EVELYN EDITH GUTIÉRREZ OPPE

**ESTUDO DA DESIDRATAÇÃO DA GLICERINA POR DESTILAÇÃO
TRIFÁSICA EM COLUNA DE PRATOS PERFURADOS**

**Tese de doutorado apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Engenharia**

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientadora:
Profa. Dra. Maria Elena Santos Taqueda**

**Co-orientador:
Prof. Dr. Wilson Miguel Salvagnini**

São Paulo

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Gutiérrez Oppe, Evelyn Edith

Estudo da desidratação da glicerina por destilação trifásica em coluna de pratos perfurados / E.E. Gutiérrez Oppe. -- São Paulo, 2012.

125 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Destilação azeotrópica 2. Destilação 3. Hidrocarbonetos 4. Planejamento e análise de experimentos 5. Simulação I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

GUTIERREZ-OPPE, Evelyn Edith. **Estudo da desidratação da glicerina por destilação trifásica em coluna de pratos perfurados**. São Paulo. 2012. (Doutorado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ERRATA

PAG.	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
20	18	(LSTM) iniciaram...	(LSTM) da USP iniciaram ...
20	21	divulgadas em três...	divulgadas em duas...
22	18	como a metodologia	como o método...
24	3	e inorgânicos formando...	...e inorgânicos formam ...
28	2	...(tié lines)...	...(tie lines)...
29	20	está mostrada na Tabela 1.	está mostrada na Tabela 2.
31	16	..., na presença de 0,12%...	..., na presença de 12% ...
31	19	Carrillo-Nava et al. 2003	Carrillo-Nava et al. 2004
32	12	líquido-líquido merge...	líquido-líquido se combina...
33	7	também na Figura 3 (b)	também na Figura 8 (b)...
33	8	mostradas na Figura 3 (b)	mostradas na Figura 8 (b)...
33	10	incluídas na Figura 3 (a)	incluídas na Figura 8 (a)...
37	5	em escala laboratório...	em escala de laboratório...
42	26	devido a que, minimiza o...	por minimizar o <i>bypass</i> ...
46	10	base de dados pontos capaz	base de dados de inundação
49	4	O líquido desce...	Segundo Stichlmair e Fair (1998), o líquido desce...
50	15	Onde l_c é o comprimento...	Em que l_c é o comprimento...
58	4	Springer et al. (2006)...	Springer et al. (2003) ...
58	7	Springer et al. (2006)...	Springer et al. (2003) ...
65	1	para determinar a concentração	para determinar de forma rápida a concentração...
71	13	enquanto que a fase aquosa, rica em glicerol, era o produto final.	enquanto que a fase inferior, composto de água e glicerol, era o produto final.
71	15	3.4 Metodologia	3.4 Métodos
75	20	b_0 é a media se as variáveis...	b_0 é a media dos tratamentos se as variáveis...
83	18	Δg (conc. de glicerol alimentado – conc. de glicerol no fundo da coluna).	Δg (conc. de glicerol no fundo da coluna - conc. de glicerol alimentado).
84	7	embora não faça...	embora não faça...
93	1	Os coeficientes de X_2 (vazão de alimentação cod.) e X_3 (concentração de glicerol na alimentação cod.) são negativos, isto é, quanto maiores estes valores, menor o incremento ...	O coeficiente de X_2 (vazão de alimentação cod.) é negativo, menor o incremento da concentração...
103	5	... fixa na melhor condição, $\Phi = 0,08$ que corresponde a $X_4 = -1$;	...fixa no ponto central, $\Phi = 0,08$ que corresponde a $X_4 = 0$;

Dedico meu trabalho a Jesús e Maria, meus grandes amigos, porque só com eles, tudo é possível. Aos meus anjos, por me proteger em todo momento. Aos meus pais, Angel e Ruth, porque graças ao seu amor incondicional, paciência, fortaleza e compreensão foi possível concluir este trabalho. Ao meu irmãozinho, Edisson, por ser a alegria e a motivação da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Elena Santos Taqueda pela excelente orientação, dedicação, paciência e contribuições enriquecedoras durante a realização do trabalho. Muito obrigada também pela amizade de todos estes anos, confiança, motivação nos dias difíceis, e sabedoria transmitida não só como professora e pesquisadora, mas também como pessoa.

Ao Prof. Dr. Wilson Miguel Salvagnini pela co-orientação, apoio e amizade em todos estes anos de realização do trabalho.

À Fundação de Amparo a Pesquisa de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro, pois através do projeto de auxílio outorgado à Profa. Maria Elena foi possível construir e montar a coluna de destilação (o coração do trabalho), bem como, comprar outros equipamentos e materiais.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro, porque através da bolsa de doutorado e taxa de bancada, foi possível a permanência no Brasil, bem como, financiar os requerimentos de materiais e equipamentos, além da participação em eventos nacionais e internacionais.

À Sra. Maria Elisete Alves Monteiro e o Alexandre Oliveira da Secretaria do Departamento de Engenharia Química, pelo auxílio administrativo. A Sra. Silvia Martens do LSCP pelo suporte técnico operacional na instalação do ASPEN PLUS. Ao Sr. Tadeu Frutuoso da Área de Manutenção Mecânica do DEQ pela ajuda com os pratos da coluna e com a estrutura metálica.

Aos alunos Mauro Levorlino Guercia, João Paulo Navarrete Menezes e Rafael Motta pela ajuda na realização dos ensaios durante o período das bolsas de iniciação científica.

Aos professores, colegas de pós-graduação e funcionários do Bloco 22: Eng. Caio, Prof. Tah, Prof. Pacheco, Prof. Camacho, Prof. Terron, Prof. Paiva, Prof. Nasser Lilian, Sandra, Henry, Denise e Sonia, pela ajuda direta e indireta durante a realização do trabalho.

RESUMO

A glicerina é um composto de grande utilidade em muitas áreas de aplicação. Atualmente, a maior fonte de glicerina é como subproduto da produção do biodiesel. Em 2010 o Brasil foi o segundo maior produtor de biodiesel no mundo com 2,4 milhões de m³. Estima-se que 10% da produção de biodiesel é glicerina bruta e destes 10%, aproximadamente entre 30% e 60% correspondem à glicerol. As impurezas são formadas por água, sais orgânicos e inorgânicos, ésteres e álcoois, e traços de glicerídeos. Como as aplicações mais nobres da glicerina requerem uma glicerina isenta de impurezas, novas rotas de purificação da glicerina bruta vem sendo estudadas. Neste sentido, o Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas da EPUSP propôs uma nova rota de purificação em 2008, na qual a ultima etapa é a desidratação de uma solução glicerol-água por meio de destilação trifásica usando tolueno como arrastador. O objetivo do presente trabalho foi estudar o comportamento deste tipo de destilação em uma coluna modulada com três pratos perfurados. Nesta coluna avaliou-se o layout de pratos e as melhores condições de operação. Os resultados, obtidos com este estudo, constituem uma contribuição importante para o projeto básico de coluna de destilação trifásica. As séries experimentais foram planejadas sequencialmente empregando-se planejamento estatístico de experimentos (DOE). Como variáveis de processo foram estudadas a vazão de vapor do tolueno (kg/h), vazão de alimentação de glicerina (kg/h) e concentração de glicerol na alimentação (% em massa). Como variáveis geométricas foram estudadas a área livre do prato (Φ) e a altura de vertedouro (H_w). O desempenho da coluna foi avaliado mediante o incremento da concentração de glicerol (em relação à concentração de glicerol na alimentação) e a concentração de glicerol no fundo da coluna (estas duas variáveis de resposta são dependentes entre si). A influência das variáveis de processo e geométricas nas respostas estudadas permitiram a construção de modelos estatísticos, e o melhor deles foi comparado com os modelos de não equilíbrio (NEQ) e de equilíbrio (EQ) obtidos por simulação no programa ASPEN PLUS. O modelo de não equilíbrio está baseado nas equações de Maxwell-Stefan, que utiliza a abordagem de Eckert e Vanek (2001) e a correlação de Chen-Chuang (1993), para estimar os coeficientes binários de transporte de massa. O modelo de equilíbrio utiliza as equações MESH (Material balance, Equilibrium, mole fraction Summation, and Heat balance). Conclusivamente, pode-se afirmar que as variáveis operacionais exercem maior influência do que as variáveis geométricas na desidratação da glicerina. As melhores condições foram: a vazão de vapor de tolueno de 23,5 kg/h, vazão de alimentação de glicerina de 2,2 kg/h e concentração de glicerol na alimentação de 50 % glicerol em massa, usando o layout L₅ com área livre de 0,04 e altura de vertedouro de 70 mm. Os valores preditos pelo modelo estatístico (obtido com dados experimentais) e pelo modelo de NEQ representaram o comportamento da desidratação da glicerina por destilação trifásica à pressão atmosférica usando tolueno como arrastador, na coluna de pratos perfurados estudada. O modelo de EQ superestimou os valores reais.

Palavras-chave: Destilação trifásica. Glicerol. Tolueno. Prato perfurado. Planejamento de experimentos. Modelo de não equilíbrio. Modelo de equilíbrio.

ABSTRACT

Glycerine is a material of outstanding utility with many areas of application. Currently, the largest source of glycerine is as a by-product of biodiesel production. In 2010, Brazil was the second largest biodiesel producer in the world with 2.4 million m³. It is estimated that 10% of biodiesel is raw glycerine, and of this 10%, approximately between 30% and 60% corresponds to glycerol. The impurities are formed by water, organic and inorganic salts, esters and alcohols, and traces of glycerides. Although many attempts have been made to use raw glycerine, it is still necessary to purify it for the most applications; hence new routes of glycerine purification have been studied. In this way, the Laboratory of Thermal and Mechanical Separations of EPUSP have proposed a new route of purification in 2008, where the last step is the dehydration of glycerol-water solution by three-phase distillation using toluene as entrainer. The aim of the present work was to study the behavior of the three-phase distillation using a modulated column with three sieve trays. In this column, the tray layout and the best operating conditions were evaluated. The results achieved in this study are an important contribution to the basic design of three-phase distillation column. Experimental series were designed sequentially employing a statistical design of experiments (DOE). The process variables studied were the vapor flow rate of toluene (kg/h), feed flow rate of glycerine (kg/h) and the feed glycerol concentration (% wt.). The geometric variables studied were the fractional hole area (Φ) and the weir height (H_w). The column performance was evaluated by the increment of glycerol concentration (in relation to the feed glycerol concentration) and the bottom glycerol concentration (these two variables are mutually dependent responses). The influence of process and geometric variables allowed the empirical models building, in which the best model was compared with the non-equilibrium (NEQ) and equilibrium (EQ) models obtained by the simulator ASPEN PLUS. The non-equilibrium model is based on Stefan-Maxwell equations, which uses the approach of Eckert and Vanek's (2001) and the Chen-Chuang correlation (1993), to estimate the binary coefficients of mass transport. The equilibrium model is based on the MESH equations (Material balance, Equilibrium, mole fraction Summation, and Heat balance). Finally, it can be stated that the operating variables have more influence than the geometric variables in the glycerine dehydration. The best conditions were: vapor flow rate of toluene of 23.5 kg/h, feed flow rate of glycerine of 2.2 kg/h and feed glycerol concentration of 50% wt., using the fractional hole area of L_5 of 0.04 and weir height of 70 mm. The predicted values obtained by the statistical model and by the non-equilibrium model represented the behavior of the glycerine dehydration by three-phase distillation at atmospheric pressure using toluene as entrainer in the sieve tray column studied. The equilibrium model (EQ) overpredicted the real values.

Keywords: Three-phase distillation. Glycerol. Toluene. Sieve tray. Design of Experiments. Non-equilibrium model. Equilibrium model.

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1	Produção mundial de biodiesel em 2010 (Fonte: BRASIL, 2011)	18
Figura 2	Importação (a) e exportação (b) de glicerina no Brasil no período de 2003 a 2010. Fonte: ABIQUIM, 2011.	19
Figura 3	Estrutura molecular do glicerol (Adaptado de ULLMANN'S et. al, 1988).	24
Figura 4	Novas tecnologias de aplicação de glicerina bruta oriunda do biodiesel (Adaptado de Stelmachowski, 2011).	26
Figura 5	Diagrama de fases do sistema etanol-água-benzeno a 1atm (Adaptado de Henley e Seader, 2006).	27
Figura 6	Destilação trifásica para substancias termicamente instáveis (a) esquema do diagrama de fases do equilíbrio líquido-líquido-vapor, (b) coluna de destilação trifásica contínua, em que C_1 e C_2 são os componentes a serem separados (nesse caso encontram-se na fase líquida leve), E é o arrastador, L_1 e L_2 são as fases líquidas em equilíbrio e V é a fase vapor (Adaptado de Ottenbacher e Hasse, 2007).	28
Figura 7	Concentração molar de tolueno em uma solução aquosa de glicerol em diferentes temperaturas (Adaptado de Carrillo-Nava et al. 2003).	31
Figure 8	(a) Representação espacial T-x-y de dados de ELLV para um sistema ternário. (b) Projeção da região de ELLV (Adaptado de Gomis; Pequenin; Asensi, 2010).	32
Figura 9	Três tipos de pratos abertos para a passagem do vapor no liquido: (a) perfurado, (b) valvulado (c) borbulhador (Adaptado de Henley & Seader, 2006).	39
Figura 10	Áreas de um prato perfurado de coluna de destilação, vista frontal.	40
Figura 11	Tipos de <i>downcomer</i> (a) reto, (b) circular, (c) “envelope”, (d) retangular, (e) inclinado (Adaptado de Kister,1992).	41
Figura 12	Esquema das variáveis em um prato perfurado.	43
Figure 13	Detalhes do contato das fases sobre o prato perfurado, vista lateral da coluna (Adaptado de Smith, Design of Equilibrium Stage Processes, 1963).	43
Figura 14	Esquema da região de operação de uma coluna de pratos (Adaptado de Stichlmair e Fair, 1998)	45
Figura 15	Correlação de Fair para colunas de pratos perfurados de acordo	46

Fair, 1961 (Adaptado de Perry e Green, 2008).

Figura 16	Possíveis regimes de escoamento vapor-líquido para contato em pratos: (a) <i>spray</i> ; (b) <i>froth</i> ; (c) emulsão; (d) borbulhamento; (e) espuma. (Adaptado de Locket, 1986).	53
Figura 17	(a) Fotografia do regime froth de uma mistura 67 % em massa de metanol em água sobre um prato perfurado de d.i. 0,15 m. (b) representação esquemática do regime froth. (Adaptado de Syeda; Afacan e Chuang, 2007).	53
Figura 18	Diagrama esquemático dos modelos de contato entre líquidos (Adaptado de Lao e Taylor, 1994).	54
Figura 19	Esquema de estágio em Equilíbrio. (Adaptado de Lao & Taylor, 1994 e Higler et al., 2004).	55
Figura 20	Nomenclatura para definição de eficiência de prato (a) prato real (b) prato ideal para definição de E_{MV} (Adaptado de Locket, 1986).	56
Figura 21	Esquema de estágio de não equilíbrio. (Adaptado de Lao & Taylor, 1994 e Higler et al. 2004).	58
Figura 22	Esquema do transporte de massa em um sistema com duas fases líquidas e uma fase vapor (Adaptado de Springer et al., 2006).	58
Figura 23	Diagrama esquemático da coluna experimental montada no LSTM.	66
Figura 24	Fotografia da coluna experimental montada no LSTM.	67
Figura 25	Detalhe da montagem da coluna e materiais utilizados	68
Figura 26	Fluxograma desenhado no ASPEN PLUS para simulação do processo de desidratação de glicerina.	69
Figura 27	Fotografia da glicerina com pigmento (insolúvel em tolueno), que ilustra a dispersão de uma fase líquida (glicerina) em uma fase contínua (tolueno).	83
Figura 28	Superfície de resposta obtida com o modelo da equação (63), fixando X_1 (vazão de vapor de tolueno cod.) e variando X_2 (vazão de alimentação cod.) e X_3 (concentração de glicerol na alimentação cod.) conforme indicado em cada condição.	87
Figura 29	Fotografias do regime de escoamento sobre o prato perfurado, usando (a) tolueno puro e tolueno + alimentação de 50 (b), 70 (c) e 90 (d) % de glicerol em massa.	89
Figura 30	Condições experimentais de funcionamento da coluna no DOE 1, e região de operação usando o layout L_1 com $\Phi = 0,05$.	90
Figura 31.	Efeitos da altura de vertedouro (H_W) e variáveis operacionais X_1 (vazão de vapor de tolueno cod.), X_2 (vazão de alimentação cod.), X_3 (concentração de glicerol na alimentação cod.) sobre o incremento da concentração de glicerol, de acordo com a concepção fatorial fracionária.	93
Figura 32	Condições experimentais de funcionamento da coluna no DOE 2, e	95

região de operação usando o layout L_2 com $\Phi = 0,06$.

Figura 33.	Superfície de resposta obtida com o modelo da equação (69), fixando X_4 (área livre cod.) e variando X_5 (altura de vertedouro cod.) e X_3 (concentração de glicerol na alimentação cod.).	98
Figura 34	Condições experimentais de funcionamento da coluna segundo o DOE 3, e região de operação usando o layout L_3 com $\Phi = 0,04$.	100
Figura 35	Condições experimentais de funcionamento da coluna segundo o DOE 3, e região de operação usando o layout L_4 com $\Phi = 0,08$.	100
Figura 36	Condições experimentais de funcionamento da coluna segundo o DOE 3, e região de operação usando o layout L_5 com $\Phi = 0,12$.	101
Figura 37	Fotografia da desidratação da glicerina sobre o prato perfurado usando 10% em massa como concentração de glicerol na alimentação (ensaio 17 do DOE 3).	102
Figura 38	Fotografia da desidratação da glicerina sobre o prato perfurado usando 50% em massa como concentração de glicerol na alimentação (ensaio 12 do DOE 3).	102
Figura 39	Fotografia da desidratação da glicerina sobre o prato perfurado usando 90% em massa como concentração de glicerol na alimentação (ensaio 18 do DOE 3).	103
Figura 40	Concentração de glicerol em cada prato segundo a concentração de glicerol na alimentação.	104
Figura 41	Diagrama T-x-y para água - glicerol a 93,2 kPa	105
Figura 42	Diagrama T-x-y para água-tolueno a 93,2 kPa	106
Figura 43	Diagrama T-x-y para glicerol-tolueno a 93,2 kPa	106
Figura 44	Diagrama ternário do sistema água-glicerol-tolueno a 93,2 kPa (base molar), utilizando o modelo UNIQUAC RK com estimação dos parâmetros não disponíveis por UNIFAC DORTMUND.	108
Figura 45	Pontos encontrados por meio de simulação usando o modelo de não equilíbrio e fluxograma desenhado pelo simulador ASPEN PLUS.	109
Figura 46	Efeitos de a) concentração de glicerol na alimentação (fixando $\Phi = 0,04$ e $H_W = 70$ mm), b) área livre (Φ)(fixando %gli = 50% em massa e $H_W = 70$ mm), e c) altura de vertedouro (H_W) (fixando $\Phi = 0,04$ e %gli = 50 % em massa) sobre as taxas de transporte de massa no líquido em cada prato (topo, central e fundo).	110
Figura 47	Comparação das temperaturas experimentais com as temperaturas médias entre vapor e líquido obtidas por simulação.	112
Figura 48	Valores preditos e experimentais da perda de carga na desidratação da glicerina.	113
Figura 49	Valores preditos e experimentais da concentração de glicerol no fundo da coluna (% em massa).	114
Figura 50	Comparação dos valores preditos usando modelos de EQ e NEQ e resultados experimentais para a solução de glicerol no fundo (B).	116

LISTA DE TABELAS

		Pág.
Tabela 1	Propriedades físicas do glicerol (ULLMANN'S et. al, 1988).	24
Tabela 2	Classificação das moléculas baseadas sobre o potencial de formação de ligações de hidrogênio (Adaptado de Henley e Seader, 2006).	30
Tabela 3	Propriedades físicas do tolueno (Lide; 2008)	30
Tabela 4	Características de colunas utilizadas em sistemas com três fases	38
Tabela 5	Comparação dos três tipos de pratos (Adaptado de Henley e Seader, 2006).	39
Tabela 6	Dimensões geométricas padrão de pratos perfurados. Adaptado de Fair e Stichlmair (1998).	44
Tabela 7	Variáveis que podem afetar potencialmente o desempenho do prato.	44
Tabela 8	Especificações dos pratos perfurados usados na coluna experimental.	69
Tabela 9	Planejamento experimental proposto de acordo a cada objetivo.	76
Tabela 10	Níveis das variáveis de processo em unidades codificadas e valores originais para o DOE 1 e DOE 2, em que X_1 é a vazão de vapor de tolueno codificada, X_2 é a vazão de alimentação codificada e X_3 é a concentração de glicerol na alimentação codificada.	76
Tabela 11	Níveis das variáveis de processo em unidades codificadas e valores originais para o DOE 3, em que X_3 é a concentração de glicerol na alimentação codificada, X_4 é a área livre codificada e X_5 é a altura de vertedouro codificada.	77
Tabela 12	Informação especificada para simular a coluna para desidratação de glicerina	81
Tabela 13	Efeitos e coeficientes das variáveis de processo no incremento da concentração de glicerol e a ANOVA para o projeto fatorial fracionário 2^{3-1} , para a desidratação de glicerina em coluna de pratos perfurados.	84
Tabela 14	Matriz de ensaios para o estudo da influencia das variáveis de processo no incremento da concentração de glicerol na coluna piloto, seguindo um planejamento fatorial composto, com 4 pontos centrais	85
Tabela 15	Efeitos e coeficientes das variáveis de processo sobre o incremento da concentração de glicerol e a ANOVA da regressão para o projeto fatorial composto para a coluna experimental	85
Tabela 16	Matriz de ensaios para o estudo da influencia das variáveis de processo no incremento da concentração de glicerol, para cada altura de vertedouro, seguindo um planejamento fatorial 2^{3-1} com 4 pontos centrais.	92
Tabela 17	Modelos de incremento da concentração de glicerol (Δg) para cada altura de vertedouro (H_w) desprezando a curvatura do modelo.	92
Tabela 18	Matriz de ensaios para o estudo da influencia das variáveis geométricas e concentração de glicerol na alimentação no incremento da concentração de glicerol na alimentação, seguindo um planejamento fatorial composto, com 4 pontos centrais.	97

Tabela 19	Efeitos e coeficientes das variáveis geométricas e concentração de glicerol na alimentação sobre o incremento da concentração de glicerol e a ANOVA para o DOE 3, lembrando que X_1 e X_2 foram fixas para todos os ensaios.	97
Tabela 20.	Dados fornecidos pelo simulador ASPEN PLUS a 93,2 kPa (pressão atmosférica em São Paulo).	107
Tabela 21	Valores preditos encontrados pelo modelo de não equilíbrio para as correntes (F, D e B) e casos (1, 2 e 3) usando a melhor configuração geométrica ($\phi = 0,04$ e $H_w = 70$ mm) e condições de operação indicadas no DOE 3.	111

LISTA DE NOMENCLATURA

$\%_{gli}$	concentração de glicerol na alimentação (% em massa)
$\bar{D}$	difusividade media (m^2/s)
$\bar{k}$	coeficiente médio de transporte de massa (m/s)
$\dot{V}_L$	vazão volumétrica do líquido (m^3/s)
C_p	calor específico molar
h	coeficiente de transporte de calor (W/m^2K)
a^I	área interfacial estimada a partir do método de Stichlmair, usada na correlação de Chen-Chuang (m^2),
z_i^{cd}	fração molar da espécie i na fase c
a	área interfacial por unidade de volume de dispersão das duas fases ($1/m$)
a	atividade
A_b	área de borbulhamento (m^2)
A_d	área de downcomer (m^2)
A_n	área de escoamento do vapor (m^2)
A_T	área do prato (mm^2)
B	vazão de glicerina desidratada (kg/h)
b_0	media se as variáveis são codificadas,
b_i	coeficientes lineares,
b_{ii}	coeficientes quadráticos,
b_{ij}	coeficientes de interação
C_{SB}	constante de Souders e Brown,
D	difusividade (m^2/s),
D	vazão de destilado (kg/h)
d_{DC}	diâmetro do downcomer (mm^2)
d_h	diâmetro de furo (mm)
d_T	diâmetro do downcomer (mm^2)
E	taxa de transporte de energia (J/s)
E_{ML}	eficiência de Murphree na fase líquida
E_{MV}	eficiência de Murphree na fase vapor
E_{OV}	eficiência de Murphree de ponto na fase vapor
F	fator F de carga do vapor ($Pa^{0.5}$)
F	vazão mássica de alimentação (kg/h),
F (razão)	razão entre variâncias (variância do efeito/ variância do erro)
$f_{i,j}$	alimentação molar do componente i no estágio j (mol/s)
FT	vazão de alimentação de vapor de tolueno no refeedor (kg/h) (só na simulação)
g	aceleração devido à gravidade (m/s^2)

GT	vazão de líquido global (glicerina e tolueno) (kg/h) (só na simulação)
H	entalpia (J/mol)
H	largura do downcomer (m)
h_c	altura da clearance do downcomer (m)
h_{cl}	altura de líquido claro no regime froth (mm)
h_D	altura do líquido claro do downcomer (m).
h_p	altura de perda de carga (m)
Hw	altura de vertedouro (m)
K	constante de equilíbrio entre fase líquida e a fase vapor
k	coeficiente de transporte de massa, (m/s)
K^*	constante de equilíbrio entre as fases líquidas α e β
L1	vazão de líquido condensado (kg/h)
l_c	comprimento da clearance (m)
L_i	layout de prato
l_w	comprimento do downcomer (m)
N	taxa de transporte de massa (mol/s)
N_h	número de furos no prato
N_{OV}	número total de unidades de transporte de massa na fase vapor
p	passo entre os furos (m)
P	pressão total (kPa)
P^{vap}	pressão de vapor (kPa)
Q	alimentação de calor no estágio j (J/s)
Q_L	carga de líquido por comprimento de vertedouro ($m^3/m.h$).
R	constante dos gases (J/mol.K)
R	vazão de refluxo (kg/h)
T	temperatura (K)
t	tempo de residência médio (s)
TL	vazão de tolueno recuperado (kg/h) (só na simulação)
TS	espaçamento entre pratos (m)
u	velocidade de escoamento entre pratos (m/s)
u_h	velocidade do vapor nos orifícios (m/s)
V_b	vazão de alimentação vapor no fundo da coluna (kg/h)
V_t	vazão de vapor no topo (kg/h)
We_{cr}	valor crítico do número de Weber
WT, WIC, WOC	zonas mortas do prato (m^2)
x	fração molar de líquido
X_1	vazão de vapor de tolueno codificada
X_2	vazão de alimentação codificada
X_3	concentração de glicerol na alimentação codificada.
X_4	área livre codificada
X_5	altura de vertedouro codificada
X_i	valores codificados dos fatores

y	fração molar de vapor
Y	resposta do modelo do planejamento experimental
z	fração molar na alimentação

Subscritos e Sobrescritos

VL_j^α	transporte entre a fase vapor e a fase α
VL_j^β	transporte de massa entre a fase vapor e a fase β
C	número de componentes
c e d	fases escolhidas para a relação de transporte de massa
F	fase líquida α, β ;
i	componente 1, 2, 3.
j	estágio da coluna
L	vazão molar do líquido (mol/s)
LC	líquido contínuo
LD	líquido disperso
LL	interface líquido-líquido
máx.	máximo
mín.	mínimo
V	vazão molar do vapor (mol. s ⁻¹)

Letras gregas

α, β	fases líquidas em equilíbrio com o vapor
γ	coeficiente de atividade;
Δp_d	perda de carga no prato seco (Pa)
Δp_L	perda de carga resultante da altura de líquido claro h_L (Pa)
Δp_R	perda de carga devido a fatores residuais (Pa)
Δp	perda de carga total no prato (Pa)
Δg	incremento da concentração de glicerol
λ_L	condutividade térmica
ϵ_{Ld}	conteúdo relativo de líquido no líquido claro no downcomer;
μ	potencial químico (J/mol)
σ	tensão superficial (mN/m)
Φ	área livre
ρ	massa específica (kg/m ³).

