

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

PAULO ROMERO DE ARAUJO MARIZ

A DESTILAÇÃO REATIVA NA PRODUÇÃO DO ACETATO
DE ETILA: ANÁLISE E VIABILIDADE

JOÃO PESSOA - PB

2021

PAULO ROMERO DE ARAUJO MARIZ

**A DESTILAÇÃO REATIVA NA PRODUÇÃO DO ACETATO
DE ETILA: ANÁLISE E VIABILIDADE**

JOÃO PESSOA - PB

2021

PAULO ROMERO DE ARAUJO MARIZ

**A DESTILAÇÃO REATIVA NA PRODUÇÃO DO ACETATO DE ETILA:
ANÁLISE E VIABILIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas

Coorientador: Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior

JOÃO PESSOA - PB

2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M343d Mariz, Paulo Romero de Araújo.

A destilação reativa na produção do acetato de etila

:

análise e viabilidade / Paulo Romero de Araújo Mariz. -
João Pessoa, 2021.

46 f. : il.

Orientação: Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas.

Coorientação: Arioston Araújo de Moraes Júnior.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Mapas de curvas residuais. 2. Intensificação de
processos. 3. Processo de separação com reação química.
4. Modelagem e simulação. I. Rojas, Leopoldo Oswaldo
Alcazar. II. Moraes Júnior, Arioston Araújo de. III.
Título.

UFPB/BC

CDU 005.642.4(043)

PAULO ROMERO DE ARAUJO MARIZ

A DESTILAÇÃO REATIVA NA PRODUÇÃO DO ACETATO DE ETILA:
ANÁLISE E VIABILIDADE

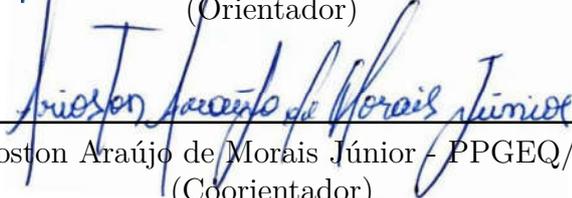
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em 30 de julho de 2021.

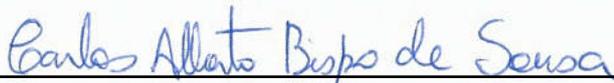
Banca Examinadora



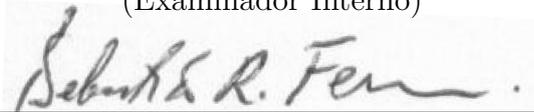
Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas - PPGEQ/CT/UFPB
(Orientador)



Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior - PPGEQ/CT/UFPB
(Coorientador)



Prof. Dr. Carlos Alberto Bispo de Sousa - PPGEQ/CT/UFPB
(Examinador Interno)



Prof. Dr. Sebastião Ribeiro Ferreira - DEQ/CT/UFRN
(Examinador Externo)

AGRADECIMENTOS

Ao bondoso Deus por ser meu escudo, farol e tornar meus desafios uma conquista.

Ao corpo docente do PPGEQ por ter contribuído diretamente para essa conquista inestimável.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Leopoldo e Prof. Dr. Arioston por aceitarem o desafio e dado valiosas contribuições para a pesquisa.

Ao Prof. Dr. Nagel Alves pela contribuição pontual, porém extremamente relevante, na validação da equação do Hayden O'Connell.

Aos Professores Dr. João Alves (CEAR) e Dr. Bertulio (PPGF) por possibilitarem uma nova visão em relação as EDPs e mecânica quântica.

Aos meus pais (José E. Mariz e Maria L. A. Mariz), irmãos (Rafael, Francisco e Ricardo) e familiares que acompanharam ansiosamente cada etapa e deram um importante suporte psicológico e financeiro.

À mulher que Deus me presenteou com a sua vida, Mayrla O. Dantas, meus sinceros agradecimentos pelos conselhos, apoio psicológico, por acreditar no meu potencial e, especialmente, compartilhar dos meus sonhos.

Ao Fabrício, secretário do PPGEQ, pela solicitude, cordialidade e presteza no atendimento.

Aos amigos e colegas da pós-graduação e do LABMC que fizeram parte dessa trajetória: Riann Nóbrega, Rodrigo Marinho, Wanderson, Ivaldo Araujo, Fábio, e muitos outros, agradeço por tornar a vida acadêmica mais agradável.

*O estudo, a busca da verdade e da beleza são domínios
em que nos é consentido sermos crianças por toda a vida.*

Albert Einstein

RESUMO

O presente trabalho aborda a análise e o estudo de viabilidade da coluna de destilação reativa na produção do acetato de etila (EtOAc). A principal rota comercial para sua produção é a reação de esterificação do ácido acético (AcOH) com etanol (EtOH) catalisada por ácido sulfúrico. Essa tecnologia possibilita a separação de misturas ao passo que a reação se desencadeia. A vantagem é que se tem o aumento a conversão e eliminação de azeótropos reativos. Para análise, realizou-se a modelagem e simulação do sistema no ambiente Matlab® para resolver o conjunto de equações algébrico-diferenciais do modelo de equilíbrio líquido-vapor e mapas de curvas residuais. Para a viabilidade, utilizou-se como critérios a constante de equilíbrio, o número de Damköhler e o tempo de residência. Os resultados obtidos permitiram compreender melhor os pontos críticos do sistema e as regiões que devem ser evitadas durante o processo de separação. Com a variação no número de Damköhler de 0,05 a 5, evidenciou-se o efeito da reação química no sistema quaternário bem como a mudança no sentido dos perfis de composição e o deslocamento do azeótropo de mínimo ponto de ebulição, EtOH-EtOAc-H₂O, provocado pela reação. A semelhança entre as temperaturas de ebulição dos azeótropos EtOAc-EtOH, H₂O-EtOAc-EtOH e EtOAc-H₂O torna a técnica de variação de pressão inviável para a separação da mistura e a formação de três regiões distintas no diagrama ternário H₂O-EtOAc-EtOH dos mapas de curvas residuais inviabiliza a destilação extrativa. Portanto, à partir desse diagrama ternário em conjunto com a curva de equilíbrio líquido-líquido, constatou-se a importância do reciclo de água no topo da coluna de destilação para o aumento da pureza do EtOAc bem como a necessidade das correntes de alimentação serem equimolares.

Palavras-chave: Mapas de curvas residuais; Intensificação de processos; Processo de separação com reação química; Modelagem e simulação.

ABSTRACT

This work aims the analysis and feasibility study of the reactive distillation column in the ethyl acetate (EtOAc) production. The esterification reaction of acetic acid (AcOH) with ethanol (EtOH) catalyzed by sulfuric acid is the main commercial route for its production. This technology makes it possible to separate mixtures while a reaction takes place. The advantage is increased reduction and elimination of reactive azeotropes. For analysis, modeling and simulation of the system in the Matlab[®] environment was performed to solve the set of differential-algebraic equations of the liquid-vapor equilibrium model and residual curves map. For feasibility, the equilibrium constant, the Damköhler number and the residence time are used as criteria. The results obtained allowed for a better understanding of the critical points of the system and the regions that should be avoided during the separation process. The variation in the Damköhler number, 0.05 to 5, evidenced the propagation of the chemical reaction in the quaternary system as well as the change in the composition profiles direction and the minimum boiling point azeotrope displacement (EtOH-EtOAc- H₂O). The similarity between boiling temperature of the azeotropes EtOAc-EtOH, H₂O-EtOAc-EtOH and EtOAc-H₂O makes the pressure variation technique unfeasible for mixture separation and the presence of three regions in the ternary diagram H₂O-EtOAc-EtOH created by residual curve maps makes extractive distillation unfeasible as well. Therefore, from the ternary diagram and liquid-liquid equilibrium curve, it is clear the importance of recycling water at the top of the distillation column to increase EtOAc purity as well as the need for the feed streams to be equimolar.

Keywords: Residue curve maps; Process intensification; Reactive separation process; Modeling and simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Destilação em batelada simples com reação química	19
Figura 2 – Coluna de destilação reativa usada na produção do acetato de etila . . .	24
Figura 3 – Fluxograma de blocos usado na rotina do ELV e MCR	30
Figura 4 – Diagrama x-y para EtOH-H ₂ O	31
Figura 5 – Diagrama T-xy para EtOH-H ₂ O	31
Figura 6 – Diagrama x-y para EtOH-EtOAc	32
Figura 7 – Diagrama T-xy para EtOH-EtOAc	32
Figura 8 – Diagrama x-y para AcOH-EtOAc	33
Figura 9 – Diagrama T-xy para AcOH-EtOAc	33
Figura 10 – Diagrama x-y para EtOAc-H ₂ O	33
Figura 11 – Diagrama x-y para AcOH-H ₂ O	33
Figura 12 – Curvas residuais para sistemas ternário	34
Figura 13 – Diagrama ternário do equilíbrio líquido-líquido e separatriz	36
Figura 14 – MCR do sistema quaternário	36
Figura 15 – MCRR para Da = 0,05	36
Figura 16 – MCRR para Da = 1	37
Figura 17 – MCRR para Da = 5	37
Figura 18 – MCR do sistema quaternário da literatura	37
Figura 19 – MCRR do sistema quaternário da literatura	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens da destilação reativa	13
Tabela 2 – Influência dos valores de D_a e K_{eq}	18
Tabela 3 – Dados experimentais e calculado para o ELV à 1 atm	33
Tabela 4 – Parâmetros de interação binária	45
Tabela 5 – Propriedades físicas dos componentes do sistema	45
Tabela 6 – Coeficientes da equação de Antoine estendida.	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVO GERAL	12
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	PROJETO CONCEITUAL	14
2.1.1	Análise e viabilidade	16
2.1.2	Equações dos mapas de curvas residuais	18
2.2	PRODUÇÃO DO ACETATO DE ETILA	20
2.3	MODELAGEM TERMODINÂMICA	24
3	METODOLOGIA	27
3.1	ROTINA PARA EQUILÍBRIO DE FASES	27
3.2	ROTINA PARA MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS	28
4	RESULTADOS	31
4.1	EQUILÍBRIO DE FASES	31
4.2	MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS	34
5	CONCLUSÃO	39
	REFERÊNCIAS	40
	ANEXOS	45

1 INTRODUÇÃO

O acetato de etila é um composto orgânico fabricado em larga escala para uso como solvente em indústrias de revestimento, farmacêuticas, aromatizantes, entre outras. Sua produção tem como rota principal a reação de esterificação de etanol com ácido acético na presença de ácido sulfúrico (SANTAELLA; ORJUELA; NARVÁEZ, 2015).

A adequação das indústrias aos indicadores de sustentabilidade, segurança, eficiência e preservação do meio ambiente coloca a destilação reativa como potencial de inovação até porque já se encontra consolidada em escala industrial quanto ao ganho na eficiência energética, taxa de conversão global mais elevada, redução do custo de operação e técnicas voltadas para o sequenciamento e projeto. Contudo, a sua viabilidade ainda precisa de estudos detalhados, especialmente para aqueles processos envolvendo queda de pressão brusca, integração energética, colunas com paredes divisórias e separações por membranas (HASAN; MAHAJANI; MALIK, 2015; YANG et al., 2020; TIAN et al., 2020; JIANG; AGRAWAL, 2019).

Para suprir essa necessidade e garantir sua implementação, além dos fatores que se avaliam no projeto de colunas convencionais, tais como razão de refluxo, estágio de alimentação, condição térmica de alimentação, fração molar dos componentes da corrente de alimentação, na destilação reativa é preciso fazer sequenciamento para a seção de reação, tamanho das seções de reação e de separação, efeito da queda de pressão ao longo dos estágios na reação química, se a temperatura de operação favorece a reação química, tempo de residência ou volume de contenção, entre outros. Por isso, constata-se tamanha complexidade no projeto desses equipamentos, especialmente quando a mistura é fortemente não ideal e há presença de múltiplos azeótropos como é o caso da produção do acetato de etila (SEADER; HENLEY; ROPER, 2016; CHIEN, 2010; JIANG; AGRAWAL, 2019).

Isso torna a etapa de análise e viabilidade uma etapa fundamental, pois a partir dela se obtém as variáveis de reposta para as etapas de sequenciamento e projeto na maioria dos métodos encontrados na literatura. Essas variáveis representam as curvas de destilação reativa calculadas em função das composições transformadas, que são obtidas através de balanços de massa total e por componente (SEGOVIA-HERNÁNDEZ; HERNÁNDEZ; PETRICIOLET, 2015; SANTAELLA; ORJUELA; NARVÁEZ, 2015; SEGOVIA-HERNANDEZ; BONILLA-PETRICIOLET, 2016).

