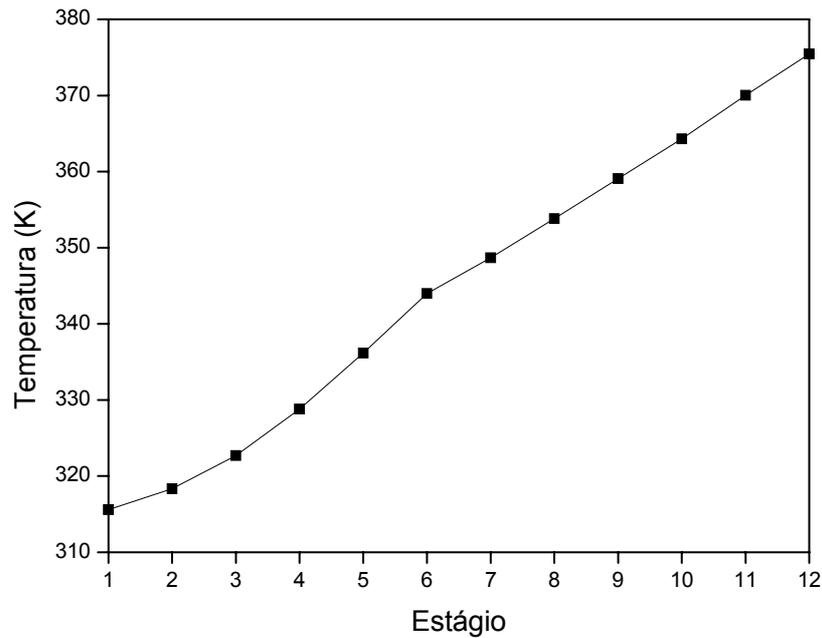


Figura 4.1.2 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 1.

A Figura 4.1.3 mostra os perfis das vazões molares das correntes de líquido e vapor que deixam os estágios. Observando o perfil das vazões de líquido nota-se que há um aumento considerável na corrente de líquido no estágio de alimentação devido à alimentação ser feita com líquido saturado, e pelo perfil das correntes de vapor observa-se que a corrente de vapor sofre pouca variação ao longo da coluna, a única grande variação ocorre do primeiro para o segundo estágio, pois a corrente que deixa o primeiro estágio é nula, por se tratar de um condensador total.

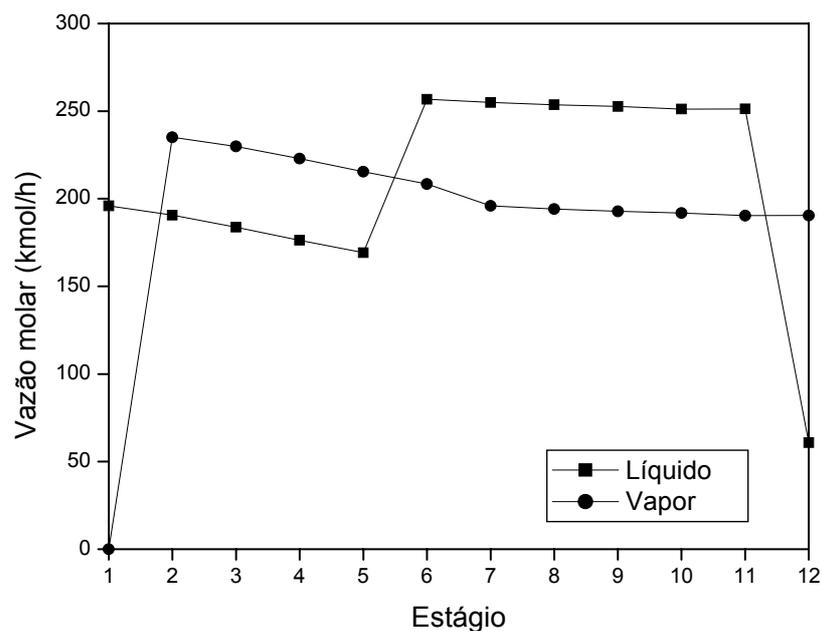


Figura 4.1.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 1.

As Figuras 4.1.4 e 4.1.5 apresentam os perfis de frações molares da fase líquida e da fase vapor, respectivamente. Nestas figuras é possível observar o grau de separação dos componentes.

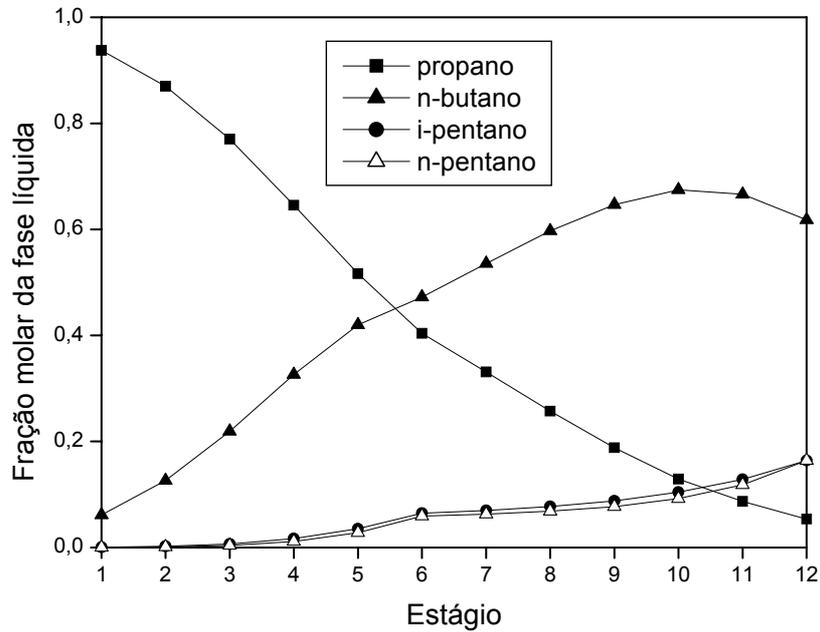


Figura 4.1.4 - Perfis das frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 1.

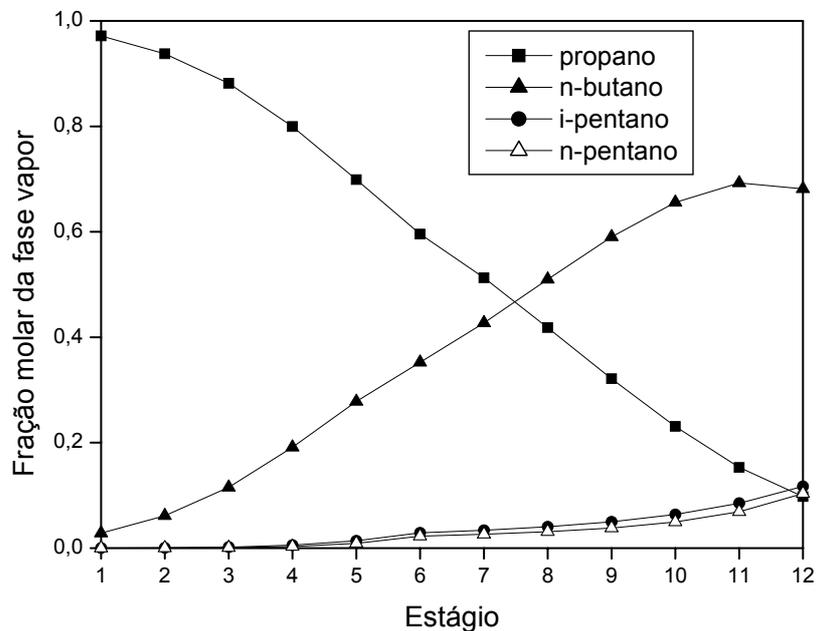


Figura 4.1.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 1.

As estimativas iniciais para os perfis de temperatura (Equação 3.4.3.1, tomando como temperaturas mínima e máxima, respectivamente, a menor e maior temperaturas de bolha dos componentes puros na pressão de operação da coluna), vazão molar de líquido (Equações 3.4.7.1-3.4.7.3) e vazão molar de

vapor (Equações 3.4.6.1-3.4.6.3), foram comparadas com os resultados da simulação nas Figuras 4.1.6, 4.1.7 e 4.1.8, respectivamente. Observa-se nestas figuras uma proximidade razoável entre as estimativas e os resultados obtidos pela simulação, o que leva a uma maior garantia de convergência e um tempo de simulação menor.

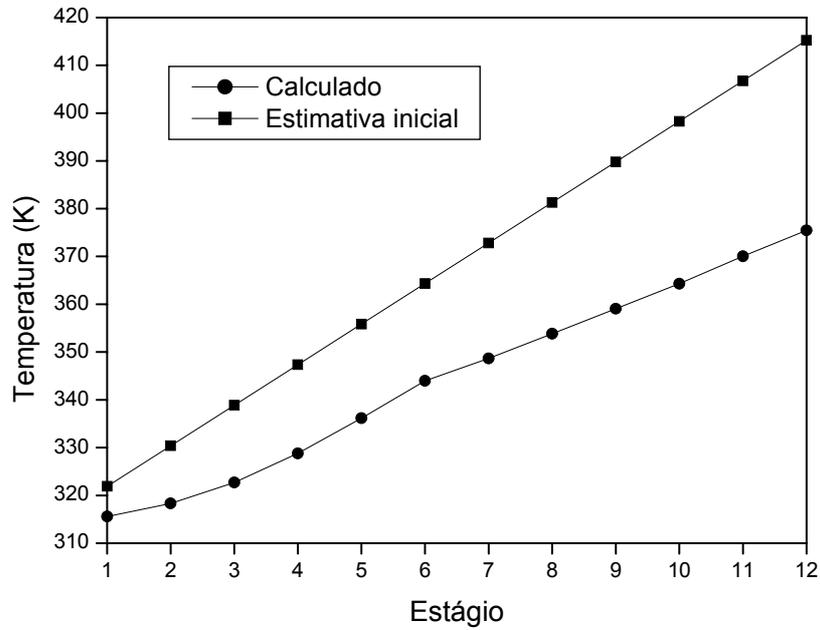


Figura 4.1.6 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 1.

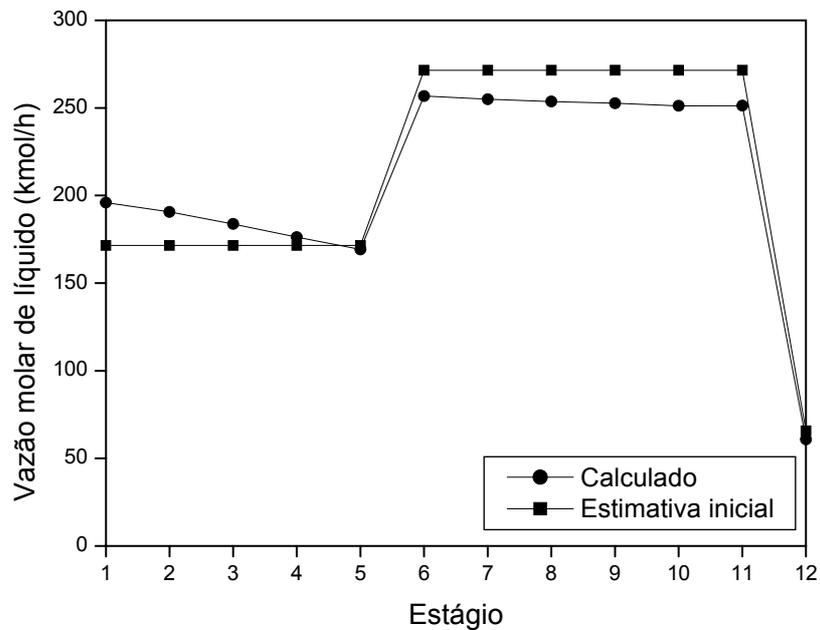


Figura 4.1.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 1.

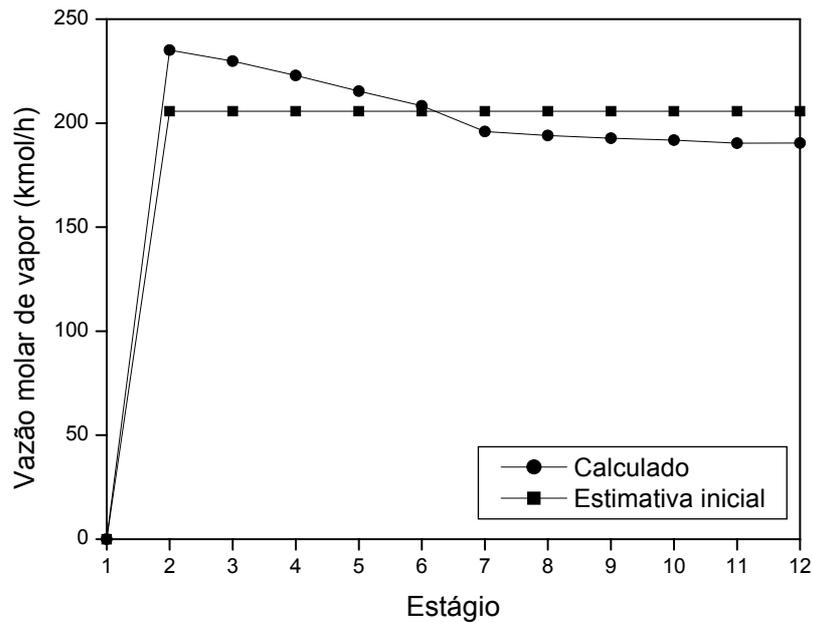


Figura 4.1.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 1.

Com a finalidade de avaliar a estratégia para obtenção do perfil linear de temperatura que leva em consideração as frações molares de alimentação, empregando as Equações (3.4.3.3)-(3.4.3.4), para obtenção das temperaturas do condensador e refeedor (T_{\min} e T_{\max}), foi realizada uma nova simulação modificando apenas a estimativa inicial da temperatura. Para simples diferenciação, a estimativa do perfil de temperatura gerada pela nova estratégia receberá o nome de “Estimativa inicial 2” e o perfil gerado pela estratégia anterior “Estimativa inicial 1”. Uma comparação entre os perfis de temperatura obtidos pelas estimativas iniciais e o resultado calculado é apresentada na Figura 4.1.9.

Observa-se, na Figura 4.1.9, que a nova estimativa inicial apresenta valores ainda mais afastados do resultado final devido ao sistema ter um número pequeno de componentes e baixas frações molares dos compostos menos voláteis (hidrocarbonetos de maior cadeia), este afastamento do resultado final aumenta o número de iterações de 31 para 32 e o tempo de processamento de 29 para 30 centésimos de segundo, sem modificar os resultados obtidos pela simulação.

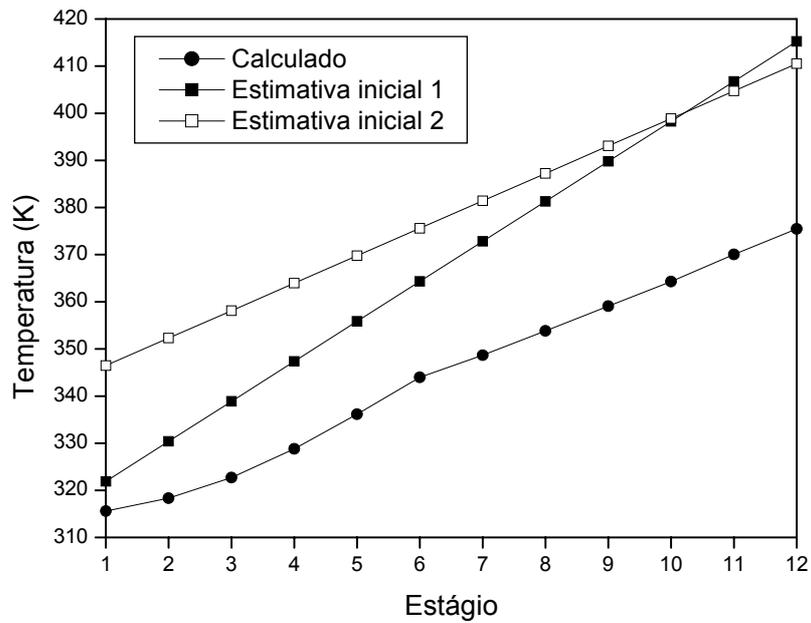


Figura 4.1.9 - Comparação entre os dois modelos de estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 1.

Uma comparação entre os comportamentos do erro a cada iteração para as diferentes estimativas iniciais do perfil de temperatura é apresentada na Figura 4.1.10. Observa-se que as convergências foram semelhantes.

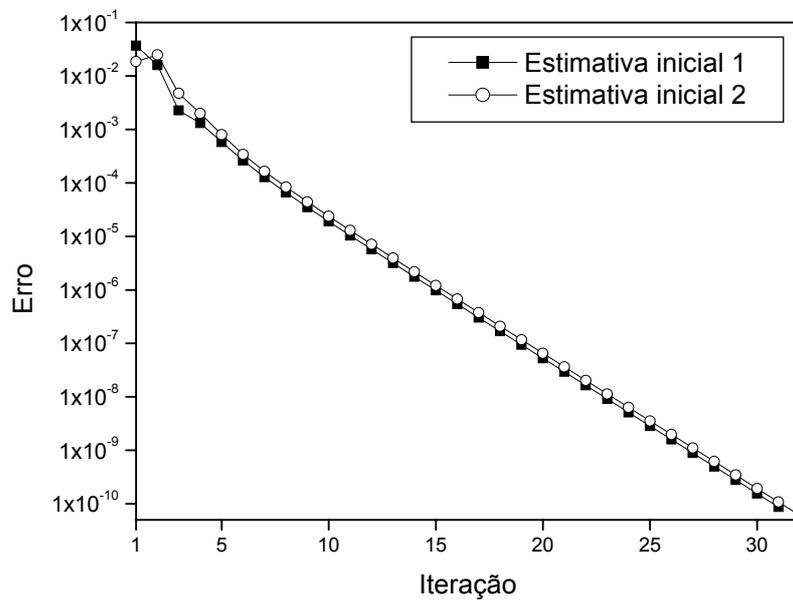


Figura 4.1.10 - Erro a cada iteração para as duas estimativas iniciais do perfil de temperatura do exemplo 1.

Na Tabela 4.1.2 são apresentados os resultados de algumas variáveis relevantes ao processo de destilação obtidos neste trabalho e comparados com os resultados obtidos por KING (1980) e ALFRADIQUE (2003).

Tabela 4.1.2 - Comparação dos valores obtidos pela simulação do exemplo 1 com os resultados de KING (1980) e ALFRADIQUE (2003).

Variável	Especificação	KING (1980)	ALFRADIQUE (2003)	Nesta dissertação
Vazão (kmol/h)	Destilado	40,0	40,0	39,2
	Fundo	60,0	60,0	60,8
x (D)	C ₃	0,980	0,900	0,938
	n-C ₄	0,020	0,100	0,061
	i-C ₅	0,000	0,000	0,001
	n-C ₅	0,000	0,000	0,000
x (B)	C ₃	0,013	0,103	0,053
	n-C ₄	0,653	0,565	0,618
	i-C ₅	0,167	0,166	0,164
	n-C ₅	0,167	0,166	0,164
T (K)	Estágio 1	316,15	340,41	315,59
	Estágio 12	377,15	375,15	375,46

Os resultados obtidos neste trabalho para este exemplo apresentam uma maior proximidade aos resultados obtidos por KING (1980) e ALFRADIQUE (2003). Dentre os resultados obtidos por ALFRADIQUE (2003) a temperatura do condensador apresenta grande diferença do valor obtido por KING (1980), esta diferença não ocorre se comparados os resultados obtidos por KING (1980) e neste trabalho. Os perfis de temperatura, vazões molares e frações molares, são bastante parecidos com aqueles apresentados por ALFRADIQUE (2003), apesar de que há grande diferença no valor mínimo da temperatura. A ocorrência de algumas diferenças nos resultados obtidos se devem à diferenças na consideração do modelo como, por exemplo, a utilização do método de contribuição de grupos UNIFAC para descrever os desvios da idealidade da fase líquida enquanto ALFRADIQUE (2003) utiliza modelos de mistura ideal e também podem ser citados os diferentes graus de complexidade para a modelagem termodinâmica da fase vapor e do cálculo das entalpias.

Uma ilustração da coluna de destilação deste exemplo, com dados de entrada, saída e outras especificações das condições operacionais da coluna, é apresentada na Figura 4.1.11.

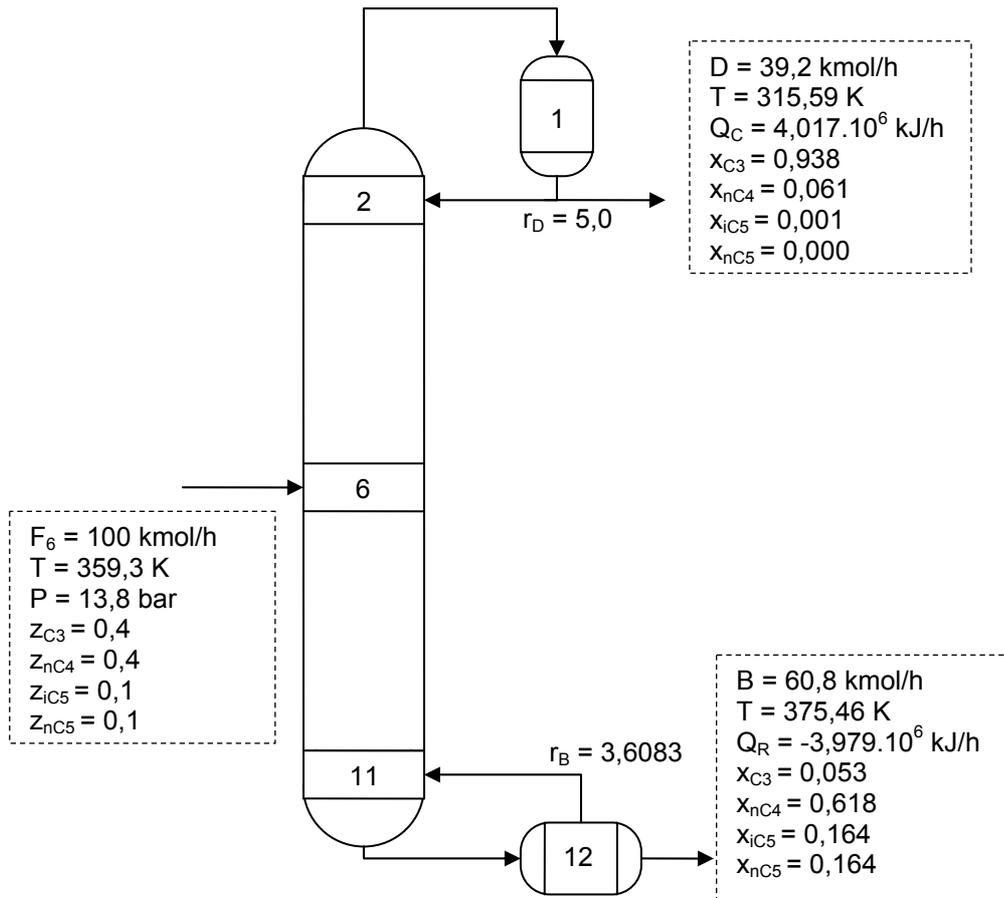


Figura 4.1.11 - Ilustração da coluna de destilação do exemplo 1.

4.2. EXEMPLO 2: COLUNA SEPARADORA C₃/C₄

Este exemplo considera uma coluna de trinta e dois estágios (o condensador, trinta estágios adiabáticos e o refeedor), que recebe uma carga de gás liquefeito de petróleo (GLP). O objetivo desta coluna é separar a alimentação de GLP em uma corrente rica em hidrocarbonetos de três ou menos carbonos (C₃) e outra corrente rica em hidrocarbonetos de quatro ou mais carbonos (C₄). Este é um equipamento típico nas indústrias químicas (OGAWA, 2007). As condições operacionais especificadas nas Tabelas 4.2.1 e 4.2.2 são as mesmas utilizadas por ALFRADIQUE (2003).

Para simulação deste exemplo considerou-se os coeficientes de fugacidade e atividade iguais à unidade (gás ideal e solução ideal) por se tratar de uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia pequena. Como não ocorre reação química neste processo, a entalpia de referência dos componentes

puros no estado de gás ideal foi tomada como zero. Nas Tabelas V.2, V.9, V.16 e V.23 do ANEXO V estão especificados as propriedades físicas, parâmetros para cálculo da capacidade calorífica de gás ideal, capacidade calorífica do líquido e pressão de vapor, respectivamente, para os componentes deste exemplo.

Tabela 4.2.1 - Condições operacionais da coluna de destilação do exemplo 2.

Variáveis	Especificações	
Pressão	Todos os estágios	16,2 bar
Razão de refluxo	Condensador	2,69
	Refrervedor	4,5508
Condensador	Parcial	Estágio 1
Refrervedor	Parcial	Estágio 32
Corrente de alimentação	Líquido saturado	Estágio 16
	Vazão	14,0784 kmol/min
	Temperatura	336,7 K
	Pressão	16,2 bar

Tabela 4.2.2 - Frações molares da corrente de alimentação da coluna do exemplo 2.

Componente	Fração molar
Metano	0,0004
Etano	0,0012
Propeno	0,3709
Propano	0,1279
<i>iso</i> -Butano	0,1258
1-Buteno	0,0671
<i>iso</i> -Buteno	0,1124
<i>trans</i> -2-Buteno	0,0808
<i>cis</i> -2-Buteno	0,0559
1,3-Butadieno	0,0049
<i>n</i> -Butano	0,0495
<i>n</i> -Pentano	0,0032
C ₃	0,5004
C ₄	0,4996

A convergência ocorreu com 173 iterações, com um tempo de processamento de 1 segundo e 27 centésimos de segundo.

O comportamento do erro a cada iteração, calculado com a Equação (3.4.17.1), é apresentado na Figura 4.2.1. Vê-se que o erro apresenta pequenas oscilações ao longo da convergência devido à complexidade do exemplo.

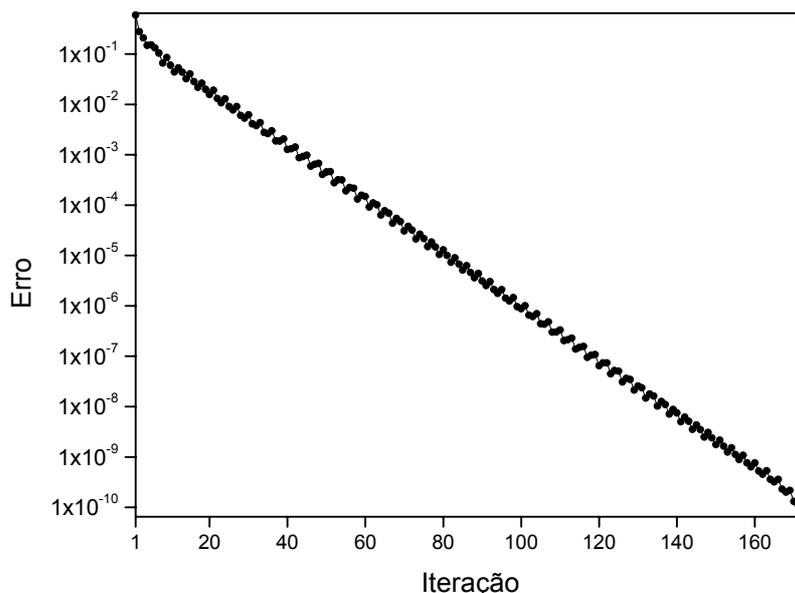


Figura 4.2.1 - Erro a cada iteração para simulação do exemplo 2.

A Figura 4.2.2 mostra o perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação, observa-se que, nos primeiros estágios a temperatura aumenta quase linearmente, e com o aumento do número de estágios a temperatura aumenta com menor intensidade até o estágio de alimentação e a partir deste o comportamento se repete. Este comportamento se deve à temperatura e frações molares da corrente de alimentação.

A Figura 4.2.3 mostra os perfis das vazões molares das correntes de líquido e vapor que deixam os estágios. No perfil das vazões de líquido há um aumento considerável na corrente de líquido no estágio de alimentação devido à alimentação que é feita com líquido saturado. A corrente de vapor saindo do primeiro estágio é não nula, pois a coluna opera com condensador parcial.

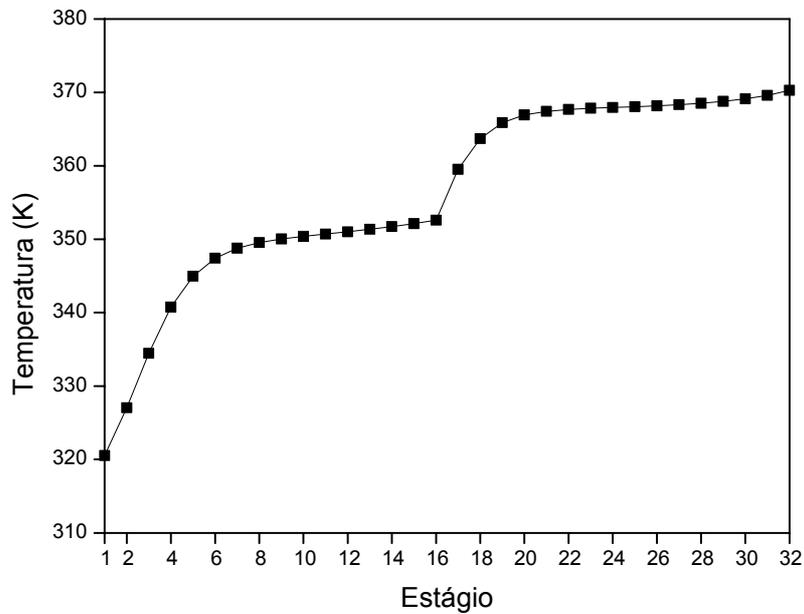


Figura 4.2.2 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 2.

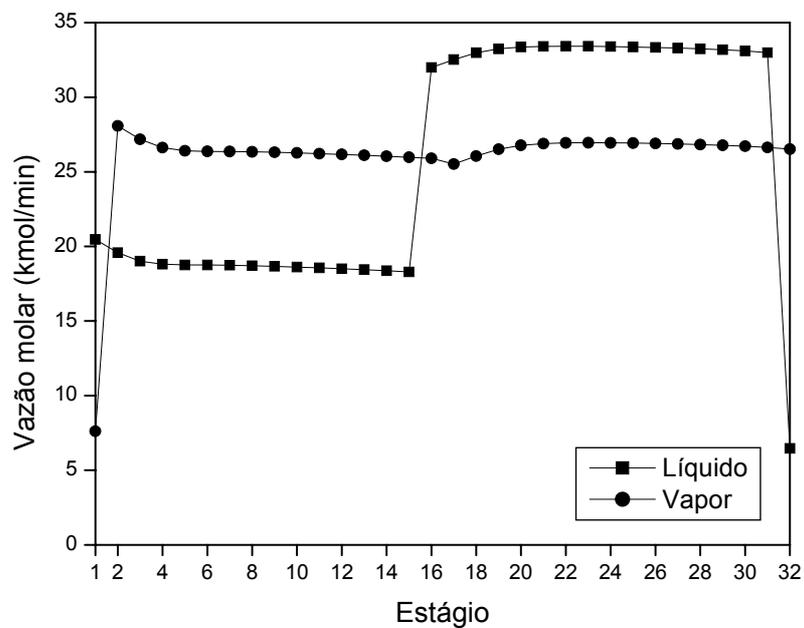


Figura 4.2.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 2.

As Figuras 4.2.4 e 4.2.5 apresentam os perfis de frações molares da fase líquida e da fase vapor, respectivamente, nestas figuras é possível observar o grau de separação das correntes e C_4 . Observa-se nesta figuras que o produto de fundo (corrente C_3) tem praticamente apenas hidrocarbonetos de três carbonos ou menos.

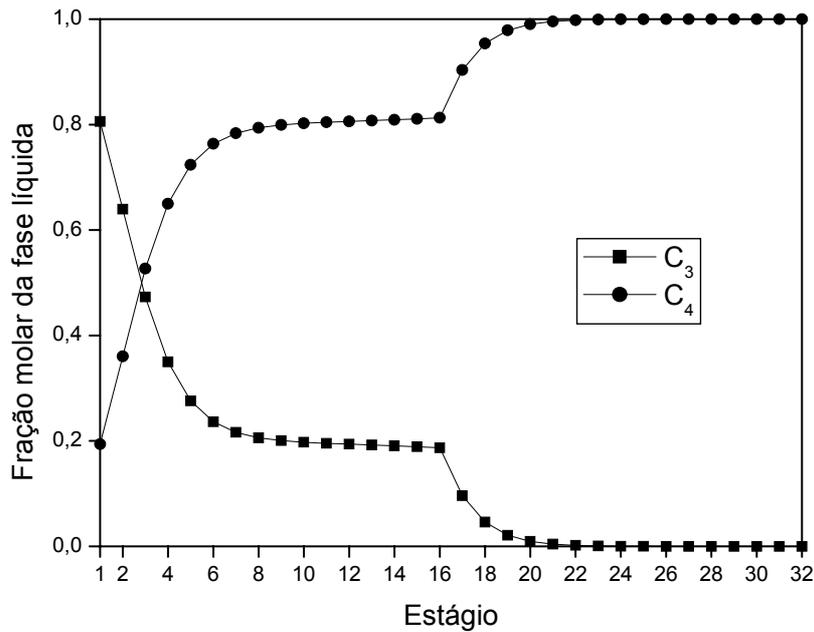


Figura 4.2.4 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 2.

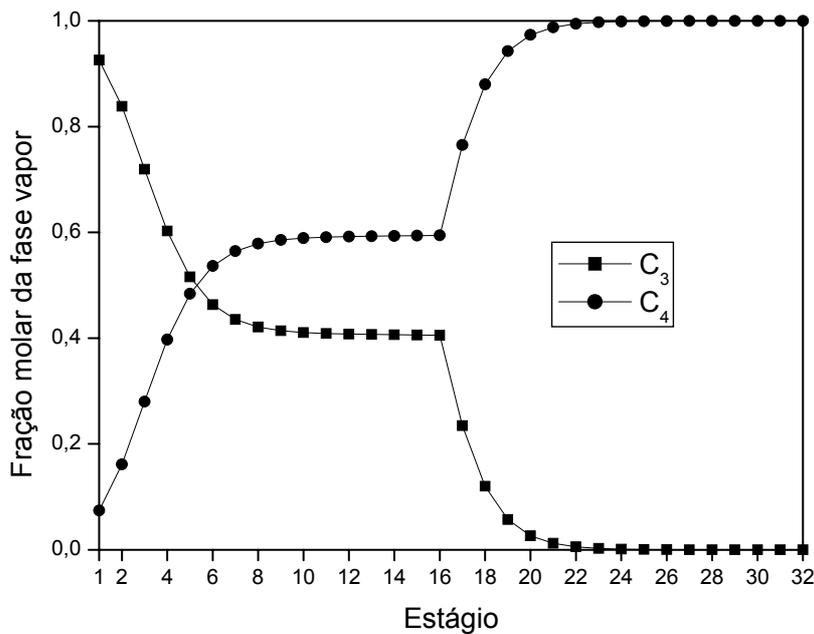


Figura 4.2.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 2.

As estimativas iniciais para os perfis de temperatura (Equação 3.4.3.1, tomando como temperaturas mínima e máxima, respectivamente, a menor e maior temperaturas de bolha dos componentes puros na pressão de operação da coluna), vazão molar de líquido (Equações 3.4.7.1-3.4.7.3) e vazão molar de vapor (Equações 3.4.6.1-3.4.6.3), foram comparadas com os resultados da simulação nas Figuras 4.2.6, 4.2.7 e 4.2.8, respectivamente.

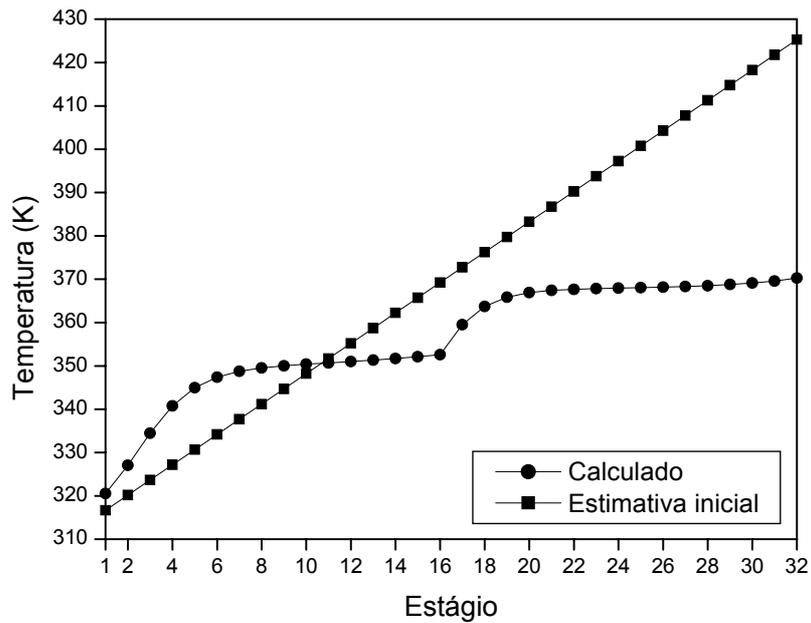


Figura 4.2.6 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 2.

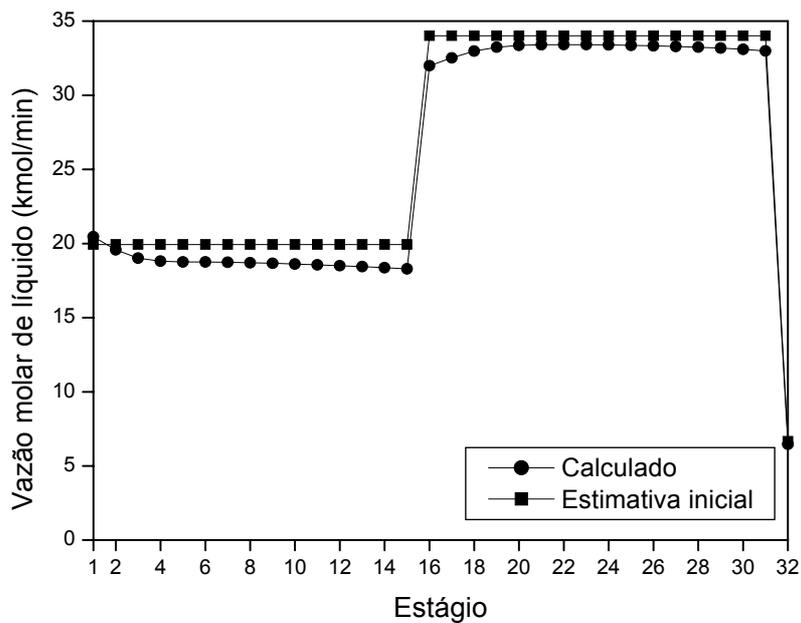


Figura 4.2.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 2.

Observa-se na Figura 4.2.6 uma diferença considerável entre a estimativa e o resultado da simulação do perfil de temperatura, mas, nas Figuras 4.2.7 e 4.2.8 uma boa proximidade entre as estimativas e os resultados da simulação dos perfis de vazões molares de líquido e vapor, respectivamente.