$\bar{\rho}$	densidade molar média (kmol/m ³)
ϵ	erro observado na resposta Y

Abreviações

cod.	codificada
conc.	concentração
C.L.	Confidence Limit (intervalo de confiança)
DF	degrees of freedom (graus de liberdade)
DOE	Design of Experiments (Planejamento Experimental)
EQ	modelo de Equilíbrio
gli	glicerol
L	linear
LC	Líquido contínuo
LD	Líquido disperso
LSTM	Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas
NEQ	modelo de Não Equilíbrio
MS	mean square of the effects (variância estimada)
p	a probabilidade que é tomada como risco de rejeitarmos a hipótese nula se ela fosse verdadeira
Q	quadrático
R ²	coeficiente de determinação
R _{adj} ²	coeficiente de determinação ajustado para os graus de liberdade do erro
SS	Sum of squares (soma de desvios quadráticos)
SE	standard error
t	“t” de student

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Motivação e Justificativa.....	18
1.2 Objetivos	21
1.2.1 Geral	21
1.2.2 Específicos	21
1.3 Descrição do conteúdo da tese.....	22
2. REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1 A glicerina	23
2.2 Destilação trifásica	27
2.1.1 Seleção de arrastador.....	29
2.1.2 Equilíbrio de fases	32
2.3 Coluna de destilação.....	37
2.3.1 Pratos perfurados	39
2.3.2 Condições de funcionamento de uma coluna de pratos	44
2.3.3 Base teórica para resolver o problema de destilação trifásica.....	54
3. MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1 Fluidos de processo	64
3.2 Equipamentos utilizados.....	64
3.3 Descrição da aparelhagem e procedimento de operação	65
3.4 Metodologia	71
3.4.1 Método de amostragem.....	71
3.4.2 Método de análise	72
3.4.3 Seleção de variáveis experimentais	73
3.4.4 Método de avaliação dos resultados.....	74
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.1 Análise estatística dos projetos de experimentos (DOE)	82
4.1.1 DOE 1 - Efeito das variáveis de processo	82
4.1.2 DOE 2 – Efeito da altura de vertedouro.....	91
4.1.3 DOE 3 - Efeitos da área livre, da altura de vertedouro e da concentração de glicerol na alimentação.....	95
4.2 Análise utilizando a simulação	105
4.3.1 Equilíbrio de fases	105
4.3.2 Simulação da desidratação de glicerina usando o modelo de estágio de não equilíbrio (NEQ)	109
4.3.2.1 Efeito da concentração de alimentação e das variáveis geométricas sobre o transporte de massa	110
4.3.2.2 Temperaturas e perda de carga no prato	112

4.3.2.3	Comparação entre modelos estatístico, de equilíbrio e de não equilíbrio...	114
5.	CONCLUSÕES	117
6.	RECOMENDAÇÕES.....	117
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação e Justificativa

A glicerina é um composto de grande utilidade em muitas áreas de aplicação. A chave da versatilidade técnica da glicerina é que ela possui uma combinação de propriedades físicas e químicas que permitem a compatibilidade com muitas outras substâncias, além do fácil manuseio (SDA, 1990).

A glicerina pode ser sintetizada a partir da cloração e hidrólise do propeno entre outras reações que envolvem hidrocarbonetos petroquímicos. A glicerina natural é obtida como subproduto das reações químicas das triglicérides (óleos ou gorduras) para obtenção de sabões, ácidos graxos ou ésteres. A produção de glicerina por saponificação predominou até que a produção por síntese química avançasse em 1950. Atualmente, a maior fonte de glicerina é como subproduto da produção do biodiesel (BAILEY; HUI, 1996; SKOPAL et al., 2010). Estima-se que 10% da produção de biodiesel é glicerina bruta e destes 10%, aproximadamente entre 30% e 60% correspondem à glicerina. As impurezas restantes são formadas por outras substâncias químicas, como água, sais orgânicos e inorgânicos, ésteres e álcoois, e traços de glicerídeos (SKOPAL et al., 2010).

No Brasil, segundo a lei 11.097/2005 (Lei do Biodiesel) a adição de biodiesel ao diesel foi obrigatória desde 2008, inicialmente com 2% e atualmente 5%. A Figura 1 mostra a produção mundial de biodiesel em 2010,

Figura 1 Produção mundial de biodiesel em 2010 (Fonte: BRASIL, 2011)

De acordo com a Figura 1, o Brasil foi o segundo maior produtor de biodiesel no mundo com 2,4 milhões de m³/ano (BRASIL, 2011). Considerando que a produção de biodiesel gera 10% de glicerina bruta, isto corresponde a 0,24 milhões de m³ de glicerina bruta produzida no Brasil. A ABIQUIM (2011) reportou os volumes de glicerina importados e exportados no Brasil no período de 2003 a 2010 mostrados na Figura 2.

Figura 2 Importação (a) e exportação (b) de glicerina no Brasil no período de 2003 a 2010. Fonte: ABIQUIM, 2011.

Nota-se que, a quantidade de glicerina importada é inferior à glicerina exportada, isto pode ser causado pelo aumento da produção de biodiesel, que gerou uma grande oferta de glicerina. O aumento na exportação começou em 2007, alcançando 0,12 milhões de m³ em 2010, que significam a metade da produção de glicerina gerada como subproduto da produção de biodiesel.

O mercado da glicerina bruta é conhecido por sua complexidade e imprevisibilidade, já que a glicerina é geralmente obtida como subproduto de produtos primários e depende da influência da demanda destes. O mercado da glicerina refinada é mais complexo ainda, dado que a glicerina bruta tem um pequeno número de refinarias que a usam, enquanto que a glicerina refinada pode ser vendida a centenas de indústrias diferentes (BONNARDEAUX, 2006).

Embora muitas tentativas tenham sido feitas para usar a glicerina bruta, a fim de reduzir o custo de produção de biodiesel, ainda é necessário purificá-la para obter uma melhor conversão da glicerina no produto desejado (SKOPAL et al. 2010,

ZHOU et al., 2008; AUTHAYANUN; ARPORNWICHANOP, 2010; WOLFSON et al., 2009; WILKENS et al., 2011; RINGEL et al., 2011).

Bailey e Hui (1996) mencionam dois processos tradicionais de purificação, ambos utilizam a acidificação e neutralização para eliminar os ácidos graxos e sais. As impurezas remanescentes, principalmente água, são removidas por destilação a vácuo (6,7 - 1,3 kPa) ou por troca iônica, seguido de evaporação a vácuo. Apesar do maior consumo de energia requerido para operar a vácuo, este é indispensável devido ao alto ponto de ebulição da glicerina (290 °C a 101,3 kPa) e sua sensibilidade ao calor (ATTARAKIH et al., 2001). Sob condições neutras ou alcalinas, o glicerol pode ser aquecido a 275 °C sem a formação de acroleína. No entanto, na presença de pequenas quantidades de ácido mineral forte, o odor de acroleína é bastante perceptível a 160 °C e por volta de 200 °C a geração de acroleína é vigorosa. As reações com glicerol são mais bem realizadas sob condições neutras ou alcalinas. A 180 °C, o glicerol em condições alcalinas começa a desidratar, formando poliglicerol. À temperatura ambiente absorve rapidamente água, quando diluído é atacado por microorganismos (ULLMAN et al, 1988).

Em 2006, pesquisadores do Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas (LSTM) da USP iniciaram uma pesquisa sobre uma rota alternativa para purificar glicerina oriunda do biodiesel visando o menor consumo de energia. A rota proposta foi patenteada em 2008 com número de patente PI 0804383-3. Os resultados parciais foram divulgados em duas dissertações de mestrado (GUTIÉRREZ OPPE, 2008; COSTENARO, 2009).

Gutiérrez Oppe (2008) estudou a viabilidade técnica da desidratação de glicerina por destilação trifásica (duas fases líquidas e uma fase vapor) à pressão atmosférica como uma alternativa aos processos de vácuo. Este processo é a fase final da rota patenteada, em que a alimentação consiste apenas de uma solução aquosa de glicerol.

A desidratação da glicerina, por adição de hidrocarboneto, era empregada como técnica analítica para quantificação da água na glicerina (HOYT; CLARK, 1931; SPAHET; HUTCHISON, 1936; TRUSLER, 1940). Esta técnica utilizava uma aparelhagem de Dean Stark para realizar a separação.

Porém, até o trabalho de Gutiérrez Oppe (2008), ninguém utilizou este método com o objetivo de desidratar a glicerina em colunas de destilação. A coluna experimental usada nesse trabalho constava de dez pratos perfurados, cujo layout era projetado apenas para estudos de viabilidade, isto é, sem a preocupação de melhorar o transporte de massa entre as fases líquidas e vapor.

A escolha da coluna de pratos foi motivada pelo baixo custo de construção, a facilidade de operação, a maior previsibilidade do comportamento hidráulico e do transporte de massa e da existência de técnicas estabelecidas de projeto (LOCKET, 1986). Além disso, em sistemas com duas fases líquidas e uma fase vapor, a eficiência dos pratos é relativamente pouco afetada pelo comportamento das fases líquidas, já em colunas com recheio, este comportamento é imprevisível (PERRY e GREEN, 2008). Entre os diversos tipos de pratos, o prato perfurado foi selecionado por sua simplicidade, baixo custo de construção e baixa perda de carga em relação a outros tipos de pratos (STICHLMAIR e FAIR, 1998). As colunas de pratos são tão robustas, que mesmo não sendo bem conhecidas a hidrodinâmica podem ser operadas sem o entendimento completo. Porém, o melhor conhecimento do fenômeno sobre os pratos permite melhorar o desempenho dos mesmos (LOCKET, 1986).

Deste modo, justifica-se o estudo da desidratação da glicerina por destilação trifásica em coluna de pratos perfurados, que permitirá o melhor conhecimento do fenômeno sobre os pratos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Geral

O trabalho teve por objetivo geral, estudar a desidratação da glicerina por destilação trifásica em coluna de pratos perfurados.

1.2.2 Específicos

Os objetivos específicos foram:

- a) Indicar as variáveis independentes potenciais (de processo e geométricas) a

serem estudadas na desidratação da glicerina, e verificar como elas afetam a concentração de glicerol no fundo da coluna, empregando o planejamento estatístico de experimentos (DOE) para a obtenção de modelos empíricos.

- b) Simular o processo de desidratação da glicerina no ASPEN PLUS utilizando a solução considerando o modelo de estágio de equilíbrio (EQ) e o modelo estágio de não equilíbrio (NEQ).
- c) Fundamentar a análise estatística com os resultados fenomenológicos obtidos por simulação.
- d) Propor o layout mais apropriado para desidratação da glicerina, bem como as melhores condições operacionais.

1.3 Descrição do conteúdo da tese

O texto foi estruturado de modo a apresentar capítulos com a revisão da literatura (capítulo 2), onde se aborda a descrição da glicerina; os conceitos de destilação trifásica; a descrição da coluna de destilação com pratos perfurados e o método de solução deste tipo de destilação. Os materiais e métodos descritos no capítulo 3 enfatizam as metodologias de análise química e físico-químicas, a metodologia de análise estatística dos resultados obtidos com os experimentos planejados, bem como o método de simulação do processo no ASPEN PLUS. Os resultados (capítulo 4) contemplam a análise estatística de todos os planejamentos, a proposição de modelos empíricos, os resultados da simulação, seguido por discussão e argumentação com base na literatura para fundamentar as conclusões (capítulo 5)

2. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta os fundamentos teóricos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, que estão baseados na revisão bibliográfica de três itens específicos:

A glicerina, onde se mostra a descrição das propriedades físico-químicas da glicerina, bem como as principais aplicações.

Destilação trifásica, onde são apresentados os conceitos de destilação trifásica, as aplicações importantes, os critérios utilizados para a seleção do arrastador e o equilíbrio de fases líquido-líquido-vapor.

Coluna de destilação, neste item se busca descrever as características geométricas do prato, as condições de funcionamento da coluna e a base teórica para solução do problema de destilação trifásica mediante os conceitos de estagio em equilíbrio e estagio em não equilíbrio.

2.1 A glicerina

A glicerina é um líquido incoloro e inodoro, viscoso, higroscópico, de sabor doce, não tóxico, biocompatível e sintetizado por plantas e animais. A glicerina foi descoberta em 1779 por Karl Wilhelm Scheele. O nome vem da adaptação da palavra grega "GLUKÚS" que significa doce, o termo "glicerol" aplica-se somente ao composto químico puro 1, 2, 3 propanotriol. O termo "glicerina" aplica-se aos produtos comerciais purificados normalmente contendo > 95% de glicerol, cujo máximo grau de pureza 99,5 % é chamado de glicerina USP (BAILEY e HUI, 1996). Sua estrutura química está mostrada na Figura 3

Figura 3 Estrutura molecular do glicerol (Adaptado de ULLMANN'S et. al, 1988).

O glicerol é completamente solúvel em água e álcool, levemente solúvel em dietil éter, acetato de etila e dioxano, e insolúvel em hidrocarbonetos. Este composto reage com ácidos orgânicos e inorgânicos formam ésteres, éteres, haletos, aminas, aldeídos e componentes insaturados como a acroleína. Como um álcool, o glicerol também tem a habilidade de formar sais como o gliceróxido de sódio. A presença dos radicais hidroxila facilita a formação de polímeros e revestimentos como poliésteres, polieteres e resinas alquídicas (KIRK-OTHMER, 1994). As propriedades físicas do glicerol estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 Propriedades físicas do glicerol (ULLMANN'S et. al, 1988).

Propriedades	Valor
Fórmula química	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$
Peso molecular (kg/kmol)	92,09
Ponto de ebulição a 101,3 kPa (°C)	290
Tensão superficial a 20 °C (mN/m)	63,40
Massa específica a 20/20 °C (g/cm ³)	1,2610
Viscosidade a 20 °C (mPa.s)	1410
Calor de vaporização (kJ/mol)	
a 55 °C	88,20
a 195 °C	76,02
Índice de refração at 20 °C	1,474
Momento dipolar	2,6

A glicerina é um produto altamente versátil que é constantemente aplicada em novos produtos. Dependendo das publicações pesquisadas, até 1700 aplicações foram identificadas (HOOGENDOORN, 2008; BAILEY; HUI, 1996). Segundo Knothe et.al. (2006), as aplicações mais usuais são:

- a) farmacêuticos: na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e antissépticos;
- b) cosméticos: emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens;
- c) tabaco: é empregado na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas. O glicerol ajuda a reter a umidade, evitando assim que ele seque e influenciando o seu desempenho na queima;
- d) têxteis: pode ser usado como um agente que amacia e aumenta a flexibilidade das fibras têxteis, usado extensamente em lubrificar, em ajuste da torção e em operações em tecelagens;
- e) lubrificante: é recomendado para compressores de oxigênio, porque é mais resistente à oxidação do que óleos minerais. Na indústria de alimentos, farmacêutica e de cosméticos, onde há contato com lubrificante é usado para substituir óleos;
- f) alimentos e bebidas: o glicerol pode ser usado como umectante e para conservar bebidas e alimentos tais como refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e carne, e ração animal seca. Como adoçante substituindo o sorbitol. Na coloração e aromatização de produtos, o glicerol age como solvente e sua viscosidade dá corpo e consistência ao produto. Os poligliceróis e os ésteres poliglicerídicos têm sido cada vez mais usados em alimentos, particularmente em gorduras e margarinas;
- g) materiais de embalagem e empacotamento: para tipos especiais de papel, tais como: papel laminado e papel impermeável, que precisam de plastificantes para ter flexibilidade e resistência; assim, o glicerol é completamente compatível com os materiais usados, é absorvido por eles e não cristaliza ou volatiliza rapidamente;
- h) polímeros uretânicos: um uso importante do glicerol se dá como bloco constitutivo na produção de polímeros uretânicos, seja como espuma uretânica flexível ou como espuma rígida de uretano;
- i) elétrica e eletrônicos: pode ser usado em manufatura de eletrólitos para condensar eletrolíticos, o qual é usado em luzes de rádios e néon, e em processos para eletrodeposição e tratamento de metais;

- j) papel e impressão: como plastificante e lubrificante na fabricação de papel; resinas alquídicas também é um componente importante de muitas tintas de impressão;
- k) no final dos anos 90, pelo menos uma companhia de produtos para consumidor empregou glicerina na formulação de detergentes líquidos para lavanderia como uma substituição parcial de propileno glicol;
- l) produtos fotográficos e adesivos usando as propriedades de plastificante;
- m) explosivos: para fazer nitroglicerina, explosivo usual em dinamite.

Stelmachowski (2011) apresentou um esquema de outras tecnologias de aplicação da glicerina bruta, que se mostra na Figura 4.

Figura 4 Novas tecnologias de aplicação de glicerina bruta oriunda do biodiesel (Adaptado de Stelmachowski, 2011).

2.2 Destilação trifásica

A destilação trifásica é um processo em que duas fases líquidas e uma fase vapor coexistem em uma coluna de pratos ou de recheio. Este tipo de destilação é frequentemente encontrado em destilação a vapor, destilação azeotrópica e extrativa (TORKAMAHALLEH et al., 2011; KOOJMAN; TAYLOR, 2008). Um exemplo clássico de destilação trifásica é a desidratação do etanol utilizando benzeno como arrastador. Esta destilação é denominada destilação azeotrópica heterogênea, em que forma-se um azeótropo de mínimo ponto de ebulição em combinação com imiscibilidade líquido-líquido (DOHERTY; MALONE, 2001). A Figura 5 mostra um diagrama de fases para o sistema etanol-água-benzeno obtido com o modelo UNIQUAC e parâmetros do ASPEN PLUS.

Figura 5 Diagrama de fases do sistema etanol-água-benzeno a 101,3 kPa (Adaptado de Henley e Seader, 2006).

Na Figura 5, cada um dos binários forma um azeótropo (AZ) e forma-se também um azeótropo ternário. A presença destes azeótropos divide o diagrama em três regiões de destilação (limites de destilação). Todas as composições do líquido que caem sobre o envelope são limitadas pela curva binodal. Dentro da curva binodal há

separação das fases líquidas. As composições dos líquidos em equilíbrio com a linha de vapor são marcadas pelas linhas de amarração (*tie lines*). As curvas de resíduo indicam as trajetórias de uma destilação desde o nodo instável (de menor ponto de ebulição) até os nodos estáveis (maior ponto de ebulição) (HENLEY e SEADER, 2006).

Ottenbacher e Hasse (2007) usaram a destilação trifásica contínua para a separação de substâncias termicamente instáveis como uma alternativa para a redução da pressão. A Figura 6 mostra um esquema desenhado por Ottenbacher e Hasse (2007). O sistema binário é separado pela adição de um agente chamado arrastador (E). O arrastador forma heteroazeótropos com os dois componentes (C_1 e C_2) e o ponto de ebulição da mistura heteroazeotrópica é sempre menor do que dos seus constituintes. Os componentes são removidos dos decantadores de fundo e de topo na segunda fase líquida, nesse caso, os componentes de interesse estavam na fase líquida leve.

Figura 6 Destilação trifásica para substâncias termicamente instáveis (a) esquema do diagrama de fases do equilíbrio líquido-líquido-vapor, (b) coluna de destilação trifásica contínua, em que C_1 e C_2 são os componentes a serem separados (nesse caso encontram-se na fase líquida leve), E é o arrastador, L_1 e L_2 são as fases líquidas em equilíbrio e V é a fase vapor (Adaptado de Ottenbacher e Hasse, 2007).

Convém lembrar que neste trabalho a aplicação da destilação trifásica é para evitar a degradação do glicerol a altas temperaturas durante a separação da água da mistura a pressão atmosférica.

2.1.1 Seleção de arrastador

Doherty e Malone (2001) definem como arrastador factível aquele capaz de induzir a heterogeneidade das fases líquidas sobre uma porção da composição no diagrama de fases, o qual não divide os componentes a serem separados em diferentes regiões de destilação.

Por outro lado, Van Winkle (1967) define como um ótimo arrastador aquele que pode atender todos ou alguns dos seguintes critérios: ser seletivo, isto é, mudar a volatilidade relativa dos componentes na mistura; ter baixo calor latente de vaporização, ser termicamente estável; não reagir com os outros compostos; está disponível e ser econômico; não ser corrosivo nem tóxico; ser facilmente separável do componente com o qual está associado.

Considerando a seletividade do arrastador como critério, Van Winkle (1967) menciona que a seletividade é afetada pela interação molecular entre os componentes do sistema devido às ligações de hidrogênio. Por outro lado, Ewell, Harrison e Berg (1944) apud Henley e Seader (2006) classificaram as moléculas em cinco classes segundo a capacidade de formação de ligações de hidrogênio, esta classificação está mostrada na Tabela 2.

Segundo a Tabela 2, água e glicerol pertencem à classe 1. Quando líquidos da classe 1 são misturados com líquidos da classe 5 ocorre a redução do número de ligações de hidrogênio e desvio positivo da lei de Raoult, isto é, as pressões parciais aumentam e o ponto de ebulição da mistura é menor do que o predito pela lei de Raoult.

Tabela 2. Classificação das moléculas baseadas sobre o potencial de formação de ligações de hidrogênio (Adaptado de Henley e Seader, 2006).

Classe	Descrição	Exemplo
1	Moléculas capazes de formar redes tridimensionais de ligações fortes de hidrogênio.	Água, glicerol, amino álcoois, hidroxilaminas, hidroxiácidos, polifenóis e amidas.
2	Outras moléculas contendo átomos ativos de hidrogênio e átomos doadores (O, N, e F)	Alcoóis, ácidos, fenóis, aminas primárias e secundárias, oximas, compostos nitro e nitrilo com átomos alfa de hidrogênio, amônia, hidrazina, fluoreto de hidrogeno, cianeto de hidrogênio.
3	Moléculas contendo átomos doadores, mas não átomos ativos de hidrogênio	Éteres, cetonas, aldeídos, ésteres, aminas terciárias e compostos nitro e nitrilo sem átomos alfa de hidrogênio.
4	Moléculas contendo átomos ativos de hidrogênio, mas não átomos doadores	CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ e $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$
5	Todas as outras moléculas que não tem átomos ativos nem átomos doadores	Hidrocarbonetos, dissulfeto de carbono, sulfetos, mercaptanas, halohidroxicarbonetos que não estão na classe IV.

Na classe 5 encontram-se os hidrocarbonetos, entre eles, os aromáticos têm grande estabilidade química associada com a estrutura do benzeno. Dos aromáticos, o tolueno foi selecionado como arrastador devido a sua alta disponibilidade no mercado, baixo custo e menor toxicidade em relação a outros aromáticos.

As propriedades físicas do tolueno são mostradas na Tabela 3:

Tabela 3 Propriedades físicas do tolueno (LIDE, D.; 2008)

PROPRIEDADE	VALOR
Fórmula molecular	C_7H_8
Massa molecular (g/mol)	92,14
Ponto de ebulição a 101,3 kPa (°C)	110,6
Ponto de ebulição com água a 101,3 kPa (°C)	84,1
Fração molar de vapor de água	0,52
Tipo de azeótropo	Heter.
Solubilidade em água a 25 °C (g/L)	0,53
Densidade a 20°C (g/cm ³)	0,867
Tensão superficial a 25 °C(mN/m)	27,73
Entalpia de vaporização no ponto de ebulição (KJ/mol)	33,18
Entalpia de vaporização a 25°C (KJ/mol)	38,01
Momento dipolar	0,37

O tolueno é facilmente separável dos componentes água e glicerol devido ao tipo de equilíbrio líquido-líquido que formam. Segundo Prausnitz et al. (1980), em sistemas

ternários existem dois tipos de equilíbrio líquido-líquido comuns: o tipo I em que só um binário é parcialmente miscível, e o tipo II, em que dois binários são parcialmente miscíveis e o terceiro binário é completamente miscível. O equilíbrio líquido do sistema água-tolueno-glicerol é classificado como tipo II, pois somente água e glicerol são miscíveis. Segundo Ottenbacher e Hass (2007), o equilíbrio do tipo II é um requisito importante de um bom arrastador para substâncias termicamente instáveis, pois garante a fácil separação do arrastador de produtos no topo e fundo.