Tendo em vista a complexidade do processo envolvendo a produção do acetato de etila via destilação reativa bem como as restrições cinéticas e termodinâmicas, que são inerentes ao processo, pode-se debruçar sobre um cenário ímpar para empregar métodos

de análise e novas metodologias na etapa preliminar de sequenciamento e projeto e, a partir desse estudo, pode-se empregar o método valor de contorno para projetar colunas de destilação reativa e otimizar com simuladores comerciais e/ou empregar estratégias de controle não linear.

1.1 OBJETIVO GERAL

O estudo versa sobre técnica de análises e viabilidade para projeto de coluna de destilação reativa que tem como sistema principal a produção do acetato de etila.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver rotinas de cálculo de equilíbrio líquido vapor para mistura binária;
- Desenvolver uma rotina para obtenção dos mapas de curvas residuais para misturas ternária e quaternária (com e sem reação química);
- Fazer análise das curvas residuais e equilíbrio de fases para avaliar as regiões de separação do acetato de etila;
- Avaliar o número de Damköhler e constante de equilíbrio para estudar a viabilidade técnica do processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A intensificação de processos, dentro de um espectro maior de possibilidades, está relacionada a substituição de dois ou mais equipamentos e periféricos necessários para realização de uma atividade fim por um único equipamento. Assim, a destilação reativa é a união do reator com coluna de destilação que operam de forma harmônica. Essa é a proposta da coluna de destilação reativa, cuja temática despertou o interesse de cientistas e pesquisadores na última década. O número de publicações e registros de patentes aumentaram tanto na área de projeto quanto na proposta de novos fluxogramas de equipamentos, especialmente na produção do acetato de etila com alta pureza (SAHU; KUMAR; KAISTHA, 2018; JIANG; AGRAWAL, 2019).

A etapa de análise e viabilidade é complexa e requer conhecimento específico sobre o assunto. Porém, uma vez viabilizado sua implementação a destilação reativa permite: aumentar a conversão, seletividade, reduzir restrições de equilíbrio de fases e consumo de energia e/ou solvente. Algumas vantagens e desvantagens estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens da destilação reativa

Vantagens	Desvantagens
Aumento da conversão	Aplicações limitadas
Aumento da seletividade	Desenvolvimento experimental extensivo
Preserva a vida útil do catalisador	Maior complexidade da operação
Separação simplificada	Alto custo de produção
Maior qualidade do produto	Riscos na construção de grandes equipamentos
Benefícios na integração energética	
Reduz custos de operação	
Unidade mais segura	

Fonte: WIERSCHEM e GÓRAK (2018)

Embora as vantagens da destilação reativa estejam bem estabelecidas na literatura, as aplicações comerciais, porém, ainda são limitadas devido à metodologia de projeto bastante complexa em sistema de reação com múltiplos componentes e requer que alguns critérios sejam atendidos previamente. A volatilidade do produto deve ser suficientemente maior do que a dos reagentes para permitir altas concentrações do reagente e baixas concentrações de produtos na seção de reação (LI et al., 2016). Outro fator importante é o tempo de residência. Se o mesmo for longo pode inviabilizar o projeto do equipamento pois o número de estágios cresce conforme o aumento do tempo de residência, o que torna o fluxograma convencional do processo com reator e coluna de destilação a solução mais viável. Sabe-se também que a temperatura e pressão ótimas de operação da coluna reativa podem não se ajustarem às condições ótimas da reação (LUYBEN, 2006).

Quanto sua utilização, ela é aplicável àqueles sistemas com reação química limitada pelo equilíbrio, reações secundárias com geração de subprodutos indesejáveis, reações heterogêneas limitadas pelo catalisador e mistura azeotrópica (GOR; MALI; JOSHI, 2020; KULPRATHIPANJA, 2001). A depender do processo, o potencial de aplicação dessa tecnologia se estende a diversos segmentos industriais: produção de acetatos (limitado pelo equilíbrio); produção de etileno glicol (reação secundária em que o produto reage com o reagente para formar produto indesejado) e; butanol a partir da fermentação (inibição do catalisador)(SUNDMACHER, 2003; ROUNSAVILLE; ULLMANN, 2000; MUTHIA; JOHNSON; KISS, 2020). Em (KISS, 2013) há mais de 200 processos comerciais que utilizam a destilação reativa.

A destilação reativa favorece o rendimento da reação quando há retiradas laterais contínua dos produtos, isso ocorre devido ao gradiente de potencial químico gerado na mistura e para restabelecer o equilíbrio químico, o mesmo é deslocado para o lado dos produtos na reação. Considera-se ainda que a integração energética pode ser favorecida para processos com reação exotérmica pois o calor produzido pela reação pode ser utilizado na vaporização da mistura. Quando combinado com os condensadores e refeedores, produz-se maior aproveitamento de energia térmica. No entanto, precisa-se quantificar através de parâmetros adimensionais como o fator de utilização de calor que é dado pela razão entre entalpia de vaporização e entalpia de reação. Esse fator fornece um parâmetro útil para avaliar o calor da reação durante a destilação. Esse fator pode ser usado para auxiliar a análise e viabilidade do projeto (CHIEN, 2010).

No caso de processos com reação catalítica heterogênea, o uso dessa tecnologia contribui para o aumento da vida útil do catalisador uma vez que a transferência de massa produzida pela diferença de potencial químico ao passo que a reação ocorre, reduz a presença dos contaminantes na medida em que os mesmos são arrastados pelas correntes de topo ou base. Consequentemente, aumenta-se a concentração de sítio ativo livres na superfície do catalisador e possibilita o aumento da seletividade e conversão. Além disso, as variáveis presentes na regra das fases de Gibbs, tais como temperatura e pressão, podem ser manipuladas para aumentar a seletividade. Isso tem reflexos direto na qualidade do produto, produtividade e custo de produção (FOGLER, 2021; BATTISTI; MACHADO; MARANGONI, 2020; BENEKE MARK PETERS, 2013.; COSTA, 2020).

2.1 PROJETO CONCEITUAL

Os avanços relacionados a análise e viabilidade para projetos da destilação reativa foram pesquisados e resumidos os mais relevantes.

Segovia-Hernández, Hernández e Petriciolet (2015) fizeram uma revisão das funções objetivo, comumente empregadas nas configurações das colunas de destilação reativa, e técnicas de otimização. Uma gama de métodos de otimização podem ser usados para projetos de colunas de destilação reativa que, dependendo das funções objetivo, inclui algoritmos com propriedades de convergência local e/ou global.

Em Hasan, Mahajani e Malik (2015), aborda-se o projeto das colunas de destilação híbrida com múltiplas retiradas laterais para sistemas com reações múltiplas e multicomponentes. A metodologia descrita envolve a superfície de composições do estágio reativo. Assim, se a reação ocorre em qualquer uma das composições que pertencem a superfície, a seletividade desejada está assegurada. Essa metodologia se restringe a projetos de colunas reativas com corrente de alimentação única.

Um método baseado na teoria de equilíbrio de fases, cinética e mapas de curvas residuais reativas foi proposto por Li et al. (2016). Ele é chamado de método do ponto fixo modificado. Esse método introduz um terceiro eixo para o gráfico da temperatura e é válido para sistemas multicomponente. Esse método tem a vantagem de considerar o balanço de energia no modelo. Diferentemente da maioria dos métodos de projeto encontrados na literatura.

Outro método com alto potencial de aplicação na análise e projeto de colunas reativas, porém limitado a misturas binárias, foi desenvolvido por Lopez-Arenas et al. (2019). Ele se baseia no conceito da força motriz da energia livre de Gibbs e se aplica tanto a colunas reativas como não reativas. A técnica permite encontrar a condição térmica de alimentação, número de pratos, razão de refluxo mínimo, o prato de alimentação, quantidade de calor nas seções de topo e base que assegura o melhor funcionamento do equipamento. O método garante um projeto mais próximo do ideal porque considera os critérios de eficiência máxima estabelecidos pela termodinâmica.

Há também avanços em relação a técnica de oscilação de pressão voltada para projetos, mas também permite analisar o comportamento da mistura azeotrópica frente a mudanças consecutivas na pressão de operação da coluna. Com essa técnica, a coluna de destilação reativa consegue realizar a separação sem uso de agente de separação. Trata-se de um método, de cunho heurístico, aprimorado para separar azeótropos e que avalia a sensibilidade do azeótropo para determinada variação de pressão. Com base nisso, Risco et al. (2019) sistematizou a seleção da pressão para esse tipo de operação e aplicou em uma coluna de destilação reativa com variação de pressão.

Já em Luyben (2018), faz-se uma análise da configuração em série e paralelo de refeedores em colunas de destilação reativa com parede divisória. Neste trabalho, o autor destaca o impacto das interações do processo na dinâmica do controle para trocadores

de calor em série.

2.1.1 Análise e viabilidade

O equilíbrio químico e de fases são essenciais e comum a todas as metodologias empregadas na análise e viabilidade de projeto conceitual de colunas reativas, desde o método pioneiro que é valor de contorno introduzido por Ung e Doherty (1995a), até técnicas sofisticadas como é o caso citado por Lopez-Arenas et al. (2019) que se baseia na força motriz da energia livre de Gibbs ou mesmo as linhas de composição do estágio (SCL) proposto por Groemping, Dragomir e Jobson (2004).

Os métodos variam conforme a catálise da reação, se é homogênea ou heterogênea, número de componentes, com ou sem restrições na condição térmica de alimentação. No caso do método SCL, o projeto de colunas de destilação híbrida só podem ser realizados se a catálise for heterogênea. Portanto, dentre os métodos gráficos, a técnica de mapas de curva residuais (MCR) é uma ferramenta sofisticada para análise preliminar dos processos de separação multicomponentes com ou sem reação química com catálise homogênea (GOR; MALI; JOSHI, 2020).

O MCR é definido como uma representação de equilíbrio de fases para misturas que formam azeótropos, permitindo avaliar o comportamento dinâmico da composição da fase líquida de uma mistura, reativa ou não, ao longo da coluna de destilação, dado uma determinada composição de alimentação. Analiticamente, os MCRs são construídos com base em modelos matemáticos da coluna de destilação em batelada levando-se em conta as propriedades físicas do sistema, equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio líquido-líquido, parâmetros de solubilidade e cinéticos se houver reação. Cada curva de resíduo é conhecida como linha de destilação e precisa indicar a direção de crescimento da temperatura através de uma seta. Esse método pode ser usado tanto para colunas de recheios como para colunas de pratos (SEGOVIA-HERNANDEZ; BONILLA-PETRICIOLET, 2016; BARBOSA; DOHERTY, 1988b).

Os modelos matemáticos para gerar os mapas de curvas residuais são classificados em três tipos: mapas de curvas residuais sem reação química (MCR), mapas de curvas residuais com reação controlada pelo equilíbrio químico (MCRE) e mapas de curvas residuais com reação controlada pela cinética (MCRR) (SEGOVIA-HERNÁNDEZ; HERNÁNDEZ; PETRICIOLET, 2015).

As linhas de destilação começam e terminam em pontos estacionários. Esses pontos são calculados conforme o modelo em regime permanente. De acordo com Kulprathi-panja (2001) há três tipos de pontos estacionários:

- Pontos instáveis, representados por pontos com baixa temperatura de ebulição

e as curvas de resíduos se dirigem todas para fora. Em termos matemáticos, diz-se que é um ponto fixo cujo gradiente da função seja nulo, porém a matriz Hessiana é positiva;

- Pontos estáveis, representados pelos vértices do diagrama. Esses pontos apresentam temperatura de ebulição alta para os quais as curvas de resíduo convergem, ou seja, o gradiente da função é nulo e a matriz Hessiana é negativa;

- Pontos de sela, representados por curvas que, necessariamente, uma está orientada para o ponto e outra para fora dele. Com base na teoria das equações diferenciais ordinárias, são pontos de uma função ou superfície em que o gradiente não corresponde a um mínimo local nem a um máximo local porque a matriz Hessiana é indefinida.

