UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

P

P

E

Q

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DINÂMICA E ESTUDO DOS EFEITOS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA DESTILAÇÃO EM BATELADA: MAPEAMENTO DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS DE PROCESSO

Jonathan da Cunha Teixeira

Recife/PE

Janeiro/2010

PPEQ - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
CEP. 50740-521 – Cidade Universitária- Recife - PE
Telefaxs: 0-xx-81- 21267289

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

DINÂMICA E ESTUDO DOS EFEITOS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA DESTILAÇÃO EM BATELADA: MAPEAMENTO DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS DE PROCESSO.

JONATHAN DA CUNHA TEIXEIRA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito necessário à obtenção do título de mestre em engenharia química.

Área de concentração: Processos Químicos Industriais
Orientador: Prof. Dr. José Marcos F. da Silva.
Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch.

RECIFE – PE
FEVEREIRO, 2010

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 26 de fevereiro de 2010 a Banca Examinadora constituída pelos professores:

Prof.Dr.José Marcos Francisco da Silva
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr.Luiz Stragevitch
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr. Sergio Lucena
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr.Eduardo Coselli Vasco de Toledo
Petrobras - Refinaria de Paulinia(REPLAN) - SP

Ao meu Pai Eterno e todo poderoso e à minha família

“Daí-me uma alavanca e um ponto de apoio e eu moverei o mundo”

Arquimedes

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me abençoado com a inteligência que advém Dele e por ter me guiado durante toda a minha vida.

Aos meus pais Josué (Painho) e Raquel (Mainha) e as minhas irmãs, Jamilly (Millynha), Lara (mosquitinho), Larissa (gordinha) e Lívia (cabeção), por tudo que sou hoje. Em especial, agradecer a Mainha e Millynha que sempre se mostraram companheiras em tudo, compartilhando de todos os sentimentos ao longo desta etapa da minha vida.

Aos Profs. José Marcos e Luiz pela orientação, ajuda, paciência, participação ativa e credibilidade depositada no meu trabalho.

Aos meus amigos do mestrado: Ana Carolina (Carolzinha), Viviane (Vivi), Josemar (Juninho), Charles Bronzo (Alma sebosa careca) e Léa, pois o que é verdadeiro fica!

A todos os integrantes do laboratório de combustíveis da UFPE (LAC), em especial Suzana (Sinhá), Cláudio (café-com-leite), Luciana (Luluzinha), pela amizade, confiança e conselhos. Pela amizade dos integrantes da "salinha" da pós do LAC em especial a Iury (Alma!), Paulo (Paulinho), Vicente (Silvio Santos), Leandro (Chopp), Luis Carlos (Lulinha) e Flávia (sete véus) pelos momentos de descontração.

A grande amizade dos colegas do LOPCA-FEQ da UNICAMP mais próximos: Dayana (Lady Dayana), Delba, Betânia, Eduardo Coselli (Urso), Prof. Rubens (Rubão), Cristiano (Baco), Igor (Igão) e Edvaldo (Ed) pela convivência, auxilio e apoio, no mês que passei realizando alguns trabalhos por lá, todos vocês fazem parte da minha segunda família, um obrigado especial à Urso pelos momentos e conversar que tivemos durante a minha estadia.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pela oportunidade e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS viii
LISTA DE TABELAS xi
NOMECLATURA xii
RESUMO xvi
ABSTRACT xvii
Capítulo 1. 1
Introdução 1
1.1 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO 3
Capítulo 2. 4
Fundamentação teórica 4
2.1 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR 4
2.2 COEFICIENTES DE ATIVIDADE 7
2.2.1 Modelo de coeficiente de atividade NRTL 7
2.3 TRANSFERENCIA DE MASSA 8
2.3.1 Transferência de massa entre fases 9
2.3.2 Coeficiente global de transferência de massa 11
2.3.3 Teoria dos filmes 13
2.3.4 Teoria da penetração e da superfície renovada 14
2.3.4 Correlações para o calculo do coeficiente de difusão 15
2.4 ANÁLISES DOS COMPORTAMENTOS DINÂMICOS 16
2.4.1 Estabilidade de sistemas dinâmicos 17
Estabilidade de Liapunov 18
Estabilidade assintótica 18
Estabilidade estrutural 19
2.4.2 Linearização 20
2.4.3 Teoria da bifurcação 22
Ponto de Bifurcação 26
Ponto Limite 27
2.4.4 Tipos de bifurcação 27
Bifurcação nó-sela 27
Bifurcação transcrítica 29

Bifurcação pitchfork 30
Capítulo 3. 4
Revisão da Literatura 4
3.1 PROCESSO DE DESTILAÇÃO 4
3.1.1 DESTILAÇÃO EM BATELADA SIMPLES 6
3.2 CONCEITOS DE EQUILÍBRIO, NÃO-EQUILÍBRIO E IRREVERSIBILIDADE 8
3.2.1 Conceitos de Estágios de Equilíbrio 8
3.2.2 Conceitos de estágios de não-equilíbrio 9
3.3 MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS 11
3.4 FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS USADAS NA ANÁLISE DINÂMICA 16
Capítulo 4. 19
Metodologia 19
4.1 Curvas Residuais empregando o modelo irreversível 19
4.2 Análise dinâmica de um destilador em batelada simples operando irreversivelmente 20
Capítulo 5. 21
Resultados e discussão 21
5.1 Curvas residuais empregando o modelo irreversível 21
5.2 Análises das variáveis de um destilador em batelada simples operando irreversivelmente 25
Capitulo 6. 38
Conclusões 38
Capitulo 7. 39
Recomendações e sugestões para trabalhos futuros 39
Capitulo 8. 40
Referências bibliográficas 40
Apêndice A. Modelo Irreversível. 47
A1. Descrição do modelo 47
Apêndice B. Parâmetros termodinâmicos de equilíbrio. 50
B1. Parâmetros termodinâmicos 50
Apêndice C. Algoritmo e Programa desenvolvido. 51
C1. Algoritmo 51

C2. Arquivo rcm.m 52
C3. Arquivo inputdat.m 58
C4. Funções auxiliares 60
Apêndice D. Dificuldades numéricas na análise dinâmica 69
Apêndice E. Artigo publicado. 70

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.3-1. Perfil de composição em uma região próxima a interface durante processo de transferência de massa entre fases. 10
Figura 2.4-1. (a) Estabilidade Lyapunov; (b) Assintoticamente estável (Strogatz, 1994). 19
Figura 2.4-2: Comparação da trajetória de três sistemas: (a)$\dot{x} = x$; (b) $\dot{x} = 2x$; (c) $\dot{x} = \sqrt{x}$. (Chen, 2004). 20
Figura 2.4-3: Comportamento de centro (a) e ciclo limite (b), para diversas condições iniciais. Adaptado: Bequette, 1998. 23
Figura 2.4-4: Resposta de um sistema no domínio do tempo para um nodo estável (a) e um nodo instável (b). Adaptado: Bequette, 1998. 25
Figura 2.4-5: Resposta de um sistema no domínio do tempo para um foco estável (a) e um foco instável (b). Adaptado: Bequette, 1998. 25
Figura 2.4-6: Órbita de soluções de um sistema bidimensional para duas condições iniciais: (a) uma variável de estado no domínio do tempo, (b) espaço de fase e (c) duas variáveis de estado no domínio do tempo. (Bequette, 1998)..... 26
Figura 2.4-7: Bifurcação sela: equação 2.4-13 (a) e diagrama de bifurcação (b). Fonte: Médio e Lines, 2001. 28
Figura 2.4-8: Bifurcação transcrítica: (a) equação 2.4-15 e (b) diagrama de bifurcação. Fonte: Médio e Lines, 2001. 30
Figura 2.4-9: Bifurcação *pitchfork* supercrítica: (a) equação 3.4-17 e (b) diagrama de bifurcação. Fonte: Médio e Lines, 2001. 31
Figura 3.1-1. Fluxograma de uma planta industrial..... 5
Figura 3.1-2. Representação esquemática do destilador em batelada 7
Figura 3.3-1. Mapas de curvas residuais (a) sistema zeotrópico, (b) sistema com formação de um azeótropo, (c) sistema com formação de dois azeótropos (Seader, 2006). 12
Figura 5.1-1. Comparação entre dados experimentais (experimento MIW11 Pelkonen *et al*. (2001)) e cálculos do modelo irreversível a 101,32 kPa. 22
Figura 5.1-2. Mapa de curvas residuais para o sistema metanol/isopropanol/água comparação entre o modelo de equilíbrio e o irreversível. 23

Figura 5.1-3. Comparação entre as curvas residuais próximas a separatriz para a mistura metanol/isopropanol/água a 101,32 kPa. 24
Figura 5.2-1. Perfil da pressão do seio do vapor (composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2 sob as condições: P*=101,32 kPa; q = 0,05 mol/s, δ=0,001 m). 26
Figura 5.2-2. Comparação entre curvas residuais construídas pelo modelo irreversível variando a área interfacial – A (composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2 sob as condições: P*=101,32 kPa; q = 0,05 mol/s, δ=0,001 m). 27
Figura 5.2-3. Separatrizes construídas pelo modelo irreversível variando a área interfacial (A). 28
Figura 5.2-4. Comparação entre composições azeotrópicas determinadas pelo modelo irreversível e de equilíbrio (q = 0,05 mol/s). 29
Figura 5.2-5. Comparação entre as curvas residuais próximas a separatriz, observação da mudança de estabilidade. 30
Figura 5.2-6. Diagrama de bifurcação do processo de destilação em batelada simples operando irreversivelmente, onde a área interfacial é o parâmetro de continuação. 31
Figura 5.2-7. Perfil da pressão no seio do vapor (composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2 sob as condições: P*=101,32 kPa; A = 100 m², δ=0,001 m). 32
Figura 5.2-8. Perfil dos coeficientes de transferência de massa efetivos para diferentes valores de fluxo molar (q) sob as condições: composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2; P*=101,32 kPa; A = 100 m², δ=0,001 m (a) q=0,01 mol/s; (b) q=0,1 mol/s; (c) q=0,25 mol/s e (d) q=0,5 mol/s. 33
Figura 5.2-9. Comparação entre curvas residuais construídas pelo modelo irreversível variando o fluxo molar – q (composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2 sob as condições: P*=101,32 kPa; A = 100 m², δ=0,001 m). 34
Figura 5.2-10. Separatrizes construídas pelo modelo irreversível variando o fluxo molar (q). 35
Figura 5.2-11. Comparação entre composições azeotrópicas determinadas pelo modelo irreversível e de equilíbrio (P*=101,32 kPa; A= 100 m², δ=0,001 m). 35
Figura 5.2-12. Comparação entre as curvas residuais e as separatrizes (composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2 sob as condições: P*=101,32 kPa; A = 100 m², δ=0,001 m). 36

Figura 5.2-13. Diagrama de bifurcação do processo de destilação em batelada simples operando irreversivelmente, onde o fluxo molar é o parâmetro de continuação..... 37
Figura A.1-1. Esquema do modelo dos filmes. 47

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.4-1: Classificação topológica de equilíbrios no plano. (*Médio e Lines, 2001).*24
Tabela 5.1-1. Composições azeotrópicas para isopropanol-água a 101.32 kPa. 23
Tabela B.1-1 Coeficientes da equação de Antoine. 50
Tabela B.1-2 Parâmetros do modelo NRTL. 50

NOMECLATURA

Δg_{ij} e Δg_{ji}	Parâmetro de energia característica de interação NRTL entre moléculas do tipo i e j
A	Área interfacial [m²]
B	Numero de azeótropos binários
C_i^b	Concentração do componente i no seio da fase líquida [mol/m³]
C_i^*	Concentração molar do componente i na interface [mol/m³]
C_i^S	Concentração de i na interface [mol/m³]
C_i^∞	Concentração de i no seio da fase de interesse [mol/m³]
D_{ij}	Coeficiente de difusão do componente i no componente j [m²/s]
$D_{i,eff}^V$	Difusividade efetiva do componente i no vapor
E_i^{Mp}	Eficiência de Murphree do componente i
f_i^α	Fugacidade do componente i na fase α
f_i	Fugacidade do componente i
$\hat{f}_i^V$, $\hat{f}_i^L$	Fugacidade do componente i na fase vapor e na fase líquida, respectivamente.
f_i^o	Fugacidade do componente i puro no estado de referencia
G^E	Energia livre de Gibbs em excesso
G	Energia livre de Gibbs
I_n	Matriz de identidade de ordem n
J_n^x	Matriz Jacobiana de ordem n
k_y, k_V, k_x e k_L	Coeficientes individuais de transferência de massa da fase y, vapor, x e líquida, respectivamente.
$k^V_{i,eff}$ e $k^L_{i,eff}$	Coeficientes de transferência de massa efetivos de componente i no vapor e nos filmes líquidos, respectivamente [m.s^{-1}]
K_i	Constante termodinâmica de equilíbrio
k_c	Coeficiente convectivo de transferência de massa [m.s^{-1}]

K_L e K_V	Coeficiente de transferência de massa global baseado na força motriz da fase líquida e vapor, respectivamente [m².s^{-1}]
Ln(δ)	Média logarítmica da espessura da interface [m]
l	Espessura do filme [m]
M_i	Massa molar do componente i [g/mol]
N, *n*	Numero de componentes
N_i^V	Fluxo molar total do componente i na fase vapor [mol/s]
N_i^Y	Fluxo molar total do component i na fase Y [mol/s]
P	Pressão total do sistema[kPa]
P*	Pressão total na interface[kPa]
P_i^L	Pressão do componente i na fase líquida [kPa]
P_i^{sat}	Pressão de vapor do componente i puro [kPa]
P_i^V	Pressão do componente i na fase vapor [kPa]
P_j	Pressão parcial da espécie j [kPa]
PM^L	Massa molecular da solução líquida [g/mol]
P_i^b	Pressão parcial do componente i no seio da fase vapor
P_i^I	Pressão parcial do componente i na interface
P_i^*	Pressão parcial do componente i na interface
P_i^b	Pressão parcial do componente i no seio da fase vapor
q	Vazão molar de retirada de vapor [mol/s]
R	Constante Universal dos gases [J/mol.K]
S	Entropia
S	Número de selas
t	Dimensão temporal
t_{exp}	Tempo de exposição dos aglomerados de matéria na interface
T_i^L	Temperatura absoluta do componente i na fase líquida [K]
T_i^V	Temperatura absoluta do componente i na fase líquida [K]
V_i^L	Volume molar do líquido saturado do componente i puro
V	Volume [m³]
x_i^o	Composição líquida inicial
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida

x^*, x_o	Ponto fixo, ponto estacionário, singularidade, ponto crítico ou estado estacionário de um sistema dinâmico
y_i^I	Fração molar do componente i na interface
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor
y_i^b	Fração molar do componente i no seio da fase

Gregas

α_i	Fator de irreversibilidade do componente i
α_{ij}	Parâmetro de interação NRTL entre moléculas do tipo i e j
γ_i	Coeficiente de atividade do componente i na fase líquida
δ	Espessura do filme gasoso-líquido [m]
λ	Autovalores
μ_o, μ e μ_c	Parâmetro de continuação
μ_i^L	Potencial químico do componente i na fase líquida
μ_i^V	Potencial químico do componente i na fase vapor
ρ^L	Massa especifica da fase líquida
υ_i	Volumes de difusão molecular utilizado na correlação de Fuller
$\hat{\phi}_i^V$	Coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor
ϕ_i^{sat}	Coeficiente de fugacidade do vapor do componente i puro

Sobrescritos

1,2,3…	Numero de componentes de nós (estáveis ou instáveis) e de selas
E	Propriedade em escesso
L	Fase líquida
sat	Estado saturado
V	Fase vapor
α, β e ζ	Representa a diferentes fases

Subscritos

b	bulk da fase
i	Componente i
I	Interface
o	Estado padrão

Siglas

ASOG	do inglês *Analitical Solution of Group*
CFD	Computational Fluid Dynamics
CIs	Condições iniciais
CSTRs	Reatores de mistura perfeita
DMC	dimetil-carbono
EDOs	Equações diferenciais ordinárias
EDs	Equações diferenciais
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
HAZOP	Sigla em inglês que significa condições operacionais de segurança e produtividade
MERSHQ	Equações que envolve:M- balanço de massa; E- balanço de energia; R- equações de taxa de transferência de massa e de calor; S- equações de soma; H- equações de hidráulica para cálculo da queda de pressão; Q- equações de equilíbrio
MESH	equações que envolve: M – balanços materiais, E – relações de equilíbrio, S – equações restritivas de somatório, H – balanço de energia
NRTL	do inglês *NonRandom Two-Liquid*
PBR	Reatores de leito fixo
PFR	Reatores tubulares
UNIFAC	*do* inglês *Universal Quasi Chemical Functional-*
UNIQUAC	do inglês *Universal Quasi-chemical*

RESUMO

Praticamente, toda planta química de grande porte, tem uma ou mais unidades de separação para preparação, purificação e tratamento de misturas multicomponentes como: produtos, subprodutos e matérias-primas não convertidas em produtos. Para cada unidade de separação, muitas operações unitárias podem ser viáveis, e assim, a melhor seqüência de operações de separação deve ser estabelecida, ao se considerar um processo completo de separação. As ferramentas mais utilizadas para a análise de novos esquemas de separação são os mapas de curvas residuais e os simuladores de processos. Contudo, essas ferramentas computacionais são geralmente baseadas no conceito de equilíbrio. Entretanto, a hipótese de equilíbrio para a destilação não é realista, pois existe um fluxo finito de massa entre as correntes de vapor e líquido que deixam a coluna. Portanto, para uma simulação mais realista, deve-se dispor de simuladores que incluam em seus cálculos a transferência de massa e energia simultânea entre as fases líquidas e vapor (modelos de estágios de não-equilíbrio). Além de levar em conta modelo mais realista para a simulação dos processos de destilação, deve-se dar importância também aos mapas de curvas residuais, pois é uma ferramenta muito utilizada na síntese de processos de separação, já que têm um papel importante na interpretação do comportamento e da viabilidade de colunas de destilação reativa, azeotrópicas homogêneas e/ou heterogêneas. Neste trabalho, foi elaborado um programa em Matlab® para analisar o comportamento dinâmico de um processo de destilação em batelada simples usando o modelo irreversível. Foram simuladas as trajetórias de composição e construídos mapas de curvas residuais para a mistura de metanol/isopropanol/água. O modelo irreversível foi validado comparando os resultados experimentais publicados para esta mistura. Nas simulações realizadas foi observada, numericamente, diferentes valores de azeótropos binário na mistura estudada quando se variou à área interfacial de transferência de massa, entre a fase líquida e a fase vapor, e a taxa de fluxo molar da destilação. Foi observado também que, simulando um destilador com uma grande área interfacial, as curvas residuais do modelo irreversível se assemelham às curvas simuladas pelo modelo de equilíbrio, o mesmo ocorreu para um destilador simulado com um fluxo molar da ordem de grandeza de $1x10^{-5}$ mol/s e para as fronteiras de destilação (separatrizes). Na construção das curvas residuais próximas às separatrizes foi observada uma mudança de estabilidade, caracterizando uma multiplicidade de estados estacionários, onde é possível obter no destilador ou apenas isopropanol ou apenas água. Para analisar esta mudança de estabilidade foi feito um mapeamento do processo através de diagramas de bifurcação (co-dimensão 1) utilizando a área interfacial e a taxa de fluxo molar como parâmetros de continuação, determinando o valor crítico (valor dos parâmetros de continuação onde ocorre a mudança de estabilidade).

Palavras chaves: Destilação, processos de separação, simulação de processos químicos, modelo de não-equilíbrio, estabilidade, bifurcação.

ABSTRACT

Virtually every chemical plant of large size, has one or more separation units for preparation, purification and processing of multicomponent mixtures such as products, byproducts and raw materials not converted into products. For each separation, many unit operations may be viable, and thus, the best sequence of operations of separation must be established by considering a complete separation. The most commonly used tools for the analysis of new separation schemes are maps of the residual curves and process simulators. However, these computational tools are generally based on the concept of balance. However, the hypothesis of equilibrium for the distillation is not realistic, because there is a finite mass flow between the current vapor and liquid leaving the column. So for a more realistic simulation, you must have a simulator that includes in its calculations the mass transfer and simultaneous energy between the liquid and vapor phases (stages models of non-equilibrium). In addition to taking into account more realistic model for the simulation of distillation processes, it is also important that the maps of residual curves, it is a tool widely used in the synthesis of separation processes, as they have an important role in the interpretation of behavior and the feasibility of reactive distillation, azeotropic homogeneous and / or heterogeneous. In this work, a program was developed in Matlab ® to analyze the dynamic behavior of a distillation process in batch by using the simple model irreversible. We simulated the trajectories of composition and constructed maps of residual curves for the mixture of methanol / isopropanol / water. The irreversible model was validated by comparing the experimental results published for this mixture. A simulation study was observed numerically different values of binary azeotrope in the mixture studied while varying the interfacial area for mass transfer between the liquid and vapor, and the molar flow rate of distillation. It was also noted that, mimicking one still with a large interfacial area, the curves of the model residual irreversible resemble the curves simulated by the equilibrium model, the same happened to a still simulated with a molar flow of the magnitude of $1x10^{-5}$ mol/s and to the borders of distillation (separatrix). In the construction of the curves near the waste separation line was observed a change in stability, featuring a variety of stationary states, where you can still get in or just plain water or isopropanol. In considering this change of stability has been done to map the process through bifurcation diagrams (co-dimension 1) using the interfacial area and flow rate parameters and molecular follow-up, determining the critical value (value of the parameters of where it occurs up to change of stability).

Keywords: Distillation, separation processes, simulation of chemical processes, non-equilibrium model, stability, bifurcation.

Capítulo 1.

Introdução

A maioria dos processos químicos, petroquímicos e bioquímicos apresenta etapas envolvendo a obtenção de misturas multicomponentes como: produtos e purificação de um ou mais subprodutos. Para melhorar a produção e a qualidade dos produtos é necessário estudar, projetar e analisar, bem como otimizar as operações dos reatores e dos processos de separação envolvidos na sua fabricação.

O conhecimento do comportamento quantitativo do processo passa pelo desenvolvimento e análise de descrições matemáticas. Tais descrições, chamadas de modelos matemáticos, são abstrações de processos reais que permitem a sua caracterização em diversas situações operacionais (Bequette, 1998; Luyben, 1996). A seleção de um modelo matemático tem uma influência eminente nos resultados calculados. Muitas simplificações nos permitem usar uma solução analítica, mas os resultados frequentemente não têm nenhuma conexão com a realidade. Por isso, o propósito principal do modelo matemático é descrever o comportamento do processo com a maior precisão possível, o qual constitui uma importante ferramenta, pois facilita o entendimento sobre o comportamento estacionário e dinâmico do mesmo, e possibilita testar diferentes condições operacionais de maneiras mais rápidas, econômicas e seguras, se fossem testadas diretamente sobre o processo industrial.

Para obter uma considerada precisão, os modelos são obtidos a partir de balanços de continuidade, material e energéticos e/ou combinações destes. Dependendo do nível de detalhamento (microscópico ou macroscópico), eles podem ser formados por um sistema de duas ou mais equações diferenciais ordinárias ou até mesmo várias equações diferenciais parciais (em três coordenadas espaciais e o tempo) contendo um número expressivo de parâmetros físico-químicos. Esses modelos são altamente não-lineares, tal não-linearidade deve-se a cinética química (cinética de 2ª ordem, Michaelis-Menten, Langmuir-Hinshelwood e etc.) ou pela hipótese de não-equilíbrio nos processos de separação.

Em geral, é comum o emprego dos modelos no estudo de características estáticas e dinâmicas de sistemas através de simulação computacional. No entanto, a análise por esse

método é insuficiente, quando o nível de complexidade do processo é considerável. Uma avaliação mais completa é possível através da análise da dinâmica não-linear, que é fundamentada em diagramas de soluções estacionárias associados ao mapeamento de singularidades dinâmicas (Berezowski, 2000; Pavlou, 1999) tais como: instabilidade, múltiplos estados estacionários, oscilações autônomas e às vezes comportamento dinâmico mais complexo como oscilações caóticas. Na literatura muitos trabalhos estão sendo desenvolvidos para investigar estas singularidades em sistemas como: reatores de mistura perfeita (CSTRs), reatores de leito fixo (PBR) e reatores tubulares (PFR) em reações de polimerização, bioprocessos, colunas de destilação reativas dentre outros sistemas. Por isso a caracterização dinâmica do modelo matemático que representa esses sistemas é de grande valia para estudar a existência de tais singularidades e sua influência no *design* e operação do processo a fim de desenvolver uma estratégia de controle mais efetiva.

Em processo de separação, as ferramentas mais utilizadas para a análise de novos esquemas de separação (*design*) são os mapas de curvas residuais e os simuladores de processos. Contudo, as ferramentas computacionais para a construção dos mapas e simulação de colunas de destilação multicomponente são geralmente baseadas no conceito de equilíbrio. Este modelo supõe que as correntes que deixam um estágio estão em equilíbrio, sendo necessário que o tempo de contato entre as fases seja suficiente para que se estabeleça o equilíbrio termodinâmico (térmico, mecânico e químico) entre as correntes de entrada e saída de cada estágio.

Entretanto, a hipótese de equilíbrio para a destilação não é realista, pois, existe um fluxo finito de massa entre as correntes de vapor e líquido que deixam a coluna. Para contornar esta deficiência, o modelo de equilíbrio, utiliza o conceito de eficiência de separação dos pratos (Lewis, 1922; Murphree, 1925; Hausen, 1953). Objetivando eliminar completamente fatores de correção empírica, como as eficiências Krishnamurthy e Taylor (1985ª) e Kooijman e Taylor (1995) desenvolveram um modelo de estágio de não-equilíbrio, para processos de separação multicomponente, que considera a transferência de massa e energia simultânea entre as fases líquidas e vapor.

Outro modelo de estágios de não-equilíbrio foi desenvolvido por Silva *et al.* (2003) sendo este, um modelo mais compacto com transferência de massa para o processo de destilação em batelada simples. Neste modelo, todo o efeito da transferência de massa é incorporado em um fator de irreversibilidade (α_i). Desta forma, além da obtenção de um modelo compacto, foi possível obter mapas de curvas residuais em estado de não-equilíbrio para vários sistemas e podendo ser aplicado a qualquer sistema onde se considera o equilíbrio entre as fases, tais como

líquido / líquido, líquido / vapor e líquido / líquido / vapor. Nesse trabalho, os pesquisadores obtiveram vários resultados interessantes como a "azeotropia dinâmica" para misturas ideais, inversão de volatilidade e indícios de multiplicidade de estados estacionários.

Portanto, para uma simulação mais realista de processos de separação, deve-se dispor de simuladores que incluam em seus cálculos: ou os valores de eficiências ou o modelo de estágios de não-equilíbrio. Além de se levar em consideração modelos mais realistas para a simulação dos processos de destilação, deve-se dar importância também aos mapas de curvas residuais, pois é uma ferramenta muito utilizada na síntese de processos de separação, já que têm um papel importante na interpretação do comportamento e da viabilidade de colunas de destilação reativa, azeotrópicas homogêneas e/ou heterogêneas.

No presente trabalho foi realizado a validação do modelo desenvolvido por Silva *et al.* (2003) onde mapeou-se as principais variáveis que influenciam na dinâmica de um destilador em batelada simples usando conceito de irreversibilidade proposto pelo mesmo, empregando para isso ferramentas de análise de comportamentos dinâmicos, tais como MATCONT 2.5.1 e AUTO2007. Os resultados obtidos foram de grande relevância para a avaliação dos processos de destilação uma vez que elucidou a inter-relação com os fenômenos de transferência de massa entre as fases líquida e vapor e a característica do "deslocamento" da separatriz (fronteira de destilação) que depende das condições do processo como também que esta não pode ser cruzada, em nenhum dos seus lados, por uma curva residual.

1.1 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Os principais temas constituintes deste trabalho consistem:

- Fundamentação teórica referente à termodinâmica de equilíbrio de fases envolvida no processo de separação por destilação, fenômenos de transferência de massa que ocorre entre fases e correlações, teoria da análise de comportamento dinâmico e bifurcação, tipos de bifurcação e suas características é apresentada no Capítulo 2.
- A revisão da literatura é apresentada no Capítulo 3 relativa aos processos de separação por destilação, aplicações dos diferentes conceitos abordados na simulação dos processos de destilação em especial ao conceito de irreversibilidade, ampla revisão das aplicações e conceitos referentes aos mapas de curvas residuais e o histórico do desenvolvimento dos softwares utilizados na analise dinâmica.
- Encontra-se no Capítulo 4 a metodologia numérica aplicada neste trabalho e analise dinâmica do sistema estudado.

- Apresentação, no Capítulo 5, dos resultados obtidos na validação do modelo de irreversibilidade e a experimentação numérica e análise dinâmica do destilaç~do em batelada operando irreversivelmente.
- No Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho de dissertação de mestrado
- As sugestões para trabalhos futuros, de acordo com as atividades apresentadas nos itens anteriores é apresentada no Capítulo 7.

Capítulo 2.

Fundamentação teórica

2.1 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Para analisar os processos de separação líquido-vapor que envolve contato entre duas (líquido-vapor) ou mais fases (líquido-líquido-vapor) deve-se estimar a composição das fases líquida e vapor em equilíbrio.

Para que o equilíbrio líquido-vapor (ELV) de um sistema fechado contendo N componentes seja estabelecido é necessário que o equilíbrio mecânico, térmico e termodinâmico para todos os componentes em ambas as fases:

$$P_i^L = P_i^V \quad \text{(i=1, 2,... N)} \tag{2.1-1}$$

$$T_i^L = T_i^V \quad \text{(i=1, 2,... N)} \tag{2.1-2}$$

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad \text{(i=1, 2,... N)} \tag{2.1-3}$$

Este conjunto de equações satisfaz o critério básico para o equilíbrio de fases. Porém, não é possível determinar facilmente os potenciais químicos, uma vez que o potencial químico é uma propriedade abstrata, ou seja, não mensurável. Para determinar o potencial químico de uma substância é desejável expressá-lo em termos de funções de propriedades possíveis de serem medidas como, por exemplo: P, T, V... Com o intuito disso, empregando a equação fundamental da termodinâmica em termos da energia livre de Gibbs (Eq. 2.1-4), tem-se que, para sistemas abertos onde à pressão e a temperatura são constantes, o potencial químico é igual à energia livre de Gibbs parcial molar (Eq 2.1-4).

$$dG = -S.dT + V.dP + \sum_{i=1}^{c} \mu_i.dn_i \tag{2.1-4}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j=i}} \tag{2.1-5}$$

Uma função auxiliar é a fugacidade (*f*) que é proposta em termos do potencial químico, ou da energia livre de Gibbs (G). A relação entre G e *f* é dada pela equação 2.1-6.

$$dG = RTd(\ln[f_i]) \tag{2.1-6}$$

Sendo:

R – Constante universal dos gases;

T – Temperatura absoluta;

f_i – Fugacidade do componente i.

Desta forma, o critério de equilíbrio químico para um sistema fechado é dado pela forma:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} = ... = f_i^{\zeta} \tag{2.1-7}$$

Porém a *f* é uma propriedade termodinâmica auxiliar na grande maioria dos casos, duas funções são convenientemente inseridas para relacionar as propriedades mensuráveis (PVT) através: do coeficiente de fugacidade (ϕ), preferentemente para a fase vapor, ou de coeficientes de atividade (γ), usado para fases líquidas, definidos pelas equações:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i^V}{y_i.P} \tag{2.1-8i}$$

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i f^o} \tag{2.1-8ii}$$

Onde:

$\hat{\phi}_i$ - coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor;

γ_i - coeficiente de atividade do componente i na fase líquida;

$\hat{f}_i^V, \hat{f}_i^L$ - fugacidade do componente i na fase vapor e na fase líquida, respectivamente;

f_i^o - fugacidade do componente i puro no estado de referencia;

x_i - fração molar do componente i na fase líquida;

y_i - fração molar do componente i na fase vapor;

No caso do equilíbrio líquido-vapor as relações são chamadas de abordagem "$\gamma - \phi$" ou assimétrica. No entanto, é possível representar as fugacidades em ambas as fases usando apenas o coeficiente de fugacidade, na abordagem simétrica ou "$\phi - \phi$", o mesmo pode ser feito com os coeficientes de atividade.

Ambas as abordagens são utilizadas atualmente, dependendo dos modelos disponíveis e das condições de pressão existentes no equilíbrio. A abordagem assimétrica é mais utilizada no equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões, já que não precisa correção do coeficiente de fugacidade, já a abordagem simétrica utiliza uma equação de estado para calcular os coeficientes de fugacidade e é preferencialmente usada no equilíbrio líquido-vapor a alta pressão.

Assim a abordagem assimétrica aplicada na equação de equilíbrio termodinâmico pode ser escrita como:

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT}\right] \quad \text{(i=1,2,... N-1)} \qquad (2.1\text{-}9)$$

Sendo y_i é a fração molar do componente i na fase vapor, $\hat{\phi}_i^V$ é o coeficiente de fugacidade na fase vapor do componente i, x_i é a fração molar do componente i na fase líquida, γ_i é coeficiente de atividade na fase líquida do componente i, P_i^{sat} é a pressão de vapor do componente i puro, ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do vapor do componente i puro, V_i^L é o volume molar do líquido saturado do componente i puro, e R é a constante universal dos gases. O termo exponencial é conhecido como correção de Poynting, e expressa os desvios da fase líquida devidas ao efeito da pressão. Se a pressão de trabalho é baixa ou próxima da pressão de vapor, este termo é usualmente desprezado.

No caso da abordagem simétrica, na equação de equilíbrio termodinâmico o equilíbrio líquido-vapor é expresso por:

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \hat{\phi}_i^L P \quad \text{(i=1,2,... N-1)} \qquad (2.1\text{-}10)$$

Onde $\hat{\phi}_i^L$ é o coeficiente de fugacidade na fase líquida componente i.

Os coeficientes de fugacidade ($\hat{\phi}_i$) representam o distanciamento do comportamento na mistura real da fase gasosa em relação ao gás ideal enquanto para a fase líquida o distanciamento da não-idealidade em relação a solução ideal, eles são calculados da seguinte relação termodinamicamente exata (Prausnitz *et al.*, 1999).

$$\ln \hat{\phi}_i^V = -n\left(\frac{PV^V}{RT}\right) + \frac{1}{RT}\int_{V^V}^{\infty}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{i\neq j}} - \frac{RT}{V}\right]dV \quad \text{(i=1,2,... N)} \tag{2.1-11}$$

$$\ln \hat{\phi}_i^L = -n\left(\frac{PV^L}{RT}\right) + \frac{1}{RT}\int_{V^L}^{\infty}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{i\neq j}} - \frac{RT}{V}\right]dV \quad \text{(i=1,2,... N)} \tag{2.1-12}$$

Para desenvolver as equações precisa-se de uma equação de estado (EoS) explicita em P, a qual determina a forma analítica de $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{i\neq j}}$.