Segundo Carrillo-Nava et al. (2004), as interações entre tolueno e glicerol são energeticamente mais favorecidas do que entre água e tolueno. Apesar de não encontrar uma orientação espacial específica do glicerol interagindo com o anel aromático de tolueno, a interação não polar tolueno-glicerol foi descrita pelo termo “solvatação preferencial do soluto (tolueno) pelo estabilizador (glicerol)”. Este trabalho estudou apenas soluções aquosas de glicerol até 12 % em fração molar (41 % em massa). A Figura 7 indica que a solubilidade do tolueno na glicerina aumenta à medida que a concentração de glicerina e a temperatura aumentam. Em baixas temperaturas, na presença de 12 % molar de glicerol, a concentração de tolueno é de 0,013% molar (0,045 % em massa).

Figura 7 Concentração molar de tolueno em uma solução aquosa de glicerol em diferentes temperaturas (Adaptado de Carrillo-Nava et al., 2004).

2.1.2 Equilíbrio de fases

No sistema estudado, quando tolueno é adicionado ao sistema água–glicerol forma-se um azeótropo de mínimo ponto de ebulição entre água e tolueno a 84 °C a 101 kPa (GMEHLING et al., 1994). Devido à imiscibilidade de fases, separam-se uma fase rica em tolueno (fase líquida α) e outra fase composta por água, glicerol e traços de tolueno (fase líquida β). A fase vapor é praticamente composta por água e tolueno, pois as pressões de vapor da glicerina são muito baixas.

Como foi mostrado nas Figuras 5 e 6, a este equilíbrio denomina-se equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) em que cada líquido está em equilíbrio com o vapor e os líquidos estão em equilíbrio entre si.

A Figura 8 (a) é uma representação T-x-y espacial de um sistema ternário, que mostra o que acontece quando um envelope líquido-líquido se combina com o equilíbrio líquido-vapor contendo três azeótropos binários de mínimo ponto de ebulição.

Figure 8 (a) Representação espacial T-x-y de dados de ELLV para um sistema ternário. (b) Projeção da região de ELLV (Adaptado de Gomis; Pequenin; Asensi, 2010).

O sistema exibe uma região de composições onde as misturas líquidas são heterogêneas nas suas correspondentes temperaturas de ponto de bolha. A

superfície da “malha” na Figura 8 (a) representa as temperaturas de ponto de bolha como uma função das composições das misturas heterogêneas dos líquidos. As alturas de pontos nesta superfície acima da base do prisma variam de acordo com seu domínio. Esta região, delimitada pela curva CD na Figura 8 (a), foi traçada separadamente na Figura 8 (b). A curva de ZR representa as composições da linha de vapor, onde Z corresponde ao azeótropo heterogêneo de mínimo ponto de ebulição para o binário OW. A projeção desta curva na base do prisma produz a linha de composição da fase vapor, traçada também na Figura 8 (b), que é denotada por Z' R'. As linhas EF mostradas na Figura 8 (b) ligam as várias composições das fases líquidas correspondentes ao equilíbrio entre as misturas heterogêneas das fases líquidas e da fase vapor. Se estas linhas fossem incluídas na Figura 8 (a), elas ficariam na superfície da malha, cada linha seria localizada a uma altura diferente, a uma temperatura diferente. O conhecimento completo dos dados de ELLV sob condições isobáricas requer a determinação da temperatura de ebulição, as composições de ambas as fases líquidas e da fase de vapor de muitas amostras na região onde as misturas líquidas são heterogêneas no correspondente ponto de bolha (GOMIS; PEQUENIN; ASENSI, 2010).

A condição na qual este equilíbrio ocorre pode ser obtida através de dois caminhos: mediante medidas experimentais, ou mediante estimativas e aplicação de um modelo termodinâmico apropriado. Quando apropriado, este último caminho economiza tempo e dinheiro.

De acordo Hsieh e Lin (2011), os modelos podem ser classificados em três grupos:

- a) O primeiro grupo é formado pelas equações cúbicas de estado de dois parâmetros (EoS), tais como, SRK (Soave-Redlich-Kwong) e PR (Peng Robinson), que são amplamente utilizadas na indústria para projeto de processos, simulação e otimização. Porém, são menos precisas para sistemas contendo moléculas polares e com fortes ligações de hidrogênio. Existem outras equações não cúbicas cujo desempenho está sendo estudado, tais como, SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), PC-SAFT e CPA (Cubic Plus Association), que podem ser aplicados a sistemas polares e extremamente não ideais em amplos intervalos de temperatura e pressão.
- b) O segundo grupo é formado pelos modelos termodinâmicos que focalizam a modelagem da não idealidade, ou energia livre de excesso (G^{ex}), na fase líquida.

Estes modelos são os de Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC modificado, COSMO-RS e COSMO-SAC, que foram implementados em muitos simuladores de processos para correlação e predição de equilíbrio líquido-vapor a baixa pressão (assumindo que a fase vapor é ideal) e equilíbrio líquido-líquido. Estes modelos têm a vantagem de ser capazes de lidar com sistemas apolares, polares, e sistemas associados de uma maneira flexível, mas a sua aplicabilidade é limitada a pressões baixas e a um estreito intervalo de temperatura (OLIVEIRA et al., 2010). Os parâmetros nos modelos usualmente dependem de dados experimentais usados na regressão.

- c) O terceiro grupo é a combinação dos dois primeiros, esta aproximação tem a vantagem de descrever com precisão a relação temperatura – volume-pressão (EoS) e de descrever com precisão a não idealidade da fase líquida (G^{ex}) (HSIEH; LIN, 2009; LIN; HSIEH, 2007). A aplicação dos modelos combinados foi introduzida em 1979 por Huron e Vidal, e otimizada por Michelsen et al. em 1990 que estabeleceram as regras de mistura MHV2 e MHV1. No entanto, para aplicar estas equações é necessário incluir parâmetros de interação dependentes da temperatura que devem ser ajustados de dados experimentais devido à limitada capacidade preditiva destas aproximações (OLIVEIRA et al., 2010).

Uma primeira estimativa para predizer o ELLV em misturas de água e orgânico pode ser feita utilizando o modelo convencional UNIQUAC com parâmetros baseados em dados de ELV dos binários e dados de ELL do ternário (DOHERTY; MALONE, 2001). O modelo UNIQUAC é matematicamente mais complexo do que o NRTL, no entanto, são necessários apenas dois parâmetros, pode ser aplicado a soluções contendo pequenas ou grandes moléculas como também as soluções cuja solubilidade tem forte dependência com a temperatura (REID; PRAUSNITZ; POLING, 2001; FELE et al, 1994). Quando não existem dados experimentais de uma mistura, o método de contribuição de grupo UNIFAC ou suas modificações podem ser utilizados para a predição de equilíbrio de fases (CHIEN; LUYBEN, 2010). Em sistemas ternários as relações de ELLV, considerando apenas o coeficiente de atividade, referidas por Sandler (2006) são as equações 1 a 8:

$$P = \sum_{i=1 \dots n} x_i^F Y_i^F P_i^{vap} \quad (1)$$

$$y_i = x_i^F \gamma_i^F P_i^{\text{vap}} / P \quad (2)$$

em que: P é a pressão total; x é a fração molar de líquido; F são as fases líquidas, α , β ; γ é o coeficiente de atividade; P^{vap} é a pressão de vapor; y é a fração molar de vapor; i (componente) são os componentes 1, 2, 3.

O equilíbrio para as duas fases líquidas, α e β , pode ser deduzido desde os potenciais químicos para cada componente.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (3)$$

Este termo pode ser reduzido ao critério de isoatividade para equilíbrio líquido-líquido, o qual está expresso como:

$$a_i^\alpha = a_i^\beta \quad (4)$$

A atividade pode ser expressa em termos de coeficiente de atividade (γ_i):

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (5)$$

O equilíbrio entre os líquidos é representado como:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (6)$$

$$x_i^\beta = K_i^* x_i^\alpha \quad (7)$$

$$K_i^* = K_i^\alpha / K_i^\beta \quad (8)$$

Os estudos termodinâmicos reportados pela literatura para cada binário são:

- a) Água-tolueno: este sistema se caracteriza por formar um equilíbrio líquido-líquido-vapor devido à formação de azeótropo heterogêneo (GMEHLING et al., 1994). Existem também estudos experimentais para sistemas contendo tolueno, tais como: MEK-água-tolueno (RAWAT et al., 1987) e tolueno-1,2 propanodiol-água (FELE et al., 1994). Os autores concordam que a aplicação dos modelos UNIQUAC e NRTL são termodinamicamente consistentes e confiáveis.
- b) Água-glicerol: este sistema se caracteriza por formar um equilíbrio líquido-vapor. Chen e Thompsom (1970) obtiveram dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor a 101 kPa, cujos dados estão de acordo com os resultados obtidos recentemente por Oliveira et al. (2009), Soujanya et al. (2010), Coelho et al. (2011). Jónsdóttir e Klein (1997) utilizaram o modelo UNIQUAC, e concluíram que os dados preditos tiveram um bom ajuste com os dados experimentais. Devido ao aumento da produção de glicerina como subproduto do biodiesel, muitas pesquisas foram desenvolvidas com o intuito de determinar o equilíbrio termodinâmico do glicerol com ésteres, álcoois e água (SANZ et al. 2001; LI e ENGLEZOS, 2003; NEGI et al. 2006; OLIVEIRA et al. 2009; OLIVEIRA et al. 2010; BARREAU et al. 2010). Segundo Oliveira et al. (2009), as equações cúbicas e os modelos baseados na energia de Gibbs superestimam a temperatura de ebulição da mistura água-glicerol. Nenhum destes modelos pode considerar corretamente os fortes efeitos de interação entre os componentes. Segundo Oliveira et al. (2010) o melhor modelo que descreve o sistema é o PR-MHVE, seguido de SRK-MHV2 e o modelo UNIFAC, dando uma desvio global cerca de 2% na temperatura de bolha.
- c) Tolueno-glicerol: espera-se com este sistema formar um equilíbrio LLV, devido a alta imiscibilidade entre os compostos. Não foram encontrados dados de equilíbrio para o par tolueno-glicerol. Os parâmetros deste binário podem ser estimados usando a equação UNIFAC ou suas modificações, tal como descrito por Chien e Luyben (2010).

2.3 Coluna de destilação

Segundo Doherty e Malone (2001), a coluna de destilação azeotrópica e seu decantador são o coração do processo. Na destilação, onde há formação de azeótropo, Henley e Seader (2006) recomendam estudar o sistema em uma coluna em escala de laboratório antes de projetar uma coluna em escala maior, para verificar o grau desejado da separação.

Guedes et al. (2007) mencionam que, este tipo de destilação apesar de ser atraente do ponto de vista energético, tem alguns inconvenientes relacionados com a operação. Por exemplo, quando estes sistemas sofrem uma perturbação podem resultar em um estado estacionário cujo produto sai da especificação. Além disso, o controle destes sistemas é complexo e em alguns casos com perda de produto (PROKOPAKIS; SEIDER, 1983). Widagdo e Seider (1996) apresentam uma excelente revisão bibliográfica sobre a performance da coluna.

Taylor (2007) destaca que existe escasso trabalho experimental de destilações trifásicas. Lao e Taylor (1994) fizeram uma revisão sobre os estudos experimentais existentes, o seguimento das referencias mencionadas por este autor, bem como de outras mais recentes permitiu elaborar a Tabela 4 que mostra as principais características geométricas das colunas empregadas.

A Tabela 4 mostra que não há um padrão para o projeto de coluna experimental. No entanto, pode ser visto que o prato de maior preferência é o prato perfurado, com tendência a usar poucos pratos. O espaçamento entre pratos (TS) é alto quando o objetivo é estudar o desempenho do prato. A área livre (ϕ), relação entre a área perfurada (A_h) e a área de borbulhamento (A_b) varia de 0,01 a 0,20, o diâmetro do furo (d_h) está no intervalo de 1,5 a 14,2 mm. A altura de vertedouro (H_w) varia no intervalo de 9,2 a 50 mm.

Tabela 4 Características de colunas utilizadas em sistemas com três fases

Autor	Sistema	Diâmetro da coluna (mm)	Tipo de prato	Nº pratos	TS (mm)	Φ (A_h/A_b)	d_h (mm)	H_w (mm)
Schoenborn (1941) apud Herron (1988)	orgânicos/água	203	Com borbulhadores	15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Schenewerk (1975) apud Herron (1988)	Ácido fosfórico/n-heptano	76	perfurado	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Herron (1988)	óleo/ar/água	339	perfurado	3	430	0,05	3,2	27
Davies (1987) apud Higler et al. (2004)	n-hexano/propanol/água, ciclohexano/propanol/água n-hexano/etanol/água, MEK/metanol/ água.	30	<i>oldershaw</i>	50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Furzer (1985), (2000)	água/etanol/isooctano ind., etil acetato/etanol/água	150	<i>Dual flow tray</i>	9	300	0,20	8,0	-
Kovach e Seider (1987)	2-butanol/ MEK/água	1980	perfurado	40	610	n.d.	n.d.	n.d.
Stevens e Furzer (1989)	etanol/água/isooctano industrial	610	perfurado	4	n.d.	0,10	n.d.	-
Cairns e Furzer (1990)	etanol/água/11 hidrocarbonetos	104	<i>Dual flow tray</i>	9	320	0,20	8,0	50
Rovaglio et al. (1992)	etanol/água/benzeno	699	perfurado	26	500	0,17	5,0	n.d.
Muller et al. (1997)	etanol/água/ciclohexano	50	Com borbulhadores	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Chien et al. (2000)	isopropanol/ciclohexano/água	50	perfurado	45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mortaheb et al. (2002)	etanol/água/benzeno	55	perfurado	1	n.d.	0,01-0,03	1,5	15-30
Springer et al. (2003)	etanol/água/ciclohexano, água/acetona/tolueno	50	Com borbulhadores	10	46,2	0,09	14,2	9,2

(*) n.d.: não descrito

2.3.1 Pratos perfurados

Entre os internos de coluna mais comuns usados hoje em dia, os pratos são utilizados em processos industriais devido a sua construção simples, a estabilidade, e facilidade de operação (ASANO, 2006).

A Figura 9 mostra os tipos de prato mais conhecidos: perfurado, valvulado e com borbulhadores.

Figura 9 Três tipos de pratos abertos para a passagem do vapor no líquido: (a) perfurado, (b) valvulado (c) borbulhador (Adaptado de Henley e Seader, 2006).

A Tabela 5 mostra uma comparação dos três tipos de pratos mais comuns:

Tabela 5 Comparação dos três tipos de pratos (Adaptado de Henley e Seader, 2006).

	Prato perfurado	Prato valvulado	Prato com borbulhadores
Custo relativo	1,0	1,2	2,0
Perda de carga	Mais baixa	Intermediária	Mais alta
Eficiência	Mais baixa	Mais alta	Mais alta
Capacidade de vapor	Mais alta	Mais alta	Mais baixa
Relação típica de <i>turndown</i>	2	4	5

Como se observa na Tabela 5, os pratos perfurados são preferidos quando os requerimentos são a simplicidade, baixo custo de construção, alta capacidade de vapor e baixo *turndown*. Geralmente são aplicados em colunas de destilação,

absorção, e de extração líquido-líquido (LOCKET, 1986). Os pratos devem ser projetados com uma combinação ótima entre as variáveis geométricas, que assegure: o desempenho requerido nas condições de projeto, a flexibilidade requerida para operar nas vazões desejadas e custo mínimo no projeto da coluna e configuração de prato (VAN WINKLE, 1967).

Excelentes referências se encontram em Fair (1963), Kister (1992), Locket (1986), Zuiderweg (1982) e Fair e Stichlmair (1998). Essas literaturas mostram uma estrutura dos pratos de coluna de destilação que consiste de três áreas conforme pode se ver na Figura 10.

Figura 10. Áreas de um prato perfurado de coluna de destilação, vista frontal.

A. Área de Downcomer (A_d)

Área de downcomer composta pela área de entrada de líquido no prato (saída do *downcomer* do prato superior), e a área de saída do líquido do prato. Com grandes áreas de *downcomer* obtêm-se baixas velocidades de líquido e bom colapso da massa aerada. Por outro lado, baixas áreas de *downcomer* permitem maior aproveitamento da área de borbulhamento (KISTER, 1992). Os elementos constituintes desta área podem ser *downcomer* e vertedouro. O *downcomer* mais usado industrialmente é o segmental, já em escala de laboratório os vertedouros circulares são mais econômicos. O *downcomer* deve chegar próximo ao prato inferior a uma distancia conhecida como *clearance*.

A diferença, entre os tipos de *downcomer* é essencialmente na área de seção transversal, e podem ser:

- Reto, muito usado nas colunas de destilação devido à boa utilização da seção transversal da coluna, além do menor custo e a simplicidade (Figura 11a).
- Circular, usado em colunas de diâmetro inferior a um metro. Geralmente são usados quando a alimentação de líquido é muito baixa ou quando os *downcomers* retos não são apropriados (ex. retificação de alcoóis e desidratação de glicol). Podem ser usados dois ou mais *downcomers* circulares para assegurar a boa distribuição do líquido (Figura 11b).
- Envelope e retangular, usados em aplicações de baixa vazão de líquido. Satisfazem o critério de largura mínima de *downcomer* e vazamento de líquido, porém estes critérios são pouco importantes, e raramente são usados (Figuras 11c e 11d).
- Inclinado, representa a melhor utilização da área de coluna para o trajeto do líquido. Este tipo oferece um volume suficiente para o desengajamento do vapor e do líquido no topo do *downcomers* em diminuir a área ativa do prato inferior. São muito usados em sistemas com regime de espuma ou para aplicações de alta pressão, porém o custo é elevado (Figuras 11e).

Figura 11 Tipos de *downcomer* (a) reto, (b) circular, (c) "envelope", (d) retangular, (e) inclinado. Adaptado de Kister (1992).

O vertedouro as vezes não está presente, porém quanto maior a altura de vertedouro maior tempo de contato entre as fases líquida e vapor e maior a eficiência (KISTER, 1992).

B. Área de desengajamento

Localizada entre a entrada do *downcomer* e a primeira fileira de furos, e entre a última fileira de furos e o vertedouro de saída. A primeira região serve para garantir que nenhum vapor suba pelo *downcomer* de entrada, isto restringiria a passagem do fluido através do *downcomer*. A segunda área auxilia a separação de fases na saída *downcomer*, impedindo que o líquido saia muito aerado do prato (KISTER, 1992).

C. Área de borbulhamento (A_b)

A área de borbulhamento é basicamente a área da seção transversal da coluna menos a soma da área de *downcomer* e quaisquer outras áreas não perfuradas do prato (PERRY, GREEN, 2008). Nesta área o líquido e o vapor entram em contato e acontecem as maiores taxas de transferência de massa e de calor. Aqui são colocados os dispositivos responsáveis pela promoção do borbulhamento de vapor, tais como válvulas, borbulhadores ou apenas a perfuração da placa. Segundo Fair (1963), em pratos perfurados a área de borbulhamento é influenciada pelos seguintes fatores:

- Área perfurada (A_h): quando a área é maior do que a necessária acontece o choro, em uma área menor a operação no prato é estável, mas a perda de carga aumenta, e abaixo de um determinado valor aumenta o arrastamento (FAIR, 1963).
- Diâmetro do furo (d_h): em furos de diâmetro maior há menos incrustações, diâmetros menores de furo contribuem para uma boa dispersão do vapor, baixa perda de carga, baixo choro e arraste (FAIR, 1963). O arranjo de distribuição de furos, triangular é preferido, por minimizar o *bypass* do líquido em torno dos

furos e conduz a uma maior razão passo por diâmetro do furo, para uma dada fração de área perfurada (KISTER, 1992).

- Trajetória do líquido: um trajeto longo do fluxo de líquido contribui para uma eficiência de prato alta, mas contribui, também, para a instabilidade do prato. Se o trajeto do líquido é reduzido ou dividido em duas partes, o custo de construção do prato aumenta (FAIR, 1963).

A Figura 12 mostra as partes do prato perfurado considerando um downcomer reto e a Figura 13 mostra os detalhes de contato sobre o prato.

Figura 12 Esquema das variáveis em um prato perfurado.

Figure 13 Detalhes do contato das fases sobre o prato perfurado, vista lateral da coluna (Adaptado de Smith, Design of Equilibrium Stage Processes, 1963).

Stichlmair e Fair (1998) construíram uma tabela de dimensões geométricas padrão segundo a experiência prática. As dimensões referidas a pratos perfurados se encontram na Tabela 6:

Tabela 6 Dimensões geométricas padrão de pratos perfurados (Adaptado de Fair e Stichlmair, 1998).

	Vácuo	Pressão atmosférica	Alta pressão
Espaçamento entre pratos (mm)	400 até 600	400 até 600	300 até 400
Comprimento de downcomer (mm)	(0,5 até 0,6)*Dc	(0,6 até 0,75)*Dc	0,85*Dc
Altura de vertedouro (h_w) (mm)	20 até 30	30 até 70	40 até 100
Clearance (mm)	0,7* h_w	0,8* h_w	0,9* h_w
Diâmetro de furo (d_h) (mm)	4 até 13	4 até 13	4 até 13
Passo	(2,5 até 3)* d_h	(3 até 4)* d_h	(2,5 até 3)* d_h
Área livre	0,1 até 0,15	0,06 até 0,10	0,045 até 0,075

De acordo com Van Winkle (1967), em sistemas bifásicos o desempenho do prato pode ser afetado pelas variáveis apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 Variáveis que podem afetar potencialmente o desempenho do prato.

A. Variáveis de operação	B. Variáveis do sistema	C. Variáveis geométricas do prato	D. Variáveis geométricas da coluna
<ul style="list-style-type: none"> • pressão; • relação das vazões líquido/vapor. 	<ul style="list-style-type: none"> • densidade do líquido e do vapor; • viscosidade do líquido e do vapor; • tensão superficial do líquido; • volatilidade relativa dos componentes. 	<ul style="list-style-type: none"> • área livre (A_h/A_b); • diâmetro de furo; • espessura do prato; • arranjo dos furos e passo; • altura de vertedouro; • splash baffles; • direção do fluxo 	<ul style="list-style-type: none"> • área de downcomer; • espaçamento entre pratos; • arranjo do downcomer.

2.3.2 Condições de funcionamento de uma coluna de pratos

Segundo Stichlmair e Fair (1998), o dimensionamento cuidadoso da coluna de destilação requer a determinação da região de operação e a seleção apropriada das variáveis operacionais para ter uma margem de segurança com relação aos limites de carga de vapor e de líquido. Deste modo, o fenômeno que limita a operação da coluna deve ser estudado primeiro.

Na coluna de pratos a carga do vapor deve ser mantida em um intervalo estreito, enquanto que, a carga do líquido pode variar sobre um intervalo amplo como visto na Figura 14:

Figura 14 Esquema da região de operação de uma coluna de pratos. Adaptado de Stichlmair e Fair (1998)

A região de operação é estimada mediante relações dos fatores limitantes, desenvolvidas para: a) carga máxima de vapor, b) carga mínima de vapor, c) carga máxima do líquido e d) carga mínima do líquido.

a) Carga máxima de vapor

A carga do vapor em uma coluna de pratos pode ser aumentada até um ponto em que o vapor arrasta o líquido na forma de gotículas finas. A partir disso, o líquido flui concorrente ao vapor, e a coluna não opera mais adequadamente. A carga do vapor é expressa pelo fator F que representa a raiz quadrada da energia cinética do fluxo do vapor. A definição de F está na equação 9:

$$F = u_V \sqrt{\rho_V} \quad (9)$$

Em que, u_v é a velocidade de escoamento entre pratos (m/s) e ρ_v é a massa específica do vapor.

O fator F pode ser expresso também pelas aproximações de Souders e Brown, através da constante C_{SB} , como mostrado na equação 10:

$$F = C_{SB} \sqrt{\rho_L - \rho_v} \quad (10)$$

Em que ρ_L é a massa específica do líquido. O fator C_{SB} pode ser determinado experimentalmente. Muitas correlações foram desenvolvidas para C_{SB} , tal como a de Fair (1961) apud Perry e Green (2008), cuja correlação pode ser esquematizada na Figura 15.

Figura 15 Correlação de Fair para colunas de pratos perfurados de acordo Fair, 1961. (Adaptado de Perry e Green, 2008).