O número de Damköhler pode ser usado para estimar as variações que ocorrem entre o transiente provocado pela reação química até o completo equilíbrio químico, quando não há mais transformação nos casos de reação direta ou quando as velocidades da reação são equivalentes para reações reversíveis (BOIADJIEV, 2000; OONK, 1981).

$$Da = \frac{\text{tempo de residência}}{\text{tempo de reação}} \quad (2.1)$$

O número de Damköhler descreve os efeitos relacionados a taxa de reação e a taxa de vaporização. Para um sistema aberto, com volume de contenção M , vazão de alimentação F e reação química com constante cinética k_1 , o número de Damköhler é definido pela razão entre o tempo de residência M/F e o tempo reação $1/k_1$.

$$Da = \frac{M/F}{1/k_1^{hom}} \quad \text{sistema homogêneo} \quad (2.2)$$

$$Da = \frac{W_{cat}/F}{1/k_1^{het}} \quad \text{sistema heterogêneo} \quad (2.3)$$

Para baixos valores de Damköhler, $Da < 0,5$, a taxa de reação é lenta com relação ao tempo de residência disponível, e o sistema é controlado pelo equilíbrio de fase. Se o equilíbrio de fase se sobrepõe, então os estágios reativos serão fortemente influenciados pelos azeótropos que podem estar presentes na mistura não reativa (VENIMADHAVAN et al., 1994). Por outro lado, altos valores do número de Damköhler, $Da > 10$, indica que a taxa de reação é suficientemente rápida de modo que atinge o equilíbrio químico em cada estágio de reação. Cada estágio da seção de reação pode seguir o modelo que considera o equilíbrio de fases.

Quando o número de Damköhler se encontra no intervalo de $0,5 < Da < 10$, o sistema não apresenta controle por parte do equilíbrio de fase nem químico. Nesse caso, diz-se que o processo não atinge o equilíbrio em cada estágio e requer um modelo que leva em conta os efeitos do equilíbrio de fases e químico simultaneamente.

Assim, construiu-se uma tabela que relaciona a constante de equilíbrio químico e número de Dankholer com os efeitos sobre reação e o impacto na utilização dessa tecnologia

Venimadhavan et al. (1994).

Tabela 2: Influência dos valores de Da e K_{eq}

Da	K_{eq}	Impacto no processo
Baixo	Baixo	Reação direta lenta e reação reversa rápida, caracterizando a não formação de produtos e dificuldade de ocorrer em qualquer equipamento, especialmente em destilação reativa por conta do volume a ser processado
Baixo	Alto	Reação direta e reversa são lentas. Nesse caso a formação de produto é alta e a destilação reativa pode trazer benefícios, desde que o volume de retenção não seja muito grande
Alto	Baixo	Reação direta e reversa rápidas. A destilação reativa pode ser vantajosa se houver rápida remoção do produto da seção de reação para prevenir a reação reversa
Alto	Alto	Reação direta rápida e reação reversa lenta. Trata-se de reação irreversível. É preferível que a reação ocorra em reator se não for o caso de minimização de reações secundárias.

Fonte: VENIMADHAVAN et al. (1994)

2.1.2 Equações dos mapas de curvas residuais

As equações que descrevem a taxa de variação da composição da fase líquida em um sistema simples de destilação podem ser obtidas de acordo com a Figura 1 (UNG; DOHERTY, 1995b; SEGOVIA-HERNANDEZ; BONILLA-PETRICIOLET, 2016). Considerando que a reação ocorre apenas na fase líquida:



Fazendo o balanço de massa global e por componente, resulta nas equações 2.5 e 2.6,

$$\frac{dL}{dt} = -V + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{T,k} r_k L \quad (2.5)$$

$$\frac{d(x_i L)}{dt} = L \frac{dx_i}{dt} + x_i \frac{dL}{dt} = -y_i V + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{i,k} r_k L \quad (2.6)$$

Em que $\nu_{T,k}$ é a soma dos coeficientes estequiométricos na reação k , $\nu_{i,k}$ é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação k , L é o número total de moles da fase líquida e V é o fluxo molar de vapor. Para um sistema sem reação, podemos simplificar e substituir a equação 2.5 em 2.6 para obter a taxa de variação do componente i em relação ao tempo adimensional τ .

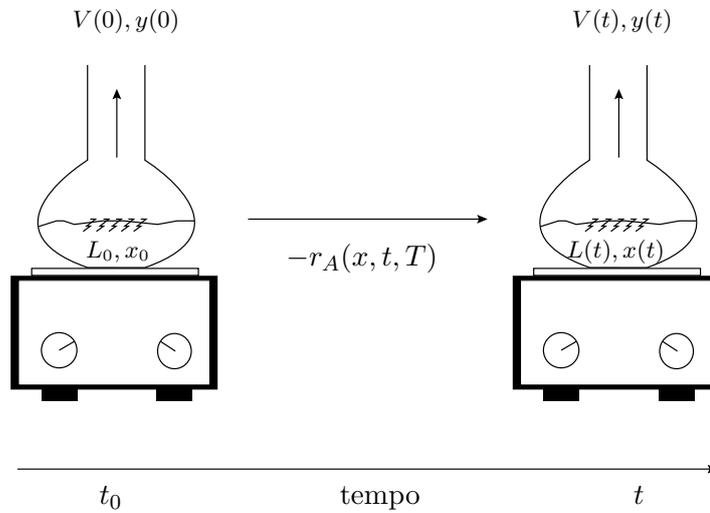
$$\frac{dx_i}{d\tau} = x_i - y_i \quad (2.7)$$

O tempo adimensional τ é definido conforme a Equação 2.8.

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{V}{L} \quad (2.8)$$

Quando há reação química, o modelo depende também da cinética de reação, que pode ser reação rápida ou lenta. Para os sistemas que envolvem equilíbrio químico, a velocidade de reação precisa ser suficientemente rápida em ambas as direções, isto é, tanto no sentido de formação dos produtos quanto de reagentes. Diante dessas condições, o gradiente do potencial químico é nulo e se tem o equilíbrio químico.

Figura 1: Destilação em batelada simples com reação química



Fonte: Adaptado de SEGOVIA-HERNANDEZ e BONILLA-PETRICIOLET (2016)

As equações do modelo foram desenvolvidos por Ung e Doherty (1995a) com base no conceito de variáveis transformadas para as composições $x - y$.

$$X_i = \frac{x_i - \nu_i/\nu_k x_k}{1 - \nu_T/\nu_k x_k} \quad (2.9)$$

$$Y_i = \frac{y_i - \nu_i/\nu_k y_k}{1 - \nu_T/\nu_k y_k} \quad (2.10)$$

Na Equação 2.9, ν_i é o vetor de coeficientes estequiométricos e ν_T é a soma de todos os coeficientes estequiométricos que participam das reações. Já a variável ν_k corresponde a matriz quadrada com todos coeficientes estequiométricos dos NC componentes de referência em cada uma das NR reações que ocorrem no sistema.

$$\nu_k = \begin{pmatrix} \nu_{(NC-NR+1),1} & \cdots & \nu_{(NC-NR+1),NR} \\ \vdots & \nu_{i,r} & \vdots \\ \nu_{NC,1} & \cdots & \nu_{NC,NR} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

De forma análoga à obtenção do modelo para MCR sem reação, substituindo a equação 2.5 em 2.6 e introduzindo as variáveis transformadas:

$$\frac{dX_i}{d\tau} = X_i - Y_i \quad (2.12)$$

O tempo adimensional τ passa a ser definido como:

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{1 - \nu_T/\nu_k y_k}{1 - \nu_T/\nu_k x_k} \frac{V}{L} \quad (2.13)$$

Essas variáveis de composição transformada apresentam o mesmo valor para uma mistura líquida antes e depois do equilíbrio, além do que mantém a identidade após aplicar o operador soma sobre as frações molares das espécies químicas presentes em cada fase (UNG; DOHERTY, 1995b).

Quando o equilíbrio de fases comuta com o equilíbrio químico, o modelo que descreve as composições precisa levar em consideração essas variações. Combinando o balanço de massa global e de componentes, obtém-se uma equação diferencial que descreve a evolução da composição no tempo. Para uma mistura multicomponente que ocorrem reações simultâneas, a Equação 2.14 descreve o perfil das curvas de resíduo.

$$L \frac{dx_i}{dt} = x_i V - y_i V + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{i,k} r_k L - \left(\sum_{k=1}^{NR} \nu_{T,k} r_k \right) x_i L \quad (2.14)$$

Através de um sistema de aquecimento para manter a taxa de vaporização constante, tem-se:

$$\frac{L}{L_0} = \frac{V}{V_0} \quad (2.15)$$

com constante de tempo adimensional definida como,

$$d\tau = \frac{V_0}{L_0} dt \quad (2.16)$$

combinando as equações 2.14, 2.15, 2.16 e introduzindo o número de Damköhler na equação geral, obtém-se, após simplificações, a Equação 2.17.

$$\frac{dx_i}{d\tau} = (x_i - y_i) + \frac{Da}{k_f} \left[\sum_{k=1}^{NR} \nu_{i,k} r_k - \left(\sum_{k=1}^{NR} \nu_{T,k} r_k \right) x_i \right] \quad (2.17)$$

2.2 PRODUÇÃO DO ACETATO DE ETILA

A produção do acetato de etila por destilação reativa foi estudada por Klöker et al. (2004) empregando 4 diferentes tipos de recheios, sendo duas variações do tipo KATAPAK[®] e outras duas do tipo MULTIPAK[®]. Ambos consistem em recheios estruturados modernos que permitem baixa queda de pressão e altas taxas de transferência de calor e massa. Tendo em vista que a posição da seção reativa na coluna e a alimentação influenciam no desempenho global, o mesmo testou diferentes configurações tanto experimental quanto teoricamente utilizando a modelagem do não equilíbrio.

O estudo concluiu que a conversão é limitada pela quantidade de catalisador utilizado e o aumento da conversão depende diretamente do aumento da razão destilado/alimentação. A conversão alcançada com o recheio KATAPAK[®] foi de 78% para o etanol e 89% para o MULTIPAK[®]. Além disso, o estudo ainda concluiu que para uma conversão quase completa do etanol é necessário um excesso de ácido acético. Isso gera um produto de topo com isenção quase total de etanol.

A influência das condições de alimentação e da razão de refluxo foram estudadas por Calvar, González e Dominguez (2007), os quais concluíram que a pureza do acetato de etila no destilado está limitada pela composição do azeótropo de mínimo ponto de ebulição. Com isso, ao operar a coluna em baixas pressões favorece a formação do azeótropo binário acetato de etila-água em vez do azeótropo ternário acetato de etila-água-etanol.

A dinâmica da destilação reativa usada para produção do acetato de etila a partir do etanol e ácido acético foi estudada experimentalmente por Fernandez et al. (2013). O mesmo destaca a importância da relação entre as variáveis de saída quando submetidas à perturbações na carga térmica do refeedor. Esse comportamento foi observado inicialmente através de simulações computacionais por Kumar e Kaistha (2008) e Lee et al. (2006) e se observou a presença de múltiplos estados estacionários, podendo se deslocar para um estado estacionário indesejável. Isso é válido para operação em malha aberta e pode ser evitado com base na vazão de refluxo. No entanto, como o estudo foi desenvolvido apenas em escala piloto e com uma vazão de refluxo fixa, o mesmo não foi confirmado.

A rota alternativa para produção do acetato de etila via esterificação do ácido acético e etanol utilizando o catalisador [BMIM]HSO₄, que é um ácido de bronsted, foi proposta por He et al. (2020). No seu trabalho, avaliou-se a quantidade ideal do catalisador, número de pratos, prato de alimentação, volume de contenção e razão de refluxo. O projeto foi otimizado para obter a melhor configuração, tendo como função objetivo a concentração do acetato de etila na corrente de destilado. O processo envolveu uma coluna de destilação reativa com condensador e refeedor acoplados e um decantador para separar a fase orgânica da aquosa.

Um fluxograma de equipamentos foi proposto por Sahu, Kumar e Kaistha (2018) para produção do acetato de etila com 20% a mais de eficiência energética em comparação com outros fluxogramas existentes na literatura. O processo consiste em uma coluna de destilação reativa, que tem como prato de reação o refeedor, um decantador vertical para separar a fase orgânica da aquosa, e duas colunas de destilação convencionais que permitem o reciclo de produto de topo da primeira coluna (fase orgânica) para o decantador e o destilado da segunda coluna (etanol) para a coluna de destilação reativa. O reciclo torna o processo interativo e possibilita o reuso completo da matéria prima.