2.2 COEFICIENTES DE ATIVIDADE

A expressão para o coeficiente de atividade em função da temperatura e concentração é geralmente obtida a partir de um modelo para a energia livre de Gibbs em excesso (G^E), definida como:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j=i}} \tag{2.2-1}$$

Nesses modelos, a energia de interação entre moléculas é considerada na forma de parâmetros de interação binária, que são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais, pelo menos a princípio, dependentes da temperatura. Esta dependência pode ser negligenciada, especialmente se o intervalo de temperatura em que os dados foram ajustados for pequeno. Dentre os modelos distinguindo-se dois tipos: **Modelos moleculares,** onde os parâmetros ajustáveis e as interações acontecem entre as moléculas das espécies na mistura (Margules, Van Laar, Redlich-Kister, Wilson, NRTL e UNIQUAC); **Modelos de contribuição de grupos**, onde os parâmetros ajustáveis e as interações se referem aos grupos funcionais com os quais as moléculas são constituídas (ASOG e UNIFAC). Neste trabalho foi utilizado o modelo NRTL para determinação dos coeficientes de atividade.

2.2.1 Modelo de coeficiente de atividade NRTL

O modelo de coeficiente de atividade NRTL (*NonRandom Two-Liquid*), proposto por Renon e Prausnitz (1968), está baseado no conceito da composição local. A idéia básica da composição local é que a composição não é uniforme através da mistura, introduzindo uma não-aleatoridade no modelo de misturas de líquidos. Numa mistura binária, se a atração entre as moléculas de tipo 1 é maior que a atração entre as moléculas de 1 e 2, então a "fração molar

local" de 1 em torno de uma molécula tipo 1 será maior que a fração global de 1 na mistura. Se por exemplo, 1 é água e 2 é benzeno, a mistura se distância tanto da mistura aleatória que os componentes são apenas parcialmente miscíveis a temperaturas moderadas, devido às forças preferenciais de atração entre as moléculas de água (pontes de hidrogênio), que tendem a manter estas moléculas juntas, prevenindo a mistura aleatória com as moléculas de benzeno.

O modelo representa as seguintes vantagens (Cruz & Renon, 1978): (i) é capaz de representar propriedades de equilíbrio de sistemas não-eletrólitos fortemente não-ideais; (ii) o conceito de composição local permite uma redução do número de parâmetros ajustáveis; (iii) a generalização das equações NRTL a sistemas multicomponentes requer somente parâmetros binários.

O modelo NRTL para o coeficiente de atividade de sistemas multicomponentes é expresso, por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{c} \tau_{ji}.G_{ji}.x_j}{\sum_{k=1}^{c} G_{ki}.x_k} + \sum_{j=1}^{c} \left[\frac{G_{ij}.x_j}{\sum_{k=1}^{c} G_{kj}.x_k} . \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{c} \tau_{kj}.G_{kj}.x_k}{\sum_{k=1}^{c} G_{kj}.x_k} \right) \right] \tag{2.2-2}$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{R.T} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \tag{2.2-3}$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}.\tau_{ij}) \tag{2.2-4}$$

$$\tau_{ij} = \tau_{0ij} + \tau_{1ij}.T \tag{2.2-5}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{0ij} + \alpha_{1ij}.T \tag{2.2-6}$$

Com três parâmetros ajustáveis $\Delta g_{ij}, \Delta g_{ji}\ e\ \alpha_{ij}$ para cada par binário. Os parâmetros Δg_{ij} e Δg_{ji} estão relacionados à energia característica de interação entre moléculas do tipo i e j, enquanto o parâmetro α_{ij} está relacionado a não-aleatoriedades da mistura, quer dizer, os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente, mas seguem um padrão ditado pela composição local.

2.3 TRANSFERENCIA DE MASSA

O amplo uso do termo "difusão" na engenharia química é baseado em argumentos empíricos, i.e., a difusão se refere ao conjunto de fenômenos de transportes de material dentro de

uma fase na ausência de mistura (por meio mecânico ou por convecção). Taylor e Krishna (1993).

Ambos, teoria e experimentos têm mostrado que a difusão é um resultado de gradientes de pressão (difusão mecânica), gradientes de temperaturas (difusão térmica), campos de forças externos (difusão forçada) e gradientes de concentração. O transporte molecular de uma substância relativo à outra substância é conhecido como difusão mássica (também conhecido como difusão por gradiente de concentração ou ainda como difusão ordinária).

O fenômeno de transporte de massa é um processo direcionado pelo gradiente de concentração (mais precisamente, pelo gradiente do potencial químico). Portanto, para que exista transporte de matéria de uma espécie química deve haver diferença de concentração entre regiões. Reid *et. al* (1988)

2.3.1 Transferência de massa entre fases

Na maioria das operações de transferência de massa, duas fases são colocadas em contato de modo a permitir a transferência de massa dos componentes. Em cada fase existe uma resistência associada ao movimento do soluto, a qual se relaciona com o inverso do coeficiente de transferência de massa. Esse coeficiente será discutido logo mais.

Entre as duas fases existe a interface que, por sua vez é governada pelo equilíbrio termodinâmico, este, é fundamental no estudo do fenômeno de transporte de massa entre fases, já que delimita as regiões de transporte. (Taylor e Krishna, 1993).

Considerando um sistema formado por duas fases x e y, como mostrado na Figura 2.3-1, onde mostra o perfil de composição típico de transporte entre fases. Admitindo que a interface permaneça estacionária e que a quantidade de massa transportada é constante, i.e, não varia com o tempo, podemos dizer que a quantidade que sai da fase x é a mesma quantidade que entra em y. Aqui a quantidade de massa transportada (também conhecido com fluxo de transferência de massa - N) através da interface, dentro de uma região bem misturada, é proporcional ao gradiente de concentração e da área interfacial, logo,

$$\begin{bmatrix} Quantidade \quad de \\ massa\, transferida \end{bmatrix} = Cte.\left[Área\ \text{int}\, erfacial\right]\begin{bmatrix} Diferença \\ de\, concentração \end{bmatrix} \qquad (2.3\text{-}1)$$

Onde a constante de proporcionalidade, representa o coeficiente global de transferência de massa.

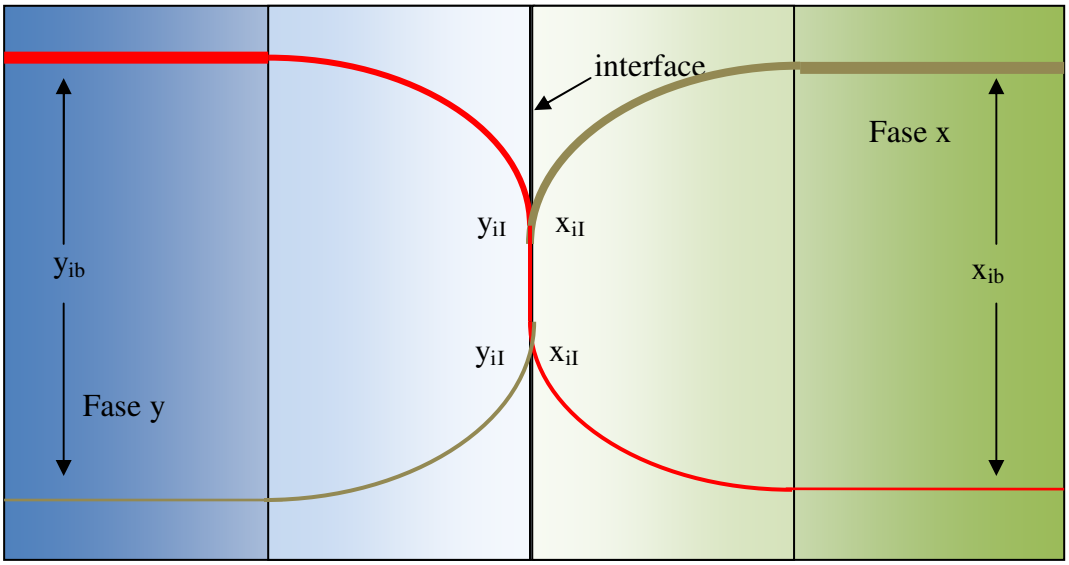


Figura 2.3-1. Perfil de composição em uma região próxima a interface durante processo de transferência de massa entre fases.

Analisando o fluxo global de transferência de massa na fase y tem-se:

$$N_i^Y = k_y.(y_i^b - y_i^I) \qquad (2.3\text{-}2)$$

Admitido que a fase y é uma fase vapor e que a fase x é uma fase líquida, podemos reescrever esta equação em função de pressões parciais:

$$N_i^V = k_V.(P_i^b - P_i^I) \qquad (2.3\text{-}3)$$

com $k_V = \dfrac{k_y}{P}$, em que P é a pressão total do sistema.

Na fase líquida, o fluxo de componente i é descrito em função da fração molar deste ou em termos da concentração molar. Deste modo:

$$N_i^L = k_x.(x_i^I - x_i^b) \qquad (2.3\text{-}4)$$

$$N_i^L = k_L.(C_i^I - C_i^b) \qquad (2.3\text{-}5)$$

Onde:

$$k_L = k_x.\left(\frac{PM^L}{\rho^L}\right) \qquad (2.3\text{-}6)$$

Sendo PM^L e ρ^L a massa molecular e a massa específica da solução líquida, respectivamente.

k_y, k_V, k_x e k_L são denominados coeficientes individuais de transferência de massa. O termo individual deve-se a relação dos coeficientes com a resistência especifica de uma fase ao

transporte do componente. O inverso destes coeficientes refere-se às resistências individuais ao transporte do componente i na respectiva fase.

A resistência ao transporte de massa pode ser influenciada por meio de vários fatores, dentre eles podemos citar: a temperatura, pressão, composição e propriedades físicas dos componentes, geometria do sistema, hidrodinâmica (área interfacial) e os fluxos de transferência de massa. A influência desses fatores geralmente é incluída no coeficiente global de transferência de massa. (Taylor e Krishna, 1993)

2.3.2 Coeficiente global de transferência de massa

A determinação experimental dos coeficientes individuais de transferência de massa é bastante onerosa. A dificuldade de se determinar as concentrações na interface e, conseqüentemente, os coeficiente individuais de transferência de massa, permitiu o desenvolvimento da quantificação dos coeficientes globais de transferência de massa baseados na força motriz do sistema.

Considerando, inicialmente, a fase vapor. O fluxo de transferência de massa é descrito por:

$$N_i^V = K_V.(P_i^b - P_i^*) \qquad (2.3\text{-}7)$$

Onde:

K_V - coeficiente de transferência de massa global baseado na força motriz da fase vapor;

P_i^b - pressão parcial do componente i no seio da fase vapor;

P_i^* - pressão parcial do componente i em equilíbrio com a concentração de i na interface vapor-líquido.

Analogamente, o fluxo de transferência de massa na fase líquida é:

$$N_L = K_L.(C_i^* - C_i^b) \qquad (2.3\text{-}8)$$

K_L - coeficiente de transferência de massa global baseado na força motriz da fase líquida;

C_i^b - concentração do componente i no seio da fase líquida;

C_i^* - concentração molar do componente i em equilíbrio com a concentração de i na interface líquido-vapor.

Uma vez que a própria interface contém quantidades significativas de massa, para que exista a continuidade do fluxo mássico total na interface para qualquer espécie que está transportada. Assim, para o sistema na Figura 2.3-1, escrevemos

$$N_i^Y = N_i^X \quad ou \quad N_i^V = N_i^L \tag{2.3-9}$$

para o fluxo interfacial de i em direção à fase líquida (linha vermelha), obtemos:

$$N_i = k_V.(P_i^b - P_i^I) = k_L.(C_i^I - C_i^b) \tag{2.3-10}$$

Analisando o fluxo de transferência de massa nas fases líquida e vapor temos:

$$k_V.(P_i^b - P_i^I) = K_V.(P_i^b - P_i^*) \tag{2.3-11}$$

$$k_L.(C_i^I - C_i^b) = K_L.(C_i^* - C_i^b) \tag{2.3-12}$$

Estas expressões relacionam as duas fases com os coeficientes de uma fase.

As quantidades $C_i^* \; e \; P_i^*$ podem ser relacionadas supondo válida uma relação de equilíbrio linear entre as fases:

$$P_i^I = m_{eq}.C_i^I \tag{2.3-13}$$

Para soluções diluídas, temos que m_{eq} = H (cte. de Henry), logo

$$P_i^V = m_{eq}.C_i^* \tag{2.3-14}$$

$$P_i^* = m_{eq}.C_i^L \tag{2.3-15}$$

$$P_i^I = m_{eq}.C_i^I \tag{2.3-16}$$

Rearranjando a equação 2.3-11, somando e subtraindo o termo P_i^I e utilizando a equação 2.3-10, obtemos:

$$\frac{k_V}{K_V} = 1 + \frac{m_{eq}.k_V}{k_L} \tag{2.3-17}$$

Uma expressão similar para o coeficiente global de transferência de massa na fase líquida, K_L, pode ser obtida rearranjando a equação 2.3-12, somando e subtraindo o termo C_i^I e utilizando a equação 2.3-10, obtendo deste modo:

$$\frac{k_L}{K_L} = 1 + \frac{k_L}{m_{eq}.k_V} \tag{2.3-18}$$

Observamos as expressões nas equações 2.3-17 e 2.3-18 contém relações entre os coeficientes individuais ponderadas em relação à quantidade m_{eq}. Essa quantidade é de grande importância, pois:

(i) Se $\frac{k_L}{m_{eq}.k_V} << 1$, a resistência à transferência de massa da fase gasosa tem pouco efeito, e nesse caso ela é dita como transferência de massa controlada pela fase

líquida. Na prática, isso significa que o projeto do sistema deve levar em conta apenas a transferência de massa dentro da fase líquida;

(ii) Se $\frac{k_L}{m_{eq}.k_V} >> 1$, então a transferência de massa é controlada pela fase gasosa. Praticamente, isso significa que o projeto deve levar em consideração apenas a transferência de massa dentro da fase gasosa;

(iii) $0{,}1 < \frac{k_L}{m_{eq}.k_V} < 10$, aproximadamente, deve-se ter bastante cautela e considerar as interações entre as duas fases no cálculo dos coeficientes de transferência de massa para as duas fases.

Para casos simples ou idealizados, os coeficientes de transferência de massa podem ser obtidos a partir de teorias simples; em outros casos, podem ser obtidos experimentalmente e são, então, correlacionados através de inúmeras correlações empíricas e semi-empíricas. (Taylor e Krishna, 1993)

2.3.3 Teoria dos filmes

A teoria mais simples e a primeira tentativa de representar à transferência de massa interfacial entre dois fluidos, foi sugerida por Lewis e Whitman. Esta teoria considera que toda a transferência de massa está concentrada numa região (filme) denominada camada limite, onde sua espessura é representada por δ e o transporte é por difusão molecular. Tal modelo está baseado na observação de que a concentração do soluto transferido modifica-se com maior intensidade nas vizinhanças da interface e é relativamente uniforme fora da interface. Para um fluido agitado e que escoa próximo à interface, a suposição é que toda mudança de concentração ocorre acima de uma região fina imediatamente adjacente à interface. Esta região é chamada filme e é tão fina que o estado estacionário é imediatamente estabelecido. (Taylor e Krishna, 1993).

A partir da teoria do filme, é possível obter a relação entre o coeficiente de transferência de massa e a difusividade. Através da analise da difusão no filme estagnado obtém-se a seguinte relação:

$$k_c = \frac{D_{ij}.P}{P_j.Lm(\delta)} \qquad (2.3\text{-}19)$$

sendo:

k_c – coeficiente convectivo de transferência de massa [m.s^{-1}];

D_{ij} – coeficiente de difusão do componente i no componente j [m²/s];

P_j – Pressão parcial da espécie j [Pa];

Ln(δ) – média logarítmica da espessura da interface [m].

Analisando a contra-difusão equimolar, a relação entre o coeficiente convectivo de transferência de massa (também conhecido como coeficiente de transferência de massa efetivo) e a difusividade é definida por:

$$k_c = \frac{D_{ij}}{\delta}. \qquad (2.3\text{-}20)$$

2.3.4 Teoria da penetração e da superfície renovada

A teoria da penetração surgiu devido à deficiência da teoria do filme em explicar a transferência de massa entre fases, quando a taxa líquida de transferência de massa é elevada em sistemas para os quais, na interface, o arraste é pequeno tais sistemas são: absorção de gases em um filme líquido cadente e em bolhas em movimento ascendente, evaporação em regime transiente. A diferença básica entre a teoria dos filmes e da penetração é que a primeira considera um filme estacionário, regido pelo transporte do soluto em regime permanente. Já a segunda admite que o filme é constituído por aglomerados de matéria e o transporte do soluto ocorre em regime transiente. Admiti-se a turbulência da solução líquida na teoria da penetração. O movimento dos turbilhões estende-se por toda a fase (desde o interior da fase até a interfase vapor). Devido às suas características, tais turbilhões carregam porções de matéria e, portanto, do soluto a partir do interior da fase fluida até a interface, cuja concentração está em equilibro com a outra fase. Os aglomerados de matéria, ao atingirem a interface, permanecem por um determinado tempo de exposição e depois retornam ao seio da fase líquida, sendo substituídos por novas porções ou aglomerados de matéria oriunda da fase líquida, os quais permanecem junto à interface. No tempo em que os aglomerados de matéria ficam na interface, a difusão do soluto contido nestes aglomerados de matéria ficam na interface, a difusão do soluto contido nestes aglomerados para a interface ocorre em regime transiente, sendo descrita de acordo com o modelo da difusão no líquido descendente. (Taylor e Krishna, 1993).

Segundo esta teoria, o componente que se difunde penetra somente uma pequena distancia na fase de interesse, pois rapidamente desaparece ou devido à reação química ou

devido ao tempo relativamente curto de contato. Então, não se atinge o estado estacionário. O fluxo na interface líquido-vapor é definido:

$$N_i^I = \sqrt{\frac{D_{ij}}{\pi.t_{\exp}}}.(C_i^S - C_i^\infty) \qquad (2.3\text{-}21)$$

E o fluxo convectivo por:

$$N_i^I = k_c.(C_i^S - C_i^\infty) \qquad (2.3\text{-}22)$$

Onde:

t_{exp} – tempo de exposição dos aglomerados de matéria na interface;

C_i^S - concentração de i na interface;

C_i^∞ - concentração de i no seio da fase de interesse.

Comparando as duas equações anteriores, obtemos:

$$k_c = \sqrt{\frac{D_{ij}}{\pi.t_{\exp}}} \qquad (2.3\text{-}23)$$

2.3.4 Correlações para o calculo do coeficiente de difusão

Geralmente, a transferência de massa é expressa como produto dos coeficientes de transferência, de área interfacial e da força motriz. No entanto, a avaliação separada dos coeficientes de transferência de massa e da área interfacial é desejável, uma vez que as propriedades do sistema e as condições operacionais têm diferentes efeitos sobre estas variáveis. Por exemplo, os coeficientes de transferência de massa são influenciados pela difusividade e esta sofre efeitos da temperatura, pressão e propriedades físicas dos componentes.

Correlações e métodos para estimar os coeficientes de difusividade para sistemas líquidos e gasosos a pressões baixas e moderadas são descritos em Reid *et. al.* (1988). Para estimar o coeficiente de difusão binária, o presente trabalho utilizou a correlação de Fuller *et al.* (1966):

$$D_{ij}^V = 0.01013T^{1.75}\frac{\sqrt{(M_i + M_j)/M_iM_j}}{P(\sqrt[3]{\upsilon_i} + \sqrt[3]{\upsilon_j})^2} \qquad (2.3\text{-}24)$$

Sendo:

T – temperatura absoluta [K];

P – pressão do sistema [Pa];

M_i – massa molar do componente i [g/mol];

υ_i – volumes de difusão molecular (são calculados assumindo contribuições atômicas feitas por Fuller *et al*. (1966)).

De acordo com Reid *et al*. (1988), a limitação principal de equação de Fuller é que a correlação não pode distinguir os isômeros e que sua precisão é ineficaz em mistura de gases polares e a temperaturas elevadas. Porém, os autores concluem que esta equação é aplicada prosperamente a sistemas de não-polares a temperaturas moderadas, com erros menos que 5 a 10%.

2.4 ANÁLISES DOS COMPORTAMENTOS DINÂMICOS

Até algumas décadas atrás inúmeros cientistas e engenheiros assumiam que modelos matemáticos simples possuíam comportamentos previsíveis. Contudo, nas últimas três ou quatro décadas inúmeras pesquisas revelaram modelos simples com incapacidade de predição em longos períodos de tempo. Essa característica, até então desconhecida, é efeito da alta sensibilidade desses sistemas às condições iniciais (CIs) (Bequette, 1998). Entende-se por condições iniciais os valores das variáveis no tempo inicial de integração. Um exemplo clássico é o modelo de Lorenz para predição das condições climáticas, composto por três equações diferenciais ordinárias (EDOs) não-lineares, onde há uma alta sensibilidade às condições iniciais, caracterizada pelas suas equações, geram resultados distintos levando ao surgimento da Teoria do Caos.

No final do século XIX, o francês Poincaré introduziu o conceito de bifurcação, o qual definia o termo como uma mudança qualitativa no diagrama de fase de um sistema dinâmico, conforme a variação de algum parâmetro de controle (parâmetro de continuação). Em um sistema de equações diferenciais, uma bifurcação no estado estacionário ocorre se há alterações no número de soluções de equilíbrio ou na estabilidade do sistema (Bequette, 1998). Cronologicamente, Poincaré foi o descobridor do caos quando estudou um problema envolvendo três corpos. Ele percebeu que era simples determinar o movimento planetário gravitacional em um sistema de dois corpos, no entanto quando eram considerados três corpos o sistema de equações tornava-se não integrável.

Bifurcações e caos são fenômenos observados em sistemas não-lineares. Não-linearidade significa que a saída não é diretamente proporcional à entrada, ou que a mudança em uma variável não produz uma mudança proporcional na variável relacionada. Em outras palavras, os valores do sistema não são proporcionais aos valores em tempos próximos (Williams, 1997).

Nesses sistemas, análises baseadas em simulação dinâmica podem ser incapazes de captar comportamentos singulares (característicos). Sendo assim, análises da dinâmica não-linear, fazem-se necessárias para sistemas complexos como reatores químicos e biorreatores (Bequette, 1998).

Em geral, modelos matemáticos utilizados em engenharia utilizam variáveis contínuas, sendo comum sua representação através de equações diferenciais (EDs) (Kusnetsov, 1998), porém modelos discretos também são eventualmente utilizados. Segundo Bequette (1998) modelos discretos compostos por uma única equação podem apresentar comportamentos complexos como o caos. Já modelos contínuos, necessitam de pelo menos três EDs para que haja a possibilidade da ocorrência de caos um numero menor que isso, não ocorrerá caos.

Willians (1997) define caos como sendo o aspecto desordenado da evolução, em longo prazo, que satisfaz certos critérios matemáticos especiais e que ocorre em sistemas dinâmicos, determinísticos e não-lineares. Uma das técnicas mais importantes, no estudo de sistemas não-lineares, é a análise do espaço de fase. Através dessa técnica é possível caracterizar comportamentos como o efeito das condições iniciais e da estabilidade de soluções estacionárias.

2.4.1 Estabilidade de sistemas dinâmicos

A teoria da estabilidade representa um papel fundamental em sistemas de engenharia, com ênfase na área de controle de processos e definição dos estados estacionários de um modelo dinâmico. Chen (2004) afirma que, de uma maneira geral, estabilidade significa que a saída de um sistema apresenta uma trajetória com limites definidos ou com tendência a atingir um estado de equilíbrio. Segundo o autor, conceitualmente existem diversos tipos de estabilidade, entre esses três noções básicas são de interesse na dinâmica não-linear: a estabilidade em relação ao equilíbrio, a estabilidade orbital e a estabilidade estrutural.

O estudo dessa área da matemática requer a revisão de alguns conceitos de suma importância para compreensão. Sistema autônomo, não-autônomo, equilíbrio, estabilidade assintótica, ciclo limite, entre outros são exemplos de termos muito utilizados neste campo e serão descritos a seguir. Sistemas não-lineares contínuos no tempo são, em geral, delineados por equações diferenciais da forma:

$$\dot{y} = f(x,t), \qquad x \; e \; \dot{y} \in R^n \qquad t \in [t_o, \infty) \tag{2.4-1}$$

Sendo $x = x(t)$ o estado do sistema (variáveis), f é uma função não-linear diferenciável, t a dimensão temporal e $\dot{y}$ indica o termo diferencial $\frac{dx}{dt}$. Nas EDs que representam o fenômeno

físico, o termo t_o representa o tempo no instante inicial de integração, normalmente considerado zero.

O sistema 2.4-1 é dito autônomo se a função f não depende da variável tempo (Chen, 2004). Exemplos de sistemas autônomos e não autônomos são apresentados nas equações:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{1+x} \tag{2.4-2}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{t}{1+x} \tag{2.4-3}$$

A forma de representação de um sistema autônomo, geralmente é expressa pela equação 2.4-4

$$\dot{y} = f(x), \qquad x \, e \, \dot{y} \in R^n \tag{2.4-4}$$

Uma solução de equilíbrio para 2.4-1 ou 2.4-4 é um ponto $x^* \in R^n$ tal que:

$$f(x^*) = 0 \tag{2.4-5}$$

ou seja, uma solução que não possui variação no tempo. Outros termos que freqüentemente substituem ao termo solução de equilíbrio são: ponto fixo, ponto estacionário, singularidade, ponto crítico ou estado estacionário (Wiggins,2003). O espaço real R^n, em que os estados do sistema pertencem, é chamado de espaço de estado (*state space*) (Chen, 2004).

Considerando x^* uma solução qualquer da Equação 2.4-1. Então, rigorosamente falando, x^* é estável se soluções partindo próximo a x^* em um dado instante de tempo permanecerem próximas a x^* em todos os tempos posteriores. A solução é assintoticamente estável se as soluções próximas realmente convergirem para x^* quando $t \to \infty$.

Estabilidade de Liapunov

x^* é dito estável (Estável segundo Liapunov) se para um dado $\varepsilon > 0$, existir um $\delta(\varepsilon) > 0$, tal para qualquer condição inicial $x(t_o)$ de 3.4-1, satisfazendo $\|x(t_0) - x^*\| < \delta(\varepsilon)$ sendo $t_o \in R$, ou seja, a saída do sistema viaja por uma trajetória perto e ao redor do equilíbrio (Chen, 2004)

Estabilidade assintótica

x^* é dito assintoticamente estável se for estável (Estável segundo Liapunov) e se a resposta do sistema a uma perturbação aproxima-se de x^*, quando $t \to \infty$, ou seja, além de ser

estável satisfaz a seguinte condição $\lim_{t\to\infty}\|x(t)-x^*\|=0$, ou seja, há uma tendência de convergência do sistema para x^*. A Figura 2.4-1 ilustra a estabilidade de Lyapunov e a estabilidade assintótica.

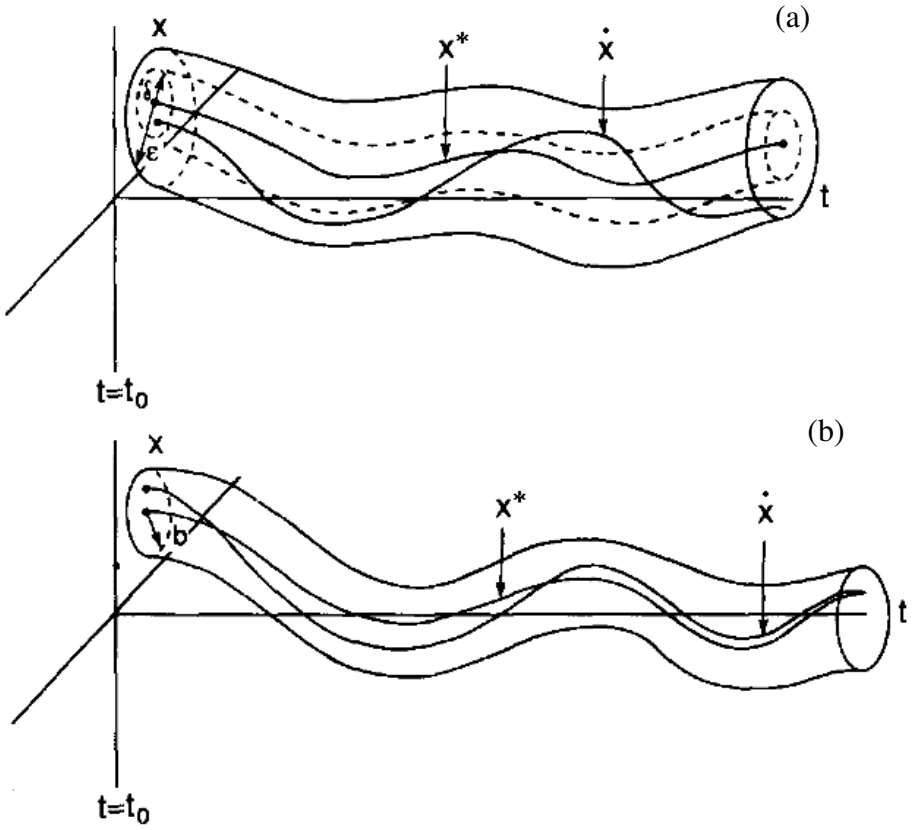


Figura 2.4-1. (a) Estabilidade Lyapunov; (b) Assintoticamente estável (Strogatz, 1994).

Estabilidade estrutural

O terceiro conceito de interesse no estudo da dinâmica não-linear, segundo Chen (2004), diz respeito à estabilidade estrutural. Se a dinâmica de um sistema, no espaço de estado, muda radicalmente, por exemplo, pelo surgimento de um novo equilíbrio ou uma nova órbita periódica, devido a uma pequena perturbação externa, então o sistema é considerado estruturalmente instável. Kusnetsov (1998) define estabilidade estrutural como a invariância qualitativa do retrato de fase em relação a uma pequena perturbação. O autor estabelece a seguinte consideração, em relação à perturbação.

$$\dot{y} = f(x), \qquad x \in R^n \tag{2.4-6}$$

$$\dot{y} = f(x) + \phi g(x), \qquad x \in R^n \tag{2.4-7}$$

Sendo f e g funções suaves e ϕ é um parâmetro tênue. Se $\phi = 0$ a equação (2.4-7) passa a ser a equação (2.4-6). Em (2.4-7), $\phi\, g(x)$ representa uma perturbação sobre o sistema, e sua

intensidade é controlada pelo parâmetro ϕ. Na linguagem matemática, a estabilidade estrutural significa que a família de trajetórias de uma figura geométrica é similar. Por exemplo, os sistemas $\dot{x} = x$ e $\dot{x} = 2x$ apresentam essa similaridade, ao contrário dos sistemas $\dot{x} = x$ e $\dot{x} = \sqrt{x}$. As três trajetórias são exibidas na Figura 2.4-2.

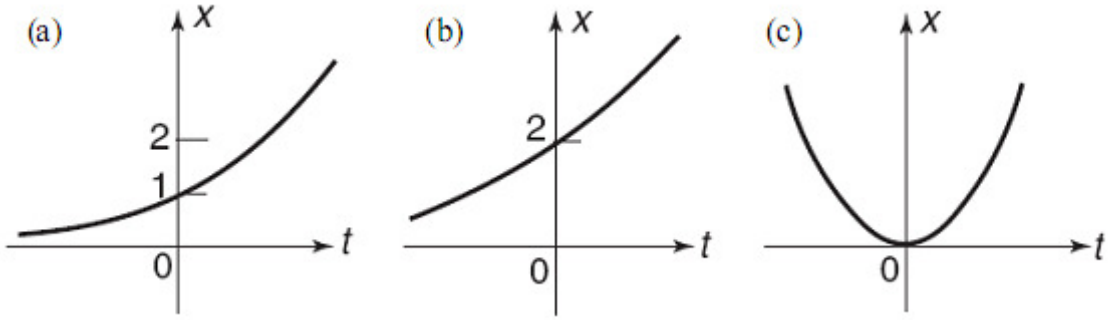


Figura 2.4-2: Comparação da trajetória de três sistemas: (a)$\dot{x} = x$; (b) $\dot{x} = 2x$; (c) $\dot{x} = \sqrt{x}$. (Chen, 2004).

2.4.2 Linearização

Porem o método mais comum de estudar a estabilidade do sistema 2.4-1, é através da análise dos autovalores da matriz do sistema que foi linearizado no ponto de equilíbrio. A linearização de um sistema de equações diferenciais 2.4-1 tem a seguinte forma

$$\dot{x} = J_n^x x \tag{2.4-8}$$

onde J_n^x é a matriz Jacobiana de ordem n:

$$J_n^x = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix} \tag{2.4-9}$$

A análise da estabilidade de um ponto de equilíbrio é estabelecido pelo sinal da parte real dos autovalores da matriz J_n^x, onde esses autovalores da matriz jacobiana são as raízes do polinômio característico, que é obtido a partir do determinante:

$$\det(J_n^x - \lambda I_n) = 0 \tag{2.4-10}$$

onde I_n é a matriz de identidade de ordem n.

O polinômio característico de grau n para os autovalores da matriz J_n^x tem a seguinte forma geral:

$$\lambda^n + a_1\lambda^{n-1} + \cdots + a_{n-1}\lambda + a_n = 0 \qquad (2.4\text{-}11)$$

Há diferentes possibilidades de combinação dos autovalores, que podem ser reais, complexos, imaginários puros, todos com parte real positiva e etc., estas combinações irão definir não só a estabilidade do ponto de equilíbrio mais também a forma das famílias de soluções em sua vizinhança. Isso permite classifica-los.

O numero de diferentes casos gerados pelas inúmeras combinações possíveis de autovalores cresce drasticamente com a dimensão do sistema. Em uma dimensão 3 existem 10 tipos de diferentes combinações de pontos de equilíbrio não-degenerados. A seguir, será abordado apenas o caso bidimensional, para fim de um melhor entendimento. Considere a seguir as varias possibilidades para os autovalores λ_1 e λ_2 (Hilborn,1994; Strogatz, 1994).