Posteriormente, Kister e Hass (1990) apud Perry e Green (2008) desenvolveram um método a partir de uma extensa base de dados de inundação, cuja correlação é mostrada na equação 11:

$$C_{SB} = 0,0277 \left(\frac{d_h^2 \sigma}{\rho_L} \right)^{0,125} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L} \right)^{0,1} \left(\frac{TS}{h_{cl}} \right)^{0,5} \quad (11)$$

Em que, d_h é o diâmetro de furo (mm), σ é a tensão superficial (mN/m), TS é o espaçamento entre pratos (mm), h_{cl} é a altura de líquido claro no regime froth (mm), que pode ser obtido com as correlações 12 a 14:

$$h_{cl} = h_{cl,H_2O} \left(\frac{996}{\rho_L} \right)^{0,5(1-n)} \quad (12)$$

$$h_{cl,H_2O} = \frac{0,497 \Phi^{-0,791} d_h^{0,833}}{1 + 0,013 Q_L^{-0,59} \Phi^{-1,79}} \quad (13)$$

$$n = 0,00091 \frac{d_h}{\Phi} \quad (14)$$

Em que Φ é a área livre (A_h/A_b) e Q_L é a carga de líquido por comprimento de vertedouro ($m^3/m.h$). Esta correlação é aplicável nos seguintes intervalos:

- a) - pressão entre 10,3 kPa e 10,3 MPa;
- b) - velocidade de vapor entre 0,46 e 3,96 m/s;
- c) - carga de líquido entre 1,24 a 29,8 L/s.m no vertedouro de saída;
- d) - densidade do vapor entre 0,48 e 160 kg/m³;
- e) - tensão superficial entre 5 a 80 mN/m;
- f) - viscosidade do líquido entre 0,05 e 2,0 cP;
- g) - espaçamento entre pratos entre 0,36 e 0,91 m;
- h) - diâmetro de furo entre 3,2 e 25,4 mm;
- i) - área livre entre 0,06 e 0,20;
- j) - altura de vertedouro entre 0 e 76,2 mm

Wallis (1960) apud Stichlmair e Fair (1998) desenvolveu uma correlação, mais simples, que permite avaliar o limite máximo da carga de vapor. Segundo Wallis, o

tamanho das gotículas na massa aerada é determinado pelos jatos de vapor emergentes a partir dos furos do prato. Quando os jatos penetram na mistura de duas fases, agem de modo semelhante a um moinho de jato. As gotas de líquido são arrastadas para os jatos e devido às forças de atrito são deformadas. Depois de ter perdido a forma esférica as gotas são quebradas em pedaços. A estabilidade da gota num jato de vapor é a razão entre a força de atrito e a força superficial, esta razão é denominada de número de Weber. As gotas são estáveis em um jato de vapor até um valor crítico do número de Weber, We_{cr} que é formado com a velocidade do vapor nos orifícios u_h . Segundo Wallis (1960) este valor é aproximadamente 12 para líquidos com baixa viscosidade. Deste modo, a correlação baseada no We_{cr} pode fornecer uma correlação para o fator F máximo, como mostrado na equação 15:

$$F_{m\acute{a}x.} = 2.5[\phi^2 \sigma (\rho_L - \rho_G) g]^{1/4} \quad (15)$$

A partir do conhecimento de $F_{m\acute{a}x.}$ da correlação 15, a velocidade máxima de vapor na área de borbulhamento pode ser obtida pela definição de F , como expressado na equação 16:

$$u_{Vm\acute{a}x} = F_{m\acute{a}x.} / \sqrt{\rho_v} \quad (16)$$

b) Carga mínima de vapor

A redução da carga do vapor em uma coluna de pratos pode causar duas situações: a distribuição desigual do vapor através dos furos; ou, o vazamento do líquido através do prato. Ambos os modos de operação devem ser evitados já que eles diminuem a eficiência do prato. Utilizando o mesmo conceito do número crítico de Weber, Mersmann (1963) apud Stichlmair e Fair (1998) sugere que o vapor flui uniformemente no prato quando o $We_{cr} > 2$. Destas condições segue a equação 17:

$$F_{\min} = \phi \sqrt{2\sigma/d_h} \quad (17)$$

A partir do conhecimento de $F_{\min}$ da equação 17, a velocidade mínima de vapor na área de borbulhamento pode ser obtida como expressada na equação 18:

$$u_{v\min} = F_{\min} / \sqrt{\rho_v} \quad (18)$$

c) Carga máxima de líquido

Segundo Stichlmair e Fair (1998), o líquido desce pela coluna através do downcomer devido à gravidade. Esta força motriz limitada permite uma vazão volumétrica limitada de líquido $\dot{V}_L$. Quatro regras empíricas são muitas vezes utilizadas para determinar a vazão máxima de líquido:

- a) a carga do vertedouro $\dot{V}_L/l_w$ (sendo l_w o comprimento do vertedouro) deve ser inferior a 60 m³/m.h;
- b) a velocidade do líquido no *downcomer* não deve exceder de 0,1 m/s;
- c) o volume do *downcomer* deve permitir um tempo de residência de líquido de mais de 5 s;
- d) a altura do líquido claro no *downcomer* não deve exceder a metade do espaçamento entre pratos.

O fluxo de líquido através do *downcomer* é, em essência, comparável com o fluxo de um líquido através da abertura de um recipiente. A velocidade de saída do líquido pelo downcomer baseada no conceito de Torricelli é expressa modernamente mediante a equação 19:

$$u_{Ld} = \alpha \sqrt{2 \times g \times TS} \quad (19)$$

Em que u_{Ld} é a velocidade pela saída do downcomer, α é o coeficiente de descarga, cujo valor aproximado é 0,61. Alguns fenômenos adicionais devem ser considerados, na aplicação da equação 19 em coluna de pratos, a saber:

- o downcomer não contém o líquido claro, mas sim uma mistura de vapor e líquido com um conteúdo relativo de líquido ϵ_{Ld} ;
- a velocidade do líquido claro na saída do downcomer é expressa por $u_{ld} = \epsilon_{Ld} \dot{V}_L / (l_{cl} h_c)$;
- a densidade do vapor, ρ_v , não deve ser desprezada em relação a densidade do líquido, ρ_L ;
- o líquido flui sobre o prato com uma altura de líquido claro h_D ;
- entre a entrada e a saída do downcomer existe uma diferença de pressão, devido à perda de carga do prato. Ela pode ser expressa em termos de altura da perda de carga que é definida por $h_p = \Delta p / (\rho_L g)$.

Com esses fenômenos a equação de Torricelli se transforma em Stichlmair 1978:

$$\left(\frac{\dot{V}_L}{l_c} \right)_{\max} = 0.61 \epsilon_{Ld} h_c \sqrt{2gTS(\rho_L - \rho_G) / \rho_L \left(1 - \frac{h_p + h_D}{\epsilon_{Ld} TS} \right)} \quad (20)$$

Em que l_c é o comprimento da clearance, h_c a altura da clearance do downcomer, h_D é a altura do líquido claro do downcomer. O parâmetro ϵ_{Ld} é desconhecido; o valor aproximado pode ser de 0,4, tomado para sistemas não espumantes.

Assim, a velocidade máxima de líquido pode ser expressa pela equação 21:

$$u_{L \text{ máx.}} = \frac{\dot{V}_L}{A_b} \quad (21)$$

d) Carga mínima do líquido

Uma coluna de pratos pode, em princípio, ser operada mesmo com cargas líquidas muito pequenas, porque a altura da camada de duas fases no prato é mantida a um valor mínimo na saída do vertedouro. No entanto, cargas líquidas extremamente baixas podem ocasionar a distribuição desigual do líquido no prato o que diminui a eficiência do transporte de massa. Assim, a altura mínima de vertedouro é normalmente fixada em aproximadamente 5 mm; isto corresponde a uma carga mínima de líquido, $(\dot{V}_L/l_w)$ igual a $2\text{m}^3/(\text{m.h})$. No entanto, em colunas de pequeno diâmetro este valor pode ser consideravelmente menor.

Todas as correlações anteriores foram desenvolvidas para sistemas bifásicos. Segundo Perry e Green (2008), baseado na evidência experimental, em sistemas com três fases não há motivo para esperar uma capacidade não usual ou limitações de perda de carga. Por tanto, as correlações padrões para esses parâmetros podem dar resultados aceitáveis.

2.3.2.1 Perda de carga

Segundo Stichlmair e Fair (1998), a perda de carga em pratos é relativamente elevado, tipicamente na ordem de 0,3 a 0,8 kPa. Os principais parâmetros que influenciam a perda de carga são a geometria do prato, a carga do vapor e a carga do líquido. A equação básica para o cálculo da perda de carga em um prato perfurado está mostrada na equação 22:

$$\Delta p = \Delta p_d + \Delta p_L + \Delta p_R \quad (22)$$

O primeiro termo, Δp_d , contabiliza a perda de carga no prato seco. O segundo termo, Δp_L , representa a perda de carga resultante da altura de líquido claro h_L , de acordo com a equação 23:

$$\Delta p_L = h_{cl} \rho_L g \quad (23)$$

Em que h_{cl} pode ser estimado pela equação 12

O último termo da equação, Δp_R , representa a perda de carga devido a fatores residuais, tais como, a formação de bolhas residuais, mistura do líquido e aceleração vertical do líquido. Este termo é muito menor do que os dois primeiros termos e pode ser desprezado, na maioria dos casos.

2.3.2.2 Regime de escoamento

Segundo Locket (1986), entre os limites de operação, em sistemas bifásicos podem existir cinco regimes de escoamento, como ilustrado na Figura 16, tais como:

- a) Regime *spray*: o vapor é a fase contínua e o líquido é projetado por jatos de vapor formando pequenas gotas.
- b) Regime de massa aerada ou *froth*: o líquido é a fase contínua, o vapor atravessa o líquido como jatos e bolhas mudando rapidamente de forma.
- c) Regime de emulsão: pequenas bolhas de vapor são emulsificadas no líquido.
- d) Regime de borbulhamento: as bolhas se levantam através do líquido pouco ativo.
- e) Regime de espuma ou *foam*: quando a coalescência das bolhas é retardado. Este comportamento é observado em sistemas aquosos com diâmetro de coluna menor.

Figura 16 Possíveis regimes de escoamento vapor-líquido para contato em pratos: (a) *spray*; (b) *froth*; (c) emulsão; (d) borbulhamento; (e) espuma (Adaptado de Locket, 1986).

Por outro lado, Prado e Fair (1990) apud Syeda; Afacan e Chuang (2007) estabeleceram a estrutura da dispersão no regime da massa aerada (*froth*) para o sistema metanol/água mostrado na Figura 17. Eles dividiram a dispersão em três regiões: uma região perto do prato onde o vapor entra como jatos, uma região de massa aerada (*froth*) que contém as bolhas de diferente tamanho dispersas no líquido e uma região de *spray* na parte superior. Taylor e Krishna (1993) estabeleceram a mesma estrutura para destilação de multicomponentes. Por sua vez, Lao e Taylor (1994) assumiram que esta descrição do regime *froth* poderia ser aplicada também para modelar sistemas com três fases.

Figura 17 (a) Fotografia do regime *froth* de uma mistura 67 % em massa de metanol em água sobre um prato perfurado de d.i. 0,15 m. (b) representação esquemática do regime *froth* (Adaptado de Syeda; Afacan e Chuang, 2007).

Em relação ao contato entre os líquidos em sistemas trifásicos, Lao e Taylor (1994) fizeram uma classificação dos modelos de contato: homogêneo, segregado, estratificado e disperso, os três últimos estão apresentados na Figura 18. O modelo de líquidos dispersos é o mais real de todos, porém, o mais difícil de modelar por existir o transporte de massa entre as fases líquidas. Neste modelo, considera-se um líquido disperso em outro, o qual é considerado como a fase líquida contínua, e o vapor atravessa essa dispersão. Somente a fase contínua “enxerga” a fase vapor e poderia ser aquela que molha preferencialmente a superfície interna da coluna. Higler et al. (2004) descreve que a maioria dos estudos experimentais existentes apresentaram este tipo de contato.

Figura 18 Diagrama esquemático dos modelos de contato entre líquidos (Adaptado de Lao e Taylor, 1994).

2.3.3 Base teórica para resolver o problema de destilação trifásica

Nesta seção são descritos os fundamentos sobre modelo de estágio em equilíbrio (EQ) e o modelo de estágio de não equilíbrio (NEQ), para a destilação.

a) **Modelo de equilíbrio**

O modelo de equilíbrio é descrito pelas equações MESH (**M**aterial balance, **E**quilibrium, **m**ole fraction **S**ummation, and **H**eat balance) de balanço de massa,

relação de equilíbrio, soma de frações molares e balanço de energia. Um esquema do estágio em equilíbrio é mostrado na Figura 19, conjuntamente com as equações de Ross e Seider (1980) (de 24 a 31):

Balanço de massa

$$F_j z_{ij} + V_{j+1} y_{i,j+1} + L_{j-1}^{\alpha} x_{i,j-1}^{\alpha} + L_{j-1}^{\beta} x_{i,j-1}^{\beta} = V_j y_{ij} + L_j^{\alpha} x_{ij}^{\alpha} + L_j^{\beta} x_{ij}^{\beta} \quad (24)$$

$j=1, \dots, C$

Balanço de energia

$$F_j H_j^F + Q_j + V_{j+1} H_{j+1}^V + L_{j-1}^{\alpha} H_{j-1}^{\alpha} + L_{j-1}^{\beta} H_{j-1}^{\beta} = V_j H_j^V + L_j^{\alpha} H_j^{\alpha} + L_j^{\beta} H_j^{\beta} \quad (25)$$

Soma das frações molares

$$\sum_{i=1}^C x_i^{\alpha} = \sum_{i=1}^C x_i^{\beta} = \sum_{i=1}^C y_i = 1 \quad (26)$$

Funções termodinâmicas

$$H_j^V = H_j^V \{y_i, T_i, P_i\} \quad (27)$$

$$H_j^{\alpha} = H_j^{\alpha} \{x_i^{\alpha}, T_i, P_i\} \quad (28)$$

$$H_j^{\beta} = H_j^{\beta} \{x_i^{\beta}, T_i, P_i\} \quad (29)$$

e relações de equilíbrio:

$$K_{ij}^{\alpha} = K_{ij}^{\alpha} \{y_i, x_i^{\alpha}, T_i, P_i\} \quad (30)$$

$$K_{ij}^{\beta} = K_{ij}^{\beta} \{y_i, x_i^{\beta}, T_i, P_i\} \quad (31)$$

Figura 19 Esquema de estágio em Equilíbrio. (Adaptado de Lao e Taylor, 1994 e Higler et al., 2004).

Após a simulação da coluna, a eficiência da secção pode ser estimada a fim de determinar o número de pratos reais. A eficiência de Murphree do prato compara um prato real (Figura 20a) com um prato ideal (Figura 20b).

Figura 20 Nomenclatura para definição de eficiência de prato (a) prato real (b) prato ideal para definição de E_{MV} (Adaptado de Locket, 1986).

Em que $x_{i,j}$ e y_{ij} são as frações molares no líquido e no vapor do componente i no estágio j , respectivamente. $x_{i,j-1}''$ e $y_{i,j}^*$ são as frações molares de líquido e de vapor em equilíbrio, respectivamente. A eficiência de Murphree pode ser estimada na fase vapor (E_{MV}) e na fase líquida (E_{ML}). Por exemplo, na fase vapor a eficiência está expressa pela equação 32:

$$E_{MV} = \frac{y_{ij} - y_{i,j+1}}{y_{ij}^* - y_{i,j+1}} \quad (32)$$

Para o sistema com três fases, Ross e Seider (1981) tentaram introduzir um tipo de eficiência de estágio de Murphree para ambos os líquidos (equações 33 e 34), cada líquido em equilíbrio com o vapor:

$$E_{MV}^{\alpha} = \frac{y_{ij} - y_{i,j+1}}{K_{ij}x_{ij}^{\alpha} - y_{i,j+1}} \quad (33)$$

$$E_{MV}^{\beta} = \frac{y_{ij} - y_{i,j+1}}{K_{ij}x_{ij}^{\beta} - y_{i,j+1}} \quad (34)$$

Por falta de métodos confiáveis e de valores experimentais, Ross e Seider (1981) consideraram valores arbitrários de eficiência de estágio e igualaram todas as

eficiências. Cairns e Furzer (1990) verificaram a não confiabilidade dos métodos de predição de eficiência para sistemas de três fases. Particularmente, usando a eficiência de Murphree verificaram a alta variabilidade do valor numérico, além da extrema sensibilidade a escolha do modelo termodinâmico. Lao e Taylor (1994) fizeram uma revisão da literatura sobre eficiência da destilação para três fases e encontraram grandes contradições na literatura. A introdução de uma segunda fase líquida pode ter uma forte influência (positiva ou negativa). Eficiências entre 25 e 50% não são atípicas (TAYLOR, 2007). Os autores concluíram que as estimativas baseadas no equilíbrio não davam resultados confiáveis e propuseram um modelo baseado no não equilíbrio, chamado também por outros autores como *rate based*.

b) **Modelo de não equilíbrio**

O modelo de não equilíbrio evita as aproximações de eficiência (prato) e HETP (recheio) inteiramente. Este modelo utiliza as equações de Maxwell-Stefan para modelar o transporte de massa e de calor que ocorre entre o vapor, e cada fase líquida, entre as duas fases líquidas, bem como nas interfaces, onde é assumido o equilíbrio termodinâmico (TAYLOR; KRISHNA, 1993). O esquema está mostrado na Figura 21, conjuntamente com as equações 35 até 43.

Balanco de massa

$$V_j y_{i,j} - V_{j+1} y_{i,j+1} - f_{i,j}^V + N_{i,j}^{VL^\alpha} + N_{i,j}^{VL^\beta} = 0 \quad (35)$$

$$L_j^\alpha x_{i,j} - L_{j-1}^\alpha x_{i,j-1} - f_{i,j}^{L^\alpha} - N_{i,j}^{VL^\alpha} + N_{i,j}^{L^\alpha L^\beta} = 0 \quad (36)$$

$$L_j^\beta x_{i,j} - L_{j-1}^\beta x_{i,j-1} - f_{i,j}^{L^\beta} - N_{i,j}^{VL^\beta} + N_{i,j}^{L^\alpha L^\beta} = 0 \quad (37)$$

Balanco de energia

$$V_j H_j^V - V_{j+1} H_{j+1}^V - F_j^V H_j^{FV} + E_j^{VL^\alpha} + E_j^{VL^\beta} = 0 \quad (38)$$

$$L_j^\alpha H_j^{L^\alpha} - L_{j-1}^\alpha H_{j-1}^{L^\alpha} - F_j^{L^\alpha} H_j^{FL^\alpha} - E_j^{VL^\alpha} + E_j^{LL} = 0 \quad (39)$$

$$L_j^\beta H_j^{L^\beta} - L_{j-1}^\beta H_{j-1}^{L^\beta} - F_j^{L^\beta} H_j^{FL^\beta} - E_j^{VL^\beta} + E_j^{LL} = 0 \quad (40)$$

Relações de transporte (Maxwell-Stefan)

$$\frac{z_i^{cd}}{RT^c} \frac{\partial \mu_i^{cd}}{\partial \eta} = \sum_{k=1}^C \frac{z_i^c N_k^{cd} - z_k^c N_i^{cd}}{C_t^c k_{i,k}^{cd} a^{cd}}, \quad c \in \{V, L^\alpha, L^\beta\}, \quad c \neq d \in \{V, L^\alpha, L^\beta\} \quad (41)$$

Equações na interfase

$$z_{i,j}^{cd} = K_{i,j}^{cd} z_{i,j}^{dc}, \quad (42)$$

Equação Hidráulica

$$P_j = P_{j-1} + \Delta P_{j-1} \quad (43)$$

Figura 21 Esquema de estágio de não equilíbrio (Adaptado de Lao e Taylor, 1994 e Higler et al., 2004).

Springer et al. (2003) fizeram um esquema da forma em que acontece o transporte de massa da gota dispersa até a fase vapor, mostrado na Figura 22.

Figura 22 Esquema do transporte de massa em um sistema com duas fases líquidas e uma fase vapor (Adaptado de Springer et al., 2003).

Em que: K_{eq} é a constante de equilíbrio, i e j são os componentes, V é a fase vapor, x é a fração molar do líquido, y é a fração molar do vapor, LC é o Líquido contínuo, LD é o líquido disperso. Os autores descrevem que o componente mais leve se transfere primeiro da fase líquida dispersa para a fase líquida contínua, atravessando a interface. Logo o componente se vaporiza utilizando o calor de condensação do condensado mais pesado do vapor e se difunde no vapor. Já o componente mais pesado no vapor se difunde através da interface do líquido contínuo com o vapor, condensa e se difunde na fase líquida contínua.

A incerteza principal no modelo de não equilíbrio é a ausência de um modelo de transferência de massa confiável para calcular os parâmetros necessários (por exemplo, a área interfacial eficaz e coeficientes de transferência de massa). A destilação trifásica é ainda mais difícil porque existem três interfaces (Chen et al., 2010). A complexidade destas equações exige ter ferramentas poderosas e métodos numéricos confiáveis para a sua solução.

Uma abordagem para resolver o modelo de não equilíbrio foi proposta por Eckert e Vanek (2001), com base no modelo em estado estacionário de Lao e Taylor (1994) assumindo o modelo disperso descrito por eles. Esta estratégia assumiu que a fase líquida contínua (LC) era a predominante e, portanto, existia apenas a interface do líquido contínuo com a fase vapor. Esta interface foi tratada como destilação bifásica, exceto para as propriedades físicas. As fases líquidas (contínua e dispersa) foram tratadas como uma fase líquida única e, portanto, foram estimadas as propriedades médias. Além disso, outras considerações foram assumidas, tais como o volume ocupado por qualquer fase foi considerado como idealmente misturado, a composição da fase líquida está em equilíbrio e as suas temperaturas são idênticas, não houve transporte de massa e de calor entre a fase líquida dispersa e a fase vapor, e o trabalho de expansão foi negligenciado.

A adequação desta modificação foi fundamentada na observação dos fenômenos nos pratos de destilação, por exemplo, forte agitação dos líquidos. Os autores compararam as predições usando os modelos de não equilíbrio e de equilíbrio com os dados experimentais para o sistema de água-ciclohexano-etanol, usando o simulador ASPEN PLUS (módulo RATEFRAC). Eles encontraram um melhor ajuste utilizando o modelo de não equilíbrio do que o modelo de equilíbrio.

Eckert e Vanek selecionaram o método AIChE para estimar os coeficientes binários de transporte de massa. Eles apontaram como inconveniente a não adequação do método para a coluna de laboratório utilizada. Assim, os autores modificaram o método AIChE por meio de um fator escalar multiplicativo de correção empírica, para a fase de vapor, resultando em um melhor ajuste de frações molares.

A escolha do coeficiente de transferência de massa pode influenciar os resultados da simulação, pois, este é o coração do modelo de não equilíbrio (KOOIJMAN; TAYLOR, 2008). As correlações mais frequentemente utilizadas para estimar os coeficientes de transferência de massa para pratos perfurados são: AIChE (1958), Chan e Fair (1984), Zuiderweg (1982), e Chen e Chuang (1993).

Estas correlações foram propostas, a fim de estimar a eficiência de ponto, que é a eficiência calculada, assumindo que o líquido é completamente misturado na direção vertical. O número total de unidades de transferência de massa pode estar relacionado com a eficiência de ponto pela equação 44:

$$E_{OV} = 1 - \exp(-N_{OV}) \quad (44)$$

Em que, N_{OV} é número total de unidades de transporte de massa na fase vapor, e pode ser estimado mediante a equação 45:

$$\frac{1}{N_{OV}} = \frac{1}{N_V} + \frac{\lambda}{N_L} \quad (45)$$

Em que N_V e N_L são os números de unidades de transporte de massa na fase vapor e na fase líquida, respectivamente, λ é a relação mV/L , m é a inclinação da linha de equilíbrio líquido-vapor e V e L são as vazões molares de líquido e de vapor. N_V e N_L podem ser estimados mediante as equações 46 e 47:

$$N_V = ak_V t_V \quad (46)$$

$$N_L = ak_L t_L \quad (47)$$

Sendo a a área interfacial por unidade de volume de dispersão das duas fases (1/m), k_V e k_L os coeficientes de transporte de massa na fase vapor e na fase líquida, respectivamente (m/s) e t_V e t_L os tempos de residência médios para o passo do líquido para o vapor (s)

O método publicado pela primeira vez para a eficiência de ponto foi o método AIChE (1958). Chan e Fair (1984) propuseram uma nova correlação para o N_G no modelo AIChE, usando dados de destilação. Zuiderweg (1982) desenvolveu uma correlação para prever as eficiências de ponto com base nos resultados da Fractional Research Inc., usando o método de inclinação e intercepção. De acordo com Chen e Chuang (1993), os sistemas estudados pelos autores acima citados eram tão limitados que não proporcionavam uma análise exata. Além desses cientistas, outros cientistas tentaram desenvolver correlações desde 1946 até 1982, mais nenhum deles foi reproduzível na prática. Desse modo até agora as correlações de grande aceitação, que são considerados no simulador ASPEN PLUS são: AIChE, Fair, Zuiderweg e Chen-Chuang.

A correlação Chen-Chuang abrange uma ampla gama de propriedades físicas e pode ser aplicada a outros sistemas (pelo menos para os hidrocarbonetos), uma vez que os sistemas foram testados numa vasta gama em seis níveis de pressão diferentes.

A correlação de Chen-Chuang prevê o número de unidades de transporte de massa e a resistência da fase líquida com base nas teorias de transporte de massa. As correlações para estimativa dos coeficientes binários para k_L e k_V estão nas equações 48 e 49:

$$k_L = \frac{14A_b}{(\mu_L)^{0.1}\phi^{0.14}} \left(\frac{\rho_L F^2}{\sigma^2} \right)^{1/3} \sqrt{D_L t_L} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L} \right) \frac{u_V}{a^I} \quad (48)$$

$$k_V = \frac{11A_b}{(\mu_V)^{0.1}\phi^{0.14}} \left(\frac{\rho_L F^2}{\sigma^2} \right)^{1/3} \sqrt{D_V t_V} \frac{u_V}{a^I} \quad (49)$$

Em que A_b é a área de borbulhamento (m^2), μ_V e μ_L são as viscosidades do vapor e do líquido (Pa.s), respectivamente, D_L e D_V são as difusividades do líquido e do vapor (m^2/s), F é o fator $F (u_V(\rho_V)^{0.5})$. Nestas correlações, a área interfacial está estimada a partir do método de Stichlmair, a^I (m^2). Os autores observaram que os modelos de AIChE e Fair superestimavam a eficiência de ponto para os sistemas controlados pela fase líquida porque superestimavam N_L .