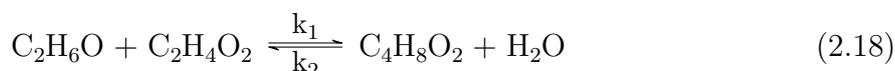
Uma comparação de diferentes esquemas de destilação reativa para produção de acetato de etila usando indicadores de sustentabilidade foi desenvolvida por Santaella, Orjuela e Narváez (2015). Nesse trabalho optou-se pela cinética homogênea utilizando ácido sulfúrico como catalisador, bem como no trabalho de Sahu, Kumar e Kaistha (2018), pois mostrou ser mais adequada para descrever corretamente a taxa de reação, e se avaliou o processo convencional, com reator e colunas de destilação convencional, coluna com parede divisória reativa, coluna de destilação reativa e coluna de destilação reativa com oscilação de pressão.

A otimização se deu com base nos custos anuais totais de cada fluxograma tendo em vista a análise de sustentabilidade. Com base nesse estudo, a destilação reativa apresentou o melhor resultado, com menor custo anual total, mesmo apresentando maior gasto energético quando comparada com as colunas convencionais. A coluna com parede divisória apesar de apresentar baixo gasto energético apresentou alto custo anula total. No entanto, um fluxograma com coluna de parede divisória reativa modificada incluindo dois refervedores em paralelos, sendo um para seção reativa e outro para a não reativa, foi proposto e se mostrou mais eficiente de acordo com os indicadores de sustentabilidade utilizados.

Como estudo de caso, será utilizado processo produtivo do acetato de etila devido a sua relevância comercial. Isso porque o acetato de etila é um composto orgânico fabricado em larga escala para uso em diversos segmentos industriais, principalmente em:

- Indústria de revestimento para superfícies: amplamente usado na fabricação de vernizes por ser o solvente orgânico que apresenta menor grau de toxicidade para o setor;
- Indústria farmacêutica: usado na extração e purificação de antibióticos, além de ser matéria prima para fabricação de medicamentos;
- Indústria de aromatizantes: ampla aplicação na fabricação de essências e sabores artificiais de frutas.

A principal rota para obtenção desse produto é a esterificação de etanol e ácido acético na presença de ácido sulfúrico como catalisador. Há uma reação de equilíbrio envolvendo etanol (EtOH) e ácido acético (AcOH) no lado dos reagentes e acetato de etila (EtAc) e água (H₂O) do lado dos produtos. A reação 2.18 é uma reação catalítica homogênea.



A lei de velocidade para essa reação pode ser encontrada em Lone e Ahmad (2012), Lai et al. (2007), F. e Maciel (2006) e Sahu, Kumar e Kaistha (2018). Essa última referência foi utilizada nesse estudo devido a praticidade de se trabalhar com as curvas

residuais já que está em função da composição molar.

$$r = k_1 x_{AcOH}^{1,5} x_{EtOH} - k_2 x_{EtOAc} x_{H_2O} \quad (2.19)$$

As constantes cinéticas k_1 e k_2 são calculadas usando a Equação 2.20 e Equação 2.21, respectivamente.

$$k_1 = 4,24 \times 10^3 \exp(-48300/(RT)) \quad (2.20)$$

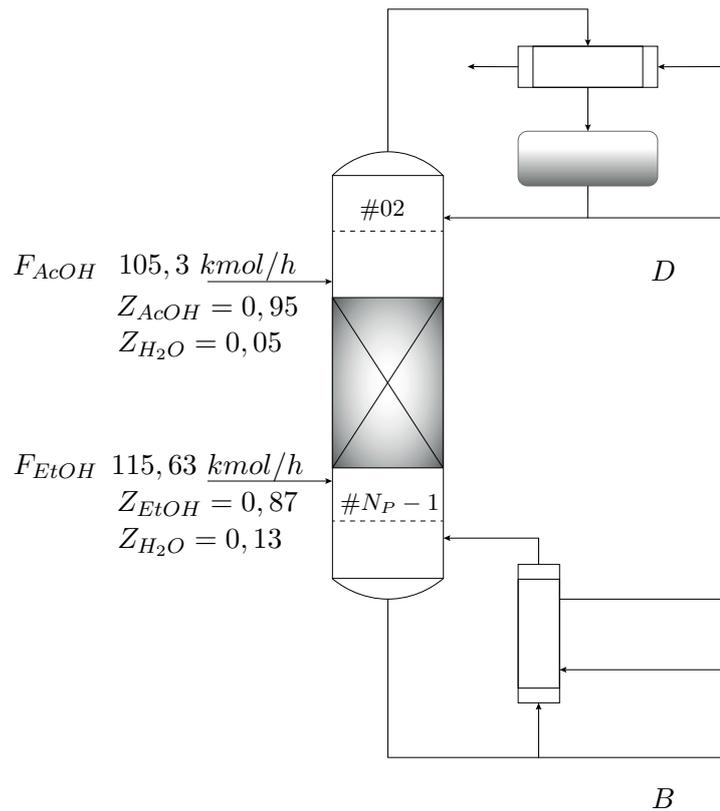
$$k_2 = 4,55 \times 10^5 \exp(-66200/(RT)) \quad (2.21)$$

A presença desses componentes juntos em um único equipamento gera uma mistura com alta não idealidade das fases e formação de múltiplos azeótropos. Isso dificulta a separação dos compostos da mistura porque são formados cinco azeótropos: etanol-água, água-ácido acético, acetato de etila-etanol, acetato de etila-água e etanol-acetato de etila-água. A temperatura de ebulição normal de acetato de etila, etanol, água e ácido acético equivale à 77,1 °C, 78,4 °C, 100 °C e 118,1 °C, respectivamente. Isso corresponde a uma ordem de volatilidade de acetato de etila, etanol, água e ácido acético.

Isso implica em alguns problemas encontrados na obtenção de produtos de alta pureza para produção do acetato de etila via destilação reativa, que são: desfavorecimento da conversão do reagente e, semelhança nos valores da constante de equilíbrio do etanol, água e acetato de etila.

A Figura 2 ilustra uma coluna de destilação reativa usada na produção do acetato de etila. A coluna consiste em duas correntes de alimentação, uma para o etanol puro e outra para o ácido acético puro. As vazões molares são de de 105,3 *kmol/h* e 115,63 *kmol/h* para etanol e ácido acético puro, respectivamente. A pressão no condensador é de 7 bar e temperatura de alimentação de 173,53 °C. Esses dados são obtidos de um estudo realizado por Sahu, Kumar e Kaistha (2018).

Figura 2: Coluna de destilação reativa usada na produção do acetato de etila



Fonte: Adaptado de GORAK (2014) e SAHU, KUMAR e KAISTHA (2018)

2.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA

A termodinâmica é a ponte que conecta os fenômenos da escala microscópica com a escala macroscópica. Dado um sistema S sujeito a perturbações oriundas do gradiente de potencial químico, temperatura e/ou pressão, o equilíbrio termodinâmico é alcançado quando o gradiente ou a taxa de transformação da substância (se houver reação química) são nulos. Uma condição necessária para isso ocorrer é que o tempo deve ser longo o suficiente, ou seja, avaliado no limite de $t \rightarrow \infty$ (SANDLER, 2003; RAPP, 2017).

No âmbito da termodinâmica molecular podem ser utilizadas duas abordagens para estimar propriedades intensivas da regra da fase de Gibbs: modelagem $\gamma - \phi$ e $\phi - \phi$. A primeira é usada para sistema com pressão baixa ou moderada, isto é, inferior a 15 atm (TSONOPOULOS, 1974). Essa pressão engloba a maioria dos processos químicos e é útil em projeto de equipamentos e modelagem matemática de processos.

Dentro desse arcabouço teórico há o conceito da energia livre de Gibbs em excesso G^E que norteia os métodos de predição da fugacidade do estado líquido. Em menor grau temos que G^E apresenta dependência funcional com a pressão do sistema e se calcula em função da temperatura e composição (SMITH et al., 2017; TOSUN, 2012).

Os modelos de predição da fugacidade da fase líquida (γ_i) se divide em dois grupos:

modelos empíricos e de composição local. Esse último é mais preciso em correlacionar x_i com y_i quando se trata do equilíbrio de fases ELV e ELLV (ROWLEY; BATTLER, 1984). Dentre esses modelos, os mais comuns são: Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC.

De acordo com Walas (1984), os modelos de composição local mais indicados para obter o ELL são NRTL e UNIQUAC, porém o melhor para a fase aquosa é o NRTL. Com base nessa informação e sabendo que a produção do acetato de etila forma uma fase orgânica para o éster e outra aquosa para a água, o modelo mais indicado para o equilíbrio na fase líquida é o NRTL, cuja equação geral para sistemas multicomponentes é a Equação 2.22.

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^C x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^C \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^C x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^C x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^C x_k G_{kj}} \right) \quad (2.22)$$

Na qual,

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T \quad (2.23)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (2.24)$$

Nesse modelo, têm-se dois parâmetros ajustáveis ($\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$) que são calculados em função dos parâmetros de energia a_{ij} e b_{ij} , que caracterizam a interação dos componentes i e j . Outro parâmetro que pode ser fixo ou ajustável, dependendo da não idealidade do estado de agregação das moléculas, é o G_{ij} que é calculado em função do parâmetro de não randomicidade da mistura $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ (RENON; PRAUSNITZ, 1968; WALAS, 1984). Assim, a fugacidade da fase líquida se torna,

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (2.25)$$

Para sistemas com baixa pressão a correção de Poynting f_i^0 pode ser considerado 1 sem perda de generalidade, uma vez que o líquido pode ser considerado incompressível.

Uma vez calculado o coeficiente de atividade, Cantelo e Billinger (1928) explicam o cálculo do equilíbrio químico para o processo do acetato de etila em função da atividade do componente i , ou seja $\gamma_i x_i$, o qual relaciona as atividades com a constante de equilíbrio conforme a Equação 2.26,

$$K = \frac{\prod_{i=1}^P a_i}{\prod_{j=1}^R a_j} \quad (2.26)$$

Em que R e P representam o número de espécies químicas que participam da reação como reagente e produto, respectivamente.

O cálculo da fugacidade para fase vapor quando há a necessidade de corrigir a não idealidade produzida por interações entre os pares de moléculas devido as interações

física (Força de Van der Waals) e/ou química (dimerização e pontes de hidrogênio) pode ser feito em função do segundo coeficiente do virial (B), explícito na pressão ou volume molar – através da equação cúbica de estado do virial – e a temperatura. A correlação para B proposta por (HAYDEN; O'CONNELL, 1975) é formada por duas contribuições,

$$B = B^F + B^D \quad (2.27)$$

O segundo coeficiente do virial é função apenas da temperatura e B^F é a contribuição para as forças de Van der Waals, enquanto B^D é a contribuição para as forças químicas. Mais detalhe sobre essa correlação se encontra nos trabalhos de (COSTA, 2020), Hayden e O'Connell (1975), O'Connell e Haile (2005), Prausnitz (1999) e Demirel (2019).

Uma vez calculado o segundo coeficiente do virial, pode-se utilizar a equação Berlin para calcular o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura. Essa equação pode ser obtida a partir da expansão na pressão,

$$\ln \hat{\phi}_i = \left(2 \sum_j^C y_j B_{ij} - B \right) \left(\frac{P}{RT} \right) \quad (2.28)$$

O segundo coeficiente do virial obtido para a mistura gasosa B segue a regra de mistura,

$$B = \sum_i^C \sum_j^C y_i y_j B_{ij} \quad (2.29)$$

Em que, B_{ii} e B_{jj} diz respeito ao segundo coeficiente do virial calculado para a substância pura e $B_{ij} = B_{ji}$ é calculado para interação entre as moléculas.

Com base no coeficiente de atividade e coeficiente de fugacidade, pode-se utilizar a modelagem $\gamma - \phi$ para relacionar as composições $x - y$ através da razão de equilíbrio K ,

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i P_i^{Sat} \quad (2.30)$$

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^{Sat}}{\hat{\phi}_i P} \quad (2.31)$$

A pressão de vapor da substância pura i é função da temperatura do sistema e se calcula usando a equação de Antoine estendida 2.32,

$$\ln P_i^{Sat} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \quad (2.32)$$

As constantes A, B, C, D e E são específicas de cada espécie química e estão na Tabela 6.

3 METODOLOGIA

Para alcançar os objetivos desse trabalho, foram desenvolvidas quatro rotinas no Matlab[®] versão 2021a para se obter o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias. Em relação as curvas residuais, a rotina abrange os sistemas ternários e quaternário. A seguir é apresentado o desenvolvimento do algoritmo e as etapas presentes no fluxograma de blocos.