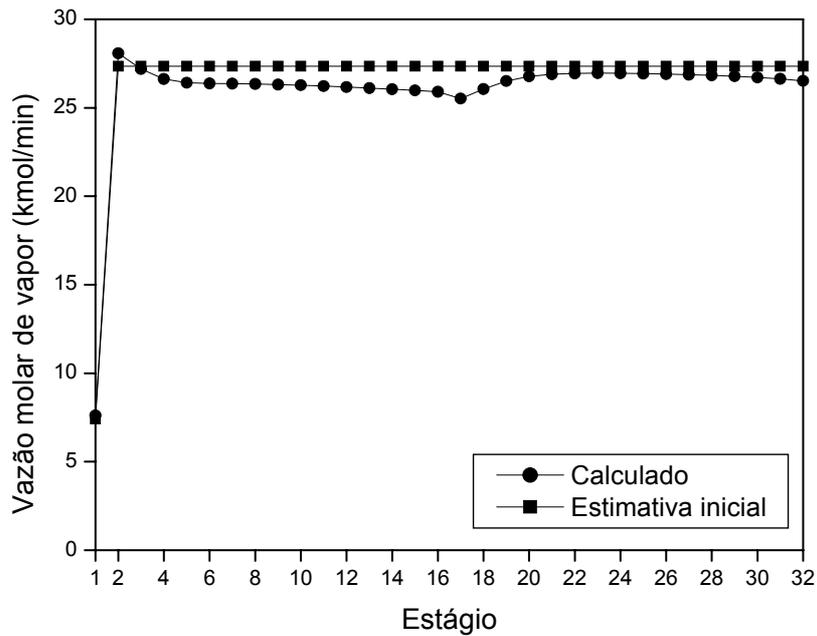


Figura 4.2.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 2.

Com a finalidade de avaliar a estratégia para obtenção do perfil linear de temperatura que leva em consideração as frações molares de alimentação (“Estimativa inicial 2”), empregando as Equações (3.4.3.3)-(3.4.3.4), para obtenção das temperaturas do condensador e refeedor (T_{\min} e T_{\max}), foi realizada uma nova simulação modificando apenas a estimativa inicial da temperatura. Uma comparação entre os perfis de temperatura obtidos pelas estimativas iniciais e o resultado calculado é apresentada na Figura 4.2.9.

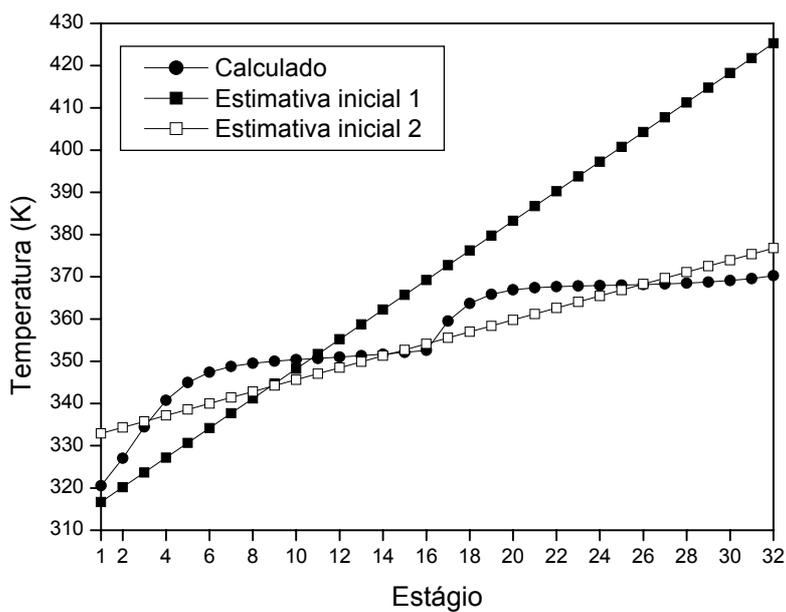


Figura 4.2.9 - Comparação entre os dois modelos de estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 2.

Observa-se, na Figura 4.2.9, que a nova estimativa inicial apresenta valores bem mais próximos do resultado final. Esta melhora na estimativa inicial diminui o número de iterações de 173 para 169 e o tempo de processamento de 1 segundo e 27 centésimos de segundo para 1 segundo e 23 centésimos de segundo, sem modificar o resultado. Uma comparação entre os comportamentos do erro a cada iteração para as diferentes estimativas iniciais do perfil de temperatura é apresentada na Figura 4.2.10. Observa-se convergências semelhantes.

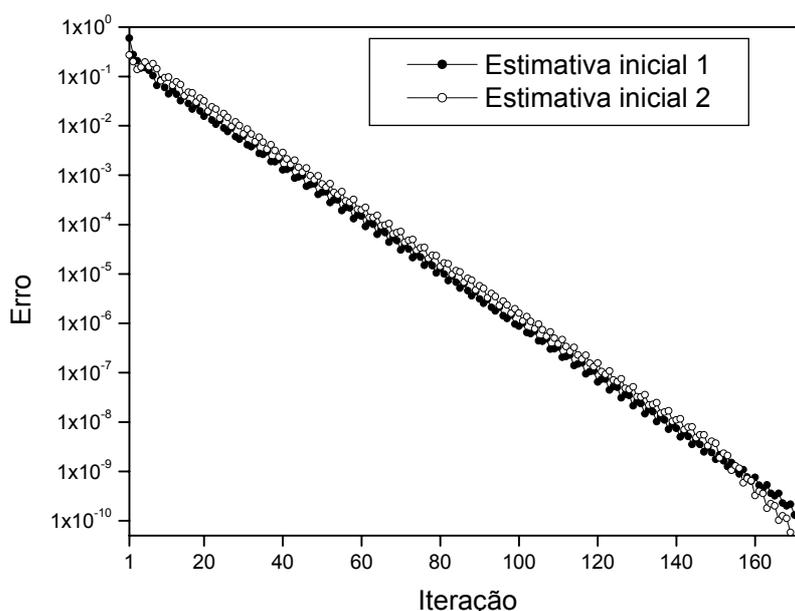


Figura 4.2.10 - Erro a cada iteração para as diferentes estimativas iniciais do perfil de temperatura do exemplo 2.

Nas Tabelas 4.2.3 e 4.2.4 são apresentados os resultados de algumas variáveis relevantes ao processo de destilação obtidos neste trabalho e comparados com os resultados obtidos por ALFRADIQUE (2003).

Tabela 4.2.3 - Comparação dos valores obtidos pela simulação do exemplo 2 com os resultados de ALFRADIQUE (2003).

Variável	Especificação	Referência	Neste trabalho
Corrente (kmol/min)	V ₁ (C ₃)	7,8631	7,6095
	B(C ₄)	6,2153	6,4990
Carga térmica (kJ/min)	Condensador	375841	332450
	Refrervedor	-392336	-465440
Temperatura (K)	Estágio 1	322,29	320,53
	Estágio 32	370,43	370,28

Tabela 4.2.4 - Comparação dos valores obtidos pela simulação do exemplo 2 com os resultados de ALFRADIQUE (2003) para frações molares das correntes de saída.

Variável	Especificação	Referência	Neste trabalho	
Fração molar (V₁)	Metano	0,0007	0,0007	
	Etano	0,0021	0,0022	
	Propeno	0,6633	0,6862	
	Propano	0,2286	0,2366	
	<i>iso</i> -Butano	0,0622	0,0557	
	1-Buteno	0,0124	0,0071	
	<i>iso</i> -Buteno	0,0255	0,0107	
	<i>trans</i> -2-Buteno	0,0021	0,0003	
	<i>cis</i> -2-Buteno	0,0007	0,0001	
	1,3-Butadieno	0,0008	0,0002	
	<i>n</i> -Butano	0,0016	0,0002	
	<i>n</i> -Pentano	0,0000	0,0000	
	C ₃	0,8947	0,9257	
	C ₄	0,1053	0,0743	
	Fração molar (B)	Metano	0,0000	0,0000
		Etano	0,0000	0,0000
		Propeno	0,0001	0,0000
Propano		0,0002	0,0000	
<i>iso</i> -Butano		0,2064	0,2083	
1-Buteno		0,1365	0,1377	
<i>iso</i> -Buteno		0,2226	0,2320	
<i>trans</i> -2-Buteno		0,1806	0,1755	
<i>cis</i> -2-Buteno		0,1259	0,1216	
1,3-Butadieno		0,0101	0,0104	
<i>n</i> -Butano		0,1103	0,1075	
<i>n</i> -Pentano		0,0073	0,0070	
C ₃		0,0003	0,0000	
C ₄		0,9997	1,0000	

Os resultados obtidos neste trabalho para este exemplo estão razoavelmente próximos dos resultados obtidos por ALFRADIQUE (2003), não

apenas aqueles apresentados nas Tabelas 4.2.3 e 4.2.4, mas também os perfis de temperatura, vazões molares e frações molares.

Uma ilustração da coluna de destilação deste exemplo, com dados de entrada, saída e outras especificações das condições operacionais da coluna, é apresentada na Figura 4.2.11.

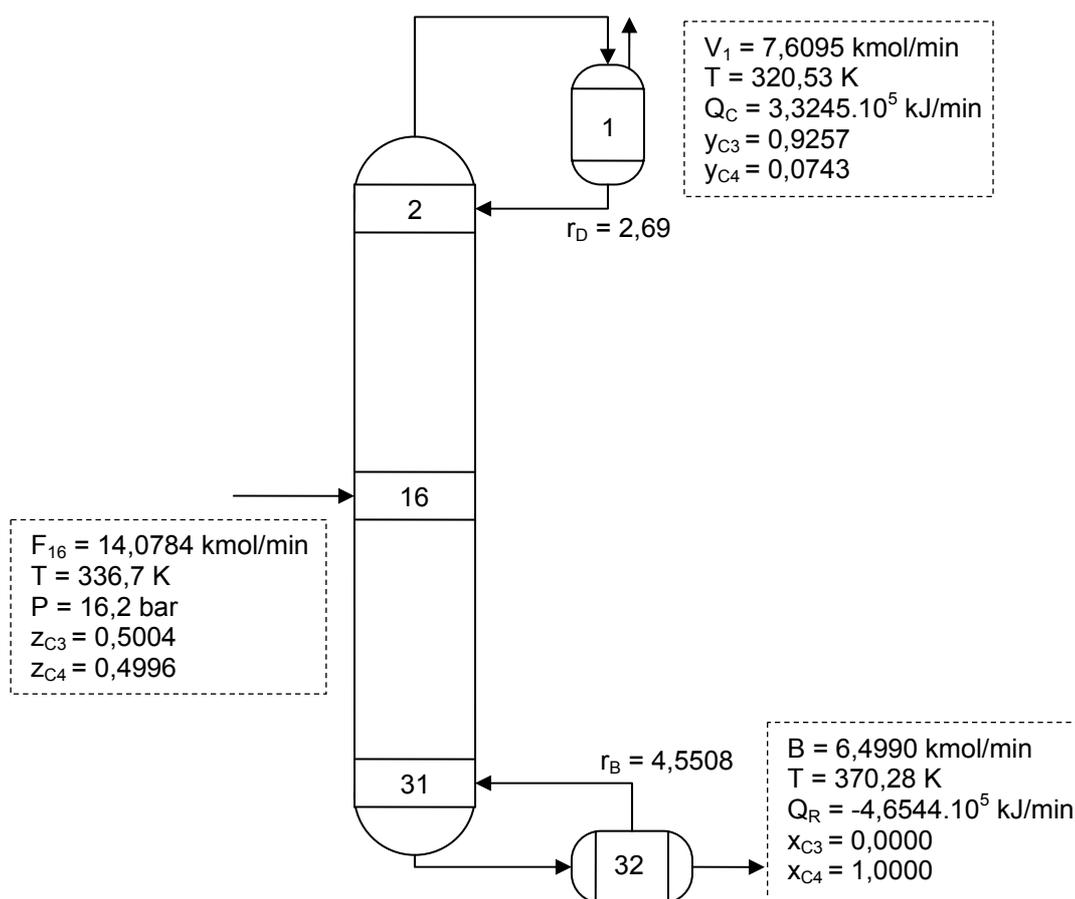


Figura 4.2.11 - Ilustração da coluna de destilação do exemplo 2.

4.3. EXEMPLO 3: METÁTESE DO 2-PENTENO

Este exemplo considera uma coluna de quatorze estágios (o condensador, doze estágios adiabáticos e o reator). O objetivo desta coluna é promover a reação de metátese do 2-penteno, ou seja, a conversão deste a 2-buteno e 3-hexeno, e a separação destes produtos. A reação ocorre nos estágios de 2 a 13. Considera-se dois casos: uma primeira aproximação considera que reação é limitada pelo equilíbrio químico e uma segunda aproximação considera que a reação é governada pela cinética química.



A metátese de olefinas (conversão de uma olefina em olefinas de maior e menor massas moleculares) é muito usada na indústria petroquímica (ALARFAJ & LUYBEN, 2002). Este tipo de sistema reacional apresenta características ideais para a aplicação da destilação reativa, pois dentre outros motivos há apenas um reagente, e não menos importante, as temperaturas de ebulição dos produtos são bastante diferentes e a temperatura de ebulição do reagente é intermediária a dos produtos, o que facilita a separação dos produtos e mantém o reagente na coluna.

A expressão para taxa da reação de metátese do 2-penteno é mostrada na Equação (4.3.1), e as constantes da taxa de reação e de equilíbrio pelas Equações (4.3.2) e (4.3.3), respectivamente (OKASINSKI & DOHERTY, 1998).

$$r = k \cdot \left(x_{C_2H_5}^2 - \frac{x_{C_4H_8} \cdot x_{C_6H_{12}}}{K_{eq}} \right) \quad (4.3.1)$$

$$k = 1,0661 \times 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{3321,2}{T[K]}\right) \text{ h}^{-1} \quad (4.3.2)$$

$$K_{eq} = 0,25 \quad (4.3.3)$$

As condições operacionais especificadas na Tabela 4.3.1 são as mesmas utilizadas por CHEN et al. (2000). A razão de refluxo do refeedor foi adaptada para que se tenham vazões molares iguais para as correntes de destilado e produto de fundo.

Para representar o comportamento da fase vapor utilizou-se da equação de estado de Peng-Robinson e para representar a energia livre de Gibbs em excesso utilizou-se o método de contribuição de grupos UNIFAC. Nas Tabelas V.3, V.10, V.17, V.24 e V.29 do ANEXO V estão especificados as propriedades físicas, parâmetros para cálculo da capacidade calorífica de gás ideal, capacidade calorífica do líquido e pressão de vapor e propriedades padrão de formação de gás ideal, respectivamente, para os componentes deste exemplo.

Tabela 4.3.1 - Condições operacionais da coluna de destilação reativa do exemplo 3.

Variáveis	Especificações	
Pressão	Todos os estágios	1 atm
Razão de refluxo	Condensador	4,0
	Refervedor	4,151
Condensador	Total	Estágio 1
Refervedor	Parcial	Estágio 14
Corrente de alimentação	Líquido saturado	Estágio 7
	Vazão	100 kmol/h
	Temperatura	310,1 K
	Pressão	1 atm
	Frações molares	2-penteno (1,0)
		2-buteno (0,0)
		3-hexeno (0,0)
Volume de retenção*	Estágios reacionais (2-13)	21,5 kmol

* Dado utilizado apenas na simulação que considera reação governada pela cinética química, referente a um número de Damköhler igual a 7 ($Da=7$).

Neste exemplo são realizadas quatro simulações, são dois modelos para reação química e dois métodos para solução da etapa de cálculo do grau de avanço para cada modelo da reação. A Tabela 4.3.2 apresenta o número de iterações e o tempo computacional de cada simulação.

Tabela 4.3.2 - Número de iterações e tempo computacional das simulações do exemplo 3.

Modelo de reação	Método de solução	Número de iterações	Tempo de simulação
Equilíbrio	Broyden	236	1 min e 14,56 s
	Homotopia	279	5 min e 58,34 s
Cinética	Broyden	187	57,29 s
	Homotopia	206	4 min e 35,00 s

Para ambos os métodos utilizados para solução do sistema de equações não lineares que modelam a reação química, os resultados obtidos ao final das simulações foram os mesmos. Observa-se maior esforço computacional exigido pelo método da continuação homotópica. Quando o sistema de equações não lineares é obtido considerando que a reação é limitada pela

cinética química observa-se que são exigidos um menor número de iterações e um menor tempo de processamento devido à menor complexidade das equações.

O comportamento do erro a cada iteração, calculado com a Equação (3.4.17,1), é apresentado na Figura 4.3.1 para as quatro simulações acima citadas para o exemplo 3. Quando o método de Broyden é utilizado para solução da etapa do cálculo dos graus de avanço, observa-se oscilações no valor do erro, estas oscilações são mais evidentes no modelo de equilíbrio químico.

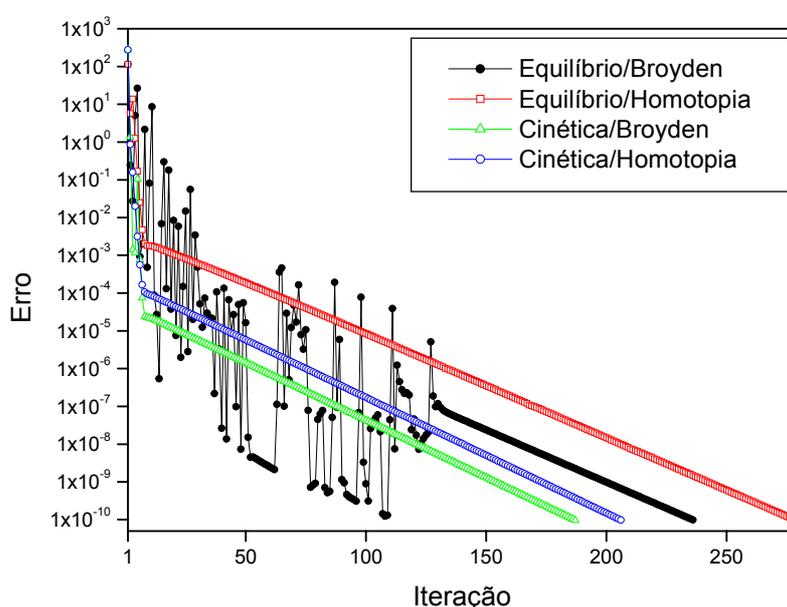


Figura 4.3.1 - Erro a cada iteração para simulações do exemplo 3.

A Figura 4.3.2 mostra os perfis de temperatura ao longo da coluna de destilação para as considerações de equilíbrio e cinética química, que, são bastante parecidos. Os valores das temperaturas são ainda mais parecidos nos estágios extremos e de alimentação.

A Figura 4.3.3 mostra os perfis das vazões molares das correntes de líquido e vapor para as considerações de equilíbrio e cinética química. Há um aumento considerável na vazão molar da fase líquida a partir do estágio de alimentação, devido à alimentação que é feita com líquido saturado, e nos perfis de vazões molares de vapor observa-se valor nulo no primeiro estágio, pois a coluna opera com um condensador total, no restante dos estágios a variação é pequena e gradual, por não ocorrer alimentação em fase vapor.

Para ambos os perfis de vazão molar ao longo da coluna de destilação, os modelos de cinética e equilíbrio químico apresentam valores muito parecidos, sendo na maioria dos pontos muito difícil perceber visualmente qualquer diferença.

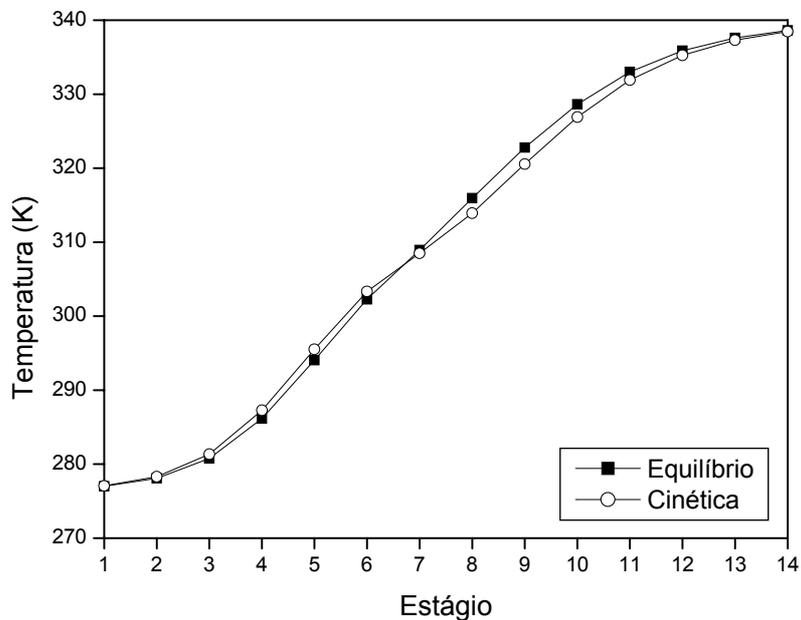


Figura 4.3.2 - Perfis de temperatura ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.

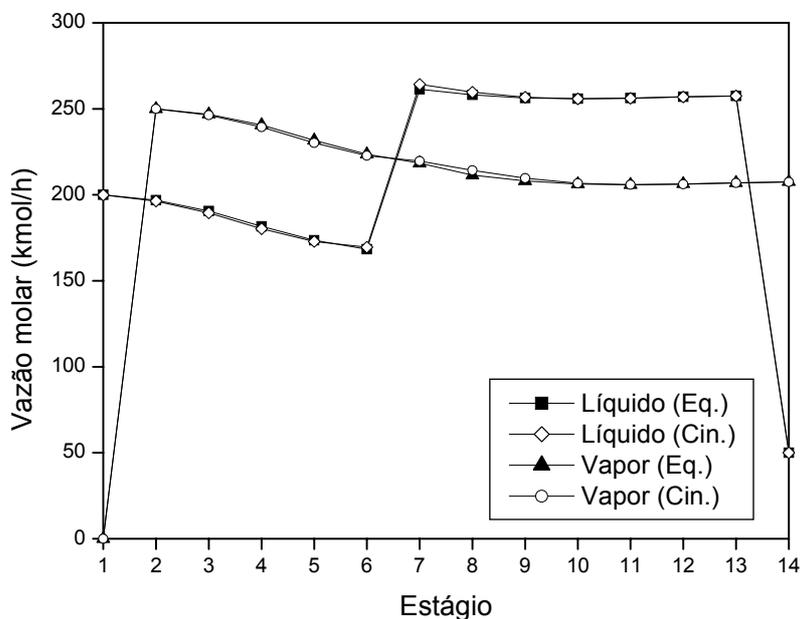


Figura 4.3.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.

As Figuras 4.3.4 e 4.3.5 apresentam os perfis de frações molares, para os modelos de equilíbrio e cinética química, da fase líquida e da fase vapor,

respectivamente, nestas figuras é possível observar o excelente grau de separação dos produtos e elevada conversão do reagente, tanto para o modelo de equilíbrio quanto para o modelo de cinética. Estas figuras também nos mostram que o reagente é mantido dentro da coluna. Nos estágios intermediários os modelos de equilíbrio e cinética apresentam diferenças consideráveis nas frações molares, mas, essas diferenças se tornam muito pequenas nos estágios extremos.

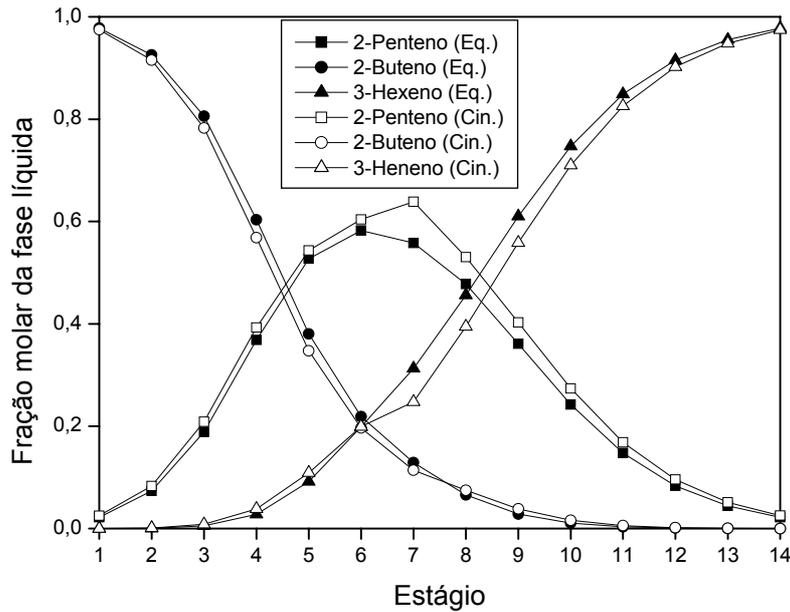


Figura 4.3.4 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.

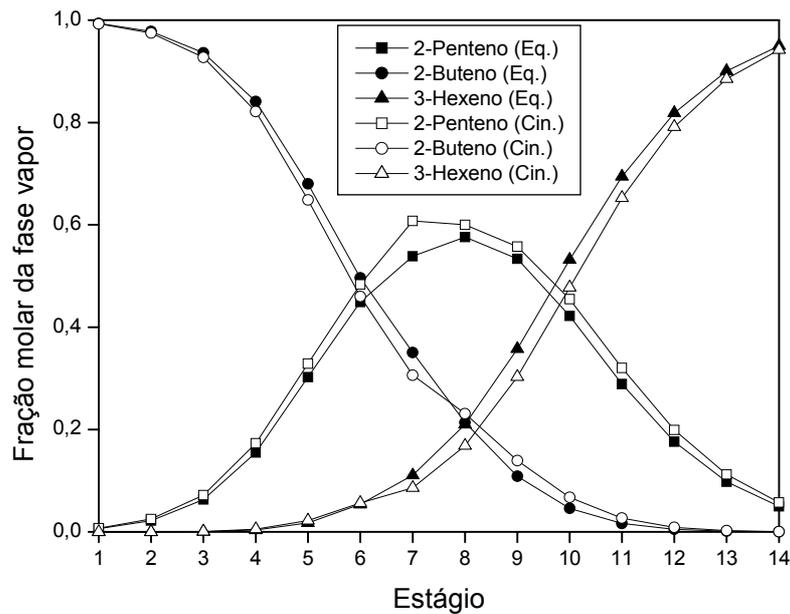


Figura 4.3.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.

A Figura 4.3.6 apresenta os perfis do grau de avanço, para os modelos de equilíbrio e cinética química. Os valores máximos ocorrem no estágio de alimentação, devido à maior disponibilidade de reagente, dentre os valores máximos o maior ocorre para o modelo de equilíbrio químico porque o volume de retenção (usado no modelo de cinética química) não é suficiente para garantir que a reação atinja o equilíbrio, mas, no restante dos estágios o modelo de cinética química possui valores maiores para o grau de avanço por ter nestes estágios maiores frações molares de reagente. Ou seja, os valores obtidos para o grau de avanço para os modelos de cinética e equilíbrio químico são distintos (apesar de apresentarem o mesmo perfil – formato da curva), contudo, as composições das correntes de destilado e produto de fundo são semelhantes, isto ocorreu devido ao grande número de estágios que permitiu que fossem obtidos graus de avanço totais (soma do grau de avanço em todos os estágios reacionais) semelhantes para os dois modelos.

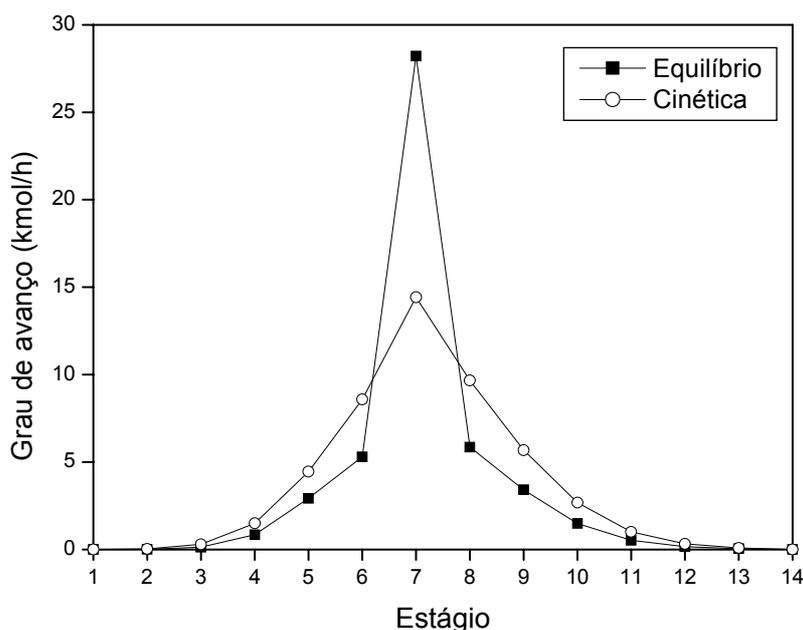


Figura 4.3.6 - Perfis de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.

As estimativas iniciais para os perfis de temperatura (Equação 3.4.3.1), vazão molar de líquido (Equações 3.4.7.1-3.4.7.3), vazão molar de vapor (Equações 3.4.6.1-3.4.6.3), e grau de avanço (Equações 3.4.4.1 e 3.4.4.2) foram comparadas com os resultados da simulação dos dois modelos considerados para reação química nas Figuras 4.3.7, 4.3.8, 4.3.9, 4.3.10 e 4.3.11 para os perfis de temperatura, vazão molar de líquido, vazão molar de

vapor, grau de avanço do equilíbrio químico e grau de avanço da cinética química, respectivamente.

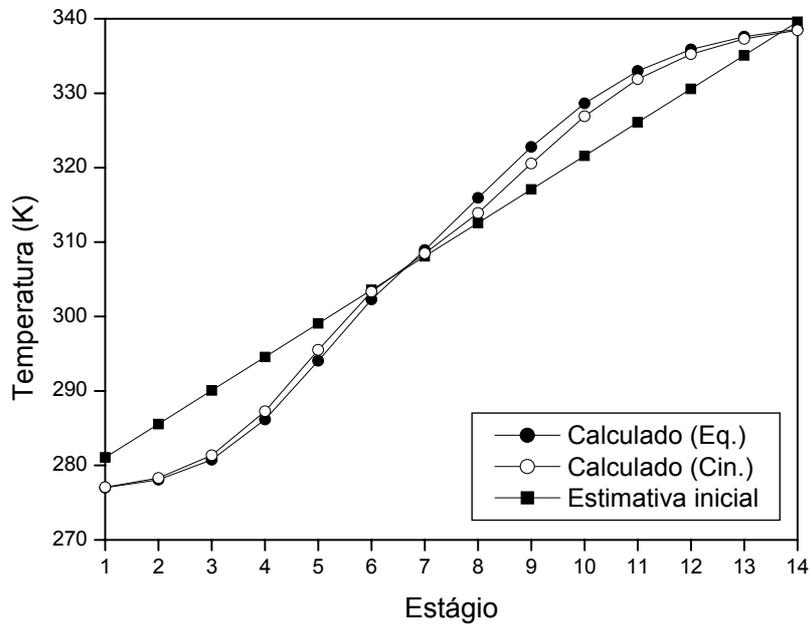


Figura 4.3.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.

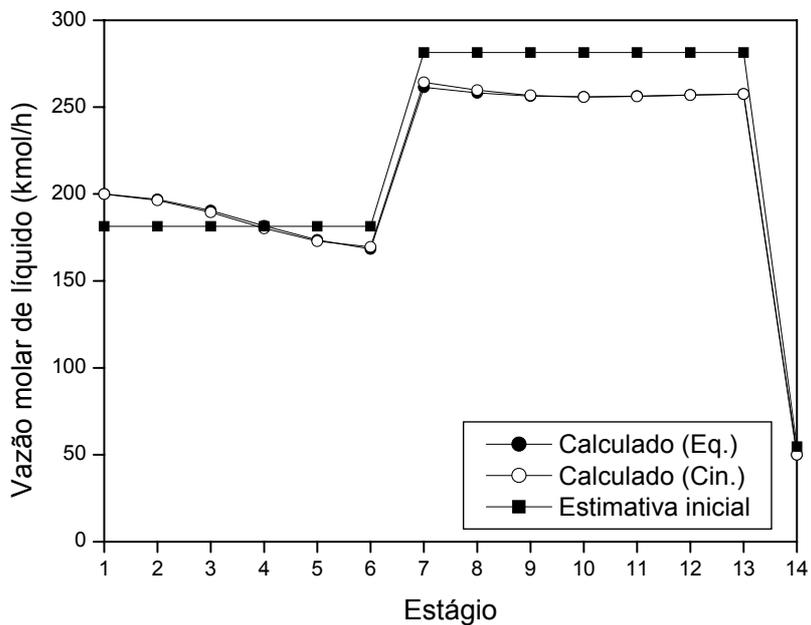


Figura 4.3.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.

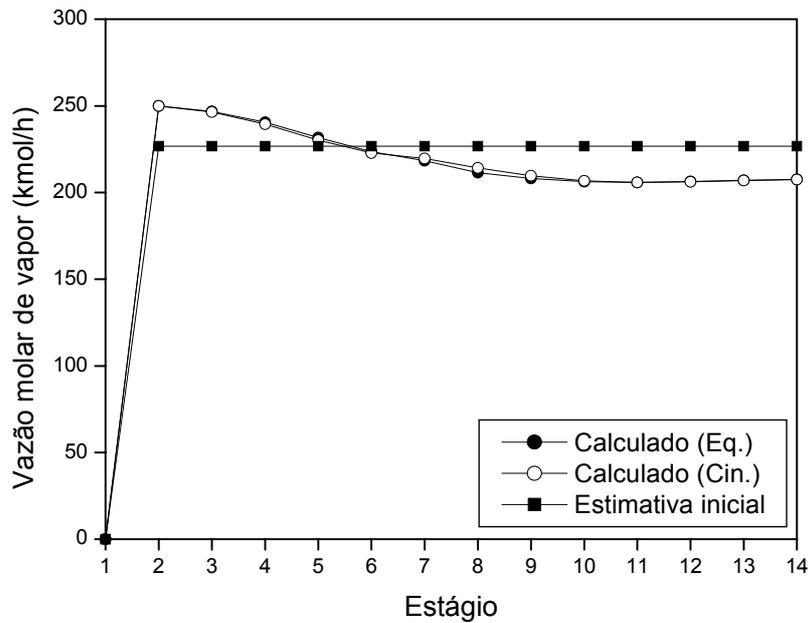


Figura 4.3.9 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química.

Nas Figuras 4.3.7, 4.3.8 e 4.3.9 observa-se que as estimativas iniciais para os perfis de temperatura, vazão molar de líquido e vazão molar de vapor, respectivamente, apresentam valores e formatos de curva semelhantes aos resultados obtidos pelas simulações.

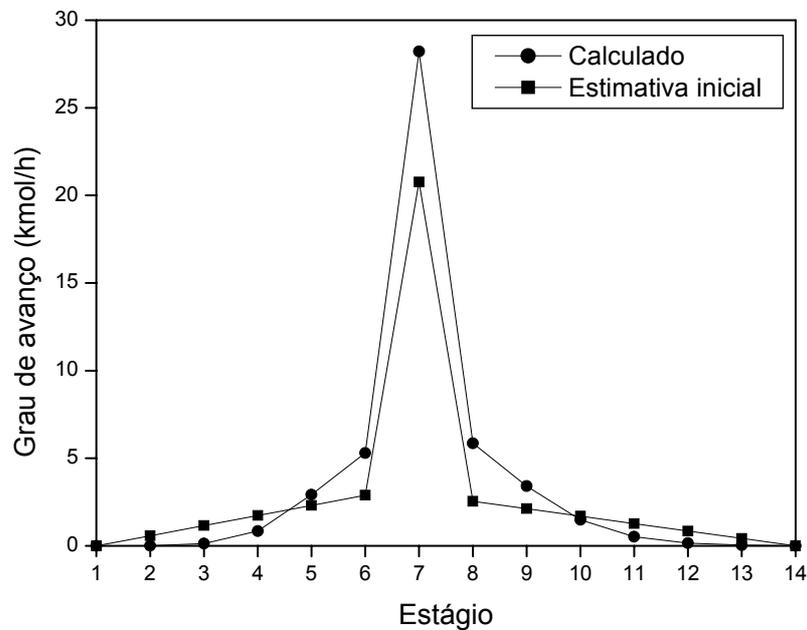


Figura 4.3.10 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 3 para o modelo de equilíbrio químico.

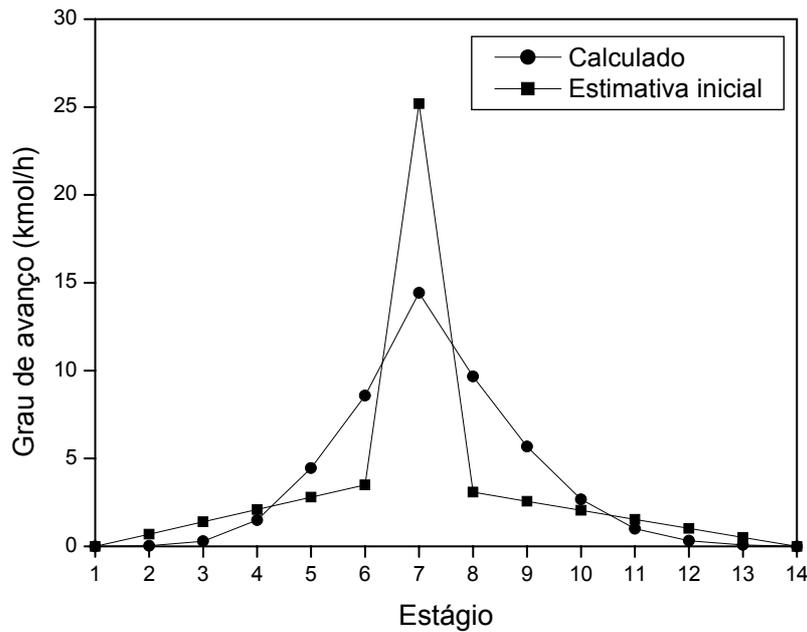


Figura 4.3.11 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 3 para o modelo de cinética química.

Observa-se nas Figuras 4.3.10 e 4.3.11 que as estimativas iniciais para o modelo de equilíbrio químico estão mais próximas do resultado da simulação. As estimativas iniciais para o modelo de cinética química apresentam valores maiores se comparados as estimativas iniciais para o modelo de equilíbrio químico, o que se deve ao valor da constante de equilíbrio químico utilizada na equação da taxa de reação ($K_{eq} = 0.25$) ser maior do que os valores obtidos para a constante de equilíbrio com a Equação (3.3.5) na faixa de temperatura de operação da coluna ($K_{eq} \cong 0.12$).

Os perfis de temperatura e frações molares obtidos neste trabalho, tanto para o modelo de equilíbrio químico quanto para o modelo de cinética química, foram muito semelhantes àqueles obtidos por (CHEN et al., 2000).

Algumas variáveis relevantes ao processo de destilação reativa obtidos neste trabalho pelos dois modelos propostos são apresentadas na Tabela 4.3.3, estes valores apresentam concordância com a referência.

Ilustrações da coluna de destilação reativa deste exemplo, com dados de entrada, saída e outras especificações das condições operacionais são apresentadas nas Figuras 4.3.12 e 4.3.13 para os modelos de equilíbrio e cinética, respectivamente.