Por outro lado, Mortaheb, Kosuge e Asano (2002), com base nos resultados experimentais, verificaram que a taxa de transferência global de massa na região líquido heterogênea é menor do que a taxa de transferência de massa nos sistemas homogêneos, principalmente devido ao efeito da resistência da fase líquida. Deste modo pode se deduzir que a destilação trifásica é controlada pela fase líquida e que a correlação de Chen-Chuang poderia ser aplicada para estimar os coeficientes de transferência de massa para a destilação trifásica. Outra vantagem do modelo é que inclui os efeitos da área livre, de acúmulo do líquido e de tensão superficial.

A partir dos coeficientes binários de transferência de massa, podem ser calculados os coeficientes de transferência de calor por meio do método de Chilton e Colburn (Taylor e Krishna, 1993). As equações usadas para a estimativa dos coeficientes de transporte de calor (W/m^2K) para o líquido e para o vapor estão nas equações 50 e 51:

$$h_L = \bar{k}_L \bar{\rho}_L C_{pL} \left(\frac{\lambda_L}{\bar{\rho}_L C_{pL} \bar{D}_L} \right)^{2/3} \quad (50)$$

$$h_V = \bar{k}_V \bar{\rho}_V C_{pV} \left(\frac{\lambda_V}{\bar{\rho}_V C_{pV} \bar{D}_V} \right)^{2/3} \quad (51)$$

Em que $\bar{k}_L$ e $\bar{k}_V$ são os coeficientes médios de transporte de massa, $\bar{\rho}_L$ e $\bar{\rho}_V$ são as densidades molares médias, $\bar{D}_L$ e $\bar{D}_V$ são as difusividades medias, C_{pL} e C_{pV} são os calores específicos molares e λ_L e λ_V são as condutividades térmicas, para o líquido e para o vapor, respectivamente.

A analogia de Chilton-Colburn é uma extensão da analogia de Reynolds que incorpora os números de Prandtl e Schmidt (N_{Pr} e N_{Sc}) para definir os três fatores de fluxo, j , para o transporte de momento (j_M), transporte de calor (j_H), e transporte de massa (j_D), como descrito pela equação 52:

$$j_M \equiv \frac{f}{2} = j_H \equiv \frac{h}{G C_p} (N_{Pr})^{2/3} = j_D \equiv \frac{k_c \rho}{G} (N_{Sc})^{2/3} \quad (52)$$

Em que f é o fator de atrito de Fanning, h é a entalpia molar, G é a vazão, mássica do vapor e k_c é o coeficiente de transporte de massa baseado na concentração. Em geral, os fatores de j são exclusivamente determinados pela configuração geométrica e pelo número de Reynolds (HENLEY e SEADER, 2006). No simulador ASPEN PLUS esta analogia é recomendada para estimativas no modulo RATEFRAC.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os fluidos de processo, a descrição da aparelhagem e procedimento, equipamentos utilizados na análise do teor de glicerol. São também descritas as metodologias de análise estatística dos resultados e de simulação do processo.

3.1 Fluidos de processo

- a) Na desidratação da glicerina na coluna de destilação foram utilizados: glicerina P.A., tolueno P.A. e água bidestilada com as composições segundo o planejamento descrito no item 3.3.4.1.
- b) Na análise do teor de glicerina por iodometria foram utilizadas soluções aquosas de: etilenoglicol (1:1 v/v), ácido sulfúrico (0,1 N), hidróxido de sódio (0,05 N e 0,125 N), metaperiodato de sódio (60g/L de solução de ácido sulfúrico) e formiato de sódio (1N) e fenolftaleína (95% v/v de etanol). Na determinação do teor de água por titulação Karl Fisher foram empregados o reativo de Karl Fisher e metanol 99,9% puro.

3.2 Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados na pesquisa foram:

- Agitador mecânico de alto torque; utilizado para a homogeneização da mistura água-glicerol. O agitador tem velocidades entre 100 e 2000 rpm e é utilizado para fluidos com alta viscosidade;
- pHmetro digital; utilizado para leituras potenciométricas do pH na análise do teor de glicerol por iodometria, com precisão $\pm 0,01$;
- agitador magnético; utilizado para homogeneização das amostras de glicerina que eram analisadas por iodometria;

- refratômetro; utilizado para determinar de forma rápida a concentração do glicerol dissolvido em água nas amostras de glicerina, com precisão $\pm 0,01$;
- determinador de umidade segundo Karl Fischer; utilizado para determinar o teor de água das amostras de glicerina;
- balanças; balança semi analítica com sensibilidade de $\pm 0,01$ g para medidas de vazão mássica de glicerina desidratada e de água destilada, bem como para preparação das soluções aquosas de glicerina alimentadas na coluna. Balança analítica com sensibilidade de $\pm 0,0001$ g para medidas das amostras de glicerina que foram analisadas por iodometria e para a preparação das soluções dos reagentes;
- furadeira, para fazer furos nas superfícies de teflon de acordo com o layout de prato especificado;
- Outros equipamentos de laboratório; funil de separação, béqueres de 5000 mL e 600 mL, bureta de 50 mL, pipetas graduadas de 50, 10 e 5 mL, balões volumétricos de 1000 e 500 mL, pera de sucção, funil, barras magnéticas (peixinho), seringas de 10 mL para extração de amostra da coluna de destilação, frascos de vidro para armazenagem das amostras e cronômetros para medida de tempos durante o recolhimento de líquido para avaliação da vazão.

3.3 Descrição da aparelhagem e procedimento de operação

Descrição da aparelhagem

O diagrama esquemático da instalação e a fotografia do equipamento são apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. De acordo com estas figuras a aparelhagem consta essencialmente de:

1. Sistema de alimentação da solução de glicerina, o sistema de alimentação consiste de um béquer com capacidade de 5 L, mangueiras de conexão e bomba dosadora. A bomba dosadora tem capacidade de 15 L/h e é graduada para operar

desde 0% até 100% da capacidade. A solução aquosa de glicerol era alimentada à coluna mediante a bomba dosadora, usando 5, 10 e 15% da capacidade total da bomba.

2. Coluna de destilação, a coluna modulada tem diâmetro interno da coluna de 102 mm (4 polegadas), com três pratos perfurados idênticos feitos de Teflon ®. A altura da seção do topo, e das duas seguintes foram de 450 mm, enquanto que a seção do fundo foi de 540 mm, totalizando uma altura de coluna de 1890 mm. A coluna foi isolada com material de fibra cerâmica com 30 mm de espessura e revestida com papel alumínio tal como se observa na Figura 24.

Figura 23 Diagrama esquemático da coluna experimental montada no LSTM.

Figura 24 Fotografia da coluna experimental montada no LSTM.

A Figura 25 mostra o detalhe da montagem de cada seção da coluna.

Figura 25 Detalhe da montagem da coluna e materiais utilizados.

A coluna e os vertedouros (tipo circular) foram construídos em vidro Pyrex®, a fim de permitir a visualização da massa aerada sobre o prato. O prato foi construído com placa de teflon com 3 mm de espessura. Este material oferece resistência a degradação química e térmica, além de permitir facilidade no seu manuseio. A junção do prato com a seção da coluna foi feita mediante arruelas de Viton®. Este material oferece uma excepcional resistência a altas temperaturas (204°C) e uma ampla resistência química. Supera amplamente a borracha nitrílica e outros elastômeros em aplicações gerais, tais como em vedação ajudando a prevenir vazamentos. A montagem foi sustentada mediante flanges metálicas que permitiam a junção com outra seção da coluna. Esta configuração modular permite testar diferentes layouts de prato (L_i).

As características de cada layout se encontram na Tabela 8.

Tabela 8 Especificações dos pratos perfurados usados na coluna experimental.

Especificação	Símbolo	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅
Área perfurada (mm ²)	A _h	128,7	193,0	201,1	410,2	611,2
Numero de furos (-)	N _h	16	24	25	51	76
Passo (mm)	p	14,0	12,5	15,3	10,7	8,8
Área livre (-)	φ	0,05	0,06	0,04	0,08	0,12
Área de borbulhamento (mm ²)	A _b	2730	3240,0		5096	
Diâmetro de furo (mm)	d _h	3,2	3,2		3,2	
Arranjo dos furos	Δ	triangular	triangular		triangular	
Espessura do prato (mm)	e	3,0	3,0		3,0	
Diâmetro do prato (mm)	d _T	102	102		102	
Espaçamento entre pratos (mm)	TS	450	450		450	
Área de <i>downcomer</i> (mm ²)	A _D	2720,6	2465,6		1537,65	
Número e tipo de <i>downcomer</i>	-	3 circular	2 circular		2 circular	
Diâmetro de <i>downcomer</i> (mm)	d _{dc}	18	18		18	
Área do prato (mm ²)	A _T	8171,3	8171,3		8171,3	

L_i = layout de prato, i=1,...5.

As áreas de borbulhamento e de *downcomer* foram condicionadas ao espaço ocupado pelo *downcomer* circular. Logo, com base na área de borbulhamento e na área livre desejada foi estabelecida a área perfurada. Em seguida, considerando o diâmetro de furo fixo para todos, foi estabelecido o número de furos, de acordo com a equação 53 (KISTER, 1992):

$$N_h = \frac{A_h}{\frac{\pi d_h^2}{4}} \quad (53)$$

Finalmente para estabelecer o passo entre os furos foi usada a equação 54, usada para arranjo triangular dos furos (KISTER, 1992):

$$p = d_h \left(\frac{0,905}{\frac{A_h}{A_b}} \right)^{0,5} \quad (54)$$

Nestes layouts foram testadas cinco alturas de vertedouro: 10, 25, 50, 70 e 90 mm, ajustáveis de acordo com cada projeto experimental descrito na secção 3.4.4.1.

3. Condensador de topo, o condensador está fixo horizontalmente no topo da coluna, é aberto à atmosfera, sendo a abertura localizada após as espiras de condensação.
4. Separador de topo, o separador está montado unido ao condensador através de um conector. Este consta de uma saída lateral que permite o retorno do tolueno a coluna e uma saída no fundo que permite a separação da água. A temperatura do refluxo é controlada mediante um sensor de temperatura.
5. Decantador de fundo, o decantador de fundo é parte da configuração da coluna, pois a seção do fundo da coluna consta de duas aberturas laterais, uma que permite a entrada do vapor a coluna e outra que permite o retorno do tolueno ao refeedor. Além disso, consta de uma abertura no fundo da coluna que permite a retirada da glicerina desidratada mediante uma válvula de saída.
6. Refeedor, o refeedor consta de um recipiente de vidro, que dispõe de uma entrada para a carga do tolueno, uma abertura no topo que permite a alimentação de vapor à coluna através de uma peça de união, uma abertura lateral que permite o retorno do tolueno líquido através de uma peça de união. O aquecimento é feito por meio de uma resistência elétrica cuja tensão pode ser controlada através de um reostato. O sistema elétrico pode fornecer uma voltagem de 0 a 220 V.
7. Transformador variador da voltagem, usado para regular a voltagem fornecida as duas resistências colocados no interior do refeedor, para aquecimento do tolueno. O intervalo da voltagem é de 0 a 240 V. A voltagem utilizada para fornecer o aquecimento do planejamento descrito no item 3.4.4.1 foi de 140, 160 e 180 V, posteriormente foi usado 220 V, segundo o requerimento descrito neste planejamento.
8. Manômetro, a perda de carga no prato central é medida mediante um manômetro de tubo em U. As saídas do manômetro estavam conectadas à coluna mediante umas mangueiras de teflon que permitiam o acesso às seções superior e inferior ao prato central, como observado nas Figuras 23 e 24. O líquido usado no manômetro foi água, a leitura da altura de água foi medida usando um papel milimétrico como referência.

Procedimento de operação da coluna

Os ensaios foram realizados a pressão atmosférica e com refluxo total de tolueno. A vazão de alimentação consistiu de uma solução aquosa de glicerol que era bombeada a 25 °C. A vazão de alimentação e o refluxo foram introduzidos no primeiro prato da coluna (topo). A vazão de vapor era alimentada a partir do refulvedor. O estado estacionário foi alcançado quando a temperatura e a taxa de refluxo ficaram constantes. As temperaturas da massa aerada eram medidas mediante sensores PT100 e a vazão de refluxo no topo foi medida por um rotâmetro.

O vapor de topo era recolhido em um decantador onde as fases aquosas e orgânica eram separadas. A fase orgânica, basicamente tolueno, retornava à coluna, enquanto que a fase aquosa era separada mediante uma válvula na saída. No fundo da coluna, as fases líquidas foram também separadas. A fase orgânica, tolueno, retornava ao refulvedor, enquanto que a fase inferior, composto de água e glicerol, era o produto final.

3.4 Métodos

3.4.1 Método de amostragem

Ensaio preliminares mostraram que a concentração de glicerol que entrava no prato central foi quase idêntica à concentração alimentada. Bem como, a concentração de glicerol na saída do prato central foi quase idêntica à concentração do fundo da coluna. Assim, a maioria da desidratação ocorria no prato central. Isto provavelmente devido às perturbações do refluxo e do refulvedor que impediam o desempenho eficaz no primeiro e no terceiro prato. Os pontos de amostragem foram quatro (f, i, o, b) como mostrados na Figura 23. O volume de cada amostra foi

mantido pequeno (10 mL) para não causar perturbações no perfil de composição durante toda a experiência.

3.4.2 Método de análise

Para analisar as amostras de glicerina final, foram propostos dois métodos: iodometria (IUPAC, 1982) e índice de refração (ASTM D1747-99). O teor de água foi determinado por titulação Karl Fisher (ASTM E203-08).

Dentre estes métodos pôde-se perceber que o que emprega a leitura do índice de refração da solução apresenta maior incerteza em decorrência da influência de pequenas gotículas de tolueno que se formavam na solução. Porém, este é um método rápido de análise, que possibilita boas repostas caso a amostragem seja bem realizada.

O método de titulação Karl Fischer fornece dados sobre a quantidade de água na mistura, mas deve se lembrar de que a glicerina tem propriedades higroscópicas, podendo assim facilmente adquirir umidade do ambiente, maior incerteza em amostras com volumes menores (< 1 mL), assim os resultados tinham pouca confiabilidade. Além disso, no período de realização das análises não se dispunha de uma sala apropriada, na qual a umidade e a temperatura do ambiente pudessem ser controladas.

Por fim, a iodometria é um método titrimétrico que determina o conteúdo de glicerol de uma solução utilizando 5 g de amostra. O método quantifica apenas o glicerol que reage com o metaperiodato de sódio (equação 55) e não é afetado pela umidade do ambiente:

O princípio está fundamentado na oxidação do glicerol por metaperiodato de sódio em um meio fortemente ácido. A quantificação é feita mediante titulação do ácido fórmico formado pela reação com hidróxido de sódio (0,15 N) até pH igual a $7,9 \pm 0,1$. O procedimento é descrito detalhadamente em IUPAC (1982). Os resultados obtidos foram comparados com os resultados estimados por balanço de massa. O conteúdo de glicerol é expresso em porcentagem em massa, o cálculo é feito de acordo com a equação 56:

$$\% \text{ glicerol} = (v_1 - v_2) \times N \times 0,0921 \times \frac{100}{m} \quad (56)$$

Em que v_1 é o volume em mL de NaOH (0,125 N) usado para a determinação, v_2 é o volume em mL de NaOH usado no teste em branco (amostra sem glicerol), N é a normalidade real da solução de NaOH; e m é a massa da amostra glicerina, em gramas, que reagiu com o metaperiodato de sódio.

3.4.3 Seleção de variáveis experimentais

Nesta seção são descritas as variáveis independentes e as dependentes. A seleção das variáveis independentes foi feita considerando as variáveis que podem potencialmente afetar a eficiência do transporte de massa, tais como as de processo e as geométricas:

- a) Variáveis de processo: As variáveis de processo incluem as variáveis operacionais e do sistema. As variáveis operacionais selecionadas foram a vazão de vapor de tolueno (kg/h) e vazão de alimentação (kg/h). Os níveis da vazão de vapor e da vazão de alimentação foram estabelecidos de acordo com os limites de capacidade da coluna, através da variação do reostato e da bomba

dosadora. Como variável de sistema foi selecionada a concentração de glicerol na alimentação. Inicialmente, a concentração estudada estava no intervalo de 50 a 70% de glicerol em massa (DOE 1 e DOE 2) e depois a concentração foi ampliada, de 10 a 90% de glicerol em massa (DOE 3), a fim de verificar o comportamento de desidratação em uma ampla gama de viscosidades.

- b) Variáveis geométricas: destas variáveis foram consideradas apenas as do prato perfurado, tais como a área livre (A_h/A_b) e a altura de vertedouro. De acordo com Mortaheb e Kosuge (2004), estas são as variáveis geométricas mais importantes na destilação trifásica devido à influência sobre o transporte de massa no prato (altura de líquido claro, taxa do transporte de massa de vapor e taxa de transporte de calor).

O desempenho do processo de desidratação da glicerina foi avaliado através da variável dependente: concentração de glicerol no fundo da coluna (% em massa), isto é, após a destilação trifásica e a separação por decantação. Na análise utilizando o projeto de experimentos (DOE), esta variável é mensurada como incremento da concentração de glicerol (% em massa), isto é, a diferença entre a concentração de glicerol no fundo da coluna e a concentração de glicerol na alimentação.

3.4.4 Método de avaliação dos resultados

O planejamento de experimentos e a simulação do processo foram usados para avaliar os resultados experimentais.

Planejamento de experimentos: conhecido também como *Design of Experiments* (DOE) é uma abordagem científica que permite ao pesquisador obter conhecimento, a fim de compreender o processo de uma maneira melhor e também para classificar como as variáveis independentes afetam a resposta (s) (SCHMIDT, 1997). Neste trabalho, esta abordagem foi usada para avaliar como a desidratação de glicerina foi

afetada pelas variáveis do processo e geométricas, bem como para determinar a melhor condição de estas variáveis de modo a maximizar o incremento no teor de glicerol.

Simulação de processos: ferramenta que permite prever o comportamento de um processo, usando as relações básicas de engenharia, tais como balanços de massa e de energia, equilíbrios de fase e químico e cinética da reação, fornecendo dados termodinâmicos confiáveis e condições operacionais reais (ASPEN PLUS, 1999). Esta ferramenta é usada no presente desenvolvimento para prever o desempenho do processo com base nos modelos de equilíbrio e de não equilíbrio.

3.4.4.1 Planejamento de Experimentos (DOE)

Segundo Box et al. (2005), o processo de pesquisa pode ser conduzido mediante um projeto fatorial ou um projeto fatorial fracionário, com possibilidades imediatas de melhoria do processo. Os resultados podem também indicar a necessidade de experimentos adicionais. O projeto experimental pode ser adequadamente aumentado para formar projetos compostos. Deste modo, o projeto experimental é desenvolvido em pedaços. O procedimento assim desenvolvido é chamado de concepção experimental sequencial.

O projeto composto permite obter um modelo empírico, como mostrado na equação 57:

$$Y = b_0 + \sum_i b_i X_i + \sum_i b_{ii} X_i^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} b_{ij} X_i X_j + \epsilon \quad (57)$$

em que Y é a resposta, X_i são os valores codificados dos fatores, b_0 é a média dos tratamentos se as variáveis são codificadas, b_i são os coeficientes lineares, b_{ii} são os coeficientes quadráticos, b_{ij} são os coeficientes de interação e ϵ é o erro observado

na resposta Y. Esta abordagem tem sido usada por vários autores, tais como: Dechman e Van Winkle (1959), Todd e Van Winkle (1972), Lachenmeier et al. (2006), Poroch-Seritan et al. (2011), Lefèvre et al. (2011), entre outros.

Neste trabalho, o projeto de experimentos foi utilizado de acordo com os propósitos apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Planejamento experimental proposto de acordo a cada objetivo.

DOE	Layout de prato (L_i)	Objetivo	Planejamento experimental
1	L_1	estudar os efeitos das variáveis de processo: vazão de vapor, vazão de alimentação e concentração de glicerol na alimentação.	uma concepção experimental sequencial, começando com um planejamento fatorial fracionário (2^{3-1}), com quatro pontos centrais, seguido do planejamento composto.
2	L_2	estudar o efeito da altura do vertedouro.	para cada altura de vertedouro foi realizado um planejamento fatorial fracionário (2^{3-1}) com quatro pontos centrais considerando as variáveis de processo.
3	L_3, L_4 e L_5	estudar os efeitos da área livre perfurada e da altura do vertedouro.	uma concepção experimental sequencial, começando com um planejamento fatorial fracionário (2^{3-1}), com quatro pontos centrais, seguido do planejamento composto.

Os níveis das variáveis em unidades codificadas e os valores reais são mostrados nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10. Níveis das variáveis de processo em unidades codificadas e valores originais para o DOE 1 e DOE 2, em que X_1 é a vazão de vapor de tolueno codificada, X_2 é a vazão de alimentação codificada e X_3 é a concentração de glicerol na alimentação codificada.

X_1	Vazão de vapor de tolueno (V_b) (kg/h)	X_2	Vazão de alimentação (F) (kg/h)	X_3	Concentração de glicerol na alimentação (% gli.) (% em massa)
DOE 1: efeito das variáveis de processo					
- 1	8,2	- 1	2,2	- 1	50
0	10,7	0	3,2	0	70
+1	13,2	+1	4,2	+1	90
DOE 2: efeito da altura de vertedouro					
- 1	9,3	- 1	2,2	- 1	50
0	12,3	0	3,2	0	70
+1	15,2	+1	4,2	+1	90

No DOE 1, a altura de vertedouro utilizada para o L₁ foi de 50 mm, considerado como um valor típico segundo Kister (1992). No DOE 2, a altura de vertedouro foi estudada usando o L₂, desde 10 até 70 mm.

Tabela 11. Níveis das variáveis de processo em unidades codificadas e valores originais para o DOE 3, em que X₃ é a concentração de glicerol na alimentação codificada, X₄ é a área livre codificada e X₅ é a altura de vertedouro codificada.

X ₃	Concentração de glicerol na alimentação (%gli) (% em massa)	X ₄	Área livre (Φ) (-)	X ₅	Altura de vertedouro (H _w) (mm)
-1	10	-1	0,04	-1	50
0	50	0	0,08	0	70
+1	90	+1	0,12	+1	90

As variáveis de processo foram fixadas para todos os experimentos do DOE 3. Os níveis de variação de cada variável são mostrados na Tabela 11. O intervalo de concentração de alimentação foi ampliado, para 10 até 90% de glicerol em massa, a fim de verificar o comportamento de desidratação em uma ampla gama de viscosidades. Foi utilizada a máxima vazão de vapor permitida no equipamento (23,5 kg/h) para evitar o choro da coluna, pois isto acontecia quando a coluna operava com vazões de vapor inferiores, usando a combinação do layout L₅ e 90 mm de altura de vertedouro.

A correspondência do valor codificado ao valor real pode ser feito através das relações lineares mostradas nas equações 58 a 62:

$$X_1 = \frac{V_b - V_{b\text{méd.}}}{(V_{b\text{máx.}} - V_{b\text{mín.}})/2} \quad (58)$$

$$X_2 = \frac{F - F_{\text{méd.}}}{(F_{\text{máx.}} - F_{\text{mín.}})/2} \quad (59)$$

$$X_3 = \frac{\% \text{ gli} - \% \text{ gli}_{\text{méd.}}}{(\% \text{ gli}_{\text{máx.}} - \% \text{ gli}_{\text{mín.}})/2} \quad (60)$$

$$X_4 = \frac{\Phi - \Phi_{\text{méd.}}}{(\Phi_{\text{máx.}} - \Phi_{\text{mín.}})/2} \quad (61)$$

$$X_5 = \frac{H_W - H_{W\text{méd.}}}{(H_{W\text{máx.}} - H_{W\text{mín.}})/2} \quad (62)$$

A resposta dos projetos experimentais foi o incremento da concentração de glicerol, simbolizado nos modelos empíricos como Δg . A análise estatística dos resultados foi realizada com o auxílio do software STATISTICA v.10.

3.4.4.2 Simulação

Foi usado o simulador comercial ASPEN PLUS v.7.2. As simulações foram realizadas apenas para o DOE 3, uma vez que este desenho permitiu avaliar os efeitos da área livre, altura de vertedouro e concentração de glicerol na alimentação, mantendo as melhores condições de operação obtidas no DOE 1 e DOE 2. No DOE 3 foram estudadas três concentrações de alimentação de glicerol, 10, 50 e 90 % em massa, sendo estas situações nomeadas como casos 1, 2 e 3, respectivamente, nesta seção. Portanto, todas as vazões com estes números pertencem aos casos 1, 2 e 3, respectivamente.

O modelo de simulação é elaborado de acordo com uma sequência de especificações, a saber: dos componentes, do método de propriedades, do fluxograma, das correntes de entrada, dos modelos das operações unitárias.

Os componentes neste caso foram: água, glicerol e tolueno.

O método de propriedades é uma coleção de métodos e modelos que o ASPEN PLUS usa para estimar as propriedades termodinâmicas e de transporte. A seleção de um método de propriedades apropriado é a chave da determinação da exatidão dos resultados da simulação (ASPEN PLUS, 1999). As propriedades termodinâmicas incluem: o coeficiente de fugacidade, a entalpia, a entropia, a energia livre de Gibbs e volume, enquanto que, as propriedades de transporte abrangem a viscosidade, a condutividade térmica, o coeficiente de difusão e a tensão superficial. Na presença de azeótropos, o ASPEN recomenda a utilização das equações de Wilson, NRTL, UNIQUAC ou suas respectivas modificações. Quando os parâmetros de interação não estão disponíveis, recomenda-se o uso da equação UNIFAC ou suas modificações.