1. **λ_1 e λ_2 são reais e distintos, $\lambda_1 \cdot \lambda_2 > 0$:** Neste caso λ_1 e λ_2 apresentam o mesmo sinal e o ponto fixo x* é denominado de nó ou ponto nodal (*"node"*). A estabilidade é determinada pelos sinais de λ_1 e λ_2.. Se λ_1, λ_2 >0, x* é instável e se os autovalores são negativos, x* é estável. A direção pela qual as trajetórias aproximam-se ou afastam-se do ponto fixo pode ser radial ou não-radial, a depender dos autovalores de *J;*
2. **λ_1 e λ_2 são reais, $\lambda_1=\lambda_2 \neq 0$:** O ponto fixo x* também é classificado como nó, chamado de nó impróprio ("*inflected node*"). Neste caso há apenas uma direção de aproximação; as trajetórias são tangentes e paralelas a uma única direção;
3. **λ_1 e λ_2 são reais, $\lambda_1 \cdot \lambda_2 < 0$:** Neste caso o ponto fixo x* é classificado como ponto de sela hiperbólico. As trajetórias aproximam-se por uma direção e afastam-se pelo outra, gerando assim um ponto instável.
4. **λ_1 e λ_2 são complexos e a parte real é diferente de zero:** As trajetórias assumem a forma de uma espiral aproximando-se ou afastando-se de um ponto fixo,denominado foco. Caso o sinal da parte real dos autovalores for positivo, ocorre instabilidade, e estabilidade caso seja negativa. Se a parte real dos autovalores for igual a zero, ou seja, os autovalores são imaginários puros ou complexos conjugados as soluções são periódicas e o ponto fixo é chamado de centro. Um centro é um ponto de equilíbrio estável, mas não assintoticamente estável.

2.4.3 Teoria da bifurcação

A teoria da bifurcação é uma linha de pesquisa muito complexa que foi originalmente delineada por Poincaré (Appud., Williams, 1997), ela é normalmente dividida em dois grupos. O primeiro deles é referente à teoria local de bifurcações (ou de bifurcações locais) e se trata das mudanças que ocorrem com as trajetórias das soluções do sistema dinâmico na sua vizinhança. O segundo deles trata das mudanças que ocorrem com as trajetórias numa faixa extensa da trajetória e é chamada de teoria global de bifurcações (ou de bifurcações globais). Portanto, o termo bifurcação é usado para descrever mudanças qualitativas que ocorrem em um sistema dinâmico, quando o parâmetro dos qual o sistema depende são perturbados.

Os sistemas dinâmicos são descritos por modelos matemáticos que são funções de um conjunto de parâmetros, denominados parâmetros de controle μ. Alguns parâmetros, em determinadas situações, podem sofrer uma alteração e uma pequena e repentina mudança no comportamento do sistema. Para observar e avaliar essas mudanças se faz o uso de diagramas de bifurcação auxiliado pelos diagramas de fase, muitas vezes referido como retrato de fase (*phase portrait*), plano de fase ou espaço de fase. Uma descrição global do sistema envolve o conhecimento de todos os comportamentos possíveis para os vários valores do parâmetro, e essa descrição resume-se recorrendo ao diagrama de bifurcação.

Um diagrama de bifurcação é a representação gráfica do comportamento qualitativo das órbitas para cada valor do parâmetro μ. A maneira de construí-lo é muito simples. Construímos um gráfico em que o eixo horizontal corresponde aos valores de μ e o eixo vertical aos valores de x (uma variável de estado do sistema dinâmico). Para cada valor de μ, escolhe-se ao acaso uma condição inicial e gera-se a órbita correspondente (evolução do comportamento transiente do sistema) ao atingir o estado estacionário do sistema dinâmico. Em seguida começamos a marcar no gráfico, para esse valor de μ, os valores de x correspondentes ao estado estacionário.

O diagrama de fase é uma técnica utilizada para o estudo de comportamentos transientes no domínio do tempo, e consiste em traçar curvas de uma variável de estado versus outra variável de estado, onde cada curva é baseada em uma condição inicial (Bequette, 1998). Um plano de fase pode ser uma curva no R^2 ou no R^3, que permite análises relativas à convergência do sistema em relação às condições iniciais. Com vistas a generalizar comportamentos de sistemas no plano, é apresentada a classificação topológica de equilíbrios da Tabela 2.4-1 (Médio e Lines, 2001; Kusnetsov, 1998; Bequette, 1998). Desta forma é possível relacionar os autovalores de um sistema com suas características em um espaço de fase. Pontos fixos estáveis (autovalores negativos) são chamados de atratores e pontos fixos instáveis (autovalores

positivos) repulsores. O surgimento de autovalores complexos conjugados é a causa da ocorrência de diagrama de fase com o formato de espiral ou foco.

Outra forma do diagrama de fases, não apresentada na Tabela 2.4-1, diz respeito a comportamentos periódicos, tais como centros e ciclos limite (Figura 2.4-3). Bequette (1998) destaca a diferença entre as duas trajetórias afirmando que centros podem ocorrer em sistemas lineares, enquanto que ciclos limite surgem em sistemas não-lineares. A grande diferença entre os dois comportamentos é que ciclos limite são órbitas fechadas, ou seja, perturbações não mudam trajetórias fechadas como em centros onde as perturbações levam o sistema a novas órbitas.

O diagrama de fase é capaz de captar a essência de um equilíbrio, revelando suas características no domínio do tempo. Nodos estáveis e instáveis são capazes de atrair ou repelir soluções, como pode ser visto na Figura 2.4-4, onde fica clara a idéia de convergência e divergência (tendência para o infinito) na dimensão temporal. Em ambos os sistemas a solução estacionária é $x = 0$.

Comportamentos oscilatórios, típicos de autovalores complexos, podem ser visualizados na Figura 2.4-5. Seus retratos de fase são espirais com tendência de convergência (para equilíbrios estáveis) e divergência (para equilíbrios instáveis). A Figura 2.4-6 ilustra o comportamento de um ciclo limite no domínio do tempo e seu retrato de fase .

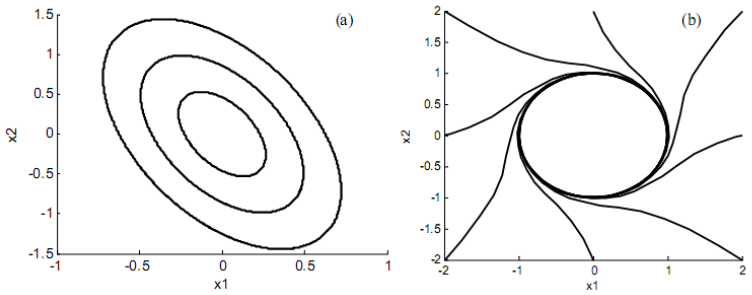
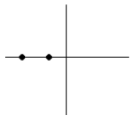
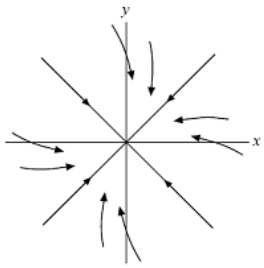
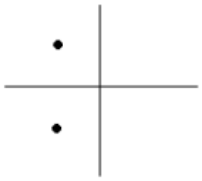
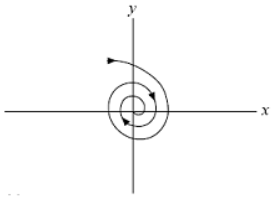
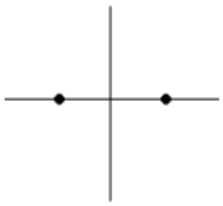
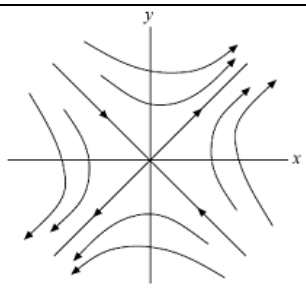
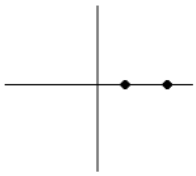
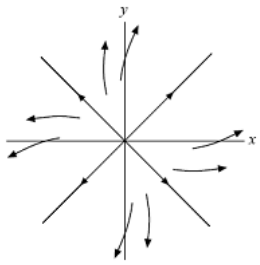
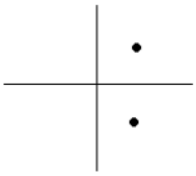
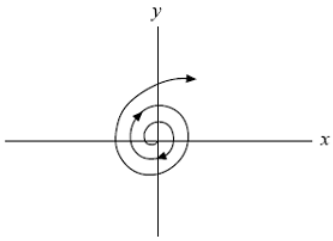


Figura 2.4-3: Comportamento de centro (a) e ciclo limite (b), para diversas condições iniciais. Adaptado: Bequette, 1998.

Tabela 2.4-1: Classificação topológica de equilíbrios no plano. (*Médio e Lines, 2001).*

Autovalor no plano complexo	Espaço de fase		Estabilidade
		nodo	Estável
		foco	
		sela	Instável
		nodo	Instável
		foco	

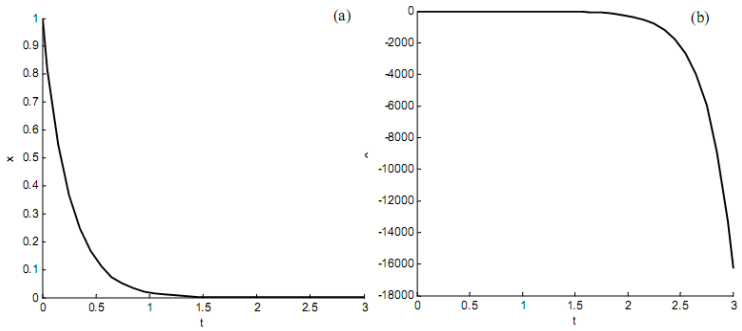


Figura 2.4-4: Resposta de um sistema no domínio do tempo para um nodo estável (a) e um nodo instável (b). Adaptado: Bequette, 1998.

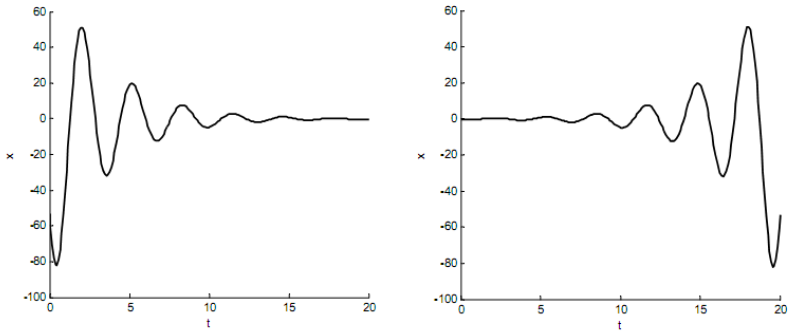


Figura 2.4-5: Resposta de um sistema no domínio do tempo para um foco estável (a) e um foco instável (b). Adaptado: Bequette, 1998.

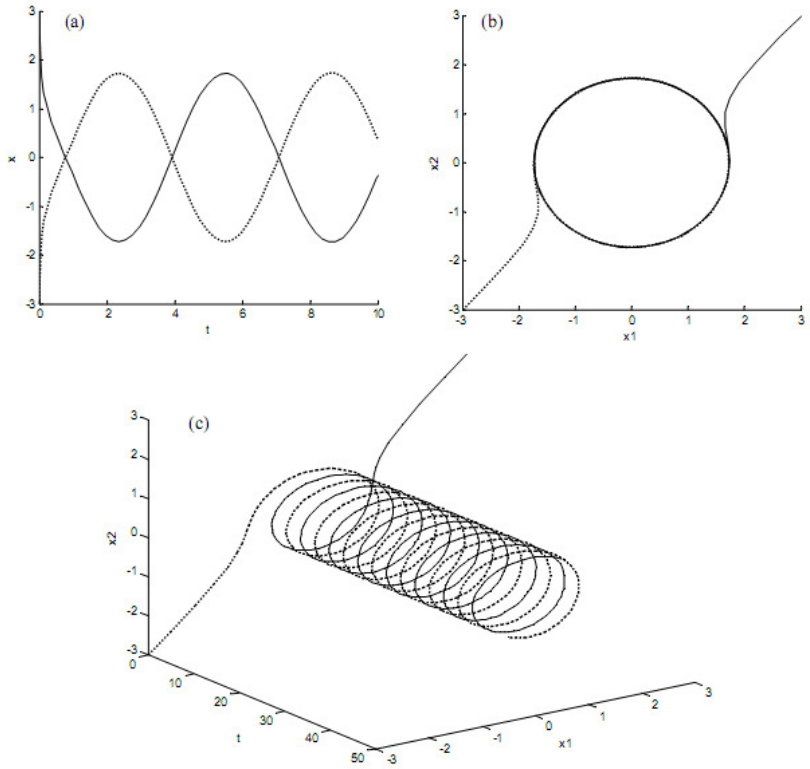


Figura 2.4-6: Órbita de soluções de um sistema bidimensional para duas condições iniciais: (a) uma variável de estado no domínio do tempo, (b) espaço de fase e (c) duas variáveis de estado no domínio do tempo. (Bequette, 1998).

Pontos limite (*turning points* ou *limit point)* e pontos de bifurcação são duas situações comumente encontradas entre os fenômenos não-lineares. Seydel (1994) propõe as seguintes definições formais para um ponto de bifurcação e um *turning point* .

Ponto de Bifurcação

Considera-se (x_o, μ_o), sendo x_o um ponto fixo e μ_o um parâmetro controlável do modelo físico, este será um ponto simples de bifurcação estacionária se as seguintes condições forem asseguradas,

a) $J_n^x(x_o, \mu_o) = 0$

b) o posto de $J_n^x(x_o, \mu_o) = n - 1$ (possui um valor característico nulo);

c) $J_n^\mu(x_o, \mu_o) \in$ ao domínio de $J_n^x(x_o, \mu_o)$;

d) exatamente dois ramos de soluções estacionárias se interceptam com duas tangentes distintas (dependência linear).

Ponto Limite

Considera-se (x_o, μ_o) um *turning point* (ou *fold*, ponto limite, bifurcação nó-sela) de soluções estacionárias se as seguintes condições forem asseguradas:

a) $f(x_o, \mu_o) = 0$;

b) *posto de* $J_n^x(x_o, \mu_o) = n - 1$ (possui um valor característico nulo);

c) $J_n^\mu(x_o, \mu_o) \notin$ ao domínio de $J_n^x(x_o, \mu_o)$ isto é, posto de $J_n^x(x_o, \mu_o) \mid J_n^\mu(x_o, \mu_o) = n$;

d) existe uma parametrização $y(\sigma)$, $\mu(\sigma)$, com $y(\sigma) = y_o$, $\mu(\sigma_o) = \mu_o$ e $\dfrac{d^2\mu(\sigma_o)}{d\sigma^2} \neq 0$ (não possui dependência linear: inflexão nula, sem concavidade).

2.4.4 Tipos de bifurcação

Como dito anteriormente a bifurcação é uma mudança topológica em um sistema quando μ atravessa um valor crítico chamado de ponto de bifurcação (μ_c). Segundo Bequette (1998), μ_c é localizado onde ambas as função e sua primeira derivada são iguais a zero (2.4-12).

$$f(x, \mu) = \frac{df(x, \mu)}{dx} = 0 \qquad (2.4\text{-}12)$$

Quando um parâmetro de bifurcação é varrido e os pontos de equilíbrio referentes à variável de estado são plotados, obtém-se um diagrama de bifurcação. Tais diagramas são gerados a partir de análises lineares pontuais da estabilidade (Bequette, 1998), onde regiões estáveis são representadas por linhas contínuas e regiões instáveis por linhas pontilhadas. Setas podem ser adicionadas para enfatizar convergência ou divergência. O tipo de transição que ocorre em μ_c determina a sua classificação quanto ao tipo de bifurcação. Em sistemas contínuos de primeira ordem eles podem ser de três tipos: nó-sela (*saddle-node*), transcrítica e *pitchfork* (forquilha ou tridente).

Bifurcação nó-sela

A bifurcação do tipo *saddle-node* ou simplesmente sela também é classificada como *fold bifurcation* por alguns autores. A característica dessa singularidade é a mudança de estabilidade de forma monotônica. Na equação 2.4-13 (Bequette, 1998) a solução de equilíbrio é $x_{1,2}^* = \pm\sqrt{\mu}$.

$$\dot{x} = f(x, \mu) = \mu - x^2, \qquad x, \mu \in R \qquad (2.4\text{-}13)$$

Há dois conjuntos de soluções para $\mu > 0$. À medida que μ decresce e torna-se negativo os dois pontos de equilíbrio coalescem e deixam de existir, havendo uma mudança qualitativa nas

propriedades dinâmicas quando $\mu = 0$ (Figura 2.4-7). Pelo fato do modelo possuir apenas um estado, a linearização é simplesmente a primeira derivada de (2.4-13). Sendo assim a Jacobiana é um escalar equivalente ao autovalor do sistema (Bequette, 1998). A equação 2.4-14 é a linearização de 2.4-13 e revela a inexistência de soluções com significado físico para valores de $\mu < 0$, já que o equilíbrio torna-se um número complexo.

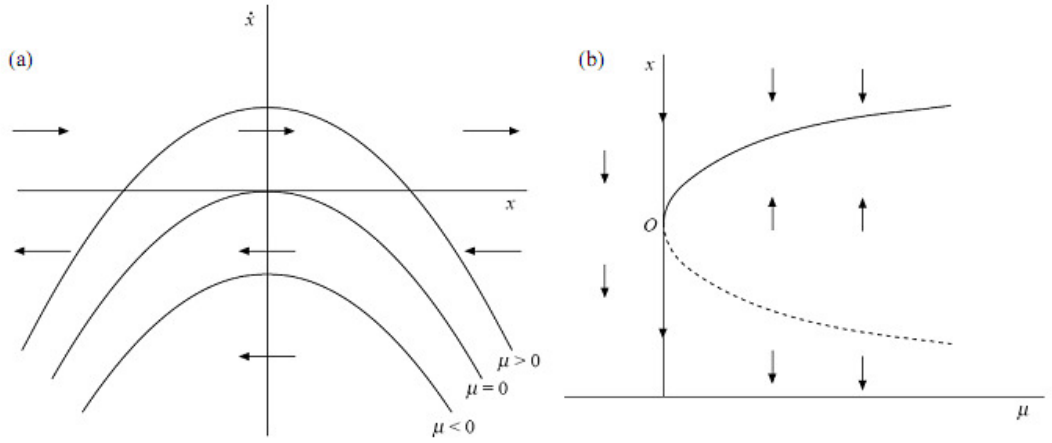


Figura 2.4-7: Bifurcação sela: equação 2.4-13 (a) e diagrama de bifurcação (b). Fonte: Médio e Lines, 2001.

$$\frac{df(x^*,\mu)}{dx} = -2.x^* \qquad (2.4\text{-}14)$$

A bifurcação sela também é dita ser uma bifurcação descontínua ou catastrófica, porque o ponto crítico μ_c representa o fim de um ramo estável. Se houver um caminho sobre o ramo estável através de μ_c então a bifurcação é dita contínua e deixa de ser um *saddle-node*. Para a ocorrência de uma *fold bifurcation* há três condições a serem satisfeitas.

Para uma função genérica $f(x,\mu)$, a condição necessária para a ocorrência de uma bifurcação local é que o ponto de equilíbrio x^* seja não-hiperbólico no valor crítico $\mu = \mu_c$ (Médio e Lines, 2001). Um equilíbrio x^* de um sistema é dito hiperbólico se todos os autovalores da Jacobiana, avaliados nesse ponto, tem partes reais diferentes de zero (Chen, 2004). A condição (i) captura a característica não-hiperbólica.

$$\frac{\partial f(x^*,\mu_c)}{\partial x} = 0 \qquad (i)$$

A condição (*ii*) assegura a existência de um máximo ou mínimo e não apenas um ponto de inflexão. Isso garante que a curva do ponto fixo se mantém inteiramente em "um dos lados" de $\mu = \mu_c$ (Médio e Lines, 2001).

$$\frac{\partial^2 f(x^*, \mu_c)}{\partial x^2} \neq 0 \qquad \text{(ii)}$$

A condição (*iii*) assevera a existência de uma única função $\mu = \mu(x)$ definida, próxima à μ_c, tal que $f[x,\mu(x)]$ (Médio e Lines, 2001).

$$\frac{\partial f(x^*, \mu_c)}{\partial \mu} \neq 0 \qquad \text{(iii)}$$

As condições (*i*) e (*iii*) são genéricas, isto é, se elas verificam-se para certo valor de μ arbitrariamente próximo a ele haverá outro valor ligeiramente diferente onde esta condição se mantém (Médio e Lines, 2001).

Bifurcação transcrítica

Na bifurcação transcrítica ocorre a mudança de estabilidade das soluções. Considere o sistema 2.4-15

$$\dot{x} = f(x, \mu) = \mu x - x^2, \qquad x, \mu \in R \qquad \text{(2.4-15)}$$

onde as soluções de equilíbrio são $x_1^* = 0$ e $x_2^* = \mu$. A Jacobiana é mostrada em 2.4-16, onde μ é o parâmetro de bifurcação no ponto da linearização.

$$\frac{df(x^*, \mu)}{dx} = \mu - 2.x^* \qquad \text{(2.4-16)}$$

Para $\mu > 0$ o equilíbrio x_1^* é instável, pois seu autovalor é um número real positivo e x_2^* é estável, pois apresenta um autovalor real negativo. Para valores de $\mu < 0$ ocorre o inverso em relação às estabilidades. Quando μ passa por zero não há surgimento nem desaparecimento de equilíbrios, apenas as estabilidades (Figura 2.4-8).

Para a ocorrência de uma bifurcação transcrítica é necessário que sejam satisfeitas três condições (Médio e Lines, 2001). Duas delas são as mesmas requeridas na bifurcação sela: (*i*) e (*ii*). Para que se tenha duas curvas ou pontos fixos cruzando o ponto μ_c a condição (*iii*) deve ser trocada pela (*iii'*).

$$\frac{\partial^2 f(x^*, \mu_c)}{\partial x \partial \mu} \neq 0 \quad e \quad \frac{\partial f(x^*, \mu_c)}{\partial \mu} = 0 \qquad \text{(iii')}$$

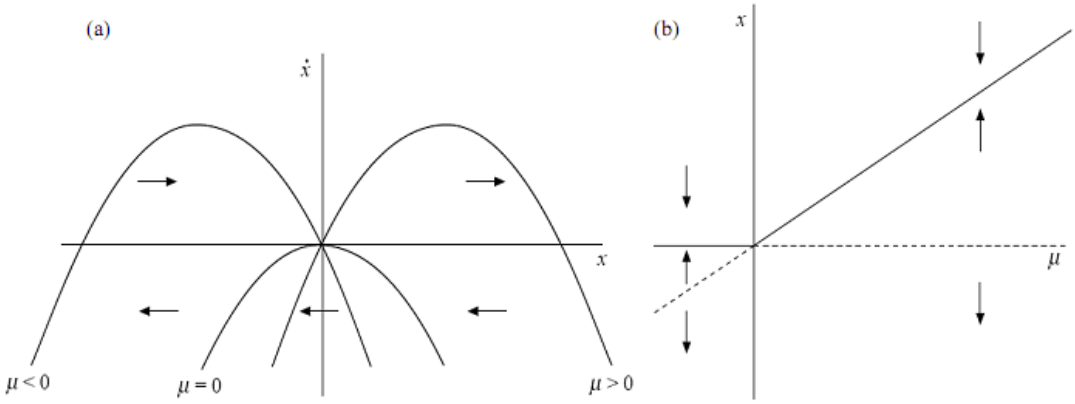


Figura 2.4-8: Bifurcação transcrítica: (a) equação 2.4-15 e (b) diagrama de bifurcação. Fonte: Médio e Lines, 2001.

Bifurcação pitchfork

A bifurcação *pitchfork* é caracterizada pelo aparecimento ou desaparecimento de equilíbrios e pela ocorrência de mudança da estabilidade (Médio e Lines, 2001). Considere a equação diferencial

$$\dot{x} = f(x,\mu) = \mu x - x^3, \qquad x,\mu \in R \tag{2.4-17}$$

onde as soluções de equilíbrio são $x^*_1 = 0$ e $x^*_{2,3} = \pm\sqrt{\mu}$. A Jacobiana é mostrada em 2.4-18

$$\frac{df(x^*,\mu)}{dx} = \mu - 2.(x^*)^2 \tag{2.4-18}$$

Para $\mu < 0$ duas raízes se tornam números complexos, existindo então apenas um equilíbrio $x^*_1 = 0$ estável, que se torna instável ao cruzar a origem. Para $\mu > 0$ surgem dois equilíbrios estáveis adicionais não triviais. Consequentemente em $\mu = 0$ a equação 2.4-17 apresenta uma mudança qualitativa na sua estrutura de órbita. Em suma um *pitchfork* se caracteriza pelo fato de que $x = 0$ é um conjunto de soluções estáticas e existe uma segunda curva que à intercepta (x^*,μ_c) situada inteiramente em um dos lados de μ_c. Para uma função genérica $f(x,\mu)$ com um ponto fixo x^*, em um parâmetro $\mu = \mu_c$, (*i*) e (*iii'*) são condições necessárias para uma bifurcação *pitchfork,* todavia (*ii*) deve ser substituída por (*ii'*) (Médio e Lines, 2001).

$$\frac{\partial^2 f(x^*,\mu_c)}{\partial x^2} = 0 \quad e \quad \frac{\partial^3 f(x^*,\mu_c)}{\partial x^3} \neq 0 \tag{ii'}$$

As condições (*ii'*) e (*iii'*) implicam que no ponto μ_c da curva de pontos fixos $\mu(x)$

$$\frac{\partial^2 \mu(x^*)}{\partial x^2} \neq 0 \quad e \quad \frac{\partial \mu(x^*)}{\partial x} = 0 \tag{iv}$$

o que garante que no plano (x,μ), a segunda curva de equilíbrios fica inteiramente no lado direito da $\mu = \mu_c$ se a segunda derivada é positiva. Se a segunda derivada for negativa a curva se localiza no lado esquerdo.

Quando o equilíbrio não trivial aparece para $\mu > \mu_c$ se diz haver uma bifurcação *pitchfork* supercrítica (Figura 2.4-9).

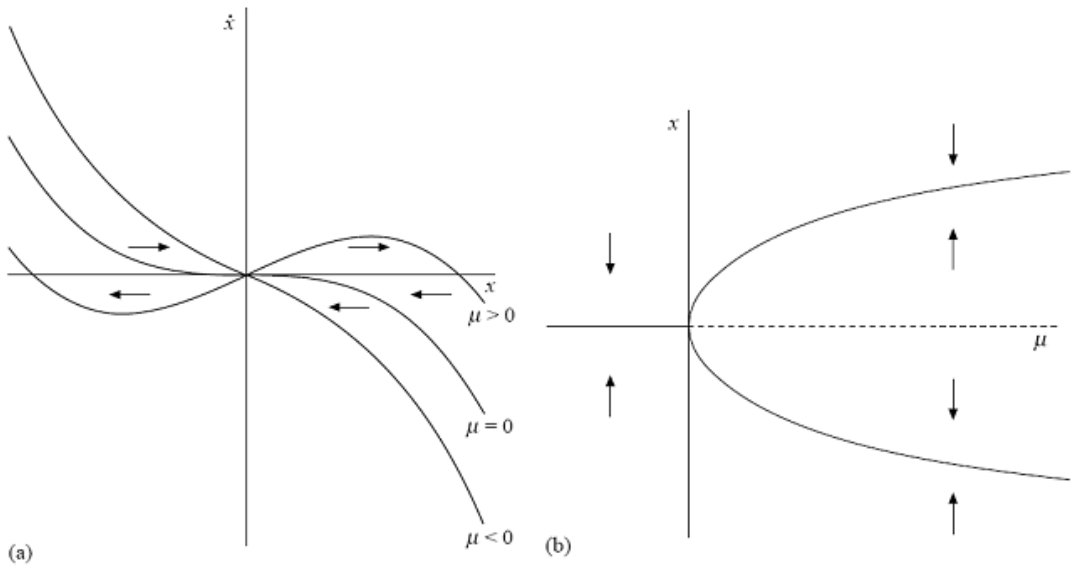


Figura 2.4-9: Bifurcação *pitchfork* supercrítica: (a) equação 3.4-17 e (b) diagrama de bifurcação. Fonte: Médio e Lines, 2001.

Capítulo 3.

Revisão da Literatura

3.1 PROCESSO DE DESTILAÇÃO

Praticamente, toda planta química de grande porte, tem uma ou mais unidades de separação para preparação, purificação e tratamento de misturas multicomponentes como: produtos, subprodutos e matérias-primas não reativas, como ilustrada na Figura 3.1-1. Para cada unidade de separação, muitas operações unitárias podem ser viáveis, e assim, a melhor seqüência de operações de separação deve ser estabelecida, ao se considerar um processo completo de separação. Até mesmo a viabilidade de uma síntese pode ser contestada, dificultada ou encorajada dependendo das etapas finais de obtenção dos produtos.

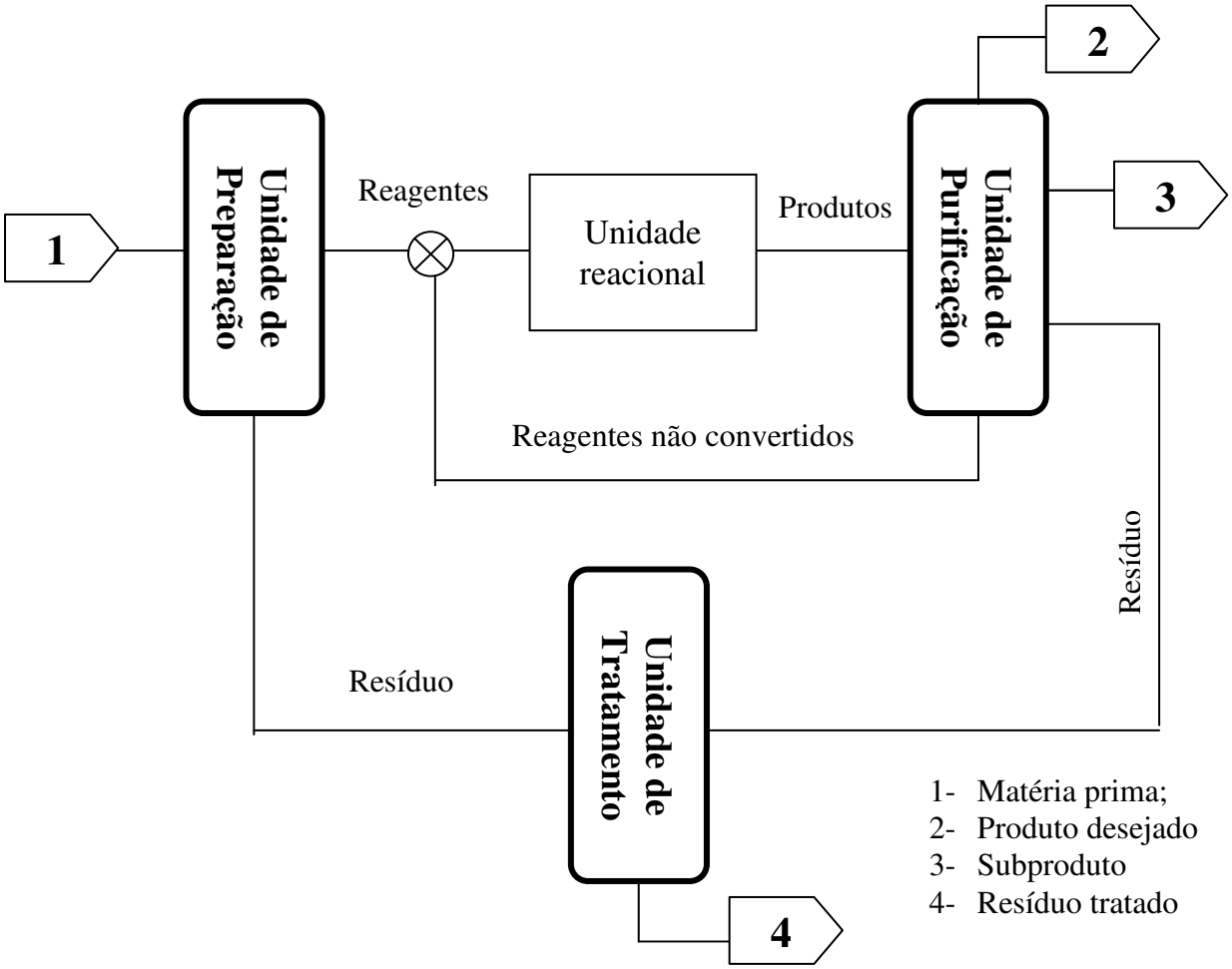


Figura 3.1-1. Fluxograma de uma planta industrial.

Devido aos apelos econômico-financeiros e um investimento cada vez maior para o desenvolvimento de produtos e conseqüentemente, de processos de menor impacto ambiental, os processos de separação desempenham papel fundamental uma vez que 50% ou mais desses investimentos está associado aos equipamentos de separação (Seader. 2006).

Nas unidades de separação, os processos mais comumente utilizados são: extração líquido-líquido, cristalização, adsorção, lixiviação, evaporação e destilação. Dentre estes processos, "a destilação é, sem sombra de dúvidas, o método predominante para a separação de misturas líquidas, e esta situação parece certamente continuar" (Fair, 2002), isto se deve à sua ampla integração com outras formas e sistemas de processamento e suas características fenomenológicas onde as misturas interfaciais de fluidos envolvendo as fases líquida e vapor nas quais ocorre a transferência de massa e calor simultaneamente. O fenômeno de transporte de massa é oriundo do gradiente de densidade e da tensão superficial. À medida que a substância leve evapora, desenvolve-se uma região de maior densidade nas proximidades da interface, e como conseqüência, gera-se uma região líquida de alta densidade. A instabilidade gerada deste

fenômeno tende ao equilíbrio através do movimento das moléculas, onde o líquido interfacial pesado descende e o líquido leve ascende.

Com esta circulação aumenta o coeficiente de transferência de massa da fase líquida e, analogamente, a ação da convecção natural na transferência de calor. Portanto, o líquido próximo à interface tem a tensão superficial superior comparado com o líquido interior, logo, as moléculas circulam e eliminam o líquido da região próxima à superfície e o substituem por um líquido interior que é favorecido energeticamente, isso acontece porque diminui a energia superficial do sistema. Por conseguinte, nesta dinâmica de circulação, o coeficiente de transferência de massa na fase líquida aumenta. Assim sendo, esses efeitos da circulação proveniente da densidade aumentam a velocidade de transferência de calor e massa (Bird *et al.,* 2003). Já na interface, a transferência de massa ocorre em diferentes direções (líquido-vapor ou vapor-líquido), dependendo das densidades e tensões superficiais das espécies presentes.