Tabela 4.3.3 - Comparação entre os valores obtidos pela simulação do exemplo 3 para os modelos de equilíbrio e cinética química com os resultados de CHEN et al. (2000).

Variável	Especificação	Referência	Equilíbrio	Cinética
Corrente (kmol/h)	Destilado	50,0	50,0	50,0
	Fundo	50,0	50,0	50,0
Carga térmica (kJ/h)	Condensador	$5,7238 \cdot 10^6$	$5,8825 \cdot 10^6$	$5,8872 \cdot 10^6$
	Refrervedor	$-5,7312 \cdot 10^6$	$-6,0314 \cdot 10^6$	$-6,0344 \cdot 10^6$
Fração molar (D)	2-penteno	0,0199	0,0220	0,0251
	2-buteno	0,9801	0,9779	0,9748
	3-hexeno	$7,08 \cdot 10^{-5}$	$6,30 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$
Fração molar (B)	2-penteno	0,0199	0,0220	0,0255
	2-buteno	$6,50 \cdot 10^{-5}$	$6,29 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$
	3-hexeno	0,9801	0,9779	0,9743

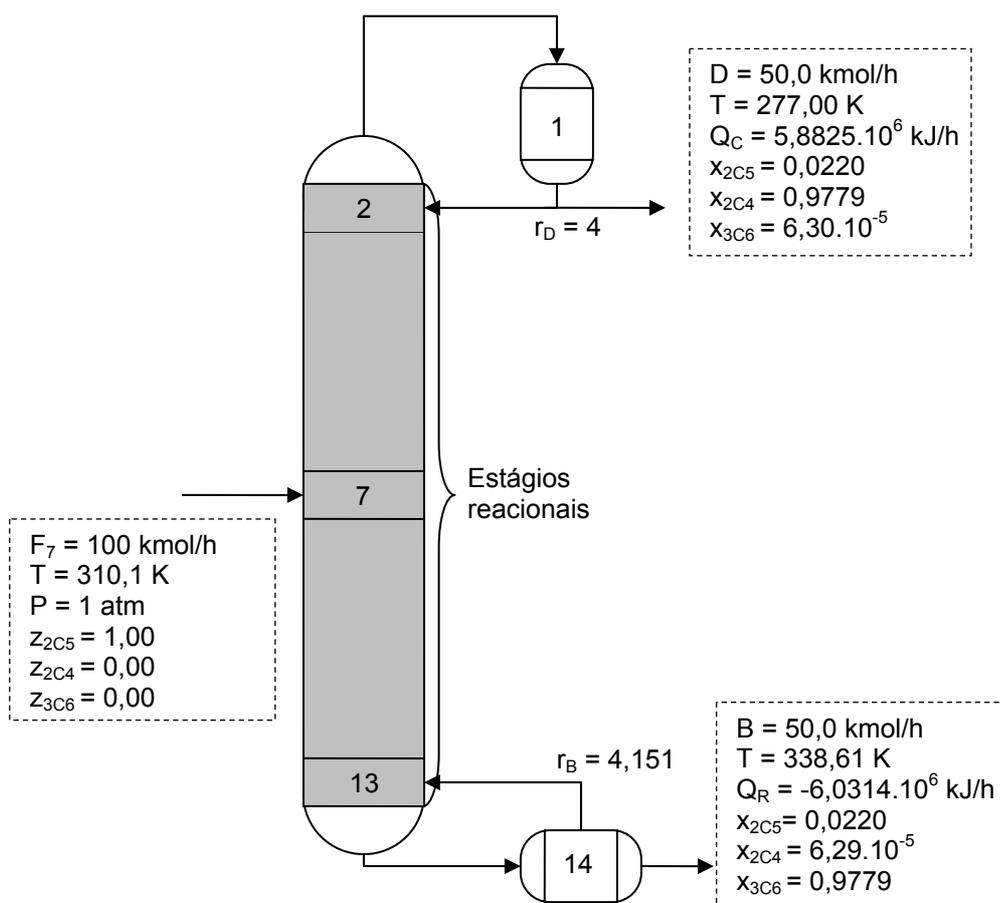


Figura 4.3.12 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 3 (equilíbrio).

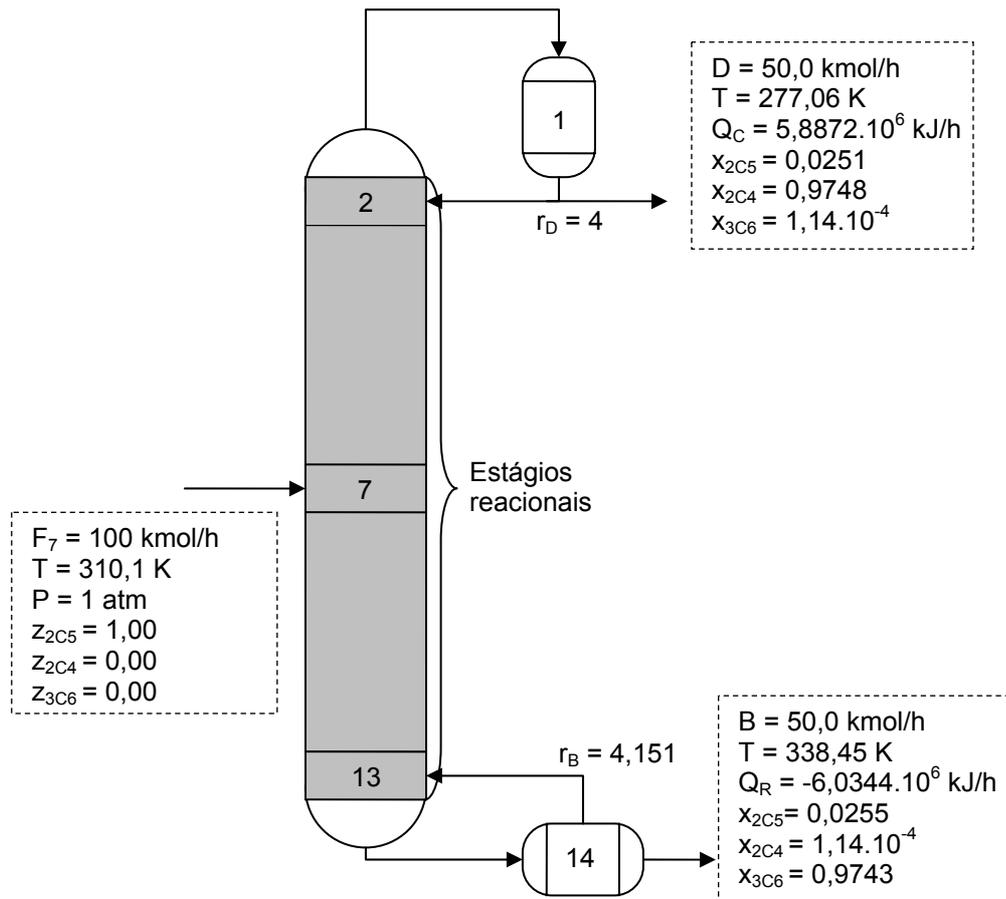


Figura 4.3.13 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 3 (cinética).

4.4. EXEMPLO 4: ETILENO GLICOL

Este exemplo considera uma coluna de sete estágios (o condensador, cinco estágios adiabáticos e o refeedor). O objetivo desta coluna é a produção do etileno glicol (EG) a partir do óxido de etileno (EO) e água (W). A reação ocorre apenas no estágio imediatamente abaixo do condensador ($j = 2$).



Esta reação é não equimolar irreversível e exotérmica (OKASINSKI & DOHERTY, 1998), e possui o seguinte modelo da taxa de reação:

$$r = k \cdot a_{EO} \cdot a_W \quad (4.4.1)$$

A constante da taxa de reação para pH=10 pode ser obtida da Equação (12) de OKASINSKI & DOHERTY (1998).

$$k = 1,9214 \times 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{9359,8}{T(K)}\right) h^{-1} \quad (4.4.2)$$

As condições operacionais da coluna, especificadas na Tabela 4.4.1, são as mesmas utilizadas por CHEN et al. (2000).

Tabela 4.4.1 - Condições operacionais da coluna de destilação reativa do exemplo 4.

Variáveis	Especificações	
Pressão	Todos os estágios	15 atm
Razão de refluxo	Condensador	1000
	Refrervador	31,79
Condensador	Parcial	Estágio 1
Refrervador	Parcial	Estágio 7
Corrente de alimentação	Líquido saturado	Estágio 3
	Vazão	50 kmol/h
	Temperatura	400,4 K
	Pressão	15 atm
	Frações molares	EO (0,4878) W (0,5122) EG (0,0000)
Volume de retenção*	Estágio reacional (j=2)	111,2 kmol

* Valor referente à Da=7,9.

Para representar o comportamento não ideal da fase vapor utilizou-se da equação de estado de Peng-Robinson e para o comportamento não ideal da fase líquida foi utilizado o modelo de Wilson para representar a energia livre de Gibbs em excesso. Nas Tabelas V.4, V.11, V.18, V.25, V.30 e V.34 do ANEXO V estão especificados as propriedades físicas, parâmetros para cálculo da capacidade calorífica de gás ideal, capacidade calorífica do líquido e pressão de vapor, entalpia padrão de formação de gás ideal e parâmetros de iteração binária da equação de Wilson, respectivamente, para os componentes deste exemplo.

Para este exemplo são realizadas duas simulações, sendo a única diferença entre estas o método de solução utilizado na etapa do cálculo do grau de avanço. A Tabela 4.4.2 apresenta o número de iterações e o tempo computacional de cada simulação.

Tabela 4.4.2- Número de iterações e tempo computacional das simulações do exemplo 4.

Método de solução	Número de iterações	Tempo de simulação
Broyden	19	0,14 s
Homotopia	19	0,78 s

O comportamento do erro a cada iteração, calculado com a Equação (3.4.17,1), é apresentado na Figura 4.4.1 para as duas simulações acima citadas para o exemplo 4. Devido à simplicidade do exemplo (apenas uma equação algébrica não linear, pois, há apenas um estágio reacional e uma reação) os dois programas não apresentaram diferença quanto ao erro.

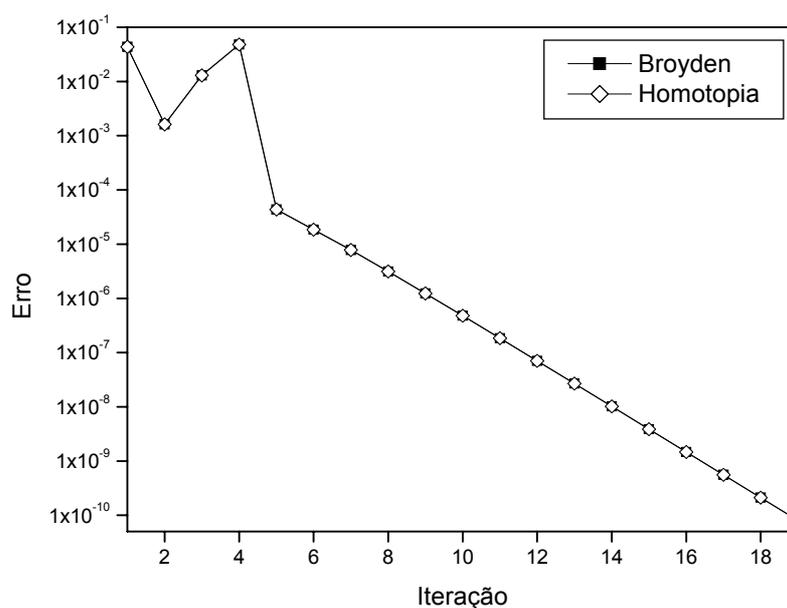


Figura 4.4.1 - Erro a cada iteração para simulações do exemplo 4.

A Figura 4.4.2 mostra o perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação do exemplo 4, onde a temperatura é praticamente a mesma entre o condensador e o estágio intermediário e varia bruscamente entre este último e o refeedor.

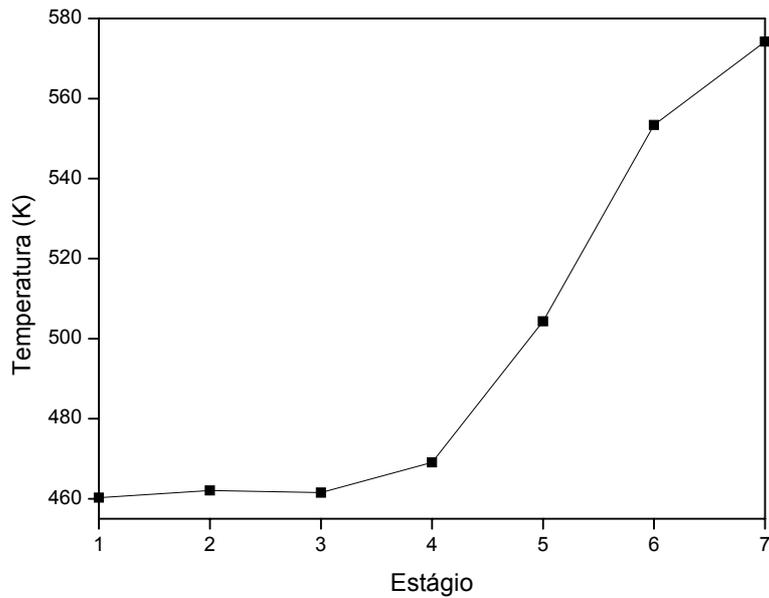


Figura 4.4.2 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 4.

A Figura 4.4.3 mostra os perfis das vazões molares das correntes de líquido e vapor que deixam os estágios. A corrente de produto de fundo (corrente de líquido de deixa o último estágio) é bastante reduzida, se comparada às vazões molares de líquido ao longo da coluna, isto se deve à elevada razão de refluxo no refeedor, na corrente destilado (corrente de vapor que sai do primeiro estágio) este efeito, também decorrente da elevada razão de refluxo, é mais acentuado. A razão de refluxo no condensador é tão grande que a corrente de destilado é tão pequena a ponto de aparentemente ser nula.

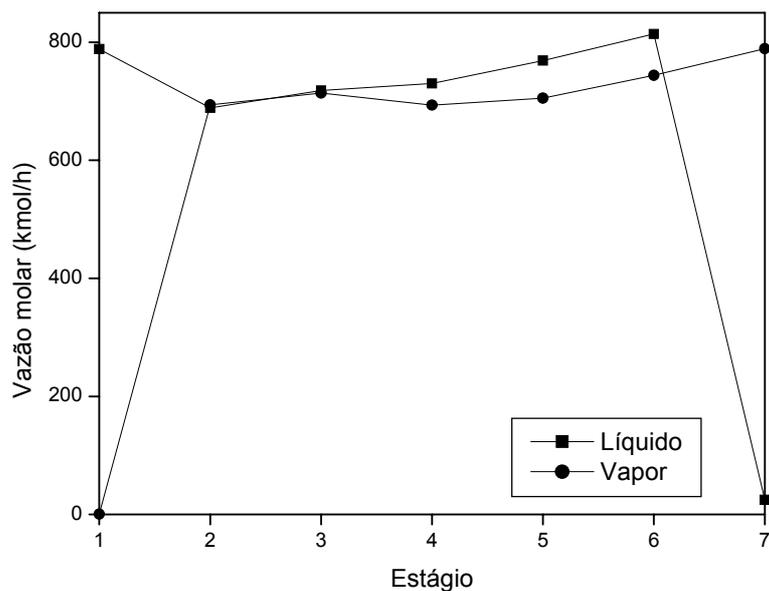


Figura 4.4.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 4.

As Figuras 4.4.4 e 4.4.5 apresentam os perfis de frações molares das fases líquida e vapor, respectivamente. Nestas figuras é possível observar o grau de separação do etileno glicol e a água (alimentada em excesso), elevada conversão e, devido às elevadas razões de refluxo no refeedor e condensador, as frações molares do óxido de etileno ao longo da coluna são bastante baixas (até mesmo no estágio de alimentação).

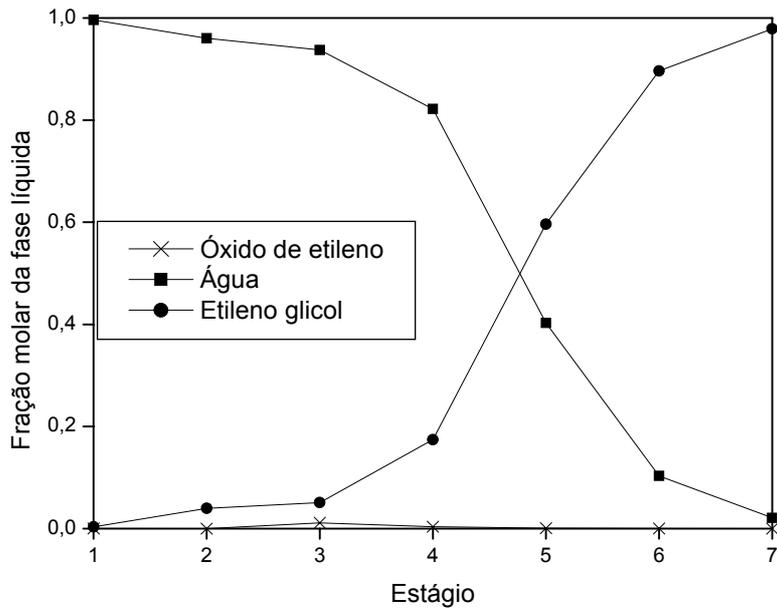


Figura 4.4.4 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 4.

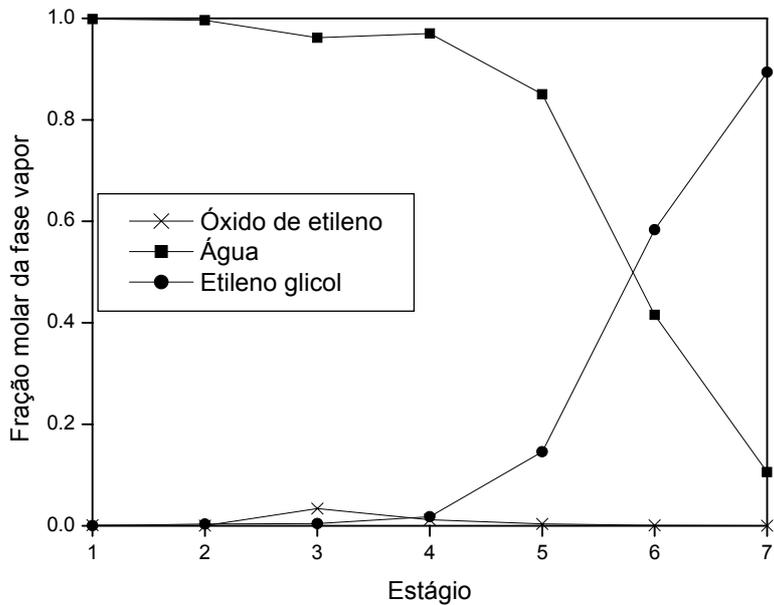


Figura 4.4.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 4.

A Figura 4.4.6 apresenta o perfil do grau de avanço ao longo da coluna. Como a reação ocorre apenas no segundo estágio, apenas neste estágio o grau de avanço é diferente de zero.

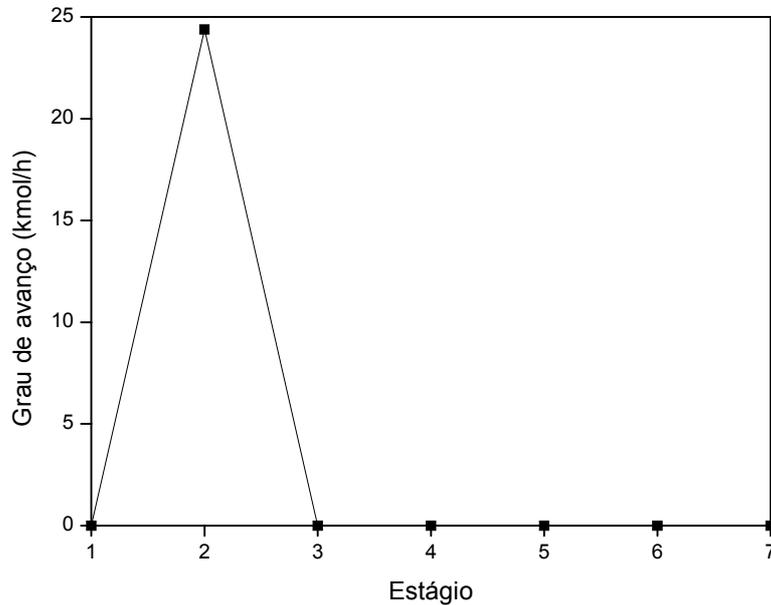


Figura 4.4.6 - Perfil do grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 4.

As estimativas iniciais para os perfis de temperatura (Equação 3.4.3.1), vazão molar de líquido (Equações 3.4.7.1-3.4.7.3), vazão molar de vapor (Equações 3.4.6.1-3.4.6.3), e grau de avanço (Equações 3.4.4.1 e 3.4.4.2) foram comparadas com os resultados da simulação nas Figuras 4.4.7, 4.4.8, 4.4.9 e 4.4.10, respectivamente.

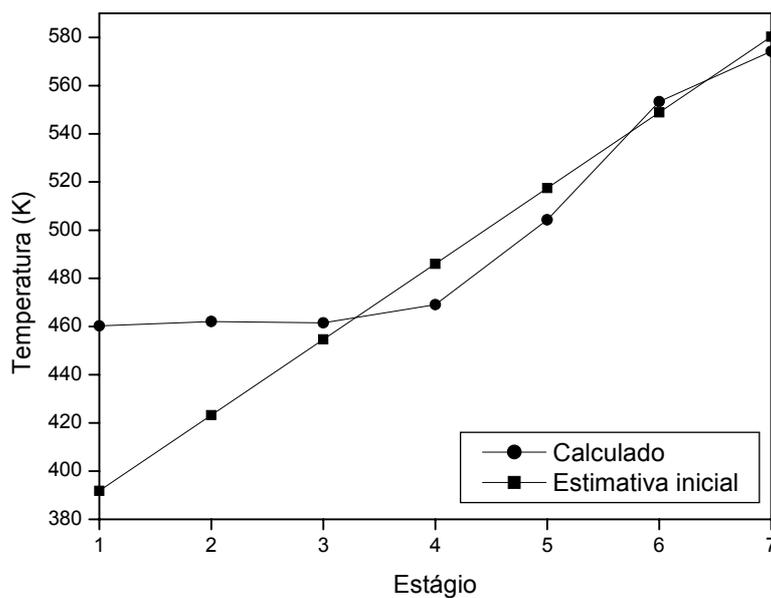


Figura 4.4.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 4.

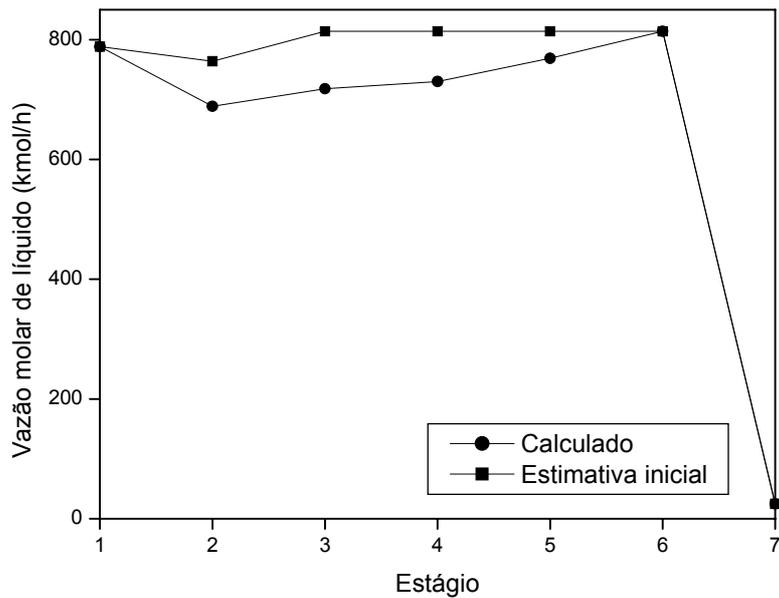


Figura 4.4.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 4.

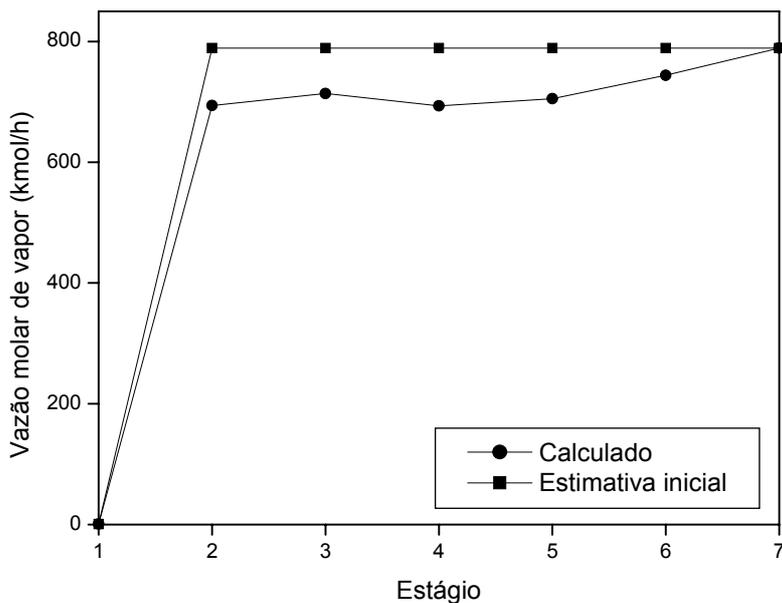


Figura 4.4.9 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 4.

As estimativa iniciais para os perfis de temperatura e vazões molares das fases líquida e vapor apresentam grande proximidade da solução, já a estimativa inicial para o perfil do grau de avanço praticamente coincide, o que pode ser explicado pela irreversibilidade, alta taxa da reação e a ocorrência da mesma em um só estágio.

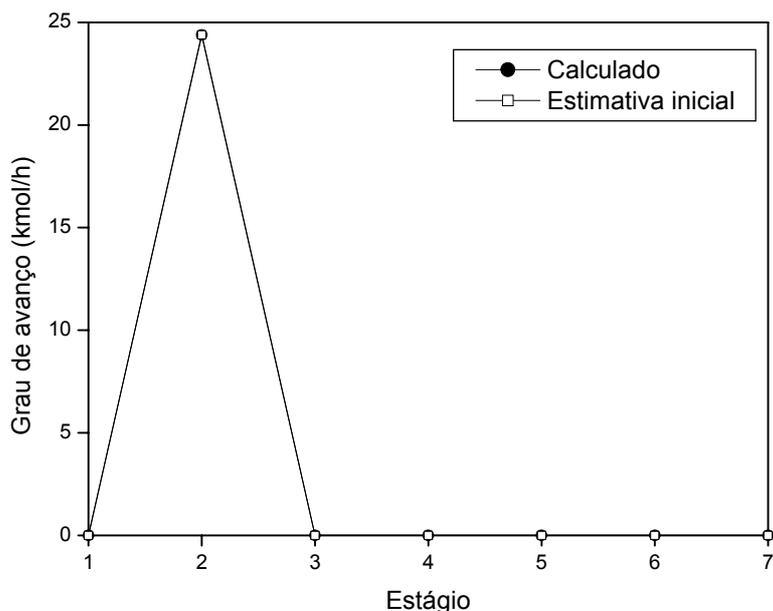


Figura 4.4.10 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 4.

Os perfis de temperatura, frações molares e vazões molares obtidos neste trabalho são semelhantes àqueles obtidos por (CHEN et al., 2000).

Algumas variáveis relevantes ao processo de destilação reativa obtidos neste trabalho são apresentadas na Tabela 4.4.3, estes valores apresentam concordância com a referência.

Tabela 4.4.3 - Comparação entre os valores obtidos pela simulação do exemplo 4 com os resultados de CHEN et al. (2000)

Variável	Especificação	Referência	Nesta dissertação
Corrente (kmol/h)	Destilado	0,9841	0,7829
	Fundo	24,63	24,822
Carga térmica (kJ/h)	Condensador	$3,5008 \cdot 10^7$	$4,3644 \cdot 10^7$
	Refrervedor	$-3,4596 \cdot 10^7$	$-4,1986 \cdot 10^7$
Fração molar (V_1)	Óxido de etileno	0,0021	0,0012
	Água	0,9958	0,9985
	Etileno glicol	0,0021	0,0003
Fração molar (B)	Óxido de etileno	0,00	0,0000
	Água	0,01	0,0210
	Etileno glicol	0,99	0,9789

Uma ilustração da coluna de destilação reativa deste exemplo, com dados de entrada, saída e outras especificações das condições operacionais, é apresentada na Figura 4.4.11.

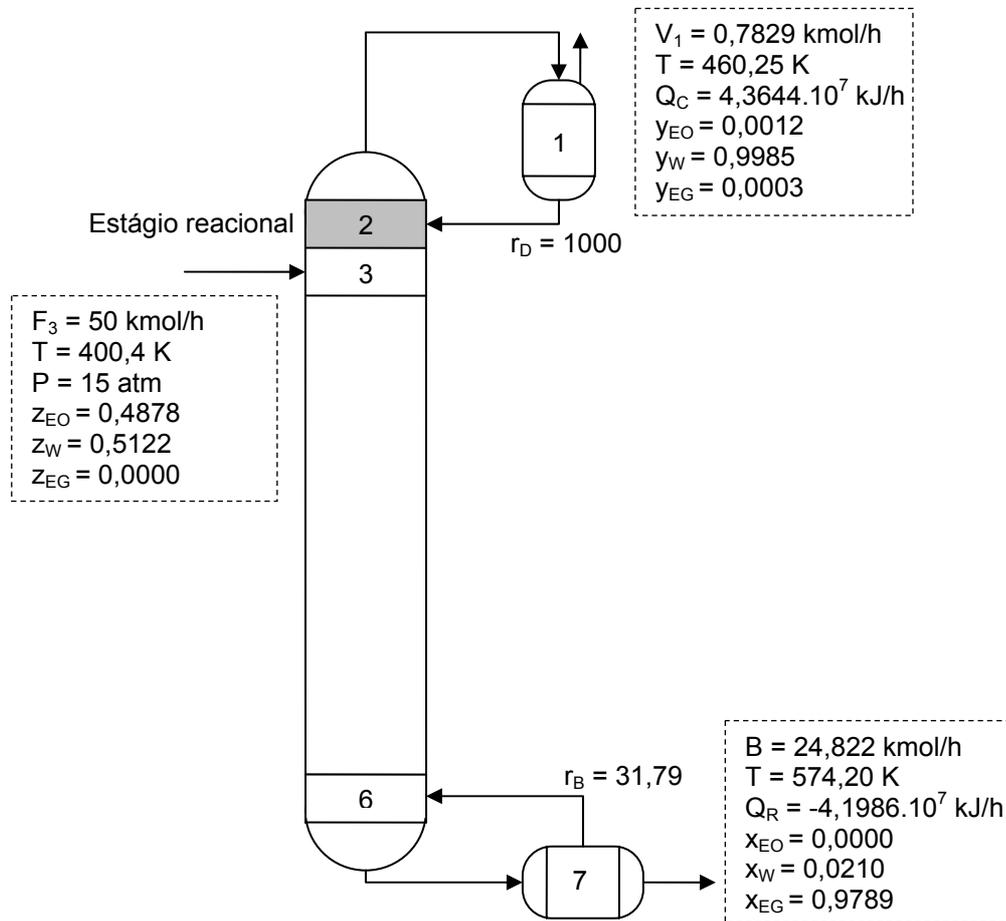


Figura 4.4.11 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 4.

Para investigar o efeito de reações paralelas considera-se a reação de formação do dietileno glicol (DEG) como uma das possíveis reações:



Esta reação é não equimolar irreversível e possui o seguinte modelo da taxa de reação:

$$r = k \cdot a_{EO} \cdot a_{EG} \quad (4.4.3)$$

Assume-se que o fator pré-exponencial da constante da taxa da reação paralela é o dobro daquele na reação principal e suas energias de ativação são

as mesmas (CIRIC & GU, 1994). Portanto, a constante da taxa de reação paralela é

$$k = 2,8428 \times 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{9359,8}{T(K)}\right) h^{-1} \quad (4.4.4)$$

As condições operacionais da coluna são as mesmas utilizadas por CHEN et al. (2000) e estão especificadas na Tabela 4.4.4. A única diferença nas condições de operação da coluna, para o caso sem reação paralela, é o valor da razão de refluxo no refeedor.

Tabela 4.4.4 - Condições operacionais da coluna de destilação reativa do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.

Variáveis	Especificações	
Pressão	Todos os estágios	15 atm
Razão de refluxo	Condensador	1000
	Refeedor	65,5
Condensador	Parcial	Estágio 1
Refeedor	Parcial	Estágio 7
Corrente de alimentação	Líquido saturado	Estágio 3
	Vazão	50 kmol/h
	Temperatura	400,4 K
	Pressão	15 atm
	Frações molares	EO (0,4878) W (0,5122) EG (0,0000) DEG (0,0000)
Volume de retenção*	Estágio reacional (j=2)	111,2 kmol

* Valor referente à $Da=7,9$.

Os modelos utilizados para representar os desvios da idealidade de ambas as fases foram os mesmo utilizados para o caso sem reação paralela e as tabelas contendo os dados necessários para simulação deste exemplo são as mesmas citadas acima.

Assim como no caso sem reação paralela, são duas simulações, sendo que agora são duas equações não lineares a serem resolvidas (duas reações e

apenas um estágio reacional). A Tabela 4.4.5 apresenta o número de iterações e o tempo computacional de cada simulação.

Tabela 4.4.5 - Número de iterações e tempo computacional das simulações do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.

Método de solução	Número de iterações	Tempo de simulação
Broyden	51	18,16 s
Homotopia	79	1min 26,41 s

O comportamento do erro a cada iteração, calculado com a Equação (3.4.17,1), é apresentado na Figura 4.4.12 para as duas simulações acima citadas do exemplo 4 com possível reação paralela.

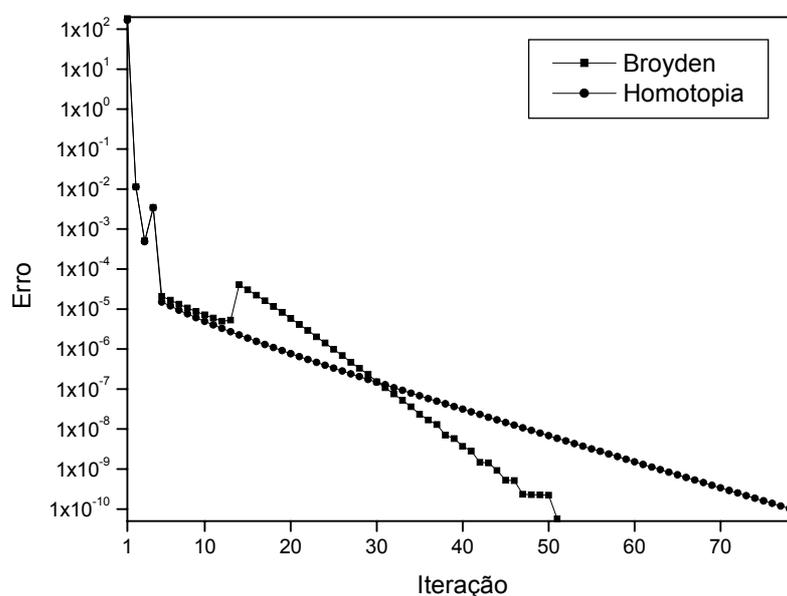


Figura 4.4.12 - Erro a cada iteração para simulações do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.

Na simulação em que o método da homotopia foi utilizado para o cálculo dos graus de avanço, a convergência ocorre com um número de iterações um pouco maior e tempo de simulação muito maior, comparado com a simulação que utiliza o método de Broyden. Esta ultima simulação apresenta pequenas oscilações no valor do erro, mas, estas oscilações não comprometem a convergência.

A Figura 4.4.13 mostra o perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação do exemplo 4 com reação paralela. O perfil de temperatura é

semelhante àquele que não considera reação paralela, com respeito ao formato da curva, com apenas pequenas diferenças nos valores.

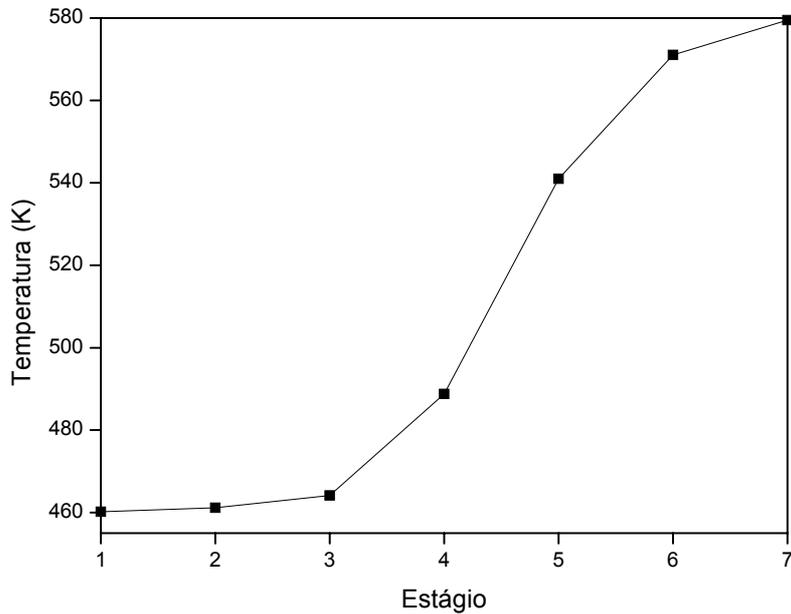


Figura 4.4.13 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.

A Figura 4.3.14 mostra os perfis das vazões molares das correntes de líquido e vapor que deixam os estágios. Os perfis são semelhantes àqueles nos quais não foi considerado a reação paralela, com grande diferença nos valores das vazões molares internas da coluna, este fato é consequência do aumento no valor da razão de refluxo no refeedor.

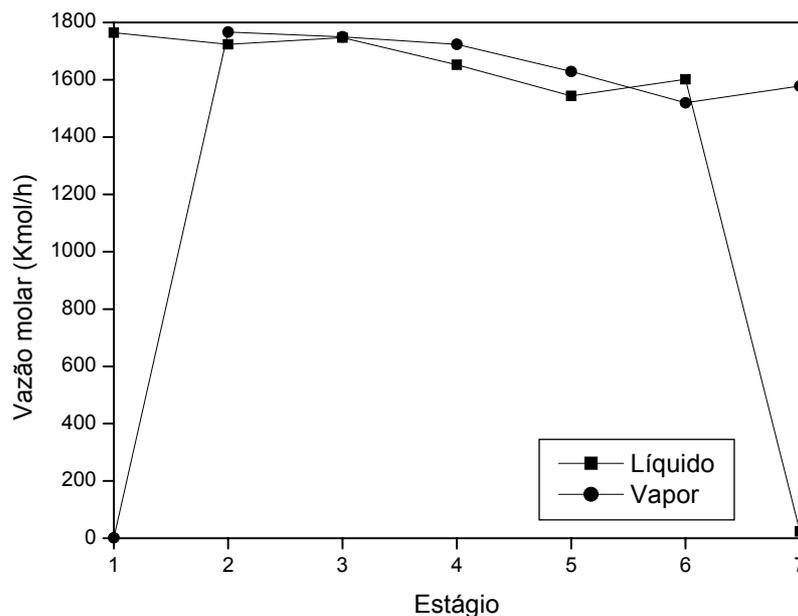


Figura 4.4.14 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.