De acordo com as recomendações do ASPEN e baseados nos conceitos fundamentados do item 2.1.2, o método selecionado para modelar as propriedades específicas do sistema água-tolueno-glicerol foi o modelo UNIQUAC-RK. Isto significa que o coeficiente de atividade da fase líquida global foi estimado pelo método UNIQUAC e o coeficiente de fugacidade do vapor foi estimado pelo método de Redlich-Kwong. Os parâmetros não disponíveis para o binário tolueno-glicerol foram estimados pelo UNIFAC modificado (Dortmund) (GMEHLING et al., 2002).

O fluxograma foi concebido de modo a reproduzir a configuração mostrada na Figura 23. Apenas as correntes GT, TL e FT são diferentes, pois elas fisicamente estão no fundo da coluna, que contém um decantador que permite a separação do produto de fundo (B) e o retorno do arrastador (TL e FT) para o refeedor. Além disso, o refeedor que aparece do lado direito da coluna não é válido, pois apesar de estar no fluxograma por ser a opção gráfica disponível, dentro das especificações, ele pode ser anulado. A Figura 26 mostra o diagrama esquemático usado na simulação:

Em que:

F = alimentação de glicerina
 FT = alimentação de vapor de tolueno
 V_t = vapor no topo da coluna
 V_b = vapor no fundo da coluna
 L1 = líquido condensado
 R = refluxo
 D = destilado
 GT = líquido global (glicerina e tolueno)
 B = glicerina desidratada
 TL = tolueno recuperado

Figura 26 Fluxograma desenhado no ASPEN PLUS para simulação do processo de desidratação de glicerina.

O condensador foi desenhado como um trocador de calor após o topo da coluna, isto com o objetivo de introduzir o separador de fases e facilitar a simulação, a

temperatura de condensação foi 42 °C, operado a pressão atmosférica. O refeedor foi desenhado como um trocador de calor do lado esquerdo da coluna, isto com o objetivo de alimentar na coluna apenas vapor de tolueno e reproduzir as condições experimentais, a temperatura especificada foi a de ebulição do tolueno, 107,8 °C. Os trocadores de calor foram simulados considerando-se o equilíbrio líquido-vapor.

Após o condensador foi introduzido o separador de topo, a temperatura de separação foi fixada em 42°C, temperatura média experimental. No fundo da coluna foi desenhado o separador de fundo, cuja temperatura de separação foi fixada em 25°C, isto com o objetivo de comparar com os resultados obtidos por iodometria feitos nesta temperatura. Ambos os separadores foram simulados considerando o equilíbrio líquido-líquido. O separador de topo considerou a separação de fases ricas em tolueno e em água. O separador de fundo considerou as fases ricas em glicerina e em tolueno. A coluna de destilação usada foi a RadFrac, que realiza a avaliação e cálculos rigorosos para colunas individuais, considerando tanto duas quanto três fases. A coluna foi simulada sem condensador nem refeedor. A solução da coluna foi feita usando duas abordagens: equilíbrio e não equilíbrio (módulo RATEFRAC).

A abordagem tradicional para a solução de colunas de destilação usa o conceito de equilíbrio ou estágios teóricos. Este conceito assume que as fases (vapor e líquidas) que deixam o estágio estão em equilíbrio termodinâmico. Na prática, este equilíbrio só existe nas interfaces que separam as fases. O equacionamento está descrito no item 2.3.3.

A solução baseada na abordagem do não equilíbrio é muito mais complexa, e os tempos de computação são maiores do que para o modo de equilíbrio, em particular para os problemas que envolvem muitos componentes. A solução pode aumentar com o quadrado do número de componentes. Os cálculos da coluna em modo RadFrac encontram-se na opção *rate based*, os quais foram criados pelo ASPEN no módulo RATEFRAC, estes cálculos incluem:

- balanços de massa e calor das fases líquida e vapor,
- modelos de taxa de transporte de massa e de calor para determinar a taxa de transporte na interface;
- relações de equilíbrio líquido – vapor aplicadas na interface;
- correlações para estimar os coeficientes de transporte de massa e de calor e a área interfacial.

A informação especificada para simular a coluna de destilação está mostrada na Tabela 12. Como indicado anteriormente, as concentrações de glicerol na alimentação serão denominadas como casos 1, 2 e 3 para se referir às concentrações 10, 50 e 90 % em massa de glicerol, respectivamente.

Tabela 12 Informação especificada para simular a coluna para desidratação de glicerina

Variáveis do processo, unidades, componentes e níveis das variáveis				
Variáveis	Características das variáveis e unidades	Níveis das variáveis		
		caso 1	caso 2	caso 3
Alimentação de vapor de tolueno Corrente V _b	Vazão mássica, kg/h	23,5	23,5	23,5
	Temperatura, °C	107,8	107,8	107,8
	Pressão, kPa	93,2	93,2	93,2
	Fração mássica de tolueno	1	1	1
Alimentação de glicerina Corrente F	Vazão mássica, kg/h	2,2	2,2	2,2
	Temperatura, °C	25	25	25
	Pressão, kPa	93,2	93,2	93,2
	Fração mássica			
	• glicerol	0,10	0,50	0,90
	• água	0,90	0,50	0,10
Tipo e características do interno				
Tipo de interno		Características descritas na Tabela 6		
Prato perfurado		L ₃ , L ₄ , L ₅		
Modelos de equilíbrio e de não equilíbrio				
Modelo termodinâmico	Coeficientes de atividade: UNIQUAC-RK, com estimação dos parâmetros não disponíveis pelo modelo modificado de UNIFAC (ASPEN PLUS, 2011).			
Estágios da coluna	3 (não considera refeedor nem condensador)			
Alimentação de água-glicerol (A) e refluxo (R)	sobre o estágio 1 (topo)			
Alimentação de tolueno (V _b)	abaixo do estágio 3 (fundo)			
Modelo de equilíbrio				
Equilíbrio de fases	Líquido-líquido-vapor			
Fases líquidas	Uma fase rica em glicerina e uma fase rica em tolueno			
Modelo de não equilíbrio				
Equilíbrio de fases	Líquido-vapor (considera-se as propriedades médias das duas fases líquidas, abordagem de Eckert e Vanek, 2001).			
Modelo de fluxo	Misturado, apropriado para colunas de diâmetros menores (Taylor e Krishna, 1993).			
Transporte de massa	Coeficientes binários de transporte de massa (correlação Chen-Chuang, 1993)			
Transporte de calor	Coeficientes de transporte de calor. Estimado pela analogia de Chilton e Colburn (Taylor e Krishna, 1993).			
Resistência no filme	Resistência à difusão na fase vapor e na fase líquida sem reação química.			
Correção da não idealidade	Correção na fase líquida e na fase vapor.			
Fator de espuma	0,65 (Kister, 1992)			
Fator de aeração	0,5 (Kister, 1992)			
Método para a estimativa de inundação	Kister e Hass (1990) apud Perry e Green (2008)			

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo se materializam todos os conceitos estudados na revisão da literatura abordada no capítulo 2, especificamente, para o caso da desidratação da glicerina por destilação trifásica. Assim, fazendo uso dos materiais e métodos descritos no capítulo 3, foram desenvolvidos os experimentos, cujos resultados são apresentados e discutidos aqui.

Os objetivos específicos desta etapa são: a estimativa dos efeitos das variáveis independentes na desidratação da glicerina e a obtenção dos modelos empíricos mediante a análise estatística da regressão; a simulação do processo de desidratação da glicerina no ASPEN PLUS utilizando o modelo de estágio de equilíbrio (EQ) e o modelo de estágio de não equilíbrio (NEQ); a comparação dos valores preditos pelos modelos estatísticos e fenomenológicos com os resultados experimentais; a constatação da proximidade das predições da análise estatística com os resultados obtidos por simulação. Finalmente, a proposta do layout (L_i) mais apropriado para desidratação da glicerina, bem como as melhores condições operacionais.

4.1 Análise estatística dos projetos de experimentos (DOE)

4.1.1 DOE 1 - Efeito das variáveis de processo

Durante a realização dos ensaios do DOE 1, o regime visualizado nos três pratos correspondia ao regime *froth*. Utilizando como referência a Figura 15 (constante de capacidade em função do parâmetro de fluxo), confirmou-se que este regime era *froth*. Pois, para 450 mm de espaçamento entre pratos, o parâmetro de fluxo foi em média igual a 0,04, inferior a 0,1, limite com o regime de emulsão, e superior a 0,015, limite com o regime spray.

Por outro lado, a fim de verificar a hipótese do modelo de contato dos líquidos, assumido como disperso, foi misturado um pigmento solúvel apenas na mistura água-glicerina. O comportamento encontrado no prato foi aparentemente o modelo disperso, onde gotículas finas de solução aquosa de glicerol são dispersas num líquido contínuo constituído por tolueno. Este comportamento pode ser observado na Figura 27.

Figura 27 Fotografia da glicerina com pigmento (insolúvel em tolueno), que ilustra a dispersão de uma fase líquida (glicerina) em uma fase contínua (tolueno).

O DOE 1 foi utilizado para estudar os efeitos das variáveis de processo: vazão de vapor de tolueno, vazão de alimentação de glicerina e concentração de glicerol na alimentação. Neste conjunto de ensaios a amostragem foi feita no fundo da coluna, depois que entrava em estado estacionário, 80 minutos aproximadamente após o início da alimentação. Como foi mencionado no capítulo 2, as concentrações de glicerol na alimentação e no fundo da coluna foram determinadas por índice de refração, Karl Fisher e iodometria. Porém, devido às interferências nas duas primeiras análises, os resultados aqui apresentados correspondem às leituras feitas por iodometria. Lembrando que a resposta é o incremento da concentração de glicerol, Δg (conc. de glicerol no fundo da coluna - conc. de glicerol alimentado).

Inicialmente, os testes foram realizados de acordo com um planejamento fatorial fracionário 2^{3-1} , com quatro pontos centrais, totalizando oito ensaios. Os níveis das variáveis em unidades codificadas e os valores reais estão na Tabela 10 do capítulo 2, mostrada novamente na Tabela 10 a.

Tabela 10 a. Níveis das variáveis de processo em unidades codificadas e valores originais para o DOE 1 e DOE 2, em que X_1 é a vazão de vapor de tolueno codificada, X_2 é a vazão de alimentação codificada e X_3 é a concentração de glicerol na alimentação codificada.

X_1	Vazão de vapor de tolueno (V_b) (kg/h)	X_2	Vazão de alimentação (F) (kg/h)	X_3	Concentração de glicerol na alimentação (% gli.) (% em massa)
DOE 1: efeito das variáveis de processo					
- 1	8,2	- 1	2,2	- 1	50
0	10,7	0	3,2	0	70
+1	13,2	+1	4,2	+1	90
DOE 2: efeito da altura de vertedouro					
- 1	9,3	- 1	2,2	- 1	50
0	12,3	0	3,2	0	70
+1	15,2	+1	4,2	+1	90

A análise estatística dos resultados está na Tabela 13. Este projeto permite a estimativa de quatro efeitos e o erro puro. Os efeitos principais são confundidos com interações de dois fatores e a curvatura do modelo.

Tabela 13 Efeitos e coeficientes das variáveis de processo no incremento da concentração de glicerol e a ANOVA para o projeto fatorial fracionário 2^{3-1} , para a desidratação de glicerina em coluna de pratos perfurados.

Efeitos e coeficientes estimados para o desenho fatorial fracionário 2^{3-1}						
Termo	Termos confundidos	Efeito	Coeficiente	SE Coef.	t	Valor de p
Média	$I+X_1 \times X_2 \times X_3$		7,65	1,01	7,57	0,005
X_1	$X_1 + X_2 \times X_3$	2,40	1,20	1,01	1,19	0,320
X_2	$X_2 + X_1 \times X_3$	-3,50	-1,75	1,01	-1,73	0,182
X_3	$X_3 + X_1 \times X_2$	-5,20	-2,60	1,01	-2,57	0,082
Curvatura			3,73	1,43	2,61	0,080
Análise de variância para o desenho fatorial fracionário 2^{3-1}						
Fonte	GL	Soma de quadrados	Média quadrada	F (razão)	Valor de p	
Efeitos principais	3	45,05	15,02	3,68	0,16	
Curvatura	1	27,75	27,75	6,80	0,08	
Erro puro	2	12,25	4,08			

$$R^2 = 85,60\%; R^2_{\text{adj}} = 66,40\%$$

Embora não faça sentido a estimativa dos coeficientes (por ser combinação linear entre os efeitos confundidos) e a ANOVA da regressão, vê-se que já existem tendências claras da variação da desidratação da glicerina em função das variáveis independentes estudadas.

A análise da Tabela 13 mostrou uma suspeita de curvatura, através de $p = 0,08$. Além disso, houve uma ambiguidade no efeito de X_3 (conc. de glicerol na alimentação codificada) que na verdade se confundia com o efeito $X_1 \times X_2$ (vazão de vapor de tolueno cod. e vazão de alimentação cod., respectivamente). Assim, existiam duas questões: há termos quadráticos no modelo?. A interação $X_1 \times X_2$ é significativa? Estas perguntas foram respondidas com um

projeto composto de segunda ordem: fração complementar (quatro ensaios) e seis pontos axiais. A matriz de ensaios e os resultados do incremento da concentração de glicerol (% em massa) encontram-se na Tabela 14. Os efeitos e os coeficientes das variáveis de processo estão mostrados na Tabela 15.

Tabela 14 Matriz de ensaios para o estudo da influencia das variáveis de processo no incremento da concentração de glicerol na coluna piloto, seguindo um planejamento fatorial composto, com 4 pontos centrais

N °	Vazão de vapor de tolueno cod.	Vazão de alimentação cod.	Concentração de glicerol na alimentação cod.	Incremento da concentração de glicerol (% em massa)
	X_1	X_2	X_3	Δg
1	-1	-1	-1	8,0
2	+1	-1	-1	13,2
3	-1	+1	-1	7,3
4	+1	+1	-1	7,3
5	-1	-1	+1	5,6
6	+1	-1	+1	8,8
7	-1	+1	+1	4,1
8	+1	+1	+1	4,5
9	0	0	0	10,5
10	0	0	0	14,4
11	0	0	0	10,4
12	0	0	0	10,2
13	-1	0	0	9,8
14	+1	0	0	13,0
15	0	-1	0	12,1
16	0	+1	0	7,8
17	0	0	-1	5,7
18	0	0	+1	6,0

Tabela 15 Efeitos e coeficientes das variáveis de processo sobre o incremento da concentração de glicerol e a ANOVA da regressão para o projeto fatorial composto para a coluna experimental

Efeitos e coeficientes estimados para o desenho fatorial composto						
Fator	Regres. Coef.	SE	t(3)	p	-95% C.L.	+95% C.L.
Média	11,03	0,57	19,30	0,000	9,79	12,26
Vazão de vapor de tolueno cod. (X_1)	1,20	0,51	2,35	0,035	0,09	2,30
Vazão de alimentação cod. (X_2)	-1,67	0,51	-3,27	0,006	-2,77	-0,57
Conc. de glicerol na alim. cod. (X_3)	-1,25	0,51	-2,45	0,029	-2,35	-0,15
Conc. de glicerol na alim. cod. (X_3^2)	-3,97	0,77	-5,19	0,0002	-5,63	-2,32
Análise de variância para o desenho fatorial composto						
Fonte	SS	DF	MS	F (razão)	p	
Regressão	128,14	4	32,03	12,28	0,000	
Linear	57,91	3	19,30	7,40	0,004	
Quadrático	70,22	1	70,23	26,91	0,000	
Erro residual	33,93	13	2,61			
Falta de ajuste	21,68	10	2,17	0,53	0,804	
Erro puro	12,25	3	4,08			
Total	162,07					

$$R^2 = 0,79; R^2_{\text{adj}} = 0,73$$

A Tabela 16 mostra a ANOVA da regressão sem falta de ajuste ($p = 0,804$), indicando que o modelo representa o comportamento do fenômeno no domínio estudado. A comparação entre os coeficientes, e os erros padrão sugere que os coeficientes de X_1 , X_2 , X_3 e X_3^2 , cujos valores de p são menores do que 0,10 necessitam de interpretação, enquanto que os coeficientes restantes têm a mesma magnitude do ruído. Não há nenhuma evidência de interação significativa. Portanto, as variáveis envolvidas podem ser interpretadas separadamente.

O modelo ajustado para as variáveis codificadas é mostrado na equação 63. O ajuste do modelo foi interpretado pelo coeficiente de determinação ($R_{adj}^2 = 0,73$) e a análise de resíduos. O modelo explicou 73% da variabilidade.

$$\Delta g = 11,02 + 1,20 X_1 - 1,67 X_2 - 1,25 X_3 - 3,98 X_3^2 \quad (63)$$

O modelo mostra que os efeitos de X_1 (vazão de vapor de tolueno cod.) e X_2 (vazão de alimentação cod.) são significativos, mas os sinais são opostos. Positivo para X_1 , e negativo, para X_2 . A vazão de alimentação influencia cerca de 40% a mais do que a vazão de vapor, porém com tendências contrárias, o aumento da vazão de vapor aumenta a desidratação e o aumento da vazão de alimentação diminui a desidratação. As superfícies de resposta, segundo o modelo, estão mostradas na Figura 28.

Figura 28 Superfície de resposta obtida com o modelo da equação (63), fixando X_1 (vazão de vapor de tolueno cod.) e variando X_2 (vazão de alimentação cod.) e X_3 (concentração de glicerol na alimentação cod.) conforme indicado em cada condição.

A concentração de glicerol na alimentação passa por um máximo por volta de 67% em massa de glicerol, o que corresponde a $X_3 = -0,157$ para o DOE 1.

A Figura 28 é a representação gráfica da equação 63, fixando-se a vazão de vapor codificada nos níveis mínimo (-1) (Figura 28 a), médio (0) (Figura 28 b) e máximo (+1) (Figura 28 c). O efeito positivo da vazão de vapor de tolueno indica que quanto maior vazão de vapor de tolueno maior é o transporte de massa, devido à maior agitação no prato.

Por outro lado, quando a vazão de alimentação aumenta, há uma redução no incremento da concentração de glicerol. Segundo Mahiout e Vogelpohl (1984), com altas vazões do líquido, há um acúmulo maior do líquido e uma redução na intensidade de quebra das bolhas, proporcionando a diminuição da altura da massa aerada com conseqüente aumento da densidade global e diminuição da área interfacial.

A diferença deste estudo em comparação com o estudo de Mahiout e Vogelpohl (1984) é que a vazão de líquido contém duas fases líquidas, uma continua e outra dispersa. Esta fase dispersa causa um efeito negativo, devido a maior resistência ao transporte de massa. Portanto, o melhor desempenho da desidratação ocorre usando baixas vazões de alimentação de glicerina.

Fisicamente, o efeito da concentração de glicerol na alimentação pode ser explicado pela interação molecular, devido às ligações de hidrogênio, como explicado por Hayashi et al (2005) e Dashnau et al. (2006). Hayashi et al. (2005) dividiram as soluções aquosas de glicerol em dois grupos. Segundo eles, a fração molar crítica de glicerol é de 0,4 fração molar (77,3% em massa), onde as pontes de hidrogênio glicerol estão em equilíbrio com as ligações de hidrogênio com água. Assim, as soluções pobres de glicerol contêm até 0,4 de fração molar de glicerol e, depois disso, as soluções são consideradas como ricas em glicerol. Isto influencia nas propriedades físicas das soluções aquosas de glicerol, deste modo, o comportamento será diferente dependendo se a solução é rica ou pobre em glicerol.

Já Dahsnau et al. (2006) descreveram o comportamento das ligações de hidrogênio da água com o aumento da concentração de glicerol:

- a) “em concentrações mais baixas de glicerol, mais baixo do que 0,15 (47,4% em massa), o número médio de ligações de hidrogênio com água na primeira camada de hidratação cresce à custa de interações da água na solução. Estas interações diminuem com o aumento de glicerol”. Isto explica porque até 0,15 de fração molar de glicerol a retirada de água aumenta a medida que a concentração de glicerol aumenta.
- b) “de 0,15 (47,4% em massa) a 0,27 (65,4% em massa), há uma redução no número de ligações de hidrogênio com água, as interações glicerol-glicerol tornam-se as principais e finalmente há uma interrupção a tal ponto que a natureza da rede de ligação de hidrogênio é perturbada”. A separação da água, provavelmente, é mais fácil nesse intervalo de concentrações de glicerol, devido a estas alterações nas ligações de hidrogênio.
- c) “após este intervalo, a água que é um forte receptor de ligações de hidrogênio, é menos disponível, pois é mais provável que seja associado aos grupos OH de glicerol (polar) do que ao grupo alquila (não polar). Por outro lado, em concentrações altas de glicerol, a junção de grupos alquila pode limitar as interações das ligações de hidrogênio, porém, as misturas imitam o padrão de ligação de hidrogênio vista no gelo, mesmo que a cristalização não ocorra”. Portanto, devido a este fenômeno, é provável que seja novamente mais difícil para o arrastador retirar a água na mistura.

Além do efeito das ligações de hidrogênio, o efeito da viscosidade desempenha outro papel importante no transporte de massa em altas concentrações de glicerol, limitando a difusão da água da fase líquida dispersa para a fase líquida contínua, resultando em menores taxas de transporte de massa do líquido.

A Figura 29 mostra as fotografias da desidratação usando as três concentrações de glicerol na alimentação:

Figura 29 Fotografias do regime de escoamento sobre o prato perfurado, usando (a) tolueno puro e tolueno mais alimentação de 50 (b), 70 (c) e 90 (d) % de glicerol em massa.

Como pode ser visto, o líquido entra pelo *downcomer* do prato (lado direito das fotografias) e sai pelo vertedouro de saída (lado esquerdo das fotografias). Na fotografia 29 a, o líquido sobre o prato é tolueno puro, o regime é basicamente *froth*. Já nas fotografias 29 b a 29 d, o regime *froth* é mais acentuado, com aparição de bolhas na superfície e um pouco de gotas no topo da massa aerada (*splash*), tal

como descrito por Lao e Taylor (1994) para destilação trifásica. Observa-se também que o tamanho das gotas aumenta à medida que a concentração da glicerina aumenta e o *splash* vai diminuindo. Na fotografia 29 b o efeito hidrofóbico do tolueno é perceptível pela turbidez do líquido no prato.

As condições de funcionamento foram verificadas através da estimativa dos limites de operação e a localização das condições experimentais. As cargas máximas e mínimas do vapor, bem como as cargas máximas do líquido foram estimadas segundo descrito por Stichlmair e Fair (1998) (item 2.3.2). Já para a carga mínima de líquido ($\dot{V}_L/l_c$), Stichlmair e Fair (1998) não recomendam uma correlação, o limite

inferior recomendável pode ser $2 \text{ m}^3/\text{m.h.}$, porém, em colunas com diâmetro inferior, este valor pode ser consideravelmente menor. As estimativas foram feitas para o prato central, pois o comportamento deste prato não é perturbado pela alimentação de glicerina e pelo refluxo (prato do topo) ou pela entrada de vapor à coluna (prato do fundo). A Figura 30 mostra as condições experimentais de funcionamento no DOE 1 e a região de operação para o layout L_1 .

Figura 30 Condições experimentais de funcionamento da coluna no DOE 1, e região de operação usando o layout L_1 com $\Phi = 0,05$.

De acordo com a Figura 30, os ensaios foram realizados dentro da região de operação da coluna para este layout (L_1). A carga de vapor experimental foi estimada segundo a equação na equação 64, nas condições do prato central:

$$u_V = \frac{V_b}{\rho_V * 3600 * A_b} \quad (64)$$

Em resumo, o maior aumento de glicerol para este layout (L_1) foi encontrado operando com vazão de vapor de tolueno = 13,2 kg/h ($X_1 = 1$), vazão de alimentação = 2,2 kg/h ($X_2 = -1$) e concentração de glicerol na alimentação = 67% em massa ($X_3 = -0,15$), cujo incremento da concentração de glicerol foi de 14%, esta foi uma concentração de glicerol no fundo igual a 81% em massa.

4.1.2 DOE 2 – Efeito da altura de vertedouro

Nesta seção, apresentam-se os resultados do estudo do efeito da altura de vertedouro. De acordo com Stichlmair e Fair (1998), o intervalo de altura de vertedouro mais usado está entre 30 e 70 mm, porém a altura mínima de vertedouro é normalmente fixada em aprox. 5 mm. Baseados nesta referência, as alturas estudadas neste trabalho foram: 10, 25, 50 e 70 mm.

O regime de escoamento observado também foi *froth*, e os valores do parâmetro de fluxo estiveram no intervalo de 0,02 e 0,05. Do mesmo modo, estes valores foram observados segundo a Figura 15 (constante de capacidade em função do parâmetro de fluxo), e confirmou-se que este regime era *froth*.

Para cada altura de vertedouro foi desenvolvido um planejamento fatorial fracionário, considerando as variáveis de processo como variáveis independentes e o incremento da concentração de glicerol como variável dependente.

A matriz de ensaios dos experimentos, bem como, os resultados experimentais para cada altura de vertedouro estão mostrados na Tabela 16. Os níveis de variação (codificadas e reais) estão na Tabela 10 do capítulo 2.

Tabela 16 Matriz de ensaios para o estudo da influencia das variáveis de processo no incremento da concentração de glicerol, para cada altura de vertedouro, seguindo um planejamento fatorial 2^{3-1} com 4 pontos centrais.