Devido a sua versatilidade a destilação está presente em quase 95% de todas as separações nas indústrias químicas e petroquímicas, consome em torno de 3% do total de consumo energético mundial (Kister, 1992). Assim, tem-se o seguinte paradigma: embora a destilação seja o processo de separação mais aplicado nas indústrias químicas, é este o processo de maior consumo energético. Isso se deve ao fato principalmente de que mesmo nos dias de hoje, ainda não existe uma técnica sistemática para compreender e separar misturas complexas, principalmente quando se tem a ocorrência de azeótropos, múltiplas fases líquidas e reações químicas simultâneas (Doherty e Malone, 2001).

3.1.1 DESTILAÇÃO EM BATELADA SIMPLES

O processo de destilação em batelada simples, conhecido como destilação diferencial, consiste na vaporização de uma determinada mistura líquida onde é carregada em uma espécie de pote ou tanque, sem que haja alimentação contínua, reciclo, pratos ou recheio mostrado na Figura 3.1-2. Assim, o vapor formado é continuamente removido e condensado formando o destilado (Petlyuk, 2004)

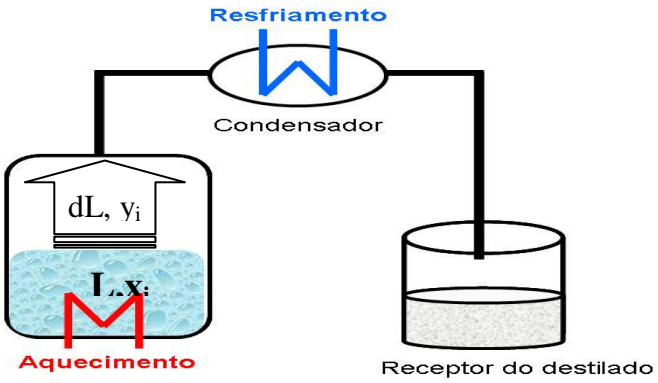


Figura 3.1-2. Representação esquemática do destilador em batelada

A composição tanto da carga inicial quanto do destilado varia com o tempo, não há estado estacionário. Com o decorrer do tempo, há retirada de vapor e o líquido que permanece no pote torna-se rico, em composição, do componente menos volátil.

Por isso, os processos de destilação em batelada são freqüentemente aplicados na separação e purificação de produtos de alto valor agregado que são geralmente produzidos em quantidades relativamente pequenas, também apresentam versatilidade à planta desde que a mesma unidade possa ser usada para processar diferentes tipos de alimentação e produzir múltiplos produtos, além de ser um guia na síntese de processos de separação.

Para o sistema apresentado na Figura 3.1-2, o balanço de massa para o componente i é dado por:

$$\begin{bmatrix} Massa\ Inicial \\ do\,componente\ i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Massa\ Vaporizada \\ do\,componente\ i \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Massa\ não-vaporizada \\ do\,componente\ i \end{bmatrix} \tag{3.1-1}$$

$$Lx_i = (\Delta L)\,y_i + (L - \Delta L)(x_i + \Delta x_i)$$

Tomando o limite $\Delta L \to 0$ e fazendo $d\xi = dL / L$ temos:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \qquad (i = 1,\ 2,\ \ldots, N-1) \tag{3.1-2}$$

$$y_i = \left(\frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}\right) x_i \qquad (i = 1,\ 2,\ \ldots, N-1) \tag{3.1-3}$$

Por se tratar de um processo batelada, este tipo de destilação apresenta um caráter não-linear e não-estacionário comum aos processos descontínuos. Visando um melhor entendimento

da dinâmica da destilação em batelada estudos feitos por Doherty e colaboradores (Doherty e Perkins, 1978) apresentaram uma metodologia para a construção de curvas residuais para misturas líquidas homogêneas não ideais, sem reação química e para um número arbitrário de componentes, manipulando apenas as equações de balanço de massa (3.1-2). Obtendo o conjunto de N-1 equações diferenciais ordinárias não-lineares, autônomas, linearmente independentes onde foram feitas analises topológicas dos pontos singulares encontrados na dinâmica do processo. Os trabalhos realizados nesta linha são discutidos em detalhes no próximo tópico.

3.2 CONCEITOS DE EQUILÍBRIO, NÃO-EQUILÍBRIO E IRREVERSIBILIDADE.

3.2.1 Conceitos de Estágios de Equilíbrio

O conceito de estágios de equilíbrio é certamente o mais utilizado na modelagem de colunas de destilação, principalmente devido a sua simplicidade conceitual. Em um estágio de equilíbrio, supõe-se que as correntes de líquido e de vapor que deixam este estágio estão em equilíbrio termodinâmico. Entretanto, esta condição só poderia ser alcançada após um tempo infinito de contato entre as fases. Nesta modelagem as equações são conhecidas como "equações MESH": M – balanços materiais, E – relações de equilíbrio, S – equações restritivas de somatório, H – balanço de energia. A maior dificuldade na resolução deste sistema de equações não lineares é a determinação da entalpia do vapor, além da complexidade adicional quando se trabalha com sistemas multicomponentes.

Entretanto, sabe-se que as correntes que deixam um estágio não estão em equilíbrio entre si. Na verdade, a separação das duas fases depende das taxas de transferência de massa entre as fases líquida e vapor, e estas taxas dependem da extensão na qual as fases: líquida e vapor não estão em equilíbrio. Para corrigir esta falha do modelo de estágios de equilíbrio é usualmente introduzido o conceito de eficiência. Muitos conceitos de eficiência foram desenvolvidos para colunas de destilação, incluindo eficiências globais, de Murphree, de Hausen e de vaporização. Porem dentre as definições existentes para eficiência não existe ainda um consenso de qual seja a melhor; contudo, as eficiências de Murphree são as mais utilizadas.

Atualmente, vários trabalhos têm sido publicados com o intuito de analisar a eficiência de pratos de destilação. You e Yang (2003) e Olivier e Eldridge (2002) aplicaram redes neurais no desenvolvimento de uma técnica, ainda não tão bem estabelecida, para predição de eficiência de pratos. Fang et. al (2007) modelaram e simularam uma coluna de destilação reativa usado na produção de dimetil-carbono (DMC) onde não foi observado diferenças significativas entre o

modelo de equilíbrio e o não-equilíbrio (eficiência de pratos de Muphree), os dados de equilíbrio foram confrontados com dados experimentais e operacionais de uma planta comercial de produção de DMC.

3.2.2 Conceitos de estágios de não-equilíbrio

Dadas às imprecisões do modelo de estágios de equilíbrio, mesmo quando corrigido pela eficiência e a necessidade de descrever um processo de separação mais realista levando-se em consideração parâmetros importantes do processo e, por fim, chegar até às avaliações dos modelos baseados nas correlações de eficiência, desenvolveu-se, nos últimos anos, uma nova modelagem para processos de destilação e de absorção. Estes modelos são denominados de modelos de estágios de não equilíbrio ou modelos baseados em taxas. O modelo de estágios de não equilíbrio trata os processos de separação como sendo processos governados por equações de taxa.

Taylor *et al*. (1993), em um artigo publicado sobre as vantagens do modelo de estágios de não equilíbrio, refere-se a modelagem de não equilíbrio como sendo baseada nas equações MERSHQ: M- balanço de massa; E- balanço de energia; R- equações de taxa de transferência de massa e de calor; S- equações de soma; H- equações de hidráulica para cálculo da queda de pressão; Q- equações de equilíbrio.

No modelo de estágios de não-equilíbrio apresentado por Krishnamurthy e Taylor (1985[a, b, c]), as equações de balanço de massa e energia são descritas separadamente para cada fase pelas equações de conservação de massa e energia e relações de equilíbrio descritas na interface, onde os fenômenos de transferência de massa estão baseados no modelo da penetração.

Em 1986, o modelo de estágios de não-equilíbrio é estendido para colunas de absorção (Krishnamurthy e Taylor, 1986). A partir de então, vários autores passaram a utilizá-lo em suas modelagens este modelo (Pescarini *et al.,* 1996, Almeida-Rivera *et al.,* 2004[a e b], Junqueira *et. al.* 2009).

O estudo da dinâmica de colunas de destilação é de suma importância, visando questões de produtividade e, principalmente, de segurança operacional. Embora este seja um assunto conhecido desde a década de 40, ainda hoje persistem algumas dificuldades na obtenção de uma solução suficientemente realista para o sistema de equações que representa o regime transiente de uma coluna de destilação. Can *et al.* (2002) desenvolveu um modelo rigoroso para simular o comportamento dinâmico de colunas de destilação convencionais e extrativas, eles analisaram a influência de alguns efeitos, como hidrodinâmica, transferência de massa, estabilidade da malha de controle durante operações fora do padrão e condições operacionais de segurança e

produtividade (HAZOP). Os resultados de simulação foram validados com dados experimentais, porem precisa ser confrontados em escala piloto.

A modelagem em não-equilíbrio aplicado em dinâmica de colunas de destilação foi apresentada por Kooijman e Taylor (1995). A utilização do modelo de estágios de não-equilíbrio na dinâmica de colunas de destilação torna ainda mais dispendiosa a solução do conjunto de equações gerado. Reis e Wolf-Maciel (2005) apresentaram a aplicação da análise do perfil dinâmico de colunas de destilação convencionais e extrativas, mostrando, principalmente, as diferenças de resultados entre os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio.

Modelo de estágio de não equilíbrio também está sendo aplicado na analise do comportamento dinâmico de destilações reativas. Katariya *et. al.* (2008) enfatizaram os efeitos não-lineares na simulação dinâmica de coluna de destilação reativa, onde condições de alimentação e o número de Damkohler foram os parâmetros importantes que influenciam a existência de oscilações.

Svandová e colaboradores (Svandová *et. al.* (2008) e Svandová *et. al.* (2009)) compararam a predição dos modelos de equilíbrio e não-equilibrio nas operações em colunas de destilação reativa, focando na identificação de situações perigosas ou problemas de operabilidade baseado em aplicação do procedimento de HAZOP e nas correlações empíricas para determinação dos coeficientes de transferência de massa binários, respectivamente. Os autores observaram que predições exatas sobre o comportamento da coluna de destilação reativa é influenciado pela complexidade do modelo adotado (equilíbrio ou não equilíbrio) e que o comportamento não-linear é fortemente influenciado pelos parâmetros do modelo de não equilíbrio exige e pela correlação empregada, trabalhos semelhantes a estes também são encontrados em destilação tri-fásicas e catalíticas em Chen *et. al* (2009[a e b]) Kotora *et. al.* (2009), respectivamente.

Recentemente, Ghaemi e colaboradores (Ghaemi *et. al.* (2009[a e b])) usaram uma nova abordagem para processos de absorção reativa, onde o filme apresenta comportamento dinâmico e consideram fluxos de massa em ambas às direções (líquido e gás), tornando a modelagem mais realista, uma vez que no modelo de estágios de não-equilíbrio a resistência a transferência de massa só existe na fase vapor.

Como observado, muitos trabalhos empregando o modelo de não-equilíbrio, vem sendo desenvolvidos sobre sistemas contínuos de destilação, porém estes modelos não podem ser aplicados em processos descontínuos de destilação em batelada simples, uma vez que, esse

modelo não leva em consideração a existência de um fluxo finito de massa da fase líquida para a fase vapor, fenômeno este, peculiar a esse tipo de processo de destilação.

Em vista disso, Silva *et. al.*, (2003) desenvolveram um modelo mais compacto que o modelo de Krishnamurthy e Taylor (1985[a, b, c]), baseado no modelo dos filmes, para o processo de destilação em batelada simples sobre condições irreversível. Neste modelo, o equilíbrio se torna uma propriedade local, como declarado pelo princípio de reversibilidade microscópico (Kuiken, 1994) e as propriedades do seio das fases não estão relacionadas através de relações de equilíbrio termodinâmico, desenvolvimento deste modelo é ilustrado no Apêndice A. Neste modelo todo o efeito da transferência de massa é incorporado num fator de irreversibilidade (α). Desta forma, ele pode ser aplicado a qualquer sistema onde se considera o equilíbrio entre as fases, tais como líquido/líquido/vapor e líquido/líquido.

Assim, Silva *et. al.,* (2003) obtiveram mapas de curvas residuais, em estado de não equilíbrio, para vários sistemas. Nesse trabalho, os pesquisadores obtiveram vários resultados interessantes como a azeotropia dinâmica para misturas ideais, inversão de volatilidade e comportamento que indica a presença de multiplicidade de estados estacionários.

3.3 MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS

As curvas residuais foram utilizadas, pela primeira vez, para descrever o comportamento de fases de misturas azeotrópicas de três componentes no começo do século XX (Ostwald, 1900; Schreinemakers, 1901). Depois, foi estudado com misturas azeotrópicas de acetona - clorofórmio - benzeno e outros sistemas ternários realizados por Reinders & De Minjer (1940[a, b]) e mais amplamente nos trabalhos de Bushmakin & Kish (1957[a,b]). Gurikov (1958) desenvolveu a primeira classificação dos diagramas de curvas residuais para misturas ternárias. Nos artigos de Zharov (1967, 1968[a], 1968[b]) e Serafimov (1969) a analise e classificação topológica dos diagramas das curvas residuais foram aplicadas a misturas quaternárias e multicomponentes. Vários anos depois, estes trabalhos foram resumidos em uma monografia por Zharov & Serafimov (1975). Recentemente, foram desenvolvidas outras versões e classificações dos diagramas (hoje chamados de mapas) de curvas residuais (Matsuyama & Nishimura, 1977, (Doherty e Perkins, 1978); Doherty & Caldarola, 1985).

Curvas residuais podem ser construídas para misturas com qualquer número de componentes, entretanto, só podem ser facilmente desenhadas em gráficos para misturas com até

quatro componentes. As curvas residuais de misturas ternárias são apresentadas em diagramas triangulares, na Figura 3.3-1 são mostrados três mapas residuais.

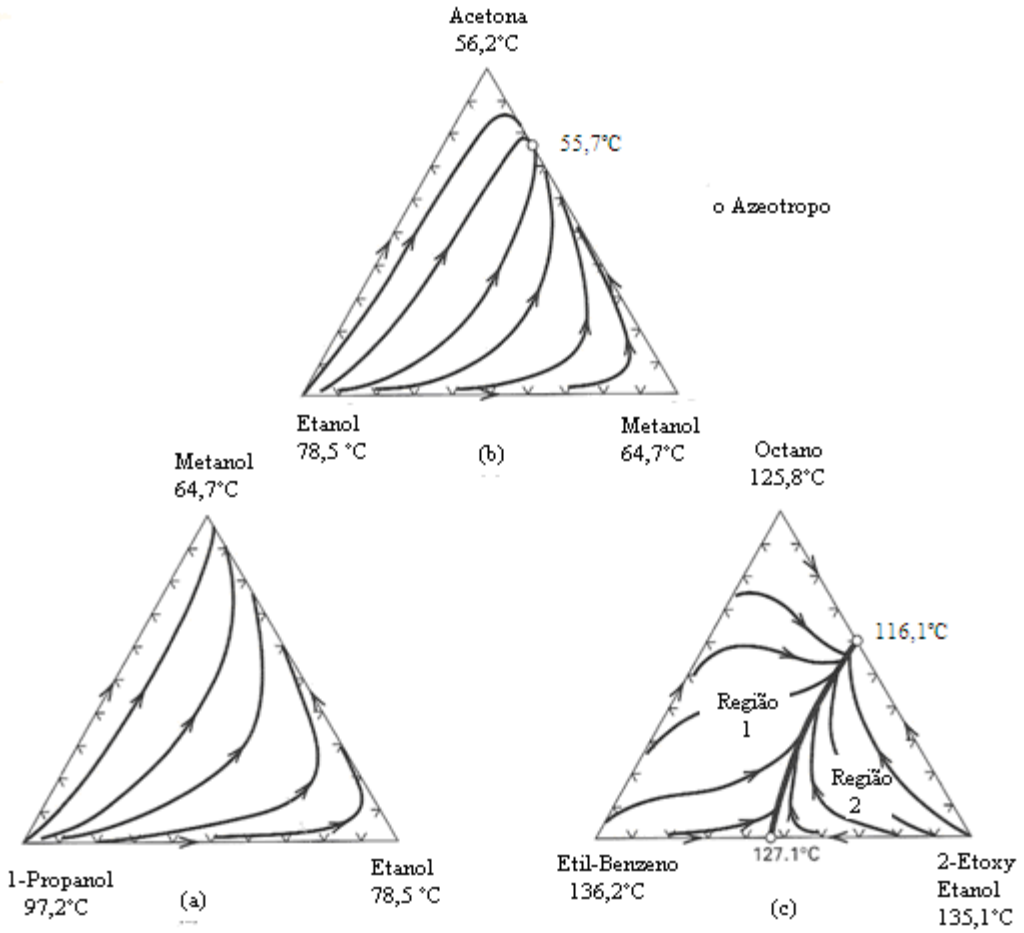


Figura 3.3-1. Mapas de curvas residuais (a) sistema zeotrópico, (b) sistema com formação de um azeótropo, (c) sistema com formação de dois azeótropos (Seader, 2006).

As trajetórias das curvas residuais têm uma direção que é representada por setas, indicando o aumento de temperatura e também o aumento no tempo, durante o processo de destilação simples. As curvas residuais são uma poderosa ferramenta para compreender o comportamento de um processo de destilação. Perry e Green (1997) apresentam algumas de suas aplicações:

1. Visualização do sistema: localização de fronteiras de destilação ou separatrizes, azeótropos, regiões de destilação, prováveis produtos e regiões contendo equilíbrio líquido-líquido;
2. Avaliação de dados laboratoriais: localização e confirmação de azeótropos ternários e conferência da consistência de dados termodinâmicos;
3. Síntese de Processos: desenvolvimento conceitual, construção de fluxogramas para novos processos e modificação de um processo já existente;

4. Modelagem de Processos: identificação de não convergência pelas especificações da coluna e determinação de estimativas iniciais de parâmetros da coluna, incluindo localização da posição de alimentação, número de estágios, razão de refluxo e composição dos produtos;
5. Controle: análise de balanço e perfis da coluna para auxiliar no sistema de controle.

Especificamente, as curvas residuais são utilizadas na seleção do solvente ou do *entrainer* e na escolha do seqüenciamento adequado das colunas.

Na Figura 3.3-1, todos os azeótropos (ternários, binários ou reativos) e os vértices do triangulo, onde estão os componentes puros, são pontos estacionários ou singulares da curva residual. Nestes pontos, o valor de $\frac{dx_i}{dt}$ na equação (3.1-2) é zero. O ponto nos quais todas as curvas residuais se dirigem a ele, é chamado de nó estável ou atrator (a temperatura aumenta na direção deste ponto). Um ponto no qual todas as curvas residuais se divergem dele é chamado um nó instável ou repulsor (a temperatura aumenta na direção oposta deste ponto). Todos os outros pontos são chamados de selas.

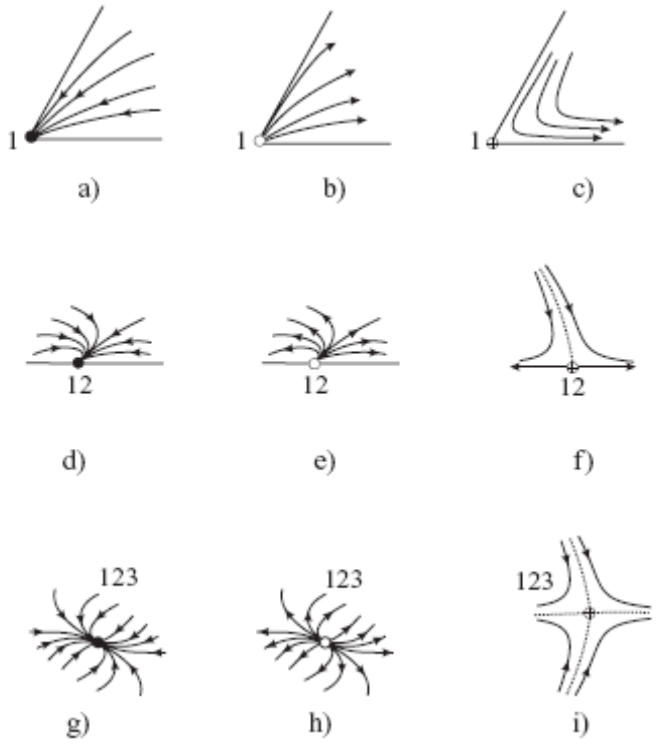


Figura 3.3-2. Tipos de pontos estacionários (fixos) para misturas ternárias: (a) nó estável próximo do componente puro; (b) nó instável próximo do componente puro; (c) sela próxima do componente puro; (d) nó estável próximo ao azeótropo binário; (e) nó instável próximo ao azeótropo binário; (f) sela próximo ao azeótropo binário; (g) nó estável próximo ao azeótropo ternário; (h) nó instável próximo ao azeótropo ternário; (i) sela próximo ao azeótropo ternário. As setas são a direções das curvas residuais. (Petlyuk, 2004)

A classificação dos pontos estacionários é feita através da analise dos sinais dos autovalores da matriz Jacobiana da equação (3.1-2). Para um nó estável, ambos os autovalores são negativos, $\lambda_1 < 0$ e $\lambda_2 < 0$; para um nó instável, ambos os autovalores são positivos, $\lambda_1 > 0$ e $\lambda_2 > 0$; e para uma sela, um autovalor é negativo $\lambda_1 < 0$ e outro positivo $\lambda_2 > 0$.

Para um processo de destilação apenas a analise do tipo de ponto estacionário não é o bastante, deve-se considerar também o comportamento das curvas residuais na vizinhança destes pontos, pois apresenta uma importância especial. Se as curvas residuais na vizinhança de um ponto específico são tangentes a alguma reta (linha singular) (Figuras 3.3-2 a, b, d, e, g, h), a localização desta reta é de grande importância, pois este tipo de ponto com este comportamento das curvas residuais é chamado de pontos estacionários característicos locais.

Há uma curva residual especial que separa as curvas residuais em duas ou mais regiões este tipo de curva é comumente chamada de separatriz ou fronteira de destilação. Diferentemente das curvas residuais a separatriz é uma trajetória que termina ou começa em um ponto de sela. Uma característica importante da separatriz é, portanto, que esta não pode ser cruzada, em nenhum dos seus lados, por uma curva residual. Ou seja, se um mapa de curvas residuais apresenta uma separatriz que divide o diagrama em regiões distintas não é possível obter os três produtos puros. Esta divisão do triângulo em regiões distintas é a característica que difere misturas azeotrópicas das ideais.

Resultados experimentais mostram que, com poucas exceções, uma mistura ternária pode apresentar no máximo um azeótropo ternário e três binários. Adequadamente, as seguintes restrições são aplicadas aos sistemas ternários:

$$N_1 + S_1 = 3 \tag{3.3-1}$$

$$N_2 + S_2 = B \leq 3 \tag{3.3-2}$$

$$N_3 + S_3 = 1 \quad ou \quad 0 \tag{3.3-3}$$

Onde: N é o numero de nós estáveis e instáveis; S é o número de selas; B é o numero de azeótropos binários e os subscritos são o numero de componentes de nós (estáveis ou instáveis) e de selas.

Se um azeótropo ternário existe, é necessário decidir se este será um nó ou uma sela. Neste caso, pode ser aplicada a seguinte regra básica: um azeótropo ternário é um nó (1) se for uma das espécies com maior ou menor ponto de ebulição ou (2) quando a soma do número dos nós dos componentes puros e o número de binários azeotrópicos são menor que quatro. De outra

forma, o azeótropo ternário é uma sela (Fien e Liu, 1994). Doherty a Malone (2001) desenvolveram a seguinte relação topológica entre o numero de nós estáveis e instáveis (N) e o numero de selas (S):

$$N_2 = \frac{2 + B - N_1 - 2.N_3 + 2.S_3}{2} \qquad (3.3\text{-}4)$$
$$S_2 = B - N_2$$

Embora o conceito de curvas residuais tenha sido desenvolvido para o processo de destilação simples, este conceito pode ser estendido para colunas empacotadas a refluxo total (Dongen e Doherty, 1985) como também para representam qualitativamente o comportamento de colunas multiestágios a refluxos finitos (Doherty e Malone, 2001). Dongen e Doherty (1985) apresentaram o desenvolvimento de uma técnica que proporcione uma melhor compreensão dos processos de destilação, concluindo que os mapas de curvas residuais contêm informações essenciais para o projeto de sistemas de separação.

Em um mapa de curvas residuais de um sistema ideal verifica-se que não há fronteiras que dividam o diagrama em regiões distintas e, portanto, as linhas do balanço material podem atravessar todo o diagrama sem nenhuma restrição (Figura 3.3-1 a). Entretanto, para misturas azeotrópicas, há razoáveis evidências de que as linhas de balanço material não atravessam as separatrizes (Doherty e Caldarola, 1985). Uma linha de balanço material pode atravessar uma barreira de destilação em regiões de grande curvatura da mesma (Widagdo e Seider, 1996).

Então Castillo e Towler (1998), mostram que ao construir mapas de curvas residuais em modelos de não equilíbrio, isto é, levando-se em consideração a eficiência de Murphree (E_i^{Mp}), aumenta-se a curvatura das separatrizes, empregando a seguinte equação para construir o mapa de curva residual de não-equilíbrio:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i E_i^{Mp}(1 - K_i) \qquad (i = 1,2,3,...,N) \qquad (3.3\text{-}5)$$

onde, K_i representa a constante termodinâmica de equilíbrio.

Neste trabalho os autores comparam curvas residuais calculadas supondo 100% de eficiência global com diferentes valores de eficiência, calculadas pelo método AIChE, eles observaram que, para diferentes correções de eficiência, a trajetória líquida percorrida e as separatrizes podem ser modificada e aumentar sua curvatura, respectivamente. Sridhar *et al.* (2002) utilizaram o modelo de estágios de não equilíbrio de Krishnamurthy e Taylor (1985[a]) e observaram que as curvas residuais, incluindo separatrizes, sofrem modificações quando se aplica o mesmo, apresentando assim, uma sensibilidade das trajetórias líquidas de composição ao

modelo aplicado. Mais adiante, Reis e colaboradores aplicaram as correlações desenvolvidas por Barros & Wolf-Maciel (1999) para o cálculo de eficiências de componentes na construção de mapas de curvas residuais. Os autores obtiveram as mesmas conclusões que Castillo e Towler em 1998 (Reis, 2006).

Paralelamente a estes trabalhos, uma série de artigos (Taylor *et al*., 2004; Nava e Krishna, 2004; Springer *et al*., 2002 [a, b, c] e Springer e Krishna, 2001) de caracterização de sistemas, via mapas de curvas residuais, empregando o modelo de estágios de não equilíbrio desenvolvido por Krishnamurthy e Taylor (1985[a]) são publicados. Todos estes trabalhos publicados por Springer e colaboradores alegam que quando se emprega o modelo de estágios de não equilíbrio no cálculo das curvas residuais é possível que as separatrizes possam ser cruzadas, até mesmo seu lado convexo. Contradizendo a teoria existente de que separatrizes não podem ser cruzadas, a menos que sua curvatura seja suficiente para tanto. No caso de separatrizes com curvatura pronunciada, esta pode ser atravessada somente pelo seu lado côncavo.

As observações de Springer foram apresentadas no congresso "Distillation and Absorption) em Baden-Baden (Alemanha) (Springer *et al*., 2002[c]), levantando uma série de questionamentos. Reis *et al*. (2004) mostraram que as verificações de Springer e co-autores com relação ao cruzamento de separatrizes não eram verdadeiras. Os autores utilizaram um modelo de irreversibilidade desenvolvido por Silva et. al. (2003) e concluíram que é preciso calcular curvas residuais e separatrizes com o mesmo modelo considerado. Ou seja, uma vez que as trajetórias de composição são calculadas com o modelo de estágios de não equilíbrio, as separatrizes devem ser calculadas também com o modelo de estágios de não equilíbrio.

Taylor *et al*. (2004) observaram conclusões semelhantes às apresentadas por Reis *et al*. (2004), utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio de Krishnamurthy e Taylor (1985[a]) com uma análise consistente, os autores concluem que separatrizes não podem ser atravessadas, obtendo-se deste modo, um esclarecimento satisfatório a respeito da aplicação do modelo de estágios de não equilíbrio em mapas de curvas residuais.

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

3.4 FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS USADAS NA ANÁLISE DINÂMICA

Durante as últimas décadas, consideráveis esforços têm sido feito no sentido de desenvolver *softwares* de análise de bifurcação. Dentre esses pode-se citar alguns pacotes tais como AUTO,

,MATCONT, CONTENT, LOCBIF, PITCONT, BIFPACK, etc. Segundo Krauskopf *et al.* (2007) os primeiros pacotes e códigos não interativos surgiram no início da década de 80 escritos em Fortran. Eles permitiam traçar diagramas de equilíbrio, ciclos limites e bifurcações básicas. Os mais utilizados, nessa geração, foram o AUTO86 e o LINLBF, que empregavam diferentes métodos numéricos em suas análises. O autor afirma que o AUTO86 mostrava-se superior, em relação ao LINLBF, para problemas com equações diferenciais ordinárias multidimensionais complexas.

No final da década de 80, todos os aplicativos dessa geração tinham interfaces gráficas simples com botões, janelas, menus e suportavam a entrada de EDOs através de compilação em Fortran ou C. A partir de então as curvas podiam ser produzidas diretamente em janelas gráficas. A primeira versão interativa do AUTO86 foi desenvolvida na universidade de Princeton por Taylor e Kevrekidis . Mais tarde surgiu a versão AUTO94 com capacidades numéricas estendidas e o AUTO97 com excepcional eficiência numérica (Krauskopf *et al.*, 2007). As últimas versões são o AUTO2000 e seu sucessor AUTO-07p lançado em 2007.

Os primeiros ambientes de *software*, para análise de bifurcação, foram o DSTOOL e o CONTENT, desenvolvidos na década de 90. Ambos os programas suportam a simulação de EDOs e permitem a definição/modificação de modelos dinâmicos, análises mais completas e a exportação de resultados em formatos gráficos sem deixar o programa. O último projeto, da geração atual, é um interativo *toolbox* do Matlab® chamado MATCONT que é baseado na experiência do desenvolvimento e uso do CONTENT por Dhooge, Govaerts, Kuznetsov, Mestrom, Riet e Soutois (Dhooge *et al.*, 2006).

Para Kasnyk (2007) o problema de computar singularidades de alta ordem pode ser dividido em dois subproblemas, isto é, a geração de um sistema de equações expandido e a solução numérica do sistema não-linear. A solução do primeiro subproblema requer extensiva manipulação simbólica, especialmente para modelos de processos químicos complexos de alta ordem. Essas manipulações podem não estar longe de serem feitas manualmente, mas é altamente desejável que a geração do sistema expandido seja feita automaticamente pela ferramenta computacional (Kasnyk *et al.*, 2007).

O segundo subproblema é equivalente a encontrar as raízes de um sistema algébrico. A primeira aproximação diz respeito à utilização de métodos de intervalos matemáticos, que garantem a detecção de todas as soluções, mas são aplicáveis somente em sistemas de baixa ordem. Para sistemas maiores o custo computacional torna-se proibitivo devido à explosão combinatória das variáveis. A segunda aproximação utiliza métodos de continuação. Esses algoritmos convergem apenas localmente para a maioria dos casos necessitando de um bom ponto inicial para a geração do diagrama de bifurcação. Para contornar esse problema é feita uma aproximação passo a passo, iniciando com a continuação de uma singularidade de baixa ordem e adicionando um parâmetro ao modelo quando uma singularidade é localizada. Essa aproximação não garante rigidamente a

localização do centro da singularidade, mas atualmente é o único método passível de ser aplicado em modelos complexos de alta ordem de processos químicos (Kasnyk *et al.*, 2007).

A continuação numérica é uma técnica para computar consecutivas seqüências de pontos que se aproximam de um ramo desejado. Uma descrição de idéias matemáticas fundamentais relevantes à continuação e análise de bifurcação é apresentada em Krauskopf *et al.* (2007), Kohout *et al.* (2002), Dhooge *et al.* (2006) e Kasnyk *et al.* (2007).

Capítulo 4.

Metodologia

Neste trabalho foi desenvolvido um programa para calculo de curvas residuais empregando modelo irreversível e a construção dos diagramas de bifurcação de destilador em batelada simples operando irreversivelmente empregando o *software* de continuação MATCONT 2.5.1.

4.1 Curvas Residuais empregando o modelo irreversível

Para que haja a construção do mapa de curvas residuais, é necessário alimentar o programa desenvolvido com a pressão total na interface (P*), a área interfacial (A), a espessura do filme gasoso (l), a vazão de retirada de vapor (q), composição líquida inicial (x_i^o) e as propriedades termodinâmicas das substâncias puras. Assim, podem-se calcular as composições residuais e o vapor retirado, bem como expressar a pressão no seio do vapor. As simulações foram realizadas considerando os seguintes valores: área interfacial de 30 m², pressão total na interface de 101,32 kPa, a espessura do filme gasoso de 0,001 m.

Com os valores iniciais da composição líquida é possível construir a curva residual. Assumindo que toda a resistência a transferência de massa esta concentrado na fase vapor, é possível calcular a temperatura e as composições do vapor na interface com a composição na fase líquida e a pressão na interface e usando um algoritmo para a determinação do ponto de bolha utilizando a abordagem "$\gamma - \phi$". Os coeficientes de atividade e a pressão de vapor são calculados usando o modelo NRTL e a equação de Antoine, respectivamente. Os parâmetros são dispostos no Apêndice B.

O próximo passo na programação é calcular a pressão no seio da fase vapor e as frações molares no seio do componente i obtendo assim o α_i, como definido na equação A.1-5. Neste passo resolve-se o sistema de equações 4.1-1 juntamente com a restrição 4.1-2:

$$y_i = \alpha_i y_i^* = \left(\frac{Ak_{gi}P^*}{RTq + Ak_{gi}P} \right) y_i^* \qquad (4.1\text{-}1)$$

$$\sum_{i=1}^{c} y_i = 1 \qquad (4.1\text{-}2)$$

Este sistema equações algébricas não-lineares é resolvido usando a subrotina *fsolve*, disponível no toolbox OPTIM do Matlab®. Esta subrotina *fsolve* resolve um sistema de equações não-lineares usando o algoritmo de Powell modificado e uma aproximação por diferenças-finitas para o Jacobiano.

Determinados y_i* e α_i, é possível integrar o sistemas de equações diferenciais 3.3-2, para obter novos valores das composições líquidas. A integração é feita utilizando o método de Runge-Kutta de 4ª ordem.