As Figuras 4.4.15 e 4.4.16 apresentam os perfis de frações molares das fases líquida e vapor, respectivamente. Os perfis são semelhantes àqueles sem reação paralela, mantendo elevados graus de conversão e separação entre o etileno glicol e principalmente a água utilizada em excesso. Observa-se também nestas figuras elevada seletividade, pois a fração molar de dietileno glicol é baixa ao longo de toda a coluna.

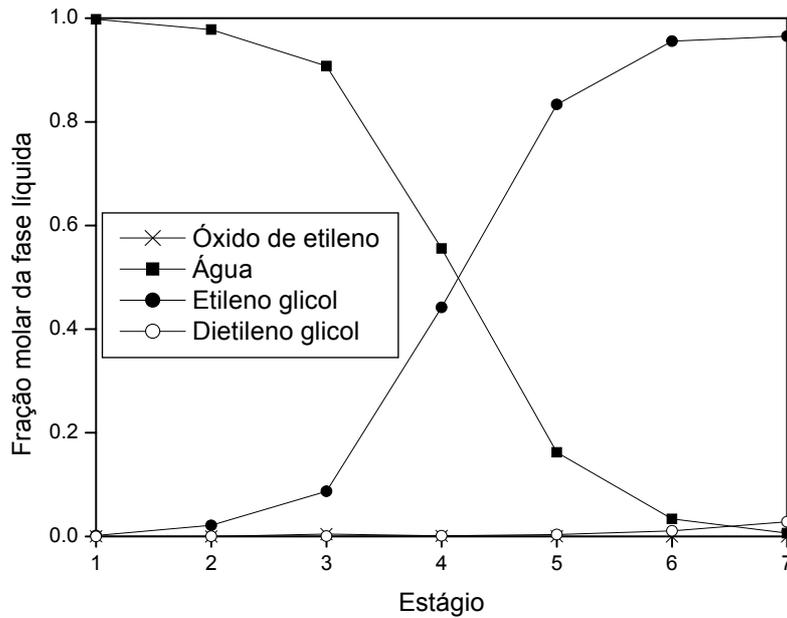


Figura 4.4.15 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.

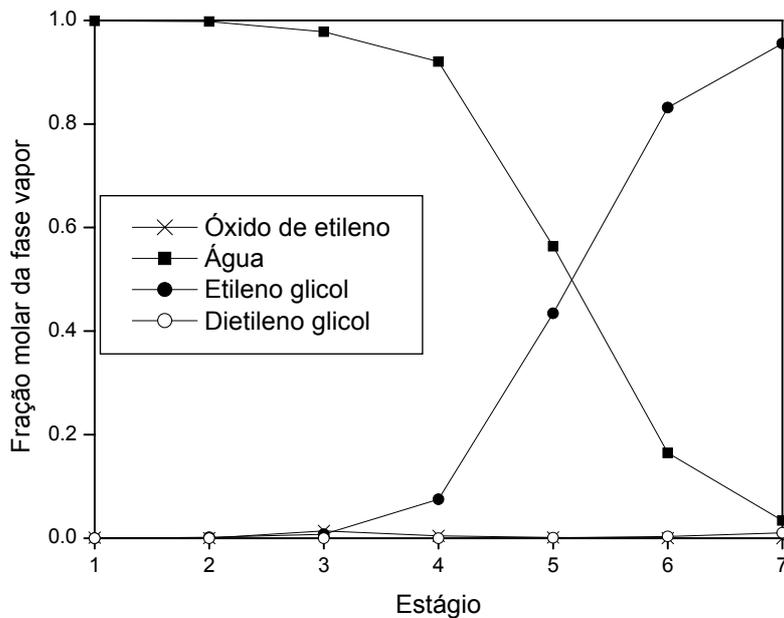


Figura 4.4.16 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.

A Figura 4.4.17 apresenta o perfil dos graus de avanço das reações principal e paralela, onde a elevada seletividade é confirmada.

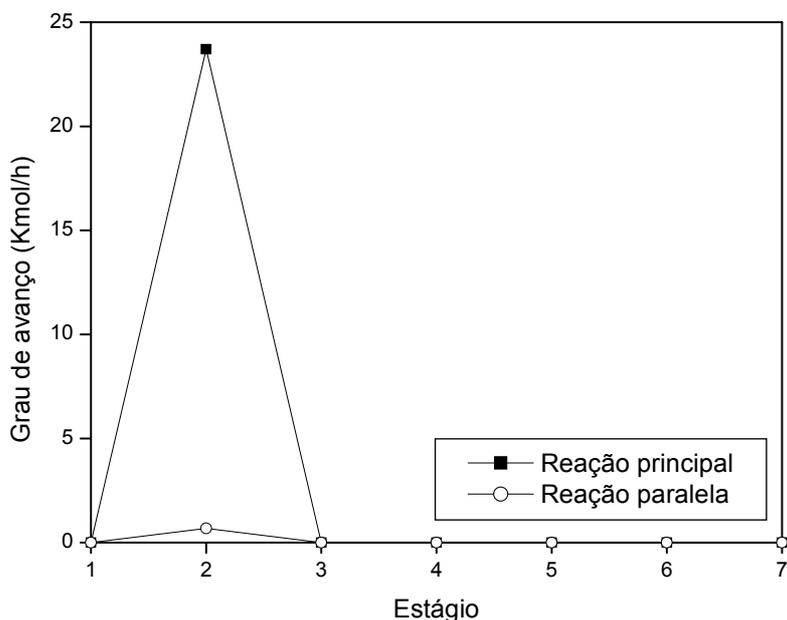


Figura 4.4.17 - Perfis de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.

As estimativas iniciais geradas pelo algoritmo foram comparadas com os resultados das simulações nas Figuras 4.4.18, 4.4.19, 4.4.20 e 4.4.21 para os perfis de temperatura, vazão molar de líquido, vazão molar de vapor e graus de avanço, respectivamente.

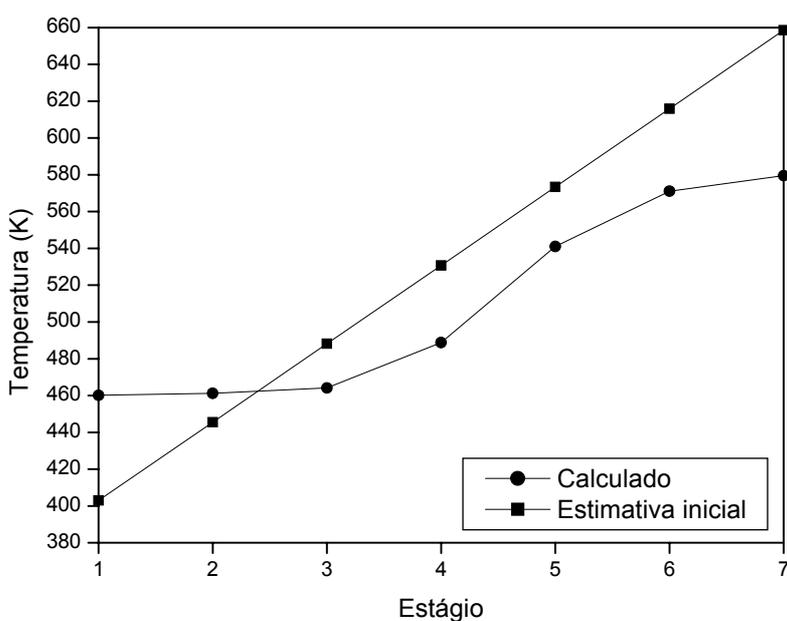


Figura 4.4.18 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.

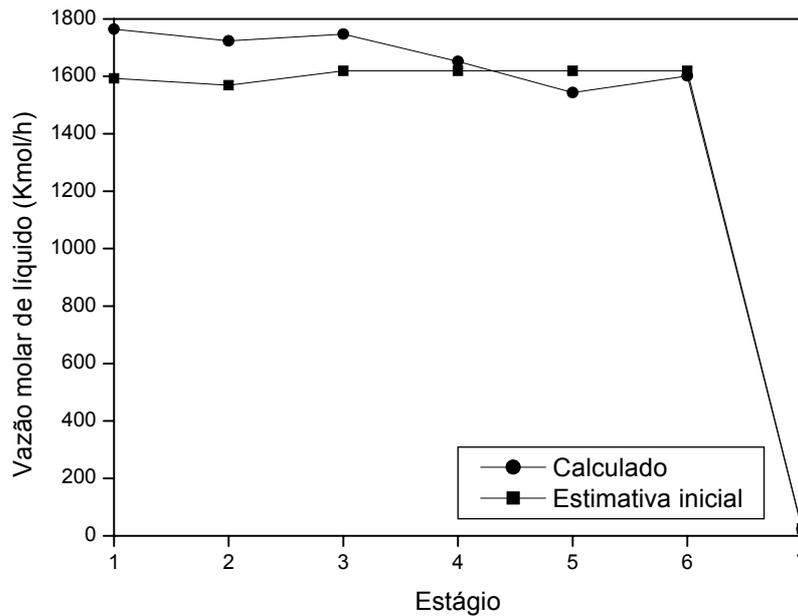


Figura 4.4.19 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.

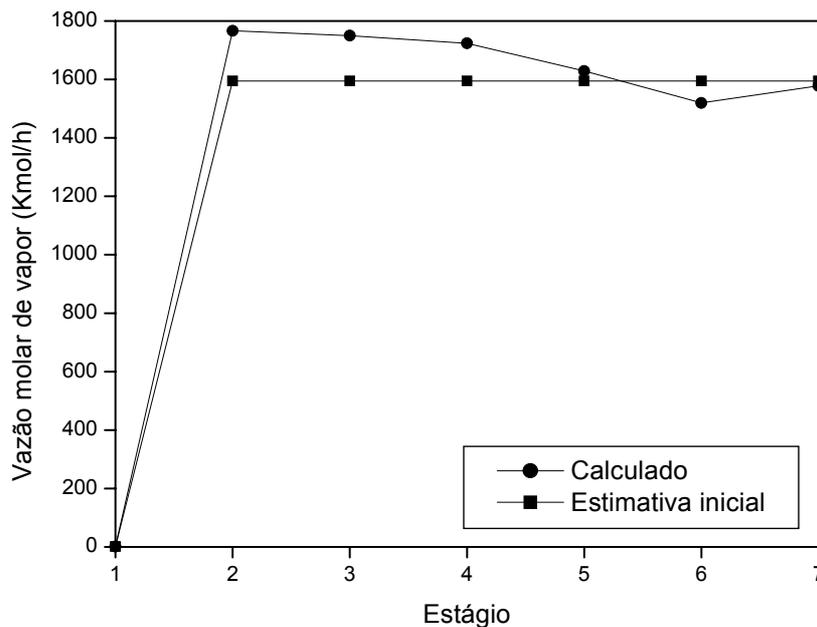


Figura 4.4.20 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.

A estimativa inicial para o perfil de temperatura apresenta um afastamento razoável da solução, diferente de quando não se considerou a reação paralela. Isto se deve a entrada de um novo componente no sistema (dietileno glicol) que possui um ponto de bolha mais elevado que os demais. As estimativas iniciais para os perfis de grau de avanço e vazões molares das fases líquida e vapor apresentam uma boa proximidade da solução.

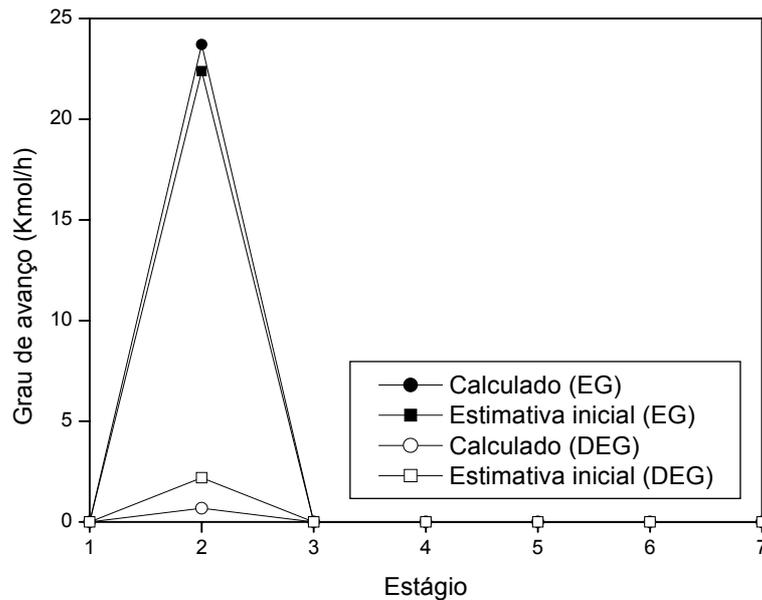


Figura 4.4.21 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para os perfis de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela.

Algumas variáveis relevantes ao processo de destilação reativa obtidos neste trabalho são apresentadas na Tabela 4.4.6, estes valores apresentam concordância com a referência. Apenas os valores dos fluxos de calor no condensador e refeedor apresentam diferenças consideráveis, o que pode ser atribuído a diferenças na modelagem termodinâmica.

Tabela 4.4.6 - Comparação entre valores obtidos pela simulação do exemplo 4 considerando uma possível reação paralela com os resultados de CHEN et al. (2000).

Variável	Especificação	Referência	Nesta dissertação
Corrente (kmol/h)	Destilado	1,90	1,76
	Fundo	23,71	24,09
Carga térmica (kJ/h)	Condensador	$6,7516 \cdot 10^7$	$4,7230 \cdot 10^7$
	Refeedor	$-6,7202 \cdot 10^7$	$-4,5498 \cdot 10^7$
Fração molar (V_1)	Óxido de etileno	0,0020	0,0011
	Água	0,9968	0,9987
	Etileno glicol	0,0012	0,0002
	Dietileno glicol	0,0000	0,0000
Fração molar (B)	Óxido de etileno	0,0000	0,0001
	Água	0,0051	0,0064
	Etileno glicol	0,9613	0,9651
	Dietileno glicol	0,0336	0,0284

Uma ilustração da coluna de destilação reativa deste exemplo considerando a possível reação lateral, com dados de entrada, saída e outras especificações das condições operacionais, é apresentada na Figura 4.4.22.

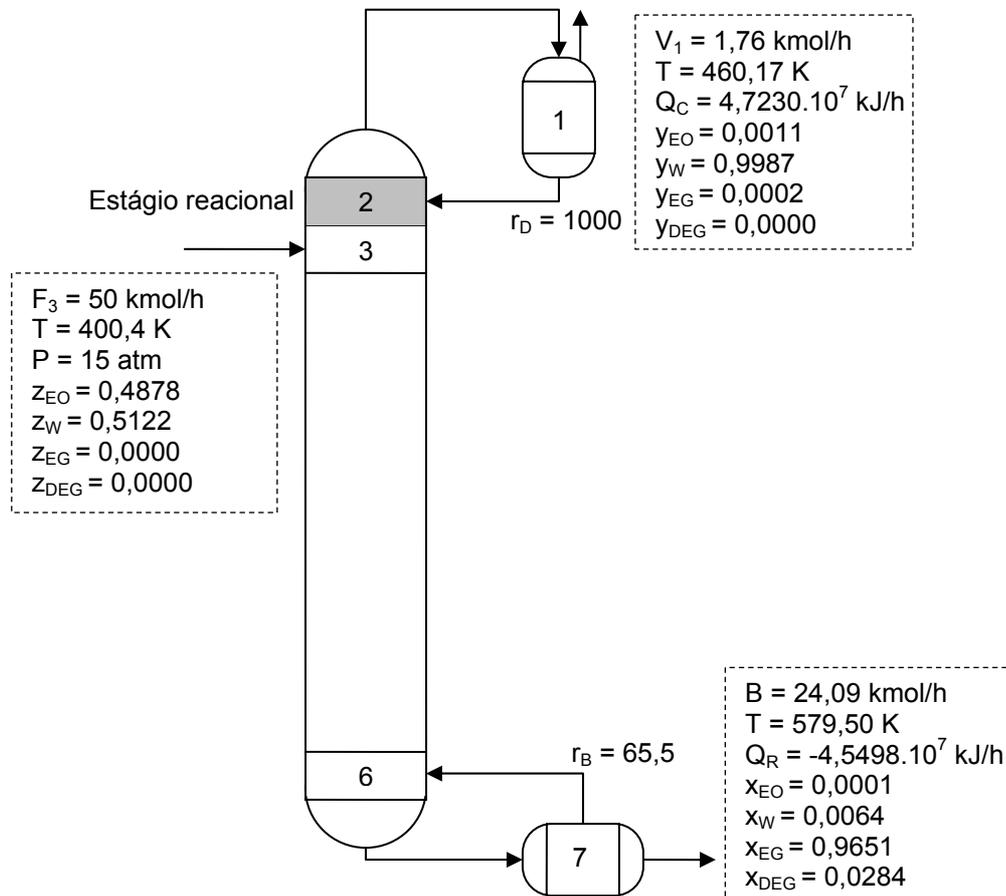


Figura 4.4.22 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 4 (com reação paralela).

4.5. EXEMPLO 5: ÉTER METIL *TERC*-BUTÍLICO (MTBE)

Este exemplo considera uma coluna de dezessete estágios (o condensador, quinze estágios adiabáticos e o refeedor). Os estágios reacionais estão compreendidos entre os estágios 4 e 11. O objetivo desta coluna é a eterificação de *iso*-buteno (*i*-C₄=) e metanol (MeOH) na presença do inerte *n*-butano (*n*-C₄) e catalisador ácido forte para formar éter metil *terc*-butílico (MTBE) (SINGH et al., 2005; VENIMADHAVAN et al., 1994) e a separação entre produto e inerte.



Esta reação possui o seguinte modelo de taxa de reação (VENIMADHAVAN et al., 1994):

$$r = k \cdot \left(a_{i-C_4=} \cdot a_{MeOH} - \frac{a_{MTBE}}{K_{eq}} \right) \quad (4.5.1)$$

onde;

$$K_{eq} = 8.33 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{6820.0}{T(K)}\right) \quad (4.5.2)$$

$$k = 4464 \exp\left(-\frac{3187.0}{T(K)}\right) h^{-1} \quad (4.5.3)$$

Para representar o comportamento não ideal da fase vapor utilizou-se da equação de estado de Peng-Robinson e para o comportamento não ideal da fase líquida foi utilizado o modelo de Wilson para representar a energia livre de Gibbs em excesso. Nas Tabelas V.5, V.12, V.19, V.26, V.31 e V.35 do ANEXO V estão relacionados as propriedades físicas, parâmetros para cálculo da capacidade calorífica de gás ideal, capacidade calorífica do líquido e pressão de vapor, entalpia padrão de formação de gás ideal e parâmetros de iteração binária da equação de Wilson, respectivamente, para os componentes deste exemplo.

Para este exemplo são realizadas duas simulações, sendo a única diferença entre estas o método de solução utilizado na etapa do cálculo do grau de avanço. A Tabela 4.5.1 apresenta o número de iterações e o tempo computacional de cada simulação. O esforço computacional é consideravelmente maior quando o método da continuação homotópica é utilizado.

Tabela 4.5.1 - Número de iterações e tempo computacional das simulações do exemplo 5.

Método de solução	Número de iterações	Tempo de simulação
Broyden	471	47,27 s
Homotopia	524	3 min 41,32 s

As condições operacionais, relacionadas na Tabela 4.5.2, são as mesmas utilizadas por SINGH et al. (2005). O valor da razão de refluxo no

refervedor foi ajustado para que se tenha a mesma corrente de produto de fundo da referência.

Tabela 4.5.2 - Condições operacionais da coluna de destilação reativa do exemplo 5.

Variáveis	Especificações	
Pressão	Todos os estágios	11 atm
Razão de refluxo	Condensador	7
	Refervedor	10,44*
Condensador	Total	Estágio 1
	Parcial	Estágio 17
Refervedor	Líquido	Estágio 10
	Vazão	711,30 kmol/h
Alimentação 1	Temperatura	320 K
	Pressão	11 atm
Alimentação 2	Frações molares	<i>i</i> -C ₄ (0,00)
		MeOH (1,00)
		MTBE (0,00)
		<i>n</i> -C ₄ (0,00)
	Vapor	Estágio 11
	Vazão	1965,18 kmol/h
	Temperatura	350 K
	Pressão	11 atm
	Frações molares	<i>i</i> -C ₄ (0,36)
		MeOH (0,00)
MTBE (0,00)		
	<i>n</i> -C ₄ (0,64)	
Volume de retenção**	Estágios reacionais (j=4-11)	68529,3 kmol

*Valor ajustado para B = 640,8 kmol/h.

**Valor referente à Da = 100, para garantir o equilíbrio químico (CHEN et al., 2000).

O comportamento do erro a cada iteração, calculado com a Equação (3.4.17.1), é apresentado na Figura 4.5.1 para as duas simulações acima citadas para o exemplo 5. A simulação que utiliza o método de Broyden apresenta oscilações no valor do erro que vão diminuindo ao longo das

iterações, e a simulação que utiliza o método da homotopia, apesar de não apresentar oscilações, necessita de um número maior de iterações.

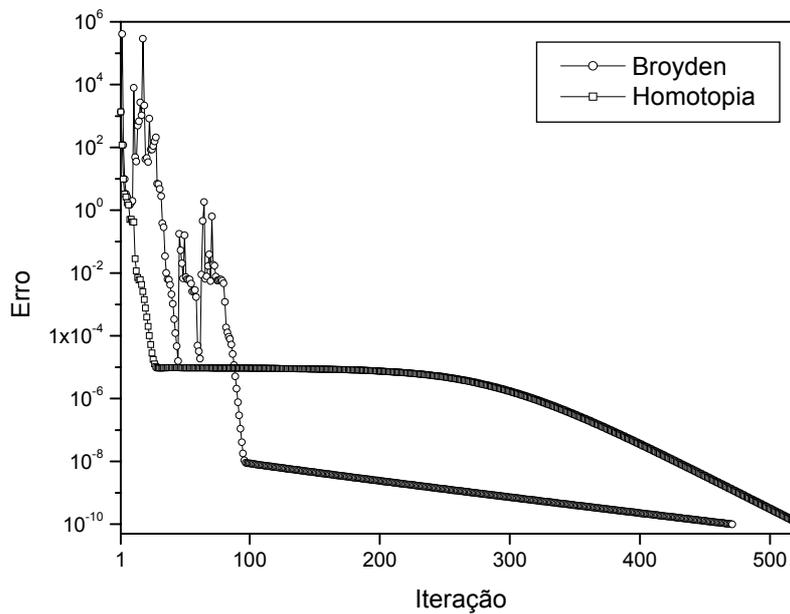


Figura 4.5.1 - Erro a cada iteração para simulações do exemplo 5.

A Figura 4.5.2 mostra o perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação do exemplo 5. A temperatura varia muito pouco do condensador até o estágio 11, deste último até o estágio 15 a variação no valor da temperatura é grande e do estágio 15 até o refeedor a temperatura volta a variar pouco.

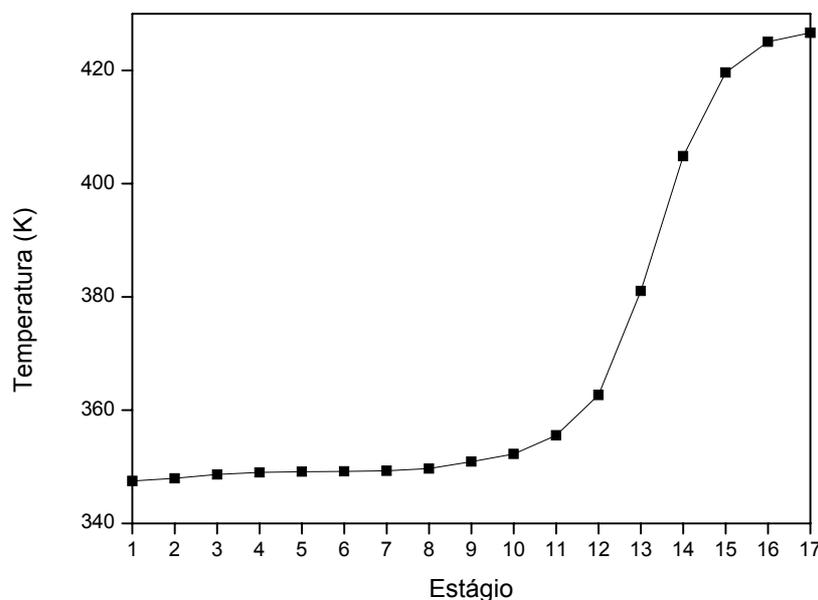


Figura 4.5.2 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 5.

A Figura 4.5.3 mostra os perfis das vazões molares das correntes de líquido e vapor que deixam os estágios. A influência da alimentação no estágio

11 (em fase vapor) fica evidente no perfil de vazão molar da fase vapor devido à diferença acentuada dos valores das correntes da mesma fase que deixam os estágios 11 e 12. No entanto, a influência da alimentação no estágio 10 (em fase líquida) não fica evidente no perfil de vazão molar da fase líquida, devido a variação de número de moles da reação de síntese do MTBE.

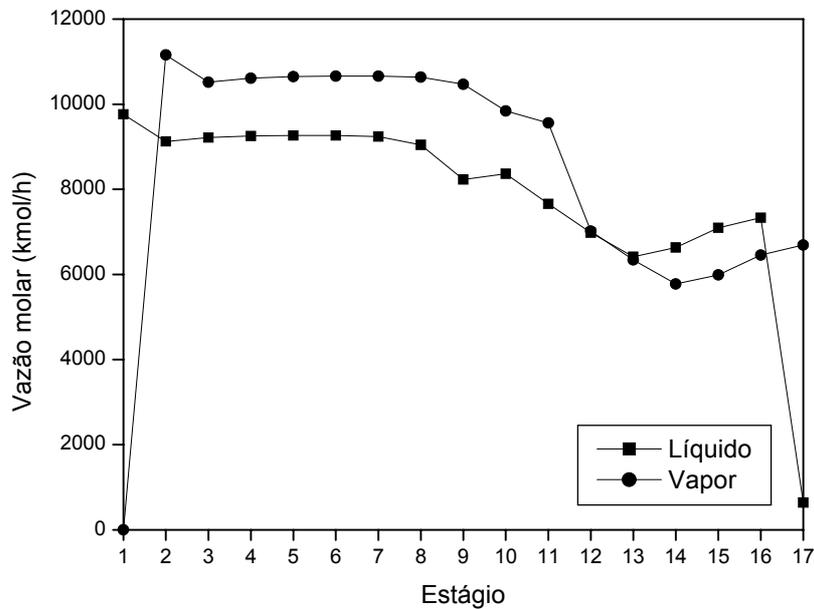


Figura 4.5.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 5.

As Figuras 4.5.4 e 4.5.5 apresentam os perfis de frações molares das fases líquida e vapor, respectivamente. Nestas figuras é possível observar o grau de conversão dos reagentes à MTBE e a separação entre este e o inerte.

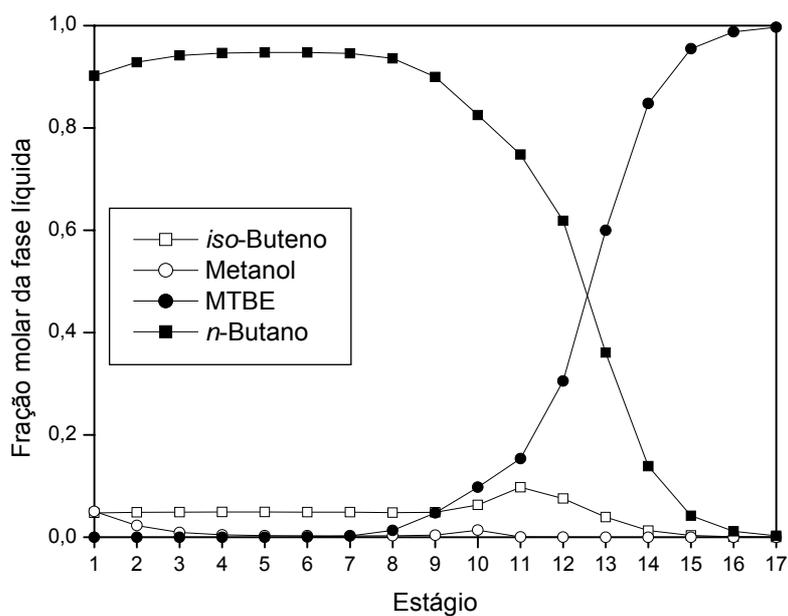


Figura 4.5.4 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 5.

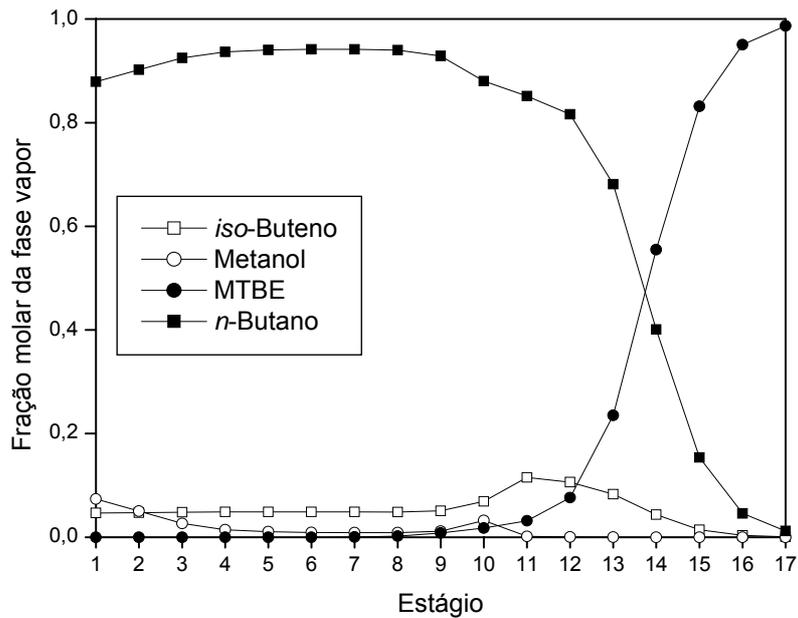


Figura 4.5.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 5.

A Figura 4.5.6 apresenta o perfil do grau de avanço ao longo da coluna. Observa-se maiores valores nos estágios reacionais inferiores próximos às alimentações e o valor máximo ocorre no estágio que recebe a alimentação na forma líquida.

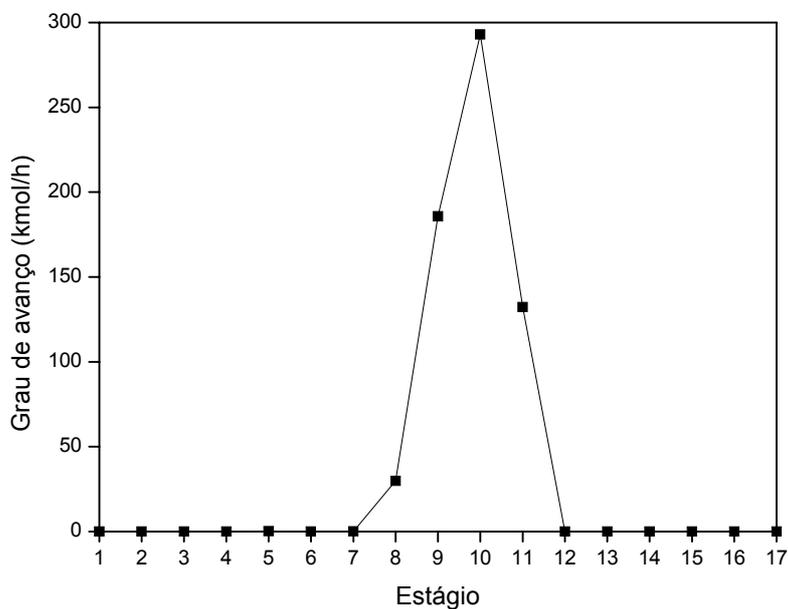


Figura 4.5.6 - Perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 5.

As estimativas iniciais para os perfis de temperatura (Equação 3.4.3.1), vazão molar de líquido (Equações 3.4.7.1-3.4.7.3), vazão molar de vapor (Equações 3.4.6.1-3.4.6.3), e grau de avanço (Equações 3.4.4.1 e 3.4.4.2) são

comparadas com os resultados das simulações nas Figuras 4.5.7, 4.5.8, 4.5.9 e 4.5.10 , respectivamente.

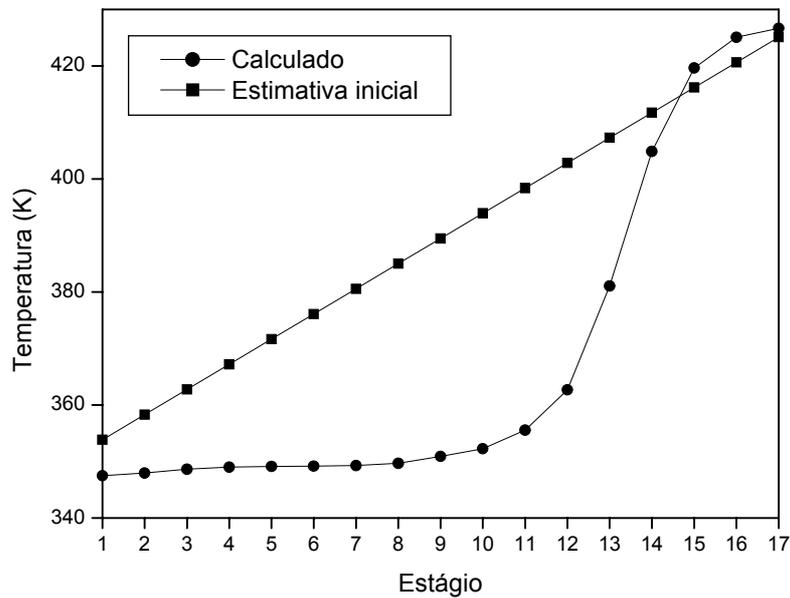


Figura 4.5.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 5.

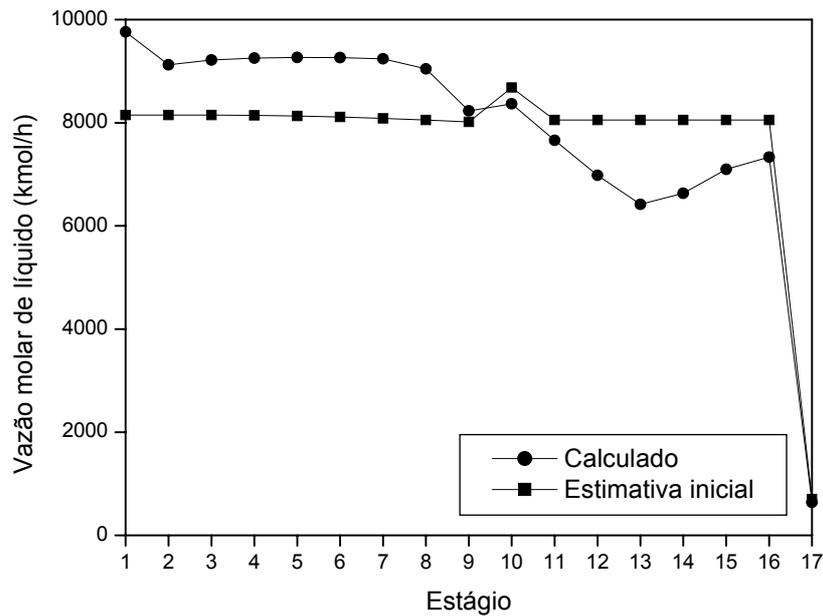


Figura 4.5.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 5.

As estimativas iniciais para os perfis de vazões molares das fases líquida e vapor apresentam boa proximidade dos resultados finais, já as estimativas iniciais para os perfis de grau de avanço e temperatura apresentam diferenças consideráveis. Para estimativa do grau de avanço, apesar dos valores serem diferentes, o formato da curva foi semelhante ao apresentado

pelo resultado da simulação, e no caso da estimativa das temperaturas, a maioria dos valores apresentam grande diferença, mas, o intervalo de valores é semelhante ao da solução.

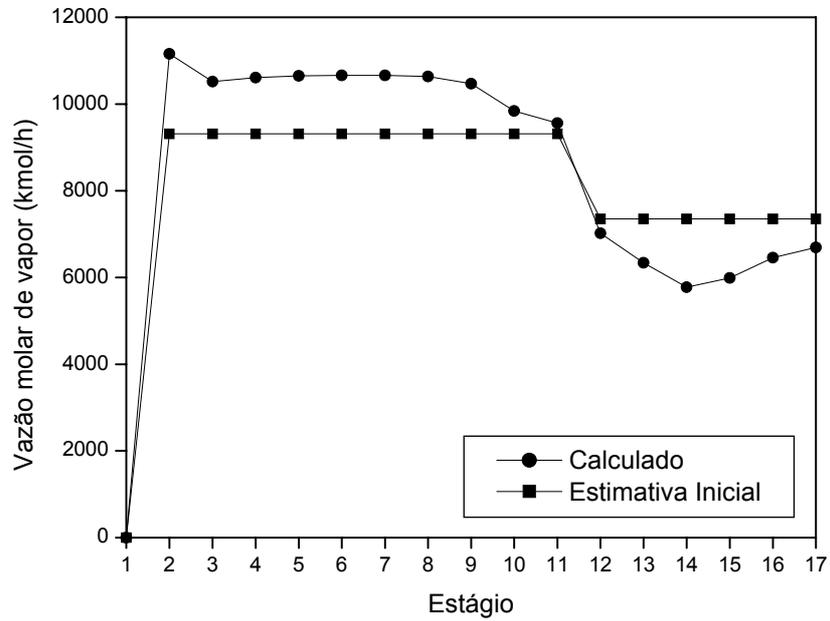


Figura 4.5.9 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 5.

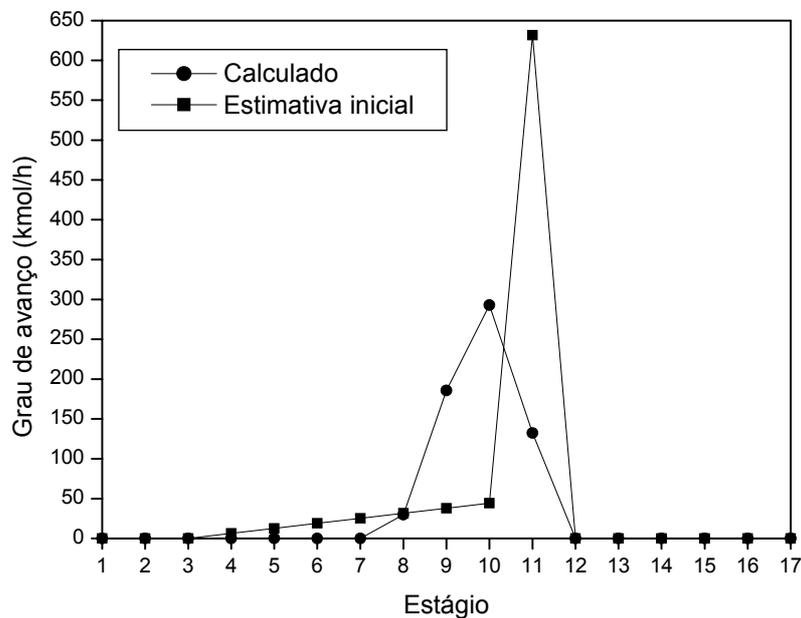


Figura 4.5.10 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 5.