N	Vazão de vapor de tolueno	Vazão de alimentação	Concentração de glicerina na alim.	Incremento da concentração de glicerol (% massa)			
	X_1	X_2	X_3	10 mm	25 mm	50 mm	70 mm
1	- 1	- 1	+1	4,78	6,18	6,85	7,07
2	+1	- 1	- 1	15,36	15,87	17,24	20,21
3	- 1	+1	- 1	1,73	3,26	3,16	4,19
4	+1	+1	+1	5,14	5,72	6,28	6,43
5	0	0	0	8,60	9,87	9,04	10,67
6	0	0	0	7,48	8,86	9,40	10,46
7	0	0	0	8,54	10,29	9,57	10,92
8	0	0	0	7,23	9,43	9,57	10,48

A análise de regressão foi feita para cada projeto fatorial considerando apenas os efeitos principais e o ajuste dos modelos foi interpretado pelos coeficientes de determinação e análise de resíduos. Houve uma curvatura significativa em cada projeto, mostrando a mesma tendência verificada no DOE 1. No entanto, as curvaturas dos modelos foram desprezadas, porque o interesse era de apenas comparar as alturas de vertedouro. A Tabela 17 mostra os modelos obtidos (equações 65 a 68) os quais são válidos apenas nos intervalos estudados das variáveis independentes.

Tabela 17 Modelos de incremento da concentração de glicerol (Δg) para cada altura de vertedouro (H_w) desprezando a curvatura do modelo.

Modelo	H_w (mm)	Eq.
$\Delta g = 6,75 + 3,50X_1 - 3,32X_2 - 1,79X_3$	10	65
$\Delta g = 7,76 + 3,04X_1 - 3,27X_2 - 1,81X_3$	25	66
$\Delta g = 8,38 + 3,38X_1 - 3,66X_2 - 1,82X_3$	50	67
$\Delta g = 9,47 + 3,84X_1 - 4,16X_2 - 2,73X_3$	70	68

Comparando os quatro modelos apresentados na Tabela 17, observa-se que a constante e os coeficientes aumentam em valores absolutos quando a altura de

vertedouro aumenta. O coeficiente de X_2 (vazão de alimentação cod.) é negativo, isto é, quanto maior este valor, menor o incremento da concentração de glicerol. Por exemplo, o aumento é cerca de 15 pontos percentuais quando a concentração de alimentação é de 50%, mas o aumento é de cerca de 5 pontos percentuais quando a concentração é de 90%. Além disso, o coeficiente de X_1 (vazão de vapor de tolueno cod.) é sempre positivo e superior para a altura de vertedouro de 70 mm. A melhor separação ocorre usando 70 mm de altura de vertedouro.

A Figura 31 mostra o incremento da concentração de glicerol % (em massa). Os símbolos cheios representam os pontos do planejamento fatorial fracionário e os pontos vazios representam os pontos centrais.

Figura 31. Efeitos da altura de vertedouro (H_W) e variáveis operacionais X_1 (vazão de vapor de tolueno cod.), X_2 (vazão de alimentação cod.), X_3 (concentração de glicerol na alimentação cod.) sobre o incremento da concentração de glicerol, de acordo com a concepção fatorial fracionária.

Os primeiro e segundo conjuntos de pontos na Figura 31 (usando baixa vazão de vapor de tolueno) mostram que a desidratação é mais controlada pela vazão de alimentação do que pela concentração de glicerol na alimentação.

O terceiro conjunto de pontos mostra os níveis mais elevados de incremento da concentração de glicerol, indicando que eles são as melhores condições das

variáveis operacionais. Neste caso, o efeito positivo da altura de vertedouro pode ser visto claramente.

No quarto conjunto de pontos, em que todas as variáveis independentes operam nos seus níveis máximos, observa-se que o incremento da concentração de glicerol é relativamente baixo, mesmo a uma alta vazão de vapor de tolueno. O quinto conjunto de pontos mostra o desempenho médio de todas as condições e o efeito da altura de vertedouro pode ser visto neste grupo. A diferença entre o terceiro e quarto conjunto de pontos é a vazão de alimentação e concentração de glicerol na alimentação, que são opostas. O principal efeito entre estes grupos é a concentração de glicerol na alimentação.

Comparando os segundo e terceiro conjuntos de pontos, é evidente que, para este conjunto, as condições do processo foram mais significativas do que a altura de vertedouro.

Finalmente, os resultados demonstraram que, para a destilação trifásica com uma fase líquida dispersa viscosa, apesar da altura de vertedouro ter um efeito positivo, a desidratação do glicerol depende principalmente das condições operacionais, dentro do domínio experimental estudado.

Do mesmo modo que para o DOE 1, as condições de funcionamento experimentais para o DOE 2 e a região de operação para o layout L_2 foram estimadas, e estão mostradas na Figura 32.

Figura 32 Condições experimentais de funcionamento da coluna no DOE 2, e região de operação usando o layout L_2 com $\Phi = 0,06$.

De acordo com a Figura 32, os ensaios foram conduzidos dentro da região de operação. Por outro lado, comparando os layouts L_1 e L_2 , pode ser visto que quando a área livre aumenta as cargas máxima e mínima de vapor também aumentam, porém a carga máxima do líquido diminui. No caso da carga máxima do líquido, além da influencia da área livre, outro fator importante é a altura de vertedouro, pois à medida que este aumenta, a perda de carga também aumenta, reduzindo assim a carga máxima do líquido.

4.1.3 DOE 3 - Efeitos da área livre, da altura de vertedouro e da concentração de glicerol na alimentação

Nesta seção foram avaliados os efeitos da área livre, altura de vertedouro e concentração de glicerol na alimentação usando os layouts de prato L_3 , L_4 e L_5 .

Os ensaios do DOE 3 foram desenvolvidos utilizando a mínima vazão de alimentação, tal como recomendado pelas análises DOE 1 e DOE 2. A vazão de vapor de tolueno foi a máxima possível no equipamento. Pois, como será demonstrado mais adiante, quando era usado o L₅, não era possível operar usando a máxima vazão de vapor estabelecida nos DOEs 1 e 2 devido ao choro do prato. Por outro lado, as alturas de vertedouros estudadas foram a partir de 50 mm, já que segundo o DOE 2, com alturas inferiores a 50 mm o incremento da concentração de glicerol era quase o mesmo.

O comportamento do regime de escoamento foi de novo froth, segundo a leitura na Figura 15, os parâmetros de fluxos obtidos a partir das condições no segundo prato estiveram compreendidos entre 0,053 e 0,067, inferiores a 0,1, limite com a emulsão e superiores a 0,015, limite com o regime de spray.

Inicialmente, os ensaios foram realizados de acordo com um planejamento fatorial fracionário 2^{3-1} , com quatro pontos centrais, totalizando oito ensaios. A análise estatística dos resultados mostrou uma curvatura significativa, por meio de $p \ll 0,1$, além de uma ambiguidade no efeito da variável X_3 (conc. de glicerol na alim.), que pode ser confundido com o efeito da interação $X_4 \times X_5$ (área livre e altura de vertedouro). Novamente surgiram as mesmas perguntas que a análise do DOE 1: Será que existem termos quadráticos no modelo? A interação $X_4 \times X_5$ é significativa? Deste modo, foi desenvolvido um projeto composto experimental de segunda ordem, compreendendo a fração complementar (quatro ensaios) e os seis pontos axiais.

A matriz de ensaios e os resultados do incremento da concentração de glicerol (% em massa) encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 Matriz de ensaios para o estudo da influencia das variáveis geométricas e concentração de glicerol na alimentação no incremento da concentração de glicerol na alimentação, seguindo um planejamento fatorial composto, com 4 pontos centrais.

N °	Área livre cod.	Altura de vertedouro cod.	Concentração de glicerol na alim.cod.	Incremento da concentração de glicerol (% em massa)
	X_4	X_5	X_3	Δg
1	-1	-1	-1	8,31
2	+1	-1	-1	6,18
3	-1	+1	-1	7,14
4	+1	+1	-1	3,98
5	-1	-1	+1	9,03
6	+1	-1	+1	5,45
7	-1	+1	+1	7,10
8	+1	+1	+1	6,74
9	0	0	0	28,20
10	0	0	0	29,92
11	0	0	0	31,41
12	0	0	0	30,89
13	-1	0	0	29,73
14	+1	0	0	22,86
15	0	-1	0	21,93
16	0	+1	0	28,19
17	0	0	-1	6,46
18	0	0	+1	9,20

Os parâmetros e a ANOVA da regressão estão mostrados na Tabela 19

Tabela 19 Efeitos e coeficientes das variáveis geométricas e concentração de glicerol na alimentação sobre o incremento da concentração de glicerol e a ANOVA para o DOE 3, lembrando que X_1 e X_2 foram fixas para todos os ensaios, em valores reais, $V_b = 23,5$ kg/h e $F = 2,2$ kg/h.

Efeitos e coeficientes estimados para o desenho fatorial composto						
Fator	Regres. Coef.	SE	t(3)	p	-90% C.L.	+90% C.L.
Média	28,72	0,55	52,06	0	27,43	30,02
L. Conc. de glicerol na alim. (X_3)	1,26	0,46	2,75	0,071	0,18	2,34
Q. Conc.de glicerol na alim. (X_3^2)	-19,98	0,82	-24,29	0	-21,91	-18,04
L. Área livre (X_4)	-1,56	0,46	-3,4	0,042	-2,64	-0,48
Q. Altura de vertedouro (X_5^2)	-2,21	0,82	-2,68	0,075	-4,14	-0,27
Análise de variância para o desenho fatorial composto						
Fonte	SS	DF	MS	F (razão)	p	
L. Conc. de glicerol na alim. (X_3)	15,82	1	15,82	7,54	0,07	
Q. Conc. de glicerol na alim. (X_3^2)	1237,22	1	1237,22	589,83	0	
L. Área livre (X_4)	24,31	1	24,31	11,59	0,04	
Q. Altura de vertedouro (X_5^2)	15,12	1	15,12	7,21	0,07	
Falta de ajuste	81,19	10	8,12	3,87	0,15	
Erro puro	6,29	3	2,1			
Total	2138,76	17				

$$R^2 = 0,96; R_{adj}^2 = 0,95$$

A Tabela 19 mostra a ANOVA para a regressão sem falta de ajuste ($p = 0,15$), indicando que o modelo representa o comportamento do fenômeno no domínio estudado. O planejamento composto permitiu a construção de um modelo quadrático. O ajuste do modelo foi interpretado pelo coeficiente de determinação ($R_{\text{adj}}^2 = 0,95$) e a análise de resíduos. O modelo explicou 95% da variabilidade a partir deste processo.

A comparação dos coeficientes com os seus erros padrão sugerem que os coeficientes de X_3 , X_3^2 , X_4 e X_5^2 , cujos valores de p são menores do que 0,10 necessitam de interpretação, enquanto que os coeficientes restantes têm a mesma magnitude de ruído. Não há nenhuma evidência de interação significativa. Portanto, as variáveis envolvidas podem ser interpretadas em separado. O modelo ajustado apresentado na equação 69 foi obtido, e a superfície de resposta, de acordo com o modelo, é mostrada na Figura 33.

$$\Delta g = 28,72 + 1,26 X_3 - 19,98 X_3^2 - 1,56 X_4 - 2,21 X_5^2 \quad (69)$$

Figura 33. Superfície de resposta obtida com o modelo da equação (69), fixando X_4 (área livre cod.) e variando X_5 (altura de vertedouro cod.) e X_3 (concentração de glicerol na alimentação cod.).

O modelo mostra que o efeito de X_4 (área livre cod.) é negativo, mostrando que os melhores incrementos de glicerol são obtidos utilizando áreas inferiores ($\Phi = 0,04$). O efeito de X_5 (altura de vertedouro cod.) foi quadrático com um ponto de máximo, sugerindo que o uso de altura de vertedouro perto de 50 mm ou 90 mm produz incrementos mais baixos de glicerol, melhores incrementos são obtidos com 70 mm de vertedouro.

A influência de X_3 (concentração de glicerol na alimentação cod.) possui dois coeficientes importantes: linear e quadrático. Como mostrado na Figura 33, há um ponto máximo em $X_3 = 0$ (50% de glicerol em massa).

O maior incremento da concentração de glicerol neste projeto de experimentos composto foi encontrado com $X_4 = -1$, $X_5 = 0$ e $X_3 = 0$.

Fisicamente, a área livre e a altura de vertedouro afetam as taxas de transporte de massa sobre os pratos. A medida que a área livre dos pratos diminui a concentração de glicerol no fundo aumenta. Isso corrobora com Kister (1992), que refere que existe alguma indicação de que quanto menor é a área livre maior é a eficiência.

Por outro lado, Kister (1992) disse que alturas de vertedouro mais elevadas proporcionam maior nível de líquido no prato durante o regime de *froth*. Isso aumenta a área interfacial e o tempo de residência, o que deve aumentar a eficiência, mas esse aumento é geralmente menor para altura de vertedouros entre 38 mm e 76 mm. Esperava-se que usando uma altura de vertedouro de 90 mm a desidratação aumentasse, porém, aconteceu o contrário. Especificamente, neste trabalho, observou-se uma ligeira tendência de máximo em torno de 70 mm de altura de vertedouro.

Os efeitos das variáveis geométricas não foram substanciais, quando comparadas com o efeito da concentração de glicerol na alimentação; esta última variável de processo foi a mais importante.

As condições de funcionamento da coluna e a região de operação foram também determinadas para cada layout (L_3 , L_4 e L_5) segundo o procedimento explicado no DOE 1, e estão apresentadas nas Figuras 34 a 36.

Figura 34 Condições experimentais de funcionamento da coluna segundo o DOE 3, e região de operação usando o layout L_3 com $\Phi = 0,04$.

Figura 35 Condições experimentais de funcionamento da coluna segundo o DOE 3, e região de operação usando o layout L_4 com $\Phi = 0,08$.

Figura 36 Condições experimentais de funcionamento da coluna segundo o DOE 3, e região de operação usando o layout L_5 com $\Phi = 0,12$.

Segundo as Figuras 34, 35 e 36, os ensaios do DOE 3 foram realizados dentro da região de operação. Observa-se que à medida que a área livre aumenta as cargas máximas e mínimas de vapor aumentam. Nota-se que os ensaios realizados usando o L_5 , com $\Phi = 0,12$ estão próximos ao choro. Especificamente, quando o L_5 era usado com a altura de vertedouro de 90 mm, era observado o choro da coluna, embora intermitente, esta situação corresponde ao ponto que está no limite do choro segundo a Figura 36.

Por outro lado, observa-se que a carga máxima do líquido varia segundo a altura de vertedouro, da mesma forma que no DOE 2, isto se deve ao aumento da perda de carga e que diminui a carga máxima permitida de líquido.

As Figuras 37, 38 e 39 mostram as fotografias dos ensaios. As observações destas fotografias podem ilustrar o efeito da concentração de glicerol na alimentação discutido na análise de resultados. A Figura 37 (% gli = 10% em massa) mostra uma ligeira turbidez no líquido, devido aos efeitos das ligações de hidrogênio, pois se espera uma maior imiscibilidade em soluções aquosas pobres em glicerol. Por outro lado, na Figura 38 (% gli = 50% em massa), este efeito diminui, nota-se pela ausência de turbidez. Já na Figura 39 (% gli = 90% em massa), o efeito das ligações aparece novamente, desta vez, pela proximidade das moléculas de glicerol que

impede a saída da água, nesta condição o diâmetro da gota é maior e aparece outro efeito desfavorável, que é a baixa área interfacial.

Figura 37 Fotografia da desidratação da glicerina sobre o prato perfurado usando 10% em massa como concentração de glicerol na alimentação (ensaio 17 do DOE 3).

Figura 38 Fotografia da desidratação da glicerina sobre o prato perfurado usando 50% em massa como concentração de glicerol na alimentação (ensaio 12 do DOE 3).

Figura 39 Fotografia da desidratação da glicerina sobre o prato perfurado usando 90% em massa como concentração de glicerol na alimentação (ensaio 18 do DOE 3).

A fim de comparar apenas o efeito da concentração de glicerol na alimentação na desidratação em cada prato, foram plotadas as concentrações de glicerina obtidas em cada prato para os ensaios 17, 12 e 18 do DOE 3 (Tabela 18) mostradas na Figura 40, em que a concentração de glicerol na alimentação corresponde a 10, 50 e 90 % de glicerol em massa ($X_3 = -1, 0 \text{ e } +1$), respectivamente. A área livre está fixa no ponto central, $\Phi = 0,08$ que corresponde a $X_4 = 0$; e a altura de vertedouro está fixa também no ponto central, $H_w = 70 \text{ mm}$ que corresponde a $X_5 = 0$.

Figura 40 Concentração de glicerol em cada prato segundo a concentração de glicerol na alimentação.

Na Figura 40, observa-se que quando % gli = 10% em massa, a desidratação acontece principalmente no prato do fundo da coluna, enquanto com % gli = 50% e 90% de glicerol em massa, a desidratação acontece principalmente no prato central. O comportamento diferente da primeira situação pode ser atribuído ao maior teor da água nos dois primeiros pratos, devido a maior resistência ao transporte de massa. No entanto, com estes resultados verificou-se a hipótese de Salvagnini (1984), que afirma que em colunas com três pratos perfurados, empregadas para determinação da eficiência de prato, o prato central é o mais representativo por reproduzir perfeitamente as condições dos pratos de uma coluna industrial sem as interferências de topo ou de fundo.

4.2 Análise utilizando a simulação

Esta seção mostra os resultados obtidos por simulação e as comparações com os dados experimentais. Os dados informados ao simulador ASPEN PLUS estão na Tabela 10 descrita no capítulo 3.

4.3.1 Equilíbrio de fases

Antes de mostrar o equilíbrio líquido-líquido-vapor do sistema água-tolueno-glicerol, será mostrado o equilíbrio de fases dos binários a fim de conhecer o comportamento das substâncias em pares individuais.

Como mencionado na literatura, as fases presentes no sistema água-glicerol são líquido e vapor. O diagrama T-x-y (Temperatura – fração molar no líquido – fração molar no vapor) em fração molar foi predito pelo ASPEN PLUS a pressão atmosférica de São Paulo (93,2 kPa) e é mostrado na Figura 41:

Figura 41 Diagrama T-x-y para água - glicerol a 93,2 kPa

Por outro lado, sabe-se que o equilíbrio de fases para o sistema água-tolueno é líquido-líquido-vapor devido a formação de azeótropo heterogêneo. O diagrama T-x-y predito pelo ASPEN PLUS a pressão atmosférica de São Paulo (93,2 kPa) é mostrado na Figura 42:

Figura 42 Diagrama T-x-y para água - tolueno a 93,2 kPa

Em relação ao equilíbrio formado pelo binário glicerol-tolueno é assumido como líquido-líquido-vapor, devido a miscibilidade parcial entre estes componente segundo a literatura revisada. O diagrama T-x-y predito pelo ASPEN PLUS a pressão atmosférica de São Paulo (93,2 kPa) é mostrado na Figura 43:

Figura 43 Diagrama T-x-y para tolueno - glicerol a 93,2 kPa

A simulação do ASPEN, usando o modelo modificado UNIFAC (Dortmund) prediz a um azeótropo heterogêneo entre o glicerol e o tolueno a 107,8 °C, com a composição molar de 0,0005 para glicerol e 0,9995 para o tolueno. Este azeótropo não é possível visualizar no diagrama da Figura 41, devido a proximidade com a temperatura de ebulição do tolueno de 107,81 °C.

De acordo com os equilíbrios de fases dos binários, espera-se que o equilíbrio líquido ternário seja de tipo II como descrito na literatura, isto é, com a presença de dois pares parcialmente miscíveis.

Os parâmetros e as características do sistema ternário fornecidos pelo simulador ASPEN PLUS são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Dados fornecidos pelo simulador ASPEN PLUS a 93,2 kPa (pressão atmosférica em São Paulo)

Fração molar			Temperatura de ebulição (°C)		Classificação	Tipo		
água	tolueno	glicerol						
1,00	0,00	0,00	97,7		sela	homogêneo		
0,00	1,00	0,00	107,81		nó estável	homogêneo		
0,00	0,00	1,00	284,5		nó estável	homogêneo		
0,55	0,44	0,00	81,7		nó instável	heterogêneo		
0,0000	0,9995	0,0005	107,8		sela	heterogêneo		
Parâmetros UNIQUAC								
Binários		a _{ij}	a _{ji}	b _{ij}	b _{ji}	T _{min.} (°C)	T _{máx.} (°C)	Fonte do ASPEN
Água - glicerol		0,82	0,36	-145,02	-70,80	25	290	VLE-RK
Água - tolueno		0,00	0,00	-350,21	-950,60	20	40	LLE-LIT
tolueno - glicerol		0,00	0,00	-992,99	-106,16	25	25	R-PCES

O equilíbrio líquido-líquido-vapor da mistura e o fluxograma do processo são mostrados na Figura 44. O diagrama ternário mostra a forte não-idealidade do sistema; esta característica indica que a operação de destilação é trifásica por causa da grande região de imiscibilidade. Os pontos de ebulição dos componentes foram também estimados a 93,2 kPa, pressão atmosférica em São Paulo (Brasil). As linhas de amarração mostram as duas fases líquidas, de um lado tolueno quase puro, e do outro lado, as misturas de água, glicerol e traços de tolueno. O conteúdo de tolueno nas misturas aumenta à medida que aumenta o glicerol, isto está de acordo com Carrillo-Nava et al. (2004), que verificaram que a solubilidade do tolueno aumenta quando o teor de glicerol aumenta. A linha de vapor está apenas ao longo da linha

do binário água-tolueno. Isso acontece devido à pressão do vapor de glicerol ser baixíssima à pressão atmosférica.

Figura 44 Diagrama ternário do sistema água - tolueno – glicerol a 93,2 kPa (base molar), utilizando o modelo UNIQUAC RK com estimação dos parâmetros não disponíveis por UNIFAC DORTMUND.

Nota-se na Figura 44, que o fluxograma foi simplificado, pois segundo a Figura 26, o fluxograma apresenta um refeedor do lado direito da coluna. Lembra-se que o refeedor válido neste fluxograma, foi introduzido do lado esquerdo da coluna, isto com o intuito de alimentar apenas vapor de tolueno e reproduzir as condições experimentais. O fluxograma indica as correntes de entrada e saída, em que cada corrente é representada com uma letra, que está no diagrama ternário indicando as composições destas correntes.

4.3.2 Simulação da desidratação de glicerina usando o modelo de estágio de não equilíbrio (NEQ)

Os pontos encontrados por meio de simulação utilizando o modelo de não equilíbrio foram colocados no diagrama ternário e estão mostrados na Figura 45. Em que, cada letra das correntes possui o número do caso n (1, 2 ou 3), por exemplo, F1: %gli = 10% em massa (0,02 fração molar), F2: %gli = 50% em massa (0,16 fração molar) e F3: %gli = 90% em massa (0,64 fração molar). Os conjuntos Bn foram os únicos plotados juntamente com os valores experimentais.

Os conjuntos de pontos de F_n e $F_n + R_n$ estão na mesma linha de amarração. Isto indica que estes pontos estão em equilíbrio com a fase líquida rica em tolueno. Da mesma forma, os conjuntos de pontos B_n e GT_n estão em equilíbrio em outra linha de amarração. A comparação entre os dados simulados e experimentais mostra que o modelo de não equilíbrio pode prever o comportamento da desidratação de glicerina.

Figura 45 Pontos encontrados por meio de simulação usando o modelo de não equilíbrio e fluxograma desenhado pelo simulador ASPEN PLUS.

4.3.2.1 Efeito da concentração de alimentação e das variáveis geométricas sobre o transporte de massa

Neste item são analisados os efeitos da concentração de glicerol na alimentação, da área livre e da altura de vertedouro sobre o transporte de massa, pois como referido por Koojman e Taylor (2008) o transporte de massa é o coração modelo de estágio em não equilíbrio.

A influência da concentração de alimentação e as variáveis geométricas sobre a transferência de massa pode ser visto na Figura 46. Esta figura mostra a taxa de transporte de massa no líquido (kmol/h) em cada prato da coluna para cada variável (a) concentração de glicerol de alimentação (fixando $\Phi = 0,04$; $H_w = 70$ mm), (b) fração de área livre (fixando %gli = 50 % em massa, $H_w = 70$ mm), e (c) altura de vertedouro (fixando $\Phi = 0,04$, $H_w = 70$ mm). É importante lembrar que o prato de estudo é o central, porque este sofre menos as perturbações do topo e do fundo da coluna.

O comportamento do prato central, prato de estudo, está de acordo com a análise de DOE 3.

Figura 46 Efeitos de a) concentração de glicerol na alimentação (fixando $\Phi = 0,04$ e $H_w = 70$ mm), b) área livre (Φ) (fixando %gli = 50% em massa e $H_w = 70$ mm), e c) altura de vertedouro (H_w) (fixando $\Phi = 0,04$ e %gli = 50 % em massa) sobre as taxas de transporte de massa no líquido em cada prato (topo, centro e fundo).

Tanto as Figuras 46 a, b e c quanto o modelo experimental, equação 69, mostram claramente que a simulação e os resultados experimentais estão concordantes ao mostrar a variável concentração de glicerol na alimentação causa mais efeito do que as variáveis geométricas no transporte de massa.

A Tabela 21 mostra um exemplo de composições preditas obtidas para os três casos, com a alimentação de (F), o destilado (D) e o fundo (B). O destilado (D) é composto principalmente por água, traços de tolueno e, eventualmente, tem traços de glicerol, quando a concentração de alimentação é 90 % em massa de glicerol. Por outro lado, o fundo (B) é constituído por glicerol, água e traços de tolueno. Isto ocorre devido a miscibilidade parcial do tolueno em glicerol descrita Carrillo-Nava et al (2004).