O programa desenvolvido neste trabalho pode ser encontrado no Apêndice C.

4.2 Análise dinâmica de um destilador em batelada simples operando irreversivelmente

Para elucidar a influência dos parâmetros do modelo irreversível sobre a modificação das trajetórias das curvas residuais, foi feito uma analise da dinâmica de um destilador em batelada simples operando irreversivelmente através da construção dos diagramas de bifurcação realizados no *software* MATCONT.

Nas analises dinâmicas foram estudados os efeitos da área interfacial (A) e do fluxo molar (q) sobre no comportamento da pressão no seio do vapor, do fator de irreversibilidade e o surgimento de multiplicidades de estados estacionários.

Capítulo 5.

Resultados e discussão

5.1 Curvas residuais empregando o modelo irreversível

Curvas residuais são trajetórias da mudança de composição da fase líquida para uma destilação em batelada simples. Porem se uma destilação é processada em uma coluna de destilação recheada operando a um refluxo total, o processo torna-se uma destilação em batelada simples. Variando-se a composição inicial é possível construir o mapa de curvas residuais.

Pelkonen *et al*. (2001) apresenta dados experimentais de uma coluna de recheio à refluxo total. A Figura 5.1-1 mostra a comparação de um dos conjuntos de dados de Pelkonen *et al*. (2001) com os calculados considerando o modelo irreversível (Silva *et. al.*, 2003). Os dados calculados são curvas residuais confrontados com os dados experimentais, mostrando a validade do modelo irreversível para esta situação.

A presença do azeótropo isopropanol-água no sistema em estudo, caracteriza a não idealidade do mesmo, fazendo com que o mapa de curvas residuais para esse sistema seja dividido em duas regiões distintas. Por região entende-se o conjunto de curvas que se originam numa determinada composição e terminam em outra composição estabelecida. A curva que separa tais regiões é denominada separatriz (Perry & Green, 1997).

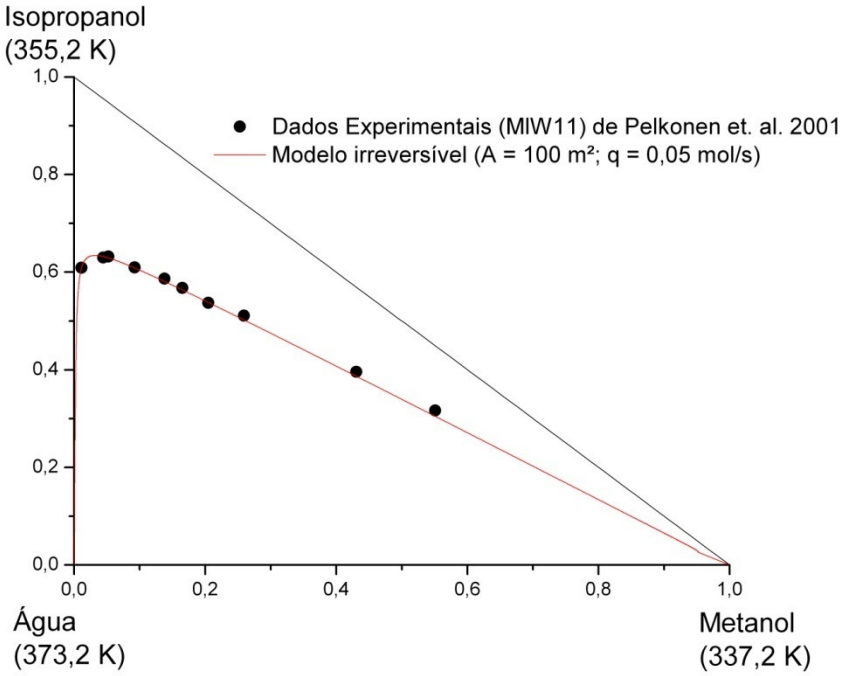


Figura 5.1-1. Comparação entre dados experimentais (experimento MIW11 Pelkonen *et al.* (2001)) e cálculos do modelo irreversível a 101,32 kPa.

Foram construídos para o sistema metanol-isopropanol-água os mapas de curvas residuais, utilizando os modelos em equilíbrio e o irreversível. A Figura 5.1-2 mostra o mapa construído pelos dois modelos, a partir do qual comparações qualitativas são possíveis de serem realizadas**.** Observam-se diferença nas trajetórias, permanecendo os mesmos pontos singulares, ilustrando que as curvas residuais são sensíveis ao modelo aplicado. Havendo ainda, um deslocamento do ponto de azeotropia do isopropanol-água.

As diferenças observadas entre as curvas residuais calculadas pelos modelos de equilíbrio e o irreversível são semelhantes às diferenças encontradas por Castillo e Towler (1998), quando são calculadas assumindo eficiência global de 100% e outras correlações de eficiência. A Tabela 5.1-1 mostra diferentes valores de composição azeotropica dinâmicos calculados e o valor experimental informado em Gmehling e Onken (1991). A ocorrência de azeótropos dinâmicos foi estudada por Schluender (1984) e Luna e Martinéz (1999). Eles verificaram a existência de azeótropos dinâmicos, ambos para sistemas diferentes.

Comparando-se o valor predito para esse ponto de azeotropia pelo modelo em equilíbrio e pelo modelo irreversível, observa-se que o último concorda melhor com os dados experimentais, o que mostra a maior exatidão do modelo que leva em conta a transferência de massa.

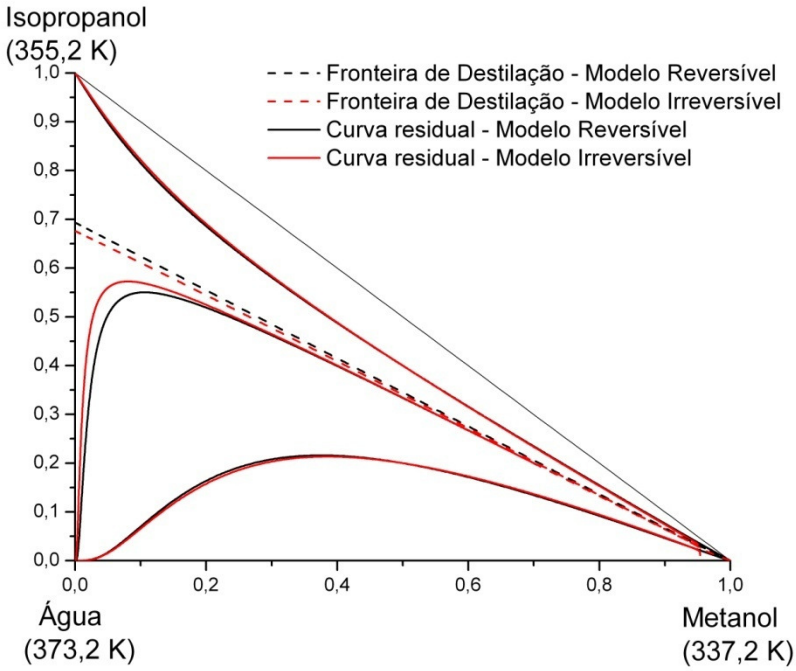


Figura 5.1-2. Mapa de curvas residuais para o sistema metanol/isopropanol/água comparação entre o modelo de equilíbrio e o irreversível.

Tabela 5.1-1. Composições azeotrópicas para isopropanol-água a 101.32 kPa.

Modelo	$x_{isopropanol}$	$x_{água}$	Temperatura (K)
Equilíbrio	0,6939	0,3061	352,87
Irreversível (q= 0,05 mol/s; A=100 m²)	0,6918	0,3082	353,13
Dados Experimentais[a]	0,6810	0,3190	353,35

[a] Dados de Gmehling e Onken (1991)

Como observado na Figura 5.1-2 as separatrizes também sofre modificações em sua trajetória, sendo também sensíveis ao modelo aplicado. É importante salientar que a separatriz é também uma curva residual, com a peculiaridade de dividir o diagrama em diferentes regiões de destilação. Sendo assim, a separatriz também sofrerá modificações em sua trajetória quando modelos diferentes forem aplicadas na sua construção. Este é um ponto que deve permanecer claro durante toda a análise sobre a possibilidade de cruzamento de separatrizes.

A questão da possibilidade de cruzamento de separatrizes foi primeiramente levantada por Springer e colaboradores. Springer *et al*. (2002[a]) analisou o mapa de curvas residuais do sistema metanol/isopropanol/água, calculando as trajetórias líquidas de composição com os modelos de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio. Os autores mostram que a partir de uma composição inicial suficientemente próxima a separatriz é possível que haja o cruzamento da

mesma. Isso seria equivalente a dizer que é possível separar em componentes completamente puros a mistura metanol/isopropanol/água por destilação convencional.

Para analisar a possibilidade de curvas residuais cruzarem separatrizes, simularam-se curvas residuais com composição inicial próxima à separatriz (20% de metanol e 55% de isopropanol, em base molar). A Figura 5.1-3 mostra que para ambos os modelos simulados, no modelo de equilíbrio, tem-se que a água seria obtida como produto puro de fundo, enquanto que se considerando os valores preditos pelo modelo irreversível obtêm-se isopropanol puro como produto residual. Isso mostra como o modelo de estágios de equilíbrio pode levar a conclusões equivocadas.

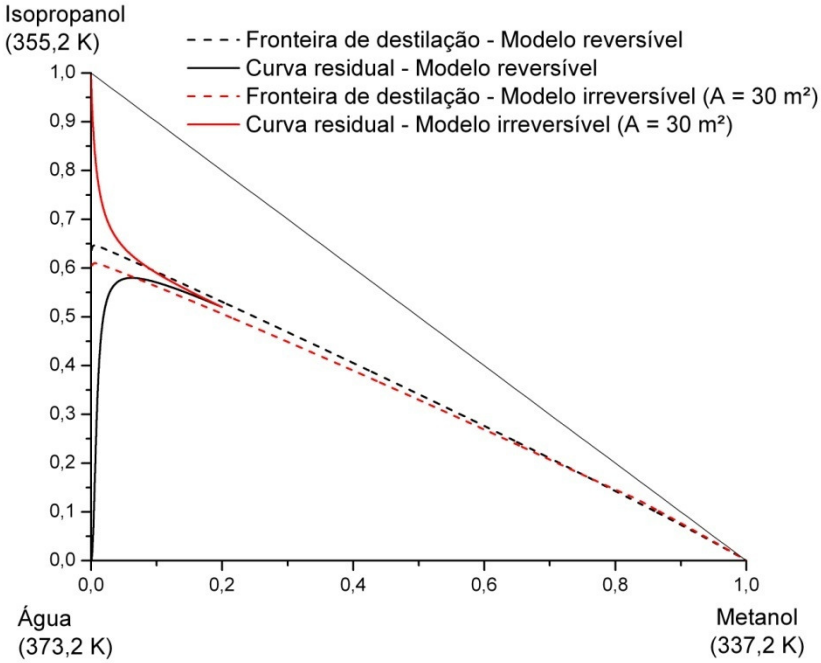


Figura 5.1-3. Comparação entre as curvas residuais próximas a separatriz para a mistura metanol/isopropanol/água a 101,32 kPa.

Isto poderia conduzir à conclusão que a curva residual construída pelo modelo irreversível pode cruzar as separatrizes. Porém, as fronteiras destilação também são curvas residuais, e assim elas devem ser construídas usando o mesmo modelo com que as curvas residuais foram construídas. Então, a separatriz também muda sua inclinação quando o modelo irreversível é usado. Ou seja, não se pode afirmar que curvas residuais atravessam separatrizes.

5.2 Análises das variáveis de um destilador em batelada simples operando irreversivelmente

Para obter um melhor entendimento do comportamento da mudança das trajetórias das curvas residuais quando aplicado o modelo irreversível, isto é, a influência dos principais parâmetros do modelo (A e q) na trajetória das curvas residuais, foi realizada analises da dinâmica de um processo de destilação em batelada simples operando irreversivelmente.

Inicialmente foram realizados experimentos computacionais analisando o comportamento da pressão no seio do vapor para diferentes valores de área interfacial (A). A Figura 4.2-1 mostra o comportamento dinâmico da pressão no *seio* do vapor, onde a composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2 sob as condições: P*=101,32 kPa; q = 0,05 mol/s. Nota-se a diferença entre as pressões na interface (constante em toda dinâmica – segundo o modelo irreversível) e do seio do vapor. Este gradiente de pressão existente entre o seio do vapor e a interface, é a força motriz para que ocorra a transferência de massa. Esta condição necessária para que cada componente presente na mistura se difunde da fase líquida para a fase vapor.

Observa-se, inicialmente, a existência de uma diferença de pressão, considerável, para todas as condições. Isto ocorre porque no inicio do processo de destilação, a temperatura do sistema (temperatura de bolha) é menor, e à medida que o processo avança no tempo a temperatura e o fluxo de massa aumenta. Como inicialmente a mistura apresenta uma fração do componente leve elevada (70%), a temperatura do sistema não é suficiente para manter o fluxo molar constante (q = 0,05 mol/s) a uma dada área interfacial, por este motivo a força motriz (P*-P) aumenta. Para entender melhor observe a equação 2.3-1. Isso explica a diminuição do gradiente de pressão inicial quanto à área interfacial aumenta, pois para um mesmo fluxo molar, aumentando a área de transferência de massa, diminui-se a diferença de pressão, minimizando assim, a resistência a transferência de massa, ocorrendo deste modo, uma tendência para o equilíbrio termodinâmico (P→P*).

$$\begin{bmatrix} Quantidade \quad de \\ massa\, transferida \end{bmatrix} = Cte.\left[Área\ \text{int}\, erfacial\right]\begin{bmatrix} Diferença \\ de\, concentração \end{bmatrix} \qquad (2.3\text{-}1)$$

Podemos dizer neste caso que, a “competição” entre os fenômenos de transporte de massa e o equilíbrio termodinâmico é minimizada quando a área de troca entre a fase líquida e vapor é considerável, em outras palavras, a resistência a transferência de massa é amenizada quando aumentamos a área interfacial.

Analisando o comportamento das trajetórias das curvas residuais, utilizando as mesmas condições realizadas na dinâmica da pressão no seio do vapor (Figura 5.2-2), observamos que à medida que a área interfacial aumenta a trajetória da curva residual se aproxima da trajetória da curva residual construída pelo modelo de equilíbrio, mostrando que, com o aumento da área interfacial as curvas residuais calculadas pelo modelo irreversível tendem para a curva residual calculada pelo modelo de equilíbrio.

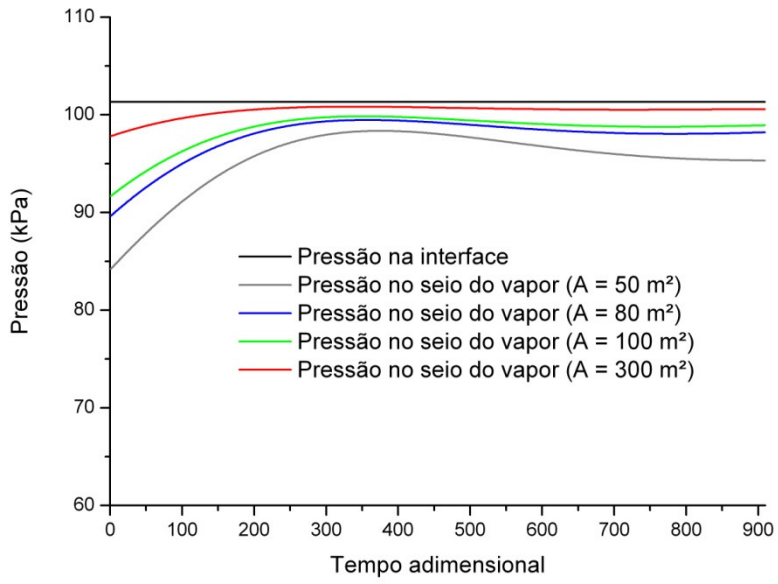


Figura 5.2-1. Perfil da pressão do seio do vapor (composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2 sob as condições: P*=101,32 kPa; q = 0,05 mol/s, δ=0,001 m).

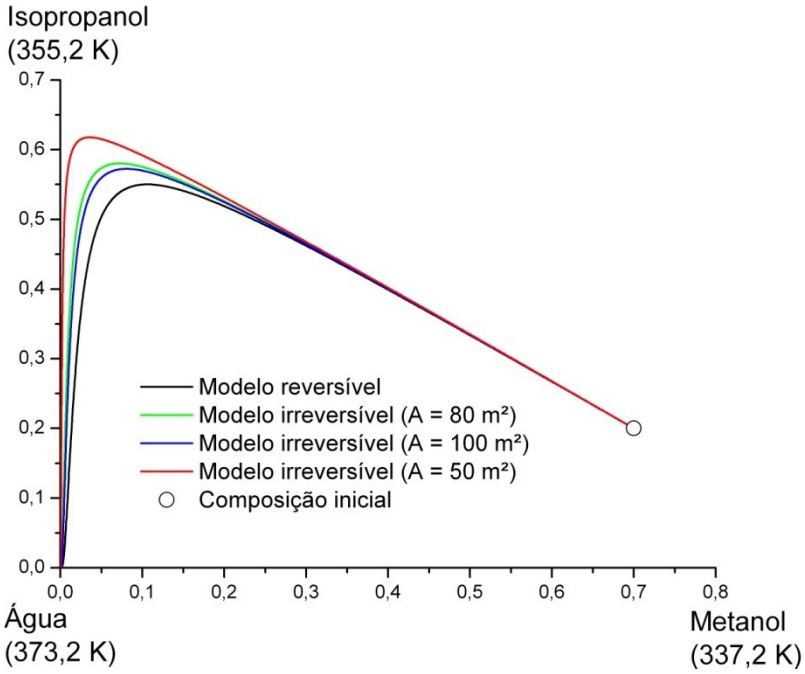


Figura 5.2-2. Comparação entre curvas residuais construídas pelo modelo irreversível variando a área interfacial – A (composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2 sob as condições: P*=101,32 kPa; q = 0,05 mol/s, δ=0,001 m).

Como observado no tópico anterior, as separatrizes sofrem modificações em sua inclinação quando calculadas pelo modelo irreversível, sendo assim, foram simuladas separatrizes variando a área interfacial. Como mostrado na Figura 5.2-3, as separatrizes apresentam o mesmo comportamento observado para as curvas residuais. Foram observados também diferentes valores de composição azeotrópica calculados (Figura 5.2-4), onde dependendo da área interfacial o valor do azeótropo muda a esse tipo de comportamento foi chamado primeiramente de "azeotropia dinâmica" por Schluender (1984) e posteriormente verificado por Luna e Martinéz (1999).

O termo "azeotropia dinâmica" refere-se a variação do ponto azeotrópico frente as condições operacionais (fluxo molar, taxa de aquecimento) ou *design* (área de troca entre a fase vapor e líquido) do equipamento, isto é, dependendo das condições operacionais e de projeto do equipamento haverá uma limitação física do mesmo de processar a destilação, ou seja, durante o processo de destilação chegará um momento que para continuar a destilação a área interfacial deverá ser aumentada para manter o mesmo fluxo molar ou o mesmo deverá ser diminuído para manter a mesma área de troca, caso isso não ocorra o "balanço entre fluxo molar-área interfacial" não será suficiente para que continue ocorrendo a transferência de massa dos componentes da

fase líquida para a fase vapor e a destilação não continuará a não ser que a força motriz (gradiente de pressão) aumente (equação 2.3-1).

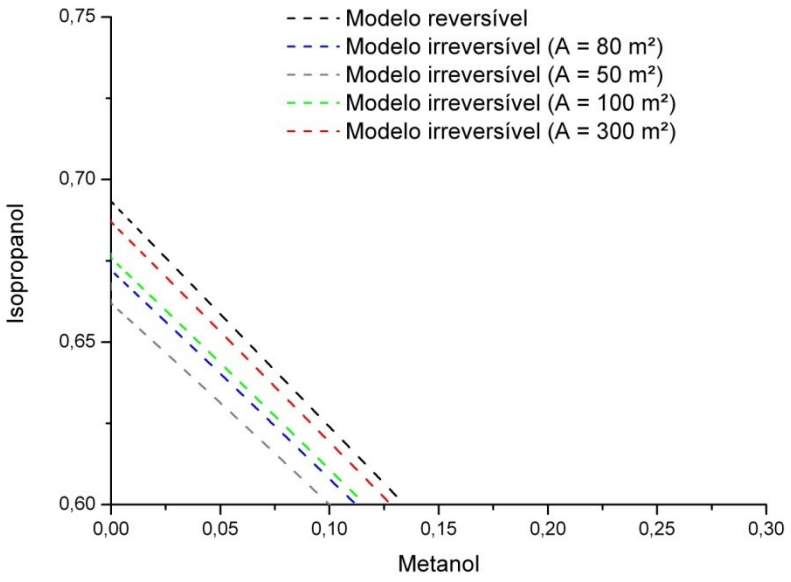


Figura 5.2-3. Separatrizes construídas pelo modelo irreversível variando a área interfacial (A).

A Figura 5.2-4 ilustra exatamente o comportamento da "azeotropia dinâmica", pois se a destilação do binário água-isopropanol se processa com uma área interfacial pequena chegará um momento no processo que a área utilizada para o transporte de massa não será suficiente para manter o fluxo molar constante e por esse motivo não será possível continuar a destilação atingindo um azeótropo inferior ao azeótropo conhecido pelo modelo reversível.

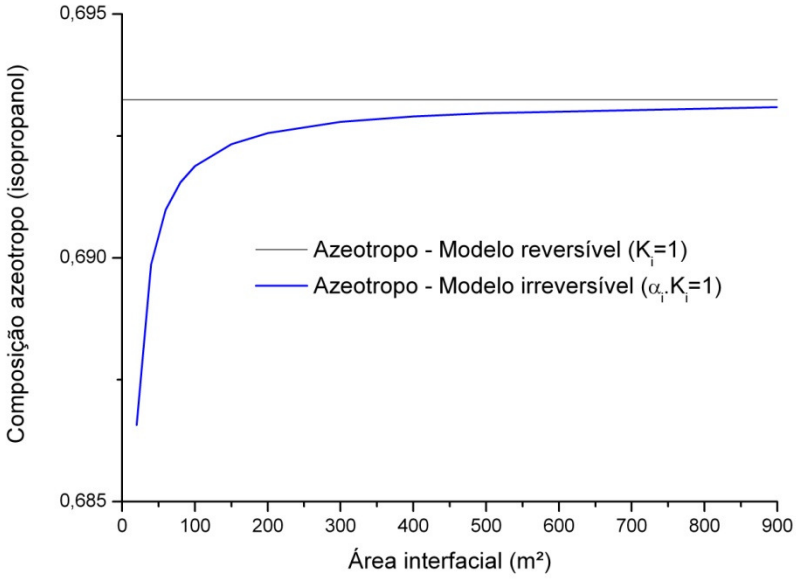


Figura 5.2-4. Comparação entre composições azeotrópicas determinadas pelo modelo irreversível e de equilíbrio (q = 0,05 mol/s).

Como a separatriz modifica sua inclinação como observado anteriormente, foram realizadas simulações de curvas residuais com composição inicial próxima a ela, partindo do mesmo ponto inicial (20% de metanol e 55% de isopropanol, em base molar) e variando a área interfacial. A Figura 5.2-5 mostra a existência de dois estados estacionários estáveis, caracterizados pela água pura e pelo isopropanol puro. O azeótropo água-isopropanol tem um comportamento característico de uma sela. Portanto, ao final do processo de destilação, dependendo de projeto do destilador (área interfacial), é possível obter no tanque isopropanol ou apenas água. Caracterizando uma mudança de estabilidade, pois para simulações onde a área interfacial é igual a 50, 80 ou 100 m² o estado estacionário estável é o isopropanol (obtenção do isopropanol puro ao final do processo) e os instáveis são o metanol e a água, quando a área interfacial é de 300 m² o isopropanol e a água mudam sua estabilidade tornando-se instável e estável (obtenção da água pura ao final do processo), respectivamente.

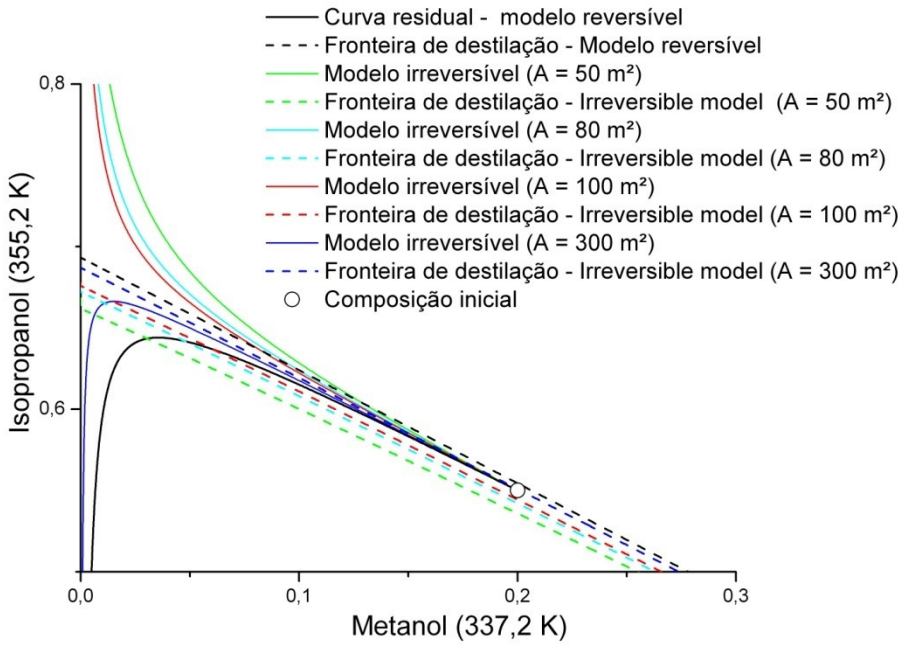


Figura 5.2-5. Comparação entre as curvas residuais próximas a separatriz, observação da mudança de estabilidade.

Para mapear qualitativamente o processo foi construído o diagrama de bifurcação, sendo a área interfacial o parâmetro de continuação. Como observado na Figura 5.2-6, o diagrama de bifurcação apresenta uma topologia semelhante às bifurcações do tipo transcrítica (Figura 3.4-8), onde a mudança de estabilidade ocorre no ponto crítico - 243 m² (valor do parâmetro de continuação onde ocorre esta mudança), ou seja, para valores de área interfacial inferiores ao ponto crítico obtêm o isopropanol como produto de fundo ao final do processo (estado estacionário estável) enquanto que a água e o metanol são produtos intermediários (estados estacionários instáveis), porém para valores de área de transferência de massa acima do ponto crítico obtemos a água como produto de fundo (estado estacionário estável) e isopropanol e metanol como produtos intermediários da destilação em batelada.

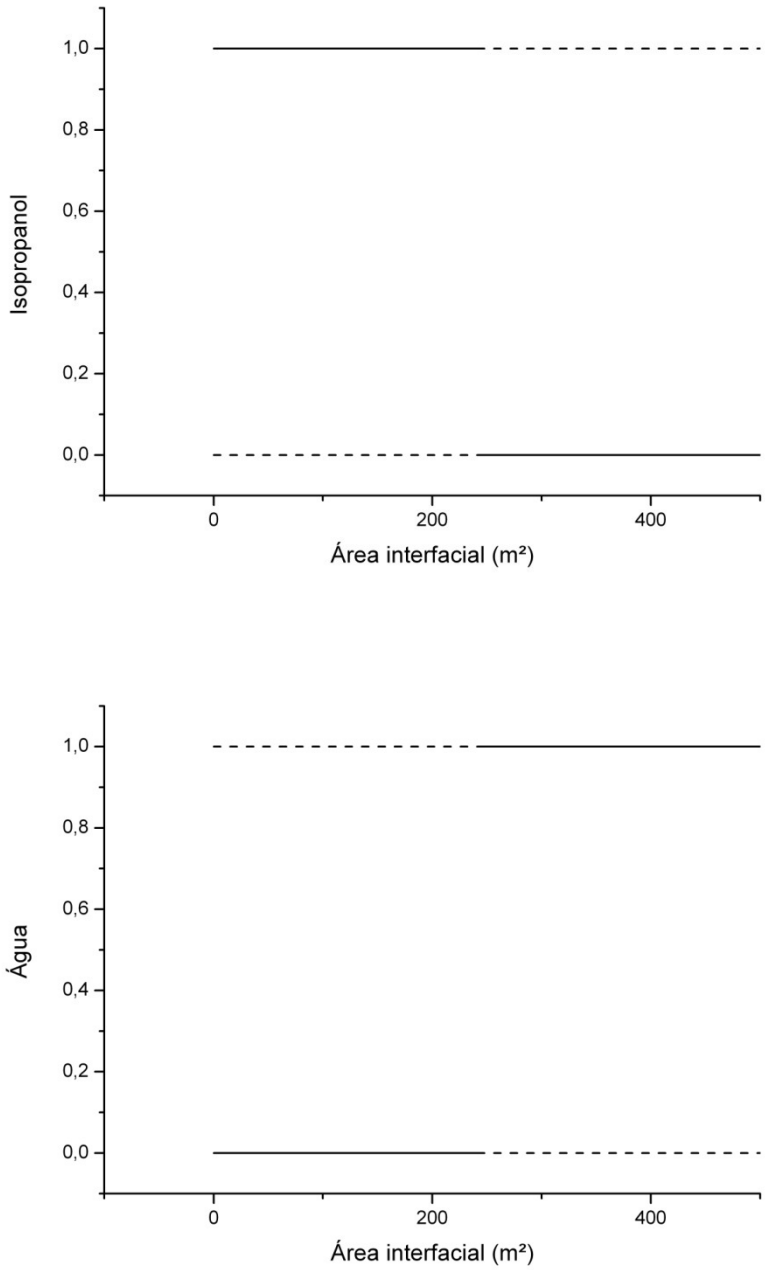


Figura 5.2-6. Diagrama de bifurcação do processo de destilação em batelada simples operando irreversivelmente, onde a área interfacial é o parâmetro de continuação.

O próximo passo foi realizar experimentos computacionais analisando a influencia das curvas residuais e das separatrizes frente a diferentes valores de fluxo molar (q). A Figura 5.2-7 mostra o comportamento dinâmico da pressão do seio do vapor, onde a composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2 sob as condições: P*=101,32 kPa; A = 100 m². Nota-

se a mesma diferença entre as pressões na interface e do seio do vapor observada na Figura 5.2-7. Neste caso, o valor da área interfacial usada não é suficiente para manter um fluxo molar constante para compensar o déficit da área de transferência de massa, o gradiente de pressão é elevado para poder manter o fluxo molar constante. Para entender melhor, observar a equação 2.3-1. À medida que diminui-se o fluxo molar a força motriz diminui isso para a mesma área interfacial, deste modo minimiza a resistência a transferência de massa, uma vez que, quando q→0 o modelo irreversível torna-se o modelo de equilíbrio, significando que o efeito da transferência de massa pode ser desprezado (Silva *et. al.*, 2003).

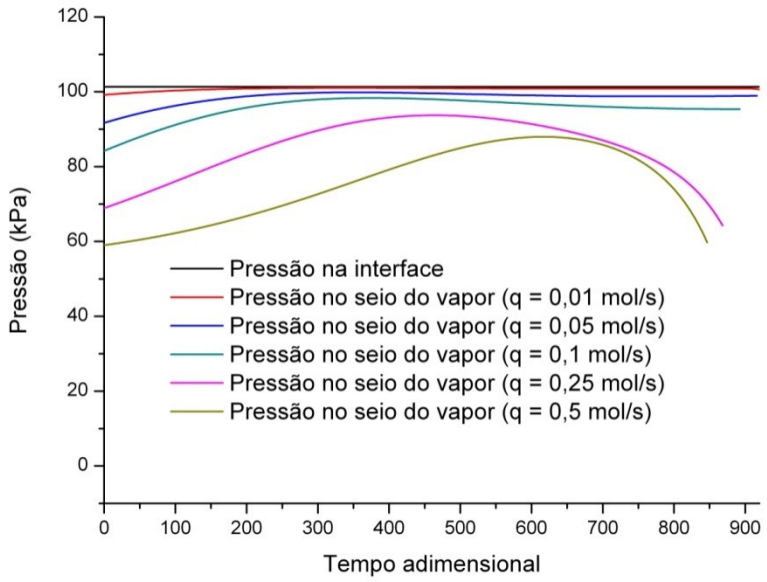


Figura 5.2-7. Perfil da pressão no seio do vapor (composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2 sob as condições: P*=101,32 kPa; A = 100 m², δ=0,001 m).

Para valores de fluxos molares muito elevados (q = 0,25 e 0,5 mol/s) observa-se um grande gradiente de pressão, isto se deve ao fato da mistura ser mais leve, pois as curvas residuais para estes fluxos apresentam outro ponto estacionário (isopropanol – Figura 5.2-8) e a temperatura é mais branda, comparada a outra região de destilação. Como a temperatura é menor nesta região, a energia fornecida para o sistema não é suficiente para manter o fluxo molar constante, conseqüentemente há um aumento na resistência a transferência de massa para todos os componentes (lembrando que resistência é o inverso do coeficiente de transferência de massa efetivo), principalmente para a água (pesado) e o isopropanol (intermediário), como podemos observar na Figura 5.2-8, que ilustra o perfil dos coeficientes de transferência de massa efetivos

de cada componente para q = 0,01; 0,1; 0,25 e 0,5 mol/s. Deste modo, para compensar isso a um aumento da força motriz para manter o fluxo de massa constante.

Assim, a "competição" entre a transferência de massa e o equilíbrio termodinâmico são minimizados quando o fluxo molar é moderado, ou seja, a resistência a transferência de massa é atenuada quando este é mínimo.