Algumas variáveis relevantes ao processo de destilação reativa obtidos neste trabalho são apresentadas na Tabela 4.5.3, estes valores apresentam concordância com a referência.

Tabela 4.5.3 - Comparação entre os valores obtidos pela simulação do exemplo 5 com os resultados de SINGH et al. (2005).

Variável	Especificação	Referência	Nesta dissertação
Corrente (kmol/h)	Destilado	2035,6	1394,6
	Fundo	640,8	640,8
Carga térmica (MW)	Condensador	49,44	57,38
	Refervedor	-36,92	-43,33
Fração molar (D)	<i>i</i> -C ₄ =	0,0491	0,0477
	MeOH	0,0518	0,0505
	MTBE	0,0003	0,0000
	<i>n</i> -C ₄	0,8988	0,9018
Fração molar (B)	<i>i</i> -C ₄ =	0,0001	0,0002
	MeOH	0,0001	0,0000
	MTBE	0,9986	0,9968
	<i>n</i> -C ₄	0,0012	0,0030
Temperatura (K)	Estágio 1	354,38	347,48
	Estágio 17	426,54	426,65

A referência, da qual os dados foram retirados para simulação, não apresenta gráficos com os perfis da coluna, mas outros autores como WANG, WONG & LEE (2003), HUANG, WANG & DING (2008), WANG et al. (2008) e MERCADO (2008) apresentam perfis de temperatura e frações molares bastante parecidos com os desta dissertação. Os resultados obtidos neste trabalho para este exemplo estão razoavelmente próximos dos resultados obtidos por SINGH et al. (2005). Algumas diferenças podem ser justificadas devido às diferenças na rigurosidade dos modelos termodinâmicos. Merece destaque a diferença do valor da corrente de destilado, esta diferença se deve aos autores da referência terem cometido o erro de não levar em consideração a redução do número de mols devido à reação, e levando em conta em sua simulação que o número de mols que sai ($D + B = 2035,68 + 640,80 = 2676,48$ kmol/h) é igual ao número de mols entra ($F_{10} + F_{11} = 711,30 + 1965,18 = 2676,48$ kmol/h), o que, mesmo em regime permanente, para este caso não é verdadeiro.

Uma ilustração da coluna de destilação reativa deste exemplo, com dados de entrada, saída e outras especificações das condições operacionais, é apresentada na Figura 4.5.11.

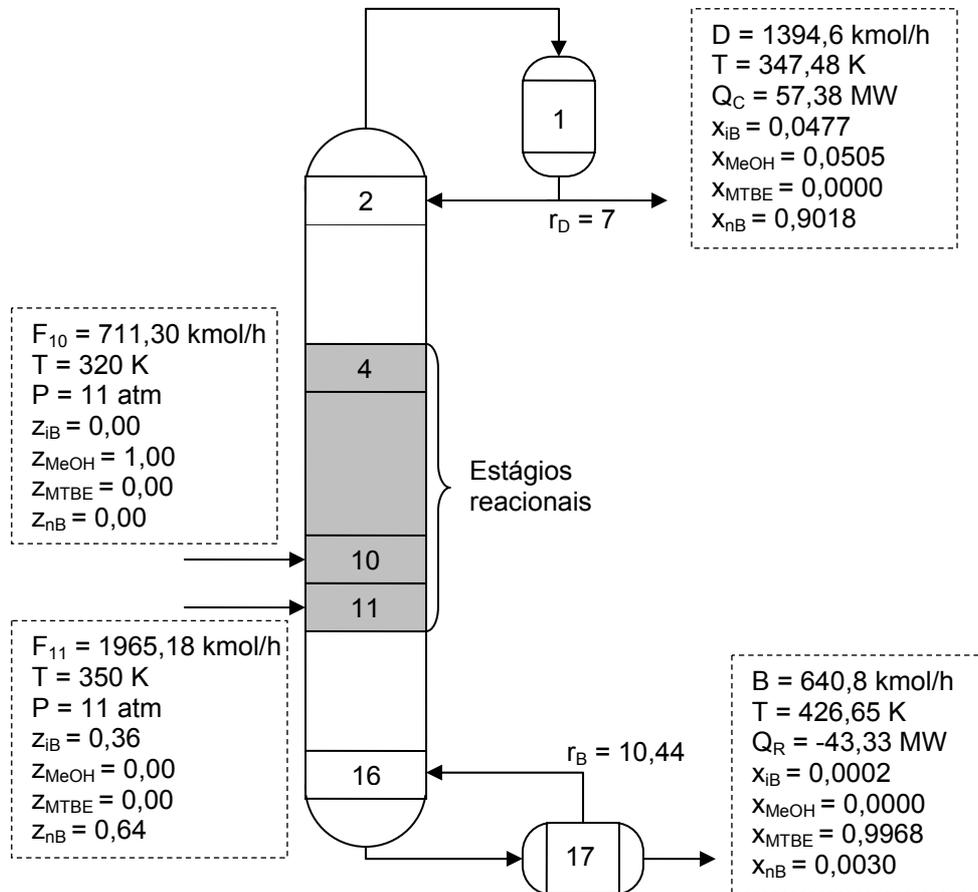


Figura 4.5.11 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 5.

4.6. EXEMPLO 6: ACETATO DE METILA

Este exemplo considera uma coluna de quarenta e quatro estágios (o condensador, quarenta e dois estágios reacionais adiabáticos e o refeedor). O objetivo desta coluna é a produção de acetato de metila (MeOAc) a partir de ácido acético (HOAc) e metanol (MeOH).



Esta reação possui o seguinte modelo de taxa de reação (HUSS et al., 2003):

$$r = k \cdot \left(a_{HOAc} \cdot a_{MeOH} - \frac{a_{MeOAc} \cdot a_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (4.6.1)$$

onde;

$$k = 9,732 \times 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{6287,7}{T(K)}\right) \text{ h}^{-1} \quad (4.6.2)$$

$$K_{eq} = 2,32 \cdot \exp\left(\frac{782,98}{T(K)}\right) \quad (4.6.3)$$

As condições operacionais, relacionadas na Tabela 4.6.1, são as mesmas utilizadas por HUSS et al. (2003).

Para representar o comportamento não ideal da fase vapor utilizou-se da equação de estado de Peng-Robinson e para o comportamento não ideal da fase líquida foi utilizado o modelo de Wilson para representar a energia livre de Gibbs em excesso. Nas Tabelas V.6, V.13, V.20, V.27, V.32 e V.36 do ANEXO V estão especificados as propriedades físicas, parâmetros para cálculo da capacidade calorífica de gás ideal, capacidade calorífica do líquido e pressão de vapor, entalpia padrão de formação de gás ideal e parâmetros de iteração binária da equação de Wilson, respectivamente, para os componentes deste exemplo.

Para este exemplo são realizadas duas simulações, sendo a única diferença entre estas o método de solução utilizado na etapa do cálculo do grau de avanço. A Tabela 4.6.1 apresenta o número de iterações e o tempo computacional de cada simulação. O esforço computacional é consideravelmente maior quando o método da continuação homotópica é utilizado.

Tabela 4.6.1 - Número de iterações e tempo computacional das simulações do exemplo 6.

Método de solução	Número de iterações	Tempo de simulação
Broyden	355	3 min 41,16 s
Homotopia	386	14 min 53,17 s

Tabela 4.6.2 - Condições operacionais da coluna de destilação reativa do exemplo 6.

Variáveis	Especificações	
Pressão	Todos os estágios	1 atm
Razão de refluxo	Condensador	1,9
	Refrervedor	1,9858
Condensador	Total	Estágio 1
	Parcial	Estágio 44
Refrervedor	Líquido saturado	Estágio 3
	Vazão	280 kmol/h
Alimentação 1	Temperatura	391,1 K
	Pressão	1 atm
Alimentação 2	Frações molares	HOAc (1,00)
		MeOH (0,00)
		MeOAc (0,00)
		H ₂ O (0,00)
	Vapor saturado	Estágio 39
	Vazão	280 kmol/h
	Temperatura	337,7 K
	Pressão	1 atm
	Frações molares	HOAc (0,00)
		MeOH (1,00)
Volume de retenção *	Estágios reacionais (j=2-43)	MeOAc (0,00)
		H ₂ O (0,00)
		55,81 kmol

*Valor referente à $Da = 21,74$.

O comportamento do erro a cada iteração, calculado com a Equação (3.4.17.1), é apresentado na Figura 4.6.1 para as duas simulações acima citadas para o exemplo 6. A simulação que utiliza o método de Broyden apresenta oscilações no valor do erro que vão diminuindo ao longo das iterações, e a simulação que utiliza o método da homotopia, apesar de não apresentar oscilações, necessita de um número maior de iterações.

A Figura 4.6.2 mostra o perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação. A temperatura atinge, nos primeiros estágios, um valor próximo à

temperatura do refeedor e nos estágios próximos ao refeedor o valor da temperatura diminui e volta a aumentar, este efeito se deve, como se pode notar na Figura 4.6.6, ao combinado de propriedades dos reagentes e produtos e a reação química.

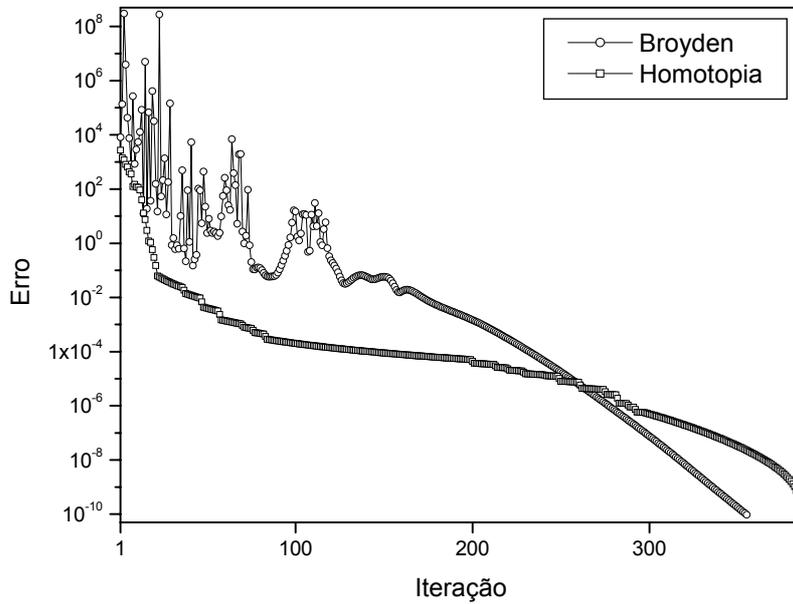


Figura 4.6.1 - Erro a cada iteração para simulações do exemplo 6.

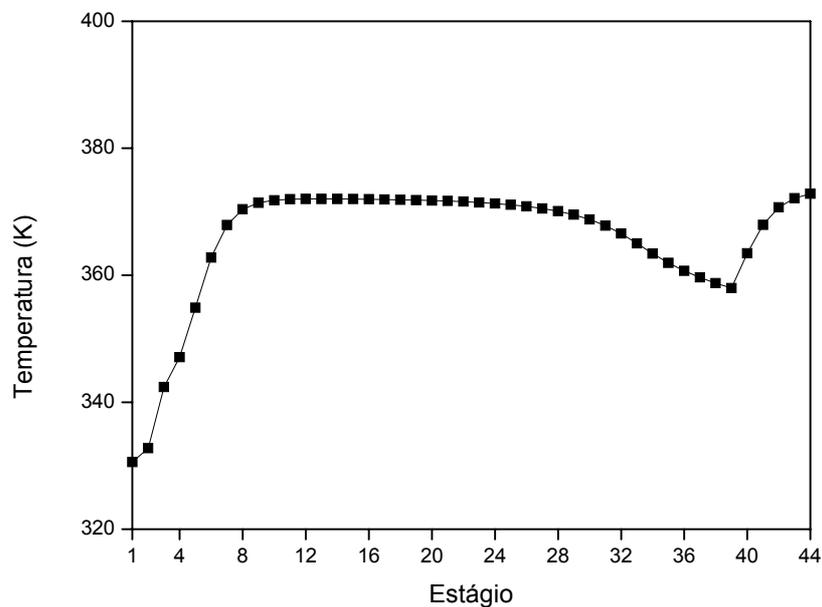


Figura 4.6.2 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 6.

A Figura 4.6.3 mostra os perfis das vazões molares das correntes de líquido e vapor que deixam os estágios. A corrente de vapor que deixa o primeiro estágio é nula, pois, a coluna opera com condensador total. A influência da alimentação de vapor saturado, feita no estágio 39, fica evidente

no perfil de vazão molar da fase vapor devido à diferença acentuada entre valores das correntes da mesma fase que deixam os estágios 39 e 40, ou seja, a corrente de vapor que sai do estágio 40 e entra no estágio 39, é “adicionada” do vapor alimentado, e sai deste estágio. A influência da alimentação de líquido saturado, feita no estágio 3, tem influência sobre o perfil de vazão molar de líquido, isto pode ser notado pela diferença dos valores das vazões molares da fase líquida que deixam os estágios 2 e 3.

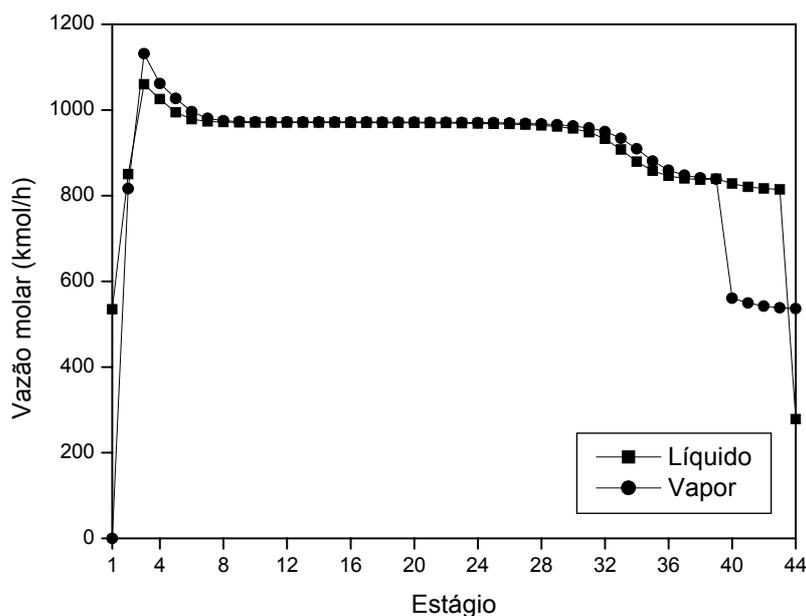


Figura 4.6.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 6.

As Figuras 4.6.4 e 4.6.5 apresentam os perfis de frações molares das fases líquida e vapor, respectivamente. Nestas figuras é possível observar os elevados graus de conversão dos reagentes à produtos e a separação destes produtos, observa-se também nestas figuras que os reagentes são mantidos dentro da coluna. O ácido acético possui elevados valores de frações molares ao longo de boa parte da coluna, isto decorre da localização da alimentação deste em conjunto com o perfil de grau de avanço, ou seja, o ácido acético é alimentado no estágio 3 e, por ser menos volátil, tende a descer ao longo da coluna sem sofrer grandes variações na fração molar até aproximadamente o estágio 30, pois, apenas a partir deste estágio são apresentados valores consideráveis de grau de avanço.

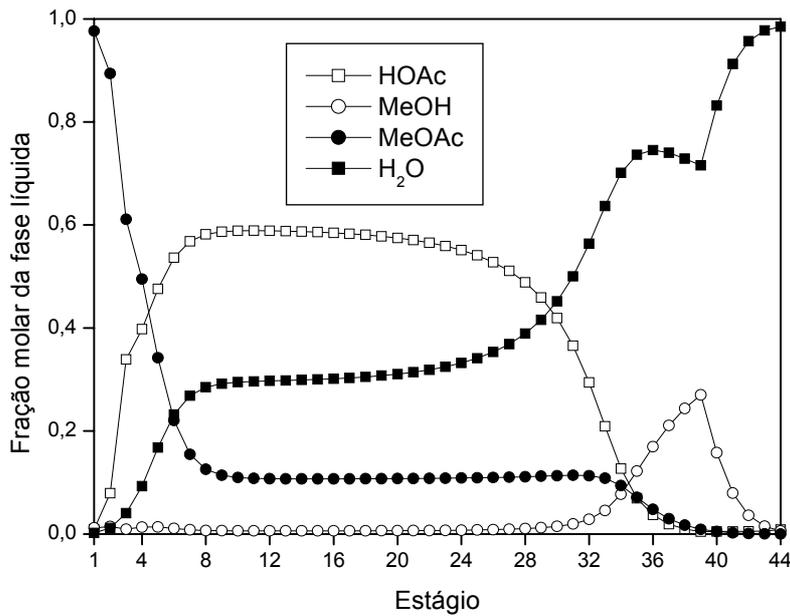


Figura 4.6.4 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 6.

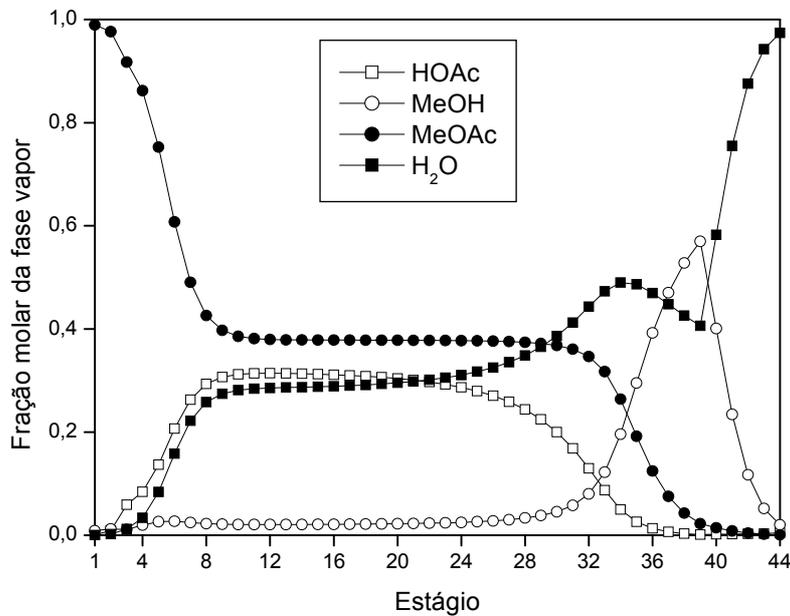


Figura 4.6.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 6.

A Figura 4.6.6 apresenta o perfil do grau de avanço ao longo da coluna onde observa-se maiores valores nos estágios reacionais próximos à corrente de alimentação de vapor saturado.

As estimativas iniciais para os perfis de temperatura (Equação 3.4.3.1), vazão molar de líquido (Equações 3.4.7.1-3.4.7.3), vazão molar de vapor (Equações 3.4.6.1-3.4.6.3), e grau de avanço (Equações 3.4.4.1 e 3.4.4.2) são comparadas com os resultados das simulações nas Figuras 4.6.7, 4.6.8, 4.6.9 e 4.6.10, respectivamente.

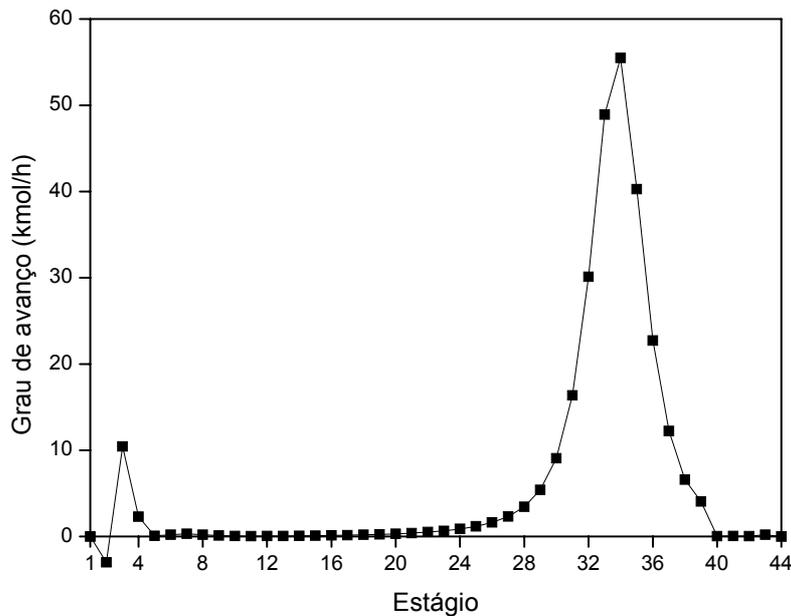


Figura 4.6.6 - Perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 6.

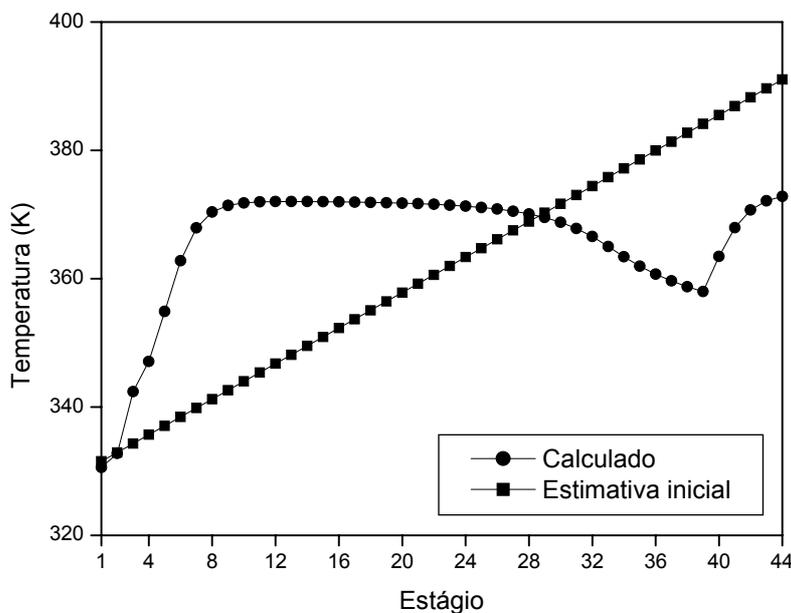


Figura 4.6.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 6.

As estimativas iniciais para os perfis de vazões molares das fases líquida e vapor apresentam uma boa proximidade dos resultados finais, já as estimativas iniciais para os perfis de grau de avanço e temperatura apresentam uma diferença considerável dos resultados finais. Para estimativa do grau de avanço, apesar dos valores serem bem diferentes, o formato da curva foi semelhante ao apresentado pelo resultado da simulação. Na estimativa inicial das temperaturas, a maioria dos valores são bastante distintas do resultado da simulação, mas, o intervalo de valores é semelhante ao da solução.

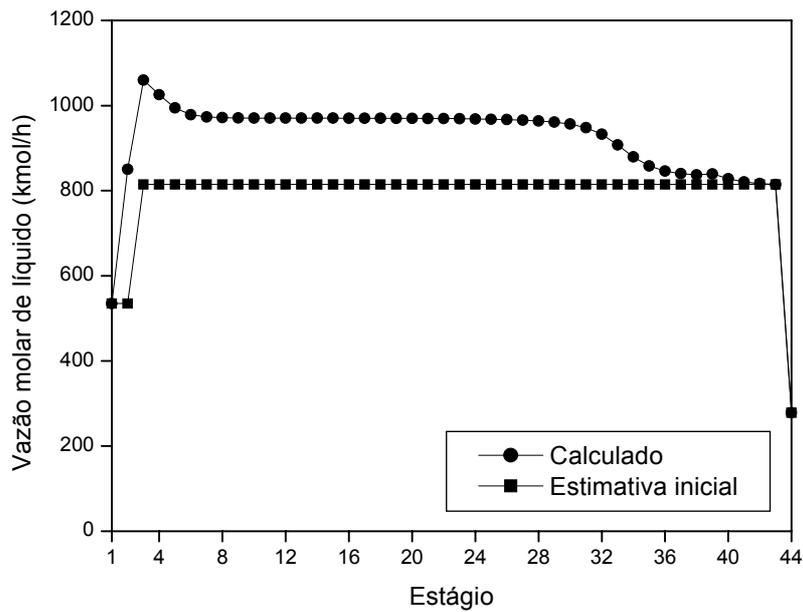


Figura 4.6.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 6.

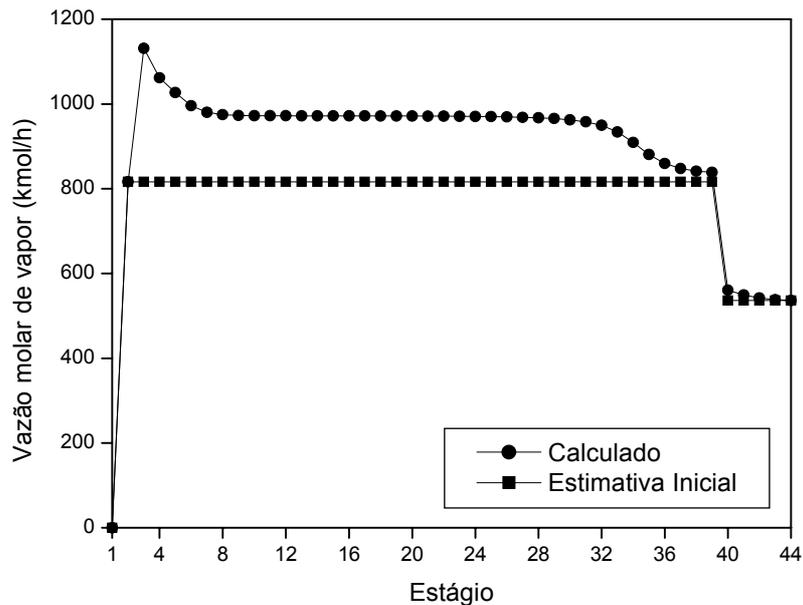


Figura 4.6.9 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 6.

Algumas variáveis relevantes ao processo de destilação reativa obtidos neste trabalho são apresentadas na Tabela 4.6.3, estes valores apresentam concordância com a referência. Os perfis de frações molares também apresentam certa semelhança com aqueles apresentados por HUSS et al. (2003).

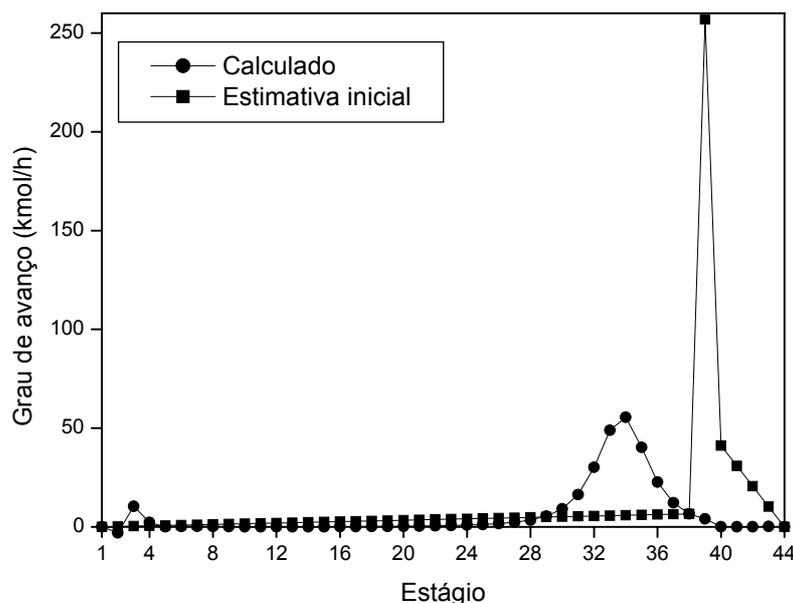


Figura 4.6.10 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 6.

Tabela 4.6.3 - Comparação entre os valores obtidos pela simulação do exemplo 6 com os resultados de HUSS et al. (2003).

Variável	Especificação	Referência	Nesta dissertação
Corrente (kmol/h)	Destilado	281,547	281,51
	Fundo	278,453	278,49
Carga térmica (kJ/h)	Condensador	$2,4767 \cdot 10^7$	$2,5271 \cdot 10^7$
	Refrervedor	$-2,2861 \cdot 10^7$	$-2,1867 \cdot 10^7$
Fração molar (D)	HOAc	0,0004	0,0092
	MeOH	0,0078	0,0120
	MeOAc	0,9852	0,9765
	H ₂ O	0,00666	0,0023
Fração molar (B)	HOAc	0,0089	0,0088
	MeOH	0,0011	0,0060
	MeOAc	0,0000	0,0002
	H ₂ O	0,9900	0,9850

Uma ilustração da coluna de destilação reativa deste exemplo, com dados de correntes de entrada e saída, razões de refluxo e outras especificações das condições operacionais, é apresentada na Figura 4.6.11.

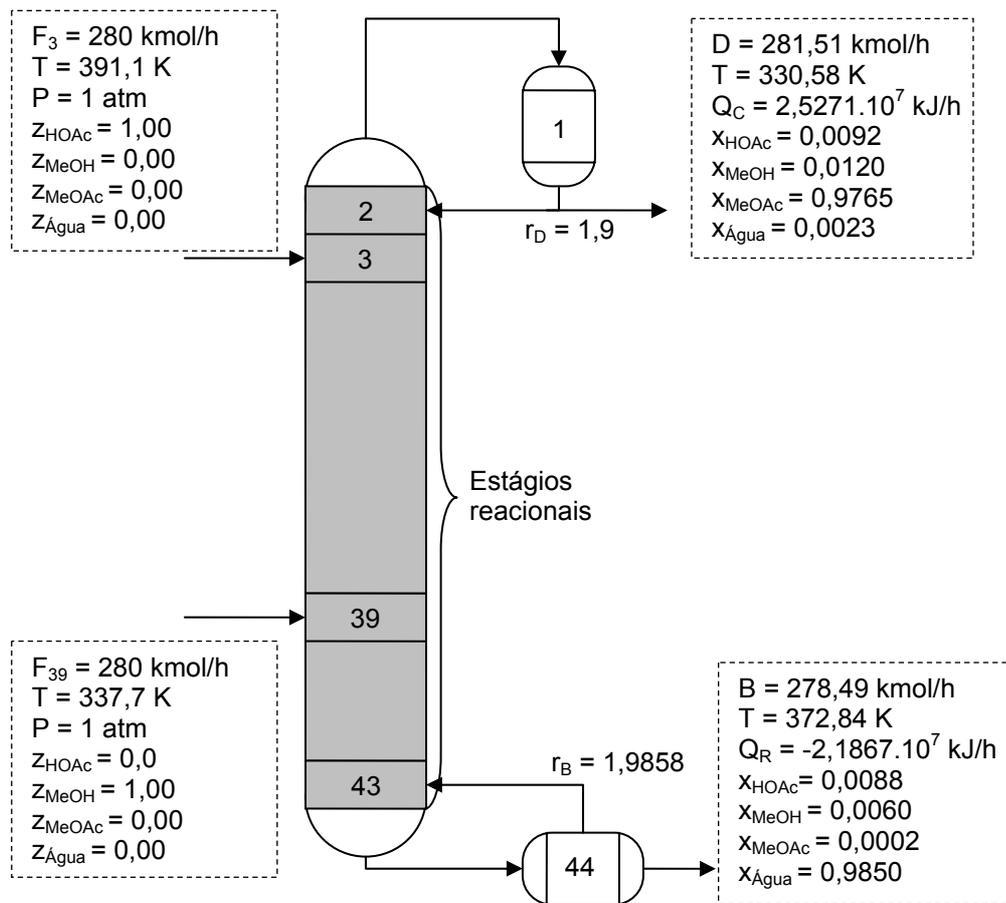


Figura 4.6.11 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 6.

4.7. EXEMPLO 7: ÉTER ETIL *TERC*-BUTÍLICO (ETBE)

Este exemplo considera uma coluna de vinte estágios (o condensador, dezoito estágios adiabáticos e o refeedor). Os estágios reacionais estão compreendidos entre os estágios 4 e 12. O objetivo desta coluna é a eterificação de *iso*-buteno ($i\text{-C}_4=$) e etanol (EtOH) na presença dos inertes 1-buteno ($1\text{-C}_4=$) e *cis*-2-buteno ($cis\text{-2-C}_4=$) para formar éter etil *terc*-butílico (ETBE). A reação de síntese do ETBE com catalisador ácido é reversível (JHON & LEE, 2003).



Esta reação possui o seguinte modelo de taxa de reação (SNEESBY et al., 1997):

$$r_{ETBE} = \frac{m_{cat} \cdot k_{rate} \cdot a_{EtOH}^2 \cdot \left(a_{IB} - \frac{a_{ETBE}}{K_{ETBE} \cdot a_{EtOH}} \right)}{(1 + K_A \cdot a_{EtOH})^3} \quad (mol / s) \quad (4.7.1)$$

onde

$$K_{ETBE} = 10,387 + \frac{4060,59}{T(K)} - 2,89055 \cdot \ln(T(K)) - 0,01915144 \cdot T(K) + 5,28586 \times 10^{-5} \cdot T(K)^2 - 5,32977 \times 10^{-8} \cdot T(K)^3 \quad (4.7.2)$$

$$\ln(K_A) = -1,0707 + \frac{1323,1}{T(K)} \quad (4.7.3)$$

$$k_{rate} = 2,0606 \times 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{60,4 \times 10^3}{R \cdot T(K)}\right) \quad (mol / (kg \cdot s)) \quad (4.7.4)$$

Para representar o comportamento da fase vapor utilizou-se da equação de estado de Peng-Robinson e para representar a energia livre de Gibbs em excesso utilizou-se o método de contribuição de grupos UNIFAC. Nas Tabelas V.7, V.14, V.21, V.28 e V.33 do ANEXO V estão especificados as propriedades físicas, parâmetros para cálculo da capacidade calorífica de gás ideal, capacidade calorífica do líquido e pressão de vapor e entalpia padrão de formação de gás ideal, respectivamente, para os componentes deste exemplo.

Para este exemplo são realizadas duas simulações, sendo a única diferença entre estas o método de solução utilizado na etapa do cálculo do grau de avanço. A Tabela 4.7.1 apresenta o número de iterações e o tempo computacional de cada simulação. O esforço computacional é consideravelmente maior quando o método da continuação homotópica é utilizado.

Tabela 4.7.1 - Número de iterações e tempo computacional das simulações do exemplo 7.

Método de solução	Número de iterações	Tempo de simulação
Broyden	125	1 min 31,24 s
Homotopia	152	6 min 20,13 s

As condições apresentadas na Tabela 4.7.2 são as mesmas utilizadas por JHON & LEE (2003).

Tabela 4.7.2 - Condições operacionais da coluna de destilação do exemplo 7.

Variáveis	Especificações		
Pressão	Todos os estágios	7 bar	
Razão de refluxo	Condensador	5	
	Refervedor	6,9*	
Condensador	Total	Estágio 1	
	Parcial	Estágio 20	
Refervedor	Líquido saturado	Estágio 4	
	Vazão	0,3120 mol/s	
Alimentação 1	Temperatura	323,15 K	
	Pressão	7 bar	
Alimentação 2	Frações molares	<i>i</i> -C ₄ = (0,00)	
		EtOH (1,00)	
		ETBE (0,00)	
		1-C ₄ = (0,00)	
		<i>cis</i> -2-C ₄ = (0,00)	
		Vapor	Estágio 13
		Vazão	1 mol/s
		Temperatura	357,15 K
		Pressão	7 bar
		Frações molares	<i>i</i> -C ₄ = (0,30)
	EtOH (0,00)		
	ETBE (0,00)		
	1-C ₄ = (0,35)		
	<i>cis</i> -2-C ₄ = (0,35)		
Massa de catalisador	Estágios reacionais (j=4-12)	2 kg/estágio	

Valor ajustado para $Q_R = 62000$ W.

O comportamento do erro a cada iteração, calculado com a Equação (3.4.17.1), é apresentado na Figura 4.7.1 para as duas simulações acima citadas para o exemplo 7. A simulação que utiliza o método de Broyden apresenta oscilações no valor do erro que vão se tornando menos frequentes ao

longo das iterações, e a simulação que utiliza o método da homotopia, apesar de não apresentar oscilações, necessita de um número maior de iterações.

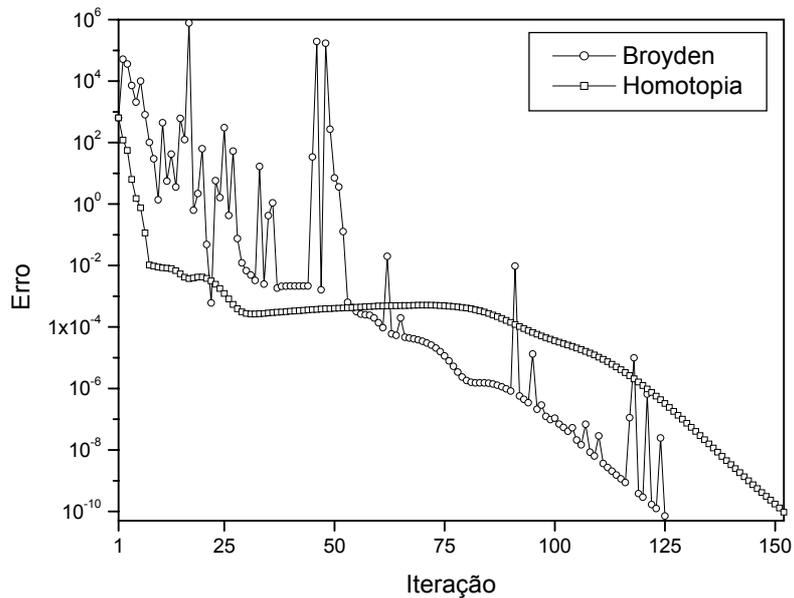


Figura 4.7.1 - Erro a cada iteração para simulações do exemplo 7.

A Figura 4.7.2 mostra o perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação. A temperatura apresenta pouca variação até o estágio 13 e então uma variação brusca até o estágio 17 atingindo um valor próximo à temperatura do refeedor.