Tabela 21 Valores preditos encontrados pelo modelo de não equilíbrio para as correntes (F, D e B) e casos (1, 2 e 3) usando a melhor configuração geométrica ($\phi=0.04$ e $H_W = 70$ mm) e condições de operação $F = 2,2$ kg/h e $V_b = 23,5$ kg/h.

fração	componente	caso 1			caso 2			caso 3		
		F	D	B	F	D	B	F	D	B
molar	glicerol	0,02	0,00	0,05	0,16	0,00	0,37	0,64	0,02	0,86
	água	0,98	1,00	0,95	0,84	1,00	0,63	0,36	0,98	0,12
	tolueno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
massa	glicerol	0,10	0,00	0,21	0,50	0,01	0,74	0,90	0,08	0,96
	água	0,90	1,00	0,79	0,50	0,99	0,25	0,10	0,92	0,03
	tolueno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02

As eficiências de ponto estimadas pelo ASPEN PLUS são, a saber, para o caso 1 (%gli =10% em massa) 40%, para o caso 2 (%gli =50% em massa) 40% e para o caso 3 (%gli =90% em massa) 33%. Estes valores estão dentro do intervalo de eficiência reportado por Taylor (2007), entre 25 e 50% para destilações trifásicas.

4.3.2.2 Temperaturas e perda de carga no prato

Na Figura 47 estão mostradas as temperaturas experimentais e as temperaturas médias entre vapor e líquido obtido por simulação, em cada prato usando a melhor configuração geométrica ($\Phi = 0,04$ e $H_W = 70$ mm).

Figura 47 Comparação das temperaturas experimentais com as temperaturas médias entre vapor e líquido obtidas por simulação para o caso 1 (%gli = 10% em massa), caso 2 (%gli = 50% em massa) e caso 3 (%gli = 90% em massa).

Vê-se que todas as temperaturas medidas experimentalmente são mais baixas do que a temperatura da decomposição de glicerol, 160 °C em condições ácidas, 180°C em condições alcalina e 204°C em condições neutras. Portanto, a glicerina pode ser desidratada à pressão atmosférica usando a destilação trifásica, sem degradação. As temperaturas simuladas utilizando o modelo de não equilíbrio estavam próximas das experimentais para os casos 2 e 3 (%gli = 50 e 90% em massa, respectivamente), principalmente no prato central, que é o prato representativo. No caso 1 (%gli = 10% em massa), as temperaturas usando o modelo de equilíbrio tiveram uma melhor concordância com as experimentais. Ao se considerar apenas uma fase líquida contínua, acredita-se que, a interface do líquido disperso (glicerol e água) com o vapor foi negligenciada.

Por outro lado, a Figura 48 mostra a comparação entre os valores preditos de perda de carga e os valores experimentais de perda de carga no prato central.

Pode se observar que em geral os valores experimentais estão deslocados abaixo da linha de 45°, indicando que são superiores aos valores preditos. Os valores experimentais apresentam uma tendência a uma reta paralela a linha de 45°.

A diferença entre os valores preditos e os valores experimentais pode ser ocasionada devido a que a perda de carga predita pelo ASPEN considera apenas uma fase líquida e uma fase vapor, enquanto que a perda de carga real considera a presença de duas fases líquidas e uma fase vapor.

Figura 48 Valores preditos e experimentais da perda de carga na desidratação da glicerina.

A Figura 48 mostra claramente a influencia da segunda fase líquida no comportamento hidráulico da coluna, provavelmente devido a influencia da resistência ao escoamento, oferecida pela fase líquida dispersa (água-glicerol).

4.3.2.3 Comparação entre modelos estatístico, de equilíbrio e de não equilíbrio

Outro modelo estatístico foi obtido por análise de regressão dos resultados experimentais a partir do DOE 3, apresentado na equação 69, utilizando como resposta a concentração de glicerol no fundo, em massa. A análise estatística mostrou também que a variável mais significativa foi a concentração de glicerol na alimentação, tal como foi demonstrado usando como resposta o incremento da concentração de glicerol.

$$gli_{\text{fundo}} = -0,055 + 2,32X_3 - 1,31X_3^2 \quad (69)$$

A comparação entre os dados obtidos e os modelos de equilíbrio e de não equilíbrio pode ser ajustada em uma linha de 45° de acordo com a Figura 49.

Figura 49 Valores preditos e experimentais da concentração de glicerol no fundo da coluna (% em massa).

Por outro lado, foi construída a curva do modelo estatístico tendo a concentração de glicerol no fundo em função da concentração de glicerol alimentado.

Ao mesmo tempo, obteve-se a concentração de glicerina desidratada no fundo usando o modelo de não equilíbrio e o modelo de equilíbrio. A simulação foi realizada nas melhores condições geométricas e operacionais encontradas experimentalmente na coluna estudada.

A Figura 50 mostra esta comparação. É possível ver que o modelo experimental do DOE 3 e o modelo de não equilíbrio podem prever o comportamento real. Principalmente, quando a concentração de alimentação é de 50% de glicerol em massa, enquanto que o modelo de equilíbrio é desviado principalmente na mesma região, ou seja, em que o modelo de não equilíbrio apresenta pequenos desvios dos resultados experimentais. Portanto, o modelo de não equilíbrio considerado sustenta os resultados experimentais obtidos para esta coluna para a desidratação de glicerina à pressão atmosférica, usando tolueno como arrastador.

Observa-se que para valores mais baixos de concentração de glicerol na alimentação (10% em massa) os desvios são positivos em relação aos resultados experimentais. Por outro lado, para as concentrações de glicerol ao redor de 50% em massa, ocorre o inverso.

Figura 50 Comparação dos valores preditos usando modelos de EQ e NEQ e resultados experimentais para a solução de glicerol no fundo (B).

Apesar dos resultados mostrarem que o modelo de não equilíbrio representa este processo de forma satisfatória, o fato de ter assumido apenas a interfase LC-V pode, também, ter causado desvios em relação à realidade. Mesmo assim, o estudo trouxe contribuição para o campo de este tipo de destilação.

5. CONCLUSÕES

Os estudos experimentais mostram que é possível desidratar glicerina usando destilação trifásica à pressão atmosférica, evitando a degradação térmica da glicerina.

A análise estatística mostrou que dentre as variáveis estudadas no domínio estabelecido, as variáveis de processo apresentaram mais influência sobre a desidratação do que as variáveis geométricas. As melhores condições de operação foram alta vazão de vapor (23,5 kg/h ou $1,28 \text{ kg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) e baixa vazão de alimentação (2,2 kg/h ou $0,12 \text{ kg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$). O melhor layout de prato foi o L₅ com área livre igual a 0,04 e 70 mm de altura de vertedouro.

O efeito da concentração de glicerol na alimentação foi o mais importante de todas as variáveis estudadas, o máximo incremento foi obtido quando a concentração de alimentação foi de 50% de glicerol em massa.

Os resultados obtidos pelo modelo estatístico do DOE 3, utilizando-se como resposta a concentração de glicerol no fundo, foram comparados com os valores preditos pelo modelo de não equilíbrio (NEQ) e modelo de equilíbrio (EQ). As concentrações de glicerol no fundo predito pelo modelo de NEQ foram satisfatórias comparadas com o modelo estatístico, enquanto que o modelo de equilíbrio superestimou os valores.

6. RECOMENDAÇÕES

A realização deste trabalho trouxe outras questões que merecem investigação em trabalhos futuros, por exemplo, recomenda-se:

1. estudar a desidratação da glicerina utilizando vertedouros segmentais, pois com estes a área de borbulhamento estaria menos comprometida pela área de downcomer;

2. usar um refeedor com maior capacidade para testar maiores vazões de vapor;
3. construir um algoritmo para simulação que considere o modelo de não equilíbrio para duas fases líquidas e fase vapor para o sistema água-tolueno-glicerol;
4. determinar experimentalmente o equilíbrio líquido-líquido-vapor para o binário glicerol-tolueno e para o ternário água-tolueno-glicerol.
5. propor uma correlação para perda de carga no prato para destilação trifásica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM - ASSOCIAÇÃO DA INDÚSTRIA QUÍMICA BRASILEIRA. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. São Paulo, ABIQUIM, 2011.

AIChE Research Committee. **Bubble Tray Design Manual**. New York, 1958.

ASANO K. **Mass transfer from fundamentals to modern industrial applications**. Wiley-VCH Weinheim, Germany, 2006, 275 p.

ASPEN PLUS®. **Aspen Technology Inc., v.7.2**, Burlington, MA, United States. 1994 - 2011.

ASPEN PLUS®. **User Guide Aspen Plus steady state simulation v. 10**. Aspen Technology, Inc. 1999.

ATTARAKIH, M., ABU FARA, D., SAYED, S., Dynamic modeling of a packed-bed glycerol-water distillation column. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.40, p. 4857–4865, 2001

AUTHAYANUN, S.; ARPORNWICHANOP, A. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.35 (13). p. 6617-6623, 2010.

BAILEY, A. E.; HUI, Y. H. **Glycerine processing**. In: HUI, Y. H. (Ed.). *Bailey's industrial oil and fat products*. 5th ed. New York: John Wiley, 1996. v. 5, p. 275-308.

BARREAU, A., BRUNELLA, I.; HEMPTINNE, J.C.; et al. Measurements of Liquid-Liquid Equilibria for a Methanol + Glycerol + Methyl Oleate System and Prediction Using Group Contribution Statistical Associating Fluid Theory. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 49, p. 5800–5807, 2010.

BONNARDEAUX J. **Glycerin overview**. Western. Department of agriculture and food, 2006. Disponível em: <http://159.207.224.130/content/SUST/biofuel/GLYCERINOVERVIEW.pdf>. Acesso em: 20 maio 2007.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistic for experimenters, an introduction to design, data analysis and model building**. 2^a ed. New York: John Wiley, 2005. 672 p.

BRASIL. MINISTERIO. **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>. Acesso em: 12 set. 2011.

CAIRNS, B. P.; FURZER, I. A. Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 1. Extensive Experimental Data and Simulation Results. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 29, p.1349-1363, 1990.

- CARRILLO-NAVA, E.; DOHNAL, V.; COSTAS, M. Modeling Gibbs energies of solution for a non-polar solute in aqueous solutions of the protein stabilizers glycerol and ethylene glycol. **Biophysical Chemistry**. v. 107, p. 19-24, 2004.
- CHAN, H., FAIR, J.R., Prediction of point efficiencies on sieve trays. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**. v. 23, 814-819, 1984.
- CHEN, D. H. T.; THOMPSON, A. R. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Systems Glycerol-Water and Glycerol-Water Saturated with Sodium Chloride. **Journal of Chemical and Engineering Data**. v. 15, n. 4, p. 471-474, 1970.
- CHEN, G.X., CHUANG, K.T., Prediction of point efficiency for sieve trays in distillation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 32 (4), p. 701–708, 1993.
- CHEN, L.; REPKE, J.U.; WOZNY, G.; et al. Exploring the Essence of Three Phase Packed Distillation: Substantial Mass Transfer Computation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 49, p. 822–837, 2010.
- CHIEN, I.L. ; WANG, C.J. ; WONG, D.S.H. ; et al. Experimental investigation of conventional control strategies for a heterogeneous azeotropic distillation column. **Journal of Process Control**. v. 10, p. 333-340, 2000.
- CHIEN, I-L., LUYBEN, W.L. **Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes**. John Wiley & Sons, New Jersey, 2010.
- COELHO R, SANTOS PG, Mafra MR, Cardozo-Filho L, Corazza ML. (Vapor + liquid) equilibrium for the binary systems {water + glycerol} and {ethanol + glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low pressures. **Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 43(12): 1870-1876, 2011.
- COSTENARO, H. S. **Acidulação, Neutralização e Eliminação de Sais da Glicerina Bruta Proveniente da Produção de Biodiesel**. 2009. 1v. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- DASHNAU, J. L.; NUCCI, N. V.; SHARP, K. A.; et al. Hydrogen Bonding and the Cryoprotective Properties of Glycerol / Water Mixtures. **Journal of Physical Chemistry**. v. 110, p. 13670-13677, 2006.
- DECHMAN, D. A.; VAN WINKLE M. Perforated plate column studies by the Box Method of Experimentation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 51, n. 9, p. 1015-1018, 1959.
- DOHERTY MF, MALONE MF. Heterogeneous Azeotropic Distillation, in: **Conceptual design of distillation systems**, 5th ed. Boston. McGraw-Hill; 2001:351-392.
- ECKERT, E.; VANEK, T. Some aspects of rate-based modeling and simulation of three-phase distillation columns. **Computers & Chemical Engineering**. v.25, 603-612, 2001
- FAIR. J.R. Perforated Trays. In: SMITH, B.D. **Design of Equilibrium Stage Processes**. McGraw-Hill. New York. 1963, p. 551 -552.

- FELE, L. ; FERMEGLIA, M. ; ALESSI, P. ; et al. Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria for the Toluene + 1,2-Propanediol + Water System. **Journal of Chemical and Engineering Data**. v.39, p. 735-741, 1994.
- FURZER, I. A. Ethanol dehydration column efficiencies using UNIFAC. **AIChE Journal**, v. 31 (8),p. 1389-1392, 1985.
- GMEHLING J. MENKE J, KRAFCZYK J, FISCHER K. **Azeotropic data**. Wiley-VCH Weinheim, New York. 1994
- GMEHLING J. WITTING R., LOHMANN J., JOH R., A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.41, p. 1678-1688, 2002.
- GOMIS V., PEQUENÍN A., ASENSI J. C.A review of the isobaric (vapor + liquid + liquid) equilibria of multicomponent systems and the experimental methods used in their investigation. **Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 42, p. 823–828, 2010.
- GUEDES, B.P.; FEITOSA, M.F.; VASCONCELOS, L.S.; et al.Sensitivity and dynamic behavior analysis of an industrial azeotropic distillation column. **Separation and Purification Technology**, v. 56, p. 270–277, 2007.
- GUTIÉRREZ OPPE, E. E. **Desidratação por destilação azeotrópica da glicerina obtida como subproduto da produção do biodiesel**. Dissertação de Mestrado. EPUSP, São Paulo, Brasil; 2008.
- HAYASHI, Y., HAYASHI, A., FELDMAN, Y. Ice nanocrystals in glycerol–water mixtures. **Journal of Physical Chemistry**. v. 109 (35), p. 16979–16981, 2005.
- HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. **Separation process principles**. 2nd ed. N.J. Wiley, Hoboken, 2006.
- HERRON, C.; KRUELSKIE, B. K.; FAIR, J. R. Hydrodynamics and Mass Transfer on Three-Phase Distillation Trays. **AIChE Journal** v.34, n. 8, p. 1267-1274, 1988.
- HIGLER, A.; CHANDE, R.; TAYLOR, R.; Baur, R., Krishna, R.. Nonequilibrium modeling of three-phase distillation. **Computers & Chemical Engineering**. v.28, p. 2021-2036, 2004.
- HOOGENDOORN, A.; ADRIAANS, T.; KASTEREN, J. M. N.; JAYARAJ, K. M. Glycerine purification via bio-catalysis and column adsorption for high quality applications.ReportIngenia.<http://www.bioenergy.nl/Flex/Site/Download.aspx?ID=2032/>. Nov. 2007. Acesso: Jan. 10, 2008.
- HOYT, L. F.; CLARK, L. F.The Determination of Water in Glycerols – Describing an Adaptation of the Bidwell-Sterling Direct Distillation Method to Glycerine Analysis. 4th Annual Fall Meeting, **Journal of American Oil Chemist's Society**. v. 8(2) p. 59-61, 1930.
- HSIEH, C. M.; LIN, S. T. Prediction of 1-octanol-water partition coefficient and infinite dilution activity coefficient in water from the PR + COSMOSAC model. **Fluid Phase Equilibria**. v. 285, p. 8-14, 2009.

- HSIEH, C.-M.; LIN, S.-T. First-Principles Prediction of Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium from the PR+COSMOSAC Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, 1496-1503, 2011.
- IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Methods for the Analysis of Oils. Fats and Derivatives Section III. Glycerines. Division Commission on Oils. Fats and Derivatives 6th Edition 1st Supplement: Part 23 (1982) **Pure and Applied Chemistry**. v. 54. No.6. p. 1257—1295. 1982.
- JÓNSDÓTTIR, S. O; KLEIN, R. A. UNIQUAC Interaction Parameters for Molecules with -OH Groups on Adjacent Atoms in Aqueous Solution Determined by Molecular Mechanics-Glycols, Glycerol and Glucose. **Fluid Phase Equilibria**. v. 132, p. 117-137, 1997.
- KIRK, R.E; OTHMER, D.F. **Encyclopedia of chemical technology**. 4th ed. New York: John Wiley, 1994. v. 12, p. 359 – 395.
- KISTER, H.Z. Tray Design and Operation. In **Distillation design**: McGraw-Hill, New York. 1992.
- KNOTHE, G; GERPEN, J. V.; KRHAL, J.; RAMOS, L.P. **Manual de biodiesel**. Ed. Edgard Blucher, 2006. 339 p.
- KOOJMAN, H., TAYLOR, R. **Chemsep Book**. Disponível em: <http://www.chemsep.com/book/index.html>. Acessado em 15 jun, 2011.
- KOVACH, J. W.; SEIDER, W. D. Heterogeneous azeotropic distillation homotopy-continuation methods. **Computers & Chemical Engineering**. v. 11, p. 593-605, 1987.
- LACHENMEIER, D.W., WALCH S. G., KESSLER W. Using experimental design to optimize precision of steam distillation for determining alcoholic strength in spirits. **European Food Research and Technology**. v. 223, p. 261–266, 2006
- LAO, M.; TAYLOR, R. Modelling Mass Transfer in Three-Phase Distillation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 33, p. 2637-2650, 1994.
- LEFÈVRE, S., FERRASSE, J.H., BOUTIN, O., SERGENT, M., FAUCHERAND, R., VIAND, A. Process optimization using the combination of simulation and experimental design approach: Application to wet air oxidation. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 89, 1045–1055, 2011.
- LI, X. S.; ENGLEZOS, P. Vapor-Liquid Equilibrium of Systems Containing Alcohols Using the Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 42, p. 4953-4961, 2003.
- LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**: a ready-reference book of chemical and physical data. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2008. London.
- LIN, S. T.; HSIEH, C. M.; LEE, M. T. Solvation and chemical engineering thermodynamics. **Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 38, p. 467-476, 2007.
- LOCKET, M. J. **Distillation tray fundamentals**. New York, Cambridge; 1986.

- MAHIOUT, S., VOGELPOHL, A. Mass transfer in high viscosity media. **Chemical Engineering and Processing**. v.18 (4), p. 225-232, 1984.
- MORTAHEB, H. R.; KOSUGE, H. Simulation and optimization of heterogeneous azeotropic distillation process with a rate based model. **Chemical Engineering and Processing**. v. 43, p. 317–326, 2004.
- MORTAHEB, H.R., KOSUGE, H., ASANO, K., Hydrodynamics and mass transfer in heterogeneous distillation with sieve tray column. **Chemical Engineering Journal**. v. 88, p. 59-69, 2002.
- MULLER D., MAQUARDT W. Experimental verification of multiple steady states in heterogeneous azeotropic distillation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 5410-5418, 1997.
- NEGI, D.S.; SOBOTKA, F.; KIMMEL, T.; et al. Liquid-Liquid Phase Equilibrium in Glycerol-Methanol-Methyl Oleate and Glycerol-Monoolein-Methyl Oleate Ternary Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 45, p. 3693-3696, 2006.
- OLIVEIRA, M. B.; TELES, A. R. R.; QUEIMADA, A. J.; et al. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. **Fluid Phase Equilibria**. v. 280, p. 22–29, 2009.
- OLIVEIRA, M. B; RIBEIRO, V.; QUEIMADA, A. J.; et al. Modeling Phase Equilibria Relevant to Biodiesel Production: A Comparison of g^E Models, Cubic EoS, EoS-gE and Association EoS. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 50, n. 4, p. 2348–2358, 2010.
- OTTENBACHER, M.; HASSE, H. Continuous three-phase distillation: a process for separating thermally unstable substances. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 85(A1), p. 144-148, 2007.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. New York, McGraw-Hill; 2008.
- PRAUSNITZ, J. M. Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. New Jersey, Englewood Cliffs, Prentice-Hall; 1980.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; GOMES DE AZEVEDO E. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3rded. New Jersey, Prentice Hall PTR, 1999.
- PROKOPAKIS, G.J.; SEIDER, W. D. Dynamic simulation of azeotropic distillation towers. **AIChE Journal** . v. 29, p. 1017–1029, 1983.
- PUZENKO, A. ; HAYASHI, Y. ; RYABOV ; et al. **Journal of Physical Chemistry**. v. 109, p. 6031, 2005.
- RAWAT, B. S. ; GUPTA, S. K. ; NANOTI, S. M. ; KRISHNA, R. Isobaric vapor-liquid equilibria for the ternary mixture: methylethyl ketone – water – toluene. **Fluid Phase Equilibria**, v. 38, p. 155-161, 1987.

- REID POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5thed. New York, McGraw-Hill; 2001.
- RINGEL A.K.; WILKENS E.; HORTIG D.; WILLKE T. An improved screening method for microorganisms able to convert crude glycerol to 1, 3-propanediol and to tolerate high product concentrations. **Applied Microbiology and Biotechnology** v. 93 (3), p. 1049-1056, 2011.
- ROSS, B., SEIDER, W.D., Simulation of three-phase distillation towers. **Computers & Chemical Engineering**. v. 5 p. 7-20, 1980.
- ROVAGLIO, M. ; DOHERTY, M. F. Dynamics of heterogeneous azeotropic distillation columns. **AIChE Journal**, v. 36, p. 39–52, 1990.
- SALVAGNINI, W. M. **Montagem de coluna experimental de destilação e elaboração de método para determinação da eficiência de prato**. 1984. 1v. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.
- SANDLER, S. I. **Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics**. 4th ed. Hoboken, N.J., John Wiley, 2006.
- SANZ, M. T.; BLANCO, B.; BELTRÁN, S.; et al. Vapor Liquid Equilibria of Binary and Ternary Systems with Water, 1, 3-Propanediol, and Glycerol. **Journal of Chemical and Engineering Data**. v.46, p. 635-639, 2001.
- SCHMIDT, S.R, LAUNSBY, R.G. **Understanding industrial designed experiments**. Air Academic Press, Colorado Springs, 1997.
- SDA, The Soap and Detergent Association. **Glycerine: an overview**. Glycerine & Oleochemical Division. New York, 1990.
- SKOPAL, F.; HAJEK, M. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3242–3245, 2010.
- SOUJANYA J, SATYAVATHI B, VITTAL PRASAD TE. Experimental (vapor+liquid) equilibrium data of (methanol+water), (water+glycerol) and (methanol+glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, p. 621–624, 2010.
- SPAETH, C. P.; HUTCHISON, G. F. Determination of Water in Glycerol. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 29-32, 1936.
- SPRINGER, P. A. M. ; BAUR, R.; KRISHNA, R. Composition trajectories for heterogeneous azeotropic distillation in a bubble-cap tray column: Influence of mass transfer. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 81, part A, p. 413-426, 2003.
- STATSOFT ® (1984-2011), StatSoft Inc. STATISTICA v.10, United States.
- STELMACHOWSKI M. Utilization Of Glycerol, A By-Product of the Transesterification Process Of Vegetable Oils: A Review. **Ecological Chemistry And Engineering**. v.18, p. 9-30, 2011.

- STEVENS, R.; FURZER, I. A. Incipient three phase distillation: experimental tray composition profiles. **AIChE Journal**. v. 35, n. 7, 1199-1202, 1989.
- STICHLMAIR, J.; FAIR, J. R. **Distillation: principles and practices**. 2. ed. New York: John Wiley. 1998. 524 p.
- SYEDA S. R., AFACAN A., CHUANG K. T. A Fundamental Model For Prediction Of Sieve Tray Efficiency. **Chemical Engineering Research and Design** (Trans IChemE) v. 85 (A2), p. 269–277, 2007.
- TAYLOR, R. (Di)Still Modeling after All These Years: A View of the State of the Art-Commentaries. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 46, p. 4349-4357, 2007.
- TAYLOR, R.; KRISHNA, R. **Multicomponent Mass Transfer**. New York, Wiley, 1993.
- TODD, W.G., VAN WINKLE, M. Fractionation efficiency Eighteen-Inch Valve Tray Column. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**. v.11(4), p. 578-588, 1972.
- TORKAMAHALLEH, M.A., MONTAZER RAHMATI, M.M., NEMATDOOST HAGHI, B. Experimental investigation of column efficiency for two ternary systems in a three-phase packed distillation column. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, p. 1473-1479, 2011.
- TRUSLER, R. F. Effect of Glycerol on Distillation Method of Water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 12, n. 9, p. 509-510, 1940.
- ULLMANN, F.; GERHARTZ, W.; YAMAMOTO, S.; et al. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, 5th ed. 1988:477-489
- VAN WINKLE, M. **Distillation**. New York. McGraw –Hill, 1967.
- WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. Azeotropic distillation. **AIChE Journal**, v. 42, n.1, p. 96–146, 1996.
- WILKENS, E.; RINGEL, A.K.; HORTIG, D.; WILLKE, T..High-level production of 1, 3-propanediol from crude glycerol by *Clostridium butyricum* AKR102. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 93(3), p. 1057-1063, 2011.
- WOLFSON, A; LITVAK, G; DLUGY, C; SHOTLAND Y. Employing crude glycerol from biodiesel production as an alternative green reaction medium. **Industrial Crops and Products**, v. 30 (1) p. 78–81, 2009.
- ZHOU, C.H.; BELTRAMINI, J.N.; FAN, Y.X.; LU, G.Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 527-549, 2008.
- ZUIDERWEG, F.J. Sieve trays. A view on the state of the art. **Chemical Engineering Science**, v. 37 (10), p. 1441-1464, 1982.