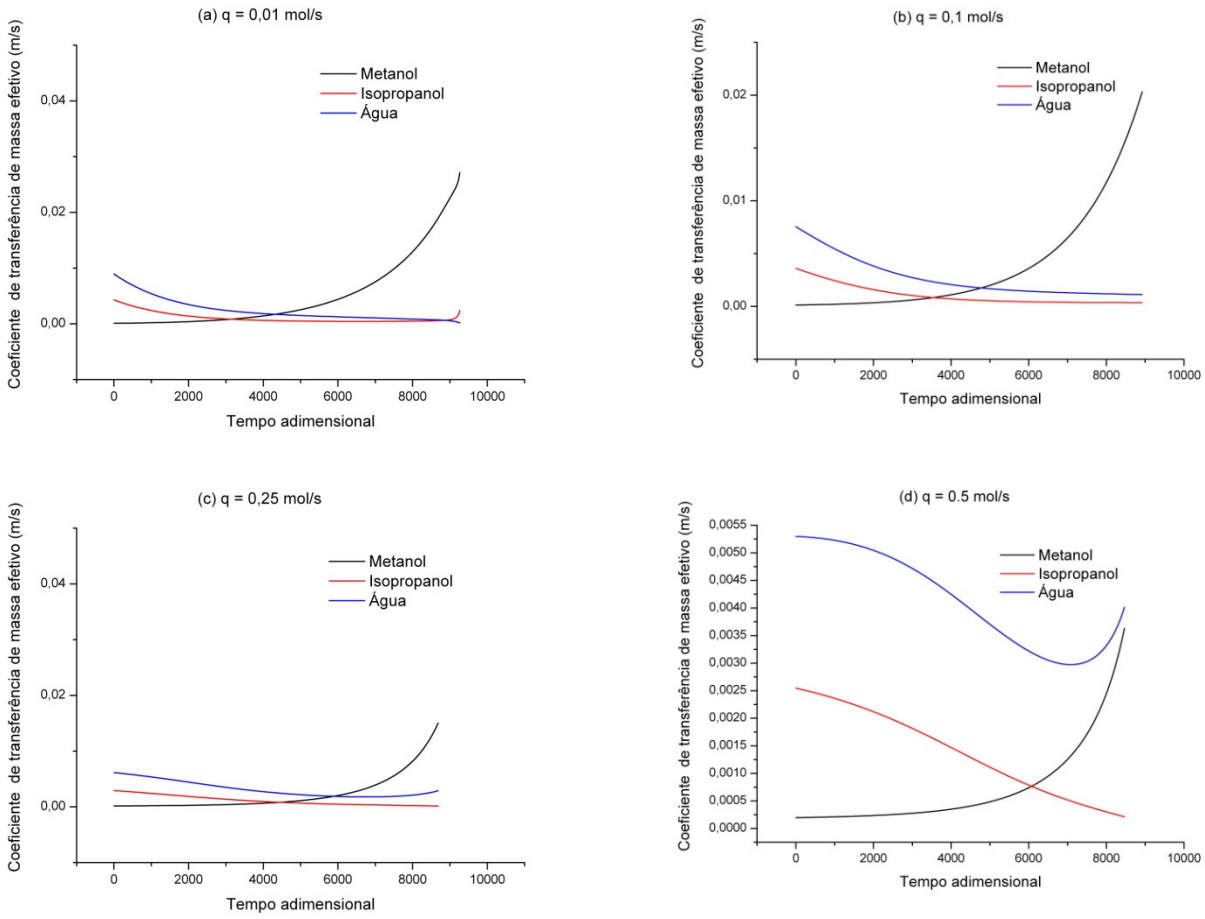


Figura 5.2-8. Perfil dos coeficientes de transferência de massa efetivos para diferentes valores de fluxo molar (q) sob as condições: composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2; P*=101,32 kPa; A = 100 m², δ=0,001 m (a) q=0,01 mol/s; (b) q=0,1 mol/s; (c) q=0,25 mol/s e (d) q=0,5 mol/s.

Na Figura 5.2-9 são comparadas as trajetórias das curvas residuais para diferentes valores de fluxo molares, observamos que à medida que o fluxo molar diminui a trajetória da curva residual se aproxima da trajetória da curva residual construída pelo modelo de equilíbrio, comprovando novamente que quando q→0 efeito da transferência de massa no processo de destilação são considerados minimizados e as curvas residuais calculadas pelo modelo irreversível tendem para as curvas calculadas pelo modelo reversível.

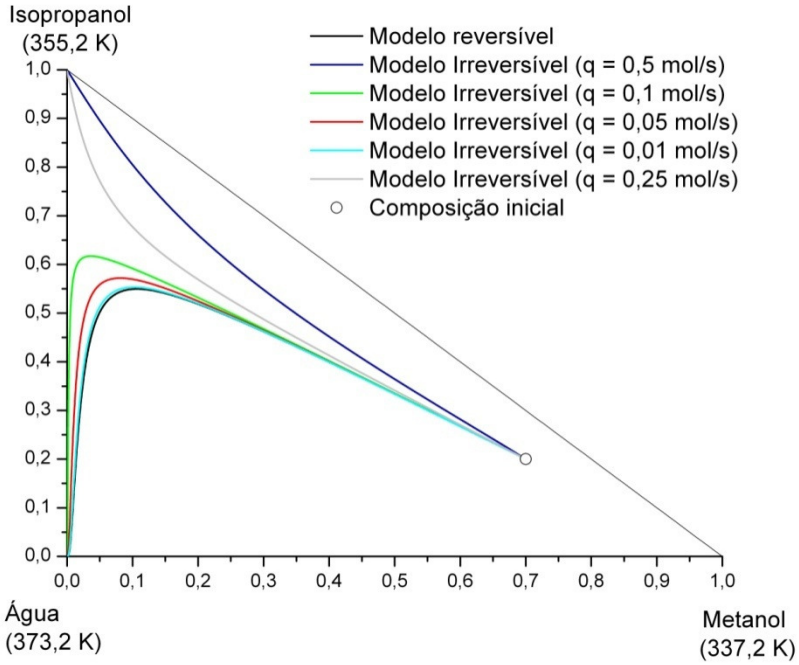


Figura 5.2-9. Comparação entre curvas residuais construídas pelo modelo irreversível variando o fluxo molar – q (composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2 sob as condições: P*=101,32 kPa; A = 100 m², δ=0,001 m).

De maneira análoga a Figura 5.2-3, foram construídas separatrizes com diferentes valores de fluxos molares, onde foi observado a inclinação das mesma frente à mudança do fluxo. Como mostrado na Figura 5.2-9, o fluxo molar apresenta uma maior influência na inclinação das separatrizes quando comparado com a área interfacial. É ilustrado na Figura 5.2-10 estãoferentes valores de azeótropo calculados, onde se perceber um comportamento linear dos azeótropos dinâmicos influenciados pelo fluxo molar.

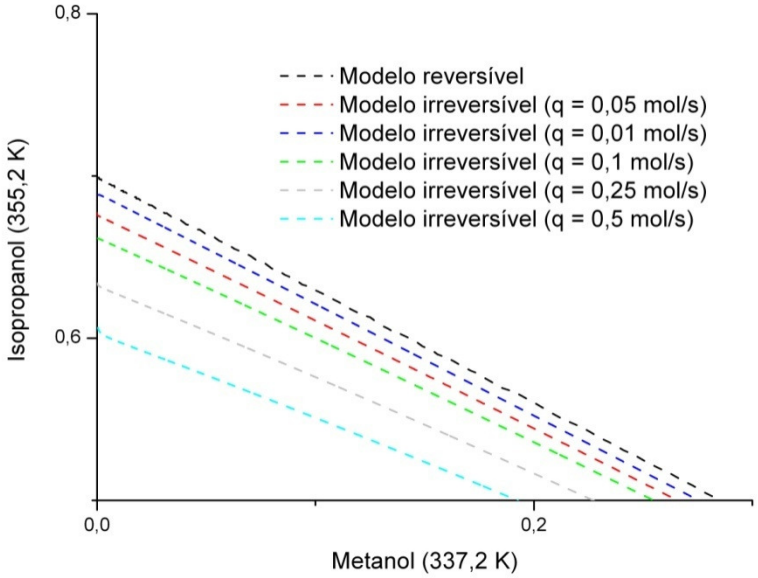


Figura 5.2-10. Separatrizes construídas pelo modelo irreversível variando o fluxo molar (q).

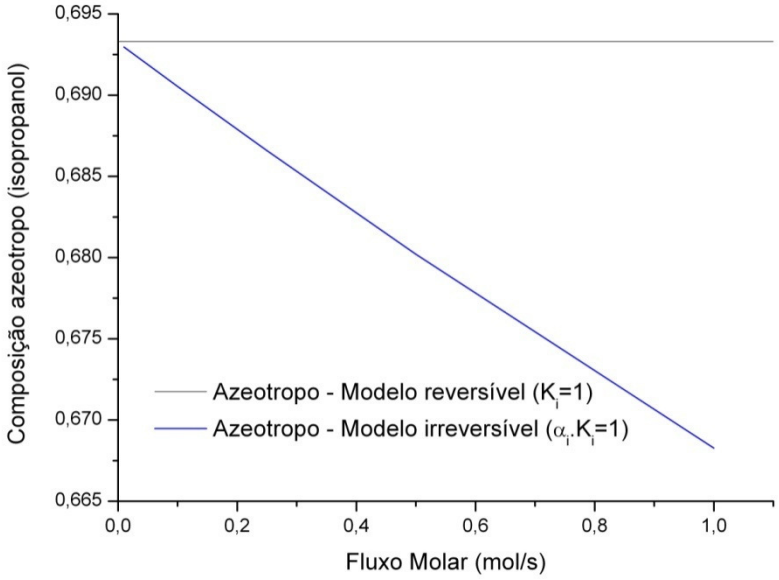


Figura 5.2-11. Comparação entre composições azeotrópicas determinadas pelo modelo irreversível e de equilíbrio (P*=101,32 kPa; A= 100 m², δ=0,001 m).

A Figura 5.2-11 mostra o comportamento da "azeotropia dinâmica", quando a destilação do binário água-isopropanol se processa com uma área interfacial insuficiente para manter o fluxo molar constante, chegará um momento no processo que, devido à elevada resistência à

transferência de massa e a limitações físicas do equipamento (pequena área interfacial), não será possível continuar a destilação, atingindo-se um azeótropo inferior ao azeótropo conhecido pela termodinâmica.

Como observado na Figura 5.2-9 existem dois estados estacionários estáveis, caracterizados pela água pura e pelo isopropanol puro. Portanto, ao final do processo de destilação, dependendo da condição operacional, é possível obter no tanque ou apenas isopropanol ou apenas água. Caracterizando uma mudança de estabilidade, o mesmo comportamento encontrado para o caso da área interfacial, pois para simulações onde o fluxo molar é inferior a 0,1 mol/s o estado estacionário estável é a água (obtenção da água pura ao final do processo) e os instáveis são o metanol e o isopropanol, quando o fluxo apresenta valores iguais a 0,25 e 0,5 mol/s o isopropanol e a água mudam sua estabilidade tornando-se estável e instável (obtenção do isopropanol puro ao final do processo), respectivamente. Para confirmar que as curvas residuais não cruzam a separatriz, neste caso, a Figura 5.2-12 demonstra as curvas residuais e suas respectivas separatrizes.

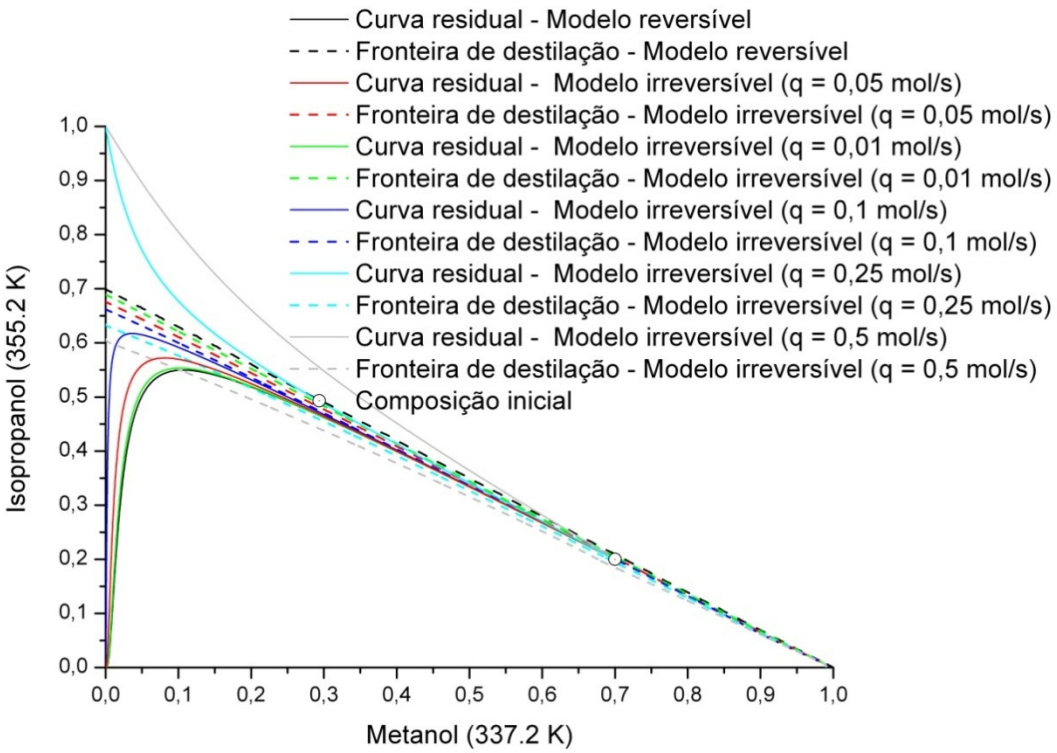


Figura 5.2-12. Comparação entre as curvas residuais e as separatrizes (composição inicial da fase líquida é $x_{metanol}$=0,7 e $x_{isopropanol}$ = 0,2 sob as condições: P*=101,32 kPa; A = 100 m², δ=0,001 m).

Na Figura 5.2-13 mostra o diagrama de bifurcação considerando o fluxo molar como parâmetro de continuação, foi construído este diagrama para encontrar o valor crítico do fluxo molar quando ocorre à mudança de estabilidade. Como observa-se, na figura 5.2-13, para valores superiores a 0,1147 mol/s obtêm-se o isopropanol como produto de fundo ao final do processo (estado estacionário estável) enquanto que a água e o metanol são produtos intermediários (estados estacionários instáveis), porém para valores abaixo do ponto crítico obtemos a água como produto de fundo (estado estacionário estável) e isopropanol e metanol como produtos intermediários da destilação em batelada.

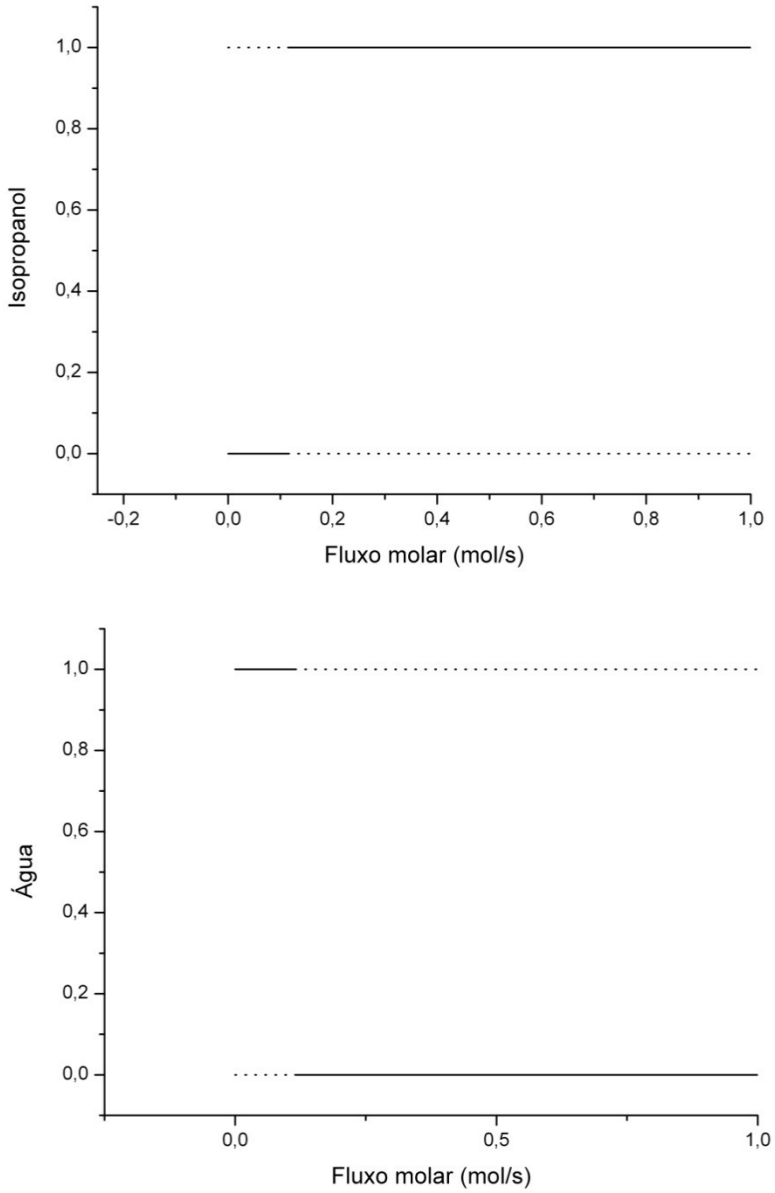


Figura 5.2-13. Diagrama de bifurcação do processo de destilação em batelada simples operando irreversivelmente, onde o fluxo molar é o parâmetro de continuação.

Capitulo 6.

Conclusões

A modelagem de um destilador em batelada simples, utilizando um modelo irreversível, foi estudada para uma mistura não-ideal. Foi predito o ponto de azeotropia dinâmica e esse valor foi mais próximo do experimental do que o valor predito pelo modelo em equilíbrio.

A "competição" entre os fenômenos de transporte de massa e o equilíbrio termodinâmico são minimizados quando a área interfacial entre a fase líquida e vapor é grande ou quando o fluxo de massa é moderado, ou seja, para elevados valores de área interfacial ou para pequenos valores de fluxos molares a resistência a transferência de massa é atenuada ocorrendo deste modo, uma tendência para o equilíbrio termodinâmico ($P \rightarrow P^*$).

Foi observado que a "azeotropia dinâmica" é um fenômeno intimamente ligado a resistência a transferência de massa, que limita a continuação da destilação devido a limitações físicas ou de projeto do equipamento, atingindo-se um azeótropo inferior ao azeótropo conhecido pelo modelo de equilíbrio.

A mudança de região de destilação foi um fenômeno observado, quando utilizado o modelo irreversível e foi mostrado que tal fenômeno foi devido ao deslocamento das separatrizes e não ao cruzamento delas pelas curvas residuais como descrito por Springer *et. al.* (2002[b]).

Constatou-se que a análise de diagramas de bifurcação é uma importante ferramenta para o mapeamento de processos. Através desta análise foi possível mapear o processo de destilação operando irreversivelmente, onde foi identificado multiplicidade de estados estacionários (obtenção do isopropanol puro ao final do processo ou água pura) dependendo das condições operacionais e de projeto do equipamento, bem como os valores limites dos quais ocorre à mudança de região de destilação.

Capitulo 7.

Recomendações e sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão de trabalhos futuros, sugere-se uma comparação mais efetiva entre os resultados obtidos neste trabalho com dados experimentais, pois vale salientar que há escassez de trabalhos que verifiquem o fenômeno de "azeotropia dinâmica" de sistemas reais.

Ainda, sugere-se que em trabalhos futuros verifique-se a relação entre o fator de irreversibilidade com parâmetros de eficiência de pratos, principalmente para o caso de utilizá-lo como um novo parâmetro de eficiência de pratos em colunas de destilação empregando diferentes configurações de pratos.

Deve-se também estudar outras configurações para os processos de destilação, como por exemplo, destilação reativa, heterogênea e trifásica utilizando o modelo irreversível; colunas de destilação extrativas e torres de extração líquido-líquido.

Capitulo 8.

Referências bibliográficas

Almeida-Rivera C.P., Swinkels P.L.J., Grievink J. Designing reactive distillation processes: present and future. Comp. Chem. Eng. 28, 1997-2020, (2004a).

Almeida-Rivera C.P., Grievink J. Feasibility of Equilibrium-Controlled Reactive Distillation Process: Application of Residue Curve Mapping. Comp. Chem. Eng. 28, 17-25, (2004b).

Barros A.A.C., Wolf-Maciel M.R. The New Efficiency Correlation to Evaluate the Extractive Distillation Processes. In: 2nd Conference on Process Integration, Modeling and Optimization for Energy Saving and Pollution Reduction, Budapest, (1999).

Baur R., Krishna R., Taylor R. Inflluence of Mass Transfer in Distillation: Feasibility and Design. AIChE J. 51, 854-866, (2005).

Bequette B. W., "Process dynamics: modeling, analysis and simulation." Prentice Hall, Inc. New Jersey, (1998).

Berezowski M., "Method of determination of steady-state diagrams of chemical reactors." Chemical Engineering Science 55, 4291-4295 (2000).

Bird R. B., Stewart W.E., Lightfoot E. N., Fenômenos de transporte, 2º ed, John Wiley & Sons, INC. New York (2003).

Bushmakin I. N., & Kish I. N. Rectification Investigations of a Ternary System Having an Azeotrope of the Saddle-Point Type. J. Appl. Chem., 30, 401–12, (1957a).

Bushmakin I. N., & Kish I. N. Separating Lines of Distillation and Rectification of Ternary Systems. J. Appl. Chem., 30, 595–606. (1957b).

Can Ü., Jimoh M., Steinbach, J., Wozny, G. Simulation and experimental analysis of operational failures in distillation column. Sep. Pur. Technol. 29, 163-170, (2002).

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

Chen G., "Stability of nonlinear systems." Encyclopedia of RF and microwave engineering. Vol. 2, pp 4881 – 4896. K. Chang, Wiley – Interscience. New York, (2004).

Chen L., Repke J.U. Wozny G. Wang S.Q. "Extension of the Mass Transfer Calculation for Three-Phase Distillation in a Packed Column: Nonequilibrium Model Based Parameter Estimation" Industrial & Engineering Chemistry Research 48, 7289-7300 (2009a).

Chen L., Repke J.U. Wozny G. Wang S.Q. "Non-equilibrium model based large-scale parameter estimation for three-phase distillation in packed columns" Chem. and Process Eng. 30, 41-55 (2009b).

Cruz J.l.; Renon H. "New thermodynamic representation of binary electrolyte solutions nonideality in the whole range as concentration." AIChE Journal, v 24, n 5, 817-830, (1978).

Dhooge A., Govaerts W., Kuznetsov Y. A., Mestrom W., Riet A. M. e Soutois B., "MATCONT and CL_MATCONT: Continuation toolboxes in MATLAB." (2006).

Doherty M. F.,& Caldarola G. A. Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 3. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations. Ind. Eng. Chem. Fundam., 24, 474–85. (1985).

Doherty M. F.; Malone M. F. Conceptual Design of Distillation Systems. Mc Graw-Hill, 2001.

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

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

Fair J.R. Distillation in Practice – From Design to Trouble-shooting. In: International Conference on Distillation & Absorption, Baden-Baden, Germany. (2002).

Fang Y.J., Liu D.J. "A reactive distillation process for an azeotrope reaction system: Transesterification of ethylene carbonate with methanol". Chem. Eng. Communications v. 194, pg. 1608-1622 (2007).

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

Fuller E.N., Schettler P.D., Giddings J.C., A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients, Ind. Eng. Chem. 58 (1966).

Ghaemi A., Shahhosseini S., Maragheh M.G., "Nonequilibrium dynamic modeling of carbon dioxide absorption by partially carbonated ammonia solutions" Chemical Engineering Journal 149 110–117 (2009a)

Ghaemi A., Shahhosseini S., Maragheh M.G., "Nonequilibrium modeling of reactive absorption processes" Chem. Eng. Communications 196, 1076-1089 (2009 b)

Gmehling J., Onken U. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA: Germany, (1991).

Gurikov Yu. V. Some Questions Concerning the Structure of Two-Phase Liquid–Vapor Equilibrium Diagrams of Ternary Homogeneous Solutions. J. Phys. Chem., 32, 1980–96, (1958).

Hausen H., The Definition of the Degree of Exchange on Reactiveing Plates for Binary and Ternary Mixtures , Chem. Ing. Tech., v.25,595, 1953.

Hilborn R. C.. Chaos and nonlinear dynamics an introduction for scientists and engineers . New York: Oxford University Press, (1994).

Junqueira T.L., Maciel Filho R., Wolf Maciel M. R. "Simulation of Distillation Process in the Bioethanol Production Using Nonequilibrium Stage Model". Comp. Aided Chem. Eng. Vol. 27, 735-740 (2009).

Kasnyk M., Ginkel M., Mangold M. e Kienle A., "Numerical analysis of higher order singularities in chemical process models." Computers and Chemical Engineering 31, 1100-1110 (2007).

Katariya A. M. , Kamath R. S., Moudgalya K. M., Mahajani S. M., "Non-equilibrium stage modeling and non-linear dynamic effects in the synthesis of TAME by reactive distillation." 32, 2243–2255 (2008).

Kister Henry Z.. Distillation design. New York: McGraw-Hill, 1992.

Kohout M., Schreiber I. e Kubicek M., "A computational tool for nonlinear dynamical and bifurcation analysis of chemical engineering problems." Computers and Chemical Engineering 26, 517-527 (2002).

Kooijman H.A., Taylor R. Modelling Mass Transfer in Multicomponent Distillation. Chem. Eng. J. 57, 177-188, (1995).

Kotora M., Svandova Z., Markos J." A three-phase nonequilibrium model for catalytic distillation" Chemical Papers vol. 63 ,197-204 (2009).

Krauskopf B., Osinga H. M. e Galán-Vioque J., "Numerical Continuation Methods for Dynamical Systems." Springer. Canopus Publishing Limited. Dordrecht, (2007).

Krishnamurthy R., Taylor R. A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. 1. Model Description and Method of Solution. AIChE J. 31, 449-456, (1985a).

Krishnamurthy R., Taylor R. A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. 2. Comparison with Experiment. AIChE J. 31, 456-465, (1985b).

Krishnamurthy R., Taylor R. A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. 3. The Influence of Unequal Component-Efficiencies in Process Design-Problems. AIChE J. 31, 1973-1985, (1985c).

Krishnamurthy R., Taylor R. Absorber Simulation and Design using a Nonequilibrium Stage Model. Can. J. Chem. Eng. 64, 96-105, (1986).

Kuiken G.D.C. Thermodynamics of Irreversible Processes: Application to Diffusion and Reology. Chichester: Wiley. (1994).

Kusnetsov Y. A., "Elements of applied bifurcation theory." 2 ed., Springer-Verlag New York, Inc. New York, (1998).

Lewis W. K., The Efficiency and Design of Rectifying Colunns for Binary Mistures,. J. Ind. Chem., Vol. 14, Nº 16, P.492-497,1922.

Luna F., Martínez J. Stability analysis in multicomponent drying of homogeneous liquid mixtures. Chem. Eng. Sci., 54, 5823. (1999).

Luyben W. L., "Process modeling, simulation and control for chemical engineers." 2 ed, McGraw-Hill, Inc., New York (1996).

Matsuyama H., & Nishimura H. Topological and Thermodynamic Classification of Ternary Vapor–Liquid Equilibria. J. Chem. Eng. Japan., 10, 181–7. (1977).

Médio A. e Lines M., "Nonlinear dynamics: a primer." Cambridge University Press. New York, (2001).

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

Nava, J.A.O., Krishna, R. Influence of unequal component efficiencies on trajectories during distillation of a homogeneous azeotropic mixture. Chem. Eng. Proc. 43, 305-316, (2004).

Olivier E., Eldridge R.B. Prediction of the trayed distillation column mass-transfer performance by neural networks. Ind. Eng. Chem. Res. 41, 3436-3446, (2002).

Ostwald W.. Dampfdrucke ternarer Gemische, Abhandlungen der Mathematisch-Physischen Classe derKonige Sachsischen. Gesellschaft derWissenschaften, 25, 413–53 (1900).

Pavlou S., "Computing operating diagrams of bioreactors." Journal of Biotechnology 71, 7-16 (1999).

Pelkonen S., Gorak A., Ohligschläger A., Kaesemann R. Experimental study on multicomponent distillation in packed columns. Chem. Eng. Process., 40, 235. (2001).

Perry H. R.; Green D. W. Perry's chemical engineers' handbook. 7a ed. McGraw Hill, 1997.

Pescarini M.H., Barros A.A.C., Wolf-Maciel M.R. Development of a software for simulating separation processes using a nonequilibrium stage model. Comp. Chem. Eng. 20, S279-S284, (1996).

Petlyuk F. B. Distillation Theory and Its Application to Optimal Design of Separation Units, Cambridge series in chemical engineering, Cambridge University Press, (2004).

Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N.; Azevedo E.G. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. 3rd ed., Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, (1999).

Reid R., Prausnitz J., Sherwood T.K. The Properties of Gases and Liquids. McGraw Hill: New York, (1988).

Reinders W., & De Minjer C. H.. Vapour–Liquid Equilibria in Ternary Systems. 1. The System Acetone–Chloroform–Benzene. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 59, 392–400, (1940a).

Reinders W., & De Minjer C. H.. Vapour–Liquid Equilibria in Ternary Systems. 2. The Course of the Distillation Lines in the System Acetone–Chloroform–Benzene. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 59, 401–406 (1940b).

Reis M.H.M., Desenvolvimento de modelagens de não equilíbrio para caracterização e aplicação em simulação de colunas de destilação complexas. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, (2006).

Reis M.H.M., Silva J.M.F., Wolf-Maciel M.R. Irreversible Model for Representing the Dynamic Behavior of Simple Distillation Process. In: European Symposium on Computer Aided Process Engineering ESCAPE -14, Lisboa-Portugal, (2004).

Reis M.H.M., Wolf-Maciel M.R. Modelagem de não Equilíbrio em Regime Dinâmico Aplicado a Colunas de Destilação Convencionais e Extrativas. In: IV Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química. Campinas, (2005).

Renon H.; Praunitz J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. AIChE J., 14, 135-144, (1968).

Schluender E.U. Einführung in die Stoffübertragung. Stuttgart: Verlag, p. 56-77. (1984).

Schreinemakers F. A. H. Dampfdrucke ternarer Gemische. J. Phys. Chem., 36, 413–49, (1901).

Seader J.D., Henley, E.J. Separation Process Principles. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., (2006)

Serafimov L. A. The Azeotropic Rule and the Classification of Multicomponent Mixtures. 4. N-Component Mixtures. J. Phys. Chem., 43, 981–3. (1969)

Seydel R., "Practical bifurcation and stability analysis", 2 Ed. Springer-Verlag, New York, (1994).

Silva J.M.F. A. Knoechelmann Antonio J.A. Meirelles M.R. Wolf-Maciel and C.E. Lopes, "On the Dynamics of Nonequilibrium Simple Batch Distillation Processes". Chemical Engineering and Process, vol-42, ISSUE-6, pp-475-485, (2003).

Springer P.A.M., Baur R., Krishna, R. Influence of Interphase Mass Transfer on the composition Trajectories and Crossing of Boundaries in Ternary Azeotropic Distillation. ep. Purif. Technol. 29, 1-13, (2002a).

Springer P.A.M., Buttinger B., Baur R., Krishna R. Crossing of the distillation boundary n homogeneous azeotropic distillation: influence of interphase mass transfer. Ind. Eng. hem. Res. 41, 1621-1631, (2002b).

Springer P.A.M., Krishna R. Crossing of boundaries in ternary azeotropic distillation: Influence of interphase mass transfer. Int. Comm. Heat Mass Transfer. 28, 347-356, (2001).

Springer P.A.M., van der Molen S., Baur R., Krishna R. Experimental Verification of the Maxwell-Stefan Formulation in Describing Composition Trajectories during Azeotropic Distillation. Chem. Eng. Res. Des. 80, 654-666, (2002c).

Sridhar L.N., Maldonado C., Garcia A.M. Design and analysis of nonequilibrium separation process. AIChE J. 78, 1179-1191, (2002).

Strogatz S. H.. Nonlinear dynamics and chaos: with applications to physics, biology chemistry, and engineering . Reading Perseus Books, (1994).

Svandová Z., Labovsk J., Markoˇs J., Jelemensk L., "Impact of mathematical model selection on prediction of steady state and dynamic behaviour of a reactive distillation column". Compts and Chem. Eng. 33, 788–793 (2009).

Svandova Z., Markos J., Jelemensky L. "Influence of the reactive distillation column configuration on its performance: A computational study" Chemical Papers 62, 58-64 (2008).

Taylor R. e Krishna R. "Multicomponent mass transfer". John Wiley & Sons, INC. New York (1993).

Taylor R., Baur R., Krishna R. Influence of mass transfer in distillation: Residue curves and total reflux. AIChE J., 50, 3134-3148, (2004).

Widagdo S.; Seider W. D. Azeotropic distillation. AIChE Journal, v.42, n.1, p.96-130, (1996).

Wiggins S., "Introduction to applied nonlinear dynamical systems and chaos." 2 ed., Springer-Verlag New York, Inc. New York, (2003).

Williams G. P., "Chaos theory tamed." Joseph Henry Press. Washington, (1997).

You X.Y., Yang Z. S. Estimating the relative tray efficiency of sieve distillation trays by applying Artificial Neural Networks. Chem. Bio. Eng. Quarterly. 17, 153-158, (2003).

Zharov V. T. Free Evaporation of Homogeneous Multicomponent Solutions. J. Phys. Chem., 41, 1539–55, (1967).

Zharov V. T. Free Evaporation of Homogeneous Multicomponent. Solutions. 2. Four-Component Systems. J. Phys. Chem., 42, 58–70. (1968a)

Zharov V. T. Free Evaporation of Homogeneous Multicomponent Solutions. 3. Behavior of Distillation Lines Near Singular Points. J. Phys. Chem., 42, 195–211. (1968b)

Zharov V. T., & Serafimov, L. A. Physico-Chemical Foundations of Bath Open Distillation and Distillation. Leningrad: Khimiya (1975).

Apêndice A. Modelo Irreversível.

Neste apêndice é ilustrado o desenvolvimento do modelo proposto por Silva *et al.* (2003) utilizado neste trabalho.

A1. Descrição do modelo

Este modelo está baseado na teoria dos filmes (Taylor e Krishna, 1993) que assume que próximo da interface é criado um filme líquido e o vapor, onde toda a resistência de transferência de massa é considerada (Figura. A.1-1). Dentro destes filmes, a transferência de massa acontece somente por difusão molecular. Além disso, o modelo assume que há uma pressão de interface e uma pressão no seio das fases. Este gradiente de pressão existente entre o seio da fase e a interface, que é a força motriz para que ocorra a transferência de massa. Cada componente presente na mistura difunde com velocidade diferente e, assim, os coeficientes de transferência de massa efetivos são diferentes para cada componente. Mais detalhes sobre o modelo e suas considerações podem ser achadas em Silva *et al.* (2003). uma descrição da equação usada é determinada a seguir.