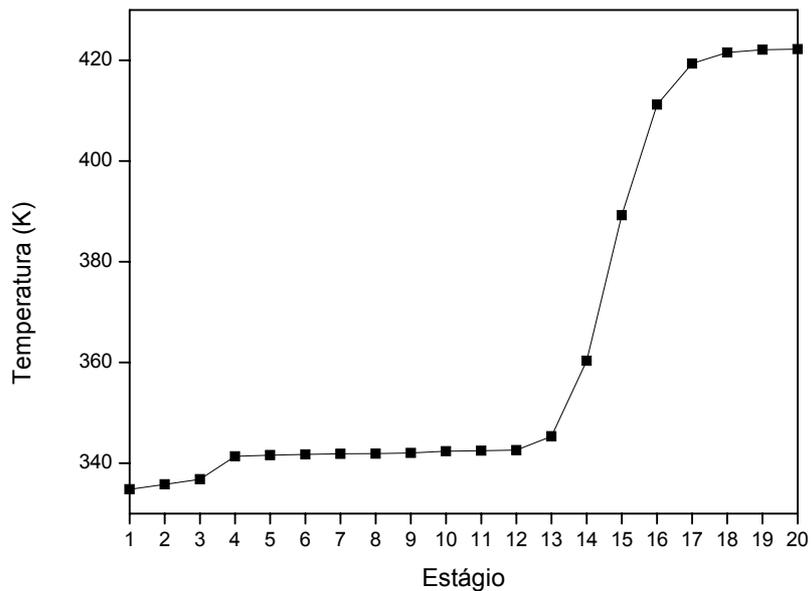


Figura 4.7.2 - Perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 7.

A Figura 4.7.3 mostra os perfis das vazões molares das correntes de líquido e vapor que deixam os estágios. Observa-se um valor nulo na corrente

de vapor saindo do primeiro estágio devido à coluna trabalhar com um condensador total.

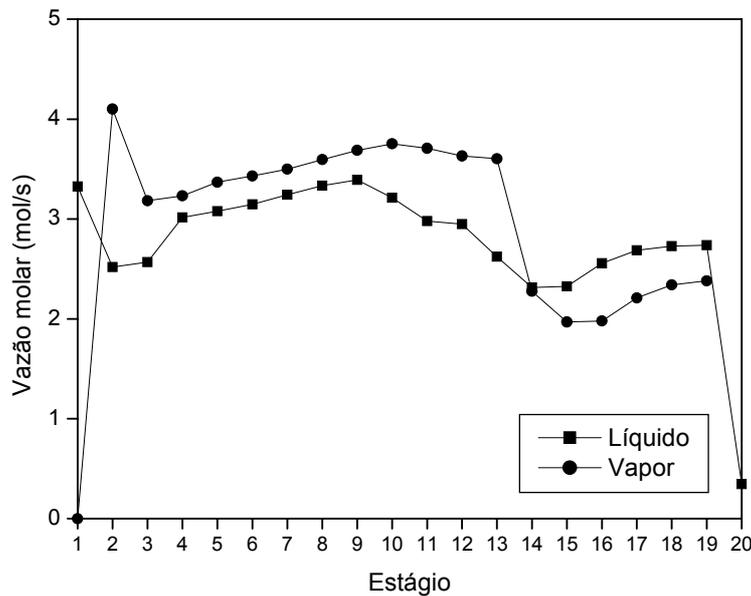


Figura 4.7.3 - Perfis de vazões molares ao longo da coluna do exemplo 7.

As Figuras 4.7.4 e 4.7.5 apresentam os perfis de frações molares das fases líquida e vapor, respectivamente. Nestas figuras é possível observar o grau de conversão dos reagentes à ETBE e a separação deste dos inertes. Observa-se também que os as frações molares são de tal forma que mantém os reagentes nos estágios reacionais da coluna.

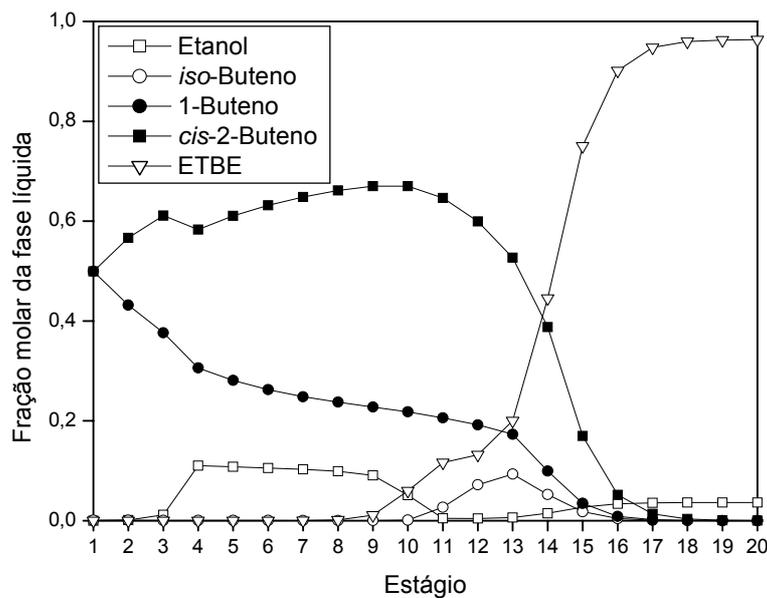


Figura 4.7.4 - Perfis de frações molares da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 7.

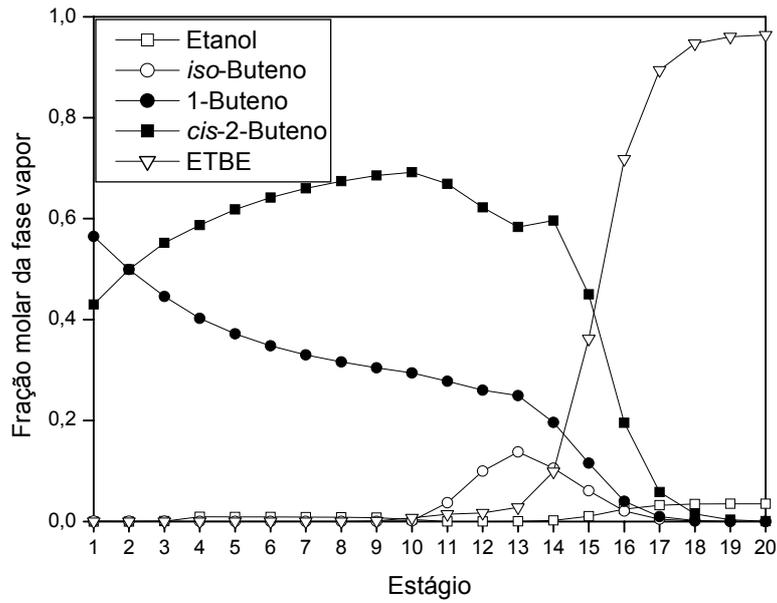


Figura 4.7.5 - Perfis de frações molares da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 7.

A Figura 4.7.6 apresenta o perfil do grau de avanço ao longo da coluna, onde, observa-se maiores valores nos estágios reacionais inferiores, próximo ao estágio onde ocorre a alimentação de vapor.

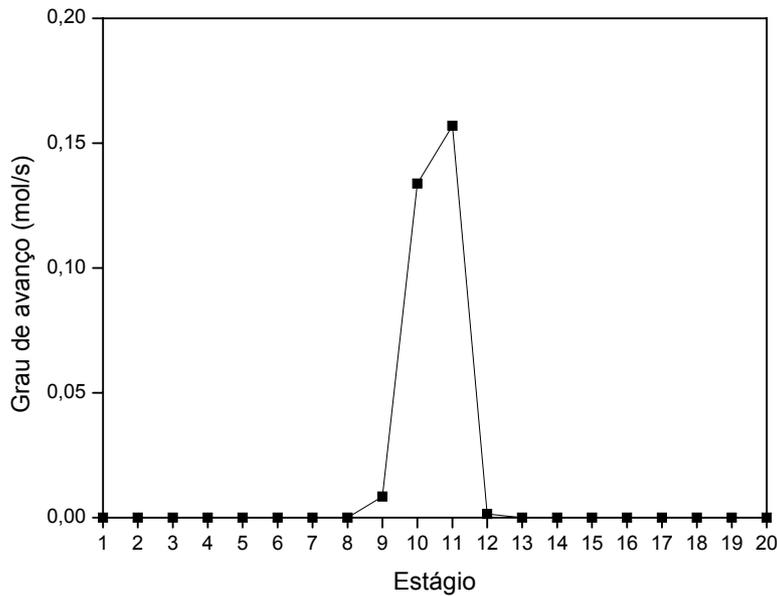


Figura 4.7.6 - Perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 7.

As estimativas iniciais para os perfis de temperatura (Equação 3.4.3.1), vazão molar de líquido (Equações 3.4.7.1-3.4.7.3), vazão molar de vapor (Equações 3.4.6.1-3.4.6.3), e grau de avanço (Equações 3.4.4.1 e 3.4.4.2) são comparadas com os resultados das simulações nas Figuras 4.7.7, 4.7.8, 4.7.9 e 4.7.10, respectivamente.

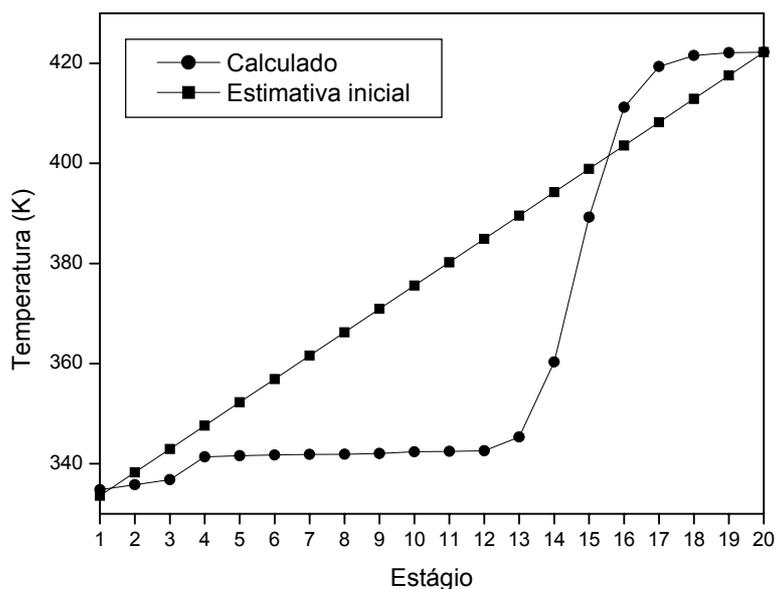


Figura 4.7.7 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de temperatura ao longo da coluna do exemplo 7.

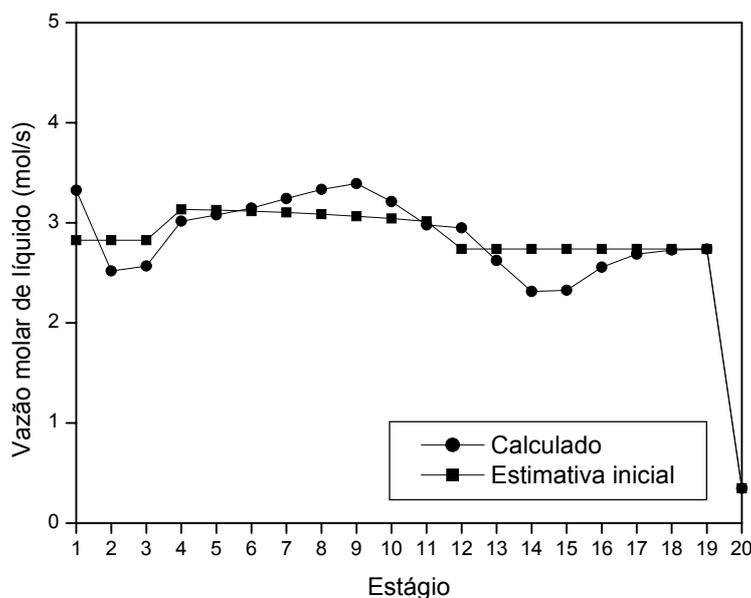


Figura 4.7.8 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase líquida ao longo da coluna do exemplo 7.

As estimativas iniciais para os perfis de vazões molares das fases líquida e vapor apresentam uma boa proximidade do resultado final, já as estimativas iniciais para os perfis de grau de avanço e temperatura apresentam diferenças consideráveis dos resultados finais. Para estimativa do grau de avanço, apesar dos valores serem bem diferentes, o formato da curva foi semelhante ao apresentado pelo resultado da simulação. Apesar das diferenças nos valores da estimativa inicial da temperatura e a solução, o intervalo de valores é semelhante.

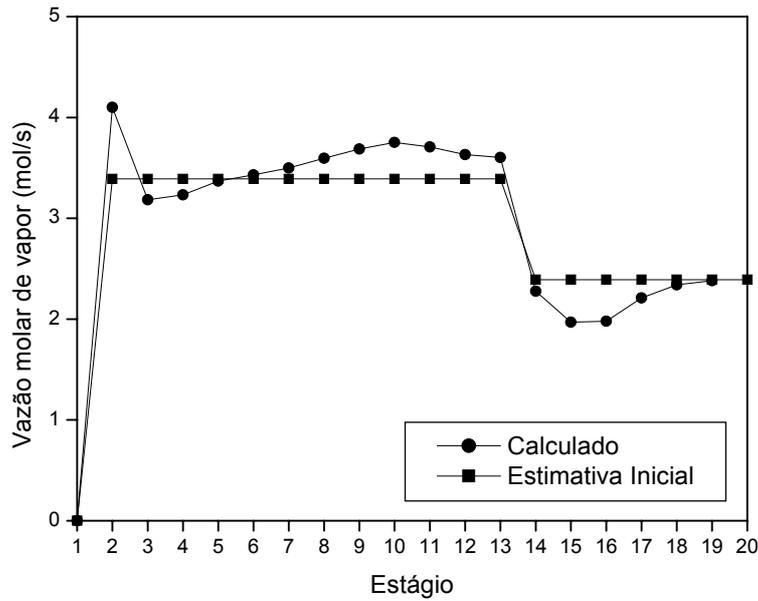


Figura 4.7.9 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de vazão molar da fase vapor ao longo da coluna do exemplo 7.

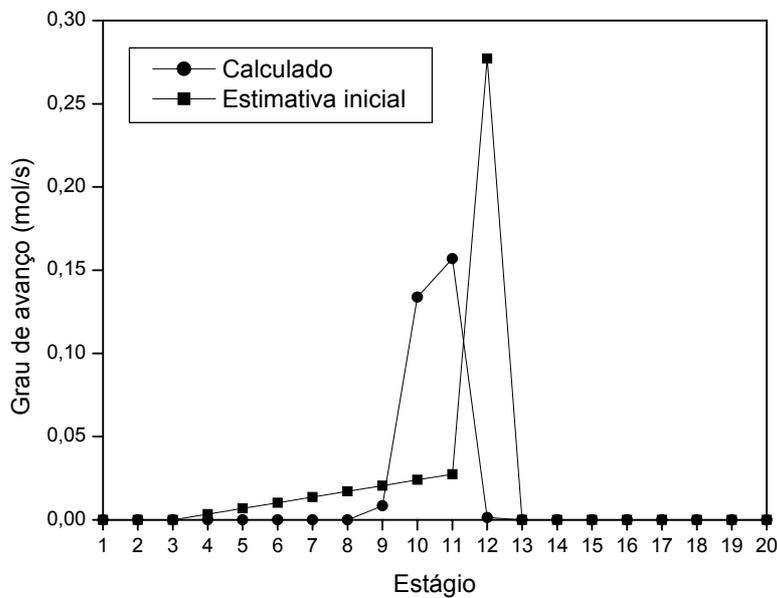


Figura 4.7.10 - Comparação entre estimativa inicial e resultado da simulação para o perfil de grau de avanço ao longo da coluna do exemplo 7.

JHON & LEE (2003) apresentam os resultados apenas na forma gráfica, mas não os valores numéricos o que dificulta uma comparação de resultados, no entanto, os perfis de vazões molares, temperatura e frações molares obtidos neste trabalho são semelhantes àqueles apresentados pela referência original, e pela leitura dos gráficos dos perfis apresentados pela referência, nota-se que os valores obtidos neste trabalho e pelos autores supracitados são muito semelhantes.

Uma ilustração da coluna de destilação reativa deste exemplo, com dados de entrada, saída e outras especificações das condições operacionais da coluna, é apresentada na Figura 4.7.11.

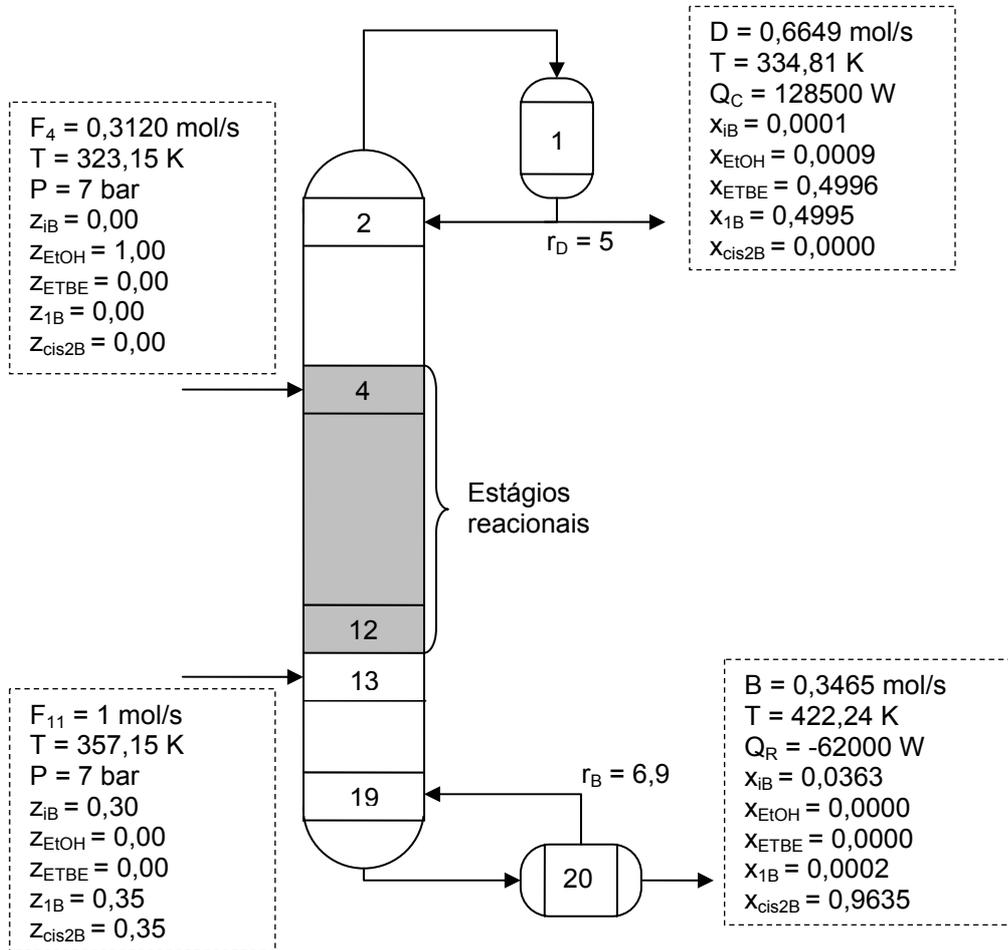


Figura 4.7.11 - Ilustração da coluna de destilação reativa do exemplo 7.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi adaptado um algoritmo para simulação de colunas de destilação convencional e reativa, é proposta uma metodologia para a geração das estimativas iniciais necessárias e fundamentais quando se trata da operação destes processos em regime permanente, devido à complexidade do conjunto de equações não lineares da representação do equilíbrio de fases e também do modelo para o cálculo do grau de avanço (equilíbrio químico ou cinética química) a serem resolvidos na simulação computacional.

O método para geração das estimativas iniciais se mostrou eficiente, obtendo valores próximos dos calculados pela simulação, este fato acelera e aumenta a garantia de convergência. Na destilação convencional, o uso das frações molares das correntes de alimentação no cálculo das temperaturas do refeedor e do condensador utilizado para gerar a estimativa do perfil de temperatura forneceu melhor estimativa quando o número de componentes é alto.

O algoritmo utilizado se mostrou eficiente, visto que, os resultados obtidos com a implementação computacional do mesmo estão próximos daqueles disponíveis na literatura tanto para destilação convencional quanto para destilação reativa.

Para uma coluna de destilação convencional, por mais complexa que seja (por exemplo, o exemplo 2 com 12 componentes e 32 estágios), a simulação computacional leva questão de pouquíssimos segundos ou até mesmo centésimos de segundos, no entanto, para uma coluna de destilação reativa, que requer o cálculo do grau de avanço em cada estágio, o tempo computacional aumenta e pode levar questão de minutos. Verifica-se também que, o conjunto de equações não lineares fornecidos pelo equilíbrio químico é mais complexo se comparado ao conjunto de equações não lineares fornecidos pela cinética química, pois, o tempo computacional exigido é maior quando a simulação é feita assumindo equilíbrio químico.

Deve-se destacar também que na destilação reativa, devido à complexidade e não linearidade, a escolha de um bom método para solução do

conjunto de equações não lineares é importante, caso contrário pode ocorrer a divergência. Nas simulações em que o método de Broyden foi utilizado para o cálculo dos graus de avanço, ocorreram oscilações do valor do erro, mas, em todos os casos a simulação convergiu com menor número de iterações e menor tempo quando comparado com o método da homotopia. Portanto, a metodologia para gerar as estimativas iniciais mostrou-se eficiente e permitiu empregar um método menos robusto para encontrar as raízes. Desta forma, é preferível utilizar o método de Broyden, mais simples de implementar e com maior velocidade de convergência quando comparado ao método da continuação homotópica.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para dar continuidade ao trabalho desenvolvido, sugere-se os seguintes estudos:

- Modelagem matemática e simulação de colunas de destilação reativa que operam em regime transiente;
- Proposição de novas metodologias para gerar boas estimativas iniciais;
- Estudo de múltiplos estados estacionários em colunas de destilação reativa;
- Comparação entre os modelos de equilíbrio de fases e transferência de massa em colunas de destilação reativa;
- Desenvolvimento e aplicação do método da continuação homotópica para resolver todo o sistema de equações sem utilizar a metodologia para estimativas iniciais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ARFAJ, M. A.; LUYBEN, W. L. **Design and control of an olefin metathesis reactive distillation column**. Chemical Engineering Science, v. 57, n. 5, p. 715-733, march. 2002.

ALEJSKI, K.; DUPRAT, F. **Dynamic simulation of the multicomponent reactive distillation**. Chemical Engineering Science, v. 51, n. 18, p. 4237-4252, september. 1996.

ALFRADIQUE, Marcelo F. **Implementação automática de procedimentos para simulação de colunas de destilação convencional e reativa usando computação algébrica**. Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003. Dissertação (Mestrado).

ALLGOWER, E. L.; GEORG, K. **Numerical continuation methods: An introduction**. New York: Springer-Verlag, 1990. 388p.

BALL, W. W. R. **A short account of the history of mathematics**. London: Macmillan, 1927; reprinted, New York: Dover, 1960. 522p.

BAUR, R.; HIGLER, A. P.; TAYLOR, R.; KRISHNA, R. **Comparison of equilibrium stage and nonequilibrium stage models for reactive distillation**. Chemical Engineering Journal, v. 76, n. 1, p. 33-47, january. 2000.

BLAGOV, S.; BESSLING, B.; SCHOENMAKERS, H.; HASSE, H. **Feasibility and multiplicity in reaction-distillation processes for systems with competing irreversible reactions**. Chemical Engineering Science, v. 55, n. 22, p. 5421-5436, november. 2000.

- BROYDEN, C. G. **A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations.** Mathematics of Computation, v. 19, n. 92, p. 577-593, october. 1965.
- BUZAD, G.; DOHERTY, M. F. **New tools for the design of kinetically controlled reactive distillation columns.** Computers and Chemical Engineering, v. 18, p. S1-S13, december. 1994.
- BURRI, J. F.; MANOUSIOUTHANKIS, V. I. **Global optimization of reactive distillation networks using IDEAS.** Computers and Chemical Engineering, v. 28, n. 12, p. 2504-2521, november. 2004.
- CHEN, F.; HUSS, R. S.; MALONE, M. F.; DOHERTY, M. F. **Simulation of kinetic effects in reactive distillation.** Computers and Chemical Engineering, v. 24, n.11, p. 2457-2472, november. 2000.
- CHENG, Y. C.; YU, C. C. **Effects of feed tray locations to the design of distillation and its implication to control.** Chemical Engineering Science, v. 60, n.17, p. 4661-4677, september. 2005.
- CIRIC, A. R.; GU, D. **Synthesis of nonequilibrium reactive distillation processes by MINLP optimization.** American Institute of Chemical Engineers Journal, v. 40, n.9, p. 1479-1487, september. 1994.
- CISNEROS, E. S. P.; GANI, R.; MICHELSEN, M. L. **Reactive separation systems-I. Computation of physical and chemical equilibrium.** Chemical Engineering Science, v. 52, n. 4, p. 527-543, february. 1997.
- DUNHAM, W. **Journey through genius: The great theorems of mathematics.** New York: John Wiley & Sons, 1990. 300p.

- ESPINOSA, J.; AGUIRRE, P.; PÉREZ. G. **Some aspects in the design of multicomponent reactive distillation columns including nonreactive species**. Chemical Engineering Science, v. 50, n. 3, p. 469-484, february. 1995.
- FERNHOLZ, G.; ENGELL, S.; KREUL, L.-U.; GORAK, A. **Optimal operation of a semi-batch reactive distillation column**. Computers and Chemical Engineering, v. 24, n. 2-7, p. 1569-1575, july. 2000.
- GANGADWALA, J.; KIENLE, A. **MINLP optimization of butyl acetate synthesis**. Chemical Engineering and Processing, v. 46, n. 2, p. 107-118, february. 2007.
- GANI, R.; JEPSEN. T. S.; PÉREZ-CISNEROS, S. **A generalized reactive separation unit model. Modeling and simulation aspects**. Computers and chemical engineering, v. 22, supp. 1, p. S363-S370, march. 1998.
- GOUVÊA, Paulo E. M. **Simulação e análise de configurações alternativas de destilação: meta e para-destilação**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 137p. Dissertação (Mestrado).
- GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2008.
- HARMSSEN, G. J. **Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification: A full review of commercial applications, research, scale up, design and operation**. Chemical Engineering and Processing, v. 46, n. 9, p. 774-780, september. 2007.

- HIGLER, A. P.; TAYLOR, R.; KRISHNA, R. **The influence of mass transfer and mixing on the performance of a tray column for reactive distillation**. Chemical Engineering Science, v. 54, n. 13-14, p. 2873-2881, july. 1999.
- HIGLER, A. P.; KRISHNA, R.; ELLENBERBER, J.; TAYLOR, R. **Counter-current operation of a structured catalytically packed-bed reactor: Liquid phase mixing and mass transfer**. Chemical Engineering Science, v. 54, n. 21, p. 5145-5152, november. 1999.
- HOFFMAN, J. D. **Numerical Methods for Engineers and Scientists**. 2. ed. Revised and Expanded, New York: Marcel Dekker, 2001. 823p.
- HOLLAND, C. D. **Fundamentals of multicomponent distillation**. New York: McGraw-Hill; 1980. 626p.
- HUANG, K; WANG, S.-J.; DING, W. **Towards further internal heat integration in design of reactive distillation columns—Part III: Application to a MTBE reactive distillation column**. Chemical Engineering Science, v. 63, n. 8, p. 2119-2134, april. 2008.
- HUSS, R. S.; CHEN, F.; MALONE, M. F.; DOHERTY, M. F. **Reactive distillation for methyl acetate production**. Computers and Chemical Engineering, v. 27, n. 12-15, p. 1855-1866, december. 2003.
- JEFFREY, A.; DAY, H.-H. **Handbook of mathematical formulas and integral**. 4. ed. San Diego: Elsevier, 2008. 541p.
- JHON, Y. H.; LEE, T.-H. **Dynamic simulation for reactive distillation with ETBE synthesis**. Separation and Purification Technology, v. 31, n. 3, p. 301-317, june. 2003.

- KEIL, F. J. Modeling of process intensification – An introduction and overview.
In: KEIL, F. J. **Modeling of process intensification**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. p. 1-7.
- KHALEDI, R.; BISHNOI, P. R. **A method for modeling two- and three-phase reactive distillation columns**. Industrial and Engineering Chemical Research, v. 45, n. 17, p. 6007-6020, july. 2006.
- KING, C. J. **Separation processes**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1980. 850p.
- LUYBEN, W. L. **Distillation design and control using Aspen simulation**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 345p.
- LUYBEN, W. L., YU, C.-C. **Reactive distillation design and control**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008. 574p.
- MERCADO, Gerardo J. R. **Design and analysis in modeling reactive separation processes**. Mayagüez: University of Puerto Rico, 2008. 93p.
Thesis (Doctor's degree).
- MOE, H. I.; HAUAN, S.; LIEN, K. M.; HERTZBERG, T. **Dynamic model of a system with phase- and reaction equilibrium**. Computers and Chemical Engineering, v. 19, supp. 1, p. S513-S518, june. 1995.
- MOHL, K. D.; KIENLE, A.; GILLES, E. D. **Nonlinear dynamics of reactive distillation processes for the production of fuel ethers**. Computers and Chemical Engineering, v. 21, supp. 1, p. S989-S994, may. 1997.
- NETTO, Maria M. **Dinâmica e controle de um sistema de integração energética em processos químicos**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1991. 113p. Dissertação (Mestrado).

- O'CONNELL, J. P.; HAILE, J. M. **Thermodynamics: Fundamentals for Applications**. New York: Cambridge University Press, 2005. 654p.
- OGAWA, H. **Chemical Engineering: A new perspective**. Amsterdam: Elsevier, 2007. 175p.
- OKASINSKI, M. J.; DOHERTY, M. F. **Design method for kinetically controlled, staged reactive distillation columns**. Industrial and Chemical Engineering Research, v. 37, n. 7, p. 2821-2834, june. 1998.
- ORBEY, H.; SANDLER, S. I. **A comparison of various cubic equation of state mixing rules for the simultaneous description of excess enthalpies and vapor-liquid equilibria**. Fluid Phase Equilibria, v. 121, n. 1-2, pp. 67-83, july. 1996.
- ORBEY, H.; SANDLER, S. I. **Modeling vapor-liquid equilibria: cubic equations of state and their mixing rules**. New York: Cambridge University Press, 1998. 207p.
- PEREIRA, Rodinei S. **Modelagem e simulação dinâmica de colunas a partir de modelos de ordem reduzida**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual Campinas, 1994. 124p. Dissertação (Mestrado).
- PILAVACHI, P. A.; SCHENK, E.; PEREZ-CISNEROS, E.; GANI, R. **Modeling and simulation of reactive distillation operations**. Industrial and Chemical Engineering Research, v. 36, n. 8, p. 3188-3197, august.1997.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5. ed. Digital Engineering Library: McGraw-Hill, 2004. 705p.

- QI, Z.; KIENLE, A.; STEIN, E.; MOHL, K.-D.; TUCHLENSKI, A.; SUNDMACHER, K. **MTBE decomposition in a reactive distillation column**. Chemical Engineering Research and Design, v. 82, n. 2, p. 185-191, february. 2004.
- QUARTERONI, A.; SACCO, R.; SALERI, F. **Numerical mathematics**. New York: Springer-Verlag, 2000. 654p.
- REAY, D. A.; RAMSHAW, C.; HARVEY, A. P. **Process intensification: Engineering for efficiency, sustainability and flexibility**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2008. 444p.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1987. 741p.
- REIS, Maria H. M. **Desenvolvimento de modelagens de não equilíbrio para caracterização e aplicação em simulação de colunas de destilação complexa**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 254p. Tese (Doutorado).
- SANDLER, S. I. **Models for thermodynamic and phase equilibria calculations**. New York: Marcel Dekker, 1994. 670p.
- SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1998. 800p.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separations process principles**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 886p.
- SINGH, B. P.; SINGH, R.; KUMAR, M. V. P.; KAISTHA, N. **Steady-state analyses for reactive distillation control: An MTBE case study**. Journal

- of Loss Prevention in the Process Industries, v. 18, n. 4-6, p. 283-292, july-november. 2005.
- SINNOTT, R. K. **Coulson e Richardson's Chemical Engineering**. Vol. 6, 3. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. 1045p.
- SMEJKAL, Q.; HANIKA, J.; KOLENA, J. **2-Methylpropylacetate synthesis in a system of equilibrium reactor and reactive distillation column**. Chemical Engineering Science, v. 56, n. 2, p. 365-370, january. 2001.
- SMEJKAL, Q.; ŠOÓŠ, M. **Comparison of computer simulation of reactive distillation using ASPEN PLUS and HYSYS software**. Chemical Engineering and Processing, v. 41, n. 5, p. 413-418, may. 2002.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1980. 593p.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1996. 857p.
- SNEESBY, M. G.; TADÉ, M. O.; DATTA, R.; SMITH, T. N. **ETBE synthesis via reactive distillation 1. Steady-state simulation and design aspects**. Industrial and Chemical Engineering Research, v. 36, n. 4, p. 1855-1869, may. 1997.
- SNEESBY, M. G.; TADÉ, M. O.; SMITH, T. N. **Steady-state transition in the reactive distillation of MTBE**. Computer and Chemical Engineering, v. 22, n. 7-8, p. 879-892. 1998.

- SONG, W.; VENIMADHAVAN, G.; MANNING, J. M.; MALONE, M. F.; DOHERTY, M. F. **Measurement of residue curve maps and heterogeneous kinetics in methyl acetate synthesis.** Industrial and Chemical Engineering Research, v. 37, n. 5, p. 1917-1928, april. 1998.
- SPIEGEL, M. R. **Shaum's outline of mathematical handbook of formulas and tables.** New York: McGraw-Hill, 1968. 271p.
- STEINIGEWEG, S.; GMEHLING, J. **Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation.** Chemical Engineering and Processing, v. 43, n. 3, p. 447-456, march. 2004.
- SUNDMACHER, K.; KIENLE A. **Reactive Distillation: Status and Future Directions.** Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 287p.
- TANSKANEN, J.; POHJOLA, V. J. **A robust method for prediction state in a reactive distillation.** Computers and Chemical Engineering, v. 24, n. 1, p. 81-88, april. 2000.
- TAYLOR, R.; KRISHNA, R. **Modeling reactive distillation.** Chemical Engineering Science, v. 55, n. 22, p. 5183-5229, november. 2000.
- THOMAZ, Vanessa G. **Modelagem e simulação de colunas de destilação com reação. Uma aplicação para o processo nylon 6,6.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 84p. Dissertação (Mestrado).
- TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations.** 3. ed. Rio de Janeiro: McGraw-Hill, 1981. 784p.
- UNG, S.; DOHERTY, M. F. **Vapor-liquid phase equilibrium in system with multiple chemical reactions.** Chemical Engineering Science, v. 50, n. 1, p. 23-48, January. 1995.

VENIMADHAVAN, G.; BUZAD, G.; DOHERTY, M. F.; MALONE, M. F. **Effect of kinetics on residue curve maps for reactive distillation.** American Institute of Chemical Engineers Journal, v. 40, n. 11, p. 1814-1824, 1994.

YAWS, C. L. **Yaws' Handbook of thermodynamics and physical properties of chemical compounds.** New York: Knovel, 2003.

WANG, J.; CHANG, Y.; WANG, E. Q.; LI, C. Y. **Bifurcation analysis for MTBE synthesis in a suspension catalytic distillation column.** Computers and Chemical Engineering, v. 32, n. 6, p. 1316-1324, June. 2008.

WANG, S. J.; WONG, D. S. H.; LEE, E. K. **Effect of interaction multiplicity on control system design for a MTBE reactive distillation column.** Journal of Process Control, v. 13, n. 6, p. 503-515, september. 2003.

WEISSTEIN, E. W. **CRC Concise Encyclopedia of mathematics.** Chapman and Hall, 1999. CD-ROM.

WU, T.-M. **A study of convergence on the Newton-homotopy continuation method.** Applied Mathematics and Computation, v. 168, n. 2, p.1169-1174, september. 2005.

ANEXO I – MÉTODO DA CONTINUAÇÃO HOMOTÓPICA

O método aqui apresentado é baseado, entre outros, em ALLGOWER & GEORG (1990).

O método da continuação, homotopia, ou método da continuação homotópica tem um papel importante como uma ferramenta útil na matemática moderna. Ele consiste no seguinte: suponha um sistema de n equações não lineares

$$F(X) = \begin{bmatrix} f_1(X) \\ f_2(X) \\ f_3(X) \\ \vdots \\ f_n(X) \end{bmatrix} = 0 \quad (1.1)$$

e n incógnitas

$$X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \quad (1.2)$$

onde se tem disponível muito pouco conhecimento sobre a solução de $F(X)$.

Como uma possível solução define-se a homotopia ou deformação,

$$H(X, 1) = G(X) \quad (1.3)$$

$$H(X, 0) = F(X) \quad (1.4)$$

onde

$$G(X) = \begin{bmatrix} g_1(X) \\ g_2(X) \\ g_3(X) \\ \vdots \\ g_n(X) \end{bmatrix} = 0 \quad (1.5)$$

$G(X)$ é um conjunto de equações a ser escolhido e de solução conhecida X^0

$$X^0 = \begin{bmatrix} x_1^0 \\ x_2^0 \\ x_3^0 \\ \vdots \\ x_n^0 \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

A função homotópica deve satisfazer as condições das equações (1.3) e (1.4), e para tal normalmente se escolhe a homotopia convexa.

$$H(X, \lambda) = \lambda \cdot G(X) + (1 - \lambda) \cdot F(X) \quad (1.7)$$

ou seja,

$$H(X, \lambda) = \begin{bmatrix} h_1(X, \lambda) \\ h_2(X, \lambda) \\ h_3(X, \lambda) \\ \vdots \\ h_n(X, \lambda) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda \cdot g_1(X) + (1 - \lambda) \cdot f_1(X) \\ \lambda \cdot g_2(X) + (1 - \lambda) \cdot f_2(X) \\ \lambda \cdot g_3(X) + (1 - \lambda) \cdot f_3(X) \\ \vdots \\ \lambda \cdot g_n(X) + (1 - \lambda) \cdot f_n(X) \end{bmatrix} = 0 \quad (1.8)$$

O tipo de homotopia depende da escolha de $G(X)$:

- Homotopia affine (representa uma linearização em torno de X^0);

$$G(X) = F'(X^0) \cdot (X - X^0) \quad (1.9)$$

- Homotopia de ponto fixo;

$$G(X) = X - X^0 \quad (1.10)$$

- Homotopia de Newton.

$$G(X) = F(X) - F(X^0) \quad (1.11)$$

Se for escolhida a homotopia de Newton temos:

$$H(X, \lambda) = F(X) - \lambda \cdot F(X^0) \quad (1.12)$$

O conjunto de equações $F(X)$ tem n equações e n incógnitas, portanto, tem-se a possibilidade de no mínimo uma solução. Este sistema é transformado em $H(X, \lambda)$ que possui n equações e $n+1$ incógnitas o que nos leva a infinitas soluções, no entanto, tem-se a solução apenas em $\lambda = 1$ e deseja-se a solução em $\lambda = 0$ (X^*). Para obter a solução desejada, varia-se adequadamente o valor de λ de 1 até 0, e em cada valor do mesmo obtém-se uma nova solução. O conjunto de soluções entre 1 e 0 forma a curva implícita definida por $c(s)$ (s é o tamanho da curva c). A Figura I.1 faz uma ilustração para o caso de uma função com apenas uma variável.