3.1 ROTINA PARA EQUILÍBRIO DE FASES

Um processo iterativo para se obter a solução do conjunto de equações algébricas não lineares se fez necessário em função da composição da fase líquida e a pressão do sistema. Com esses dados, calculou-se a estimativa inicial para a pressão de saturação e temperatura de bolha. Essas estimativas foram utilizadas no cálculo do coeficiente de atividade que é função da temperatura e da composição da fase líquida, e a pressão de saturação também depende da temperatura. Logo, constatou-se a necessidade de um processo iterativo conforme apresentado na região I do fluxograma ilustrado na Figura 3 e destacado por Walas (1984).

Tendo em vista a praticidade, utilizou-se a função interna *fsolve* do Matlab[®] para estimar a temperatura de saturação a partir da equação de Antoine, uma vez que ela é a variável mais sensível para a variação da composição da fase vapor. Com isso, atualizou-se dentro de uma estrutura de repetição, o cálculo da pressão de saturação, coeficiente de atividade e composição do vapor, de modo que as condições $|y_i - y_{i,0}| < \epsilon$ e $|\langle T^{\text{sat}} \rangle - \langle T_0^{\text{sat}} \rangle| < \epsilon$ foram utilizadas para se obter a convergência. Sendo que $\epsilon = \text{eps}$ corresponde a uma variável interna do Matlab[®] cujo valor é $\text{eps} = 2,2204e^{-16}$.

Uma vez alcançada a convergência, verificou-se através de comparação entre os elementos da matriz de composição da fase vapor (saída) e elementos da matriz de composição da fase líquida (entrada), se o sistema formou ou não azeótropo. Para os sistemas não reativos os azeótropos/pontos críticos foram identificados através da relação $\mathbf{x} - \mathbf{y} = \mathbf{0}$. Para isso, criou-se uma estrutura de repetição para filtrar números inteiros correspondentes em cada matriz de composição e os seus respectivos valores em ponto flutuante. Isso foi necessário para imprimir na tela fo computador a composição e a temperatura de saturação referentes ao azeótropo. Quando não há azeótropo, esse vetor retorna vazio e uma estrutura de decisão através da função *isempty* reconhece que o vetor está vazio e imprime na tela do usuário que não foi encontrado azeótropos no sistema. Esse dado é importante porque em casos afirmativos, os valores são reutilizados nas respectivas arestas dos sistemas ternário e quaternário das curvas residuais. Isso otimiza o código e serve de

baliza para o ponto de partida das curvas residuais ou formação de regiões distintas no seu espaço de composição.

As constantes de Antoine e os parâmetros do modelo NRTL estão na Tabela 6 e Tabela 4 do Anexo A.

3.2 ROTINA PARA MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS

Os mapas de curvas residuais tanto com reação quanto sem reação se caracterizam por um conjunto de equações algébrica-diferenciais lineares e não lineares. A sua solução se deu por meio de uma rotina específica para cada sistema. O que diferenciou o sistema quaternário para o sistema ternário no que diz respeito aos sistemas não reativos foi procedimento para extrair do banco de dados os parâmetros de interação inerentes a cada sistema e a matriz de composição da fase líquida inicial.

Na região II do fluxograma da Figura 3 estão ilustradas as etapas que foram utilizadas para a solução das curvas residuais não reativas. As mesmas foram obtidas através de integração numérica no sentido positivo e negativo da Equação 2.7, de modo que y_i calculado em cada laço foi fornecido junto x_i da matriz de composição inicial para integração do modelo RCM. O cálculo da EDO foi realizado através da função interna *ODE45* que tem como base o método numérico Runge Kutta de quinta ordem.

O passo de integração foi definido em 0,1 com 100 intervalos iguais de tempo adimensional totalizando $\tau = 10$. Para isso utilizou-se a função do Matlab® *linspace*. Em cada passo de integração, ou seja, para cada conjunto de composição da fase líquida inicial se gerou um conjunto de 200 EDOs para cada componente, 100 para a integração positiva e 100 para a integração negativa. A solução dessas EDOs forneceram um conjunto de 200 composições da fase líquida para uma única composição da fase líquida inicial de cada componente. As duas integrações numéricas, positiva e negativa, produziram um conjunto de 800 EDOs para se construir uma única curva residual do sistema quaternário e 600 EDOs do sistema ternário.

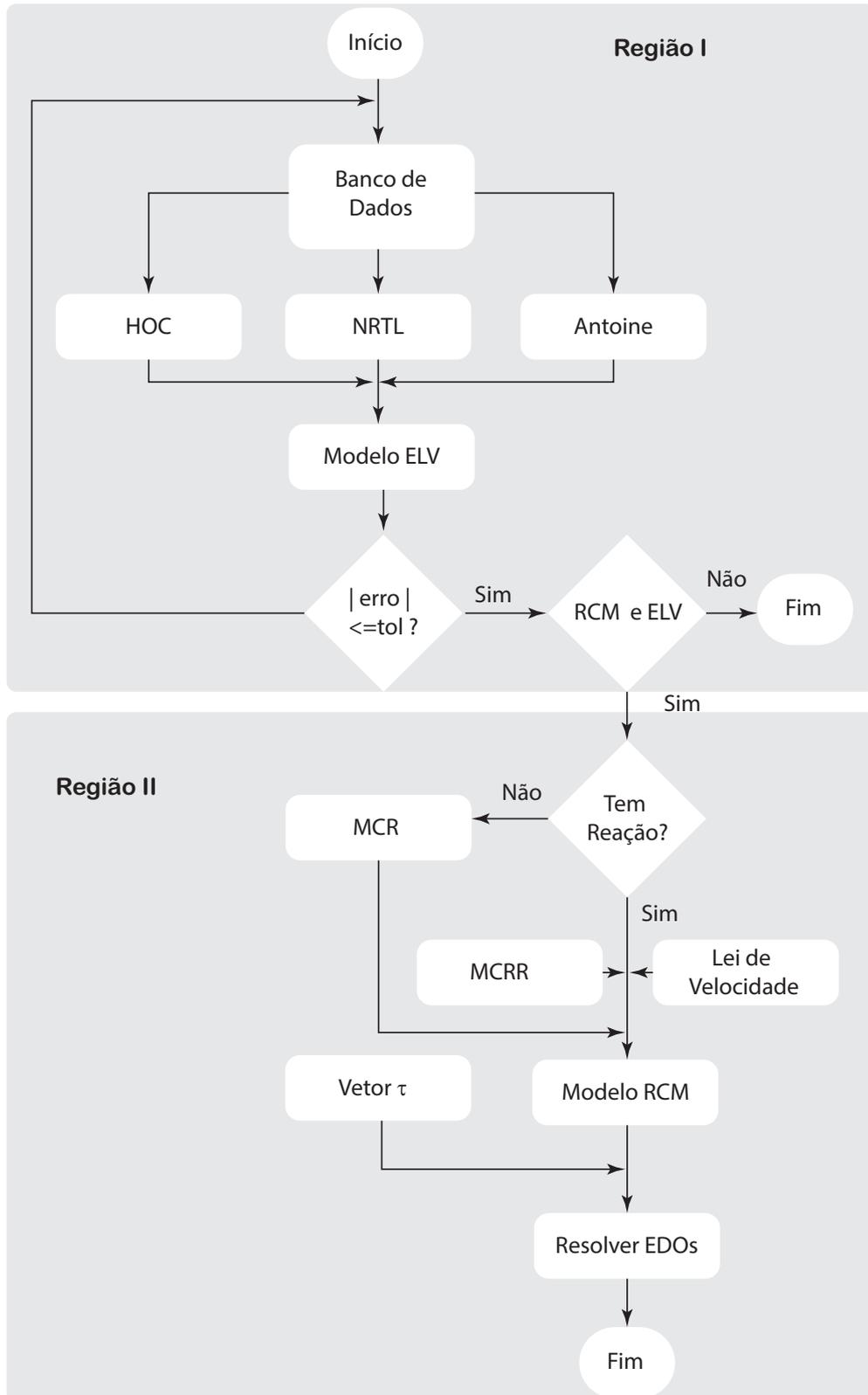
De forma análoga, o mesmo se observa também na região II para a construção das curvas residuais de sistemas reativos. A estrutura do código, no entanto, sofreu pequenos ajustes para modelar as MCRRs, ou seja, a lei de velocidade precisou ser declarada como função dentro da função das EDOs pois apresenta dependência funcional com a composição da fase líquida e a temperatura de saturação, além do número de Damköhler que foi declarado como parâmetro de entrada na rotina principal.

Em relação a matriz de composição inicial, se declarou no banco de dados três matrizes, uma para o sistema binário, outra para o sistema ternário e outra para o sis-

tema quaternário. Isso foi necessário porque o sistema binário requer mais pontos para construção das curvas de equilíbrio líquido-vapor já que são validadas experimentalmente. Já para as curvas residuais, observou que o custo computacional cresce conforme o número de composições iniciais. Com isso, se limitou ao uso de 7 composições iniciais para cada componente, seja para o sistema ternário, seja para o sistema quaternário.

Além disso, foi necessária uma análise criteriosa para a escolha dessas composições sob a ótica dos pontos críticos dos sistemas para se evitar essas regiões, tendo em vista que esses pontos são utilizados na construção das separatrizes.

Figura 3: Fluxograma de blocos usado na rotina do ELV e MCR



4 RESULTADOS

4.1 EQUILÍBRIO DE FASES

É comum a presença de azeótropos em misturas contendo éster, álcool água e ácido carboxílico. Em uma análise preliminar para o processo do acetato de etila, avaliou-se o cálculo do equilíbrio de fases a partir do algoritmo bolha T, com pressão do sistema definida em um 1 atm e a fração da fase líquida variando de 0 a 1 com incremento de 0,02. Como resultado, tem-se na Figura 4 a formação de azeótropo para o sistema EtOH-H₂O com fração molar do etanol de $y = 0,901$ e temperatura de saturação de 77,56 °C, conforme ilustrado no diagrama da Figura 5.

Figura 4: Diagrama x-y para EtOH-H₂O

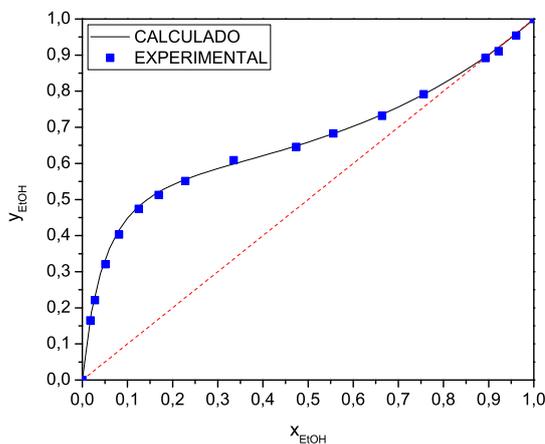
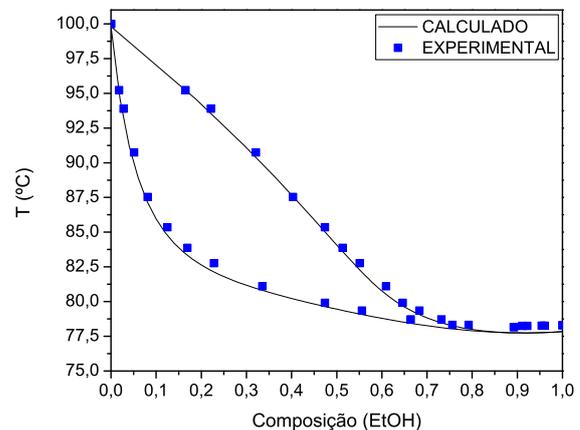


Figura 5: Diagrama T-xy para EtOH-H₂O



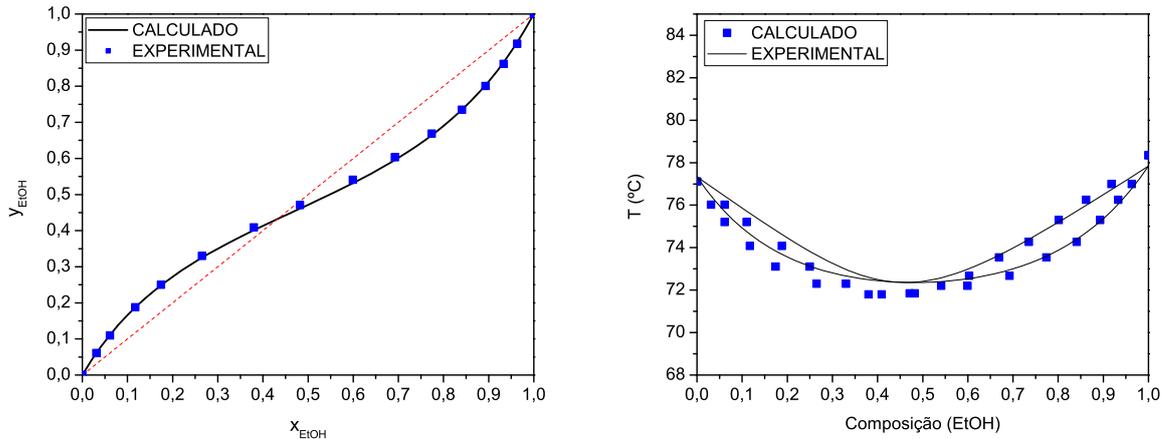
Fonte: Dados experimentais disponíveis em PENG et al. (2017)

Fonte: Dados experimentais disponíveis em PENG et al. (2017)

A Figura 6 ilustra o equilíbrio de fases para o sistema EtOH-EtOAc, no qual se constatou a presença de azeótropo para fração molar de $y = 0,4251$. Na Figura 7 foi estimado com boa precisão o perfil de temperatura para esse sistema de acordo com os dados experimentais disponíveis em Zhang et al. (2017). É importante destacar que a temperatura do azeótropo estimado foi de 71,22 °C e corresponde ao azeótropo de mínimo ponto de ebulição.

A Figura 8 representa o sistema AcOH-EtOAc. Observou-se um desvio negativo da lei de Raoult para esse sistema, o que torna o ácido acético o componente com menor pressão de vapor ou maior ponto de ebulição. Considerando a escassez de parâmetros para o modelo NRTL-HOC, o diagrama T-xy ilustrado na Figura 9 apresentou boa concordância com os dados experimentais disponíveis em Calvar, Domínguez e Tojo (2005).

Figura 6: Diagrama x-y para EtOH-EtOAc Figura 7: Diagrama T-xy para EtOH-EtOAc



Fonte: Dados experimentais disponíveis em ZHANG et al. (2017)

Fonte: Dados experimentais disponíveis em ZHANG et al. (2017)

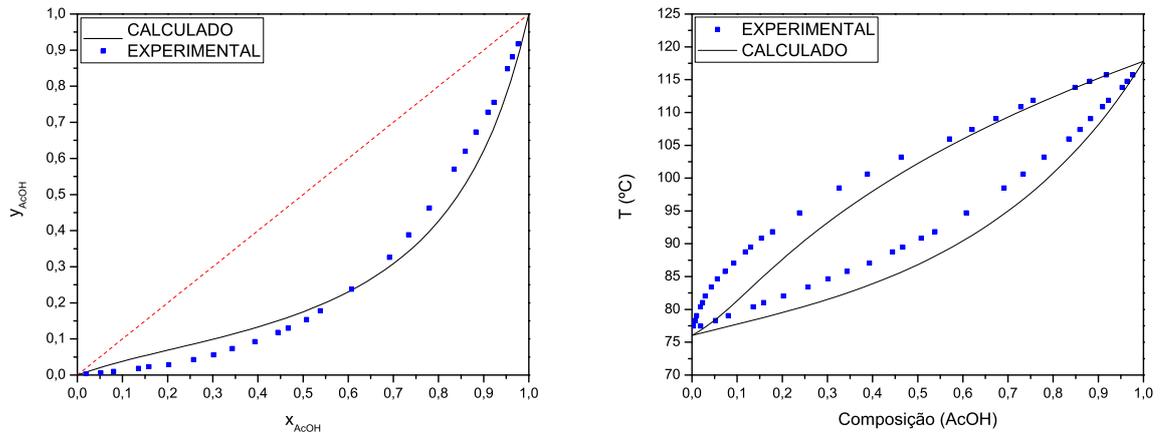
A Figura 10 ilustra um sistema que forma duas fases líquidas e como se observou uma variação mais significativa no comportamento do perfil de composição em relação aos dados experimentais. Isso se deve ao fato da formação de duas fases líquidas que pode ser estimado com base no teste de estabilidade de fases, o qual não foi possível implementar nesse trabalho. Todavia, dada a adequação dos modelos utilizados para representar o equilíbrio de fases bem como os parâmetros de associação molecular do modelo de Hayden O'Connell (HOC), parâmetro de energia e o parâmetro de não aleatoriedade do modelo NRTL ajustado para esse sistema, a discrepância foi reduzida de forma substancial.

O sistema AcOH-H₂O está representado na Figura 11 pelo diagrama x-y e se observou um perfil semelhante ao da Figura 8 uma vez que o composto AcOH apresenta o maior ponto de ebulição e portanto, desvio negativo da lei de Raoult.

O equilíbrio de fases deste sistema para valores experimentais está disponível em Hu et al. (2011) e foi utilizado para validação. Mesmo os sistemas EtOH-H₂O e EtOH-EtOAc terem sido estimados satisfatoriamente, houve para esse segundo uma variação de 3% para a estimativa da composição do azeótropo.

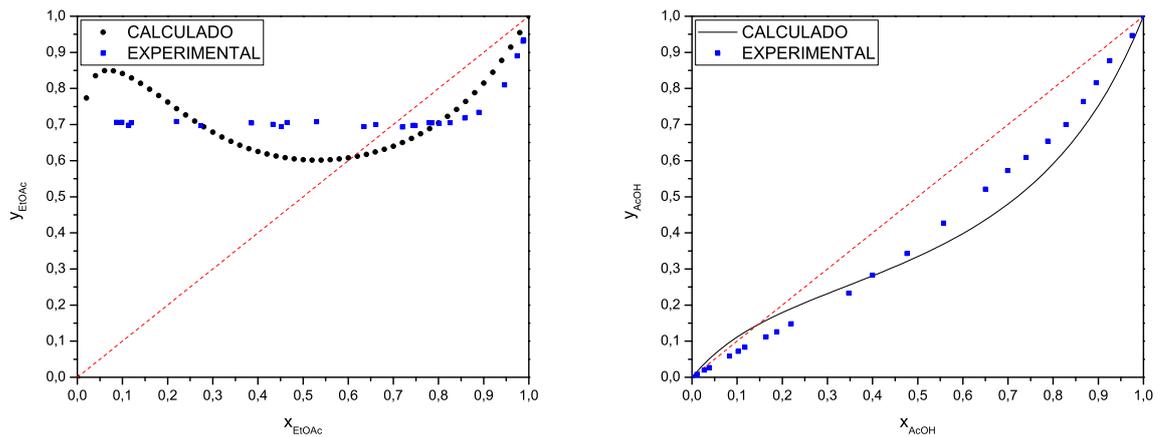
Adicionalmente, resumiu-se na Tabela 3 os principais resultados calculados para o equilíbrio líquido-vapor e comparou-se com os dados experimentais disponíveis em Hu et al. (2011). O azeótropo do sistema ternário – EtOAc-EtOH-H₂O – foi através do cálculo do ponto crítico das curvas residuais para o respectivo sistema. De um modo geral, destaca-se a boa correlação entre as estimativas obtidas computacionalmente com as encontradas experimentalmente por Hu et al. (2011).

Figura 8: Diagrama x-y para AcOH-EtOAc Figura 9: Diagrama T-xy para AcOH-EtOAc



Fonte: Dados experimentais disponíveis em CALVAR, DOMÍNGUEZ e TOJO (2005) Fonte: Dados experimentais disponíveis em CALVAR, DOMÍNGUEZ e TOJO (2005)

Figura 10: Diagrama x-y para EtOAc-H₂O Figura 11: Diagrama x-y para AcOH-H₂O



Fonte: Dados experimentais disponíveis em OUYANG, WANG e LI (1985) Fonte: Dados experimentais disponíveis em LUO, WU e SUN (2007)

Tabela 3: Dados experimentais e calculado para o ELV à 1 atm

Componente	Experimental		Calculado		Azeótropo
	Fração molar	T (°C)	Fração molar	T °C	
EtOH	1	78,31	1	77,83	–
AcOH	1	118,01	1	118,99	–
H ₂ O	1	100,02	1	99,83	–
EtOAc	1	77,15	1	76,04	–
EtOH-EtOAc	(46,20-53,8)	71,81	42,51-51,91	71,22	Homogêneo
EtOH-H ₂ O	(90,37-9,63)	78,17	(90,1-9,9)	77,56	Homogêneo
EtOAc-H ₂ O	(68,85-31,15)	70,38	(60,08-39,92)	70,31	Heterogêneo
EtOH-EtOAc-H ₂ O	(11,26-57,89-30,85)	70,23	(14,37-55,13-27,72)	69,86	Homogêneo

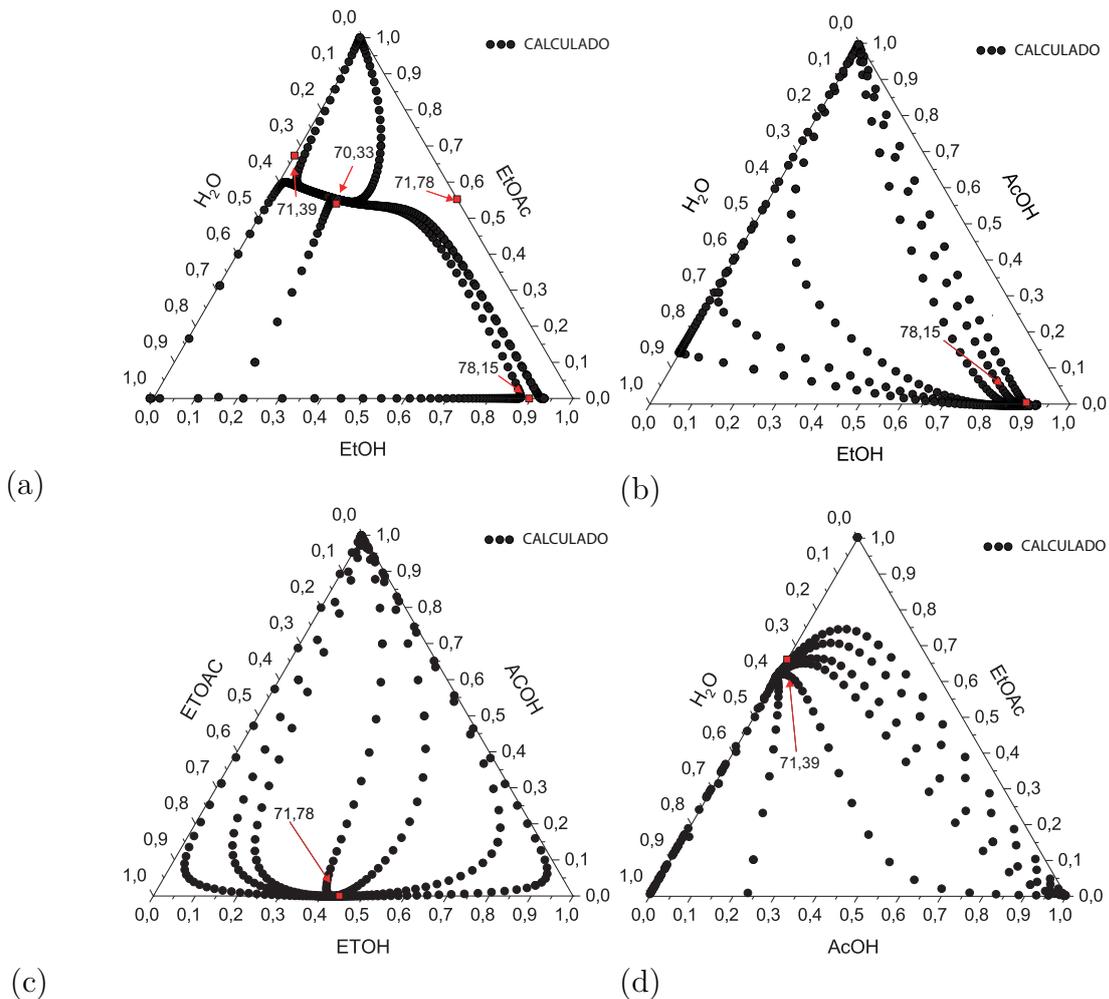
Fonte: Dados experimentais disponíveis em HU et al. (2011)

4.2 MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS

Ao executar a rotina, um menu de escolhas aparece na tela do usuário, a saber: curvas residuais sem reação para sistemas ternário cada qual com 6 perfis de composição molar, um diagrama tetraédrico para curvas residuais com quatro componentes e mais dois para curvas residuais com reação química. Conforme ilustrado na Figura 12, a disposição dos pontos singulares no diagrama é o que caracteriza o número de regiões ou fronteiras de destilação denominadas separatrizes.

Essas separatrizes se formam a partir da conexão de dois ou mais pontos singulares. Assim, observa-se que a presença de um azeótropo ternário na Figura 12 (a) com os três azeótropos binários, EtOH-H₂O, H₂O-EtOAc e EtOH-EtOAc, torna o processo de separação do produto de interesse comercial (EtOAc) difícil. Isso ocorre porque as curvas residuais não podem cruzar as fronteiras de destilação e portanto a pureza final do produto se limita a cada uma dessas regiões.

Figura 12: Curvas residuais para sistemas ternário



Os demais mapas de curvas residuais, figuras de (b) a (d) da Figura 12, ilustram

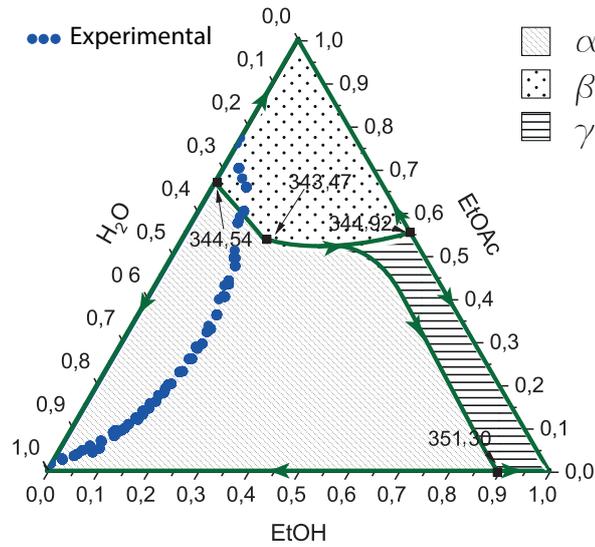
a homogeneidade das regiões uma vez que não há formação de azeótropo ternário ao longo das curvas residuais e, tampouco, binário. Com isso, para essas misturas não há restrição da composição com base no equilíbrio de fases para a recuperação do produto no topo ou base do equipamento considerando que as curvas residuais percorrem todo o espaço de composição.

Como se observa na Figura 13, a fronteira de destilação, representada pela curva de cor verde, conduz a formação bem definida de três regiões nesse sistema, doravante denominadas de α , β e γ . Apesar de haver quatro azeótropos, apenas EtOH-H₂O possui temperatura de saturação relativamente superior, aproximadamente 6°C. Tendo em vista que o etanol participa da reação de formação do acetato de etila, a sua fração molar residual após a reação é inferior a dos produtos e as regiões favorecidas são α e β com predominância de duas fases heterogênea (orgânica e aquosa). A região de interesse para maximizar a separação do acetato de etila na corrente de topo da coluna é a α .

Uma análise criteriosa acerca da Figura 13 permite classificar os pontos críticos das curvas residuais e observar a fronteira de destilação ou separatriz (curva verde) que se forma através da conexão desses pontos. Por definição, uma trajetória começa ou termina em um ponto singular. Assim, o ponto correspondente ao azeótropo homogêneo ternário (EtOH-EtOAc-H₂O) é um nó instável, isto é, todas as curvas apontam para fora. O ácido acético é um nó estável enquanto se observa nos gráficos da Figura 12 que os pontos singulares das substâncias pura EtOH, EtOAc e H₂O são pontos de sela.

Ainda de acordo com a Figura 13, para se obter o EtOAc com alta pureza é necessário cruzar a fronteira da região γ para a região β . O que é inviável. No entanto, se a composição da mistura ternária estiver na região α , a fração molar máxima obtida é de 60% por conta da separatriz. Nessa composição, observa-se a região de duas fases líquidas sendo uma orgânica e outra aquosa. O ácido acético em água quando entra em contato com o acetato de etila, que é um solvente, gera duas fases líquidas: fase aquosa e fase orgânica. A fase orgânica ou extrato é composto majoritariamente de ácido acético em acetato de etila com pequena fração de água. Já a fase aquosa, doravante refinado, contém traços de ácido acético e pequena quantidade de acetato de etila. De acordo com a curva binodal, a fase orgânica se estende até a região β e a aquosa fica na região α . Dessa forma, a região compreendida pelas duas fases líquida pode ser explorada para se conseguir o acetato de etila com alta pureza.

Figura 13: Diagrama ternário do equilíbrio líquido-líquido e separatriz



Fonte: Dados experimentais disponíveis em TROFIMOVA et al. (2020)

Ao se integrar a Equação 2.7 e a Equação 2.17 utilizando o método Runge Kutta do Matlab[®] cuja condição inicial é formada por uma matriz $M_{8 \times 4}$, com $\tau = 30$ discretizado em 100 pontos e escolhendo o acetato de etila como componente de referência, obtêm-se os perfis de curvas residuais sem reação para o sistema quaternário na Figura 14 e com reação na Figura 15 à Figura 17.

Figura 14: MCR do sistema quaternário

Figura 15: MCRR para $Da = 0,05$

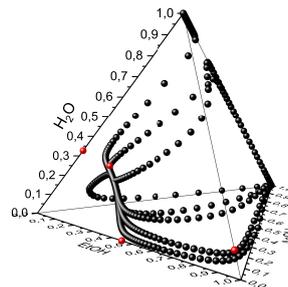
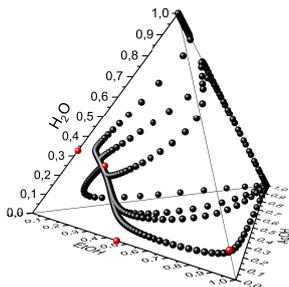
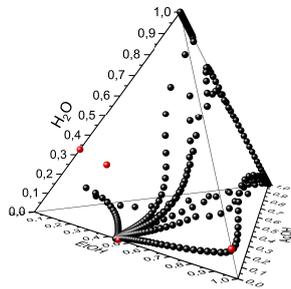
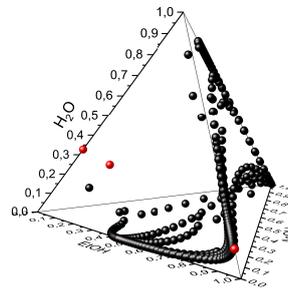
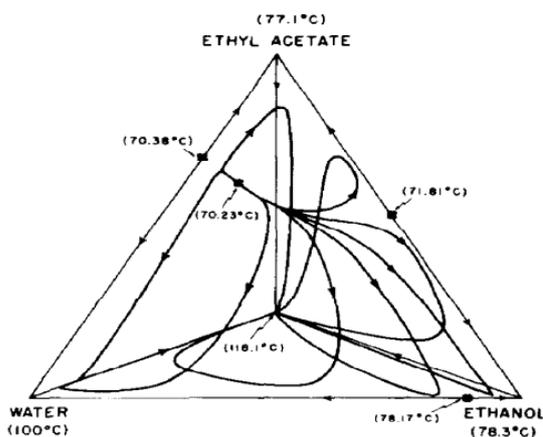


Figura 16: MCCR para $Da = 1$ Figura 17: MCCR para $Da = 5$ 

Observa-se que os pontos singulares presentes em cada vértice do tetraedro são característicos e correspondem aos componentes puro do sistema. Os demais azeótropos para os sistemas binários se encontram nas arestas do tetraedro e o ternário homogêneo no espaço de composição para o sistema não reativo. Observa-se na Figura 14 que há o preenchimento do espaço tridimensional pelas trajetórias de composição molar para o sistema não reativo, cujo ponto de partida é o azeótropo homogêneo.

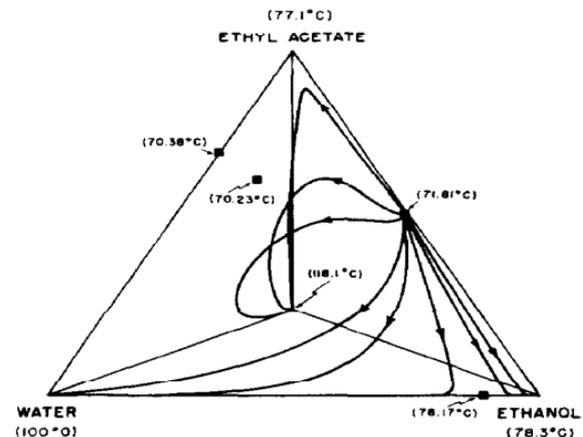
À medida que a reação se propaga, isto é, perde-se um grau de liberdade, as curvas residuais deixam de ocupar o volume e se concentram nas superfícies. Começando com o número de Damköhler baixo ($Da = 0,05$), as trajetórias são deslocadas para as superfícies formadas pelo AcOH, e à medida que Da aumenta é possível ver traços de composição no volume e aumento da concentração nas superfícies.

Figura 18: MCR do sistema quaternário da literatura



Fonte: Disponíveis em (BARBOSA; DOHERTY, 1988a)

Figura 19: MCCR do sistema quaternário da literatura



Fonte: Disponível em (BARBOSA; DOHERTY, 1988a)

Para fins de validação das curvas residuais para esse sistema quaternário com e sem reação química, duas figuras foram selecionadas do artigo de Barbosa e Doherty (1988a) que traz esse estudo de caso. Conforme se observa na Figura 18 e Figura 19 os

perfis de composição das curvas residuais apresentaram os mesmos pontos de partida e chegada em relação ao que se observou nas Figura 14 e Figura 17.

Durante a execução do programa, a constante de equilíbrio apresentou um valor de 7,45. Para $K_{eq} > 1$, considera-se um valor alto da constante de equilíbrio e esse valor está em concordância com a constante de equilíbrio encontrada por Dean que foi 10.2 (BARBOSA; DOHERTY, 1988a). Esse dado é importante porque quando avaliado junto com Da pode-se concluir quanto a viabilidade ou não do uso da destilação reativa de acordo com a Tabela 2.

Outro fator igualmente importante para análise de viabilidade é o tempo de residência. Santaella, Orjuela e Narváez (2015) especifica um valor de 2 min para o tempo de residência do processo do acetato de etila utilizando a destilação reativa e 200 min para o processo convencional.

5 CONCLUSÃO

O equilíbrio líquido-vapor foi validado para os pares AcOH-EtOAc, EtOH-H₂O e AcOH-H₂O. A temperatura de ebulição dos componentes chave leve – EtOH e EtOAc – são praticamente idênticos e isso torna a separação por agentes físicos um processo oneroso e pouco efetivo.

Considerando a complexidade do processo e a escassez de parâmetros de associação molecular para cálculo do segundo coeficiente do virial, os resultados foram validados de forma satisfatória com dados experimentais da literatura.

As curvas residuais para sistemas ternário, especialmente para o sistema mais sensível para análise do processo que é o EtOH-H₂O-EtOAc, nos permitiu concluir a necessidade de excesso de água para obtenção do EtOAc com grau de pureza mais elevado. Além disso, a destilação reativa proporcionou no sistema quaternário a mudança do azeótropo de mínimo ponto de ebulição EtOH-H₂O-EtOAc e a eliminação de trajetórias de composição que vão ao encontro de azeótropos não reativos EtOH-EtOAc e EtOH-H₂O presentes nas correntes de produto da coluna.

A viabilidade foi constatada através do alto valor da constante de equilíbrio, $K_{eq} = 7,45$, e um valor baixo de Damköhler, $Da = 5$, para um tempo de residência baixo, 2 min, considerando a produção do acetato de etila utilizando a destilação reativa.

Sugestão para trabalho futuro: desenvolver o projeto da coluna reativa para o processo de acetato de etila utilizando as equações MERSHQ na etapa de sequenciamento e projeto junto com estratégia de controle não linear para estabilidade do processo global.

REFERÊNCIAS

- BARBOSA, D.; DOHERTY, M. F. Design and minimum-reflux calculations for single-feed multicomponent reactive distillation columns. **Chemical Engineering Science**, Elsevier BV, v. 43, n. 7, p. 1523–1537, 1988.
- _____. The simple distillation of homogeneous reactive mixtures. **Chemical Engineering Science**, Elsevier BV, v. 43, n. 3, p. 541–550, 1988.
- BATTISTI, R.; MACHADO, R. A.; MARANGONI, C. A background review on falling film distillation in wetted-wall columns: From fundamentals towards intensified technologies. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, Elsevier BV, v. 150, p. 107873, apr 2020.
- BENEKE MARK PETERS, D. G. D. H. D. **Understanding distillation using column profile maps**. Hoboken, New Jersey: John Wiley Sons, Inc., 2013.
- BOIADJIEV, K. **Non-linear mass transfer and hydrodynamic stability**. [S.l.]: Elsevier, 2000.
- CALVAR, N.; DOMÍNGUEZ, A.; TOJO, J. Vapor–liquid equilibria for the quaternary reactive system ethyl acetate+ethanol+ water + acetic acid and some of the constituent binary systems at 101.3kpa. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier BV, v. 235, n. 2, p. 215–222, aug 2005.
- CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; DOMINGUEZ, A. Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Elsevier BV, v. 46, n. 12, p. 1317–1323, dec 2007.
- CANTELO, R. C.; BILLINGER, R. D. The ethyl acetate equilibrium. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 50, n. 12, p. 3212–3215, dec 1928.
- CHIEN, W. L. L. I.-L. **Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes**. [S.l.]: John Wiley Sons, 2010.
- COSTA, N. A. **Modelagem Matemática da Termodinâmica Química**. [S.l.]: Interciência, 2020.
- DEMIREL, Y. **Nonequilibrium thermodynamics : transport and rate processes in physical, chemical and biological systems**. [S.l.]: Elsevier, 2019.
- F., C. A.; MACIEL, W. Proposal of a process intensification and green technology on ethyl acetate production. **17th International Congress Of Chemical And Process Engineering**, 2006.
- FERNANDEZ, M. F. et al. Experiments and dynamic modeling of a reactive distillation column for the production of ethyl acetate by considering the heterogeneous catalyst pilot complexities. **Chemical Engineering Research and Design**, Elsevier BV, v. 91, n. 12, p. 2309–2322, dec 2013.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. [S.l.]: Pearson Education (US), 2021.

GOR, N. K.; MALI, N. A.; JOSHI, S. S. Intensified reactive distillation configurations for production of dimethyl ether. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, Elsevier BV, v. 149, p. 107–824, mar 2020.

GORAK, A. **Distillation : equipment and processes**. London: Academic Press, 2014.

GROEMPING, M.; DRAGOMIR, R.-M.; JOBSON, M. Conceptual design of reactive distillation columns using stage composition lines. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Elsevier BV, v. 43, n. 3, p. 369–382, mar 2004.

HASAN, S. U.; MAHAJANI, S.; MALIK, R. Selectivity engineering with single feed multi-side draw hybrid reactive distillation columns. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier BV, v. 278, p. 479–491, oct 2015.

HAYDEN, J. G.; O'CONNELL, J. P. A generalized method for predicting second virial coefficients. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, American Chemical Society (ACS), v. 14, n. 3, p. 209–216, jul 1975.

HE, R. et al. Simulation and optimization of reactive distillation for the production of ethyl acetate using [BMIM]HSO₄ as catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, Elsevier BV, jan 2020.

HU, S. et al. Design and simulation of an entrainer-enhanced ethyl acetate reactive distillation process. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Elsevier BV, v. 50, n. 11-12, p. 1252–1265, nov 2011.

JIANG, Z.; AGRAWAL, R. Process intensification in multicomponent distillation: A review of recent advancements. **Chemical Engineering Research and Design**, Elsevier BV, v. 147, p. 122–145, jul 2019.

KISS, A. A. **Advanced Distillation Technologies**. [S.l.]: John Wiley Sons, 2013.

KLÖKER, M. et al. Investigation of different column configurations for the ethyl acetate synthesis via reactive distillation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Elsevier BV, v. 43, n. 6, p. 791–801, jun 2004.

KULPRATHIPANJA, S. **Reactive Separation Processes**. [S.l.]: Taylor Francis Inc, 2001.

KUMAR, M. P.; KAISTHA, N. Role of multiplicity in reactive distillation control system design. **Journal of Process Control**, Elsevier BV, v. 18, n. 7-8, p. 692–706, aug 2008.

LAI, I.-K. et al. Design and control of reactive distillation for ethyl and isopropyl acetates production with azeotropic feeds. **Chemical Engineering Science**, Elsevier BV, v. 62, n. 3, p. 878–898, feb 2007.

LEE, H.-Y. et al. Bifurcation in the reactive distillation for ethyl acetate at lower murphree plate efficiency. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, Society of Chemical Engineers, Japan, v. 39, n. 6, p. 642–651, 2006.

- LI, H. et al. A fixed point methodology for the design of reactive distillation columns. **Chemical Engineering Research and Design**, Elsevier BV, v. 111, p. 479–491, jul 2016.
- LONE, S.; AHMAD, S. A. Modeling and simulation of ethyl acetate reactive distillation column using aspen plus. **International Journal of Scientific and Engineering Research**, 2012.
- LOPEZ-ARENAS, T. et al. A gibbs energy-driving force method for the optimal design of non-reactive and reactive distillation columns. **Computers & Chemical Engineering**, Elsevier BV, v. 128, p. 53–68, sep 2019.
- LUO, J.; WU, S.; SUN, Y. T. D. X. Vapor-liquid equilibrium of acetic acid-water. 2007.
- LUYBEN, W. L. Evaluation of criteria for selecting temperature control trays in distillation columns. **Journal of Process Control**, Elsevier BV, v. 16, n. 2, p. 115–134, feb 2006.
- _____. Series versus parallel reboilers in distillation columns. **Chemical Engineering Research and Design**, Elsevier BV, v. 133, p. 294–302, may 2018.
- MUTHIA, R.; JOBSON, M.; KISS, A. A. A systematic framework for assessing the applicability of reactive distillation for quaternary mixtures using a mapping method. **Computers & Chemical Engineering**, Elsevier BV, v. 136, p. 106–804, may 2020.
- O'CONNELL, J. P.; HAILE, J. M. **Thermodynamics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005.
- OONK, H. A. J. **Phase theory : the thermodynamics of heterogeneous equilibria**. [S.l.]: Elsevier Scientific Pub. Co. Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier/North-Holland, 1981.
- OUYANG, F.; WANG, G.; LI, L. Vapor-liquid equilibrium of the binary ethyl acetate-water system. 1985.
- PENG, Y. et al. Separation of azeotropic mixtures (ethanol and water) enhanced by deep eutectic solvents. **Fluid Phase Equilib.**, 2017.
- PRAUSNITZ, J. M. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. [S.l.]: Prentice Hall, 1999.
- RAPP, B. E. Thermodynamics. In: **Microfluidics: Modelling, Mechanics and Mathematics**. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 93–135.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, Wiley, v. 14, n. 1, p. 135–144, jan 1968.
- RISCO, A. et al. Pressure selection for non-reactive and reactive pressure-swing distillation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, Elsevier BV, v. 135, p. 9–21, jan 2019.
- ROUNSAVILLE; ULLMANN, F. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [S.l.]: Wiley, 2000.

- ROWLEY, R.; BATTLE, J. Local-composition models and prediction of binary liquid-liquid binodal curves from heats of mixing. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier BV, v. 18, n. 2, p. 111–130, oct 1984.
- SAHU, A.; KUMAR, V.; KAISTHA, N. Conceptual design and plantwide control of an ethyl acetate process. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, Elsevier BV, v. 126, p. 45–61, apr 2018.
- SANDLER, S. I. Thermodynamics. In: **Encyclopedia of Physical Science and Technology**. [S.l.]: Elsevier, 2003. p. 639–657.
- SANTAELLA, M. A.; ORJUELA, A.; NARVÁEZ, P. C. Comparison of different reactive distillation schemes for ethyl acetate production using sustainability indicators. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Elsevier BV, v. 96, p. 1–13, oct 2015.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROOPER, D. K. **Separation process principles with applications using process simulators**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2016.
- SEGOVIA-HERNANDEZ, J. G.; BONILLA-PETRICIOLET, A. (Ed.). **Process Intensification in Chemical Engineering**. [S.l.]: Springer, 2016.
- SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, S.; PETRICIOLET, A. B. Reactive distillation: A review of optimal design using deterministic and stochastic techniques. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Elsevier BV, v. 97, p. 134–143, nov 2015.
- SMITH, J. M. et al. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2017.
- SUNDMACHER, K. **Reactive distillation : status and future directions**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- TIAN, Y. et al. A systematic framework for the synthesis of operable process intensification systems – reactive separation systems. **Computers & Chemical Engineering**, Elsevier BV, v. 134, p. 106–675, mar 2020.
- TOSUN, I. **The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria**. [S.l.]: ELSEVIER, 2012.
- TROFIMOVA, M. et al. Liquid-liquid equilibrium of acetic acid – ethanol – ethyl acetate – water quaternary system: Data review and new results at 323.15k and 333.15k. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier BV, v. 503, jan 2020.
- TSONOPOULOS, C. An empirical correlation of second virial coefficients. **AIChE Journal**, Wiley, v. 20, n. 2, p. 263–272, mar 1974.
- UNG, S.; DOHERTY, M. F. Calculation of residue curve maps for mixtures with multiple equilibrium chemical reactions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, American Chemical Society (ACS), v. 34, n. 10, p. 3195–3202, oct 1995.
- _____. Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions. **Chemical Engineering Science**, Elsevier BV, v. 50, n. 1, p. 23–48, jan 1995.

VENIMADHAVAN, G. et al. Effect of kinetics on residue curve maps for reactive distillation. **AIChE Journal**, Wiley, v. 40, n. 11, p. 1814–1824, nov 1994.

WALAS, S. M. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1984.

WIERSCHEM, M.; GÓRAK, A. Reactive distillation. In: **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. [S.l.]: Elsevier, 2018.

YANG, A. et al. Investigation of energy-efficient and sustainable reactive/pressure-swing distillation processes to recover tetrahydrofuran and ethanol from the industrial effluent. **Separation and Purification Technology**, Elsevier, v. 250, nov 2020.

ZHANG, Z. et al. Separation of ethyl acetate and ethanol azeotrope mixture using dialkylphosphates-based ionic liquids as entrainers. **Fluid Phase Equilib.**, 2017.

ANEXOS

Anexo A – Parâmetros do modelo NRTL

Os parâmetros de interação binária utilizado no cálculo do equilíbrio e construção das curvas residuais estão organizados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de interação binária

Substância <i>i</i>	Substância <i>j</i>	A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}	C_{ij}
EtOH	AcOH	0	0	225,4756	-252,4821	0,3
EtOH	EtOAc	-1,2101	-0,3981	547,7619	319,3922	0,3
EtOH	H ₂ O	-0,9852	3,7555	302,2365	-676,0314	0,3
AcOH	EtOAc	0	0	-235,2789	515,8212	0,3
AcOH	H ₂ O	-1,9763	3,3293	609,8886	-723,8881	0,3
EtOAc	H ₂ O	-3,7198	9,4632	1286,1383	-1705,683	0,2

Fonte: HU et al. (2011)

Anexo B – Propriedades físicas para substância pura

As propriedades físicas para substância pura foram obtidas de (SMITH et al., 2017) e o momento de dipolo e raio de giração está disponível em <webbook.nist.gov>, conforme resumidos na Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades físicas dos componentes do sistema

Substância <i>i</i>	MM (g/mol)	T _c (K)	P _c (bar)	T _b (K)	μ (deby)	Rd (Å)
EtOH	46,069	513,9	61,48	351,4	1,69	2,25
AcOH	60,053	594,786	57,86	391,1	1,70	2,5950
EtOAc	88,1051	523,26	38,82	350,2	1,78	3,3480
H ₂ O	18,015	647,1	220,55	373,2	1,8546	0,6150

Fonte: webbook.nist.gov e SMITH et al. (2017)

Anexo C – Constantes da equação de Antoine estendida

As constantes A, B, C, D e E estão resumidas na Tabela 6 com suas respectivas faixas de temperatura.

Tabela 6: Coeficientes da equação de Antoine estendida

Parâmetro	Componentes				
	H ₂ O	EtOH	HAC	EtAc	DEE
A	61,0371	61,7911	41,7571	55,3111	125,3871
B	-7206,7	-7122,3	-6304,5	-6227,6	-6954,3
C	-7,1385	-7,1424	-4,2985	-6,41	-19,254
D	4,05E-06	2,89E-06	8,89E-18	1,79E-17	0,024508
E	2	2	6	6	1
T _{min} (°C)	0,01	-114,1	16,66	-83,55	-116,3
T _{max} (°C)	374,14	240,85	318,8	250,15	193,35

Fonte: Parâmetros extraídos de SEGOVIA-HERNÁNDEZ, HERNÁNDEZ e PETRICIOLET (2015)