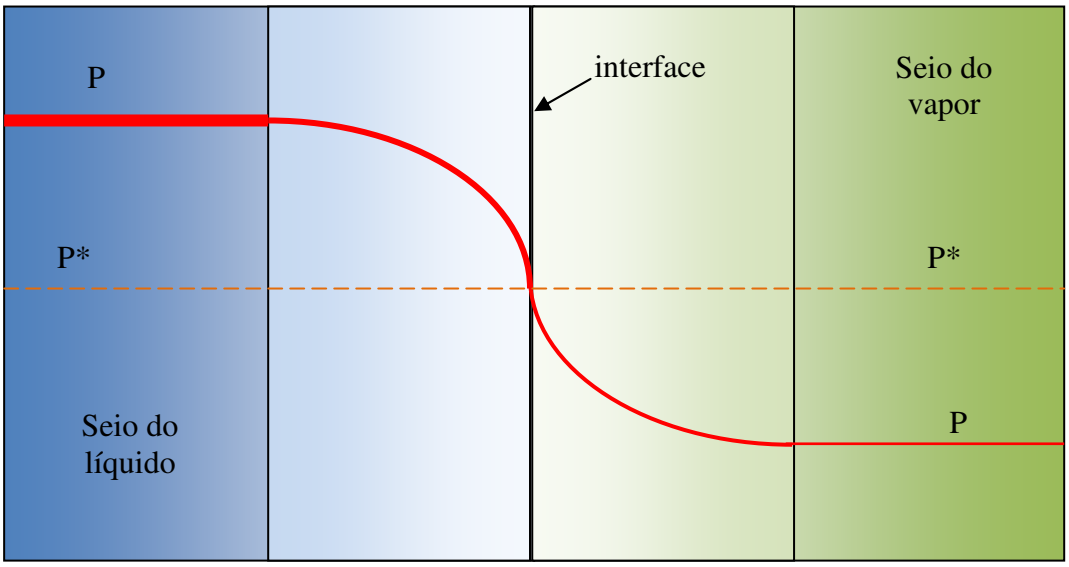


Figura A.1-1. Esquema do modelo dos filmes.

A equação do balanço de material para um destilador em batelada requer que o fluxo molar de vapor que deixa o equipamento deva ser igual ao fluxo molar que cruza os filmes líquido e de vapor. Considerando o componente i, e postulando-se que toda a resistência à transferência de massa encontra-se nos dois filmes e utilizando-se a abordagem das resistências , chega-se a:

$$qy_i = \frac{\left(P^* y_i^* - Py_i\right)}{\frac{RT}{Ak_{i,eff}^V}} = \frac{\left(Cx_i - C^* x_i^*\right)}{\frac{RT}{Ak_{i,eff}^L}} = \frac{\left(P^* y_i^* - Py_i\right) + \left(Cx_i - C^* x_i^*\right)}{\frac{RT}{Ak_{i,eff}^V} + \frac{RT}{Ak_{i,eff}^L}} \qquad \text{(A.1-1)}$$

sendo P * é a pressão total a interface, C * é a concentração total do líquido à interface, P é a pressão total no tamanho da fase de vapor, C é a concentração total da fase líquida, A é a área de interfacial, $k^V_{i,eff}$ e $k^L_{i,eff}$ são os coeficientes de transferência de massa efetivos de componente i no vapor e nos filmes líquidos, respectivamente, R é o gás constante e T é a temperatura absoluta do sistema.

No último termo de A.1-1, o denominador reflete os dois termos de resistência, da fase vapor e da fase líquida, respectivamente. Outra hipótese a ser agora utilizada é admitir que toda a resistência à transferência de massa se concentra no filme gasoso, simplificando A.1-1 a A.1-2.

$$qy_i = \frac{P^* y_i^* - Py_i}{\frac{RT}{Ak_{i,eff}^V}} \qquad \text{(A.1-2)}$$

ou

$$y_i = \frac{Ak_{i,eff}^V P^* y_i^*}{RTq + Ak_{i,eff}^V P} \qquad \text{(A.1-3)}$$

O rearranjo da equação A.1-2 fornece A.1-3, que relaciona a concentração de i no seio à concentração na interface gasosa. Como não existe resistência no filme líquido, pode-se concluir que y_i* encontra-se em equilíbrio com x_i, e, portanto, y_i e x_i podem ser relacionados pela equação A.1-4.

$$y_i = \frac{Ak_{i,eff}^V P^*}{RTq + Ak_{i,eff}^V P} \frac{P_i^{sat}}{P} \gamma_i x_i \qquad \text{(A.1-4)}$$

sendo

$$\alpha_i = \frac{Ak_{i,eff}^V P^*}{RTq + Ak_{i,eff}^V P} \qquad \text{(A.1-5)}$$

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \gamma_i \qquad \text{(A.1-6)}$$

As equações A.1-5 e A.1-6 definem dois fatores, respectivamente. O primeiro fator define o grau de irreversibilidade do processo e, vale um quando se utiliza o modelo em equilíbrio. O segundo fator é simplesmente a constante de equilíbrio. Substituindo A.1-5 e A.1-6 em A.1-4, chega-se à expressão final que relaciona as concentrações no modelo irreversível:

$$y_i = \alpha_i K_i x_i \tag{A.1-7}$$

Para determinar o fator α_i, é necessário estimar o coeficiente de transferência de massa no gás. Kjelstrup e Koeijer em 2003 (Reid *et al.*,1988) propuseram um método para estimar tal coeficiente a partir do coeficiente efetivo de difusão e do comprimento do filme A.1-8.

$$\mathrm{k}^{\mathrm{V}}_{\mathrm{i,eff}} = \frac{\mathrm{D}^{\mathrm{V}}_{\mathrm{i,eff}}}{\mathrm{l}} \tag{A.1-7}$$

$$D^V_{i,eff} = \frac{1 - y_i}{\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{c} (y_i \,/\, D^V_{ik})} \tag{A.1-8}$$

Para estimar os coeficientes binários de transferência de massa, vários métodos estão disponíveis, sendo o método de Fuller *et al.* (1969) empregado neste trabalho como discutido no tópico 2.3.4. Estimando o coeficiente de transferência de massa no gás é possível determinar o fator α_i e, portanto, resolver o sistema de equações diferenciais que regem o processo.

Apêndice B. Parâmetros termodinâmicos de equilíbrio.

Este apêndice apresenta os valores dos parâmetros termodinâmicos utilizados neste trabalho.

B1. Parâmetros termodinâmicos

A Tabela B.1-1 apresenta os coeficientes de Antoine para os componentes considerados neste trabalho. Os valores dos coeficientes foram retirados Reid *et al*. (1988).

Tabela B.1-1 Coeficientes da equação de Antoine.

Componentes	A	B	C
Metanol	18,5875	3626,55	-34,29
Isopropanol	18,6929	3640,20	-53,54
Água	18,3036	3816,44	-46,13

A Tabela B.1-2 apresenta os valores dos parâmetros do modelo NRTL para os pares da mistura considerada neste trabalho. Os valores são aqueles reportados por Gmehling e Onken (1991).

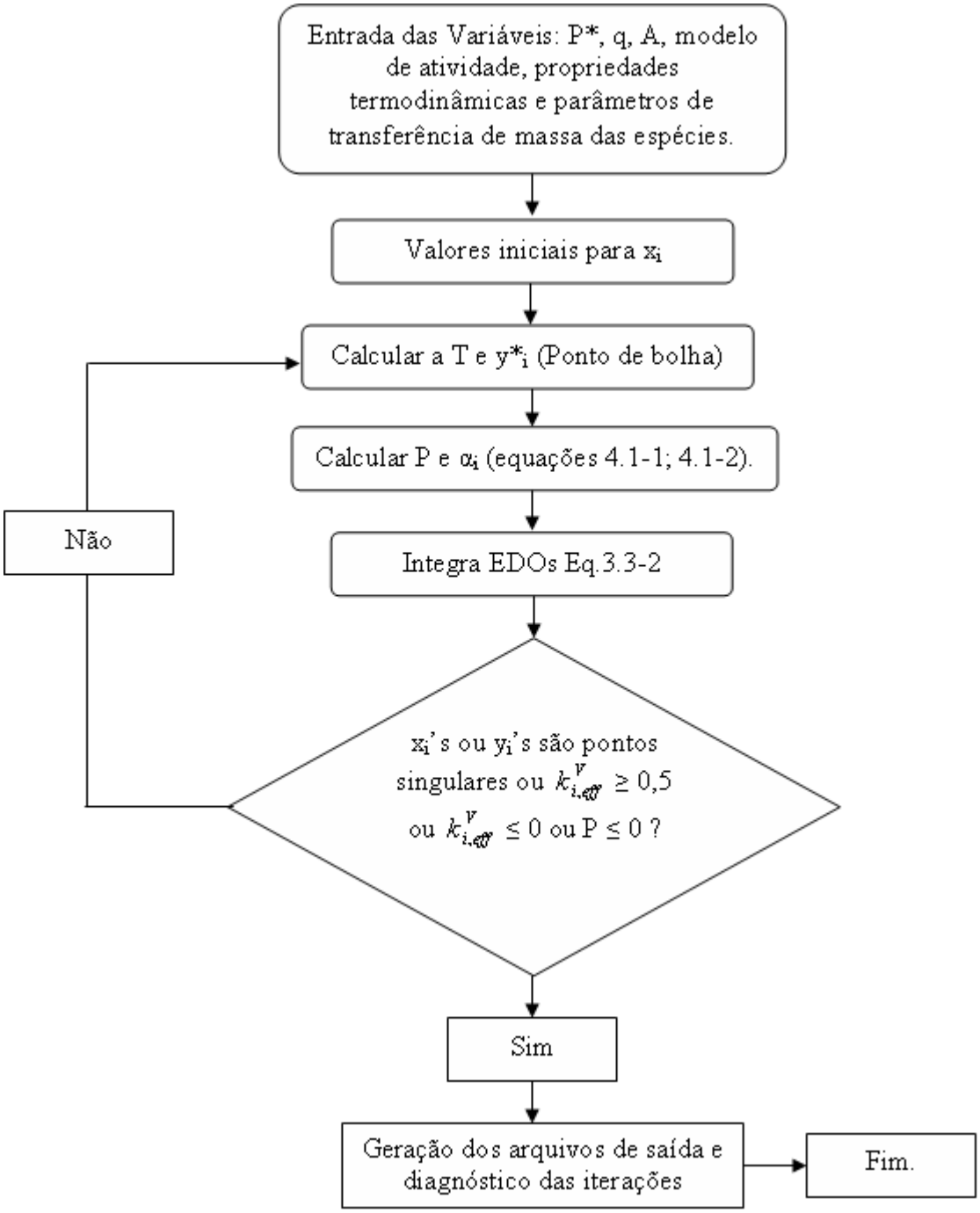
Tabela B.1-2 Parâmetros do modelo NRTL.

Componente i	Componente j	Δg_{ij} (cal/mol)	Δg_{ji} (cal/mol)	α_{ij}
Metanol	Isopropanol	219,56	-251,00	0,305
Isopropanol	Água	39,85	1655,25	0,325
Metanol	Água	-48,67	610,40	0,300

Apêndice C. Algoritmo e Programa desenvolvido.

Este apêndice contém o algoritmo desenvolvido e o código do programa desenvolvido neste trabalho.

C1. Algoritmo



C2. Arquivo rcm.m

O arquivo rcm.m é o programa principal que "chama" a outras funções e scripts

```
%% % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % %
%                                                                 %
%                  rcm - Residue curve.                           %
%       ================================================          %
%                                                                 %
%       Adapted in September 2008.                                %
%                                                                 %
%       Models available for vapor phase:                         %
%       1. ideal                                                  %
%                                                                 %
%       Models available for liquid phase:                        %
%       1. NRTL:    Activities by NRTL                            %
%       2. Wilson:  Activities by Wilson                          %
%% % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % %
%
% Program for plot residue curve based in the irreversible model.
%
% Jonathan da Cunha Teixeira
% Fuels Laboratory
% Chemical Engineering Department
% UFPE Recife Brazil
% E-mail: jonta.teixeira@gmail.com
%
% Scope
% =====
% This Concepts irreversible based software is intended to be used in the
% construction of residue curve for to analyze the behavior of
% mixtures ternary, quaternary and/or any multicomponent system of
% feature  homogeneous.
%
% Important note
% ==============
% This routine is under development and may present several bugs.
%
% Permission to use
% =================
% Provided a suitable reference is made to this work, this software may
% be freely used for personal noncommercial purposes.
% All other forms of use are subject to prior arrangement with the author.
%
% Disclaimer
% ==========
% The user of the software should note that, from the legal point of view,
% there is no expressed or implied warranty that the software is free of
% error or will prove suitable for a particular application.
% By using the software the user accepts full responsibility for the results
% produced, and the author disclaims all liability from any consequences
% arising from use of the software.
%
% Please read the file readme.txt in its entirety before continuing.
%
%-------------------------------------------------------------------------%
%
% Main
%
```

```
 function rcm


clear all;
warning off;
clc;

global Pint q a A B C x0 CN R eps iter g alpha ADV ftc CM MW  dt ...
    maxiter yvap ii exitflag yv

inputdat;

for i=1:CN
    Liq(1,i)=x0(i);        % initial composition liquid phase
    Liq2(1,i)=x0(i);        % initial composition liquid phase
end

Restrkeff = 0;
RestrP = 0;
Restry = 0;
Restrx = 0;


for jj=1:maxiter
    disp(jj);

    % Simulation in Irreverssible Model
    if Restrkeff == 0 & RestrP == 0 & Restry == 0
        ii=jj;
        %disp(ii);
        %fprintf('%12.12f \n',Liq(ii,:));
        [yvap, P, T, kg, alfa] = irrev(Liq(ii,:));
        ybulk(ii,:) = yvap;
        Pbulk(ii) = P;
        Temp(ii) = T;
        keff(ii,:)=kg;
        FactIrrev(ii,:)=alfa;

        xx=Liq(ii,:);

        %Fourth Order Runge-Kutta Method
        [xliq] = runge4(@silva,ii,dt,xx);
        BufSom = sum(xliq);
        Liq(ii+1,:)=xliq./BufSom;
        %disp(T);

        for i=1:CN
            if (keff(ii,i)> 0.5)||(keff(ii,i)< 0)
               %Restrkeff = 1;          % when to go simulate in inverse
                                        % time this line will be a comment.
            end
            if (Liq(ii+1,i)>0.9999)
                Restry = 1;
            end
        end
        if Pbulk(ii)<=0
            RestrP = 1;
        end
```

```
    end
    %End Simulation in Irreverssible Model

    %Simulation in Reverssible Model
    [yv, T2] = rev(Liq2(jj,:));
    yint(jj,:) = yv;
    Temp2(jj)= T2;
    xx2=Liq2(jj,:);
    %Fourth Order Runge-Kutta Method
    [xliq2] = runge4(@doherty2,jj,dt,xx2);
    Liq2(jj+1,:)=xliq2./sum(xliq2);
    %End Simulation in Reverssible Model

    for i=1:CN
        if (Liq2(jj+1,i)>0.9999)
            Restrx = 1;
        end
    end

    if Restrkeff == 1 & RestrP == 1 & Restry == 1
        if Restrx == 1
            break;
        end
    end

end

alfamed(1)=sum(FactIrrev(1:ii-1,1))/(ii-1);
alfamed(2)=sum(FactIrrev(1:ii-1,2))/(ii-1);
alfamed(3)=sum(FactIrrev(1:ii-1,3))/(ii-1);
disp(alfamed);


disp(Restrkeff);
disp(RestrP);
disp(Restry);
disp(Restrx);
disp(ii);

figure
plot(Liq(:,1),Liq(:,2))
xlabel('Molar fraction,x[1]')
ylabel('Molar fraction,x[2]')
title('Residue Curve - Nonequilibrium Model')
xlim([0 1])
ylim([0 1])


figure
plot(Liq(:,1),Liq(:,2),'r',Liq2(:,1),Liq2(:,2),'b')
xlabel('Molar fraction,x[1]')
ylabel('Molar fraction,x[2]')
title('Residue Curve - liquid')
legend('Residue Curve - Irreverssible Model','Residue Curve - Reverssible
Model',2)
xlim([0 1])
ylim([0 1])
```

```
figure
plot([1 ii],[Pint Pint],(1:ii-1),Pbulk(1:ii-1))
xlabel('time simulation adimensionless')
ylabel('Pressure (kPa)')
title('Dynamic Pressure')
legend('Pressure Interface','vaporï¿½s Pressure Bulk',2)
grid on

%figure
%plot((1:ii-1),Temp(1:ii-1))
%xlabel('time simulation adimensionless')
%ylabel('Temperature (K)')
%title('Dynamic Temperature')

figure
plot((1:ii-1),Liq(1:ii-1,1),(1:ii-1),Liq(1:ii-1,2),(1:ii-1),Liq(1:ii-1,3))
xlabel('time simulation')
ylabel('Molar fraction')
legend('Methanol (CH4O)','Isopropanol (C3H8O)','Water (H2O)',3)
ylim([0 1])
grid on

figure
plot((1:ii-1),keff(1:ii-1,1),(1:ii-1),keff(1:ii-1,2),(1:ii-1),keff(1:ii-1,3))
xlabel('time simulation adimensionless')
ylabel('effective diffusion coefficients (m/s)')
title('effective diffusion coefficients of System - (1) Methanol (CH4O)/(2)
Isopropanol (C3H8O)/(3) Water (H2O)')
legend('Methanol (CH4O)','Isopropanol (C3H8O)','Water (H2O)',3)

%figure
%title('effective diffusion coefficients of System - (1) Methanol (CH4O)/(2)
Isopropanol (C3H8O)/(3) Water (H2O)')
%subplot(3,1,1);
%plot((1:ii-1),Kla(1:ii-1,1),'r')
%xlabel('time simulation adimensionless')
%legend('Methanol (CH4O)')
%subplot(3,1,2);
%plot((1:ii-1),Kla(1:ii-1,2),'b')
%xlabel('time simulation adimensionless')
%ylabel('effective diffusion coefficients (m/s)')
%legend('Isopropanol (C3H8O)')
%subplot(3,1,3);
%plot((1:ii-1),Kla(1:ii-1,3),'g')
%xlabel('time simulation (seg/seg)')
%legend('Water (H2O)')

%figure
%plot((1:ii-1),FactIrrev(1:ii-1,1),(1:ii-1),FactIrrev(1:ii-1,2),(1:ii-
1),FactIrrev(1:ii-1,3))
%xlabel('time simulation adimensionless')
%ylabel('Factor Irreversibility, alpha')
%title('Factor Irreversibility of System - (1) Methanol (CH4O)/(2)
Isopropanol (C3H8O)/(3) Water (H2O)')
%legend('Methanol (CH4O)','Isopropanol (C3H8O)','Water (H2O)',3)


figure
subplot(3,1,1);
```

```
plot((1:ii-1),FactIrrev(1:ii-1,1),'r')
xlabel('time simulation adimensionless')
ylabel('Factor Irreversibility, alpha')
legend('Methanol (CH4O)')
title('Factor Irreversibility of System - (1) Methanol (CH4O)/(2) Isopropanol
(C3H8O)/(3) Water (H2O)')
subplot(3,1,2);
plot((1:ii-1),FactIrrev(1:ii-1,2),'b')
xlabel('time simulation adimensionless')
ylabel('Factor Irreversibility, alpha')
legend('Isopropanol (C3H8O)')
subplot(3,1,3);
plot((1:ii-1),FactIrrev(1:ii-1,3),'g')
xlabel('time simulation adimensionless')
ylabel('Factor Irreversibility, alpha')
legend('3 - Water (H2O)')

disp('end plot the  simulation data');


%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Open, write and close of the file output simulation
disp('... writting simulation data');

fid1=fopen('ResidCurve-liq.out','w');
fid2=fopen('ResidCurve-vap.out','w');
fid3=fopen('DymPress.out','w');
fid4=fopen('MassPar.out','w');
fid5=fopen('IrrevFactor.out','w');
fid6=fopen('ResidCurve-vap-equil.out','w');
fid7=fopen('ResidCurve-liq-equil.out','w');

fprintf(fid1,'%s \n',datestr(now));
fprintf(fid1,'Output from simulation of program rcm.m\nFile ResidCurve-
liq.out\n');
fprintf(fid1,'Residue curve by concepts irreversible\n');
fprintf(fid1,'\nGlobal data\nq= %f gmol/s A= %4.1f m²\n',q,a);

fprintf(fid1,'\n\n molar frantion at liquid\n');
fprintf(fid1,'=======================\n');
fprintf(fid1,'\ntime            x(1)                  x(2)
x(3)                  Tb\n');
for j=1:ii
    fprintf(fid1,'%u               %f               %f               %f
%f\n'...
        ,j,Liq(j,1),Liq(j,2),Liq(j,3),Temp(j));
end

fprintf(fid2,'%s \n',datestr(now));
fprintf(fid2,'Output from simulation of program rcm.m\nFile ResidCurve-
vap.out\n');
fprintf(fid2,'Residue curve by concepts irreversible\n');
fprintf(fid2,'\nGlobal data\nq= %f gmol/s A= %4.1f m²\n',q,a);
fprintf(fid2,'\n\n molar frantion at vapor\n');
fprintf(fid2,'=======================\n');
fprintf(fid2,'\ntime            y(1)                  y(2)
y(3)                  Tb\n');
for j=1:ii
```

```
    fprintf(fid2,'%u                %f                %f                %f
%f\n'...
        ,j,ybulk(j,1),ybulk(j,2),ybulk(j,3),Temp(j));
end


fprintf(fid3,'%s \n',datestr(now));
fprintf(fid3,'Output from simulation of program rcm.m\nFile DymPress.out\n');
fprintf(fid3,'Dynamic Pressure of System\n');
fprintf(fid3,'\nGlobal data\nq= %f gmol/s A= %4.1f m²\n',q,a);
fprintf(fid3,'\n\n dynamic pressure\n');
fprintf(fid3,'================\n');
fprintf(fid3,'\ntime            Pint                    P
qmax                    q                   qcal\n');
for j=1:ii
    fprintf(fid3,'%u                %f                %f                %f
%f                %f\n'...
        ,j,Pint,Pbulk(j),qmax(j),q,qcal(j));
end


fprintf(fid4,'%s \n',datestr(now));
fprintf(fid4,'Output from simulation of program rcm.m\nFile MassPar.out\n');
fprintf(fid4,'Mass transfer Parameters of System\n');
fprintf(fid4,'\nGlobal data\nq= %f gmol/s A= %4.1f m²\n',q,a);
fprintf(fid4,'\n\n Mass transfer parameters\n');
fprintf(fid4,'========================\n');
fprintf(fid4,'\ntime                keff(1)             keff(2)
keff(3)\n');
for j=1:ii
    fprintf(fid4,'%u                %f                %f                %f\n'...
        ,j,Kla(j,1),Kla(j,2),Kla(j,3));
end

fprintf(fid5,'%s \n',datestr(now));
fprintf(fid5,'Output from simulation of program rcm.m\nFile
IrrevFactor.out\n');
fprintf(fid5,'Value of Factor Irreversibility of System\n');
fprintf(fid5,'\nGlobal data\nq= %f gmol/s A= %4.1f m²\n',q,a);
fprintf(fid5,'\n\n factor irreversibility\n');
fprintf(fid5,'======================\n');
fprintf(fid5,'\ntime                alfa(1)             alfa(2)
alfa(3)\n');
for j=1:ii
    fprintf(fid5,'%u                %f                %f                %f\n'...
        ,j,FactIrrev(j,1),FactIrrev(j,2),FactIrrev(j,3));
end


fprintf(fid6,'%s \n',datestr(now));
fprintf(fid6,'Output from simulation of program rcm.m\nFile ResidCurve-vap-
equil.out\n');
fprintf(fid6,'Residue curve by concepts irreversible\n');
fprintf(fid6,'Residue Curve vapor phase in equilibrium\n');
fprintf(fid6,'\nGlobal data\nq= %f gmol/s A= %4.1f m²\n',q,a);
fprintf(fid6,'\n\n molar frantion at vapor\n');
fprintf(fid6,'========================\n');
fprintf(fid6,'\ntime            y(1)                    y(2)
y(3)                    Tb\n');
```

```
for j=1:lin2
    fprintf(fid6,'%u                %f                %f                %f\n'...
        ,j,yint(j,1),yint(j,1),yint(j,3));
end


fprintf(fid7,'%s \n',datestr(now));
fprintf(fid7,'Output from simulation of program rcm.m\nFile ResidCurve-
liq.out\n');
fprintf(fid7,'Residue curve by concepts irreversible\n');
fprintf(fid7,'Residue Curve liquid phase in equilibrium\n');
fprintf(fid7,'\nGlobal data\nq= %f gmol/s A= %4.1f m²\n',q,a);

fprintf(fid7,'\n\n molar frantion at liquid\n');
fprintf(fid7,'========================\n');
fprintf(fid7,'\ntime            x(1)                  x(2)
x(3)                  Tb\n');
for j=1:lin
    fprintf(fid7,'%u                %f                %f                %f\n'...
        ,j,Liq2(j,1),Liq2(j,2),Liq2(j,3));
end


fprintf(fid1,'\n% fim');
fprintf(fid2,'\n% fim');
fprintf(fid3,'\n% fim');
fprintf(fid4,'\n% fim');
fprintf(fid5,'\n% fim');
fprintf(fid6,'\n% fim');
fprintf(fid7,'\n% fim');

fclose(fid1);
fclose(fid2);
fclose(fid3);
fclose(fid4);
fclose(fid5);
fclose(fid6);
fclose(fid7);
disp('... Clossing files with of the simulation data');

% # FIM
disp('finish!');
```

C3. Arquivo inputdat.m

O script inputdat.m que é o arquivo de entrada do programa principal.

```
global Pint q a A B C x0 CN R eps iter PBI alpha ADV ftc CM MW dt maxiter...
     aw2 V activ
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%     INPUT DATA       %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%   System
%   =======
% (1) Methanol (CH4O)
```

```
% (2) Isopropanol (C3H8O)
% (3) Water (H2O)
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%------- values for solving the set of differential equations ------------
Pint=101.320;        % total pressure at interface [kPa]
q = .05;        % molar flow rate at which the vapour is withdrawn (mol/s)
a = 30;              % interfacial area (m²)

%----------------------- Pure component properties ----------------------
% Parameters of the Antoine equation (calculate of the vapor pressure)
% output parameters: pressure in mmHg and temperature in K
A=[18.5875; 18.6929; 18.3036];
B=[3626.55; 3640.20; 3816.44];
C=[-34.29; -53.54; -46,13];

x0=[0.60003; 0.26163];    % initial composition of liquid phase
CN=length(x0)+1;     % component number
x0(CN)=1-sum(x0);

R=8.31433;  % gases constant [J/mol.K]

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Activities model %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
activ = 1;               % 1 - use NRTL model
                         % 2 - use Wilson model
%------------------ Parameters of NRTL Model   ----------------------------
% Parameters of binary interaction (cal/mol)
PBI =[0 219.56 -48.67;
    -251.00 0 39.85;
    610.40 1655.25 0];

% Parameters of alpha interaction
alpha=[0 0.305 0.300;
    0.305 0 0.325;
    0.300 0.325 0];

%------------------ Parameters of Wilson Model   ----------------------------

% Parameters of Wilson constants
aw2 = [0 140.167 -52.605;
    -132.705 0 505.194;
    620.631 1311.963 0];

% Molar volumes
V = [4.076e-2 7.755e-2 1.788e-2];


%----------- PARAMETER OF EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENTS ----------
% Fuller equation [Fuller et al. (1966) -> Prausnitz - Properties of Gases &
Liquids]
%       C H O
ADV = [15.9; 2.31; 6.11];      % Atomic Diffusion Volumes

ftc = 1e-3;                  %film thickness (m)

CM = [1 3 0;         %----\
      4 8 2;         %     \  line - element;            Components Matrix
```

```
      1 1 1];        %     /  column - component
                     %----/

MW = [32; 60; 18];              % Molecular Weight  [g/mol]

%--------------- Parameters of Muller Method    --------------------------
eps=1e-4;                 % stop criteria - TolFun
iter=2000;                % maximum iterations

%--------------- Parameters of Runge-Kutta  --------------------------
dt      = 0.001;                  % Integration step
maxiter = 50000;                 % maximum iterations

%#End script
```