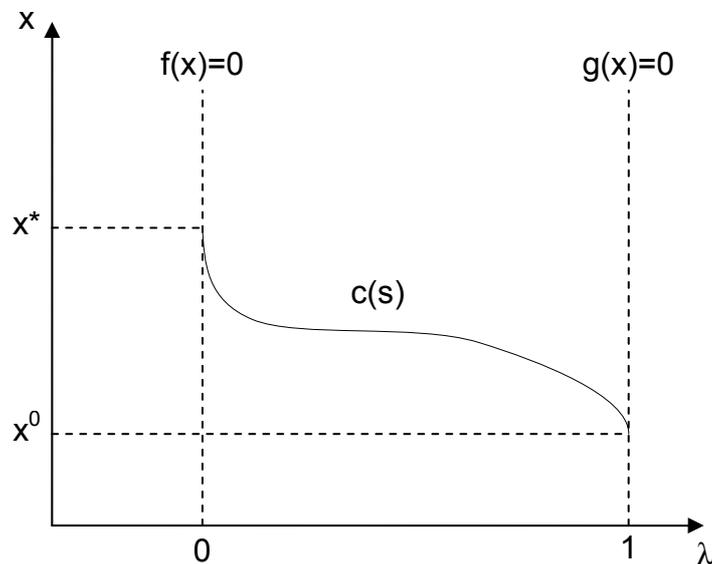


Figura I.1 - Ilustração da curva homotópica para o caso de uma equação com apenas uma variável.

O método da continuação piecewise linear (PL) consiste em variar o parâmetro da homotopia (λ) de 1 até 0 em intervalos suficientemente pequenos e constantes para que a convergência seja garantida, mas há alguns casos que, não importa o quão pequeno é o passo, o método não obterá sucesso. É o que ocorre em casos semelhantes àqueles representado graficamente na Figura I.2 mostrando os pontos de inversão (τ).

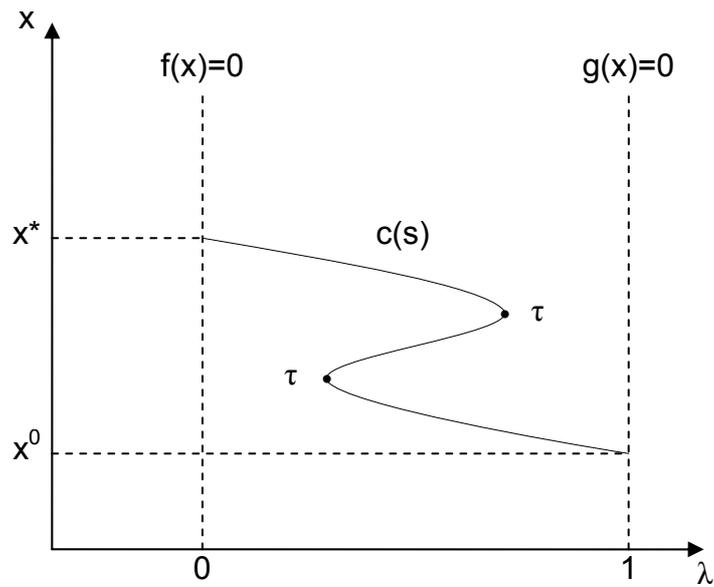


Figura I.2 - Ilustração da curva homotópica para o caso de uma equação com uma variável, com pontos de inversão.

Para contornar tal problema utiliza-se o método da continuação preditor corretor (PC). Para tal é feito o seguinte, suponha que u_i seja um ponto da curva $c(s)$, com o vetor tangente à curva um novo ponto é predito v_{i+1} , mas, este ponto está um pouco afastado da curva, logo este ponto é corrigido com um método corretor levando-o para o ponto mais próximo sobre a curva w_{i+1} , com uma tolerância aceitável toma-se este ponto como a nova solução u_{i+1} . Veja o esquema na Figura I.3.

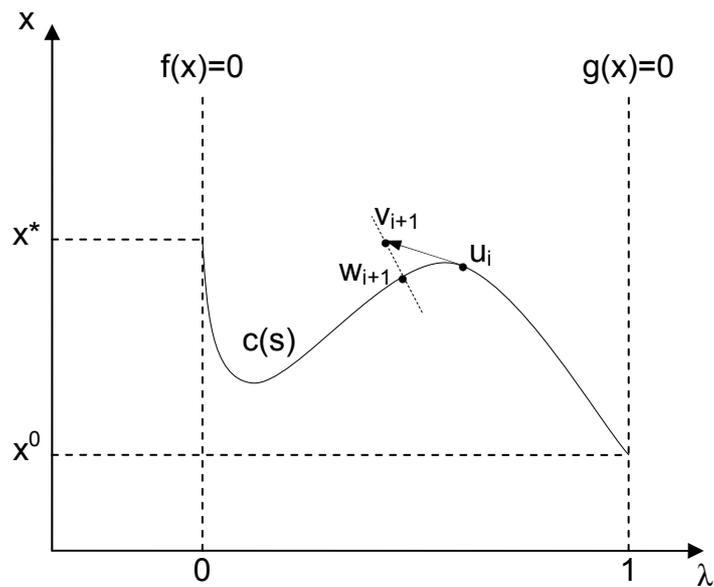


Figura I.3 - Ilustração do método preditor corretor da continuação homotópica.

Os pontos u , v e w são conjuntos de $n+1$ valores para X e λ , um valor para λ e n valores para as n variáveis x 's.

A predição é feita com o método de Euler.

$$v_{i+1} = u_i + h \cdot t(H'(u_i)) \quad (I.13)$$

onde h é o tamanho do passo e, $t(H'(u_i))$ é o vetor unitário tangente à curva $c(s)$ no ponto u_i .

Para correção usa-se o método de Newton-Raphson que é repetido até que o ponto w esteja suficientemente perto da curva $c(s)$.

$$w_{i+1} = v_{i+1} - H'(v_{i+1})^+ H(v_{i+1}) \quad (I.14)$$

onde

$$H'(X, \lambda) = \begin{bmatrix} \frac{\partial h_1(X, \lambda)}{\partial x_1} & \frac{\partial h_1(X, \lambda)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial h_1(X, \lambda)}{\partial x_n} & \frac{\partial h_1(X, \lambda)}{\partial \lambda} \\ \frac{\partial h_2(X, \lambda)}{\partial x_1} & \frac{\partial h_2(X, \lambda)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial h_2(X, \lambda)}{\partial x_n} & \frac{\partial h_2(X, \lambda)}{\partial \lambda} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial h_n(X, \lambda)}{\partial x_1} & \frac{\partial h_n(X, \lambda)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial h_n(X, \lambda)}{\partial x_n} & \frac{\partial h_n(X, \lambda)}{\partial \lambda} \end{bmatrix} \quad (I.15)$$

se a homotopia de Newton for escolhida

$$H'(X, \lambda) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1(X)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1(X)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1(X)}{\partial x_n} & -f_1(X^0) \\ \frac{\partial f_2(X)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2(X)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2(X)}{\partial x_n} & -f_2(X^0) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial f_n(X)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n(X)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n(X)}{\partial x_n} & -f_n(X^0) \end{bmatrix} \quad (I.16)$$

A^+ é a pseudo-inversa de Moore-Penrose: sendo A uma matriz de dimensões $(n) \times (n+1)$ com $\text{grau}(A) = n$ logo, $A^+ = A^*(AA^*)^{-1}$.

Onde A^* é a matriz transposta de A e A^{-1} é a matriz inversa de A . E o $\text{grau}(A)$ é a máxima ordem de determinantes não nulas extraídas de A , o que representa o máximo número de vetores colunas de A linearmente independentes.

Resta ainda uma questão a ser esclarecida como se calcula o vetor tangente (t) à $c(s)$.

Definição: Seja A uma matriz $(n) \times (n+1)$, com $\text{grau}(A) = n$. O único vetor $t(A) \in \mathbb{R}^{n+1}$ que satisfaz as três condições

$$(1) \quad At = 0$$

$$(2) \quad \|t\| = 1$$

$$(3) \quad \det \begin{pmatrix} A \\ t^* \end{pmatrix} > 0$$

é chamado de vetor tangente induzido por A .

Onde $\|t\|$ é a norma Euclidiana.

$$\|t\| = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_N^2 + \lambda^2} \quad (I.17)$$

Será indicado brevemente, como $t(A)$ e A^+ podem ser facilmente obtidos, uma vez que esteja disponível uma decomposição QR de A^* .

Assume-se que A é uma matriz $(n) \times (n+1)$ com $\text{grau}(A) = n$, e que a decomposição

$$A^* = Q \begin{pmatrix} R \\ 0^* \end{pmatrix} \quad (I.18)$$

é dada. Onde Q é uma matriz ortogonal $(n+1) \times (n+1)$, ou seja, $Q^*Q = Id$, e R uma matriz triangular superior $(n) \times (n)$ não-singular (possui matriz inversa), ou seja, $r_{ij} = 0$ para $i > j$ e $r_{ii} \neq 0$. Chamando de z a última coluna de Q , então

$Az = 0$ e $\|z\| = 1$. A pergunta que permanece, é como escolher o sinal de z para que

$$\det \begin{pmatrix} A \\ z^* \end{pmatrix} > 0 \quad (1.19)$$

e seja satisfeita a condição de orientação. Para responder esta questão note que

$$(A^*, z) = Q \begin{pmatrix} R & 0 \\ 0^* & 1 \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

o que implica

$$\det \begin{pmatrix} A \\ z^* \end{pmatrix} = \det(A^*, z) = \det(Q) \cdot \det(R) \quad (1.21)$$

Portanto, $t(A) = \pm z$, de acordo se a determinante anterior é positiva ou negativa. Portanto, $\det(R)$ é o produto dos elementos da diagonal principal de R , com isto, seu sinal é facilmente determinado. Também o sinal de $\det(Q)$ normalmente é fácil de determinar. Por exemplo, se for utilizado rotações de Givens (ou rotações planas), é igual à unidade.

Voltemos agora ao problema da determinação da pseudo-inversa de Moore-Penrose, com a equação (1.18) e

$$A = (R^*, 0)Q^* \quad (1.22)$$

obtemos então

$$A^+ = Q \begin{pmatrix} (R^*)^{-1} \\ 0^* \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

Até agora foi falado sobre a decomposição QR para obtenção do vetor tangente e da inversa de Moore-Penrose, mas não foi falado nada sobre um método para fazer a decomposição QR. Isso é tratado a seguir.

Pela grande facilidade da determinação do sinal da determinante, será apresentado apenas o método das rotações de Givens para decomposição QR.

O método das rotações de Givens age em apenas duas coordenadas e deve, portanto, ser descrito por uma matriz da forma

$$G = \begin{pmatrix} s_1 & s_2 \\ -s_2 & s_1 \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

Para que $s_1^2 + s_2^2 = 1$, para então $GG^* = Id$ e $\det(G) = 1$. Para qualquer vetor $x \in \mathbb{R}^2$,

$$Gx = \begin{pmatrix} \|x\| \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

Se

$$s_1 = \frac{x_1}{\|x\|} \quad (1.26)$$

e

$$s_2 = \frac{x_2}{\|x\|} \quad (1.27)$$

A redução de A^* para a matriz triangular superior R é realizada através de sucessivas rotações de Givens agindo em variados pares de co-ordenadas.

Para se obter as matrizes Q e R a partir da matriz $A (n) \times (n+1)$ segue-se o algoritmo apresentado na Figura I.4. Neste algoritmo $L_i(M)$ representa a linha i da matriz M .

Ainda resta tratar de um assunto muito importante para a convergência do método, o controle do tamanho do passo h . A idéia básica aqui é observar o desempenho do procedimento corretor e então adaptar o tamanho do passo ($h > 0$) adequadamente.

Se u é dado e $v(h)$ fornecido pelo método preditor como já foi citado, então o primeiro ponto corretor é dado por

$$w(h) = v(h) - H'(v(h))^+ H(v(h)) \quad (1.28)$$

Este último é usado, como será mostrado a seguir, no controle do passo.

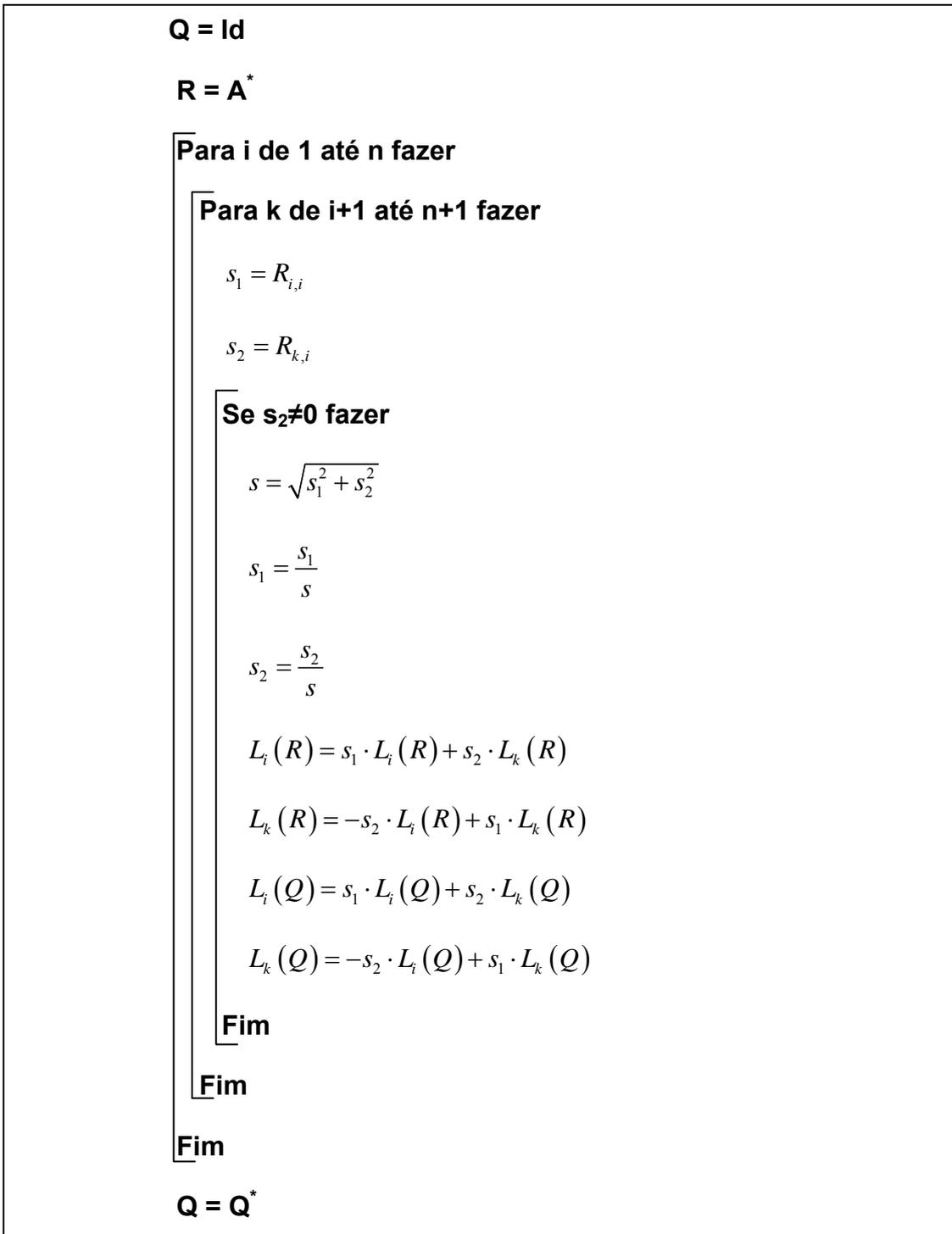


Figura I.4 - Algoritmo para decomposição QR.

Há vários fatores que devem ser considerados no controle do tamanho do passo. Serão citados três:

- O cociente dos dois primeiros passos sucessivos de Newton-Raphson

$$\kappa(u, h) = \frac{\|H'(v(h))^+ H(w(h))\|}{\|H'(v(h))^+ H(v(h))\|} \quad (1.29)$$

que representa a razão de contração do processo de correção;

- O tamanho do primeiro passo corretor

$$\delta(u, h) = \|H'(v(h))^+ H(v(h))\| \quad (1.30)$$

que é uma medida aproximada da distância da curva;

- O ângulo entre dois passos sucessivos

$$\alpha(u, h) = \arccos\left(t(H'(u))^* t(H'(v(h)))\right) \quad (1.31)$$

que é uma medida de curvatura.

A partir das definições dadas podemos calcular o tamanho do passo para o próximo passo preditor:

$$\tilde{h} = h \cdot \sqrt{\frac{\tilde{\kappa}}{\kappa(u, h)}} \quad (1.32)$$

$$\tilde{h} = h \cdot \sqrt{\frac{\tilde{\delta}}{\delta(u, h)}} \quad (1.33)$$

$$\tilde{h} = h \cdot \frac{\tilde{\alpha}}{\alpha(u, h)} \quad (1.34)$$

e a menor possibilidade entre estes deve ser escolhida.

Mas para que as três possibilidades acima possam ser calculadas é necessário fornecer os seguintes parâmetros:

$\tilde{\kappa}$ - razão de contração nominal ($0 < \tilde{\kappa} < 1$);

$\tilde{\delta}$ - distância nominal;

$\tilde{\alpha}$ - ângulo nominal.

Quanto menor o valor destes, maior a garantia de que o método preditor corretor seguirá a curva, mas em contrapartida usará mais tempo de máquina.

Pode-se também fazer com que o próximo passo preditor esteja entre a metade e o dobro do passo atual, simplesmente agindo da seguinte forma.

$$f = \max \left\{ \sqrt{\frac{\kappa(u, h)}{\tilde{\kappa}}}, \sqrt{\frac{\delta(u, h)}{\tilde{\delta}}}, \frac{\alpha(u, h)}{\tilde{\alpha}} \right\} \quad (1.35)$$

$$f = \max \left\{ \min \{ f, 2 \}, \frac{1}{2} \right\} \quad (1.36)$$

$$\tilde{h} = \frac{h}{f} \quad (1.37)$$

Para facilitar o entendimento de um método um tanto quanto complicado é apresentado na Figura I.5 um algoritmo passo a passo do método preditor corretor da continuação homotópica.

Passo 1: Entrada de dados

$h > 0$ (passo inicial)

$\lambda = 1$

$u = (X^0, 1) \mid X^0 \in \mathbb{R}^n$ tal que $H(X^0, 1) = H(u) = 0$ (ponto inicial)

$\text{tol} > 0$ (tolerância para o processo de correção)

$\left. \begin{array}{l} \tilde{\kappa} \\ \tilde{\delta} \\ \tilde{\alpha} \end{array} \right\}$ para controle do passo do preditor

h_{\min} (passo mínimo)

λ_{\min} (mínimo valor de λ)

$\text{or} = +1$ (sinal para controle da direção do passo)

Figura I.5 - Algoritmo do método preditor-corrector da continuação homotópica.

Passo 2: Cálculo do vetor tangente

$$A = H'(u)$$

$t = t(A)$ (uso da decomposição QR para cálculo do vetor tangente)

Passo 3: Predição da nova solução (novo ponto na curva $c(s)$)

$$v = u + h \cdot or \cdot t(A) \quad (\text{preditor de Euler})$$

Passo 4: Primeira correção da predição e controle do passo

$$w = v - H'(v)^+ H(v) \quad (\text{corretor de Newton-Raphson})$$

$$f = \max \left\{ \sqrt{\frac{\kappa(u, h)}{\tilde{\kappa}}}, \sqrt{\frac{\delta(u, h)}{\tilde{\delta}}}, \frac{\alpha(u, h)}{\tilde{\alpha}} \right\}$$

$$f = \max \left\{ \min \{f, 2\}, \frac{1}{2} \right\}$$

$$h = \frac{h}{f}$$

Se ($f = 2$) voltar ao passo 3

Senão ir ao passo 5

Passo 5: Continuação do processo de correção da predição

Calcular $\|H'(v)^+ H(v)\|$

$$\left[\begin{array}{l} \text{fazer enquanto } \|H'(v)^+ H(v)\| > tol \\ v = w \\ w = v - H'(v)^+ H(v) \\ \|H'(v)^+ H(v)\| \end{array} \right.$$

$$u = w$$

$$A = H'(u)$$

$$t = t(A)$$

Se $\lambda < 0$ fazer $or = -1$ $h = \frac{\lambda}{t_{N+1}}$ (aproximação da solução)

Senão $or = +1$ e Se $|h \cdot t_{N+1}| > |\lambda|$ fazer $h = \frac{|\lambda|}{|t_{N+1}|}$

Se $|h| < h_{\min}$ e $|\lambda| < \lambda_{\min}$ ir para o passo 6 senão voltar ao passo 3

Figura I.5 - Algoritmo do método preditor-corretor da continuação homotópica (continuação).

Passo 6: Impressão de resultados

[para i de 1 até n fazer

$$x_i = u_i$$

e

$$\lambda = u_{N+1}$$

Figura I.5 - Algoritmo do método preditor-corretor da continuação homotópica (continuação).

Para exemplificar o método preditor-corretor será usada a equação não linear

$$f(x) = x^4 - x - 10 \quad (I.38)$$

que possui as raízes reais -1,6975 e 1,8556.

A Figura I.6 mostra o caminho do método que sofre influência da estimativa inicial. Quando a convergência ocorre sempre se atinge a raiz de valor -1,6975. Nota-se que quanto mais próximo da outra raiz da equação, mais difícil se torna a convergência, e quando estimativa é maior que a outra raiz, ou seja, a segunda raiz está entre a estimativa inicial e a raiz em que o método tende a obter, ocorre a divergência.

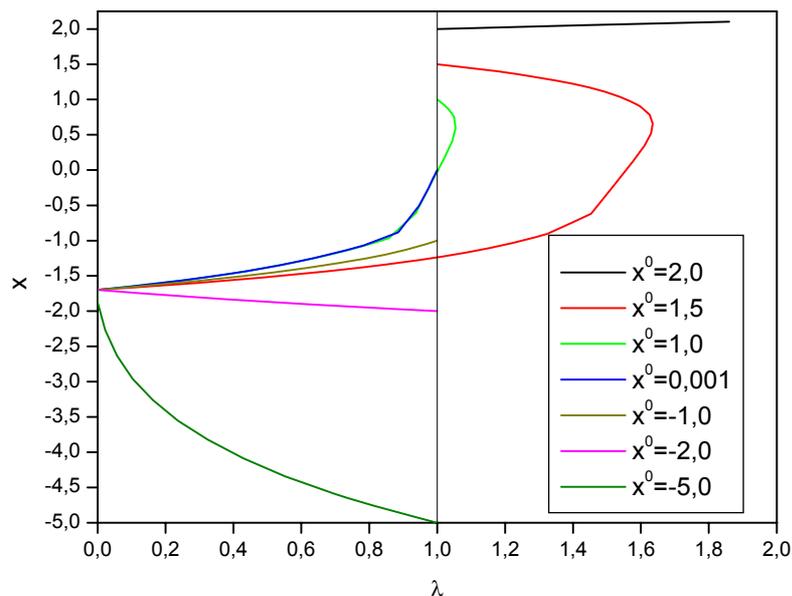


Figura I.6 - Caminhos do método preditor-corretor no exemplo para diferentes estimativas iniciais.

Invertendo o sinal do vetor tangente o comportamento do método é semelhante, mas, a raiz obtida é 1,8556, veja Figura I.7.

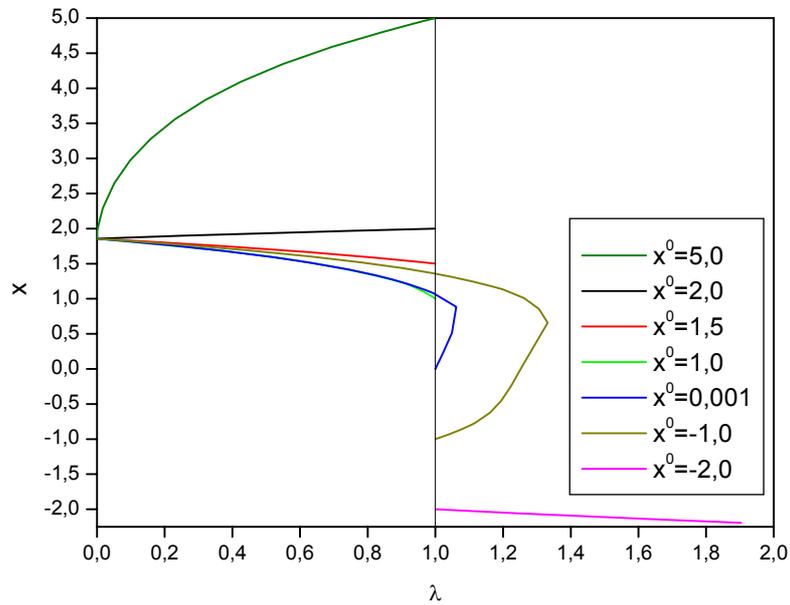


Figura I.7 - Caminhos do método predito-corretor no exemplo para diferentes estimativas iniciais (com sinal do vetor tangente invertido).

ANEXO II – MÉTODO DE BROYDEN

Este método de solução de sistema de equações não lineares foi retirado do trabalho de BROYDEN (1965).

Considere o vetor coluna do conjunto de n equações não lineares

$$\begin{bmatrix} f_1(X) \\ f_2(X) \\ f_3(X) \\ \vdots \\ f_n(X) \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{II.1})$$

e o vetor coluna de n variáveis independentes (incógnitas)

$$X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \quad (\text{II.2})$$

O sistema de equações não lineares pode ser escrito de forma mais sucinta como

$$F(X) = 0 \quad (\text{II.3})$$

Se X_i é a i -ésima aproximação para solução da Equação (II.3), o método de Newton-Raphson é definido por

$$X_{i+1} = X_i - J(X_i)^{-1} \cdot F(X_i) \quad (\text{II.4})$$

onde $J(X_i)^{-1}$ é a inversa da matriz Jacobiana avaliada em X_i , em que;

$$J(X) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1(X)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1(X)}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1(X)}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial f_1(X)}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2(X)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2(X)}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2(X)}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial f_2(X)}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_3(X)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_3(X)}{\partial x_2} & \frac{\partial f_3(X)}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial f_3(X)}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n(X)}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n(X)}{\partial x_2} & \frac{\partial f_n(X)}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial f_n(X)}{\partial x_n} \end{bmatrix} \quad (II.5)$$

O método de Newton-Raphson apresenta duas sérias desvantagens. A primeira é a dificuldade de obtenção da matriz Jacobiana. Mesmo que seja suficientemente fácil obter analiticamente as derivadas parciais, a quantidade de trabalho requerido para avaliar n^2 das mesmas pode ser excessiva. Na maioria dos problemas práticos, entretanto, as funções são muito complicadas, e uma aproximação para a matriz Jacobiana deve ser obtida numericamente. Mas, com a utilização das derivadas aproximadas, o método apresenta uma ordem de convergência menor (que é quadrática para Newton-Raphson).

$$\frac{\partial f_j}{\partial x_k} \cong \frac{f_j(x_k + h_k) - f_j(x_k)}{h_k} \quad (II.6)$$

onde, a escolha de h_k é arbitrária e pode ser tomada como

$$h_k = 0,001 \cdot x_k \quad (II.7)$$

A segunda desvantagem é o fato de que sem alguma modificação o método de Newton-Raphson frequentemente diverge. As condições de convergência do método dependem das estimativas iniciais serem suficientemente boas, o que muitas vezes é impossível de se obter na prática. Logo, faz-se uma simples modificação no método de Newton-Raphson.

$$X_{i+1} = X_i - s_i^{(k)} \cdot J(X_i)^{-1} \cdot F(X_i) \quad (II.8)$$

onde s_i^k é um escalar escolhido de forma a prevenir a divergência.

O primeiro valor para s é a unidade ($s_i^{(1)} = 1.0$), visto que este é o valor naturalmente utilizado no método de Newton-Raphson.

Se a seguinte desigualdade entre as normas Euclidianas não for verdadeira

$$\left[\sum_{j=1}^n f_j^2 \left(X_i - s_i^{(1)} \cdot J(X_i)^{-1} \cdot F(X_i) \right) \right]^{1/2} < \left[\sum_{j=1}^n f_j^2 (X_i) \right]^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

deve-se corrigir o valor de s com a seguinte equação

$$s_i^{(2)} = \frac{\left[(1 + 6 \cdot \eta)^{1/2} - 1 \right]}{3 \cdot \eta} \quad (\text{II.10})$$

onde η é a razão entre o quadrado das normas Euclidianas

$$\eta = \frac{\sum_{j=1}^n f_j^2 \left(X_i - s_i^{(1)} \cdot J(X_i)^{-1} \cdot F(X_i) \right)}{\sum_{j=1}^N f_j^2 (X_i)} \quad (\text{II.11})$$

A Equação (II.10) é escolhida como o valor que tem por função minimizar o quadrado da norma Euclidiana aproximada por uma função cúbica.

Se mesmo com o passo corrigido a desigualdade da Equação (II.9) não for verdadeira, a função do quadrado da norma Euclidiana é aproximada por uma função quadrática (interpolação) onde as ordenadas são especificadas em 0, 1 e $s_i^{(2)}$. Se a função é convexa, então $s_i^{(3)}$ é escolhido como o valor que minimiza esta função aproximada, e uma nova função quadrática aproximada é formada, as quais as ordenadas são especificadas em $s_i^{(3)}$, e dois dos últimos três valores que estão mais próximos de $s_i^{(3)}$, este procedimento se repete até que a variação do valor de $s_i^{(k)}$ seja muito pequena ou no máximo por dez vezes. Assim, o quadrado da norma Euclidiana é função apenas de s_i é escrita como

$$\phi(s) = \sum_{j=1}^n f_j^2 \left(X_i - s \cdot J(X_i)^{-1} \cdot F(X_i) \right) \quad (\text{II.12})$$

na forma aproximada de função quadrática

$$\phi(s) = a \cdot s^2 + b \cdot s + c \quad (\text{II.13})$$

Se $a > 0$, o valor de s que minimiza $\phi(s)$ é dado por

$$s_i^{(k+1)} = -\frac{b}{2 \cdot a} \quad (\text{II.14})$$

Veja ilustração da minimização de $\phi(s)$ na Figura II.1.

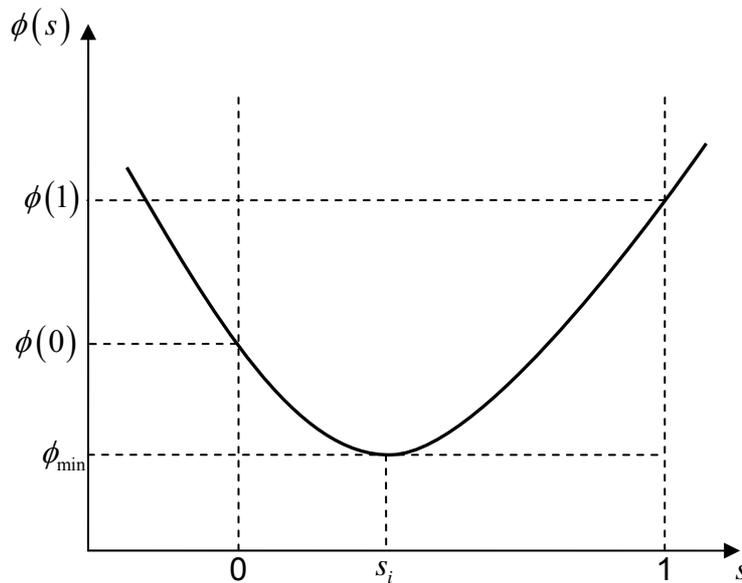


Figura II.1 - Ilustração da minimização do quadrado da norma Euclidiana.

Se for utilizada a interpolação polinomial de Newton (QUARTERONI, SACCO & SALERI, 2000)

$$a = d_2 \quad (\text{II.15})$$

$$b = d_1 - d_2 \cdot (s_0 + s_1) \quad (\text{II.16})$$

$$c = d_0 + s_0 \cdot (d_2 \cdot s_1 - d_1) \quad (\text{II.17})$$

onde

$$d_0 = \phi[s_0] \quad (II.18)$$

$$d_1 = \phi[s_1, s_0] \quad (II.19)$$

$$d_2 = \phi[s_2, s_1, s_0] \quad (II.20)$$

$$\phi[s_i] = \phi(s_i) \quad (II.21)$$

$$\phi[s_i, s_j] = \frac{\phi(s_i) - \phi(s_j)}{s_i - s_j} \quad (II.22)$$

$$\phi[s_i, s_j, s_k] = \frac{\phi[s_i, s_j] - \phi[s_j, s_k]}{s_i - s_k} \quad (II.23)$$

Com o objetivo de contornar algumas desvantagens do método de Newton-Raphson, alguns autores sugerem que a matriz Jacobiana deve ser avaliada ou apenas uma vez para todas as iterações ou a cada poucas iterações, ao invés de todas as iterações como é, no método convencional, rigorosamente requerido. Ambos destes variantes, entretanto, requerem a completa avaliação da matriz Jacobiana. Serão apresentados a seguir métodos nos quais a matriz Jacobiana é obtida apenas uma vez e a cada iteração, após ser obtido o novo vetor aproximação da solução (X_{i+1}), é feita uma correção para aproximar a inversa da matriz Jacobiana a partir dos valores do vetor coluna das funções $F(X)$.

A primeira inversa da matriz Jacobiana é obtida por

$$H_0 = -J(X_0)^{-1} \quad (II.24)$$

e a correção por uma das três equações

$$H_{i+1} = H_i - \frac{(H_i \cdot Y_i + s_i \cdot \Delta X_i) \cdot \Delta X_i^T \cdot H_i}{\Delta X_i^T \cdot H_i \cdot Y_i} \quad (II.25)$$

$$H_{i+1} = H_i - \frac{(H_i \cdot Y_i + s_i \cdot \Delta X_i) \cdot Y_i^T}{Y_i^T \cdot Y_i} \quad (II.26)$$

$$H_{i+1} = H_i - \frac{H_i \cdot Y_i \cdot Y_i^T \cdot H_i}{Y_i^T \cdot H_i \cdot Y_i} - \frac{s_i \cdot \Delta X_i \cdot \Delta X_i^T}{\Delta X_i^T \cdot Y_i} \quad (II.27)$$

onde

$$Y_i = F(X_{i+1}) - F(X_i) \quad (\text{II.28})$$

$$\Delta X_i = H_i \cdot F(X_i) \quad (\text{II.29})$$

ANEXO III – MÉTODOS PARA SOLUÇÃO DE SISTEMAS LINEARES

Os métodos aqui apresentados são baseados em HOFFMAN (2001).

III.1 – MÉTODO DA ELIMINAÇÃO DE GAUSS

Sistemas de equações lineares apresentam a seguinte forma

$$A \cdot x = b \tag{III.1.1}$$

Na forma matricial

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix} \tag{III.1.2}$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{Para } k = 1, \dots, n-1 \\ \left[\begin{array}{l} \text{Para } i = k, \dots, n \\ a_{ki} = a_{ki} \\ b_k = b_k \end{array} \right. \\ \left[\begin{array}{l} \text{Para } i = k+1, \dots, n \\ m = \frac{a_{ik}}{a_{kk}} \\ \left[\begin{array}{l} \text{Para } j = k, \dots, n \\ a_{ij} = a_{ij} - m \cdot a_{kj} \\ b_i = b_i - m \cdot b_k \end{array} \right. \end{array} \right. \\ x_n = \frac{b_n}{a_{nn}} \\ \left[\begin{array}{l} \text{Para } i = 1, \dots, n-1 \\ x_{n-i} = \frac{b_{n-i} - \sum_{p=n-i+1}^n a_{n-i p} \cdot x_p}{a_{n-i n-i}} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Figura III.1.1 - Algoritmo da eliminação de Gauss.

O método da eliminação de Gauss consiste em transformar a matriz dos coeficientes em triangular superior (Equação III.1.3) e então resolver o sistema partindo da última incógnita até chegar à primeira. A Figura III.1.1 apresenta o algoritmo da eliminação de Gauss.

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ 0 & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ 0 & 0 & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix} \quad (\text{III.1.3})$$

III.2 – ALGORITMO DE THOMAS

O algoritmo de Thomas é um método direcionado à solução de um caso particular de sistemas de equações lineares, onde a matriz dos coeficientes apresenta a forma tridiagonal, como apresentado na Equação (III.2.1).

$$\begin{bmatrix} d_1 & u_1 & 0 & 0 & 0 \\ l_2 & d_2 & u_2 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & l_{n-1} & d_{n-1} & u_{n-1} \\ 0 & 0 & 0 & l_n & d_n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{n-1} \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{n-1} \\ b_n \end{bmatrix} \quad (\text{III.2.1})$$

Assim como no método de Gauss os coeficientes abaixo da diagonal principal são eliminados, ficando o sistema na forma apresentada na Equação (III.2.2).

$$\begin{bmatrix} \bar{d}_1 & u_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{d}_2 & u_2 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{n-1} & u_{n-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{n-1} \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{b}_1 \\ \bar{b}_2 \\ \vdots \\ \bar{b}_{n-1} \\ \bar{b}_n \end{bmatrix} \quad (\text{III.2.2})$$

O método de solução pelo algoritmo de Thomas é apresentado na Figura III.2.1.

$$\begin{array}{l}
 \bar{d}_1 = d_1 \\
 \left[\begin{array}{l} \text{Para } i = 2, \dots, n \\ \bar{d}_i = d_i - \frac{l_i}{\bar{d}_{i-1}} \cdot u_{i-1} \end{array} \right. \\
 \left[\begin{array}{l} \text{Para } i = 2, \dots, n \\ l_i = 0 \end{array} \right. \\
 \left[\begin{array}{l} \text{Para } i = 1, \dots, n-1 \\ u_i = u_i \end{array} \right. \\
 \bar{b}_1 = b_1 \\
 \left[\begin{array}{l} \text{Para } i = 2, \dots, n \\ \bar{b}_i = b_i - \frac{l_i}{\bar{d}_{i-1}} \cdot b_{i-1} \end{array} \right. \\
 x_n = \frac{\bar{b}_n}{\bar{d}_n} \\
 \left[\begin{array}{l} \text{Para } i = 1, \dots, n-1 \\ x_{n-i} = \frac{\bar{b}_{n-i} - u_{n-i} \cdot x_{n-i+1}}{\bar{d}_{n-i}} \end{array} \right.
 \end{array}$$

Figura III.2.1 - Algoritmo de Thomas.

O algoritmo de Thomas é, nada mais que, uma adaptação do método de Gauss. A figura III.2.2 mostra o método de Gauss adaptado para sistemas em que a matriz dos coeficientes é tridiagonal.

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & a_{n-1n-2} & a_{n-1n-1} & a_{n-1n} \\ 0 & 0 & 0 & a_{nn-1} & a_{nn} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{n-1} \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{n-1} \\ b_n \end{bmatrix} \quad (\text{III.2.3})$$

$$\begin{array}{l}
 \left[\begin{array}{l}
 \text{Para } k = 1, \dots, n-1 \\
 \left[\begin{array}{l}
 \text{Para } i = k, k+1 \\
 a_{ki} = a_{ki} \\
 b_k = b_k \\
 m = \frac{a_{k+1k}}{a_{kk}} \\
 \left[\begin{array}{l}
 \text{Para } j = k, \dots, k+2 \\
 a_{k+1j} = a_{k+1j} - m \cdot a_{kj} \\
 b_{k+1} = b_{k+1} - m \cdot b_k \\
 x_n = \frac{b_n}{a_{nn}} \\
 \left[\begin{array}{l}
 \text{Para } i = 1, \dots, n-1 \\
 x_{n-i} = \frac{b_{n-i} - a_{n-i, n-i+1} \cdot x_{n-i+1}}{a_{n-i, n-i}}
 \end{array} \right.
 \end{array} \right.
 \end{array} \right.
 \end{array}
 \end{array}$$

Figura III.2.2 - Algoritmo do método de Gauss adaptado para sistemas tridiagonais.

ANEXO IV – MÉTODO DE CARDAN

Este método foi retirado do Apêndice C de O'CONNELL & HAILE (2005);

O método de Cardan, aqui apresentado, é usado para obter todas as raízes reais de polinômios cúbicos que tenha apenas coeficientes reais.

Primeiro escreva o polinômio na forma

$$x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d = 0 \quad (\text{IV.1})$$

e então calcule

$$p = \frac{2 \cdot b^3 - 9 \cdot b \cdot c + 27 \cdot d}{54} \quad (\text{IV.2})$$

e

$$q = \frac{b^2 - 3 \cdot c}{9} \quad (\text{IV.3})$$

Se $(p^2 - q^3) > 0$, então o polinômio cúbico tem apenas uma raiz real,

$$x_1 = -\text{sgn}(p) \cdot \left(\frac{r^2 + q}{r} \right) - \frac{b}{3} \quad (\text{IV.4})$$

onde

$$\text{sgn}(p) = \frac{p}{|p|} \quad (\text{IV.5})$$

e

$$r = \left(\sqrt{p^2 - q^3} + |p| \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV.6})$$

Mas se $(p^2 - q^3) \leq 0$, então o polinômio cúbico tem três raízes reais,

$$x_1 = (-2 \cdot \sqrt{q}) \cdot \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{b}{3} \quad (\text{IV.7})$$

$$x_2 = (-2 \cdot \sqrt{q}) \cdot \cos\left(\frac{\theta + 2 \cdot \pi}{3}\right) - \frac{b}{3} \quad (\text{IV.8})$$

$$x_3 = (-2 \cdot \sqrt{q}) \cdot \cos\left(\frac{\theta + 4 \cdot \pi}{3}\right) - \frac{b}{3} \quad (\text{IV.9})$$

onde

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{p}{\sqrt{q^3}}\right) \quad (\text{IV.10})$$

O método de Cardan também pode ser usado para obter raízes imaginárias do polinômio cúbico (SPIEGEL, 1968; JEFFREY & DAY, 2008). WEISSTEIN (1999) apresenta a obtenção deste método passo a passo. Detalhes da complexa história da descoberta deste método são apresentados por DUNHAM (1990) e BALL (1960).

ANEXO V – PROPRIEDADES DOS COMPONENTES DOS SISTEMAS SIMULADOS

Tabela V.1 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 1 (SINNOTT, 1999).

ELEMENTO	T _c (K)	P _c (bar)	ω	T _{pe} (K)	V (m ³ /kmol)
Propano	369,8	42,5	0,153	231,1	0,0758
<i>n</i> -butano	425,2	38,0	0,199	272,7	0,1004
<i>i</i> -pentano	460,4	33,9	0,227	301,0	0,1164
<i>n</i> -pentano	469,7	33,7	0,251	309,2	0,1152

Tabela V.2 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 2 (SINNOTT, 1999).

ELEMENTO	T _c (K)	P _c (bar)	ω	T _{pe} (K)	V (m ³ /kmol)
Metano	190,4	46,0	0,011	111,6	0,0377
Etano	305,4	48,8	0,099	184,6	0,0549
Propeno	364,9	46,0	0,144	225,5	0,0688
Propano	369,8	42,5	0,153	231,1	0,0758
<i>iso</i> -Butano	408,2	36,5	0,183	261,4	0,1044
1-Buteno	419,6	40,2	0,191	266,9	0,0943
<i>iso</i> -Buteno	417,9	40,0	0,194	266,2	0,0945
<i>trans</i> -2-Buteno	428,6	39,9	0,205	274,0	0,0929
<i>cis</i> -2-Buteno	435,6	42,0	0,202	276,9	0,0904
1,3-Butadieno	425,0	43,3	0,195	268,7	0,0871
<i>n</i> -Butano	425,2	38,0	0,199	272,7	0,1004
<i>n</i> -Pentano	469,7	33,7	0,251	309,2	0,1153

Tabela V.3 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 3 (SINNOTT, 1999).

ELEMENTO	T _c (K)	P _c (bar)	ω	T _{pe} (K)	V (m ³ /kmol)
2-Penteno	476,0	36,5	0,251	310,1	0,1069
2-Buteno	435,6	42,0	0,202	276,9	0,0904
3-Hexeno	517,0	32,8	0,225	339,6	0,1238

Tabela V.4 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 4 (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	T _c (K)	P _c (bar)	ω	T _{pe} (K)	V (m ³ /kmol)
Óx. de etileno	469,0	71,9	0,202	283,7	0,0490
Água	647,3	221,2	0,235	373,2	0,0180
Etileno glicol	645,0	77,0	1,137*	470,5	0,0557
Dietil. glicol	681,0	47,0	0,621*	519,0	0,0951

*YAWS (2003)

Tabela V.5 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 5 (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	T _c (K)	P _c (bar)	ω	T _{pe} (K)	V* (m ³ /kmol)
<i>i</i> -Buteno	417,9	40,0	0,194	266,2	0,09333
Metanol	512,6	80,9	0,556	337,7	0,04444
MTBE	496,4	33,7	0,269	328,3	0,1188
<i>n</i> -Butano	425,2	37,0	0,199	272,7	0,10039

UNG & DOHERTY (1995)

Tabela V.6 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 6 (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	T _c (K)	P _c (bar)	ω	T _{pe} (K)	V* (m ³ /kmol)
Acido Acético	592,7	57,9	0,447	391,1	0,05754
Metanol	512,6	80,9	0,556	337,7	0,04444
Acetato de Metila	506,8	46,9	0,326	330,4	0,07984
Água	647,3	221,2	0,344	373,2	0,01807

SONG et al. (1995)

Tabela V.7 - Propriedades físicas dos componentes do exemplo 7 (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	T _c (K)	P _c (bar)	ω	T _{pe} (K)	V* (m ³ /kmol)
Etanol	531,9	61,4	0,644	351,4	0,058389
<i>i</i> -Buteno	417,9	40,0	0,194	266,2	0,094458
1-buteno	419,6	40,2	0,191	266,9	0,094299
<i>cis</i> -2-buteno	435,6	42,0	0,202	276,9	0,090351
ETBE	516,67	31,14	0,298	345,95	0,139054

*YAWS (2003)

As equações que modelam as capacidades caloríficas do gás ideal e do líquido são as seguintes:

$$C_p = C1 + C2 \cdot T + C3 \cdot T^2 + C4 \cdot T^3 + \frac{C5}{T^2} \quad (\text{E.1})$$

$$C_p = \frac{C1^2}{t} + C2 - 2 \cdot C1 \cdot C3 \cdot t - C1 \cdot C4 \cdot t^2 - \frac{C3^2 \cdot t^3}{3} - \frac{C3 \cdot C4 \cdot t^4}{2} - \frac{C4^2 \cdot t^5}{5} \quad (\text{E.2})$$

onde

$$t = 1 - T_r \quad (\text{E.3})$$

Tabela V.8 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 1 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	Equação	C1	C2.10 ¹	C3.10 ⁴	C4.10 ⁸	C5
propano	E.1	-4,224	3,063	-1,586	3,215	----
<i>n</i> -butano	E.1	9,487	3,313	-1,108	-0,2822	----
<i>i</i> -pentano	E.1	-9,525	5,066	-2,729	5,723	----
<i>n</i> -pentano	E.1	-3,626	4,873	-2,580	5,305	----

Tabela V.9 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 2 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	Equação	C1	C2.10 ¹	C3.10 ⁴	C4.10 ⁸	C5
Metano	E.1	19,25	0,5213	0,1197	-1,132	----
Etano	E.1	5,409	1,781	-0,6938	0,8713	----
Propeno	E.1	3,710	2,345	-1,160	2,205	----
Propano	E.1	-4,224	3,063	-1,586	3,215	----
<i>iso</i> -Butano	E.1	-1,390	3,847	-1,846	2,895	----
1-Buteno	E.1	-2,994	3,532	-1,990	4,436	----
<i>iso</i> -Buteno	E.1	16,05	2,804	-1,091	0,9098	----
<i>trans</i> -2-Buteno	E.1	18,32	2,564	-0,7013	-0,8989	----
<i>cis</i> -2-Buteno	E.1	0,4396	2,953	-1,018	-0,0616	----
1,3-Butadieno	E.1	-1,687	3,419	-2,340	6,335	----
<i>n</i> -Butano	E.1	9,487	3,313	-1,108	-0,2822	----
<i>n</i> -Pentano	E.1	-3,626	4,873	-2,580	5,305	----

Tabela V.10 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 3 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	Equação	C1	C2.10 ¹	C3.10 ⁴	C4.10 ⁸	C5
2-Penteno	E.1	-14,29	4,601	-2,541	5,455	----
2-Buteno	E.1	0,4396	2,953	-1,018	-0,0616	----
3-Hexeno	E.1	-21,73	5,811	-3,362	7,457	----

Tabela V.11 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 4 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	Equação	C1	C2.10 ¹	C3.10 ⁴	C4.10 ⁸	C5
Óx. de etileno	E.1	-7,519	2,222	-1,256	2,592	----
Água	E.1	32,24	0,01924	0,1055	-0,3596	----
Etileno glicol	E.1	35,70	2,483	-1,497	3,010	----
Dietil. glicol	E.1	73.06	3.461	-1.468	1.846	----

Tabela V.12 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 5 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	Equação	C1	C2.10 ¹	C3.10 ⁴	C4.10 ⁸	C5
<i>i</i> -Buteno	E.1	16,05	2,804	-1,091	0,9098	----
Metanol	E.1	21,15	0,7092	0,2587	-2,852	----
MTBE	E.1	2,534	5,136	-2,596	4,303	----
<i>n</i> -Butano	E.1	9,487	3,313	-1,108	-0,2822	----

Tabela V.13 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 6 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	Equação	C1	C2.10 ¹	C3.10 ⁴	C4.10 ⁸	C5
Acido Acético	E.1	4,840	2,549	-1,753	4,949	----
Metanol	E.1	21,15	0,70920	0,2587	-2,852	----
Acetato de Metila	E.1	16,55	2,245	-0,4342	2,914	----
Água	E.1	32,24	0,01924	0,1055	-0,3596	----

Tabela V.14 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 7 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	Equação	C1	C2.10 ¹	C3.10 ⁴	C4.10 ⁸	C5
Etanol	E.1	9,014	2,14	-0,8390	0,13730	----
<i>i</i> -Buteno	E.1	16,05	2,804	-1,091	0,9098	----
1-buteno	E.1	-2,994	3,532	-1,990	4,436	----
<i>cis</i> -2-buteno	E.1	0,4396	2,953	-1,018	-0,0616	----
ETBE	E.1	-1,539	6,3648	-3,634	7,730	----

Tabela V.15 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 1 em fase líquida (método de contribuição de grupos; POLING, PRAUSNITZ & O'CONNELL, 2004).

ELEMENTO	Equação	C1	C2.10 ¹	C3.10 ⁴	C4	C5
propano	E.1	87,19	-0,6110	4,128	----	----
<i>n</i> -butano	E.1	110,4	-0,6567	5,016	----	----
<i>i</i> -pentano	E.1	115,6	-0,1138	5,773	----	----
<i>n</i> -pentano	E.1	133,7	-0,7024	5,904	----	----

Tabela V.16 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 2 em fase líquida (GREEN & PERRY, 2008).

ELEMENTO	Eq.	C1	C2	C3	C4	C5
Metano	E.2	2,078	38,88	-8,1571	19,42	----
Etano	E.2	1,392	89,72	29,054	-59,64	----
Propeno	E.1	114,1	-0,3437	1,090.10 ⁻³	----	----
Propano	E.2	1,992	113,6	20,024	-27,62	----
<i>iso</i> -Butano	E.1	172,4	-1,784	1,476.10 ⁻²	-4,791.10 ⁻⁵	5,808.10 ⁻⁸
1-Buteno	E.1	182,0	-1,611	1,196.10 ⁻²	-3,745.10 ⁻⁵	4,503.10 ⁻⁸
<i>iso</i> -Buteno	E.1	87,68	0,2171	-9,153.10 ⁻⁴	2,266.10 ⁻⁶	----
<i>trans</i> -2-Buteno	E.1	112,8	-0,1047	5,214.10 ⁻⁴	----	----
<i>cis</i> -2-Buteno	E.1	126,7	-0,06547	-6,400.10 ⁻⁴	2,9120.10 ⁻⁶	----
1,3-Butadieno	E.1	128,9	-0,3231	1,015.10 ⁻³	3,200.10 ⁻⁸	----
<i>n</i> -Butano	E.1	191,0	-1,675	1,250.10 ⁻²	-3,8740.10 ⁻⁵	4,612.10 ⁻⁸
<i>n</i> -Pentano	E.1	159,0	-0,2705	9,954.10 ⁻⁴	----	----

Tabela V.17 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 3 em fase líquida (método de contribuição de grupos; POLING, PRAUSNITZ & O'CONNELL, 2004).

ELEMENTO	Equação	C1	C2.10 ¹	C3.10 ⁴	C4	C5
2-Penteno	E.1	155,0	-2,396	7,689	----	----
2-Buteno	E.1	131,7	-2,350	6,801	----	----
3-Hexeno	E.1	165,4	-2,015	8,734	----	----

Tabela V.18 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 4 em fase líquida (GREEN & PERRY, 2008).

ELEMENTO	Equação	C1	C2.10 ¹	C3.10 ⁴	C4.10 ⁶	C5.10 ⁹
Óx. de etileno	E.1	144,710	-7,5887	28,261	-3,0640	----
Água	E.1	276,370	-20,901	81,250	-14,116	9,3701
Etileno glicol	E.1	35,540	4,3678	-1,8486	----	----
Dietil. glicol	E.1	126.618	8,5587	-19,468	1,8725	----

Tabela V.19 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 5 em fase líquida (GREEN & PERRY, 2008).

ELEMENTO	Equação	C1	C2.10 ¹	C3.10 ⁴	C4.10 ⁶	C5.10 ⁹
<i>i</i>-Buteno	E.1	87,680	2,171	-9,1530	2,2660	----
Metanol	E.1	105,800	-3,6223	9,3790	----	----
MTBE	E.1	134,300	0,94356	-0,03200	0,97950	----
<i>n</i>-Butano	E.1	191,030	-16,75	125,00	-38,740	46,121

Tabela V.20 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 6 em fase líquida (GREEN & PERRY, 2008).

ELEMENTO	Equação	C1	C2.10 ¹	C3.10 ⁴	C4.10 ⁶	C5.10 ⁹
Acido Acético	E.1	139,640	-3,208	8,9850	----	----
Metanol	E.1	105,800	-3,6223	9,3790	----	----
Acetato de Metila	E.1	61,260	2,709	----	----	----
Água	E.1	276,370	-20,901	81,250	-14,116	9,3701

Tabela V.21 - Parâmetros para cálculo da capacidade calorífica (kJ/(kmol.K)) dos componentes do exemplo 7 em fase líquida (GREEN & PERRY, 2008).

ELEMENTO	Equação	C1	C2.10 ¹	C3.10 ⁴	C4.10 ⁶	C5.10 ⁹
Etanol	E.1	102,640	-1,3963	-0,30341	2,0386	-----
<i>i</i> -Buteno	E.1	87,680	2,171	-9,1530	2,2660	-----
1-buteno	E.1	182,050	-16,11	119,63	-37,454	45,027
<i>cis</i> -2-buteno	E.1	126,680	-0,6547	-6,4000	2,9120	-----
ETBE	E.1	119,148	6,3558	-19,715	3,0493	-----

Tabela V.22 - Parâmetros da equação de Antoine para cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 1, parâmetros para T em K e P em bar (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	A	B	C
propano	9,1058	1872,46	-25,16
<i>n</i> -butano	9,0580	2154,90	-34,42
<i>i</i> -pentano	9,0136	2348,67	-40,05
<i>n</i> -pentano	9,2173	2477,07	-39,94

Tabela V.23 - Parâmetros da equação de Riedel para cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 2, parâmetros para T em K e P em bar (GREEN & PERRY, 2008).

ELEMENTO	A	B	C	D	E
Metano	27,69	-1324,4	-3,4366	3,102.10 ⁻⁵	2
Etano	40,34	-2598,7	-5,1283	1,491.10 ⁻⁵	2
Propeno	32,39	-3097,8	-3,4425	9,999.10 ⁻¹⁷	6
Propano	47,56	-3492,6	-6,0669	1,092.10 ⁻⁵	2
<i>iso</i> -Butano	96,92	-5039,9	-15,012	2,272.10 ⁻²	1
1-Buteno	40,32	-4019,2	-4,5229	4,883.10 ⁻¹⁷	6
<i>iso</i> -Buteno	66,50	-4634,1	-8,9575	1,341.10 ⁻⁵	2
<i>trans</i> -2-Buteno	60,19	-4563,1	-7,9053	1,132.10 ⁻⁵	2
<i>cis</i> -2-Buteno	61,03	-4691,2	-7,9776	1,037.10 ⁻⁵	2
1,3-Butadieno	64,06	-4621,9	-8,5323	1,227.10 ⁻⁵	2
<i>n</i> -Butano	54,83	-4363,2	-7,046	9,451.10 ⁻⁶	2
<i>n</i> -Pentano	67,22	-5420,3	-8,8253	9,617.10 ⁻⁶	2

Tabela V.24 - Parâmetros da equação de Antoine para o cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 3, parâmetros para T em K e P em bar (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	A	B	C
2-Penteno	9,210	2461,99	-42,39
2-Buteno	9,177	2201,76	-36,60
3-Hexeno	9,2182	2680,52	-48,40

Tabela V.25 - Parâmetros da equação de Antoine para cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 4, parâmetros para T em K e P em bar (SINNOTT, 1999).

ELEMENTO	A	B	C
Óx. de etileno	10.1198	2567.61	-29.01
Água	11.6834	2816.44	-46.13
Etileno glicol	13.6299	6022.18	-28.25
Dietil. glicol	10.4124	4122.52	-122.5

Tabela V.26 - Parâmetros da equação de Riedel para cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 5, parâmetros para T em K e P em bar (GREEN & PERRY, 2008).

ELEMENTO	A	B	C	D	E
<i>i</i>-Buteno	66,4971	-4634,1	-8,9575	$1,3413 \cdot 10^{-5}$	2
Metanol	71,2051	-6904,5	-8,8622	$7,4664 \cdot 10^{-6}$	2
MTBE	45,6382	-5201,7	-5,1429	$1,6529 \cdot 10^{-17}$	6
<i>n</i>-Butano	54,8301	-4363,2	-7,046	$9,4509 \cdot 10^{-6}$	2

Tabela V.27 - Parâmetros da equação de Riedel para cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 6, parâmetros para T em K e P em bar (GREEN & PERRY, 2008).

ELEMENTO	A	B	C	D	E
Acido Acético	41,7571	-6304,5	-4,2985	$5,8865 \cdot 10^{-18}$	6
Metanol	71,2051	-6904,5	-8,8622	$7,4664 \cdot 10^{-6}$	2
Acetato de Metila	49,7541	-5618,6	-5,6473	$2,1080 \cdot 10^{-17}$	6
Água	62,1361	-7258,2	-7,3037	$4,1653 \cdot 10^{-6}$	2

Tabela V. 28 - Parâmetros da equação de Antoine para cálculo da pressão de vapor dos componentes do exemplo 7, parâmetros para T em K e P em bar (SINNOTT, 1999).

ELEMENTO	A	B	C
Etanol	12,2917	3803,98	-41,68
<i>i</i> -Buteno	9,1326	2125,75	-33,15
1-buteno	9,1362	2132,42	-33,15
<i>cis</i> -2-buteno	9,1969	2210,71	-36,15
ETBE	9,1127	2573,37	-63,15

Tabela V. 29 - Propriedades padrão de formação dos componentes do exemplo 3 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	H_f° (kJ/kmol)	G_f° (kJ/kmol)
2-Penteno	$-2,809 \cdot 10^4$	$7,189 \cdot 10^4$
2-Buteno	$-6,990 \cdot 10^3$	$6,590 \cdot 10^4$
3-Hexeno	$-4,765 \cdot 10^4$	$8,307 \cdot 10^4$

Tabela V.30 - Entalpia padrão de formação dos componentes do exemplo 4 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	H_f° (kJ/kmol)
Óx. de etileno	$-5,267 \cdot 10^4$
Água	$-2,420 \cdot 10^4$
Etileno glicol	$-3,896 \cdot 10^5$
Dietil. glicol	$-5,715 \cdot 10^5$

Tabela V.31 - Entalpia padrão de formação dos componentes do exemplo 5 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	H_f° (kJ/kmol)
<i>i</i> -Buteno	$-1,691 \cdot 10^4$
Metanol	$-2,013 \cdot 10^5$
MTBE	$-2,931 \cdot 10^5$
<i>n</i> -Butano	$-1,262 \cdot 10^5$

Tabela V. 32 - Entalpia padrão de formação dos componentes do exemplo 6 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	H_f° (kJ/kmol)
Acido Acético	$-4,351.10^5$
Metanol	$-2,013.10^5$
Acetato de Metila	$-4,097.10^5$
Água	$-2,420.10^4$

Tabela V. 33 - Entalpia padrão de formação dos componentes do exemplo 7 no estado de gás ideal (REID, PRAUSNITZ & POLING, 1987).

ELEMENTO	H_f° (kJ/kmol)
Etanol	$-2,350.10^5$
<i>i</i> -Buteno	$-1,694.10^4$
1-buteno	$-1,260.10^2$
<i>cis</i> -2-buteno	$-6,990.10^3$
ETBE	$-3,165.10^5$

Tabela V. 34 - Parâmetros de iteração binária da equação de Wilson A_{ij} (kJ/kmol) dos componentes dos exemplo 4 (OKASINSKI & DOHERTY, 1998).

$i \backslash j$	Óx. de etileno	Água	Etileno glicol	Dietil. glicol
Óx. de etileno	0.00	522.83	-332.50	-332.50
Água	7973.74	0.00	5296.99	5296.99
Etileno glicol	2660.27	-5295.86	0.00	0.00
Dietil. Glicol	2660.27	-5295.86	0.00	0.00

Tabela V. 35 - Parâmetros de iteração binária da equação de Wilson A_{ij} (kJ/kmol) dos componentes dos exemplo 5 (UNG & DOHERTY, 1995).

$i \backslash j$	<i>i</i> -Buteno	Metanol	MTBE	<i>n</i> -Butano
<i>i</i> -Buteno	0,0000	711,2603	-126,5564	0,0000
Metanol	10781,5538	0,0000	6205,9088	9555,7230
MTBE	1136,2359	-1700,3366	0,0000	0,0000
<i>n</i> -Butano	0,0000	1599,7227	0,0000	0,0000

Tabela V. 36 - Parâmetros de iteração binária da equação de Wilson A_{ij} (kJ/kmol) dos componentes dos exemplo 6 (SONG et al., 1995).

i \ j	HOAc	MeOH	MeOAc	Água
HOAc	0,00	10607,28	4699,24	993,80
MeOH	-2290,84	0,00	3402,36	449,29
MeOAc	-2914,17	-130,51	0,00	2701,70
Água	2753,18	1964,60	8025,88	0,00

ANEXO VI – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

VI.1 – EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON

A equação de estado de Peng-Robinson propõe que comportamento da fase vapor é representada pela Equação (VI.1.1).

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V \cdot (V + b) + b \cdot (V - b)} \quad (\text{VI.1.1})$$

em que;

$$a = 0,45724 \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c} \cdot \alpha(T) \quad (\text{VI.1.2})$$

$$b = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (\text{VI.1.3})$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \cdot (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (\text{VI.1.4})$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (\text{VI.1.5})$$

Para que a equação de estado possa ser estendida para misturas é necessária a aplicação de regras de mistura (SANDLER, 1994):

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i \cdot y_j \cdot a_{ij} \quad (\text{VI.1.6})$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i \cdot y_j \cdot b_{ij} \quad (\text{VI.1.7})$$

$$a_{i,j} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (\text{VI.1.8})$$

$$b_{i,j} = \frac{1}{2} \cdot (b_i + b_j) \cdot (1 - l_{ij}) \quad (\text{VI.1.9})$$

onde k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária obtidos pelo ajuste de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para k_{ij} ou dados de equilíbrio líquido-vapor e densidade para k_{ij} e l_{ij} . Geralmente l_{ij} é considerado igual a zero, neste caso tem-se:

$$b = \sum_{i=1}^n y_i \cdot b_i \quad (\text{VI.1.10})$$

e na falta dos valores de k_{ij} , os mesmos também podem ser considerados iguais a zero.

Os fatores de compressibilidade podem ser calculados pela equação de Peng-Robinson na forma

$$Z^3 + (B-1) \cdot Z^2 + (A-3 \cdot B^2 - 2 \cdot B) \cdot Z + (-A \cdot B + B^2 + B^3) = 0 \quad (\text{VI.1.11})$$

em que;

$$A = 0,45724 \cdot \frac{P_r}{T_r^2} \cdot \alpha(T) \quad (\text{VI.1.12})$$

$$B = 0,07780 \cdot \frac{P_r}{T_r} \quad (\text{VI.1.13})$$

O método de Cardan (ANEXO IV) permite que sejam determinadas todas as raízes reais de um polinômio cúbico sem a necessidade de cálculos iterativos.

VI.2 – CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE FUGACIDADE

Os coeficientes de fugacidade para componentes puros e misturas são dados pelas Equações (VI.2.1) e (VI.2.2) (ORBEY & SANDLER, 1998), respectivamente:

$$\ln(\phi) = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{V=\infty}^V \left[\frac{R \cdot T}{V} - P \right] dV - \ln(Z) + (Z-1) \quad (\text{VI.2.1})$$

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{v=\infty}^v \left[\frac{R \cdot T}{v} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,v,N_{j \neq i}} \right] dv - \ln(Z) \quad (\text{VI.2.2})$$

Aplicando a equação de Peng-Robinson nas Equações (VI.2.1) e (VI.2.2) obtém-se os coeficientes de fugacidade para componentes puros, Equação (VI.2.3), e para misturas, Equação (VI.2.4), lembrando que nestas equações o

fator de compressibilidade deve pertencer à fase que se deseja calcular o coeficiente de fugacidade.

$$\ln(\phi) = (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2} \cdot B} \cdot \ln\left(\frac{Z+(1+\sqrt{2}) \cdot B}{Z+(1-\sqrt{2}) \cdot B}\right) \quad (\text{VI.2.3})$$

$$\begin{aligned} \ln(\hat{\phi}_i) = & \frac{B_i}{B} \cdot (Z-1) - \ln(Z-B) + \\ & - \frac{A}{2\sqrt{2} \cdot B} \cdot \left[\frac{2 \sum_{j=1}^n z_j \cdot A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B} \right] \cdot \ln\left(\frac{Z+(1+\sqrt{2}) \cdot B}{Z+(1-\sqrt{2}) \cdot B}\right) \end{aligned} \quad (\text{VI.2.4})$$

em que z_j representa as frações molares da fase correspondente.

$$A = \frac{a \cdot P}{(R \cdot T)^2} \quad (\text{VI.2.5})$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad (\text{VI.2.6})$$

$$A_{ij} = \sqrt{A_i \cdot A_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (\text{VI.2.7})$$

VI.3 – PRESSÃO DE VAPOR

A pressão de vapor pode ser calculada por várias equações, sendo a mais conhecida a equação de Antoine:

$$\ln(P^{sat}) = A - \frac{B}{T+C} \quad (\text{VI.3.1})$$

No entanto, a equação de Antoine é válida apenas em uma faixa não muito ampla de temperatura, e se for usada fora desta faixa os erros podem ser consideráveis. Se for necessário trabalhar em uma faixa ampla de temperatura é preferível usar outra equação que modele a pressão de vapor, tal como a equação de Wagner:

$$\ln(P_r^{sat}) = \frac{a \cdot \tau + b \cdot \tau^{1.5} + c \cdot \tau^3 + d \cdot \tau^6}{1 - \tau} \quad (\text{VI.3.2})$$

em que;

$$\tau = 1 - T_r \quad (\text{VI.3.3})$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{VI.3.4})$$

$$P_r^{sat} = \frac{P^{sat}}{P_c} \quad (\text{VI.3.5})$$

Outra equação que, apesar de ser mais complexa, representa com maior precisão a pressão de vapor é a equação de Riedel:

$$\ln(P^{sat}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E \quad (\text{VI.3.6})$$

VI.4 – COEFICIENTE DE ATIVIDADE

O coeficiente de atividade na fase líquida pode ser calculado a partir de vários modelos, dentre eles Wilson e UNIFAC.

O modelo de Wilson é representado pela seguinte equação:

$$\frac{G^E}{R \cdot T} = - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \cdot \Lambda_{ij} \right) \quad (\text{VI.4.1})$$

onde

$$\ln(\gamma_i) = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \cdot \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^n \frac{x_k \cdot \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot \Lambda_{kj}} \quad (\text{VI.4.2})$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \cdot \exp \left(- \frac{A_{ij}}{R \cdot T} \right) \quad (\text{VI.4.3})$$

em que V_i e V_j são os volumes molares dos respectivos componentes e A_{ij} é o parâmetro de interação binária de Wilson que independe da composição e temperatura.

No modelo de contribuição de grupos UNIFAC o coeficiente de atividade é calculado como uma soma das contribuições combinatorial (*comb*) e residual (*res*).

$$\ln(\gamma_k) = \ln(\gamma_k^{comb}) + \ln(\gamma_k^{res}) \quad (\text{VI.4.4})$$

em que a contribuição combinatorial é dada por:

$$\ln(\gamma_k^{comb}) = \ln\left(\frac{\Phi_k}{x_k}\right) + \left(1 - \frac{\Phi_k}{x_k}\right) - 5 \cdot q_k \cdot \left[\ln\left(\frac{\Phi_k}{\theta_k}\right) + \left(1 - \frac{\Phi_k}{\theta_k}\right) \right] \quad (\text{VI.4.5})$$

onde

$$\Phi_j = \frac{x_j \cdot r_j}{\sum_i x_i \cdot r_i} \quad (\text{VI.4.6})$$

$$\theta_j = \frac{x_j \cdot q_j}{\sum_i x_i \cdot q_i} \quad (\text{VI.4.7})$$

$$r_j = \sum_k v_k^{(j)} \cdot R_k \quad (\text{VI.4.8})$$

$$q_j = \sum_k v_k^{(j)} \cdot Q_k \quad (\text{VI.4.9})$$

e a contribuição residual por:

$$\ln(\gamma_l^{res}) = \sum_m v_m^{(l)} \cdot \left[\ln(\Gamma_m) - \ln(\Gamma_m^{(l)}) \right] \quad (\text{VI.4.10})$$

onde

$$\ln(\Gamma_m) = Q_m \cdot \left[1 - \ln\left(\sum_i \Theta_i \cdot \Psi_{im}\right) - \sum_j \frac{\Theta_j \cdot \Psi_{mj}}{\sum_i \Theta_i \cdot \Psi_{ij}} \right] \quad (\text{VI.4.11})$$

$$\Theta_j = \frac{X_j \cdot Q_j}{\sum_i X_i \cdot Q_i} \quad (\text{VI.4.12})$$

$$X_j = \frac{\sum_i v_j^{(i)} \cdot x_i}{\sum_i \sum_k v_k^{(i)} \cdot x_i} \quad (\text{VI.4.13})$$

$$\Psi_{mj} = \exp\left(-\frac{a_{mj}}{T}\right) \quad (\text{VI.4.14})$$

$$\ln(\Gamma_m^{(l)}) = Q_m \cdot \left[1 - \ln\left(\sum_i \Theta_i^{(l)} \cdot \Psi_{im}\right) - \sum_j \frac{\Theta_j^{(l)} \cdot \Psi_{mj}}{\sum_i \Theta_i^{(l)} \cdot \Psi_{ij}} \right] \quad (\text{VI.4.15})$$

$$\Theta_i^{(l)} = \frac{X_j^{(l)} \cdot Q_j}{\sum_i X_i^{(l)} \cdot Q_i} \quad (\text{VI.4.16})$$

$$X_i^{(l)} = \frac{V_j^{(l)}}{\sum_i V_i^{(l)}} \quad (\text{VI.4.17})$$

em que R_k e Q_k são, respectivamente, parâmetros relacionados ao volume de Van der Waals e à área superficial do grupo k , a_{ij} parâmetros de interação entre os grupos i e j e x_j a fração molar do componente j em solução. Valores de R_k , Q_k e a_{ij} para uma grande quantidade de grupos são disponibilizados por POLING, PRAUSNITZ & O'CONNELL (2004).

VI.5 – ENTALPIAS RESIDUAL, DE EXCESSO E DE VAPORIZAÇÃO

As equações empregadas para o cálculo das entalpias residual e de excesso são (SMITH, VAN NESS & ABBOTT, 1996):

$$H^R = -R \cdot T^2 \cdot \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (\text{VI.5.1})$$

$$h^E = -R \cdot T^2 \cdot \left[\frac{\partial(G^E/R \cdot T)}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (\text{VI.5.2})$$

onde

$$\frac{G^E}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln(\gamma_i) \quad (\text{VI.5.3})$$

ou, quando a fase líquida também é modelada por uma equação de estado (ORBEY & SANDLER, 1998)

$$\frac{G_{EOS}^E}{R \cdot T} = \ln(\hat{\phi}(T, P, x)) - \sum_i^n x_i \cdot \ln(\phi_i(T, P)) \quad (\text{VI.5.4})$$

A entalpia residual necessita de uma equação de estado para modelar a fase gasosa, enquanto que a entalpia de excesso requer uma equação para modelar a energia livre de Gibbs em excesso, esta equação também pode ser uma equação de estado que, neste caso, deve ser aplicada à Equação (VI.5.4). Definida a equação que modela a energia livre de Gibbs em excesso, com a diferenciação da mesma é possível calcular a entalpia de excesso da fase líquida conforme Equação (VI.5.2). As equações para cálculo da entalpia residual modeladas pela equação de estado de Peng-Robinson são obtidas aplicando esta equação de estado na Equação (VI.5.1) (SANDLER, 1998):

$$\frac{H^R}{R \cdot T} = (Z^v - 1) - \frac{T \cdot \frac{da}{dT} - a}{2\sqrt{2} \cdot b \cdot R \cdot T} \cdot \ln \left(\frac{Z^v + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z^v + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \right) \quad (\text{VI.5.5})$$

onde, para compostos puros

$$\frac{da}{dT} = -0,45724 \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c} \cdot \kappa \cdot \sqrt{\frac{\alpha(T)}{T \cdot T_c}} \quad (\text{VI.5.6})$$

e para misturas (ORBHEY & SANDLER, 1996)

$$\frac{da}{dT} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i \cdot y_j \cdot \frac{da_{ij}}{dT} \quad (\text{VI.5.7})$$

$$\frac{da_{ij}}{dT} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{a_i \cdot a_j}} \cdot \left(a_i \cdot \frac{da_j}{dT} + a_j \cdot \frac{da_i}{dT} \right) \cdot (1 - k_{ij}) \quad (\text{VI.5.8})$$

Para cálculo da entalpia de vaporização é usada a equação de Clapeyron:

$$\Delta H^{vap} = T \cdot \Delta V^{vap} \cdot \frac{dP^{vap}}{dT} \quad (\text{VI.5.9})$$

na forma adimensional (POLING, PRAUSNITZ & O'CONNELL, 2004)

$$\frac{\Delta H^{vap}}{R \cdot T_c} = \Delta Z^{vap} \cdot \left(- \frac{d \ln(P_r^{vap})}{d(1/T_r)} \right) \quad (\text{VI.5.10})$$

Aplicando as equações de Antoine, Wagner e Riedel à Equação (VI.5.10) obtém-se as Equações (VI.5.11), (VI.5.12) e (VI.5.13), respectivamente.

$$\left(-\frac{d \ln(P_r^{vap})}{d(1/T_r)} \right) = \frac{B}{T_c} \cdot \left(\frac{T_r}{T_r + C/T_c} \right)^2 \quad (\text{VI.5.11})$$

$$\left(-\frac{d \ln(P_r^{vap})}{d(1/T_r)} \right) = -a + b \cdot \tau^{0.5} \cdot (0,5 \cdot \tau - 1,5) + \\ + c \cdot \tau^2 \cdot (2 \cdot \tau - 3) + d \cdot \tau^5 \cdot (5 \cdot \tau - 6) \quad (\text{VI.5.12})$$

$$\left(-\frac{d \ln(P_r^{vap})}{d(1/T_r)} \right) = \left(-\frac{B}{T_c} + C \cdot T_r + D \cdot E \cdot T_r^{E+1} \cdot T_c^E \right) \quad (\text{VI.5.13})$$

VI.6 – CONSTANTE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

Se tivermos a disposição capacidades caloríficas expressas pelo seguinte modelo:

$$C_{p_i} = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3 + \frac{e_i}{T^2} \quad (\text{VI.6.1})$$

então, calcula-se a constante de equilíbrio químico da seguinte forma (SMITH & VAN NESS, 1980);

$$\Delta a = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot a_i \quad (\text{VI.6.2})$$

$$\Delta b = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot b_i \quad (\text{VI.6.3})$$

$$\Delta c = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot c_i \quad (\text{VI.6.4})$$

$$\Delta d = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot d_i \quad (\text{VI.6.5})$$

$$\Delta e = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot e_i \quad (\text{VI.6.6})$$

$$\Delta H^o = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot H_i^o \quad (\text{VI.6.7})$$

$$\Delta G^o = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot G_i^o \quad (\text{VI.6.8})$$

$$\Delta H_0 = \Delta H^o - \Delta a \cdot T_{ref} - \frac{\Delta b}{2} \cdot T_{ref}^2 - \frac{\Delta c}{3} \cdot T_{ref}^3 - \frac{\Delta d}{4} \cdot T_{ref}^4 + \frac{\Delta e}{T_{ref}} \quad (\text{VI.6.9})$$

$$I = \frac{\Delta H_0}{R \cdot T_{ref}} - \frac{\Delta a}{R} \cdot \ln(T_{ref}) - \frac{\Delta b}{2 \cdot R} \cdot T_{ref} - \frac{\Delta c}{6 \cdot R} \cdot T_{ref}^2 - \frac{\Delta d}{12 \cdot R} \cdot T_{ref}^3 + \frac{\Delta e}{2 \cdot R \cdot T_{ref}^2} - \frac{\Delta G^o}{R \cdot T_{ref}} \quad (\text{VI.6.10})$$

$$\ln(K) = \frac{\Delta a}{R} \cdot \ln(T) + \frac{\Delta b}{2 \cdot R} \cdot T + \frac{\Delta c}{6 \cdot R} \cdot T^2 + \frac{\Delta d}{12 \cdot R} \cdot T^3 + \frac{\Delta e}{2 \cdot R \cdot T^2} + I - \frac{\Delta H_0}{R \cdot T} \quad (\text{VI.6.11})$$