C4. Funções auxiliares

```
function [ybulk, Y, Pbulk, Tb, qmx, keff, alfa] = irrev(x)

global A B C CN Tb Y Pint ybulk ii exitflag a R keff q qmax alfa q2

for j=1:CN
    Liq(j)=x(j);            % composition in the liquid phase
    ybulk(j)=0;
end

Y=0;
Tb=0;
[Tb,Y]=Tbubble(Liq);        % bubble temperature [K] & composition vapor
phase
                            % in equilibrium
disp(Y);
%disp(Tb);

for i=1:CN
    pp0(i)=Y(i);             % initial guess for composition vapor bulk
end
pp0(CN+1)=Pint;  % initial guess for pressure bulk [kPa]
% calculate irreversible factor (ybulk = a*y)
Pbulk=0;
options=optimset('Display','final', 'MaxFunEvals', 1e6, 'MaxIter', 1e6,
'LargeScale', 'off', 'LineSearch', 'cubicpoly');
[Pt,fval,exitflag(ii),output] = fsolve(@noneq,pp0,options);
Pbulk=Pt(CN+1);      % pressure bulk [kPa]
for j=1:CN
    ybulk(j)=Pt(j)/(sum(Pt(1:CN)));         % composition vapor bulk
end


%[Pbulk,fval,exitflag(ii),output] = fzero(@noneq22,Pint);
%fprintf('\n exitflag (1 is ideal!!) = %u \n\n',exitflag(ii));
%for i=1:CN
%    ybulk(i) = alfa(i)*Y(i);
%end
```

```
somaBuf = (sum(ybulk));
ybulk=ybulk./somaBuf;          % composition vapor bulk

qmx=0;
for i=1:CN
    qmx=qmx+keff(j)*(Pint*Y(i));
end

qmx = a*qmx/(R*Tb);


%#FIM

%###############  END irrev  ################

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% ROUTINE THAT CALCULTE A BUBBLE TEMPERATURE,WITH EQUILIBRIUM EQUATION
% GIVEN FOR: yi=Ki*xi WHERE Ki=f(T)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function [Tb,yvap]=Tbubble(x)

global Pint A B C CN eps iter g alpha ADV ftc CM MW xliq P vap

xliq=x;

n = length(xliq);

%Pint*7.500637554  kPa -> mmHg
P=Pint*7.500637554;   % total pressure at interface [mmHg]

for j=1:n
    Ts(j)=B(j)/(A(j)-log10(P))-C(j);      % Saturation temperature [°C]
end
% ------- Intial guess  -------

T0=0;

for j=1:n
    T0=T0+xliq(j)*(Ts(j));       %[K]
end
Tt(1)=T0-.5;     % T1 = T-.5 ~ Kelvin
Tt(2)=T0;         % T2 = T    ~ Kelvin


[T]=muller(@tb,Tt(2),Tt(1),eps,iter);

%[T]= fzero(@tb,T0);

for i=1:n
    yb(i)=real(vap(i));
end

Tb=real(T);      % VAPOUR TEMPERATURE [K]
```

```
sumBuf = sum(yb);

yvap=yb./sumBuf;       % COMPOSITION AT THE VAPOUR PHASE

%###############  END TBubble  ################


% -------------------------------
%%======== MÜLLER METHOD ========%%

function [zero]=muller(fun,x1,x2,eps,max1)

x(1) = x1;
x(2) = x2;
x(3) = (x(2) + x(1))/2;
for j=1:3
    f(j)=feval(fun,x(j));
end
c(1)=(f(2)-f(1))/(x(2)-x(1));
for j=3:max1

    c(j-1)=(f(j)-f(j-1))/(x(j)-x(j-1));
    d(j-2)=(c(j-1)-c(j-2))/(x(j)-x(j-2));
    s=c(j-1)+(x(j)-x(j-1))*d(j-2);
    x(j+1)=x(j)-2*f(j)/(s + sign(s)*sqrt(s^2 - 4*f(j)*d(j-2)));
    f(j+1)=feval(fun,x(j+1));

    if abs(f(j+1))<eps
        disp('Muller method has converged');
        break;
    end
end
if j==max1
    disp('zero not found to desired tolerance');
    fprintf(' TolFun = %f \n',f(j+1));
end
zero=x(j+1);

%###############  END muller  ################

%###############  function tb  ################
% function that contain the object function of liquid-vapor
% equilibrium
function f=tb(T)

global A B C CN xliq Pint vap K alpha PBI aw2 V activ


n = length(xliq);
%disp(T);

% Constante Universal dos gases
R=1.98721;  % cal/mol.K
switch activ
    case 1
        [gamma]=multiNRTL(PBI,alpha,T,xliq,n,R);
        %disp('gama = ');
        %disp(gamma);
```

```
    case 2
        [gamma]=wilson(V,aw2,T,xliq,R);
        %disp('gama = ');
        %disp(gamma);
end

for k=1:n
    Ps(k)=(10^(A(k)-B(k)/(T-273.15+C(k))))*0.1332; % in kPa
    % Pint [kPa]
    K(k)=gamma(k)*Ps(k)/Pint;
    vap(k)=K(k)*xliq(k);
end
f=sum(vap)-1;

%###############  END tb  ################

%%%%%%%%%%      CALCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE        %%%%%%%%%%
function [gamma]=multiNRTL(g,alpha,T,x,c,R)

%.......... Calculo do parametro taf(i,j) e G(i,j) ................
for i=1:c
    for j=1:c
        taf(i,j)=(g(i,j))/(R*T);
        G(i,j)=exp(-alpha(i,j)*taf(i,j));
    end
end

for i=1:c                                                  %   C
    somatermo1=0;                                          %  ----
    for j=1:c                                              %  \
tau(j,i).G(j,i).x(j)
        somatermo1=somatermo1+taf(j,i)*G(j,i)*x(j);        %  /
    end                                                    %  ----
                                                           %  j=1

                                                           %   C
    somatermo2=0;                                          %  ----
    for k=1:c                                              %  \  G(k,i).x(k)
        somatermo2=somatermo2+G(k,i)*x(k);                 %  /
    end                                                    %  ----
                                                           %  k=1

    taux=0;
    for j=1:c
        somatermo3=0;
        somatermo4=0;
        for k=1:c
            somatermo3=somatermo3+G(k,j)*x(k);
            somatermo4=somatermo4+x(k)*taf(k,j)*G(k,j);
        end

        taux=taux+x(j)*G(i,j)/(somatermo3)*(taf(i,j)-somatermo4/somatermo3);
    end
    lngamma(i)=somatermo1/somatermo2 + taux;
    gamma(i)=exp(lngamma(i));
end

%%%%%%%%%%      Fim multiNRTL        %%%%%%%%%%
```

```
function Gama = wilson (V,MWC,T,x,R)
% Wilson multicomponent activity coefficient model
%
%     Gama = akt_koef_wilson (V,MWC,T,x,R)
%         MWC - matrix of wilson constants (Ni x Ni x 2)
%               (:,:,1) = coefficient A
%               (:,:,2) = coefficient B (if not, itself set to zero)
%         T   - temperature
%         V   - molar volumes, vector
%         x   - molar fractions, vector
%         R   - gas constant
%
%         Gama - activity coefficients

x  = x(:);
Ni = length(V);         %number of compounds
Lambda = zeros(Ni,Ni); %preallocation
Gama   = zeros(1,Ni);  %preallocation

if ndims(MWC) == 3
    koef=zeros(Ni,Ni);
    for i=1:1:Ni
        for j=1:1:Ni
            koef(i,j) = MWC(i,j,1) + MWC(i,j,2)*T;
        end
    end
else
    koef = MWC;
end

%cycle for Lambda computing
for i=1:1:Ni
    for j=1:1:Ni
        if i == j
            Lambda(i,j) = 1;
        else
            Lambda(i,j) = (V(j)/V(i)) * exp( -koef(i,j)/R/T );
        end
    end
end

for i=1:1:Ni
    MiddleSum = 0;
    for k=1:1:Ni
        MiddleSum = MiddleSum + x(k)*Lambda(k,i) / (Lambda(k,:)*x);
    end
    Gama(i) = exp( -log( Lambda(i,:)*x ) +1 -MiddleSum );
end

%%%%%%%%%%      END wilson        %%%%%%%%%%

function F = noneq(yy)

global Pint CN q a R ftc Tb Y ADV CM MW P ftc alfa keff

inputdat;

for i=1:CN
    ybulk(i)=yy(i);
```

```
end

Pbulk=yy(CN+1);          % kPa

%CALCULATIONS

[n,m]=size(CM);
for i=1:n
    w(i)=0;
    for j=1:m
        w(i)=CM(j,i)*ADV(j)+w(i);
    end
end

for i=1:CN
    for j=1:CN
        Dv(i,j)=0;
    end
end

%bynary mass transfer coefficients (m²/s)
for i=1:CN
    for j=1:CN
        Mab=2*(MW(i)*MW(j))/(MW(i)+1/MW(j));    %g/mol
        %Pint*.01;   kPa -> bar         Tb [K]      ...*1e-4 cm²/s -> m²/s
        Dv(i,j)=
(0.00143*Tb^1.75/(Pint*1000*(Mab^0.5)*(w(i)^(1/3)+w(j)^(1/3))^2));% m²/s
    end
end


%effective diffusion coefficients (m²/s)
for i=1:CN
    yDij = 0;
    for j=1:CN
        if i ~= j,
            yDij = yDij + ybulk(i)/Dv(i,j);
        end
    end
    Diff(i)= (1 - ybulk(i))/yDij;
end

%effective mass transfer coefficients (m/s)
for j=1:CN
    keff(j)=Diff(j)/ftc;%m/s
end

%relations
% objective functions
for jj=1:CN
    % Pint*1e3  Pbulk*1e3   kPa -> Pa   kPa -> Pa
    F(jj) = ybulk(jj) -
((Y(jj)*a*keff(jj)*Pint*1e3/(R*Tb*q+a*keff(jj)*Pbulk*1e3)));
    %F(1:CN)= ybulk(i)-alfa(i)*yinterface(i)
    alfa(jj) = a*keff(jj)*Pint*1e3/(R*Tb*q+a*keff(jj)*Pbulk*1e3);

end
                                %            ----
F(CN+1) = 1-sum(ybulk);         %            \
```

```
                            %F(CN+1)= 1- / ybulk(i)
                            %             ----

%# END noneq

function F = noneq2(yy)

global Pint CN q a R ftc Tb Y ADV CM MW P ftc keff alfa

Pbulk=yy;          % kPa

%CALCULATIONS

[n,m]=size(CM);
for i=1:n
    w(i)=0;
    for j=1:m
        w(i)=CM(j,i)*ADV(j)+w(i);
    end
end

%disp(w);

for i=1:CN
    for j=1:CN
        Dv(i,j)=0;
    end
end

% bynary mass transfer coefficients (m²/s)
for i=1:CN
    for j=1:CN
        Mab=2*(1/MW(i)+1/MW(j))^(-1);    %g/mol
        %Pint*.01;   kPa -> bar         Tb [K]      ...*1e-4 cm²/s -> m²/s
        Dv(i,j)=
(0.00143*Tb^1.75/(Pint*1e3*(Mab^0.5)*(w(i)^(1/3)+w(j)^(1/3))^2));% m²/s
    end
end

%disp(Dv);

% effective diffusion coefficients (m²/s)
for i=1:CN

    yDij = 0;
    for j=1:CN
        if i ~= j,
            yDij = yDij + Y(i)/Dv(i,j);
        end
    end
    Diff(i)= (1 - Y(i))/yDij;
end


% effective mass transfer coefficients (m/s)
for j=1:CN
    keff(j)=Diff(j)/ftc;         %m/s
end
```

```
%qmx=0;
%for i=1:CN
%    qmx=qmx+keff(j)*(Pint*Y(i));
%end
%q = a*qmx/(R*Tb);

% relations
% functions objective
for jj=1:CN
    ybulk(jj)=0;
    alfa(jj)=0;
    % Pint*1e3  Pbulk*1e3   kPa -> Pa   kPa -> Pa
    ybulk(jj) = ((Y(jj)*a*keff(jj)*Pint*1e3/(R*Tb*q+a*keff(jj)*Pbulk*1e3)));
    alfa(jj) = a*keff(jj)*Pint*1e3/(R*Tb*q+a*keff(jj)*Pbulk*1e3);
    %F(1:CN)= ybulk(i)-alfa(i)*yinterface(i)


end
                        %             ----
F = 1-sum(ybulk);       %             \
                        %F(CN+1)= 1- / ybulk(i)
                        %             ----

%alfa = alfa./sum(alfa);

%#END noneq22

function dx = silva(t,x)

global CN yvap

ybulk = yvap;

for i=1:CN
    dx(i)= -(x(i)-ybulk(i));
end

%#END silva

function [Y, Tb] = rev(x)

global CN

for j=1:CN
    Liq(j)=x(j);            % composition in the liquid phase
end

Y=0;
Tb=0;
[Tb,Y]=Tbubble(Liq);        % bubble temperature [K] & composition vapor
phase

%#END rev

function dx = doherty(t,x)
```

```
global CN yv

y = yv;

for i=1:CN
    dx(i)= -(x(i)-y(i));
end


% this function is implementation of 4th order Runge-Kutta method
function [Yvap] = runge4(fun,t,dt,y)

dot1=feval(fun,t,y);
yk1=dot1.*dt;

y2=y+0.5.*yk1;
dot2=feval(fun,t,y2);
yk2=dot2.*dt;

y3=y+0.5.*yk2;
dot3=feval(fun,t,y3);
yk3=dot3.*dt;

y4=y+0.5.*yk3;
dot4=feval(fun,t,y4);
yk4=dot4.*dt;

Yvap=y+(yk1+2.*yk2+2.*yk3+yk4)./6;
Yvap=Yvap./sum(Yvap);
% End 4th order Runge-Kutta
```

Apêndice D. Dificuldades numéricas na análise dinâmica

A análise do comportamento dinâmico de sistemas não-lineares apresenta várias dificuldades na obtenção/construção dos diagramas de bifurcação que são comumente encontrados dentre eles podemos listar:

- Valores dos parâmetros: devido a não-linearidade dos problemas visados na analise dinâmica, encontrar uma solução do problema onde se observar um comportamento oscilatório, uma bifurcação, uma instabilidade ou até uma isola (tipo de bifurcação – ver Krauskopf, 2007 ou Strogatz, 1994), torna-se uma procura bastante onerosa, uma vez que, o surgimento desses comportamentos singulares dependem da combinação dos valores dos parâmetros do sistema (Para o sistema estudado neste trabalho: área interfacial, vazão molar, composição líquida inicial, pressão do sistema, parâmetros termodinâmicos e de transferência de massa e outros ; para reatores: vazão de entrada, concentração de alimentação dos reagentes, temperatura de alimentação dos reagentes, temperatura de alimentação da jaqueta de aquecimento e etc.) e do valor do parâmetro de continuação.
- Dimensão e variação dos parâmetros: A depender do sistema em análise e da ordem de variação do parâmetro de continuação, torna-se muito difícil dos softwares de analise dinâmica construir os diagrama de bifurcação devido ao grande *range* em que o parâmetro de continuação varia, por exemplo: em reatores químicos o tempo de residência pode variar de poucos segundos até algumas horas, deste modo, torna-se muito difícil a construção dos diagramas onde o parâmetros apresenta uma grande variação (45 seg. – 1 hora, por exemplo), para sobrepor esta dificuldade encontrada nos softwares se faz uma adimensionalização dos sistema, consequentemente dos parâmetros, agrupando estes últimos em grupos adimensionais, deste modo o *range* dos “novos” parâmetros de continuação torna-se 0-1.

Apêndice E. Artigo publicado.

Apresentação do artigo publicado gerado por este trabalho.

Chemical Engineering and Processing 48 (2009) 1574–1578

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering and Processing: Process Intensification

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cep

Short communication

Moving boundary in non-equilibrium simple batch distillation in non-ideal systems

J.C. Teixeira, F.C. Sena Jr., A.M.V. Silva, L. Stragevitch, J.M.F. Silva*

Fuel Laboratory, Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco (UFPE), Av Arthur de Sá, S/N, CEP 50740-521, Recife, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 6 August 2009
Received in revised form
24 September 2009
Accepted 19 October 2009
Available online 29 October 2009

Keywords:
Distillation process
Dynamic process
Irreversible model
Residue curves

ABSTRACT

This work is concerned with the computational aspects of the dynamic behavior of a simple distillation process using the irreversible model. The composition trajectories in residue curve map diagrams were calculated for a methanol/isopropanol/water mixture. The composition paths calculated by the irreversible model were compared to published experimental results for this mixture. The simulation results showed that residue curves, including the simple distillation boundaries, were sensitive to the irreversible model applied. Furthermore, since simple distillation boundaries and residue curves had been constructed using the same model equilibrium and irreversible ones. Another phenomenon observed from the numerical results was the occurrence of binary azeotropes isopropanol–water in the non-ideal mixture analyzed.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Distillation is one of the most important separation processes, mainly because it allows separating mixtures in large scale units. The separation of homogeneous and heterogeneous azeotropic mixtures is of great interest to industry, and a large number of such distillation columns are in operation. Furthermore, the need for developing new feasible sequences of distillation columns has increased to meet the demand for clean and economical processes.

The knowledge of the mixture behavior, in terms of its simple distillation path, is one of the most important tasks of the detailed separation process design [1,2]. For ternary and quaternary mixtures, this behavior can be represented in residue curve maps. Fien and Liu [3], Widagdo and Seider [4], and Kiva et al. [5] have presented reviews of the concepts and applications of residue curve maps. Kiva et al. [5] noted Russian publications on this subject as well as the history of residue curves. Manan and Alcántara-Bañares [6] published a catalog with some feasible separation sequences for homogeneous azeotropic distillation, based on residue curve map analysis.

In most works, residue curve maps have been calculated using the equilibrium stage model. There is some evidence, however, that the non-equilibrium model is able to make a better prediction of composition profiles in distillation columns than the equilibrium stage model [7]. The construction of residue curve maps and dynamic simulations of distillation column using a non-equilibrium stage model has been intensively investigated [8–13]. It has also been accepted by [14,15] that the crossing of simple distillation boundaries is possible in some cases. It is important to analyze this conclusion more carefully, however, since the simple distillation boundaries are also composition trajectories and they may be affected by the model applied in their construction.

Silva et al. [9] developed another approach for the non-equilibrium model analysis, which took the dynamic behavior of simple batch distillation equipment into consideration. When it is performed under irreversible conditions, equilibrium becomes a local property, as stated by the microscopic reversibility principle [16] and the bulk properties of the phases are not related by thermodynamic equilibrium relationships. This approach is called "irreversible model". In this model, only one factor, namely α_i, is defined for correcting the non-equilibrium effects so that a compact expression for the vector composition of the vapor phase can be obtained, which takes into consideration vapor mass transfer coefficients for each component. Moreover, this model takes into account the existence of azeotropes as singular points. Schluender [17] gave the name of azeotropes to nodes different from those of pure components.

The objective of the present work is to calculate residue curve maps using the irreversible model developed by Silva et al. [9], which takes into consideration the dynamic behavior of a non-equilibrium simple batch distillation. A computational program, in Matlab language, was developed in order to calculate the composition trajectories. The methanol/isopropanol/water mixture was chosen as the case study.

* Corresponding author. Tel.: +55 8121267272; fax: +55 8121267287.
E-mail addresses: jmfs@ufpe.br, jmfs5@yahoo.com.br (J.M.F. Silva).

0255-2701/$ – see front matter © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.cep.2009.10.013

Table 1
Influence of the parameters (A, q) in the irreversible factor average, with isopropanol in the steady state.

Irreversibility factor average	$A = 300\,m^2 q = 0.05$ mol/s	$A = 15\,m^2 q = 0.05$ mol/s	$A = 30\,m^2 q = 0.05$ mol/s	$A = 30\,m^2 q = 0.005$ mol/s	$A = 30\,m^2 q = 0.25$ mol/s
α_1[a]	1.001670	1.034772	1.017071	1.001667	1.088983
α_2[a]	0.9997542	0.995329	0.997597	0.999754	0.989523
α_3[a]	1.0018976	1.039929	1.019485	1.001895	1.104502

[a] System methanol(1)–isopropanol(2)–water(3). These values of irreversible factor are average values of the α_i taken along the residual curve.

2. Mathematical model

Thermodynamic topological analysis of distillation or residue curve map analysis was first developed by Gurikov [18]. Zharov [19] gave a more rigorous mathematical foundation to curve map analysis and expanded it to include multicomponent mixtures. Serafimov [20] proposed the use of structural information of vapor–liquid equilibrium (VLE) diagrams to predict feasible separations in continuous distillation. Following the Russian work, Doherty and Perkins [21] developed a set of nonlinear ordinary differential equations (Eq. (1)) to construct a residue curves map analysis:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad i = 1,\ 2,\ \ldots,\ c-1 \tag{1}$$

where x_i and y_i are the liquid and the vapor mole fractions of component i in the bulk phase, respectively, c is the number of components, and ξ is a dimensionless time. Zharov [19] and Serafimov [20] used the opposite sign for the dimensionless time.

In order to integrate Eq. (1), it is necessary to find a relationship connecting the vapor and the liquid phase compositions. The two-film theory is used to correlate the bulk concentrations in both phases. Liquid and vapor compositions at interface are denoted by x_i^* and y_i^* and the compositions of the liquid and of the vapor in the bulk of the phases are denoted by x_i and y_i, respectively. The theory assumes, also, that all the resistance to the mass transfer is concentrated in the film region. The compositions in the liquid and vapor sides of the interface are assumed to be in equilibrium. This is required by the thermodynamic of irreversible processes, imposing a stricter requirement than the reversible theory does, that is, the infinitesimal subsystems are required to be in equilibrium at every instant [15].

Following this approach, Silva et al. [9] presented a set of differential equations given by

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - \alpha_i y_i^* \quad i = 1,\ 2,\ \ldots,\ c-1 \tag{2}$$

which is similar to the one developed by Doherty and Perkins [21], but allows for the mass transfer phenomena to be included in the parameter α_i, because an essential phenomenon in simple batch distillation device is the net mass transfer of the component across the interface. It is impossible for such device to work without net mass transfer from liquid to vapor allowing the liquid vaporise. The development of this model is shown and detailed explanations are found in Silva et al. [9].

The parameter α_i can be calculated by

$$\alpha_i = \frac{Ak_{i,eff}^V P^*}{RTq + Ak_{i,\mathrm{eff}}^V P} \tag{3}$$

where q is the molar flow rate at which the vapor is withdrawn from the equipment, P^* is the total pressure at interface, P is the total pressure in the bulk of the vapor phase, A is the interfacial surface area of the mass transfer equipment, $k_{i,\mathrm{eff}}^V$ is the effective mass transfer coefficient of component i in the vapor film, R is the gas constant, and T is the absolute temperature of the system. In simple batch distillation there is bulk fluid motion across the film. The batch distillation process is a differential distillation, where back-diffusion is not allowed to occur. Vapor is formed at the liquid–vapor interface across the film towards the bulk vapor driven by the pressure difference across the film. This difference may be generated by a vacuum system, by a heat exchanger, or by both. The existence of a pressure difference across the film is necessary for vapor outflow from the equipment. Doherty and Perkins [21] stated that the vapor stream is instantaneously removed from contact with the liquid, that is, at infinite velocity, which requires a very high pressure difference across the film.

As observed in Table 1, the irreversible factor is more sensitive the variation of the area interfacial than flow molar rate. As shown in Table 1, the irreversible factor tends to 1 (i.e. equilibrium) as larger the area interfacial or as smaller the molar flow rate. The parameter α_i is unity using the assumptions of the Doherty and Perkins model [21], when $q = 0$, i.e. $P = P^*$, since the reversibility of the process implies absence of net mass transfer. The parameter α_i also becomes unity when $k_{i,\mathrm{eff}}^V$ has the same value for each component i, i.e., $k_{1,\mathrm{eff}}^V = k_{2,\mathrm{eff}}^V = \ldots = k_{c,\mathrm{eff}}^V$. In these cases, an irreversible system is similar to a reversible one.

In order to calculate the parameter α_i, it is necessary to estimate the effective mass transfer coefficients in the vapor phase for each component present in the mixture. For this purpose, Eq. (4) is applied, assuming a film thickness equal to 1 mm. Taylor and Krishna [22] proposed this value for the film thickness in a distillation example. Based on Doniec's studies [23], Nicolaiewsky et al. [24] developed an equation to estimate liquid film thickness for packed columns. Further work has investigated this and other correlations have been proposed [25] in order to predict film thickness values with less uncertainty,

$$k_{i,\mathrm{eff}}^V = \frac{D_{i,\mathrm{eff}}^V}{L} \tag{4}$$

where $D_{i,\mathrm{eff}}^V$ is the effective diffusion coefficient, and L is the film thickness.

Effective diffusion coefficients were calculated by Wilke's formula [26], according to

$$D_{i,\mathrm{eff}}^V = \frac{1 - y_i}{\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{c} (y_i / D_{ik}^V)} \tag{5}$$

where D_{ij}^V is the binary mass transfer coefficient for components i and j in the vapor phase. Eq. (5) must be used when species i diffuse through a $c-1$ stagnant mixture of gases. In a simple distillation process, both gas and liquid are moving, and it is not strictly correct to take into consideration a stagnant gas phase. Despite this, Eq. (5) is the one most employed in the literature and it was the one used in the present work.

It was still necessary to estimate the binary diffusion coefficients. The correlation of Fuller et al. [27] was recommended by Taylor and Krishna [22],

$$D_{ij}^V = 0.01013 T^{1.75} \frac{\sqrt{(M_i + M_j)/M_i M_j}}{P(\upsilon_i^{1/3} + \upsilon_j^{1/3})^2} \tag{6}$$

with T in K, P in Pa, and D_{ij}^V in m^2/s. In Eq. (6), υ_i is the molecular diffusion volume of component i and it is calculated by summing

Table 2
NRTL parameters for methanol/isopropanol/water mixture from DECHEMA data base.

Component i	Component j	A_{ij} (cal/gmol)	A_{ji} (cal/gmol)	α_{ij}
Methanol	Isopropanol	522.353	−419.924	0.304
Isopropanol	Water	−8.893	1758.988	0.291
Methanol	Water	−375.667	1183.294	0.319

the atomic contributions from Fuller et al. [27] and M_i is the molar mass of component i. The Fick and the Maxwell–Stefan diffusion coefficients are identical if the vapor phase is considered ideal.

According to Reid et al. [28], the main limitation of Fuller's equation is that the correlation cannot distinguish among isomers and that its accuracy is poor for polar gas mixtures and at high temperatures. The authors conclude, however, that this equation could be successfully applied to nonpolar systems at moderate temperatures, with a margin of error less than 5–10%.

Once the values of binary and effective diffusion coefficients have been established, it is possible to solve Eq. (4) in order to calculate the effective mass transfer coefficients.

3. Computational program

The input values for solving the set of differential equations (Eq. (2)) are: total pressure at interface (P^*), interfacial area (A), molar flow rate at which the vapor is withdrawn (q) and the pure component properties.

In this way, isobaric residue curves were constructed, given that the equilibrium pressure (P^*) was specified. Doherty and Perkins [29] concluded that Eq. (1) can be applied to both isobaric and isothermal simple distillation processes. In the majority of publications, however, only isobaric residue curves have been constructed.

A starting value for the liquid composition was provided to construct the corresponding residue curve. As the whole resistance to mass transfer is assumed to be at the vapor phase, it was possible to calculate the temperature and the vapor compositions at interface with the liquid composition and interfacial pressure values, using a bubble-T algorithm with a γ–ϕ approach. Activity coefficients and pure component vapor pressures were calculated using NRTL (the binary parameter were taken from DECHEMA data base conform Table 2) and Antoine equations, respectively. The vapor phase was considered to be ideal.

The next step in the programming was to calculate the pressure of the system and the interface vapor phase compositions in order to obtain the α_i values, as it was defined in Eq. (3). This step was undertaken by solving

$$\sum_{i=1}^{c}\left(\frac{Ak_{gi}P^*}{RTq+Ak_{gi}P}\right)y_i^*=1 \tag{7}$$

These sets of algebraic equations were solved using the MATLAB program.

As soon as the y_i^* and α_i values were calculated, it was possible to integrate the set of differential equations (Eq. (1)) in order to obtain new values for the liquid compositions. The integration was carried out with MATLAB using the Runge–Kutta method.

4. Simulation results

Pelkonen et al. [30] carried out some experiments in a packed column at total reflux for a methanol/isopropanol/water mixture. The published data were compared with those calculated by the irreversible model and both were found to be similar, as illustrated in Fig. 1. The residue curve map was calculated using the irreversible model with a vapor flow rate (q) equal to 5.0×10^{-2} mol/s and an interfacial area of 30 m^2.

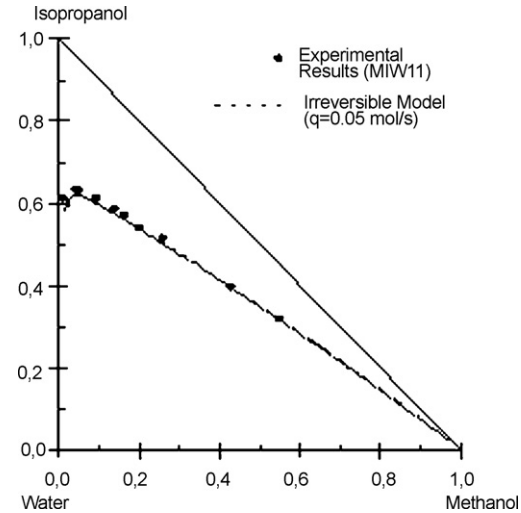


Fig. 1. Experimental data (experiment MIW11 of Pelkonen et al. [30]) and irreversible model calculations at 101.32 kPa.

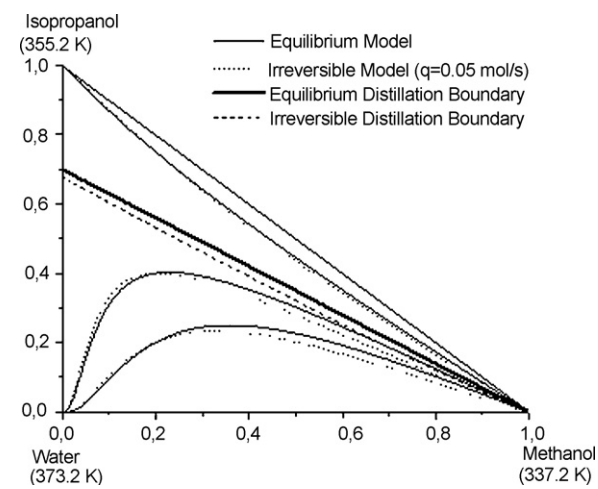


Fig. 2. Residue curve map for methanol/isopropanol/water mixture at 101.32 kPa. Comparison between equilibrium and irreversible models.

Fig. 2 shows that the residue curves were sensitive to the applied model, with a corresponding displacement of the isopropanol/water azeotropic point.

The differences observed between the equilibrium and the irreversible residue curves were of the same order as those ones found by Castillo and Towler [31], when an efficiency correlation to correct the equilibrium assumption was applied. Table 3 shows the different composition values of the azeotrope calculated in the present work and the experimental one reported in Gmehling and Onken [32]. The occurrence of azeotropes, which has previously been studied by Schluender [17] and Luna and Martínez [33], was observed for the system studied. The results obtained show that the actual azeotropic composition measured is closer to the point

Table 3
Azeotrope compositions for isopropanol/water mixture at 101.32 kPa.

Model	$x_{isopropanol}$	x_{water}
Equilibrium	0.6939	0.3061
Irreversible (q = 0.05 mol/s, A = 30 m^2)	0.6860	0.3140
Experimental data	0.6810	0.3190

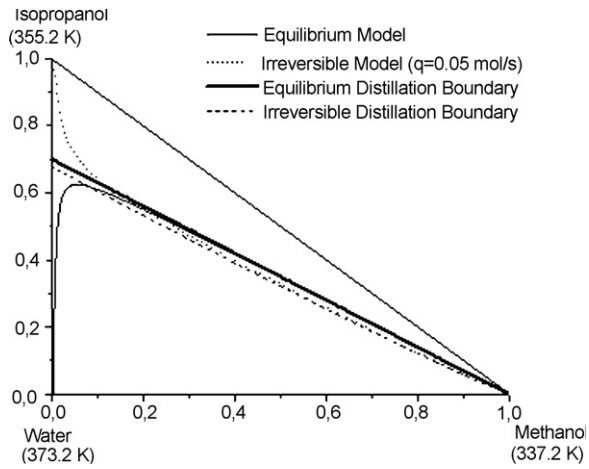


Fig. 3. Comparison between the composition trajectories near to the simple distillation boundary for the methanol/isopropanol/water mixture at 101.3 kPa.

calculated by the irreversible model, indicating that its use would represent the system more reliably.

This residue curve map shows a simple distillation boundary that splits the diagram in two different regions of distillation and, according to Doherty and Caldarola [34], which cannot be crossed by individual residue curves. Bossen et al. [35] refined this statement, showing that residue curves cannot cross straight simple distillation boundaries, but the curved ones can, on the concave side. Springer et al. [10] analyzed the composition paths calculated by the non-equilibrium stage model [7], and concluded that, in some cases, a residue curve is able to cross a straight simple distillation boundary even on the convex side.

In order to analyze this observation, residue curves were calculated using the equilibrium and the irreversible model with initial compositions near to the simple distillation boundary ($x_{\text{methanol}} = 0.2$ and $x_{\text{isopropanol}} = 0.55$) as shown in Fig. 3. The equilibrium stage model predicts that water is obtained as the bottom product, while the irreversible model predicts that isopropanol will be the bottom product. This could lead to the conclusion that the residue curve constructed by the irreversible model crosses the distillation boundary. The distillation boundary, however, is also a residue curve, and so it must be constructed using the same model as the correspondent residue curve. Therefore, the simple distillation boundary also changes when it is calculated using the irreversible model.

5. Concluding remarks

Residue curve maps were obtained with the irreversible model. It was observed that the regions of distillation were changed when the irreversible model was applied to calculate residue curve maps. Therefore, residue curves did not cross simple distillation boundaries since the regions of simple distillation boundary were changed when the irreversible model was applied. When residue curves are calculated with a model different from the equilibrium, the simple distillation boundary must be calculated using this same model, since the simple distillation boundary also changes when it is calculated by the irreversible model.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ 35.0437/2004-1) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Pernambuco (FACEPE DCR-0009-07.03/04) for financial support.

Appendix A. Nomenclature

A	interfacial area (m^2)
c	number of components
D	diffusion coefficient ($m^2\,s^{-1}$)
$k_{i,\text{eff}}$	effective mass transfer coefficient ($m\,s^{-1}$)
L	film thickness (m)
M	molar mass (g/mol)
P	total pressure (Pa)
q	molar flow rate at which the vapor is withdrawn ($mol\,s^{-1}$)
R	gas constant ($J\,mol^{-1}\,K^{-1}$)
T	absolute temperature (K)
x	liquid mole fraction
y	vapor mole fraction

Greek letters

α	irreversible factor defined by Eq. (4)
ϕ	fugacity coefficient
γ	activity coefficient
υ	molecular diffusion volume
ξ	nonlinear time scale

Subscripts

eff	effective
i, j, k	component index

Superscripts

*	at interface
V	vapor phase

References

[1] I. Rodriguez-Donis, V. Gerbaud, X. Joulia, Thermodynamic insights on the feasibility of homogeneous batch extractive distillation. 1. Azeotropic mixtures with heavy entrainer, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (7) (2009) 3544–3559.
[2] V. Gerbaud, J. Xavier, R.D. Ivonne, B. Olivier, R. Olivier, V. Alain, C. Pierre, Practical residue curve map analysis applied to solvent recovery in non-ideal binary mixtures by batch distillation, Chem. Eng. Proc. 45 (8) (2006) 672–683.
[3] G.J.A.F. Fien, Y.A. Liu, Heuristic synthesis and shortcut design of separation process using residue curve maps: a review, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 2505.
[4] S. Widagdo, W.D. Seider, Azeotropic distillation, AIChE J. 42 (1996) 96.
[5] V.N. Kiva, E.K. Hilmen, S. Skogestad, Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 1903.
[6] Z.A. Manan, R. Alcántara-Bañares, A new catalog of the most promising separation sequences for homogeneous azeotropic mixtures. I. Systems without boundary crossing, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 5795.
[7] R. Krishnamurthy, R. Taylor, A nonequilibrium stage model of multicomponent separation process—Part I: Model description and method of solution, AIChE J. 31 (1985) 449.
[8] L.N. Sridhar, C. Maldonado, A.M. Garcia, Design and analysis of nonequilibrium separation process, AIChE J. 78 (2002) 1179.
[9] J.M.F. Silva, A. Knoechelmann, A.J.A. Meirelles, M.R. Wolf-Maciel, C.E. Lopes, On the dynamics of nonequilibrium simple batch distillation process, Chem. Eng. Proc. 42 (2003) 475.
[10] P.A.M. Springer, R. Baur, R. Krishna, Composition trajectories for heterogeneous azeotropic distillation in a bubble-cap tray column—influence of mass transfer, Chem. Eng. Res. Des. 81 (2003) 413.
[11] A.M. Katariyaa, R.S. Kamatha, K.M. Moudgalyaa, S.M. Mahajani, Non-equilibrium stage modeling and non-linear dynamic effects in the synthesis of TAME by reactive distillation, Comput. Chem. Eng. 32 (10) (2009) 2243–2255.
[12] M. Kotora, Z. Svandova, J. Markos, A three-phase nonequilibrium model for catalytic distillation, Chem. Pap. 63 (2) (2009) 197–204.
[13] Z. Svandova, J. Markos, L. Jelemensky, Impact of mass transfer coefficient correlations on prediction of reactive distillation column behavior, Chem. Eng. J. 140 (1–3) (2008) 381–390.
[14] L.J. Krolikowski, Determination of distillation regions for non-ideal ternary mixtures, AIChE J. 52 (2) (2006) 532–544.
[15] G.L. Ji, G.L. Lin, Study on the feasibility of split crossing distillation compartment boundary, Chem. Eng. Proc. 46 (1) (2007) 52–62.
[16] G.D.C. Kuiken, Thermodynamics of Irreversible Processes: Application to Diffusion and Rheology, Wiley, Chichester, 1994.
[17] E.U. Schluender, Einführung in die Stoffübertragung, Verlag, Stuttgart, 1984, pp. 56–77.

[18] Y.V. Gurikov, Structure of the vapor–liquid equilibrium diagrams of ternary homogeneous solutions, Russ. J. Phys. Chem. 32 (9) (1958) 1980–1996.
[19] V.T. Zharov, Evaporation of homogeneous multicomponent solutions, Russ. J. Chem. 41 (11) (1958) 1539–1543.
[20] L.A. Serafimov, Separations technology of azeotropic mixtures, in: W. Swietoslawski (Ed.), Azeotropy and Polyazeotropy, Chapter XXI (additional chapter in Russian edition), Chemistry Publishing Co., Moscow, 1968, pp. 186–224.
[21] M.F. Doherty, J.D. Perkins, On the dynamics of distillation processes—I. The simple distillation of multicomponent nonreacting homogeneous liquid mixtures, Chem. Eng. Sci. 33 (1978) 281.
[22] R. Taylor, R. Krishna, Multicomponent Mass Transfer, Wiley, New York, 1993.
[23] A. Doniec, Flow of a laminar liquid-film down a vertical surface, Chem. Eng. Sci. 43 (1988) 847.
[24] E.M.A. Nicolaiewsky, F.W. Tavares, K. Rajagopal, J.R. Fair, Liquid film flow and area generation in structured packed columns, Powder Technol. 104 (1999) 84.
[25] S. Kjelstrup, G.M. Koeijer, Transport equations for distillation of ethanol and water from the entropy production rate, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 1147.
[26] C.R. Wilke, Diffusional properties of multicomponent gases, Chem. Eng. Sci. 46 (1950) 95.
[27] E.N. Fuller, P.D. Schettler, J.C. Giddings, A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients, Ind. Eng. Chem. 58 (1966) 19.
[28] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, New York, 1987.
[29] M.F. Doherty, J.D. Perkins, On the dynamics of distillation processes—II. The simple distillation of model solutions, Chem. Eng. Sci. 33 (1978) 569.
[30] S. Pelkonen, A. Gorak, A. Ohligschläger, R. Kaesemann, Experimental study on multicomponent distillation in packed columns, Chem. Eng. Process. 40 (2001) 235.
[31] F.J.L. Castillo, G.P. Towler, Influence of multicomponent mass transfer on homogeneous azeotropic distillation, Chem. Eng. Sci. 53 (1998) 963.
[32] J. Gmehling, U. Onken, Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection, vol. I. Part 1: Aqueous–Organic Systems, DECHEMA, Germany, 1991.
[33] F. Luna, J. Martínez, Stability analysis in multicomponent drying of homogeneous liquid mixtures, Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 5823.
[34] M.F. Doherty, G.A. Caldarola, Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation. 3. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations, Ind. Eng. Chem. Fund. 24 (1985) 474.
[35] B.S. Bossen, S.B. Jorgensen, R. Gani, Simulation, design, and analysis of azeotropic distillation operations, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 620.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo