



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GENILSON ANTÔNIO DA SILVA

**MODELAGEM DINÂMICA EM CONDIÇÃO DE NÃO EQUILÍBRIO DA
DESTILAÇÃO REATIVA EM BATELADA SIMPLES**

Recife
2023

GENILSON ANTÔNIO DA SILVA

**MODELAGEM DINÂMICA EM CONDIÇÃO DE NÃO EQUILÍBRIO DA
DESTILAÇÃO REATIVA EM BATELADA SIMPLES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch

Recife

2023

Catálogo na fonte:
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4/1502

S586m Silva, Genilson Antônio da.
Modelagem dinâmica em condição de não equilíbrio da destilação reativa em
batelada simples. / Genilson Antônio da Silva. – 2023.
201 f.: il., fig., tab.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva.
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch.
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química, 2023.
Inclui referências, apêndices e anexos.

1. Engenharia química. 2. Processo de destilação reativa. 3. Modelo
irreversível. 4. Destilação em não equilíbrio. 5. Transferência de massa. I. Silva,
José Marcos Francisco da (orientador). II. Stragevitch, Luiz (coorientador).
III. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE
BCTG/2023-91

GENILSON ANTÔNIO DA SILVA

**MODELAGEM DINÂMICA EM CONDIÇÃO DE NÃO EQUILÍBRIO DA
DESTILAÇÃO REATIVA EM BATELADA SIMPLES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 10 / 02 / 2023.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Felipe Pedro Da Costa Gomes (Examinador Externo)
Universidade de Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Irapuan Oliveira Pinheiro (Examinador Externo)
Universidade de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Jose Geraldo De Andrade Pacheco Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Maurício Bezerra De Souza Junior (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dedico este trabalho a Deus, à Santa Maria, sob os títulos de Nossa Senhora das Graças, Nossa Senhora de Lourdes e Nossa Senhora Aparecida e aos Santos Doutores da Igreja, Santo Ambrósio, Santo Agostinho, São Tomás de Aquino, Santa Teresa D'Ávila e Santo Antônio de Pádua.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que faz na minha vida, sem ele eu não conseguiria nada e também pelas graças derramadas através da Virgem Maria;

Aos meus pais Getúlio e Marluce, por me gerarem e me educarem. A minha amada esposa Simone pelo apoio e companheirismo e as minhas filhas Maria Rosa e Maria Eduarda por me fazerem uma pessoa mais feliz;

Aos meus orientadores Prof. Dr. José Marcos e Prof. Dr. Luiz Stragevitch pelos conhecimentos transmitidos;

A Prof. Dra. Celmy Barbosa e aos professores do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química com quem convivi pelos conhecimentos transmitidos;

Ao meu amigo Flávio Garret (*in memoriam*), ex-secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por toda ajuda que me prestou durante a minha estadia na pós-graduação e por nossas longas conversas;

A Priscila Macedo secretária no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por toda ajuda que me prestou ao longo do curso;

A UFPE pela oportunidade de cursar uma pós-graduação gratuita e de qualidade;

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização do presente trabalho.

RESUMO

A interação entre transferência de massa e reação química gera dinâmicas não lineares complexas no processo de destilação reativa em batelada (DR). Neste trabalho, avaliou-se a aplicação do modelo irreversível para cálculo de mapas de curvas residuais reativos (RRCM) para um destilador reativo em batelada simples. A destilação reativa em batelada da mistura não ideal isobuteno/metanol/éter metil terc-butílico (MTBE) foi utilizada como estudo de caso. As equações diferenciais algébricas (DAE) resultantes foram resolvidas pelo método de Runge-Kutta para problemas rígidos (*stiffness*) com formulação implícita. Azeotropia dinâmica e multiplicidade de estados estacionários foram observados para a mistura não ideal em estudo. Foi verificado que a topologia dos RRCMs pode ser manipulada por meio do número de Damköhler e parâmetros operacionais como área interfacial (A) e vazão de retirada de vapor (q). Em relação ao modelo de equilíbrio, foram observadas novas regiões de destilação, novos pontos azeotrópicos binários e ternários e novos limites de destilação (separatrizes). A análise de bifurcação pelo método da continuação numérica mostrou mudanças da composição e, em alguns casos, o desaparecimento de pontos singulares em função dos valores dos parâmetros de continuação (número de Damköhler, vazão de retirada de vapor e área interfacial), causando drástica alteração na topologia dos RRCM. Esta avaliação envolvendo os dois últimos parâmetros é inédita na literatura. A análise de bifurcação revelou as limitações da análise do modelo de equilíbrio termodinâmico. O modelo de equilíbrio termodinâmico demonstrou ser um caso limite da modelagem proposta, que pode ser obtido aumentando a área interfacial ou diminuindo a taxa de retirada de vapor no modelo de não equilíbrio. Os resultados obtidos são aplicáveis ao aperfeiçoamento do projeto e a avaliação de colunas de destilação reativa.

Palavras-chave: processo de destilação reativa; modelo irreversível; destilação em não equilíbrio; transferência de massa.

ABSTRACT

The interaction between mass transfer and chemical reaction generates complex nonlinear dynamics in the batch reactive distillation (RD) process. In this work, the application of the irreversible model to calculate reactive residue curve maps (RRCMs) for a simple batch reactive distiller was evaluated. The batch RD of the non-ideal mixture isobutene/methanol/methyl tert-butyl ether (MTBE) was used as a case study. The resulting differential-algebraic equations (DAE) were solved by the Runge-Kutta method for stiffness problems based on implicit formulation. Dynamic azeotropy and multiplicity of steady states were observed for the non-ideal mixture under study. The topology of RRCMs could be manipulated by means of the Damköhler number and operational parameters such as the interfacial area (A) and vapor withdrawal flow rate (q). Relative to the equilibrium model, new distillation regions, new binary and ternary azeotropic points and new distillation boundaries (separatrices) were observed. The bifurcation analysis by numerical continuation method showed changes in the composition and, in some cases, the disappearance of singular points as a function of the continuation parameters values (Damköhler number, vapor withdrawal flow rate and interfacial area), causing drastic alteration in the RRCM topology. This evaluation involving the last two parameters is unprecedented in the literature. The bifurcation analysis revealed the limitations of the analysis of the thermodynamic equilibrium model. The thermodynamic equilibrium model was demonstrated to be a limiting case of the proposed modeling which can be obtained by increasing the interfacial area or by decreasing the vapor withdrawal rate in the nonequilibrium model. The results obtained are useful to improve the design and the evaluation of batch RD columns.

Keywords: reactive distillation process; irreversible model; nonequilibrium distillation; mass transfer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Intensificação de Processos e seus componentes.	30
Figura 2 –	Processo de produção de acetato de metila pelo processo convencional da Eastman Chemical (esquerda) e por destilação reativa (direita).	32
Figura 3 –	Ciclo de vida do projeto conforme a metodologia FEL.....	34
Figura 4 –	RCM de mistura ternária (a) e de mistura quaternária (b).....	36
Figura 5 –	Tipos de pontos estacionários para misturas ternárias..	37
Figura 6 –	Representação de destilador em batelada.....	39
Figura 7 –	Processo de produção em batelada do acetato de etila.	41
Figura 8 –	Processo de produção em batelada do acetato de n-butila.	42
Figura 9 –	Diagrama $y - x$ para a mistura 2-propanol e água a 1 atm.	43
Figura 10 –	Diagramas $T-x-y$ de diferentes tipos de azeótropos.....	45
Figura 11 –	Perfil de composição em uma região próxima à interface durante o processo de transferência de massa entre fases.....	54
Figura 12 –	Representação esquemática da teoria dos dois filmes.....	59
Figura 13 –	Ilustração do conceito de atrator.....	70
Figura 14 –	Conceitos de atrator (a) e de estabilidade de Liapunov (b).....	71
Figura 15 –	Comportamento de centro (a) e ciclo limite (b).	77
Figura 16 –	Diagrama de Bifurcação de Processo Biológico.	80
Figura 17 –	Bifurcação Sela-nó.....	81
Figura 18 –	Bifurcação Transcrítica.	81
Figura 19 –	Bifurcação Supercrítica de Forquilha.	82
Figura 20 –	Bifurcação Subcrítica de Forquilha.	83
Figura 21 –	Bifurcação de Hopf supercrítica no espaço de fases e do parâmetro μ	83
Figura 22 –	Principais bifurcações identificadas pelo MATCONT.....	87
Figura 23 –	Diagrama de blocos do algoritmo para cálculo do RRCM.....	101
Figura 24 –	RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 0$ (não reativo); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m ² . (a) Equilíbrio e (b) Irreversível.....	108

Figura 25 –	RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 1 \times 10^{-3}$ (reativo); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m ² . (a) Equilíbrio e (b) Irreversível.	111
Figura 26 –	RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 3 \times 10^{-3}$ (reativo); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m ² . (a) Equilíbrio e (b) Irreversível.	113
Figura 27 –	RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 1$ (equilíbrio químico); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m ² . (a) Equilíbrio e (b) Irreversível.	116
Figura 28 –	RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 2$ (equilíbrio químico); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m ² . (a) Equilíbrio e (b) Irreversível.	118
Figura 29 –	RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 10$ (equilíbrio químico); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m ² . (a) Equilíbrio e (b) Irreversível.	119
Figura 30 –	RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 100$ (equilíbrio químico); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m ² . (a) Equilíbrio e (b) Irreversível.	120
Figura 31 –	RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa (Irreversível). $Da = 1 \times 10^{-3}$ (reativo). (a) $q = 0,25$ mol/s e $A = 10$ m ² ; (b) $q = 0,95$ mol/s e $A = 100$ m ²	122
Figura 32 –	RRCM da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa (Irreversível). $Da = 1 \times 10^{-3}$ (reativo). (a) $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m ² . Evidência de caos na região de destilação R3.	124
Figura 33 –	Curva cinética da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa (Irreversível). $Da = 1 \times 10^{-3}$ (reativo). (a) $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m ² . Partindo da composição inicial (0,8200; 0,1200; 0,0600) que origina o nó estável SN303. Evidência de caos na região R3.	125
Figura 34 –	Curva cinética da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa (Irreversível). $Da = 1 \times 10^{-3}$ (reativo). (a) $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m ² . Partindo da composição inicial	

	(0,5000; 0,2000; 0,3000) que origina o nó estável SN303. Evidência de caos na região R3.	126
Figura 35 –	Diagrama de bifurcação (SN1 – S1) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, usando o número de Damköhler (Da) como parâmetro de continuação.....	128
Figura 36 –	Diagrama de bifurcação (U1) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, com o número de Damköhler (Da) como parâmetro de continuação.....	130
Figura 37 –	Diagrama de bifurcação (SN1-S1) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, usando a área interfacial (A) como parâmetro de continuação.	132
Figura 38 –	Diagrama de bifurcação (S2) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, usando a área interfacial (A) como parâmetro de continuação.....	134
Figura 39 –	Diagrama de bifurcação (U1) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, com a área interfacial (A) como parâmetro de continuação.....	135
Figura 40 –	Diagrama de bifurcação (SN1 - S1) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, com a vazão de retirada de vapor (q) como parâmetro de continuação.	137
Figura 41 –	Diagrama de bifurcação (S2) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, usando a vazão de retirada de vapor (q) como parâmetro de continuação.	138
Figura 42 –	Diagrama de bifurcação (U1) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, com a vazão de retirada de vapor (q) como parâmetro de continuação.	140
Figura 43 –	Destilador em batelada simples.	161
Figura 44 –	Movimento de separatrizes devido a alterações dos parâmetros q e A	164

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Modelos de coeficientes de atividade da fase líquida	51
Tabela 2 –	Influência dos valores de Da e K	65
Tabela 3 –	Resumo da classificação dos pontos fixos em duas dimensões.....	78
Tabela 4 –	Objetos relacionados a equilíbrio e ciclos e seus rótulos.....	88
Tabela 5 –	Coeficientes da equação de Antoine.	97
Tabela 6 –	Propriedades de componentes puros.	98
Tabela 7 –	Parâmetros da Equação de Wilson.....	98
Tabela 8 –	Composições iniciais e temperaturas de ebulição a 0,8 MPa.	100
Tabela 9 –	Parâmetros numéricos do método da continuação no MATCONT em função do parâmetro de continuação.	104
Tabela 10 –	Pontos singulares das Figuras 24, 25, 26, 27, 28, 29 e 30. Síntese do MTBE a partir do metanol e isobuteno.....	106
Tabela 11 –	Composições iniciais e nós estáveis na região de destilação R3.	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AUTO	Software de análise dinâmica.
BDF	Fórmula de diferenciação <i>backward</i>
CAPEX	Capital expenditure
CFD	Computação fluido dinâmica
CMO	Constant molar overflow
COCO	<i>Continuation Core</i> (Software de análise dinâmica).
DAE	Equações algébrico diferenciais
DDRIV2	Rotina para solução de DAE
DIFSUB	Rotina para solução de DAE
DSTool	Software de análise dinâmica.
DR	Destilação reativa
CONTENT	Software de análise dinâmica.
EDO	Equação Diferencial Ordinária
ELV	Equilíbrio Líquido Vapor
ETBE	Etil terc-butil éter
FEL	<i>Front End Loading</i>
HAZOP	Estudos de perigo e operabilidade
HCE	Heterogêneas
IB	Isobuteno
IPA	<i>Independent Project Analysis</i>
LSODE	Rotina para solução de DAE
MATLAB	<i>Matrix Laboratory</i> (Software para cálculo numérico).
MATCONT	MATLAB <i>Continuation</i> (Software de análise dinâmica).
MDEA	Metildietanolamina

MeOH	Metanol
MTBE	Metil Terc Butil Éter
NDF	Fórmula de diferenciação numérica
OPEX	Custo operacional
PCE	Pseudo-homogêneas
PSPS	Superfície de ponto singular potencial
PVT	Propriedades pressão, volume, temperatura
RCM	Mapas de curvas residuais
RRCM	Mapas de curvas residuais reativas
TAME	Terc-amil metil éter
VODE	Rotina para solução de DAE
VSVO	<i>Solver</i> de ordem e passo variáveis

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Atividade
A	Área interfacial (m^2)
A_{ij}	Parâmetro de interação binária da Equação de Wilson
B	Segundo Coeficiente do Virial (m^3/mol)
c	Número de componentes
C	Concentração (mol/m^3)
C_L	Concentração média de grupos ácidos da resina de troca iônica (mol/m^3)
D	Coeficiente de difusão (m^2/s)
Da	Número de Damköhler
f	Fugacidade
G	Energia livre de Gibbs
H	Constante de Henry
I	Matriz identidade
J	Matriz Jacobiana
k	Constante cinética (mol/s)
k_x	Coeficiente de transferência de massa
K_V	Coeficiente global de transferência de massa
K	Constante de equilíbrio de fases (Razão ELV)
L	Quantidade total de líquido no destilador (mol)
m_{eq}	Solubilidade do componente i na fase líquida
M	Matriz singular de massa
N	Quantidade de nós estáveis e instáveis na mistura
n	Número de componentes do sistema
P	Pressão (MPa)
PM	Peso molecular (Kg/Kmol)
q	Taxa de retirada de vapor (mol/s)
r	Taxa de reação química (mol/s)
R	Constante universal dos gases [$\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$]
RelTol	Tolerância relativa do método numérico ODE15s
RelAbs	Tolerância absoluta do método numérico ODE15s

R_x	Região de destilação x
S	Quantidade de pontos de sela na mistura
S	Entropia (KJ/K)
S_x	Ponto de sela x
SN_x	Nó estável x
t	Tempo (s)
T	Temperatura absoluta (K)
Tol_X	Tolerância da função f_{zero}
U_x	Nó instável x
u_{ij}	Parâmetro binário dos modelos NRTL e UNIQUAC
V_i	Volume molar do componente i (m ³ /mol)
V_{cat}^0	Volume molhado do catalisador (m ³)
x	Fração molar na fase líquida
$\mathbf{x}$	Vetor de frações molares na fase líquido
y	Fração molar na fase vapor
Z	Fator de compressibilidade
ℓ	Espessura do filme (m)
$\mathfrak{R}$	Taxa adimensional de reação química
$\mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}$	Coefficientes da Equação de Antoine

Letras gregas

γ	Coeficiente de atividade
κ	Coeficiente de transferência de massa
Λ	Parâmetro de interação binária na equação de Wilson
ϕ	Coeficiente de fugacidade da fase
μ	Potencial químico
α	Fator de irreversibilidade
δ	Espessura do filme
ε	Tolerância numérica
λ	Autovalor
ν	Coeficiente estequiométrico
ζ	Tempo adimensional

v	Volume de difusão molecular
ω	Fator acêntrico
τ	Parâmetro binário dos modelos NRTL e UNIQUAC
θ	Parâmetro termodinâmico do modelo UNIQUAC

Subscritos

$1, 2, 3$	Isobuteno, metanol e MTBE
c	Condição crítica
cat	Catalisador
eff	Efetiva
eq	Condição de equilíbrio
exp	Exposição
i, j, k	Índices dos componentes
L	Fase líquido
ref	Condição de referência
V	Fase vapor

Sobrescritos

$*$	Equilíbrio termodinâmico
b	Propriedade no seio da fase fluida
r	Propriedades reduzidas
sat	Condição de saturação
E	Propriedades termodinâmicas em excesso
I	Interface
L	Fase líquida
V	Fase vapor
α	Fase de um sistema
β	Fase de um sistema
ζ	Fase de um sistema
0	Condição inicial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
3.1	INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS.....	29
3.2	DESTILAÇÃO REATIVA	30
3.3	ESTUDO DE VIABILIDADE DE PROJETOS DE DESTILAÇÃO REATIVA.....	33
3.4	MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS.....	36
3.5	DESTILAÇÃO EM BATELADA SIMPLES	38
3.6	DEFINIÇÕES DE TIPOS DE AZEÓTROPOS	43
3.7	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	46
3.7.1	Cálculo das propriedades termodinâmicas do ELV	48
3.7.1.1	Coeficiente de fugacidade.....	48
3.7.1.2	Volume líquido	50
3.7.1.3	Coeficiente de atividade	50
3.7.1.4	Pressão de vapor	51
3.8	EQUILÍBRIO, NÃO EQUILÍBRIO E IRREVERSIBILIDADE.....	52
3.8.1	Conceitos de estágios de equilíbrio	52
3.8.2	Conceitos de estágios de não equilíbrio.....	52
3.9	TRANSFERÊNCIA DE MASSA ENTRE FASES.....	54
3.9.1	Coeficiente global de transferência de massa	56
3.9.2	Teoria dos filmes.....	59
3.9.3	Teoria da penetração e da superfície renovada	60
3.9.4	Correlações para o cálculo do coeficiente de difusão.....	61
3.9.5	Modelo de não equilíbrio	62
3.10	CINÉTICA QUÍMICA	64
3.10.1	Reação química catalisada heterogeneamente	67
3.10.2	Reação química catalisada homogeneamente	67
3.11	DINÂMICA NÃO LINEAR	68
3.12	ANÁLISE DOS COMPORTAMENTOS DINÂMICOS	68
3.12.1	Estabilidade de sistemas dinâmicos	69

3.12.1.1	Estabilidade de Liapunov	71
3.12.1.2	Estabilidade assintótica.....	71
3.12.1.3	Estabilidade orbital	72
3.12.1.4	Estabilidade estrutural.....	72
3.12.2	Linearização	73
3.12.3	Teoria da bifurcação	74
3.12.4	Tipos de bifurcação	79
3.12.4.1	Bifurcação sela-nó.....	80
3.12.4.2	Bifurcação transcítica.....	81
3.12.4.3	Bifurcação forquilha.....	82
3.12.4.4	Bifurcação de Hopf.....	83
3.13	FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS PARA ANALISE DINÂMICA.....	84
3.14	CONTINUAÇÃO NUMÉRICA.....	85
3.15	MÉTODO NUMÉRICO PARA SOLUÇÃO DO SISTEMA DE EDO'S	89
4	METODOLOGIA	91
4.1	MODELAGEM MATEMÁTICA	92
4.2	MODELAGEM DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....	96
4.3	SÍNTESE DO MTBE POR DESTILAÇÃO REATIVA EM BATELADA SIMPLES	99
4.3.1	Modelagem cinética e de equilíbrio da reação química.....	99
4.4	CÁLCULO DE CURVAS RESIDUAIS COM O MODELO IRREVERSÍVEL	100
4.5	ANÁLISE DINÂMICA DE UM DESTILADOR EM BATELADA SIMPLES OPERANDO IRREVERSIVELMENTE.....	103
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	105
5.1	CURVAS RESIDUAIS EMPREGANDO O MODELO IRREVERSÍVEL	105
5.2	NÚMERO DE DAMKÖHLER $Da = 0$ (CASO NÃO REATIVO)	107
5.3	NÚMERO DE DAMKÖHLER $Da = 1 \times 10^{-3}$	110
5.4	NÚMERO DE DAMKÖHLER $Da = 3 \times 10^{-3}$	112
5.5	NÚMERO DE DAMKÖHLER $Da = 1$	115

5.6	NUMERO DE DAMKÖHLER $Da > 1$ (EQUILÍBRIO QUÍMICO).....	117
5.7	EFEITO DAS MUDANÇAS DE PARÂMETROS OPERACIONAIS	121
5.8	VERIFICAÇÃO DE CAOS NA REGIÃO DE DESTILAÇÃO R3.....	123
5.9	ANÁLISE DA MULTIPLICIDADE DE ESTADOS ESTACIONÁRIOS NUM DESTILADOR REATIVO EM BATELADA SIMPLES	127
5.9.1	Análises com o número de Dahmkoler (Da) como parâmetro de continuação	127
5.9.2	Análises com a área interfacial (A) como parâmetro de continuação	131
5.9.3	Análises com a vazão de retirada de vapor (q) como parâmetro de continuação	136
6	CONCLUSÕES.....	141
7	RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	143
	REFERÊNCIAS	144
	APÊNDICE A – Azeotropia Dinâmica.....	161
	APÊNDICE B - Programa desenvolvido	165
	APÊNDICE C – Produção Científica.....	194
	ANEXO A – Equações de Balanço de Massa e Energia.....	197
	ANEXO B – Definições formais de ponto de bifurcação e ponto limite.....	199

1 INTRODUÇÃO

Nos processos químicos industriais a reação química e as etapas de separação se desenvolvem em equipamentos distintos. A intensificação desses processos, por meio da integração das operações de reação química e demais etapas de separação num único equipamento, pode melhorar o desempenho da indústria em termos econômicos, operacionais e de segurança (STANKIEWICZ; MOULIJN, 2000; ABDULRAHMAN; MÁŠA; TENG, 2021; BOGATYKH *et al.*, 2022). O processo de esterificação por destilação reativa (DR) é um dos mais bem sucedidos casos de intensificação de processos (KRISHNA, 2002). Os ésteres metil-terc-butil-éter (MTBE) e terc-amil-metil-éter (TAME) empregados como aditivos oxigenados da gasolina são exemplos de produtos obtidos por este processo.

O MTBE é um líquido volátil, inflamável, incolor e miscível em água. Ele pode contaminar os lençóis freáticos, conferindo a água gosto e odor desagradáveis e impactar a saúde humana, por isso seu emprego nos Estados Unidos declinou e no Brasil é proibido, devido também ao uso do etanol para elevar a octanagem da gasolina. Historicamente a modelagem deste do processo de destilação reativa para obtenção do MTBE tem muita importância devido a quantidade de trabalhos produzidos, uma vez que ele foi um dos primeiros processos a serem intensificados.

A destilação reativa apresenta muitas vantagens em comparação aos processos convencionais empregando reatores seguidos por colunas de destilação (IFTAKHER *et al.*, 2021). Dentre as vantagens estão a simplificação ou eliminação de sistemas de separação com consequente redução nos custos de investimento (CAPEX) e operacional (OPEX), integração energética, aumento da conversão do reagente, aumento da seletividade da reação química, eliminação de azeótropos, eliminação de pontos quentes do reator e redução da quantidade de catalisador para a mesma conversão (OLIVEIRA, 2004). Apesar dessas vantagens a destilação reativa não é vantajosa para todos os processos e para alguns ela nem mesmo é exequível.

A avaliação da viabilidade da aplicação deste processo torna-se um campo importante da engenharia que demanda o emprego de métodos sistemáticos (MUTHIA *et al.*, 2018). Um método consagrado na avaliação da viabilidade do processo é a construção de mapas de curvas residuais (RCM). Inicialmente este método era empregado apenas para a destilação simples, mas logo sua aplicação foi

estendida para a destilação reativa (BARBOSA; DOHERTY, 1988a; PARK; JEONG; HAN, 2020). Os mapas de curvas residuais são equivalentes aos perfis de composição de colunas de destilação convencionais e colunas de destilação reativa complexas operando a refluxo total (DI PRETORO *et al.*, 2022). Os mapas de curvas residuais mostram de forma explícita a existência de fronteiras de destilação, informação essencial, que pode inviabilizar o desenvolvimento de projetos de colunas de destilação. Portanto, o desenvolvimento dos mapas de curvas residuais constitui um requisito ao projeto de uma coluna de destilação reativa.

No cálculo dos mapas de curvas residuais é recomendado o emprego de modelos de não-equilíbrio para garantir uma boa avaliação da viabilidade da destilação reativa em uma dada coluna de destilação. Inicialmente os modelos de equilíbrio foram considerados majoritariamente nos estudos (DOHERTY; PERKINS, 1978), mas os modelos de não-equilíbrio se mostraram mais vantajosos e têm surgido muitas pesquisas nesta linha (WESSELINGH, 1997; KISS, 2019; MAY-VÁZQUEZ *et al.*, 2022). Os modelos de não equilíbrio fornecem uma compreensão detalhada das colunas de destilação, por que eles podem revelar os efeitos dos parâmetros de projeto, incluindo a geometria do equipamento (WESSELINGH, 1997; FANG *et al.*, 2019; MAY-VÁZQUEZ *et al.*, 2020; YEOH; HUI, 2021).

A interação entre reação química e destilação gera uma complexa dinâmica não linear, da qual podem resultar multiplicidade de estados estacionários e azeotropia dinâmica com alteração de parâmetros do sistema. As alterações topológicas nos mapas de curvas residuais podem ser avaliadas pela construção e uso de diagramas de bifurcação, eles apresentam as mudanças na resposta de um sistema dinâmico devido à variação do parâmetro. Na literatura da destilação reativa são comuns para avaliação de mudanças topológicas nos mapas de curvas residuais como parâmetros o número de Damköhler (Da) (VENIMADHAVAN *et al.*, 1994) e também parâmetros operacionais como a razão de refluxo (CARRANZA-ABAÍD; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2020; CARRANZA-ABAÍD; JAKOBSEN, 2022).

No presente trabalho, o destilador reativo em batelada simples foi estudado, empregando a condição de não equilíbrio e usando o modelo irreversível de Silva *et al.* (2003). A mistura líquida não ideal isobuteno/metanol/MTBE foi usada como estudo de caso, porque o MTBE é um composto de referência clássico na literatura sobre o processo de destilação reativa. As não idealidades das fases líquido

e vapor foram levadas em consideração no modelo. Segundo Qi e Sundmacher (2004) as não idealidades da fase líquida podem influenciar fortemente a composição e estabilidade dos pontos singulares. O equilíbrio termodinâmico foi aplicado como propriedade local do modelo irreversível, de acordo com o princípio da reversibilidade microscópica.

No modelo irreversível de Silva *et al.* (2003), as propriedades do seio das fases (*bulk*) das fases não são obtidas por relações de equilíbrio (TEIXEIRA *et al.*, 2009), e incorpora o fator de irreversibilidade (α_i) que corrige os efeitos de não equilíbrio. Como solução do sistema que modela o processo obtém-se que os azeótropos dinâmicos são pontos singulares do sistema e que os limites de destilação (separatrizes) são formados em um ponto de sela (azeótropo) ligado a um ponto estável ou instável (azeótropo) (KRÓLIKOWSKI; KRÓLIKOWSKI; WASYLKIEWICZ, 2011; SASI; SKIBOROWSKI, 2020; ALCÁNTARA-AVILA; OKUNISHI; HASEBE, 2022).

Este trabalho inédito admite a condição de não equilíbrio na destilação reativa em batelada simples do processo de produção do metil-terc-butil-éter (MTBE) da mistura não ideal isobuteno/metanol/MTBE. Ele considera o emprego do modelo irreversível desenvolvido por Silva *et al.* (2003), visando uma representação realística do processo.

O objetivo geral do trabalho é realizar o estudo e modelagem de um destilador reativo em batelada simples, admitindo a condição de não equilíbrio por meio da construção de mapas de curvas residuais reativas (RRCM) e de diagramas de bifurcação usando o modelo irreversível de Silva *et al.* (2003).

Os objetivos específicos são:

1. Modelagem matemática do processo de RD e construção dos RRCM.
2. Mapeamento do processo de RD através da análise de bifurcação.
3. Avaliar a competição entre os fenômenos de transferência de massa entre as fases líquido e vapor na destilação e reação química em condição de não equilíbrio.
4. Investigar a ocorrência de fenômenos relacionados à natureza não linear da destilação reativa em não equilíbrio, tais como a azeotropia dinâmica, mudanças topológicas nas regiões de destilação ou multiplicidade de estados estacionários, alterando parâmetros como as variáveis operacionais do sistema, vazão de retirada de vapor (q) e área interfacial (A), além do número de Damköhler (Da).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A destilação é amplamente utilizada nas indústrias modernas como processo de separação (KIVA; KROLIKOWSKI, 2015). É aplicada nas indústrias de petróleo, química, farmacêutica e biotecnologia e representa 50% das despesas de capital (CAPEX) (KISS, 2019). A destilação reativa é um método de intensificação de processos que integra reação química e destilação (KISS; JOBSON; GAO, 2018; PISTIKOPOULOS; TIAN; BINDLISH, 2021). A destilação reativa pode melhorar a conversão e a pureza dos produtos (HASSKERL *et al.*, 2018), e apresenta vantagens econômicas (DOMINGUES; PINHEIRO; OLIVEIRA, 2017; SHU *et al.*, 2022) quando comparada com a sequência do processo convencional: reação química - destilação.

A intensificação entre destilação e reação química pode ser aplicada a vários processos, como esterificação (LI *et al.*, 2019a), transesterificação (AQAR; RAHMANIAN; MUJTABA, 2017), eterificação (AL-RABIAH *et al.*, 2022), hidrotratamento (GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2018), dessulfurização (GUO, 2012) e hidratação (BIANCHINI *et al.*, 2019).

Uma aplicação industrial clássica do destilador reativo é a síntese de éteres de combustível, como o MTBE. A reação química de eterificação para obter MTBE a partir de metanol e isobuteno pode ser realizada na fase líquida por uma reação homogênea catalisada por ácido sulfúrico (AL-JARALLAH *et al.*, 1988) ou uma reação heterogênea catalisada por uma resina de troca iônica ácida (REHFINGER; HOFFMANN, 1990; SUNDMACHER; UHDE; HOFFMANN, 1999; BADER; KELLER; HASSE, 2013; TIAN; PISTIKOPOULOS, 2018; BADIA *et al.*, 2021).

A destilação reativa leva a uma redução de 20-80% nos custos de capital e energia em comparação ao processo convencional (HARMSEN, 2007; GUPTA; SHAH; DUBEY, 2016; KISS; SMITH, 2020). Ela pode ocorrer em modo contínuo ou batelada. A destilação reativa em batelada simples é empregada para obter produtos químicos de alta qualidade e alto valor agregado. Os mapas de curvas residuais (RCM) são ferramentas para projetar colunas de destilação e avaliar a viabilidade de separação de misturas ternárias e quaternárias, pois contêm curvas que descrevem a variação da composição do líquido residual durante a destilação, bem como pontos singulares e limites de destilação. O RCM pode ser aplicado à destilação

convencional, destilação azeotrópica e destilação reativa (DONGEN; DOHERTY, 1984; CASTILLO; TOWLER, 1998; ASTARITA, 2013; HASSKERL *et al.*, 2018).

Na destilação reativa são geradas interações complexas que só podem ser descritas pela dinâmica não linear (XU *et al.*, 2017; YAN *et al.*, 2018; BEREZOWSKI, 2021; GRASSI, 2022). Doherty e Perkins (1978) apresentaram a teoria matemática dos processos de destilação simples multicomponentes. O modelo é um sistema de equações diferenciais ordinárias não-lineares que descreve a mudança na composição do líquido residual ao longo do tempo. Eles mostraram que azeótropos e substâncias puras no RCM correspondem a pontos singulares do sistema. As misturas azeotrópicas são compostas por dois ou mais componentes, cujas composições nas fases líquido e vapor são iguais (GREEN; PERRY, 2008).

A solução do sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares é complexa devido ao alto grau de interação entre os parâmetros envolvidos na equação. Chang e Seader (1988) observaram que a convergência do sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares empregando o método de Newton é difícil ou impossível. Portanto, eles empregaram o método da continuação homotópica para resolver o sistema de equações não lineares. Essa complexidade na resolução das equações do modelo, aliada a baixa capacidade de processamento computacional do passado, encorajou o desenvolvimento de métodos simplificados.

Barbosa e Doherty (1988b) propuseram novas variáveis de composição para derivar relações mais simples entre as variáveis de processo, que não são evidentes quando as equações do processo são escritas em termos de frações molares. Doherty (1990) criou um método que consiste na aplicação de um fluxo equivalente de trajetórias para representar o equilíbrio de fases. Estes fluxos são caracterizados por um conjunto de pontos singulares correspondentes a componentes puros e azeótropos, os quais seguem uma determinada topologia em função das variáveis do sistema.

Os RCMs são amplamente utilizados na concepção de processos de separação (GUPTA; SHAH; DUBEY, 2016). Inicialmente, eram empregados na destilação simples (DOHERTY; PERKINS, 1978). Sua aplicação à destilação reativa resultou em mapas de curvas residuais reativas (RRCMs). Springer *et al.* (2002) relataram que o RCM pode ser geralmente dividido em regiões separadas por curvas limites de destilação simples que atuam como barreiras intransponíveis para as curvas residuais

em cada uma das regiões e que a existência, localização e curvatura dos limites de destilação são muito importantes na síntese de sequências de colunas de destilação.

Os efeitos da reação química na topologia dos RCMs têm sido muito discutidos na literatura (THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997; HARMSEN, 2007; TONG *et al.*, 2014; AQAR, RAHMANIAN; MUJTABA, 2017; XU *et al.*, 2017; SERNA-LOAIZA *et al.*, 2019; MARTÍNEZ *et al.*, 2020; VELANDIA *et al.*, 2021; DYGA; KELLER; HASSE, 2022). Venimadhavan *et al.* (1994) derivaram o modelo matemático para o processo de destilação reativa simples e discutiram os efeitos da cinética química nos mapas de curvas residuais. Eles observaram que, quando estratégias específicas de retirada de produto eram aplicadas, o efeito cinético poderia ser explicado pelo número de Damköhler (Da). O número de Damköhler é uma medida da taxa de reação em relação à taxa de retirada do produto. Os efeitos cinéticos na destilação são complexos e podem resultar em vários estados estacionários (JAIME-LEAL *et al.*, 2013; YAMAKI *et al.*, 2018; ERRICO *et al.*, 2020).

Jacobsen e Skogestad (1991) relataram múltiplos estados estacionários causados por interações entre fluxos e composições em colunas de destilação simples com fases ideais. Os fluxos afetam as composições através do balanço material, enquanto as composições afetam os fluxos através do balanço de energia. No topo da coluna a interação do refluxo molar e das alterações na composição de topo da coluna pode resultar um ponto operacional instável. Os autores previram três regimes de acordo com as condições operacionais. Com fluxos internos baixos não foram identificados estados estacionários. Sob fluxos internos intermediários foram identificados múltiplos estados estacionários, inclusive estados instáveis. A fluxos internos altos eles não observaram múltiplos estados estacionários, mas todos os pontos de operação apresentaram instabilidade.

Bekiaris *et al.* (1993) estudaram múltiplos estados estacionários na destilação azeotrópica heterogênea de misturas ternárias. Eles simularam a fase vapor como ideal e a fase líquida como não ideal e o fluxo molar constante. Os autores observaram, no caso de refluxo infinito e um número infinito de pratos, múltiplos estados estacionários no diagrama de bifurcação empregando a vazão de destilado como parâmetro de bifurcação. Eles derivaram uma condição para existência desses múltiplos estados estacionários com base na geometria dos caminhos do produto.

Assim como localizaram no RCM as composições de alimentação que conduzem aos múltiplos estados estacionários identificados.

Venimadhavan *et al.* (1994) mostraram mudanças na topologia dos RRCMs através de uma análise de bifurcação da destilação reativa. Para pequenos valores do número de Damköhler foram obtidos os RCMs de destilação simples não reativos. Por outro lado, para grandes números de Damköhler, os RRCMs de equilíbrio químico foram obtidos. Para valores intermediários de Da , a análise de bifurcação revelou as limitações da abordagem de reação em equilíbrio químico e diferenças topológicas.

Venimadhavan *et al.* (1999) apresentaram um estudo de bifurcação dos efeitos cinéticos em destilação reativa para a produção de metil terc-butil éter (MTBE). Eles descobriram que no número de Damköhler crítico a fronteira de destilação desapareceu e formaram-se novos azeótropos. Eles concluíram que diferentes estruturas foram obtidas para diferentes faixas de Da e que o método de bifurcação foi capaz de identificar os efeitos cinéticos essenciais da destilação reativa.

Qi, Kolah e Sundmacher (2002) desenvolveram um modelo para estudar os efeitos da cinética química nos mapas de curvas residuais para sistemas de destilação reativa em batelada com divisão da fase líquida. Os autores também estudaram as bifurcações desses sistemas. Esses estudos consideraram um processo simples de destilação reativa em batelada num sistema de reação modelo, onde a reação química pode ocorrer em ambas ou em apenas uma das duas fases líquidas. O sistema foi considerado em um equilíbrio líquido-vapor, bem como um equilíbrio líquido-líquido a qualquer momento. Os autores compararam os efeitos da cinética da reação química em pontos singulares relacionados a misturas pseudo-homogêneas (PCE) e heterogêneas (HCE). Os parâmetros de bifurcação foram o número de Damköhler normalizado e os pontos de mínimo em relação à constante de equilíbrio químico (*pinch points*). Os autores observaram o seguinte: as propriedades de seus RCMs são as mesmas do lado de fora, mas são completamente diferentes dentro da região líquido - líquido (L - L) se tiverem curvas de equilíbrio químico diferentes; quando a reação ocorre em apenas uma das duas fases líquidas, as curvas residuais dentro da região (L - L) são fortemente afetadas pelo envelope L - L; isso ocorre especialmente em valores altos de Da , e na mesma constante de equilíbrio químico, as bifurcações são idênticas fora, mas totalmente diferentes dentro desta região, comparando aquelas no HCE e no PCE.

Qi, Flockerzi, Sundmacher (2004) desenvolveram um método rápido e de uso simples para o projeto conceitual de colunas de destilação operadas em contracorrente para estimar potenciais produtos de topo e fundo, a partir de um refeedor reativo em batelada e um condensador. Os autores assumiram a condição de que as vazões de vapor e líquido são constantes em uma mesma seção da coluna (condição CMO) ao invés de considerar o balanço energético. Para sistemas ternários e quaternários, os pontos singulares de ambos os processos em batelada estão localizados na superfície de ponto singular potencial (PSPS) e podem ser interpretados geometricamente como a interseção da PSPS e a superfície cinética da reação.

Os cálculos clássicos de RRCMs para destilação reativa são realizados em condições de equilíbrio termodinâmico (THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997). Para colunas de destilação reais, entretanto, efeitos de transferência de massa são essenciais (CASTILLO; TOWLER, 1998; WALTERMANN *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2019a; WALTERMANN *et al.*, 2020; LIÑÁN *et al.*, 2021). Qi e Sundmacher (2004) estudaram o impacto da transferência de massa interfacial nos produtos viáveis de processos de separação reativa em contracorrente. Eles mostraram que a transferência de massa tem um forte efeito sobre os produtos de colunas de destilação reativa.

A transferência de massa foi incorporada aos modelos de destilação simples, destilação azeotrópica e destilação reativa. Kienle e Marquardt (1991) investigaram a multiplicidade de estados estacionários no processo de destilação multicomponente aplicando um modelo de transferência de massa. Eles relataram uma relação direta entre vários estados estacionários e as várias soluções para a equação de balanço de massa global. Os modelos de não equilíbrio termodinâmico fornecem uma compreensão detalhada das colunas de destilação. Eles podem revelar os efeitos dos parâmetros de projeto, incluindo a geometria do equipamento (WESSELINGH, 1997; WANG *et al.*, 2019; CLAUMANN *et al.*, 2020). O modelo de não equilíbrio difere do modelo ideal mesmo nas características de vaporização de gotículas para misturas complexas de hidrocarbonetos (BADER; KELLER; HASSE, 2013). Baur *et al.* (1999) apresentaram dados experimentais para os sistemas metanol/isopropanol/água e benzeno/isopropanol/n-propanol. Eles usaram um modelo de transferência de massa rigorosa, com base nas equações de difusão de Maxwell-Stefan, para calcular as trajetórias de composição da destilação sob refluxo total.

O projeto confiável de uma coluna DR compacta exige modelagem rigorosa. O modelo deve levar em consideração o comportamento de fase não ideal, cinética química, fenômenos de transporte dentro do catalisador poroso, transferência de massa e calor na interface líquido-vapor e equilíbrio líquido-vapor (SUNDMACHER; HOFFMANN, 1996; KENIG; GÓRAK; BART, 2018; BAIGUZIN *et al.*, 2019; PATAN; MEKALA; THAMIDA, 2022).

Os trabalhos na literatura empregando destiladores em batelada têm empregado o modelo de equilíbrio termodinâmico. Conforme verificamos outros trabalhos para colunas de destilação empregaram modelos de não equilíbrio complexos ou métodos gráficos alternativos. Silva *et al.* (2003) desenvolveram um modelo de não equilíbrio termodinâmico simples, baseado na transferência de massa e que leva em consideração a teoria dos filmes. Teixeira *et al.* (2009) aplicou este modelo para um sistema não reativo. Apesar da grande contribuição destes trabalhos ficaram em aberto uma gama de aplicações do modelo em processos como destilação reativa, extração e absorção, por exemplo. Assim, o ineditismo do presente trabalho, que vem cobrir esta lacuna da literatura.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados tópicos referentes a intensificação de processos da indústria química, equilíbrio de fases líquido-vapor, transferência de massa líquido-vapor, cinética química, destilação diferencial, dinâmica não linear, mapas de curvas residuais e diagramas de bifurcação.

3.1 INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS

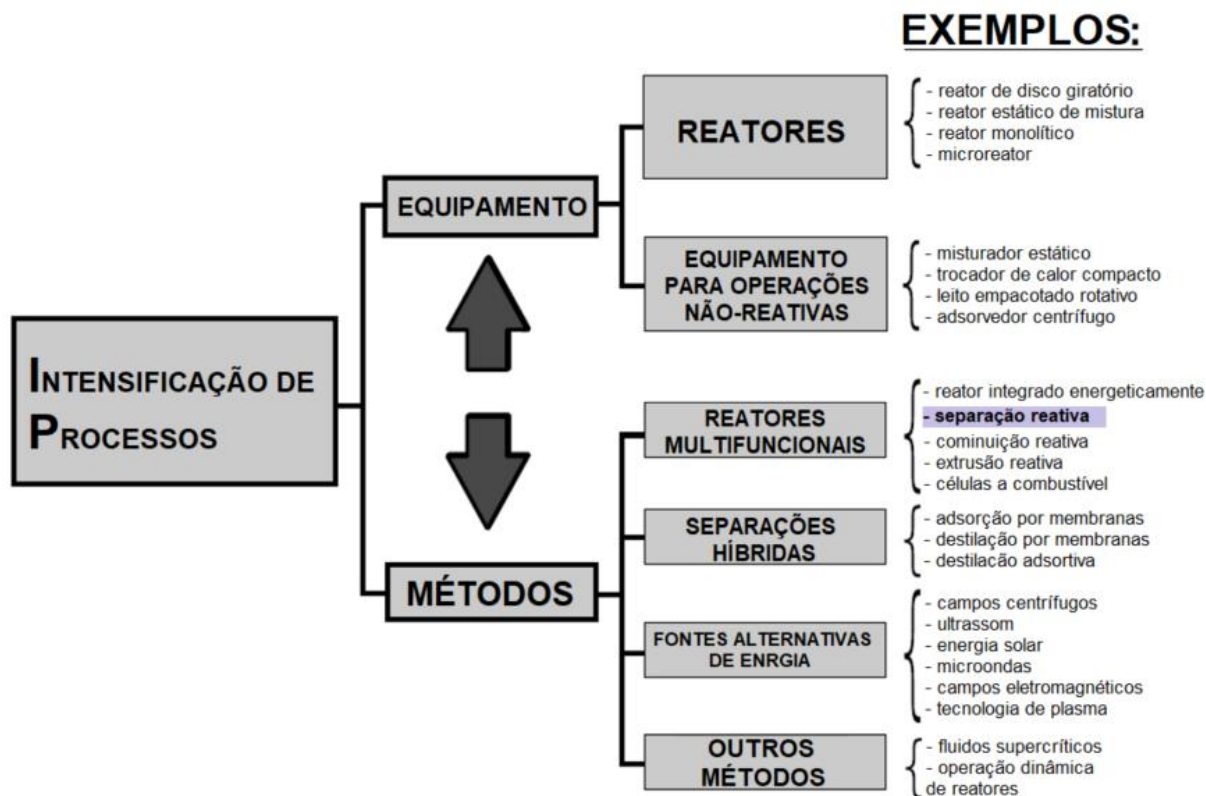
O projeto de processos químicos modernos se baseia nos conceitos de intensificação de processos e engenharia verde, com foco no consumo racional de materiais e energia. A Intensificação de Processos é uma das tendências mais importantes na engenharia química, ela consiste na simplificação de processos através do emprego de tecnologias inovadoras. As quais oferecem drásticas melhorias na fabricação e processamento de produtos químicos, diminuindo substancialmente o volume de equipamentos, consumo de energia, formação de resíduos e, em última análise, levando para tecnologias mais baratas, seguras e sustentáveis (STANKIEWICZ; MOULIJN, 2000; TIAN *et al.*, 2018; RASHID; SAFDARNEJAD; POWELL *et al.*, 2019; ESPÍNDOLA; VILAR, 2020).

Além da substituição de equipamentos grandes e de alto consumo energético, por outros menores, de menor custo e mais eficientes, a intensificação combina múltiplas operações em um menor número de unidades ou em apenas uma unidade (PANG *et al.*, 2021; KONG *et al.*, 2022). Esta filosofia de projeto possui relevante impacto nos custos de instalação (CAPEX) e operacionais (OPEX), assim como na segurança de processo das plantas industriais. Nos atuais quadros da globalização e da sustentabilidade, a intensificação de processos é um caminho para o futuro da engenharia química e de processos.

Os reatores multifuncionais são componentes básicos da estratégia de Intensificação de Processos, eles combinam outras operações unitárias a sua função original de reator químico, conforme Figura 1. A classe mais significativa de reatores multifuncionais é a dos que integram reação química e processos de separação como a destilação. A destilação reativa foi a pioneira da intensificação de processos industriais, tendo sido implementada em mais de 150 operações comerciais nas

indústrias química e petroquímica (HARMSEN, 2007; CHANIAGO *et al.*, 2019; GUPTA; AGARWAL; DALAI, 2020; VERNET; HOBISCH; KARA, 2022).

Figura 1 – Intensificação de Processos e seus componentes



Fonte: Adaptado de STANKIEWICZ; MOULIJN (2000)

As aplicações industriais da destilação reativa cobrem várias classes de reações, incluindo esterificação, transesterificação, hidrólise, acetalização, hidrogenação, eterificação, hidrogenação, hidrodessulfurização, desidrogenação, alquilação, hidratação, desidratação, carbonilação, polimerização, cloração, aminação, nitração, separação quiral e acetalização. Em cada aplicação industrial para essas classes de reação, limitações inerentes podem ser superadas através da escolha adequada dos parâmetros (SHARMA; MAHAJANI, 2003; CUNHA, S.; RANGAIAH, G. P.; HIDAJAT, 2018; MASUKU; BIEGLER, 2019; NGUYEN *et al.*, 2020; MO *et al.*, 2021; KENIG, 2022).

3.2 DESTILAÇÃO REATIVA

A destilação reativa pode ser aplicada a separação de misturas azeotrópicas ou de pontos de ebulição próximos (GUZMÁN-MARTÍNEZ; CASTRO-MONTOYA;

NÁPOLES-RIVERA, 2019; SINGH; GAUR; HASAN, 2021), mas sua principal aplicação é aumentar a eficiência de reatores químicos. Os processos baseados no equilíbrio químico são os principais beneficiados por essa tecnologia devido a operação de separação, no mesmo equipamento onde se desenvolve a reação química, deslocando o equilíbrio no sentido da formação do produto. Os resultados são conversão e seletividade mais altos, devido a superação da limitação imposta pelo equilíbrio químico (TAKASE; OKAYAMA; HASEBE, 2021).

A eficiência energética do processo é aumentada pela integração entre o processo de destilação e a reação química, através da aplicação do calor de reação liberado em reações químicas exotérmicas ao processo de destilação para redução do consumo de energia (CHEN *et al.*, 2021; PATRAŞCU; BÎLDEA; KISS, 2022).

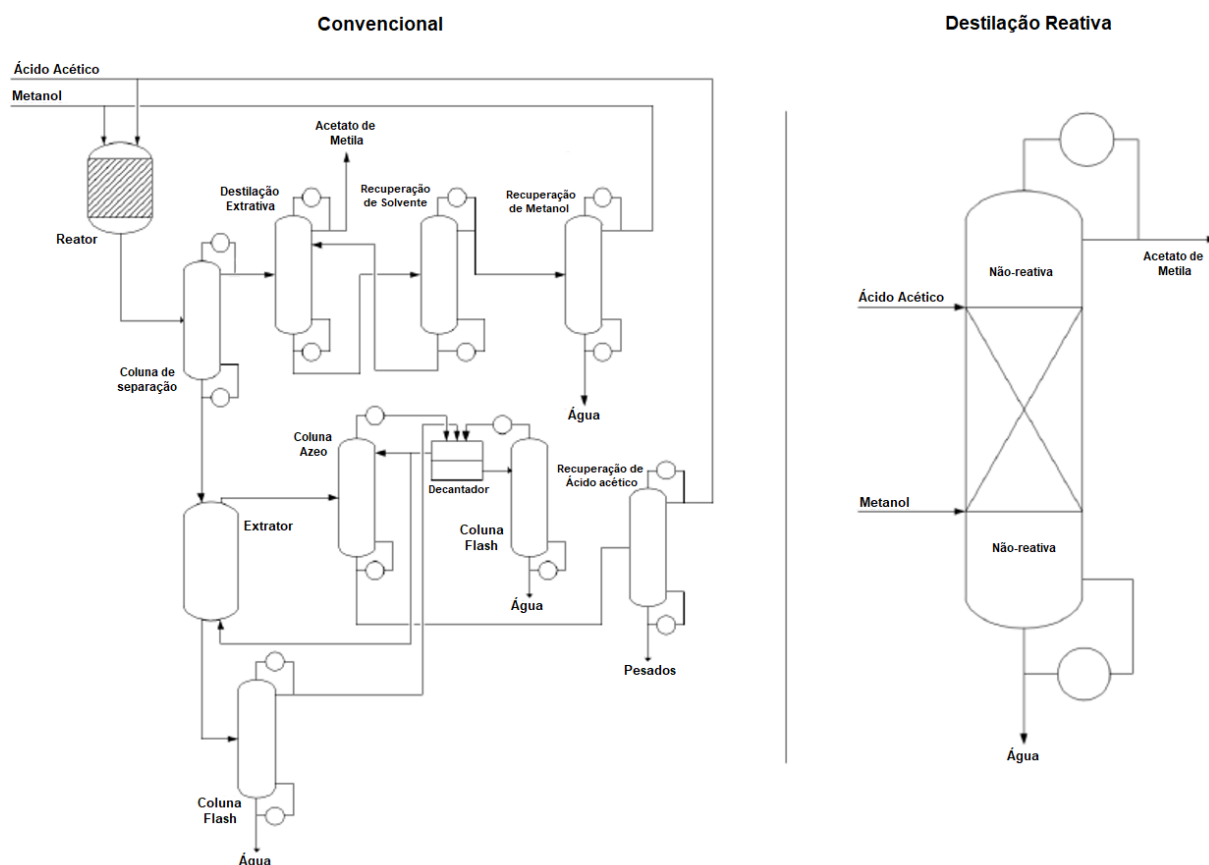
As vantagens deste processo descritas na literatura (ALZATE *et al.*, 2019; VÁZQUEZ-CASTILLO *et al.*, 2019; KENIG, 2022) são: aumento do rendimento da reação química devido ao deslocamento dos equilíbrios químico e termodinâmico por meio da remoção contínua de reagentes ou produtos da mistura reativa; seletividade aprimorada através da supressão de reações secundárias indesejadas pela remoção de um dos produtos da mistura de reação; consumo de energia reduzido através da integração direta de calor em caso de reações exotérmicas; prevenção de pontos quentes na coluna de destilação devido a evaporação simultânea do líquido; prevenção a formação de azeótropos e separação de componentes com pontos de ebulição próximos. Além disso, há possibilidade do projeto de um reator multifuncional com várias zonas catalíticas em uma mesma coluna de destilação reativa (SUNDMACHER; KIENLE, 2003; GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2018).

Por outro lado, a literatura também apresenta restrições a destilação reativa como necessidade de faixa de operação comum entre destilação e reação; o produto desejado não deve ser um componente de ponto de ebulição intermediário; dificuldades na obtenção de tempo de residência adequados e problemas de hidrodinâmica da coluna por altas vazões (ALZATE *et al.*, 2019; KENIG, 2022).

A primeira patente para o conceito de destilação reativa surgiu na década de 1920 por Backhaus (1921) e a primeira aplicação industrial surgiu 60 anos depois. As indústrias de produção de éteres e ésteres foram as primeiras a aplicar a destilação reativa na intensificação de seus processos. O processo de produção de acetato de metila da *Eastman Chemical Company* é o exemplo mais representativo de

intensificação. O processo convencional, que é composto por 11 etapas distintas e 28 equipamentos principais, foi substituído por uma única coluna de destilação reativa multifuncional, conforme Figura 2.

Figura 2 - Processo de produção de acetato de metila pelo processo convencional da Eastman Chemical (esquerda) e por destilação reativa (direita)



Fonte: Adaptado de WALPOT (2011)

A tecnologia convencional é complicada e cara, porque os produtos formam azeótropos entre si e para se obter produtos puros, esses azeótropos precisam ser quebrados. Enquanto na destilação reativa os produtos formados são retirados imediatamente evitando a formação de azeótropos (AGREDA; PARTIN; HEISE, 1990; DOHERTY; MALONE, 2001; SHARMA; MAHAJANI, 2003; LI *et al.*, 2019b). A produção de acetato de metila sofreu uma redução de 80% no CAPEX e de 85% no consumo energético (AGREDA; PARTIN; HEISE, 1990; HAßKERL *et al.*, 2018; AQAR *et al.*, 2021). A indústria logo voltou sua atenção para aplicação da destilação reativa a outros processos, dentre eles os processos de produção de MTBE, TAME, cumeno e etilbenzeno (SUNDMACHER; KIENLE, 2003; MOULIJN; MAKKEE; VAN DIEPEN, 2013; BANGGA; NOVITA; LEE, 2019; PULYALINA *et al.*, 2020).

Em detrimento as vantagens econômicas, de segurança de processo e operacional, a combinação das etapas de separação e reação química em única unidade torna o projeto e a operação deste processo mais complexo que o convencional. Esta complexidade justifica o surgimento da primeira aplicação industrial tantos anos depois da primeira patente do conceito de destilação reativa.

Uma condição primordial para a interação entre reação química e destilação é que suas condições de temperatura e pressão estejam na mesma janela de operação. Nesta condição a volatilidade relativa entre reagentes e produtos é grande o suficiente para que eles sejam separados e a velocidade de reação química seja alta o suficiente de forma que a reação se processa em um tempo de residência razoável. Na destilação reativa ocorre uma interação complexa entre termodinâmica, cinética química, transporte de massa e transferência de calor. Essas interações têm grande influência nos parâmetros de projeto da unidade e levam a uma dinâmica de processo complexa, que produz múltiplos estados estacionários e azeotropia dinâmica.

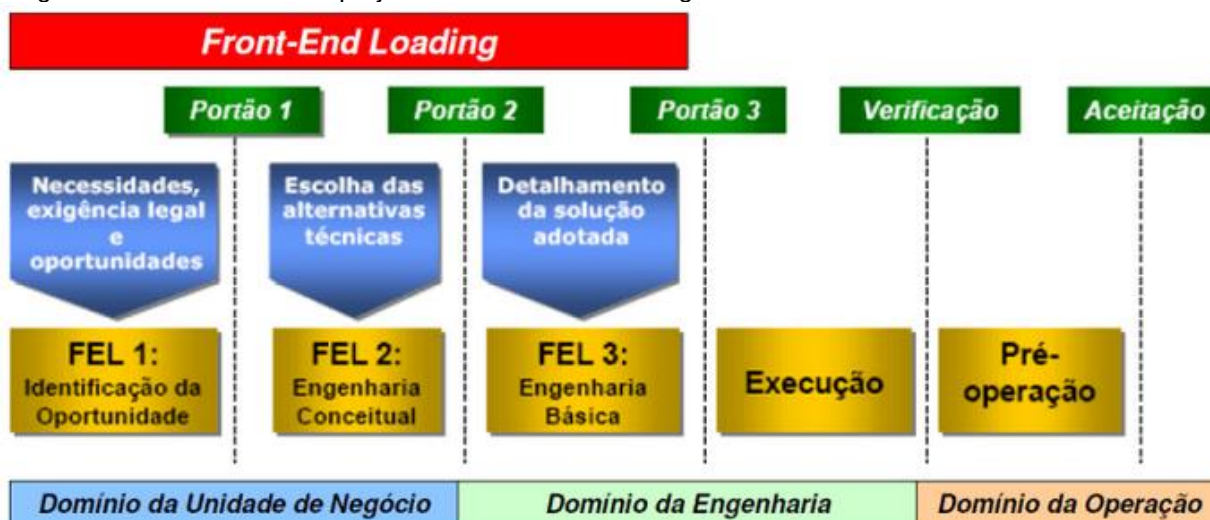
O projeto das colunas de destilação é mais complexo que o de colunas de destilação convencionais, devido a presença de variáveis adicionais, as interações não lineares entre as fases líquido e vapor na presença de reação química e as interações entre os fluxos de calor e de massa.

3.3 ESTUDO DE VIABILIDADE DE PROJETOS DE DESTILAÇÃO REATIVA

O projeto de processos químicos visa desenvolver um processo econômico, seguro e com responsabilidade ambiental, no qual as matérias-primas sejam convertidas em produtos de alto valor agregado. Estes objetivos são alcançados com a determinação de configurações de processo eficientes e condições operacionais adequadas. Os limites do projeto são condicionados pelas especificações do produto e pelas características dos reagentes.

De acordo com o modelo de desenvolvimento de projetos *Stage-Gates*, conforme Figura 3, o projeto de processos químicos pode ser dividido em três estágios básicos de aprovação, chamados de FEL1, FEL2 e FEL3, separados por portões que apresentam questões críticas que podem impactar o objetivo daquela fase.

Figura 3 – Ciclo de vida do projeto conforme a metodologia FEL



Fonte: BARBOSA; PINHEIRO; SANTOS JUNIOR (2013)

Este modelo é muito utilizado em projetos de capital. Ele é utilizado por empresas do setor de energia, mineração, metal mecânica, exploração de petróleo e gás, farmacêutica e construção civil. Após cada fase do projeto há um portão de decisão (*gate*), no qual se decide continuar ou encerrar o projeto. Este modelo também é conhecido como modelo da *Independent Project Analysis* (IPA) ou como *Front End Loading* (FEL).

Na fase FEL ocorre a definição do projeto. De acordo com Barbosa, Pinheiro e Santos Junior (2013) os objetivos de cada fase são: na fase de identificação da oportunidade (FEL1) é validar a oportunidade comercial e selecionar as alternativas que serão analisadas na fase seguinte; na fase de engenharia conceitual (FEL2) é estudar a viabilidade das opções identificadas e direcionar o projeto a uma opção, refinar premissas, atualizar os dados econômicos e começar a definição do projeto; e na fase de engenharia básica (FEL3) desenvolver a engenharia detalhada, o plano de execução e a estimativa de custo detalhados para a alternativa selecionada na fase anterior. Por fim, apenas os processos viáveis continuam na fase de desenvolvimento, na qual o projeto fica mais detalhado e os equipamentos são dimensionados.

Na fase de execução os planos estabelecidos são colocados em prática, os equipamentos são construídos, instalados e comissionados, e na fase de operação é iniciada as atividades do empreendimento. A avaliação da viabilidade de conceitos de processo não é trivial, devido a escassez de detalhes nesta fase do projeto e requer o desenvolvimento de ferramentas de projeto especializadas como métodos computacionais, algoritmos e procedimentos. Os processos de destilação reativa são

muito promissores na substituição e intensificação de processos convencionais de reação química em fase líquida (TSATSE *et al.*, 2021). Portanto, a avaliação da viabilidade de projetos de implantação de destilação reativa constitui uma etapa importante, devido a natureza complexa deste processo que depende de ferramentas computacionais confiáveis. Os métodos de projeto para destilação reativa desenvolvidos podem ser gráficos ou numéricos (GUANG *et al.*, 2020; TIAN, *et al.*, 2021).

Os métodos gráficos se utilizam de diagramas construídos essencialmente por meio de modelos teóricos, que geram curvas residuais em fase líquida. As curvas residuais mostram informações valiosas sobre as características do processo. Os métodos gráficos são divididos em dois grupos.

O primeiro grupo de métodos é baseado em análise termodinâmica-topológica (GIESSLER *et al.*, 1998; MUTHIA; JOBSON; KISS, 2020; SHU *et al.*, 2022), eles empregam análise estática para determinar a viabilidade de colunas de destilação reativas que operam em regime cinético, com grandes fluxos internos. E o segundo grupo de métodos são baseados no uso de variáveis de composição transformadas, que têm propriedades semelhantes as frações molares na destilação convencional (BARBOSA; DOHERTY, 1988b; VENIMADHAVAN *et al.*, 1994; MARTÍNEZ *et al.*, 2020; IFTAKHER *et al.*, 2021).

Os métodos numéricos para avaliação da viabilidade são baseados na análise de dados físico-químicos do processo, suportados por rotinas computacionais que consideram o equilíbrio de fases e os seguintes parâmetros: o número de componentes, o número de bandejas, volumes de retenção, localização da bandeja de alimentação, razões de refluxo e a presença de reação química num determinado estágio da coluna (MUTHIA *et al.*, 2018; LIÑÁN *et al.*, 2020; MEKALA *et al.*, 2022).

O método mais utilizado no projeto preliminar de processos de destilação reativa é o mapeamento de curvas residuais. Os mapas de curvas residuais podem ser construídos experimentalmente ou teoricamente com base na destilação em batelada simples. A geração dos mapas teóricos é relativamente simples por demandar poucos dados físicos do processo, como composição de alimentação, modelo de equilíbrio de fases e a cinética química. O rigor na modelagem teórica dá mais qualidade da avaliação da viabilidade do processo.

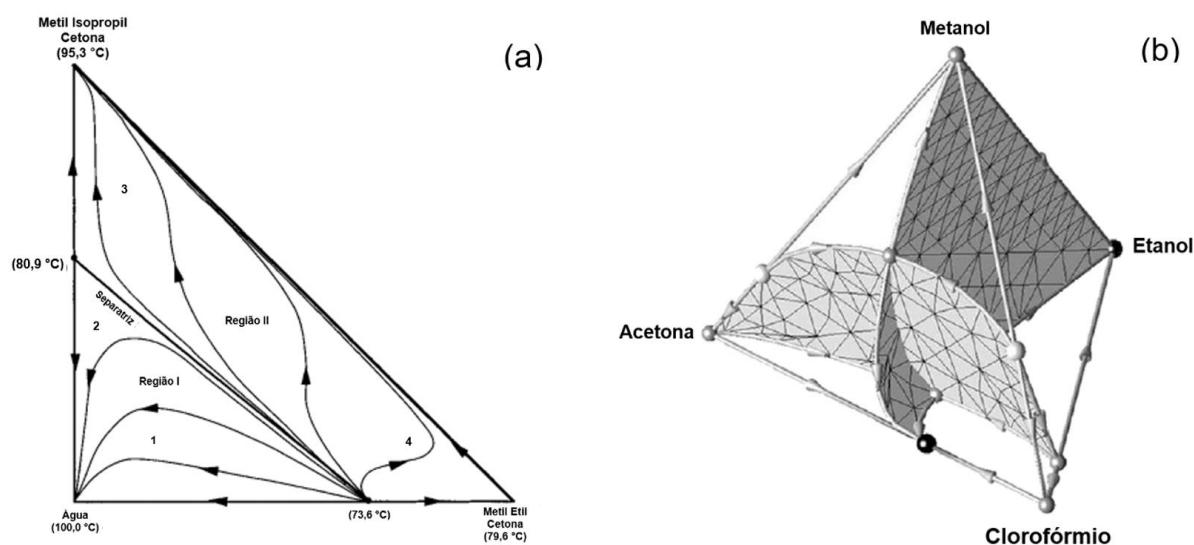
3.4 MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS

As curvas residuais descrevem a mudança da composição da fase líquida durante o processo de evaporação, a sua importância reside na avaliação da viabilidade da separação de misturas, conforme exposto na seção 3.3. Desta forma, são aplicadas no projeto de processos de destilação e tipicamente para separação de misturas ternárias azeotrópicas. Elas surgiram no começo do século XX (OSTWALD, 1900; SCHREINEMAKERS, 1901). Na década de 1940 foram realizados estudos com misturas azeotrópicas de acetona-clorofórmio-benzeno, ampliados na década seguinte e a partir daí amplamente empregados (REINDERS; DE MINJER, 1940a, 1940b).

Os mapas de curvas residuais para misturas ternárias foram inicialmente classificados topologicamente. Posteriormente foram publicados trabalhos com a análise e classificação de misturas quaternárias e multicomponentes e no início da década de 1980 foram desenvolvidas novas classificações dos mapas de curvas residuais (DOHERTY; PERKINS, 1978).

As curvas residuais podem ser empregadas para misturas com qualquer número de componentes, mas a construção de mapas só é viável para misturas com até quatro componentes, que é o limite na representação gráfica do espaço tridimensional. A Figura 4 apresenta exemplos de mapas de curvas residuais para uma mistura ternária (a) e para uma mistura quaternária (b).

Figura 4 – RCM de mistura ternária (a) e de mistura quaternária (b)

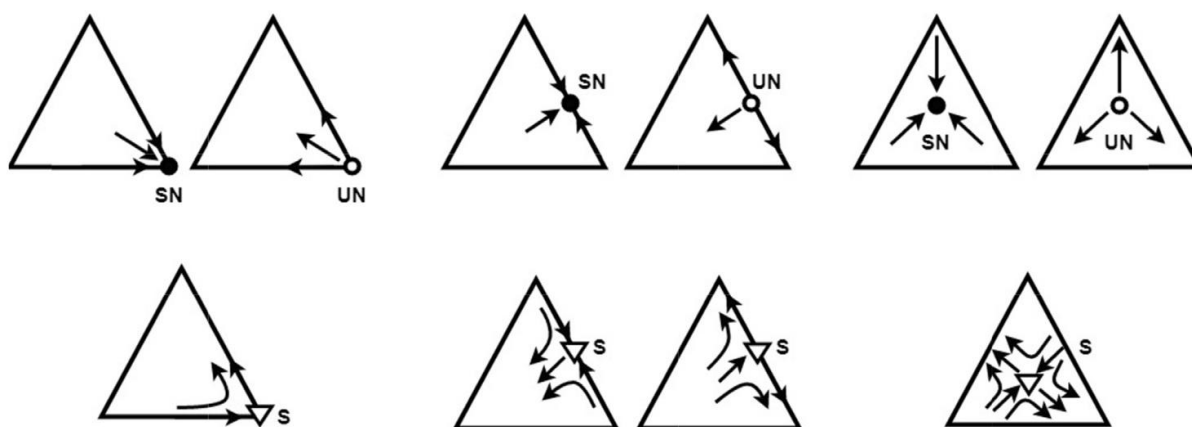


Fonte: Adaptado de RYLL; BLAGOV; HASSE (2012)

As setas nas curvas residuais representam o sentido de avanço no tempo durante a destilação e também indicam o sentido de aumento da temperatura. Dentre as vantagens apresentadas com o emprego desses mapas, Perry e Green (2008) destacam suas contribuições para visualização do sistema, avaliação de dados experimentais, síntese e modelagem de processos e sistema de controle.

A Figura 5 apresenta diversos tipos de pontos fixos de um mapa de curvas residuais de uma mistura ternária, cuja classificação é feita através da análise dos sinais dos autovalores da matriz Jacobiana obtidos através da equação característica do sistema.

Figura 5 – Tipos de pontos estacionários para misturas ternárias



Fonte: CUNHA *et al.* (2018)

Nota: • indica um nó estável, ° nó instável e ∇ ponto de sela.

No mapa de curvas residuais pode-se ter pontos fixos que representando azeótropos ternários, binários ou reativos e componentes puros (vértices do triângulo). Os pontos sob os vértices são componentes puros, os pontos sobre os lados são misturas binárias e aqueles no interior do diagrama são misturas ternárias.

Dentre as curvas residuais há uma classe especial denominada separatriz, a qual começa ou termina em um ponto de sela, por isso divide o mapa em regiões distintas e não pode ser cruzada por uma curva residual. As separatrizes não permitem a obtenção dos três componentes puros e são características de misturas azeotrópicas. Com base em observações experimentais sabe-se que uma mistura ternária pode apresentar um azeótropo ternário e três binários. Para sistemas ternários aplicam-se as restrições nas Equações 1, 2 e 3, nas quais N é o número de

nós estáveis e instáveis, S é o número de selas e B o número de azeótropos binários. Os subscritos são o número de componentes de nós (estáveis ou instáveis) e de selas.

$$N_1 + S_1 = 3 \quad (1)$$

$$N_2 + S_2 = B \leq 3 \quad (2)$$

$$N_3 + S_3 = 1 \text{ ou } 0 \quad (3)$$

De acordo com Ma *et al.* (2019) um azeótropo ternário será um nó (N) quando atender uma das seguintes condições: se uma das espécies for a de maior ou menor ponto de ebulição ou quando a soma do número de nós dos componentes puros e o número de azeótropos binários (B) for menor que quatro. Caso contrário, o azeótropo será um ponto de sela (S_i).

As Equações 4 e 5 desenvolvidas por Doherty e Malone (2001) são uma relação topológica entre o número de nós estáveis e instáveis (N_i) e o número de selas (S_i):

$$N_2 = \frac{2 + B - N_1 - 2.N_3 + 2.S_3}{2} \quad (4)$$

$$S_2 = B - N_2 \quad (5)$$

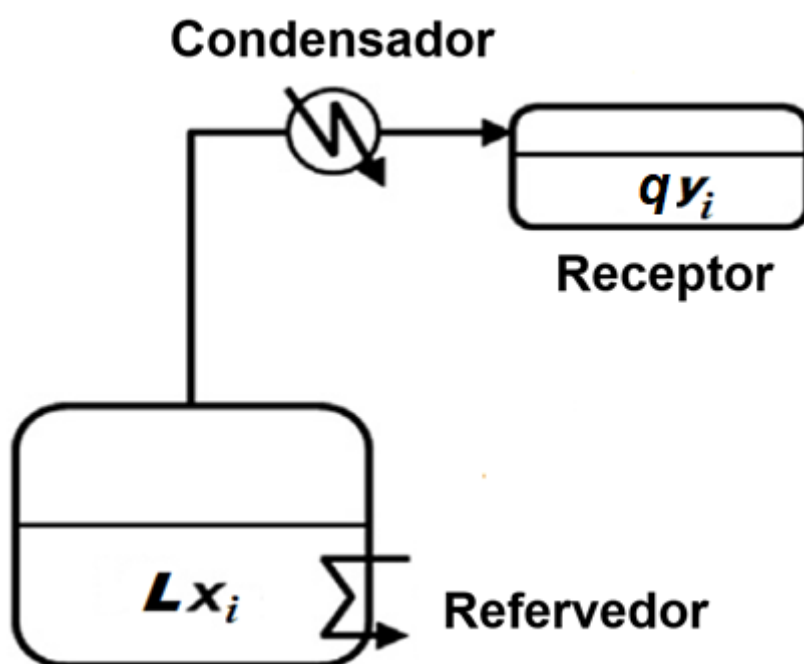
Apesar das curvas residuais terem sido desenvolvidas para o processo de destilação simples elas podem ser aplicadas para colunas empacotadas a refluxo total (DONGEN; DOHERTY, 1985) e para colunas multiestágios a refluxos finitos (DOHERTY; MALONE, 2001). Dongen e Doherty (1985) concluíram que os mapas de curvas residuais contêm informações essenciais para o projeto de sistemas de separação.

3.5 DESTILAÇÃO EM BATELADA SIMPLES

A operação de destilação pode ser conduzida em modo contínuo ou descontínuo. A destilação contínua é indicada para a produção de grandes quantidades de um produto, enquanto a destilação descontínua é empregada para produção de pequenas quantidades de produtos de alto valor agregado, ou composições variáveis de destilado, ou destilar esporadicamente, ou usar o mesmo equipamento para produtos distintos (AZEVEDO; ALVES, 2009).

Na destilação batelada ou diferencial a alimentação entra no destilador, é aquecida e evaporada. O vapor formado é rico no componente mais volátil, que é condensado e recolhido como destilado. O líquido que fica no destilador (resíduo) é rico no componente menos volátil (AZEVEDO; ALVES, 2009). Nas fases líquido e vapor as composições variam com o tempo e em cada instante o vapor se encontra em equilíbrio com o líquido remanescente (Figura 6).

Figura 6 – Representação de destilador em batelada



Fonte: Adaptado de LOW; SORENSEN (2004)

A equação diferencial que governa o processo de destilação em batelada simples pode ser obtida dos balanços de massa global (Equação 6) e por componente (Equação 7), nelas x_i e y_i são as frações molares do componente i nas fases líquido e vapor, respectivamente, L é a quantidade de matéria total no destilador e q é a taxa molar de evaporação.

$$\frac{dL}{dt} = -q \quad (6)$$

$$\frac{d(Lx_i)}{dt} = -qy_i \quad (7)$$

Manipulando algebricamente a Equação 7, substituindo a Equação 6 na Equação 7 e definindo o tempo adimensional $d\xi = (q/L)dt$ obtém-se a Equação 8

que descreve o processo de destilação descontínua, na qual n é o número de componentes do sistema (DOHERTY; PERKINS, 1978).

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad (i = 1, 2, \dots, n-1) \quad (8)$$

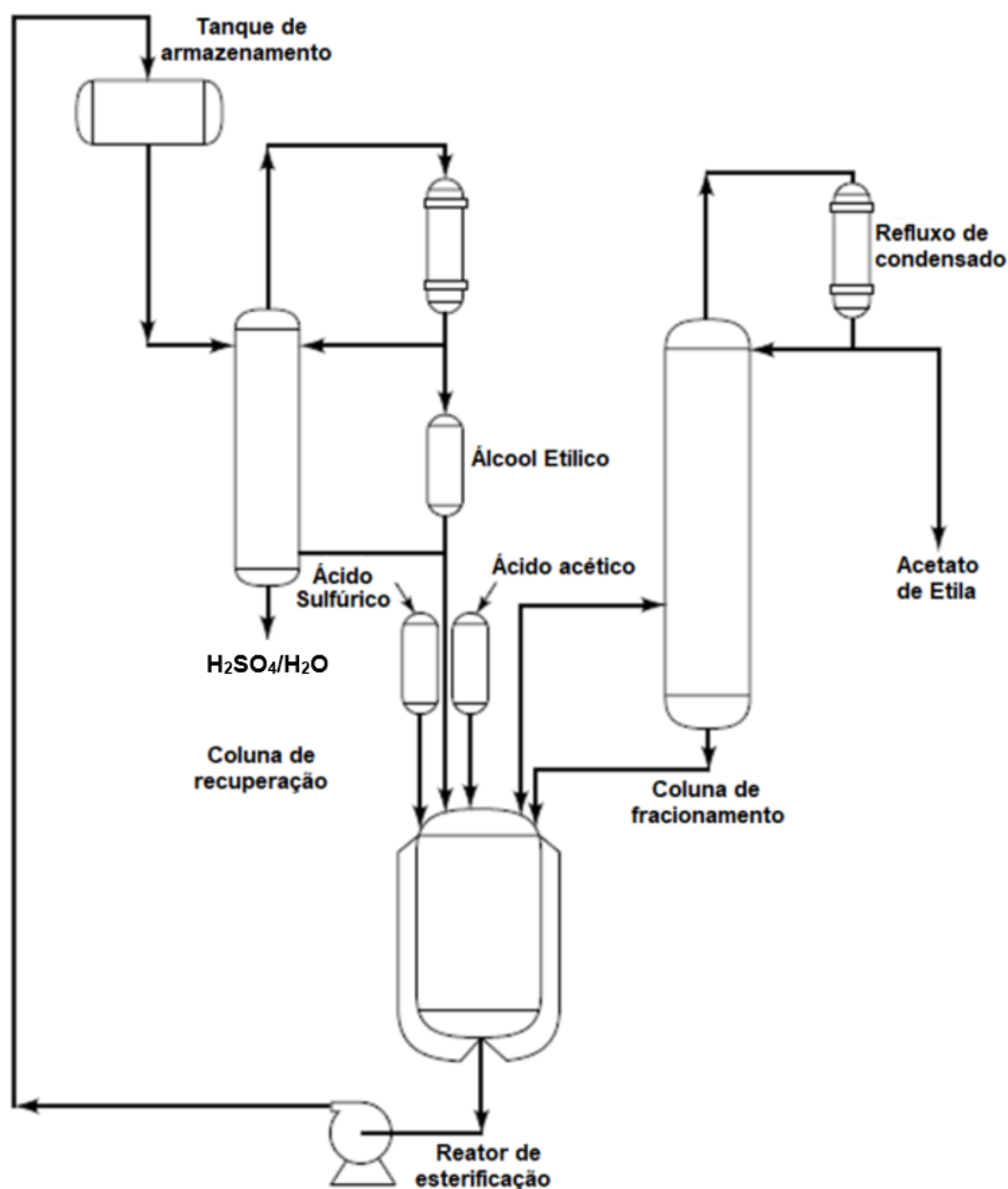
Os processos descontínuos apresentam caráter não linear, considerando isto, Doherty e Perkins (1978) desenvolveram uma metodologia para a construção de curvas residuais para misturas líquidas homogêneas não ideais, sem reação química para um número arbitrário de componentes usando as equações de balanço. As equações de balanço resultam em equações diferenciais ordinárias não lineares, autônomas, linearmente independentes entre si, a partir das quais foram realizadas análises topológicas dos pontos singulares encontrados na dinâmica do processo, conforme apresentado na seção 2.4.

O processo de destilação em batelada simples é dispendioso por envolver um grande consumo de energia. Por outro lado, o processo de destilação reativa promove a integração energética entre destilação e reação química. Além disso, devido às limitações de equilíbrio, altas conversões só podem ser obtidas usando um grande excesso de um dos reagentes.

No método descontínuo os reagentes são carregados em um reator de capacidade apropriada, que é equipado com uma coluna de fracionamento, geralmente do tipo empacotada ou de pratos com borbulhadores. A produção industrial de ésteres em processos em batelada é bem consolidada. A seguir são descritos dois exemplos, a produção de acetato de etila e a produção de acetato de butila.

O processo de produção de acetato de etila por destilação reativa em batelada simples é mostrado na Figura 7. A reação ocorre em um reator batelada, sob aquecimento, que é preenchido com ácido acético, etanol e ácido sulfúrico. O vapor, que é gerado devido ao aquecimento é alimentado na coluna de fracionamento. A temperatura no topo desta coluna é de aproximadamente 70 °C, de modo que o produto do topo é a mistura azeotrópica ternária acetato de etila, álcool e água.

Figura 7 – Processo de produção em batelada do acetato de etila

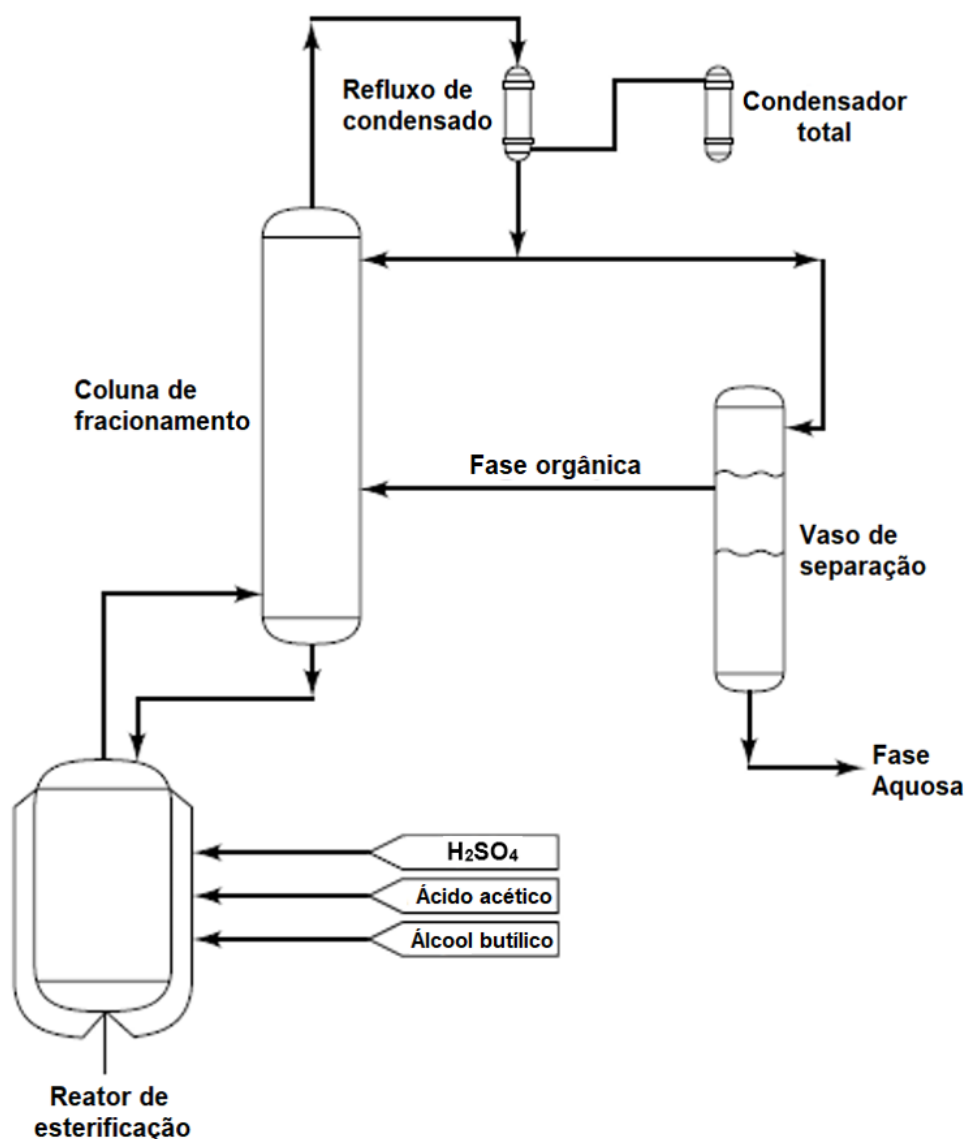


Fonte: Adaptado de ASLAM; TORRENCE; ZEY (1994)

O produto do fundo da coluna é reciclado para o reator batelada. A esterificação ocorre enquanto houver ácido acético não convertido. O álcool, o ácido sulfúrico e a água do reator batelada serão separados em uma coluna de recuperação. O produto de topo condensado na coluna de fracionamento é uma mistura ternária rica em acetato de etila, com grau de pureza satisfatório para a maioria das aplicações. Mas, o produto puro exige um fracionamento adicional (ASLAM; TORRENCE; ZEY, 1994).

A síntese de acetato de n-butila por destilação reativa em batelada simples é mostrada na Figura 8.

Figura 8 – Processo de produção em batelada do acetato de n-butila



Fonte: Adaptado de ASLAM; TORRENCE; ZEY (1994)

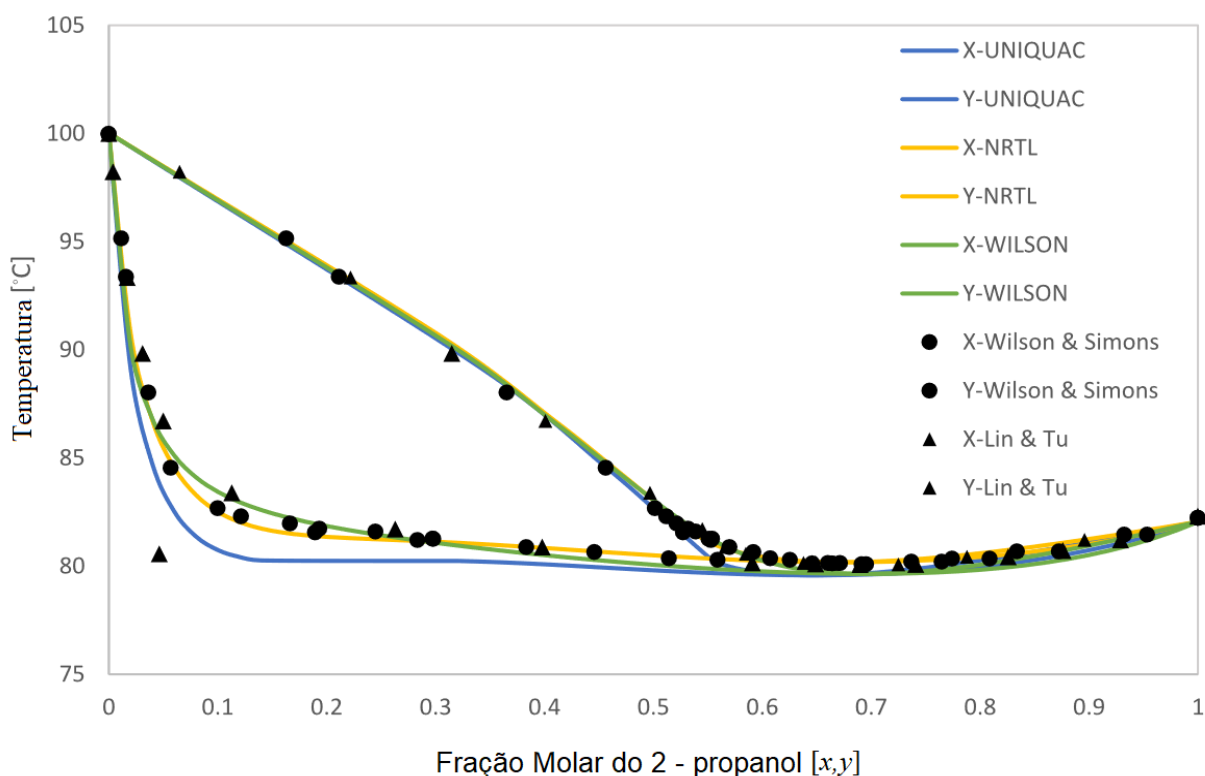
A reação de esterificação se processa em um reator batelada preenchido com ácido acético glacial, álcool butílico em excesso e ácido sulfúrico. Após várias horas de aquecimento, ocorre a retificação lenta para remover a água formada. O destilado da coluna de fracionamento formará duas fases líquidas, uma aquosa e uma orgânica, composta por acetato de butila e butanol.

A fase orgânica é recirculada continuamente para a coluna para melhorar a remoção de água. A reação se processa até que não seja mais possível remover a água. O ácido remanescente no reator é neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio. A fase orgânica é lavada com água e destilada para obter acetato de butila com 75 - 85% de pureza (ASLAM; TORRENCE; ZEY, 1994).

3.6 DEFINIÇÕES DE TIPOS DE AZEÓTROPOS

Misturas azeotrópicas são aquelas nas quais os seus componentes possuem as mesmas composições nas fases líquida e vapor em equilíbrio. Elas se comportam como substância pura durante o processo de destilação convencional, isto é, possuem ponto de ebulição constante. A Figura 9 apresenta um diagrama ELV em termos das composições das fase líquido (x) e vapor (y) de uma mistura binária formada por 2-propanol e água à 1 atm e exibindo um azeótropo de mínimo. Azeótropos limitam a separação que pode ser alcançada por técnicas de destilação convencionais, conforme indicado no diagrama.

Figura 9 – Diagrama $y - x$ para a mistura 2-propanol e água a 1 atm



Fonte: Adaptado de TABRIZI; BONALUMI (2022)

Os azeótropos podem ser classificados quanto as fases condensadas após a destilação em homogêneo ou heterogêneo. As fases líquidas obtidas dos azeotrópos homogêneos são miscíveis, por isso para a separação são necessários agentes de separação complementares ou de processos especiais. Como formas de transpor o equilíbrio formado e quebrar o azeótropo ou movê-lo para fora da região de separação. Para isso pode-se aumentar a pressão ou usar a destilação extrativa ou azeotrópica.

Na separação de azeótropos heterogêneos ocorre a separação das fases condensadas, pois elas são imiscíveis numa determinada faixa de composição e se forma o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Esta partição das fases líquidas dos azeótropos heterogêneos quando condensados é devida aos coeficientes de atividade dessas misturas serem significativamente maiores que a unidade, logo eles são sempre de mínimo ponto de ebulição. De acordo com a regra das fases de Gibbs sob pressão constante o vapor só pode coexistir com duas fases líquidas, mas numa mistura ternária três fases líquidas podem coexistir com o vapor.

A formação de azeótropos heterogêneos podem ser empregada para se conseguir realizar separações difíceis. Na destilação azeotrópica se adiciona como agente de separação um arrastador, frequentemente próximo ao fundo da coluna, com a finalidade de se remover um componente. Este se combinará com o agente para formar um azeótropo de ebulição mínima, que é então recuperado por destilação.

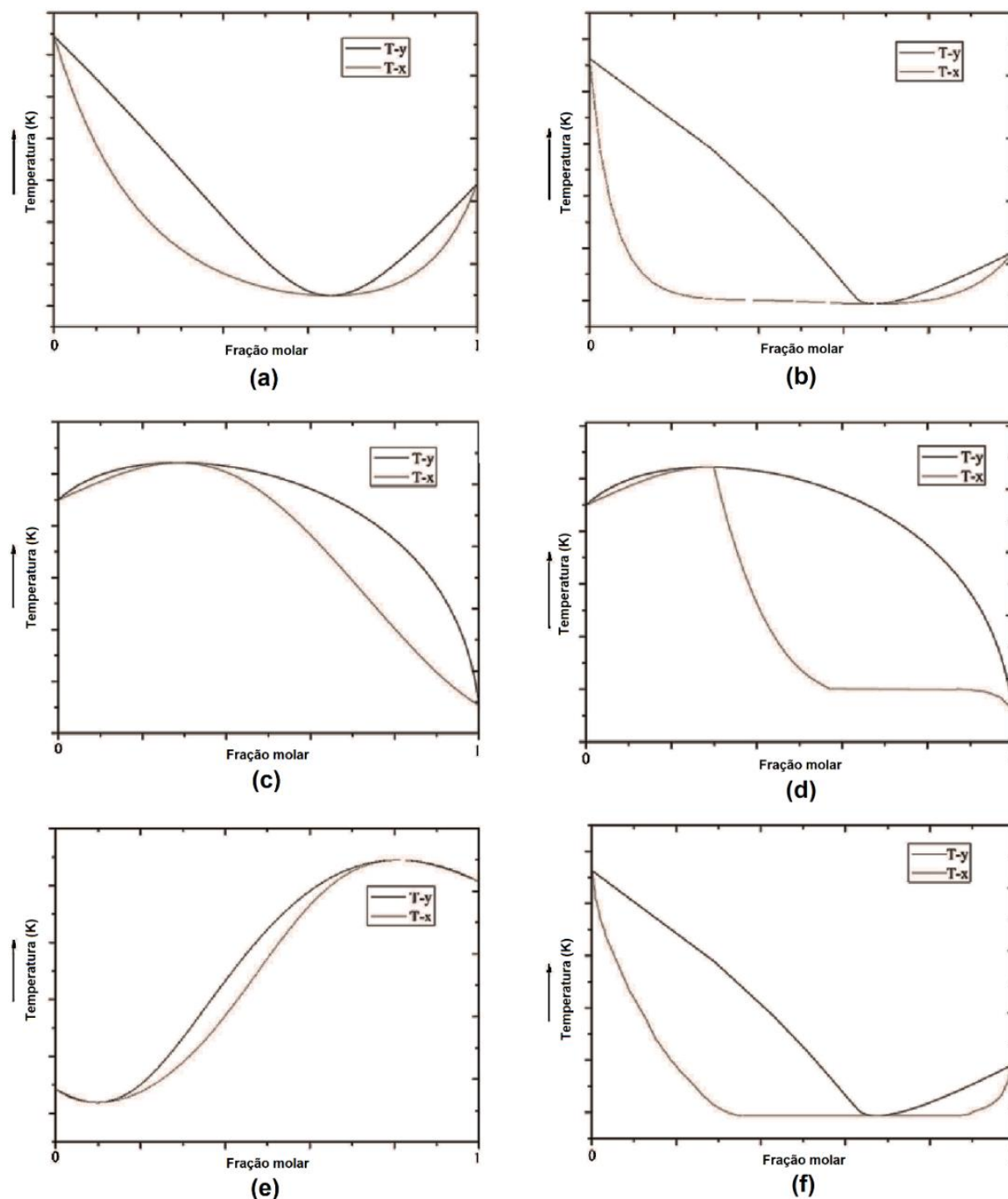
Na destilação extrativa é adicionado um solvente ou sal como agente de separação, geralmente próximo ao topo da coluna, para se aumentar a volatilidade relativa entre as duas espécies a serem separadas. O solvente é um componente relativamente polar, de ponto de ebulição maior que o da mistura original, como fenol, anilina ou furfural, que se concentra no fundo da coluna. Ele é retirado no fundo da coluna com o componente arrastado e outro componente puro é retido no topo da coluna. O solvente é recuperado em um coluna de destilação convencional.

A azeotropia é um fenômeno causado pelas interações inter-moleculares. Os azeótropos são classificados quanto aos desvios a Lei de Raoult, como de máximo quando o desvio é negativo ou de mínimo quando o desvio é positivo. Os azeótropos de mínimo têm desvios positivos da Lei de Raoult devido ao coeficiente de atividade de um ou mais componentes ser maior que a unidade. Isso acontece quando as forças de coesão entre moléculas semelhantes são maiores que as forças entre moléculas diferentes. Nesse caso, os dois componentes vaporizam facilmente. Como consequência a pressão de vapor da solução é maior do que a obtida pela lei de Raoult e se formam azeótropos de mínimo ponto de ebulição.

Os azeótropos de máximo têm desvios negativos da Lei de Raoult devido ao coeficiente de atividade de um ou mais componentes ser menor do que a unidade resultando em baixas pressões parciais e na formação de azeótropos de máximo ponto de ebulição. Os azeótropos de mínimo são os mais frequentes. O azeótropo

homogêneo tem a composição da fase líquida (x_i) igual a composição da fase vapor (y_i). O azeótropo heterogêneo tem a composição global da fase líquida igual a composição fase vapor, mas as composições de cada uma das fases em equilíbrio são distintas. A Figura 10 mostra diagramas T - x - y de diferentes tipos de azeótropos binários.

Figura 10 – Diagramas T - x - y de diferentes tipos de azeótropos



Fonte: Adaptado de LIANG (2017)

Todos estes azeótropos apresentados na Figura 10 são do tipo não reativos, pois ocorrem no espaço de composição de uma mistura não reativa (OKASINSKI; DOHERTY, 1997; LEE *et al.*, 2018; KONG; LEE; SUNARSO; 2021). (a) azeótropo homogêneo de ebulição mínima; (b) azeótropo homogêneo de ebulição mínima em um sistema com intervalo de miscibilidade; (c) azeótropo homogêneo de ebulição máxima; (d) azeótropo homogêneo de ebulição máxima de sistema com intervalo de miscibilidade; (e) azeótropo duplo e (f) azeótropo heterogêneo (LIANG, 2017).

O azeótropo reativo denota as composições que permanecem inalteradas no curso da destilação reativa, com os equilíbrios químico e termodinâmico simultaneamente alcançados (BARBOSA; DOHERTY, 1987). Dois exemplos comuns de sistemas nos quais eles podem ocorrer são a síntese do MTBE por eterificação do isobuteno com metanol (SHU *et al.*, 2022) e a síntese do acetato de isopropila pela esterificação do ácido acético com isopropanol (Koulocheris *et al.*, 2020).

Rev (1994) introduziu o termo azeótropo cinético, em contraste com o azeótropo reativo de equilíbrio, são os pontos estacionários de destilação simples com cinética de reação de não equilíbrio.

O azeótropo dinâmico proposto por Schlünder (1984) e verificado por Luna e Martínez (1999) depende das interações termodinâmicas e de transferência de massa dos componentes da mistura.

O APÊNDICE A apresenta uma descrição detalhada sobre o cálculo de azeótropos cinéticos e dinâmicos, assim como as consequências da azeotropia dinâmica para a topologia dos mapas de curvas residuais.

3.7 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

O critério para o estabelecimento do equilíbrio de fases líquido-vapor (ELV) em um sistema multicomponente é que para cada componente (i) ocorram os equilíbrios mecânico, térmico e termodinâmico em cada fase, conforme Equações 9, 10 e 11.

$$P_i^L = P_i^V \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (9)$$

$$T_i^L = T_i^V \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (10)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (11)$$

A Equação 12 define o potencial químico de um componente i como a derivada parcial da energia livre de Gibbs (G_i) com relação a sua quantidade de matéria, mantendo-se constante pressão, temperatura e a quantidade de matéria dos demais componentes.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (12)$$

A energia livre de Gibbs, em termos de variáveis mensuráveis como P , T e V , pode ser calculada pela relação fundamental da termodinâmica para um sistema aberto pela Equação 13.

$$dG = -S.dT + V.dP + \sum_{i=1}^c \mu_i . dn_i \quad (13)$$

Alternativamente o critério de equilíbrio termodinâmico pode ser dado em termos da fugacidade (f_i), a qual se relaciona com a energia livre de Gibbs pela Equação 14, na qual R é a constante universal dos gases ideais e T a temperatura absoluta.

$$dG = R.T.d(\ln f_i) \quad (14)$$

Assim, o critério de equilíbrio pode ser dado pela Equação 15.

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\zeta \quad (15)$$

As fugacidades das fases líquido ($\hat{f}_i^L$) e vapor ($\hat{f}_i^V$) podem ser determinadas a partir de propriedades mensuráveis PVT, relacionando-as com os coeficientes de fugacidade do componente i ($\hat{\phi}_i$) e de atividade do componente i na fase líquida ($\hat{\gamma}_i$) através das Equações 16 e 17, nas quais f_i° é a fugacidade do componente i puro no estado de referência e (x_i, y_i) são as frações molares das fases líquido e vapor, respectivamente.

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i^V}{y_i . P} \quad (16)$$

$$\hat{\gamma}_i = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i . f_i^\circ} \quad (17)$$

Na representação do equilíbrio líquido-vapor são possíveis de se adotar as abordagens “ $\gamma-\phi$ ” (baixa pressão) ou “ $\phi-\phi$ ” (alta pressão), a depender das condições de pressão do sistema em equilíbrio e do modelo disponível.

A Equação 18 representa a abordagem “ $\gamma-\phi$ ” para o equilíbrio termodinâmico líquido-vapor, na qual V_i^L é o volume do líquido saturado do componente i puro, P_i^{sat} a pressão de vapor do componente i puro, ϕ_i^{sat} o coeficiente de fugacidade do vapor do componente i puro e o termo exponencial o fator de *Poynting*.

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (18)$$

A Equação 19 representa a abordagem “ $\phi-\phi$ ” aplicada ao equilíbrio líquido-vapor, na qual $\hat{\phi}_i^L$ e $\hat{\phi}_i^V$ são o coeficiente de fugacidade do componente i nas fases líquida e vapor, respectivamente.

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \hat{\phi}_i^L P_i^{sat} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (19)$$

3.7.1 Cálculo das propriedades termodinâmicas do ELV

3.7.1.1 Coeficiente de fugacidade

A aplicação de uma equação de estado para o cálculo das derivadas parciais nas Equações 20 e 21 permite o cálculo dos coeficientes de fugacidade das fases vapor e líquido de um componente i (SANDLER, 2017).

$$\ln \hat{\phi}_i^V = -n \left(\frac{PV^V}{RT} \right) + \frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (20)$$

$$\ln \hat{\phi}_i^L = -n \left(\frac{PV^L}{RT} \right) + \frac{1}{RT} \int_{V^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (21)$$

O coeficiente de fugacidade na fase vapor pode ser calculado pela Equação 20 e a equação de Estado do Virial, resultando na Equação 22.

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \frac{P}{RT} \left(2 \sum_j y_j B_{ij} - B_m \right) \quad (22)$$

O cálculo do segundo coeficiente do Virial do componente puro é dado pela correlação de Tsonopoulos, conforme Equações 23, 24, 25 e 26 (SANDLER, 2017).

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)} + B^{(2)} \quad (23)$$

$$B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (24)$$

$$B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (25)$$

$$B^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (26)$$

O segundo coeficiente do virial para misturas é dado pela regra de mistura da Equação 27.

$$B_m = y_1^2 B_1 + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_2 \quad (27)$$

O segundo coeficiente do virial cruzado B_{ij} , também é calculado pela Correlação de Tsonopoulos, porém, com as propriedades críticas da mistura, dadas pelas Equações 28, 29, 30, 31, 32 e 33 (SANDLER, 2017).

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} \quad (28)$$

$$V_{cij} = \left[\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right]^3 \quad (29)$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \quad (30)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad (31)$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} RT_{cij}}{V_{cij}} \quad (32)$$

$$\ln \phi_i^{sat} = \frac{B_{ii} P_i^{sat}}{RT} \quad (33)$$

3.7.1.2 Volume líquido

O volume molar do líquido saturado pode ser calculado pela Equação de Rackett, através da Equação 34. Na qual ω é o fator acêntrico, T_c e P_c a temperatura e a pressão críticas, respectivamente, e T_r a temperatura reduzida (SANDLER, 2017).

$$V_L = \frac{RT_c}{P_c} (0.29056 - 0.08775\omega)^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (34)$$

3.7.1.3 Coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade é calculado a partir de um modelo de energia livre de Gibbs em excesso (G^E) pela Equação 35, numa determinada condição de temperatura, pressão e composição (SANDLER, 2017).

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (35)$$

Os modelos para o cálculo da energia livre de Gibbs em excesso podem ser empíricos ou teóricos. Eles levam em consideração a energia de interação entre as moléculas dos constituintes da mistura, que são expressas por parâmetros de interação binária.

Eles mostram a dependência da energia livre de Gibbs em excesso de uma mistura em função da composição, temperatura e pressão. Entretanto, sob pressões baixas e médias a dependência com relação a pressão pode ser desprezada e a energia livre de Gibbs se torna uma função apenas da temperatura e da composição. A Tabela 1 apresenta os importantes modelos termodinâmicos de Wilson, do NRTL, UNIQUAC e UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade.

Neste trabalho foi utilizada a Equação de Wilson (Equação 36) para determinação dos coeficientes de atividade. Este modelo apresenta as seguintes vantagens: capacidade de representar propriedades de equilíbrio de sistemas não eletrolíticos fortemente não ideais, o emprego do conceito de composição local, que permite a redução do número de parâmetros ajustáveis e como última vantagem o uso de apenas parâmetros binários para sistemas multicomponentes.

Tabela 1 – Modelos de coeficientes de atividade da fase líquida

Modelo	Parâmetros	Equação
Wilson	$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left(-\frac{A_{ij}}{T}\right)$	$\ln(\gamma_i) = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^c x_j \Lambda_{ij}\right) - \sum_{j=1}^c \frac{x_j \Lambda_{ji}}{\sum_{k=1}^c x_k \Lambda_{jk}}$ (36)
NRTL	$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}$ $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$ $\tau_{ii} = \tau_{jj}$ $G_{ii} = G_{jj} = 1$	$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{G_{ij} x_j} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{jl} x_l} \right)$ (37)
UNIQUAC	$\tau_{ji} = \exp\left(\frac{u_{ii} - u_{ji}}{RT}\right)$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$	$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$ $\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{g_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$ $\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right]$ (38)
UNIFAC	$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{km} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right]$ $\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n}$ $\Psi_{mn} = \exp\left(\frac{u_{mn} - u_{mm}}{\kappa T}\right)$	$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$ $\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{g_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$ $\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right]$ (39)

Fonte: Adaptado SANDLER (2017)

3.7.1.4 Pressão de vapor

O cálculo da pressão de vapor de cada componente de uma mistura pode ser feito por diversas equações presentes na literatura. A Equação de Antoine (Equação 40) é uma correlação empírica relativamente simples que correlaciona muito bem os dados de pressão de vapor e temperatura (SANDLER, 2017).

$$\ln(P_i^{sat}) = \mathcal{A}_i - \frac{\mathcal{B}_i}{\mathcal{C}_i + T} \quad (40)$$

3.8 EQUILÍBRIO, NÃO EQUILÍBRIO E IRREVERSIBILIDADE

3.8.1 Conceitos de estágios de equilíbrio

A modelagem da destilação se baseia no conceito de equilíbrio entre fases, no qual as correntes de líquido e vapor que deixam um estágio de equilíbrio estão em equilíbrio termodinâmico, mas na realidade esta condição só poderia ser alcançada para um longo tempo de contato entre as fases.

Na prática a condição de equilíbrio não se estabelece e a destilação depende da taxa de transferência de massa entre as fases líquido e vapor. Na modelagem de colunas de destilação é comum o emprego de eficiências para corrigir este desvio com relação ao equilíbrio. Há vários conceitos de eficiências, tais como global, local, de Murphree, de Hausen e de vaporização; mas não há um consenso sobre qual é a melhor, sendo a de Murphree a mais utilizada (AZEVEDO; ALVES, 2009).

A previsão das eficiências de pratos para colunas de destilação tem sido muito estudada. Existem modelos baseados em correlações (KÁLLAI; MIZSEY; SZEPESI, 2019), em modelagem por redes neurais (QU *et al.*, 2020) e computação fluido dinâmica (CFD) (MACFARLAN; PHAN; ELDRIDGE, 2022).

3.8.2 Conceitos de estágios de não equilíbrio

A modelagem da destilação tem evoluído no sentido de se tornar mais realista. Apesar do avanço obtido com o emprego de eficiências de destilação em relação ao modelo de estágios de equilíbrio a representação dos dados reais ainda apresenta imprecisões. Atualmente têm sido desenvolvidos modelos de estágios de não equilíbrio ou modelos baseados em taxas, que levam em consideração as taxas de transferência de massa entre as fases líquido e vapor (BAUR; TAYLOR; KRISHNA, 2000; KATARIYA *et al.*, 2008; GHAEMI; SHAHHOSSEINI; MARAGHEH, 2009a,b; LOPEZ-SAUCEDO *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2019; CLAUMANN *et al.*, 2020).

A operação das colunas de destilação em partidas e paradas ocorre em regime transiente, nestes casos o estudo da dinâmica das colunas de destilação é muito importante em vista principalmente da segurança operacional. A simulação dinâmica de colunas de destilação é um problema complexo, vários autores têm estudado este tema desde a década de 40 e se empenham em desenvolver modelos rigorosos (LOPEZ-SAUCEDO *et al.*, 2016; ŠULGAN; LABOVSKÝ; LABOVSKÁ, 2020).

Krishnamurthy e Taylor (1985) desenvolveram um modelo de estágios de não equilíbrio que descreve as equações de balanço de massa e energia separadamente para cada fase, relações de equilíbrio na interface e transferência de massa se baseiam no modelo da penetração.

Krishnamurthy e Taylor (1986) estenderam o modelo de estágio de não equilíbrio para colunas de absorção, com isso vários autores o empregaram (ALMEIDA-RIVERA; SWINKELS; GRIEVINK, 2004; GHAEMI; SHAHHOSSEINI; MARAGHEH, 2009a,b; YAN *et al.*, 2018; GHAEMI; HEMMATI; MASHHADIMOSLEM *et al.*, 2021; PANG *et al.*, 2021; AGARWAL; CAO NHIEN; LEE, 2022).

Silva *et al.* (2003) desenvolveram um modelo de não equilíbrio para a destilação mais compacto que o de Krishnamurthy e Taylor (1985), no qual o equilíbrio é admitido apenas na interface líquido-vapor e a transferência de massa é incorporada no fator de irreversibilidade, conforme descrito na seção 3.9.5, e este modelo será empregado no presente trabalho. Eles obtiveram mapas de curvas residuais para sistemas não reativos e observaram os fenômenos de azeotropia dinâmica para misturas ideais, inversão de volatilidade e multiplicidade de estados estacionários.

De acordo com Taylor, Krishna e Kooijman (2003) a modelagem de estágios de não equilíbrio é algumas vezes referida como equações MERSHQ. Onde M representa balanço material, E o balanço de energia, R as taxas de transferência de massa e energia, S as relações de soma, H equações hidráulicas para perda de carga e Q as equações de equilíbrio termodinâmico.

Reis e Wolf-Maciel (2005) estudaram o emprego de modelos de estágio de não equilíbrio na dinâmica de colunas de destilação convencionais e extrativas, ressaltando as diferenças com os modelos de equilíbrio de estágio.

Katariya *et al.* (2008) estudaram os efeitos não lineares na simulação de colunas de destilação reativas e verificaram que as condições de alimentação e o número de Damköhler foram os parâmetros que influenciaram a ocorrência de oscilações.

Vários autores têm estudado a operação de colunas de destilação reativa com enfoque na comparação entre os modelos de equilíbrio e não equilíbrio. Com atenção na identificação de perigos e problemas operacionais baseados na aplicação do procedimento de HAZOP (SVANDOVÁ; MARKOS; JELEMENSKY, 2008). Eles identificaram que a predição das colunas de destilação reativa é fortemente

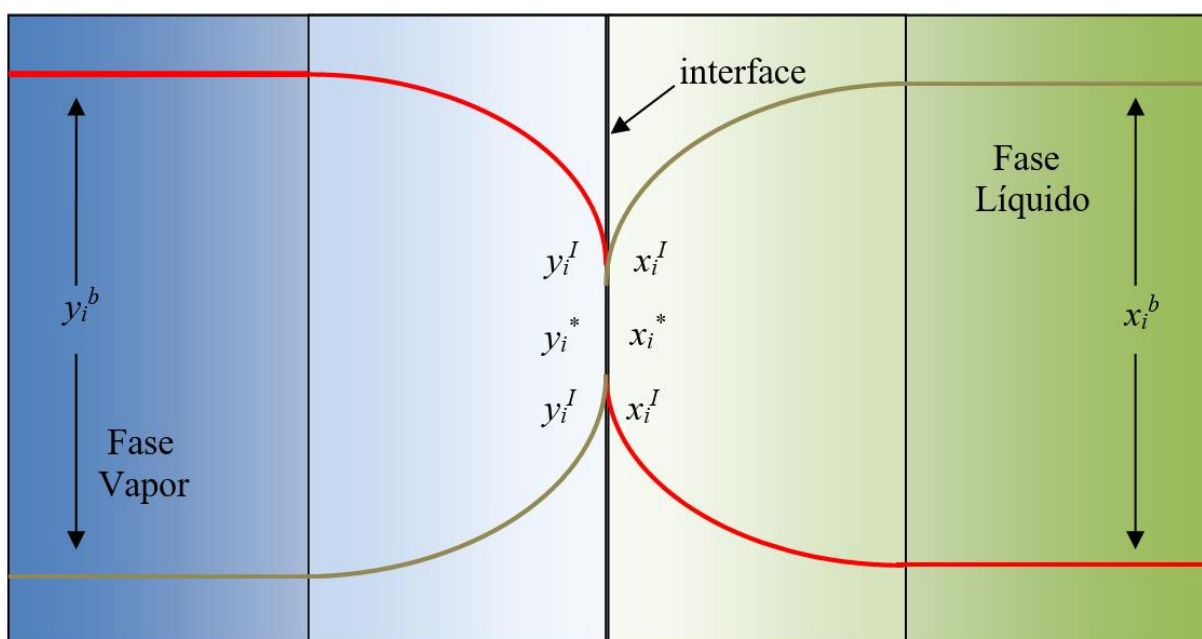
influenciada pelo modelo adotado e que o comportamento não linear é fortemente influenciado pelos parâmetros do modelo de não equilíbrio.

Ghaemi, Shahhosseini e Maragheh (2009a,b) aplicaram o modelo de não equilíbrio a colunas de absorção admitindo comportamento dinâmico do filme e fluxos de massa nas duas direções. Os modelos de não equilíbrio desenvolvidos para colunas de destilação, processo contínuo, não se aplicam à destilação em batelada simples, uma vez que o fluxo de massa da fase líquida para vapor na realidade é finito.

3.9 TRANSFERÊNCIA DE MASSA ENTRE FASES

A transferência de massa dos componentes entre as fases se dá a partir do contato entre elas. Cada fase apresenta uma resistência associada ao movimento do soluto, que está relacionada com o inverso do coeficiente de transferência de massa. A interface entre as fases delimita as regiões de transporte e nela ocorre o equilíbrio termodinâmico (TAYLOR; KRISHNA, 1993; BERGMAN *et al.*, 2020). A Figura 11 representa os perfis de composição durante o processo de transferência de massa entre as fases vapor e líquido. Admitindo regime permanente, no qual a interface permanece estacionária e o fluxo de transferência de massa entre as fases é constante.

Figura 11 – Perfil de composição em uma região próxima à interface durante o processo de transferência de massa entre fases



Fonte: Adaptado de TEIXEIRA (2010)

O fluxo de transferência de massa (Equação 41) através da interface no interior de uma região bem misturada é proporcional a diferença de concentração e a área interfacial, e a constante de proporcionalidade é o coeficiente de transferência de massa global (k) (TAYLOR; KRISHNA, 1993; BERGMAN *et al.*, 2020).

$$\left[\begin{array}{c} \text{Quantidade de} \\ \text{massa transferida} \end{array} \right] = k \cdot \left[\begin{array}{c} \text{Área interfacial} \end{array} \right] \cdot \left(\begin{array}{c} \text{Diferença de} \\ \text{concentração} \end{array} \right) \quad (41)$$

O fluxo global de transferência de massa na fase vapor pode ser calculado pela Equação 42, cuja força motriz é a diferença entre as frações molares do componente i no seio da fase e na interface.

$$N_i^V = k_y \cdot (y_i^b - y_i^I) \quad (42)$$

A Equação 42 pode ser reescrita em termos das pressões parciais do componente i no seio da fase e na interface, conforme Equação 43.

$$N_i^V = k_v \cdot (P_i^b - P_i^I) \quad (43)$$

Sendo os coeficientes de transferência de massa das Equações 42 e 43 relacionados pela Equação 44.

$$k_v = \frac{k_y}{P} \quad (44)$$

O fluxo global de transferência de massa na fase líquida pode ser calculado pela Equação 45, com a força motriz em termos da fração molar do componente i no seio da fase e na interface.

$$N_i^L = k_x \cdot (x_i^I - x_i^b) \quad (45)$$

A Equação 45 pode ser reescrita em termos da concentração molar do componente i no bulk e na interface, conforme Equação 46.

$$N_i^L = k_L \cdot (C_i^I - C_i^b) \quad (46)$$

Sendo os coeficientes de transferência de massa das Equações 45 e 46 relacionados pela Equação 47, na qual PM^L é a massa molar e ρ^L a massa específica da solução líquida.

$$k_L = k_x \left(\frac{PM^L}{\rho^L} \right) \quad (47)$$

Cada fase apresenta uma resistência específica ao transporte de massa de cada componente, por isso os coeficientes k_y , k_v , k_x e k_L são denominados coeficientes individuais de transferência de massa.

A resistência ao transporte de massa de cada componente em cada fase está relacionada com o inverso do coeficiente de transferência de massa. Ela é função da temperatura, pressão, composição, propriedades físicas dos componentes, geometria do sistema, hidrodinâmica, área interfacial específica e dos fluxos de transporte de massa. Sendo que o coeficiente global de transporte de massa normalmente engloba os efeitos de todos esses fatores (TAYLOR; KRISHNA, 1993; BERGMAN *et al.*, 2020).

Os coeficientes de transferência de massa podem ser obtidos a partir da teoria para situações simples. Para casos reais e mais complexos eles podem ser obtidos por meio de correlações empíricas e semiempíricas (TAYLOR; KRISHNA, 1993; BERGMAN *et al.*, 2020). A área interfacial específica comumente também pode ser estimada por meio de correlações empíricas encontradas na literatura (FLAGIELLO *et al.*, 2021; LEBRUN *et al.*, 2022).

3.9.1 Coeficiente global de transferência de massa

O coeficiente global de transferência de massa baseado na força motriz do sistema é amplamente aplicado, em detrimento ao coeficiente de transferência de massa individual, devido à dificuldade na determinação das concentrações na interface e ser bastante onerosa. A Equação 48 descreve o fluxo de massa em termos do coeficiente global de transferência de massa (K_v) e da força motriz baseada na pressão do componente i no seio do líquido (P_i^b) e na pressão de equilíbrio com a concentração do componente i na interface líquido-vapor (P_i^*) (TAYLOR; KRISHNA, 1993; BERGMAN *et al.*, 2020).

$$N_i^v = K_v (P_i^b - P_i^*) \quad (48)$$

O fluxo de transferência de massa na fase líquida pode ser calculado pela Equação 49 em termos do coeficiente global de transferência de massa (K_L) e da força motriz baseada na concentração do componente i no seio do líquido (C_i^b) e na concentração de equilíbrio do componente i na interface líquido-vapor (C_i^*).

$$N_i^L = K_L (C_i^* - C_i^b) \quad (49)$$

Devido a continuidade do fluxo de massa total na interface (Figura 15), para qualquer componente transportado, os fluxos de transferência de massa nas fases líquida e vapor devem ser iguais, de acordo com a Equação 50.

$$N_i^V = N_i^L \quad (50)$$

A partir desta condição (Equação 50) e das definições dos fluxos de transferência de massa nas fases vapor (Equação 43) e líquido (Equação 46) obtêm-se a Equação 51.

$$N_i = k_V (P_i^b - P_i^I) = k_L (C_i^I - C_i^b) \quad (51)$$

Por outro lado, as taxas de transferência de massa nas fases líquido e vapor também podem ser obtidas em termos dos respectivos coeficientes globais de transferência de massa. Assim, comparando-se os respectivos fluxos em termos dos seus coeficientes de transferência de massa individuais e globais obtêm-se as Equações 52 e 53.

$$k_V (P_i^b - P_i^I) = K_V (P_i^b - P_i^*) \quad (52)$$

$$k_L (C_i^I - C_i^b) = K_L (C_i^* - C_i^b) \quad (53)$$

A pressão e a concentração do componente i nas fases vapor e líquido, respectivamente, admitidos em equilíbrio estão relacionados pelo equilíbrio entre fases (Equação 54).

$$P_i^I = m_{eq} \cdot C_i^I \quad (54)$$

Quando a solubilidade do gás que se dissolve no líquido é relativamente pequena, a Equação 54 se torna uma relação de equilíbrio linear que expressa a Lei de Henry (Equação 55), na qual a solubilidade do componente i na fase líquida (m_{eq}) pode ser expressa como pela constante de Henry (H).

$$P_i^I = H \cdot C_i^I \quad (55)$$

As relações de equilíbrio nas fases vapor e líquido podem ser expressas pelas Equações 56 e 57, respectivamente.

$$P_i^b = H \cdot C_i^* \quad (56)$$

$$P_i^* = H \cdot C_i^b \quad (57)$$

Como a transferência de massa no filme é efetuada por difusão molecular e as relações de equilíbrio estabelecidas a partir da lei de Henry, o fator determinante na capacidade global de transferência de massa envolve a constante de Henry. A partir dela é possível determinar qual dentre os filmes das fases líquido e gás tem a maior resistência ao transporte de massa, assim é possível determinar qual é a etapa controladora do processo de transferência de massa.

A Equação 58 expressa uma relação entre o coeficiente global de transferência de massa na fase vapor (K_V) e os coeficientes de transferência de massa individuais nas fases líquido (k_L) e vapor (k_V), obtida a partir da Equação 52 e combinando esta equação as Equações 51, 55 e 57.

$$\frac{1}{K_V} = \frac{1}{k_V} + \frac{H}{k_L} \quad (58)$$

Uma vez que o inverso do coeficiente de transferência de massa representa a resistência ao movimento do soluto nesta fase. Assim a Equação 58 representa a relação entre a resistência global a transferência de massa na fase vapor e as resistências individuais à transferência de massa em cada fase.

Similarmente, a Equação 59 expressa uma relação entre o coeficiente global de transferência de massa na fase líquida (K_L) e os coeficientes de transferência de massa individuais nas fases líquido (k_L) e vapor (k_V), obtida a partir da Equação 52 e combinando esta equação as Equações 51, 55 e 56.

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H \cdot k_V} \quad (59)$$

A Equação 59 representa a relação entre a resistência global a transferência de massa na fase líquido e as resistências individuais à transferência de massa em cada fase. Para um gás altamente solúvel na fase líquida, a constante de Henry assume um valor muito pequeno, de forma que a resistência na fase gasosa é a etapa controladora da transferência de massa. Neste caso a Equação 58 se reduz a Equação 60. Praticamente, isso significa que o projeto deve levar em consideração apenas a transferência de massa dentro da fase gasosa.

$$\frac{1}{K_V} \approx \frac{1}{k_V} \quad (60)$$

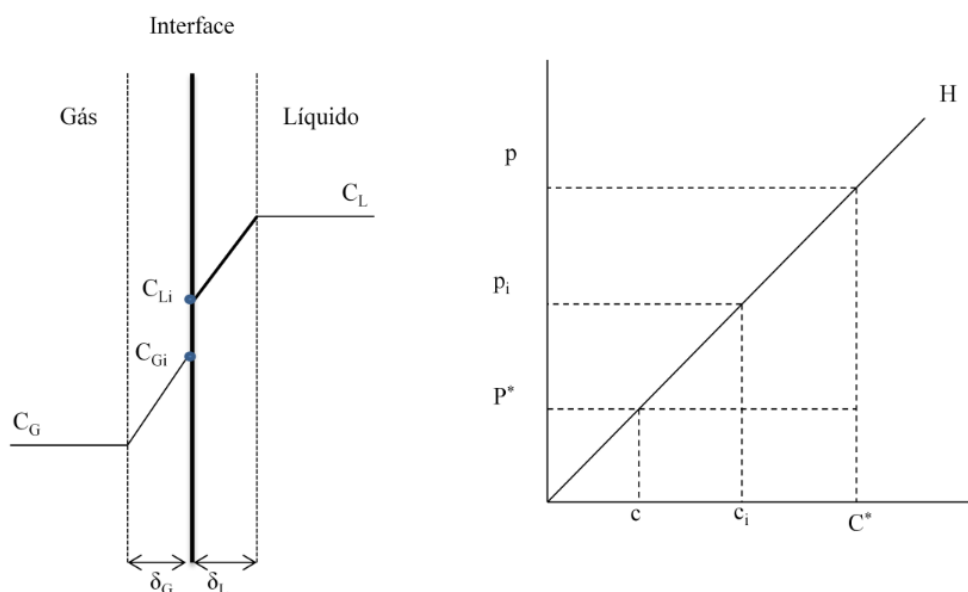
Para um sistema envolvendo um gás pouco solúvel na fase líquida, a constante de Henry assume um valor muito grande, de forma que a resistência na fase líquida é a etapa controladora da transferência de massa. Neste caso a Equação 59 se reduz a Equação 61. Na prática, isso significa que o projeto deve levar em conta apenas a transferência de massa dentro da fase líquida. No caso de solubilidade parcial do gás na fase líquida deve-se considerar as interações entre as duas fases no cálculo dos coeficientes de transferência de massa para as duas fases.

$$\frac{1}{K_L} \approx \frac{1}{k_L} \quad (61)$$

3.9.2 Teoria dos filmes

A Teoria dos filmes desenvolvida por Lewis e Whitman (1924) foi a primeira tentativa de representar a transferência de massa interfacial entre duas fases fluidas. Eles admitiram que toda a resistência a transferência de massa está concentrada na camada limite (filme), o transporte de massa ocorre por difusão molecular e se estabelece imediatamente o estado estacionário devido a diminuta espessura do filme (δ) e por fim ocorre o equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e gasosa na interface. A Figura 12 ilustra a teoria dos filmes. Esta teoria se baseia na constatação experimental de que a concentração do soluto se modifica com maior intensidade nas vizinhanças da interface e é relativamente uniforme fora dela.

Figura 12 – Representação esquemática da teoria dos dois filmes



Fonte: PINHO (2012)

A espessura do filme expressa a influência da hidrodinâmica do sistema no transporte de massa. Admitindo que ocorra no filme o processo de contradifusão equimolar a relação entre coeficiente convectivo de transferência de massa ou coeficiente de transferência de massa efetivo e a difusividade é dada pela Equação 62 (TAYLOR; KRISHNA, 1993).

$$k_c = \frac{D_{ij}}{\delta} \quad (62)$$

3.9.3 Teoria da penetração e da superfície renovada

A teoria da penetração desenvolvida por Higbie (1935) visa explicar o transporte de massa entre fases, a uma taxa líquida de transferência de massa elevada e com pequeno arraste na interface. Ela se aplica bem a processos de absorção de gases em um filme líquido descendente ou bolhas em movimento ascendente e na evaporação em regime transiente.

Enquanto na teoria dos filmes admite-se o filme estacionário e que o transporte do soluto se dá em regime permanente, na teoria da penetração admite-se que o filme é constituído por aglomerados de matéria e o transporte do soluto ocorre em regime transiente, através da movimentação dos aglomerados de matéria do interior da fase líquida até a interface.

Na teoria da penetração se admite a turbulência da solução líquida, e que ela se estende por toda a fase, desde o seio da fase líquida até a interface líquido-vapor. Os turbilhões são os responsáveis pelo transporte de porções de matéria contendo o soluto desde o seio da fase líquida até a interface, na qual ocorre o equilíbrio termodinâmico entre as fases. Os aglomerados de matéria permanecem na interface por um curto tempo de exposição (t_{exp}) e então retornam ao seio da fase líquida, sendo substituídos por outros aglomerados. Durante o tempo de exposição o soluto é transportado do aglomerado de matéria para a interface por difusão em regime transiente (TAYLOR; KRISHNA, 1993; BERGMAN *et al.*, 2020).

O soluto penetra na fase vapor a uma pequena distância e rapidamente desaparece sem atingir o regime permanente devido ao tempo de exposição curto ou a presença de reação química. O fluxo na interface líquido-vapor é definido pela Equação 63 e o fluxo convectivo pela Equação 64. Nas quais C_i^I é concentração de i na interface e C_i^b a concentração do componente i no seio da fase vapor.

$$N_i^I = \sqrt{\frac{D_{ij}}{\pi \cdot t_{\text{exp}}}} \cdot (C_i^I - C_i^b) \quad (63)$$

$$N_i = k_c \cdot (C_i^S - C_i^\infty) \quad (64)$$

Comparando as Equações 63 e 64 obtém-se o coeficiente de transferência de massa em função do tempo de exposição e da difusividade (Equação 65).

$$k_c = \sqrt{\frac{D_{ij}}{\pi \cdot t_{\text{exp}}}} \quad (65)$$

3.9.4 Correlações para o cálculo do coeficiente de difusão

Os coeficientes de transferência de massa dependem da velocidade do escoamento, das dimensões da superfície onde ela se dá e das propriedades físicas do fluido, tais como viscosidade, massa específica e do coeficiente de difusão entre os componentes. Reid *et al.* (1987) apresenta diversas correlações e métodos para se estimar os coeficientes de difusão para sistemas líquidos e gasosos a pressões baixas e moderadas.

A correlação de Fuller pode ser usada para se estimar o coeficiente de difusão binária (Equação 66). Na qual T é a temperatura absoluta, P é a pressão do sistema, M a massa molar dos componentes i e j e v os volumes de difusão molecular dos componentes i e j . Os volumes de difusão molecular são calculados assumindo as contribuições atômicas desenvolvidas por Fuller *et al.* (1966).

$$D_{ij}^V = 0.01013 T^{1.75} \frac{\sqrt{(M_i + M_j) / M_i M_j}}{P(\sqrt[3]{v_i} + \sqrt[3]{v_j})^2} \quad (66)$$

De acordo com Reid *et al.* (1987), as principais limitações da correlação de Fuller são as seguintes: incapacidade de distinguir entre isômeros, baixa precisão para misturas de gases polares e baixa precisão em altas temperaturas. Entretanto, para misturas apolares em temperaturas moderadas pode-se esperar um erro de 5 a 10%. O coeficiente de transferência de massa efetivo pode ser calculado pela Equação 67, na qual ℓ é a espessura do filme.

$$\kappa_{i,eff}^V = \frac{D_{i,eff}^V}{\ell} \quad (67)$$

O coeficiente de difusão efetivo $D_{i,eff}^V$ é calculado pela Equação de Wilke (Equação 68). Onde D_i^V o coeficiente binário de transferência de massa para os componentes i e j na fase de vapor. A fórmula de Wilke é válida para espécies i difundindo-se através de uma mistura de $n - 1$ gases estagnados, sendo aplicável no transporte de massa no filme (Teoria dos Filmes).

$$D_{i,eff}^V = \frac{1 - y_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^n (y_j / D_{ij}^V)} \quad (68)$$

3.9.5 Modelo de não equilíbrio

A transferência de massa entre as fases líquido e gás comumente é descrita pela Teoria dos Filmes de Lewis e Whitman de 1924, a qual assume que a resistência à transferência de massa de uma dada fase fluida em regime turbulento ocorre em um filme estagnado na interface (ZHANG *et al.*, 2021).

O modelo que será empregado neste trabalho se baseia na Teoria dos Filmes e foi desenvolvido por Silva *et al.* (2003). Ele assume que o fluxo molar de vapor que deixa o equipamento é igual ao fluxo molar que cruza a interface líquido-vapor.

A Equação 69 representa o fluxo molar levando-se em consideração as resistências nos filmes líquido e vapor, sendo P^* a pressão na interface e C^* a concentração do líquido na interface, P é a pressão no seio da fase vapor, C é a concentração no seio da fase líquida, A é a área de interfacial, $k_{i,eff}^V$ e $k_{i,eff}^L$ são os coeficientes de transferência de massa efetivos do componente i nos filmes líquido e vapor, respectivamente.

$$qy_i = \frac{(P^* y_i^* - P y_i)}{\frac{RT}{Ak_{i,eff}^V}} = \frac{(C x_i - C^* x_i^*)}{\frac{RT}{Ak_{i,eff}^L}} = \frac{(P^* y_i^* - P y_i) + (C x_i - C^* x_i^*)}{\frac{RT}{Ak_{i,eff}^V} + \frac{RT}{Ak_{i,eff}^L}} \quad (69)$$

Quando os componentes do vapor são totalmente solúveis no líquido, a principal resistência à transferência de massa está localizada no filme gasoso. Assim, admitindo que toda resistência à transferência de massa se concentra no filme gasoso a Equação 69 se torna a Equação 70, que relaciona a concentração do componente i

no seio da fase gasosa (y_i) à sua concentração no filme (y_i^*) e consequentemente à concentração do líquido no seio da fase líquida (x_i). As frações y_i^* e x_i estão em equilíbrio e por isso pode-se relacionar y_i e x_i .

$$y_i = \frac{Ak_{i,eff}^V P^* y_i^*}{RTq + Ak_{i,eff}^V P} \quad (70)$$

As composições de líquido (x_i) e vapor (y_i) no interior das respectivas fases estão relacionadas às composições de líquido (x_i^*) e vapor (y_i^*) na interface através das Equações 71 e 72, respectivamente.

$$x_i = x_i^* \quad (71)$$

$$y_i = \alpha_i y_i^* \quad (72)$$

Onde α_i é o fator de irreversibilidade que incorpora os fenômenos de transferência de massa (Silva *et al.* 2003). A Equação 73 que define o fator de irreversibilidade é obtida comparando-se as Equações 70 e 72.

$$\alpha_i = \frac{Ak_{i,eff}^V P^*}{RTq + Ak_{i,eff}^V P} \quad (73)$$

O equilíbrio líquido-vapor local na interface, exigido pela termodinâmica de processos irreversíveis pode ser expresso pela Equação 74.

$$y_i^* = K_i x_i^* \quad (74)$$

A constante de equilíbrio de fases K_i é definida pela Equação 75.

$$K_i = \frac{P_i^{sat} \gamma_i}{\Phi_i P} \quad (75)$$

Substituindo-se as Equações 71, 73, 74 e 75 na Equação 72 obtemos a Equação 76 que relaciona as composições das fases líquido (x_i) e vapor (y_i).

$$y_i = \frac{Ak_{i,eff}^V P^*}{RTq + Ak_{i,eff}^V P} \frac{P_i^{sat} \gamma_i}{\Phi_i P} x_i \quad (76)$$

Substituindo as Equações 73 e 75 em 76 obtém-se a Equação 77, que descreve o modelo irreversível de Silva *et al.* (2003). Esta equação relaciona a composição no seio da fase gasosa com a composição no seio da fase líquido.

$$y_i = \alpha_i K_i x_i \quad (77)$$

3.10 CINÉTICA QUÍMICA

A ocorrência de reação química simultaneamente a destilação aumenta a complexidade na previsão da composição da fase líquida. Em sistemas reativos há duas abordagens possíveis, a depender das velocidades relativas entre as taxas de reação e evaporação (WALPOT, 2011).

A primeira abordagem admite que a taxa de reação química seja infinitamente rápida, por isso ocorre equilíbrio químico em qualquer instante. As equações de balanço global e por componente levam em consideração as taxas de reações.

Ung e Doherty (1995) desenvolveram um método para geração das curvas residuais reativas usando uma transformação de variáveis (Equações 78 e 79) que torna o problema da destilação reativa com múltiplas reações químicas semelhante ao de sistemas não reativos (Equação 80).

$$X_i = \frac{x_i - v_i^T (v_{ref})^{-1} x_{ref}}{1 - v_{total}^T (v_{ref})^{-1} x_{ref}} \quad (78)$$

$$Y_i = \frac{y_i - v_i^T (v_{ref})^{-1} y_{ref}}{1 - v_{total}^T (v_{ref})^{-1} y_{ref}} \quad (79)$$

$$\frac{dX_i}{d\xi} = X_i - Y_i \quad (80)$$

Nestas equações v_i é o vetor de coeficientes estequiométricos para o componente i , v_{total} é o vetor de mudança molar total para cada reação química, ref denota os componentes de referência para cada reação química e v_{ref} é a matriz quadrada de coeficientes estequiométricos para os componentes de referência.

A segunda abordagem admite que a taxa de reação seja da mesma ordem de grandeza da taxa de evaporação, assim tem-se um sistema cineticamente controlado. A Equação 81 descreve a mudança da composição do líquido que é obtida pelos balanços de massa global e por componente, definindo o tempo adimensional (ξ) e introduzindo o número de Damköhler (Da) (UNG; DOHERTY, 1995).

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i + \frac{Da}{k_{ref}} \left[\sum_{k=1}^{n_{rx}} v_{i,k} r_k - \left(\sum_{k=1}^{n_{rx}} v_{total,k} r_k \right) x_i \right] \quad (81)$$

Na Equação (81) $v_{i,k}$ é a constante estequiométrica do componente i na reação química k , k_{ref} é constante cinética da reação química numa determinada temperatura

de referência, v_{total} é a soma das constantes estequiométricas da reação química k , r_k é a velocidade da reação química k . Neste modelo a variação do número de Damköhler gera os RCM para diferentes taxas de reações químicas, cobrindo desde o caso não reativo até o equilíbrio químico (WALPOT, 2011).

Desta forma, o movimento de azeótropos entre esses casos pode ser modelado e a suposição de equilíbrio químico validada para valores altos de Da . O número de Damköhler compara a destilação com a reação química e quanto mais alto o seu valor, mais alto o efeito da componente reativa em relação ao efeito da destilação.

Venimadhavan *et al.* (1994) proporam utilizar o número de Damköhler e a constante de equilíbrio químico para avaliar preliminarmente a possibilidade de emprego da destilação reativa, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Influência dos valores de Da e K

Da	K	Impacto no processo
Baixo	Baixo	Reação direta lenta e reação reversa rápida, essencialmente, sem formação de produtos e o processo é muito difícil de processar em qualquer vaso, destilação reativa normalmente não oferece vantagem sobre o processo convencional em um reator por conta do grande volume necessário.
Baixo	Alto	Reação direta lenta, mas também reação reversa lenta. Nesse caso a formação de produto é alta. A destilação reativa pode trazer benefícios com retenção líquida não muito grande.
Alto	Baixo	Formação rápida de produtos, mas também rápida reação reversa, baixa formação de produtos. Destilação reativa pode ser vantajosa se os produtos podem ser removidos rapidamente da zona de reação, prevenindo a reação reversa.
Alto	Alto	Reação direta rápida e reação reversa lenta. Essencialmente esta é uma reação irreversível, que pode se desenvolver num reator simples. Destilação reativa só é aconselhada para a minimização de reações secundárias.

Fonte: Adaptado VENIMADHAVAN *et al.* (1994)

O modelo cineticamente controlado (Equação 81) foi empregado neste trabalho e o sistema estudado foi a síntese do MTBE por eterificação a partir de metanol e isobuteno. Esta reação química catalítica pode ser homogênea ou heterogênea.

A taxa de reação química (r_k) a ser empregada na Equação 81 depende se a reação química será conduzida homogeneamente, empregando ácido sulfúrico, ou heterogeneamente, empregando uma resina ácida macroporosa de troca iônica.

As vantagens da síntese heterogeneamente catalisada em comparação com a homogênea são, acima de tudo, a simples separação do catalisador e do produto da reação e a minimização de impactos ambientais (THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997; KROEZE *et al.*, 2021). Este trabalho se concentrou na síntese de MTBE em fase líquida catalisada heterogeneamente.

Se a destilação reativa é uma opção viável, então o número de Damköhler (Da) pode ser usado para determinar se o processo será controlado pelo equilíbrio de fases ou pelo equilíbrio químico como citado na seção 2.2.2.

$Da < 0,5$: controle do equilíbrio de fase. Se o equilíbrio de fase controla, então os estágios reativos serão fortemente influenciados pelos possíveis azeótropos presentes na mistura não-reacional. Para baixos valores de Da um tempo de residência alto é necessário e modelos baseados em taxas precisam ser utilizados para projetar colunas neste regime.

$Da > 10,0$: controle do equilíbrio químico. Nesse caso os estágios podem ser assumidos como no estado de equilíbrio químico, cada estágio reativo pode ser modelado como um reator químico em equilíbrio com produtos líquidos e na forma de vapor. Muitos simuladores comerciais podem modelar estágios como estes.

$0,5 < Da < 10,0$: limitado por taxas. Nesse caso intermediário de Da , modelos baseados em taxas são necessários, pois efeitos cinéticos e de equilíbrio de fases são importantes.

É possível mudar o Da alterando parâmetros como retenção líquida do prato (ou retenção do estágio para colunas empacotadas) e a vazão de vapor. A vazão pode ser modificada mudando a temperatura de operação do processo ou por pequenas modificações na pressão da coluna. A faixa de valores de Da que pode ser alcançada será limitada por considerações práticas como a escolha do recheio da coluna, inundação, arraste, entre outros.

3.10.1 Reação química catalisada heterogeneamente

Rehfinger e Hoffman (1990) desenvolveram o modelo cinético para a taxa de reação química catalisada heterogeneamente por resinas ácidas de troca iônica para síntese do MTBE a partir de metanol (MeOH) e isobuteno (IB), conforme Equação 82.

$$r = k \left(\frac{a_{MeOH}}{a_{IB}} - \frac{1}{K_{eq}} \frac{a_{MTBE}}{a_{IB}^2} \right) \quad (82)$$

Na qual k é a constante cinética da reação química direta, a_i é a atividade do componente i na fase líquida e K_{eq} é a constante de equilíbrio. Os autores proporam a Equação 83 para determinar a relação de k (mol/s) em função da temperatura absoluta em Kelkin.

$$k = 243,8 \times 10^{-3} \exp \left[-11,113 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{363,15} \right) \right] \quad (83)$$

A Equação 84 descreve a relação entre K_{eq} com a temperatura absoluta T (K) na qual ocorre a reação química. Na qual T_0 é a temperatura de 298,15 K.

$$\begin{aligned} \ln K_{eq} = & \ln 284 - 1,49277 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - 7,74002 \times 10^1 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + 5,07563 \times 10^{-1} (T - T_0) \\ & - 9,12739 \times 10^{-4} (T^2 - T_0^2) + 1,0649 \times 10^{-6} (T^3 - T_0^3) - 6,27996 \times 10^{-10} (T^4 - T_0^4) \end{aligned} \quad (84)$$

3.10.2 Reação química catalisada homogeneamente

Al-Jarallah, Lee e Siddiqui (1988) desenvolveram o modelo cinético para a taxa de reação química catalisada homogeneamente pelo ácido sulfúrico (Equação 85).

$$r = k_f \left(a_{IB} a_{MeOH} - \frac{a_{MTBE}}{K_a} \right) \quad (85)$$

Na qual k_f (Equação 86) e K_a (Equação 87) são a constante da taxa de reação e a constante de equilíbrio.

$$k_f = 74,40 \exp \left(-\frac{3,187,0}{T} \right) \quad (86)$$

$$\ln(K_{eq}) = \frac{6820,0}{T} - 16,33 \quad (87)$$

3.11 DINÂMICA NÃO LINEAR

Um sistema dinâmico pode ser descrito por uma equação diferencial, cuja caracterização qualitativa e quantitativa de sua solução traz informação sobre o sistema. Através do uso de modelos matemáticos têm sido identificados diversos fenômenos não lineares, destacando-se entre eles o comportamento caótico.

Admitindo um sistema de Equações diferenciais ordinárias (Equação 88) podemos classificá-lo em autônomo e não autônomo.

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= f(x, y) \\ \frac{dy}{dt} &= g(x, y)\end{aligned}\tag{88}$$

Se as funções f e g não dependem do tempo, diz-se que o sistema é autônomo. Do contrário, com $f = f(x, y, t)$ e/ou $g = g(x, y, t)$, o sistema é dito não autônomo. Pode-se reduzir um sistema não autônomo a um sistema autônomo adicionando a variável tempo $t = z$, de forma que é adicionada mais uma EDO ao sistema. Os pontos fixos $P^* = (x^*, y^*)$ do sistema de equações diferenciais ordinárias são obtidos a partir da solução do sistema $f(x^*, y^*) = g(x^*, y^*) = 0$.

3.12 ANÁLISE DOS COMPORTAMENTOS DINÂMICOS

Modelos matemáticos simples altamente sensíveis as condições em períodos de tempo muito longos podem apresentar comportamento dinâmico imprevisível. Os valores iniciais do modelo são os valores das variáveis do sistema no tempo inicial de integração. O modelo de Lorenz para previsão das condições climáticas é um sistema de três equações diferenciais ordinárias (EDO) não lineares que é altamente sensível as condições iniciais. A aplicação deste modelo clássico conduz a previsões distintas a cada condição inicial e culminou no surgimento da Teoria do Caos (BEQUETTE, 1998; FONSECA-PÉREZ *et al.*, 2022).

O matemático francês Henri Poincaré do final do século XIX, que estudou extensivamente a topologia e estabilidade de sistemas dinâmicos, introduziu o conceito de caos ao analisar um sistema de massas gravitacionais triplas. Ao estudar a estabilidade do Sistema Solar, ele considerou a influência gravitacional do Sol e do

planeta Júpiter sobre um asteroide e descreveu órbitas com grandes variações de comportamento a partir de pequenas variações nas condições iniciais.

Poincaré definiu as alterações no número de soluções de equilíbrio ou na estabilidade de um sistema de equações diferenciais como bifurcações. As bifurcações podem ser visualizadas nos diagramas de fases de um sistema dinâmico por meio de mudanças qualitativas em resposta a alterações num parâmetro de controle (BEQUETTE, 1998). Os sistemas não lineares podem apresentar bifurcações e caos, pois eles apresentam como característica respostas dinâmicas não proporcionais aos valores dos estímulos que as gerou (STROGATZ, 2018).

De acordo com Bequette (1998) modelos matemáticos discretos compostos podem apresentar comportamentos complexos como o caos, enquanto para modelos contínuos este comportamento só pode ocorrer em sistemas representados por pelo menos três equações diferenciais ordinárias. Caos é um comportamento aperiódico de longo termo em um sistema dinâmico, determinístico e não linear, que exibe dependência sensível às condições iniciais (STROGATZ, 2018).

Sistemas complexos como reatores químicos e biorreatores apresentam comportamentos singulares que para adequada compreensão devem ser analisados por técnicas da dinâmica não linear como mapas de espaços de fases e diagramas de bifurcação para avaliação da estabilidade de soluções estacionárias (BEQUETTE, 1998; YANG; TSAI; CHIEN, 2021; LIU *et al.*, 2022).

3.12.1 Estabilidade de sistemas dinâmicos

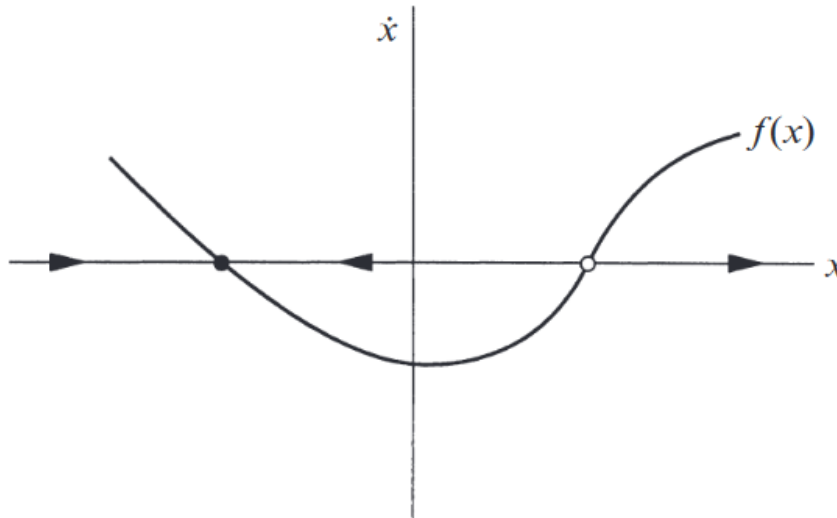
A engenharia de controle visa a operação de processos em condições estáveis, matematicamente para que ele ocorra o modelo dinâmico deve atingir um estado estacionário (STROGATZ, 2018). De acordo com Chen (2004) um modelo dinâmico se torna estável quando há limites a sua resposta dinâmica ou tendência a um estado de equilíbrio. A dinâmica não linear avalia a estabilidade do ponto de equilíbrio, a estabilidade estrutural e a estabilidade orbital de um sistema.

Os sistemas não lineares contínuos no tempo podem ser modelados por equações diferenciais não lineares autônomas (Equação 89), na qual $x_i = x_i(t)$ e t_0 é o tempo inicial de integração.

$$\dot{x}_i = f_j(x_i) \quad x_i, \dot{x}_i \in R^n \quad (89)$$

De acordo com Strogatz (2018) para encontrar a solução do sistema de equações (Equação 89), partindo de uma condição inicial arbitrária x_{i0} é necessário desenhar o gráfico da função não linear $f_j(x_i)$ e esboçar o campo vetorial no eixo x . Conforme o tempo passa, o sistema evolui ao longo do eixo x de acordo a função $x_i(t)$, esta função é chamada de trajetória e representa a solução da equação diferencial a partir da condição inicial x_{i0} . O retrato de fases (Figura 13) aplicado para uma função mostra as trajetórias qualitativamente diferentes do sistema.

Figura 13 – Ilustração do conceito de atrator



Fonte: Adaptado de STROGATZ (2018)

A solução $x^* \in \mathcal{R}^n$ de um sistema não linear (Equação 90) é chamada de ponto fixo, singularidade ou ponto crítico.

$$f_j(x_i^*) = 0 \quad (90)$$

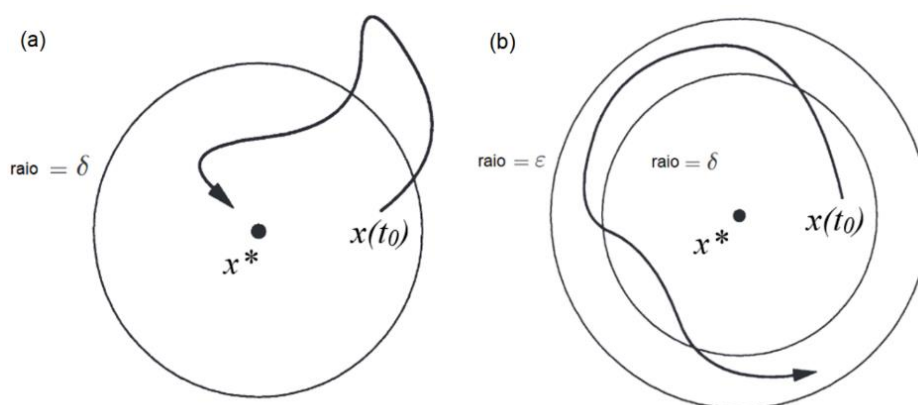
O conjunto no qual os estados estacionários existem ($\mathcal{R}^n$) é denominado espaço de estados (CHEN, 2004). No espaço de estados a dinâmica dos pontos x_i é dada pelo sistema de equações diferenciais (Equações 89 ou 90) e sua dimensão (n) equivale à quantidade de variáveis de estado.

O ponto fixo x_i^* é dito um atrator se para todas as soluções com um valor inicial próximo a ele em um dado instante de tempo convergem para x_i^* em todos os tempos posteriores, isto é, satisfaz ao $\lim_{t \rightarrow \infty} \|x(t) - x^*\| = 0$ (STROGATZ, 2018). A Figura 14(a) ilustra o conceito de atrator.

3.12.1.1 Estabilidade de Liapunov

Segundo Liapunov um ponto fixo é estável se para um dado $\varepsilon > 0$, existir um $\delta(\varepsilon) > 0$, tal que para qualquer condição inicial $x_i(t_0)$ de um sistema de equações diferenciais (Equação 89), satisfazendo $\|x(t_0) - x^*\| < \delta(\varepsilon)$ sendo $t_0 \in \mathbb{R}^n$. Intuitivamente pelo conceito de estabilidade de Lyapunov o ponto de equilíbrio x_i^* será estável se trajetórias partindo de pontos iniciais $x_i(t_0)$ próximas a eles permanecem próximas, conforme mostrado na Figura 14(b).

Figura 14 – Conceitos de atrator (a) e de estabilidade de Liapunov (b)



Fonte: Adaptado de STROGATZ (2018)

3.12.1.2 Estabilidade assintótica

Um ponto fixo x^* é assintoticamente estável se ele é um atrator, conforme mostrado na Figura 14(a), e atende ao critério de estabilidade de Liapunov, conforme mostrado na Figura 14(b).

Segundo este critério a resposta dinâmica do sistema a uma perturbação num plano de fases aproxima-se do ponto fixo e converge para ele quando $t \rightarrow \infty$. Desta forma o ponto fixo é chamado ponto estacionário, ponto de equilíbrio ou estado estacionário do sistema. Um sistema dinâmico pode apresentar múltiplos estados estacionários. Por outro lado, o ponto fixo será instável se a resposta do sistema à perturbação cresce quando $t \rightarrow \infty$ (STROGATZ, 2018).

Mills (2010) identificou multiplicidade de estados estacionários no projeto de processos de destilação reativa em um sistema flash reativo ideal com reação química

do tipo $A + B \rightarrow C$ com valores de Da entre 0,158 e 0,163. Ele identificou que a causa responsável pela criação da multiplicidade de estados estacionários foi a interação entre reação química e transferência de massa entre as fases. Os parâmetros que influenciaram a multiplicidade de estados estacionários foram a volatilidade relativa entre o reagente A e o produto C (α_{AC}) e a constante de equilíbrio.

3.12.1.3 Estabilidade orbital

A estabilidade orbital é relativa a uma solução periódica de um sistema dinâmico. Uma órbita $O^+(x_0, t_0)$ pode ser entendida como uma curva fechada formada por uma trajetória no espaço de estados. Uma solução $x(t)$ é orbitalmente estável se dado $\varepsilon > 0$, existir um $\delta(\varepsilon) > 0$, tal que para qualquer solução $y(t)$, satisfaz $\|x(t_0) - y(t_0)\| < \delta$, então $d(x(t), O^+(x_0, t_0)) < \varepsilon$ para todo $t > t_0$. A solução $x(t)$ é assintoticamente estável numa orbital se existir uma solução $y(t)$ e uma constante $b > 0$, tal que $\|x(t_0) - y(t_0)\| < b$, então $\lim_{t \rightarrow \infty} d(x(t), O^+(x_0, t_0)) = 0$ (STROGATZ, 2018).

3.12.1.4 Estabilidade estrutural

Um sistema dinâmico apresenta estabilidade estrutural quando para uma perturbação no sistema suficientemente pequena das equações que o define, o fluxo resultante é topologicamente equivalente àquele das equações sem a perturbação.

A estabilidade estrutural é analisada no retrato de fases frente a perturbações em seus parâmetros. Assim, um sistema dinâmico é estruturalmente estável se o retrato de fases de sua versão perturbada é topologicamente equivalente ao retrato de fases do sistema original (STROGATZ, 2018). A mudança qualitativa das soluções no retrato de fases devido a alterações em parâmetros do sistema é chamada de bifurcação.

O ponto no qual ocorrem as modificações nos retratos de fases devidas a alterações nos valores dos parâmetros do sistema, podendo causar criação ou destruição de pontos de equilíbrio ou ciclos limites, mudanças na estabilidade, tornar os sistemas estruturalmente instáveis ou gerar comportamento caótico é chamado de ponto de bifurcação. De acordo com Al-Hussein *et al.* (2021) a rota para o caos pode ocorrer por meio de bifurcações do tipo locais ou globais.

De acordo com Savi (2006) as bifurcações locais são aquelas relativas às mudanças qualitativas do sistema dinâmico nas vizinhanças de um ponto de equilíbrio e podem ser determinadas pelo cálculo dos autovalores da matriz jacobiana. Por outro lado, O Autor aponta que as bifurcações globais provocam mudanças qualitativas na estrutura das órbitas em regiões do espaço de estados e não podem ser determinadas pelo cálculo dos autovalores da matriz jacobiana.

3.12.2 Linearização

Linearização é o artifício matemático utilizado para se estudar sistemas não lineares utilizando os conhecimentos desenvolvidos para sistemas lineares é a linearização em torno de pontos de equilíbrio. Considerando o sistema de equações diferenciais ordinárias (Equação 91) abaixo e que um de seus pontos fixos é (x^*, y^*) .

$$\begin{aligned}\dot{x} &= f(x, y) \\ \dot{y} &= g(x, y)\end{aligned}\tag{91}$$

As variáveis lineares u e v podem ser definidas como componentes de um pequeno distúrbio em torno do ponto crítico, conforme Equação 92.

$$\begin{aligned}u &= x - x^* \\ v &= y - y^*\end{aligned}\tag{92}$$

Afim de se verificar se o distúrbio aumenta ou decai as componentes de distúrbio (Equação 92) são derivadas originando um sistema de EDOs (Equação 93).

$$\begin{aligned}\dot{u} &= \dot{x} \\ \dot{v} &= \dot{y}\end{aligned}\tag{93}$$

Manipulando as Equações 91, 92 e 93 o sistema de EDOs em função das componentes de distúrbio (Equação 94) é obtido.

$$\begin{aligned}\dot{u} &= f(x^* + u, y^* + v) \\ \dot{v} &= g(x^* + u, y^* + v)\end{aligned}\tag{94}$$

O sistema de EDOs (Equação 94) pode ser expandido em Séries de Taylor, considerando que $f(x^*, y^*) = g(x^*, y^*) = 0$ e que as componentes de distúrbio são muito pequenas, de forma que os termos da expansão de ordem a partir de 2 são desprezíveis resulta no sistema de EDOs linearizado (Equação 95).

$$\begin{aligned}\dot{u} &= u \frac{\partial f}{\partial x}(x^*, y^*) + v \frac{\partial f}{\partial y}(x^*, y^*) \\ \dot{v} &= u \frac{\partial g}{\partial x}(x^*, y^*) + v \frac{\partial g}{\partial y}(x^*, y^*)\end{aligned}\tag{95}$$

O sistema de EDOs linearizado (Equação 95) pode ser reescrito em forma matricial conforme a Equação 96.

$$\begin{pmatrix} \dot{u} \\ \dot{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x}(x^*, y^*) & \frac{\partial f}{\partial y}(x^*, y^*) \\ \frac{\partial g}{\partial x}(x^*, y^*) & \frac{\partial g}{\partial y}(x^*, y^*) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}\tag{96}$$

A matriz definida pela Equação 97 é chamada de matriz Jacobiana no ponto fixo (x^*, y^*) .

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{pmatrix}_{(x^*, y^*)}\tag{97}$$

A partir do sistema de EDOs linearizado (Equação 96) é possível realizar análises quanto a estabilidade do sistema (STROGATZ, 2018).

3.12.3 Teoria da bifurcação

A teoria da bifurcação é uma linha de pesquisa complexa que foi originalmente delineada por Poincaré (STROGATZ, 2018). Nas bifurcações ocorrem mudanças da resposta dinâmica enquanto um parâmetro do sistema varia. Elas são classificadas como contínuas ou descontínuas (BEQUETTE, 1998).

As bifurcações correspondem à perda de estabilidade estrutural, manifestada por uma alteração topológica do diagrama de fases num determinado ponto fixo. Para

entender as alterações topológicas nos diagramas de fase é necessário compreender as classificações dos pontos fixos do sistema.

Seja o sistema de equações diferenciais ordinárias (Equação 98) definido em termos das variáveis $u_1, \dots, u_n$.

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} &= F_1(u_1, \dots, u_n) \\ &\vdots \\ \frac{du_n}{dt} &= F_n(u_1, \dots, u_n) \end{aligned} \quad (98)$$

Admitindo-se que $P^* = (0, \dots, 0)$ seja um ponto de equilíbrio deste sistema, sua matriz jacobiana é definida pela Equação 99.

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial u_1} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial u_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_n}{\partial u_1} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial u_n} \end{pmatrix} \quad (99)$$

O sistema de equações diferenciais ordinárias (Equação 98) pode ser escrito na forma vetorial em termos de sua matriz Jacobiana conforme Equação 100.

$$\begin{aligned} \dot{\vec{u}}(t) &= J \cdot \vec{u}(t) \\ \dot{\vec{u}}(t) &= (\dot{u}_1(t), \dots, \dot{u}_n(t)) \\ \vec{u}(t) &= (u_1(t), \dots, u_n(t)) \end{aligned} \quad (100)$$

Admite-se que a Equação 100 tem uma solução do tipo da Equação 101.

$$\vec{u}(t) = e^{\lambda t} \cdot \vec{u}_0 \quad (101)$$

Substituindo a Equação 101 na Equação 100, ela pode ser reescrita para a Equação 102. Na qual I é a matriz identidade, λ são os autovalores da matriz Jacobiana e $\vec{u}_0$ são os autovetores da matriz Jacobiana correspondentes a eles.

$$(J - \lambda I) \cdot \vec{u}_0 = 0 \quad (102)$$

Para encontrar os autovalores λ deve-se resolver a Equação 103.

$$\det(J - \lambda I) = 0 \quad (103)$$

O polinômio característico de grau n para os autovalores da matriz Jacobiana J tem a forma geral mostrada na Equação 104.

$$\lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + \dots + a_{n-1} \lambda + a_n = 0 \quad (104)$$

Para encontrar os autovetores $\vec{u}_0$ deve-se resolver a Equação 105 utilizando-se os autovalores obtidos da Equação 104.

$$(J - \lambda I) \cdot \vec{u}_0 = 0 \quad (105)$$

O número de casos diferentes gerados pelas inúmeras combinações possíveis de autovalores cresce dramaticamente com a dimensão do sistema. Para um sistema bidimensional existem 8 tipos diferentes de pontos de equilíbrio não-degenerados e 2 tipos diferentes de pontos de equilíbrio degenerados. A classificação de cada um dos casos é dada pelas várias possibilidades entre os autovalores λ_1 e λ_2 , como se segue:

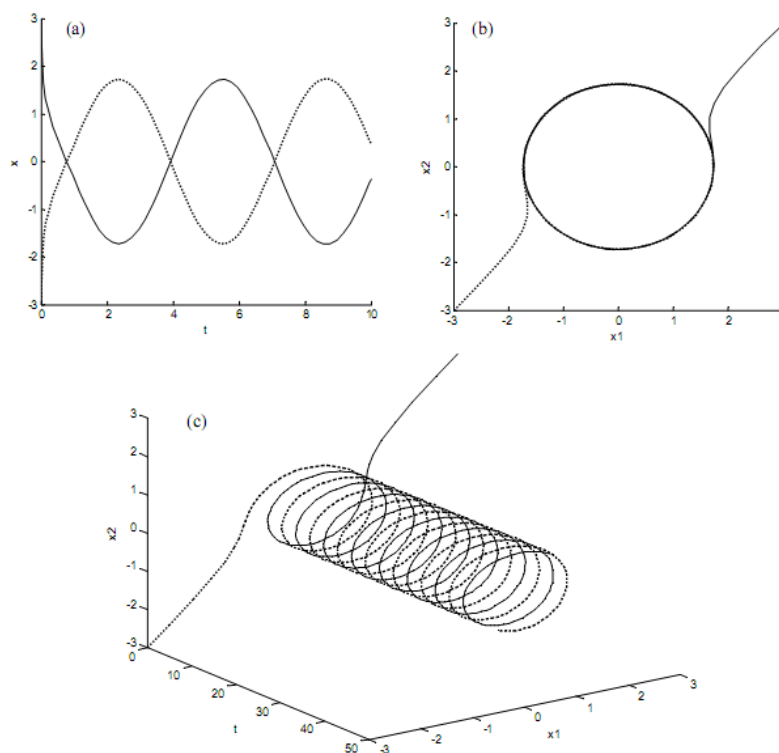
- λ_1 e λ_2 são reais, distintos, $\lambda_1 \cdot \lambda_2 \neq 0$ e $\lambda_1 \cdot \lambda_2 > 0$. Neste caso λ_1 e λ_2 apresentam o mesmo sinal e o ponto fixo P^* é denominado de nó ou ponto nodal. Ele será estável se $\text{Re}(\lambda_1, \lambda_2) < 0$ ou instável se $\text{Re}(\lambda_1, \lambda_2) > 0$.
- λ_1 e λ_2 reais, $\lambda_1 = \lambda_2 \neq 0$. No caso em que $\lambda_1 = \lambda_2 \neq 0$ e reais o ponto fixo é também classificado como um nó, chamado nó impróprio. Ele será estável se $\text{Re}(\lambda_1, \lambda_2) < 0$ ou instável se $\text{Re}(\lambda_1, \lambda_2) > 0$.
- λ_1 e λ_2 reais, $\lambda_1 \cdot \lambda_2 < 0$. Quando λ_1 e λ_2 têm sinais distintos o ponto de equilíbrio é denominado ponto de sela hiperbólico, que é um ponto instável.
- λ_1, λ_2 complexos conjugados, $\text{Re}(\lambda_1) \neq 0$. Considera-se aqui o caso em que $\lambda_{1,2} = \alpha \pm i\beta$, $\beta \neq 0$. Como a parte imaginária é limitada a análise de estabilidade se defini pelo sinal da parte real (α):
 1. Para $\alpha > 0$ as trajetórias afastam-se do ponto fixo e o foco é instável.
 2. Para $\alpha < 0$ as trajetórias se aproximam do ponto fixo e o foco é estável.
 3. Para $\alpha = 0$ os autovalores são imaginários puros ou complexos conjugados. As soluções são periódicas e o ponto fixo é chamado centro.

A Tabela 3 apresenta a classificação dos pontos fixos para um sistema de 2 dimensões em função dos autovalores obtidos.

Os sistemas dinâmicos são função de parâmetros, que ao sofrerem perturbações podem provocar alterações no comportamento do sistema. Os diagramas de bifurcação apresentam as mudanças na resposta de um sistema dinâmico devido à variação do parâmetro. As mudanças topológicas no plano de fases causadas pelas bifurcações podem alterar o estado de equilíbrio do sistema ou até mesmo tornar o sistema instável. O sistema será estruturalmente estável se com uma perturbação suficientemente pequena o fluxo resultante for topologicamente equivalente ao fluxo sem a perturbação. O conceito de estabilidade linear de um ponto fixo, por outro lado, está associado ao sinal dos autovalores do sistema.

Os diagramas de fases trazem informações sobre o estado de equilíbrio e informações sobre o sistema no domínio do tempo. Por exemplo, nós estáveis e instáveis são capazes de atrair ou repelir a resposta dinâmica do sistema. O comportamento oscilatório é típico de autovalores complexos, os retratos de fase de sistemas com este comportamento são espirais com tendência convergente no caso de equilíbrios estáveis e divergentes no caso de equilíbrios instáveis. A Figura 15 mostra o comportamento de um ciclo limite com domínio no tempo, seu retrato de fases e a uma evolução do diagrama de fases no tempo.

Figura 15 – Comportamento de centro (a) e ciclo limite (b)



Fonte: BEQUETTE (1998)

Tabela 3 – Resumo da classificação dos pontos fixos em duas dimensões

Autovalores	Sinal da parte real	Representação no plano complexo	Ponto Fixo	Exemplo	Estabilidade
$\lambda_1 \neq \lambda_2$, $\lambda_1 \cdot \lambda_2 \neq 0$ $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$	$\lambda_1 \cdot \lambda_2 > 0$ $\lambda_1, \lambda_2 < 0$		Nó		Assintoticamente estável
	$\lambda_1 \cdot \lambda_2 > 0$ $\lambda_1, \lambda_2 > 0$		Nó		Instável
	$\lambda_1 \cdot \lambda_2 < 0$		Sela		Instável
$\lambda_1 = \lambda_2$ (complexos conjugados)	Positiva		Foco		Instável
	Negativa		Foco		Assintoticamente estável
	Nula		Centro (CASO DEGENERADO)		Estável (não assintoticamente)
	Nula	CASOS DEGENERADOS			
$\lambda_1 = \lambda_2 \neq 0$ $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$	Positiva		Nó impróprio		Instável
	Negativa		Nó impróprio		Assintoticamente estável

Fonte: Adaptado de STROGATZ (2018)

As definições formais de ponto de bifurcação e ponto limite (LP) de soluções estacionárias são apresentadas abaixo. Elas são definidas a partir do sistema de EDOs da Equação 98. Para mais detalhes consultar Anexo B.

Um ponto fixo $\vec{u}_o$ e um parâmetro de controle λ_o de um sistema dinâmico são um ponto de bifurcação se as seguintes condições forem atendidas (SEYDEL, 2010):

- a) $\vec{F}(\vec{u}_o, \lambda_o) = 0$;
- b) $\text{Posto}[J(\vec{u}_o, \lambda_o)] = n - 1$;
- c) $\vec{F}_\lambda(\vec{u}_o, \lambda_o) \in \text{Domínio } J(\vec{u}_o, \lambda_o)$;

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

Um ponto $(\vec{u}_o, \lambda_o)$ é considerado um LP (bifurcação sela-nó) de soluções estacionárias se as seguintes condições forem asseguradas (SEYDEL, 2010):

- a) $\vec{F}(\vec{u}_o, \lambda_o) = 0$;
- b) $\text{Posto}[J(\vec{u}_o, \lambda_o)] = n - 1$;
- c) $\vec{F}_\lambda(\vec{u}_o, \lambda_o) \notin J(\vec{u}_o, \lambda_o)$, isto é, $\text{Posto}[J(\vec{u}_o, \lambda_o) | \vec{F}_\lambda(\vec{u}_o, \lambda_o)] = n$;

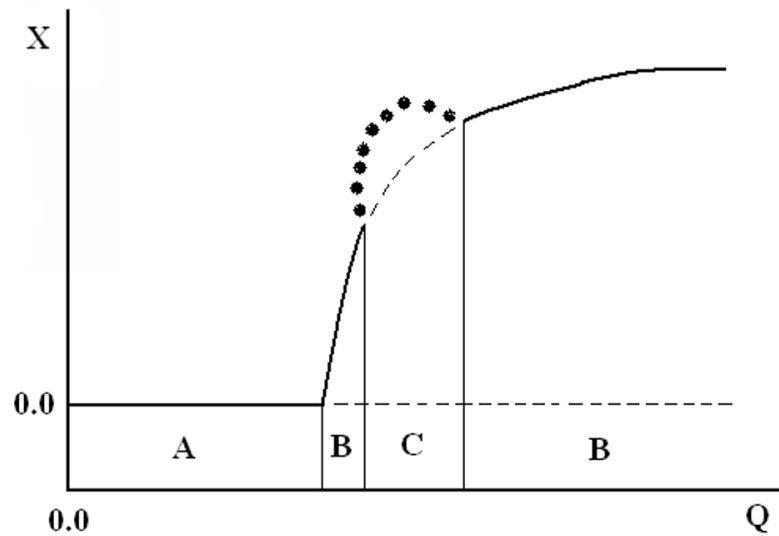
d) Há uma parametrização $\vec{u}(\sigma), \lambda(\sigma)$ com $\vec{u}(\sigma_0) = \vec{u}_o, \lambda(\sigma_0) = \lambda_o$ e $d^2\lambda(\sigma_0)/d\sigma^2 \neq 0$ (não possui dependência linear: inflexão nula, sem concavidade).

3.12.4 Tipos de bifurcação

Um diagrama de bifurcação é a representação gráfica da sucessão de períodos de estados estacionários produzida quando o parâmetro de controle é modificado progressivamente. No ponto de bifurcação ocorre mudança qualitativa no comportamento de um sistema dinâmico associado a uma mudança no parâmetro de controle e pode ocorrer perda de estabilidade estrutural.

Os diagramas de bifurcação são obtidos a partir de análises lineares pontuais da estabilidade, como o método da continuação, nos quais as regiões estáveis são representadas por linhas contínuas e regiões instáveis por linhas pontilhadas. A bifurcação é um salto qualitativo que progride para outros estados de equilíbrio ou dinâmicas mais complexas. A Figura 16 mostra um diagrama de bifurcação fictício.

Figura 16 – Diagrama de Bifurcação de Processo Biológico



Fonte: O Autor (2023)

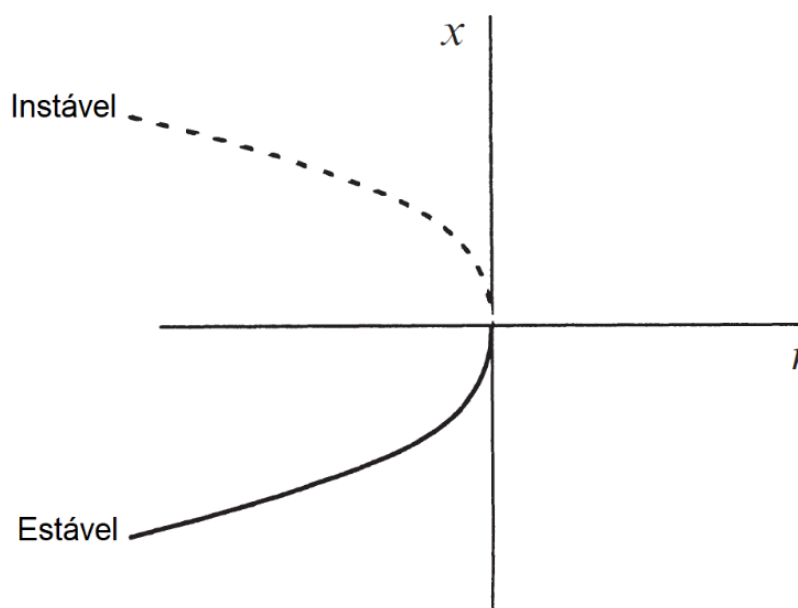
Na região A observa-se um ramo de soluções estável, que é a solução trivial. Na região B observa-se um ramo de soluções estável não trivial e outro instável trivial. Na região C observa-se um ramo de soluções instável trivial, um ramo de soluções instável não trivial e um ramo de soluções periódicas. Observa-se também a existência de pontos de bifurcação de Hopf entre as regiões B e C, no primeiro ponto o sistema antes representado por um equilíbrio, passa a ser representado por um ciclo limite onde as oscilações são regulares e no segundo ponto o sistema antes representado por um ciclo limite de oscilações regulares passa a ser representado por um equilíbrio. As bifurcações são classificadas de acordo com o tipo de transição que ocorre no parâmetro de controle. Em sistemas contínuos de primeira ordem as bifurcações podem ser: sela-nó (*saddle-node*), transcítica e forquilha ou tridente (*pitchfork*).

3.12.4.1 Bifurcação sela-nó

A Figura 17 apresenta uma bifurcação sela-nó (*fold bifurcation*). O equilíbrio estável é um nó estável e o equilíbrio instável é um ponto de sela hiperbólico. A característica dessa singularidade é a mudança de estabilidade de forma monotônica. Bifurcações deste tipo são obtidas a partir do estudo de estabilidade de equações escalares como a Equação 106.

$$\dot{x} = r - x^2 \quad x, r \in \mathbb{R} \quad (106)$$

Figura 17 – Bifurcação Sela-nó

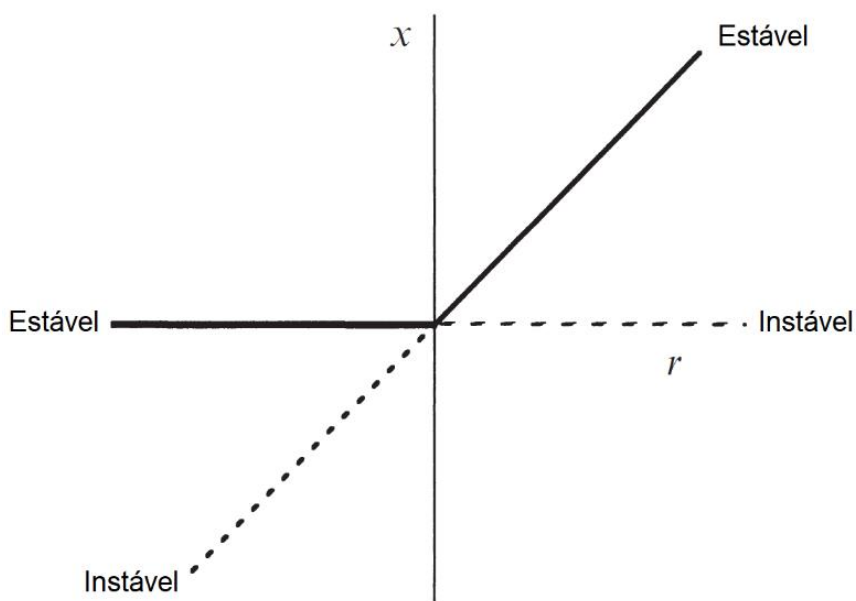


Fonte: Adaptado de STROGATZ (2018)

3.12.4.2 Bifurcação transcritical

A Figura 18 apresenta uma bifurcação transcritical, a linha continua representa o equilíbrio estável e a pontilhada o equilíbrio instável. Observa-se que o ramo $x = 0$ perde estabilidade no ponto de bifurcação $(x,r)=(0,0)$ e o ramo $x = r$ adquire estabilidade a partir deste ponto.

Figura 18 – Bifurcação Transcritical



Fonte: Adaptado de STROGATZ (2018)

Neste tipo de bifurcação verifica-se uma troca de estabilidade quando o parâmetro de controle passa por $r = 0$. Bifurcações deste tipo são obtidas a partir do estudo de estabilidade de equações escalares como a Equação 107.

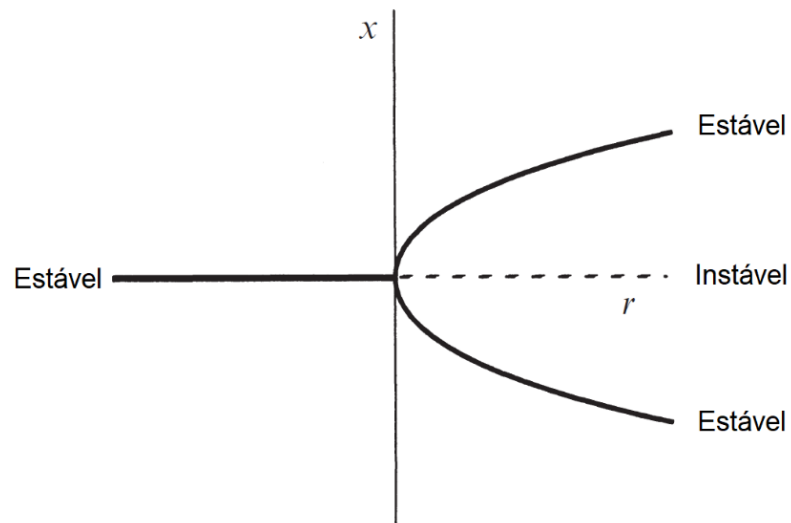
$$\dot{x} = rx - x^2, \quad x, r \in \mathbb{R} \quad (107)$$

3.12.4.3 Bifurcação forquilha

A figura 19 apresenta uma bifurcação supercrítica de forquilha (*pitchfork*). Observa-se que tanto para valores de $r < 0$ e $x = 0$ como $r > 0$ e $x = \pm\sqrt{r}$ os ramos são estáveis, o trecho $r > 0$ e $x = 0$ é instável, portanto há uma bifurcação em forma de uma forquilha. Bifurcações deste tipo são obtidas a partir do estudo de estabilidade de equações escalares como a Equação 108.

$$\dot{x} = rx - x^3 \quad x, r \in \mathbb{R} \quad (108)$$

Figura 19 – Bifurcação Supercrítica de Forquilha

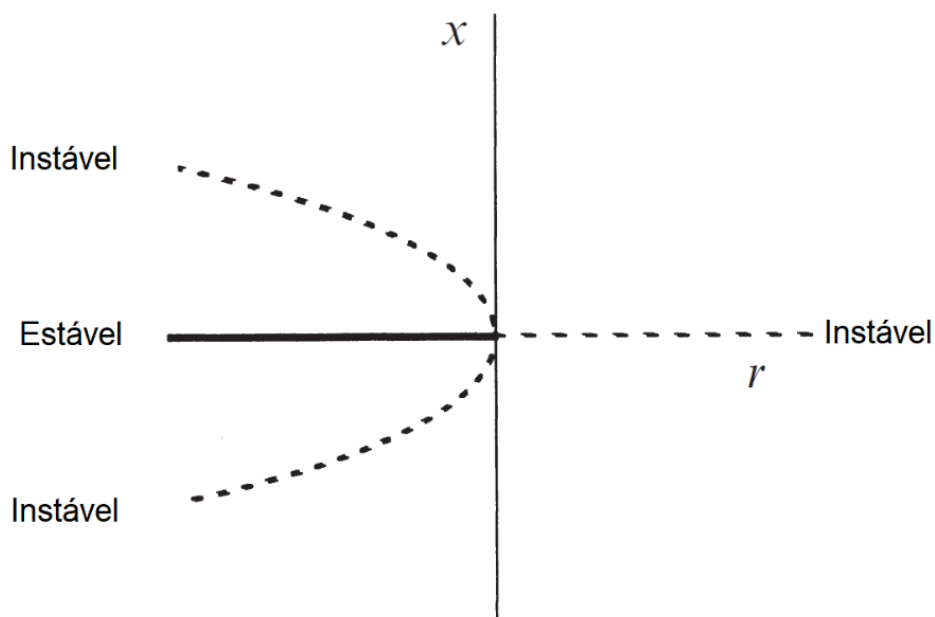


Fonte: Adaptado de STROGATZ (2018)

A Figura 20 apresenta uma bifurcação subcrítica de forquilha. Observa-se que para valores de $r < 0$ e $x = 0$ o ramo é estável e para $r < 0$ e $x = \pm\sqrt{-r}$ o ramo é instável, o trecho $r > 0$ e $x = 0$ é instável, então existe perda de estabilidade em $(x, r) = (0, 0)$. Bifurcações deste tipo são obtidas a partir do estudo de estabilidade de equações escalares como a Equação 109.

$$\dot{x} = rx + x^3 \quad x, r \in \mathbb{R} \quad (109)$$

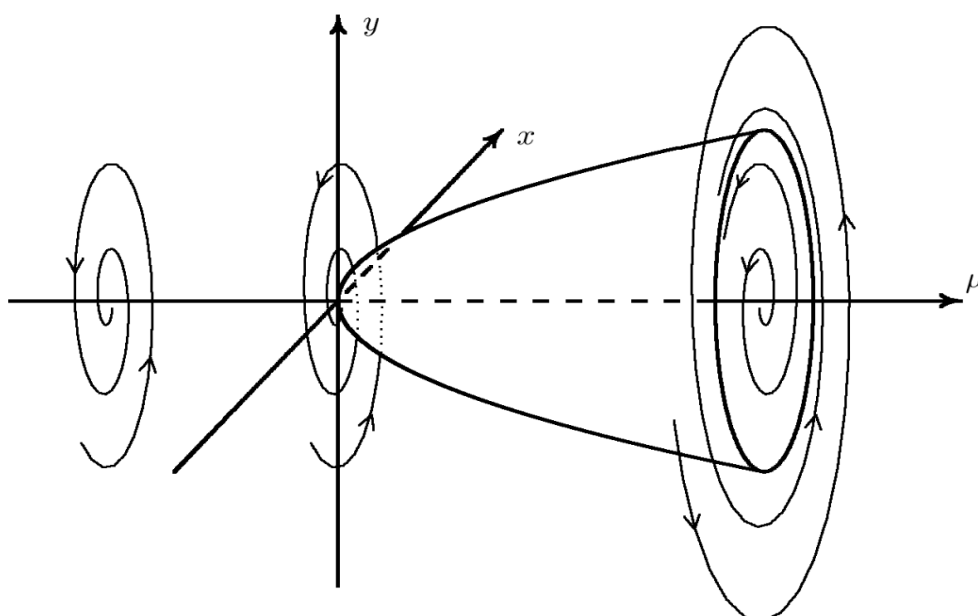
Figura 20 – Bifurcação Subcrítica de Forquilha



Fonte: Adaptado de STROGATZ (2018)

3.12.4.4 Bifurcação de Hopf

A Figura 21 apresenta uma bifurcação de Hopf, que é a bifurcação de um equilíbrio para uma oscilação periódica, isto é, o sistema antes representado por um equilíbrio, passa a ser representado por um ciclo limite onde as oscilações são regulares enquanto as outras bifurcações em todos os ramos representam equilíbrio.

Figura 21 – Bifurcação de Hopf supercrítica no espaço de fases e do parâmetro μ 

Fonte: LIU; MENG; HU (2022)

Em $\mu = 0$ houve uma troca de estabilidade, passou-se de um equilíbrio estável para um ciclo limite estável, o qual envolve o equilíbrio instável em $\mu > 0$. A bifurcação de Hopf é um tipo de bifurcação que liga equilíbrio a movimento periódico. Bifurcações deste tipo são obtidas a partir do estudo de estabilidade de sistemas de equações diferenciais ordinárias como a Equação 110.

$$\begin{cases} \dot{x} = -y + x(\mu - x^2 - y^2) \\ \dot{y} = x + y(\mu - x^2 - y^2) \end{cases} \quad (110)$$

Os autovalores no ponto de bifurcação de Hopf são complexos da forma $\mu \pm i$, então o equilíbrio é estável para $\mu < 0$ e instável para $\mu > 0$. Neste ponto ocorre perda de estabilidade em $\mu = 0$, mas não existe troca de estabilidade nesse ponto e sim a existência de um ciclo limite estável, como foi dito antes ocorre a bifurcação de equilíbrio para uma oscilação periódica.

3.13 FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS PARA ANÁLISE DINÂMICA

Os principais softwares já desenvolvidos para análise de bifurcação são AUTO, MATCONT, CONTENT, LOCBIF, PITCONT, BIFPACK e COCO. Na década de 80 surgiram os primeiros pacotes não iterativos escritos em Fortran para obtenção de retratos de fases, ciclos limites e diagramas de bifurcação. Os mais utilizados desta geração foram o AUTO86 e o LINLBF, sendo que o primeiro era superior ao segundo para problemas com equações diferenciais ordinárias multidimensionais complexas (KRAUSKOPF; OSINGA; GALÁN-VIOQUE, 2007). Já no final desta década as curvas podiam ser geradas em janelas gráficas, pois os softwares apresentavam uma interface amigável com botões, janelas e menus. Havia alguns pacotes escritos em C, além do Fortran. O AUTO86 foi a primeira versão interativa do AUTO, ao longo das décadas ele evoluiu. A versão AUTO94 teve suas capacidades numéricas estendidas. O AUTO97 apresentava excepcional eficiência numérica, além disso foram lançados o AUTO2000 e a sua última versão foi o AUTO07-p, lançado em 2007.

Na década de 90 surgiram os primeiros ambientes de software para análise de bifurcação, DSTool e CONTENT. Ambos os programas suportam a simulação de EDOs e permitem a definição/modificação de modelos dinâmicos, análises mais completas e a exportação de resultados em formatos gráficos sem deixar o programa.

O COCO (*Continuation Core*) é um pacote MATLAB com ênfase em continuação numérica, problemas de contorno e de rigor teórico. Uma de suas características é a forma vetorizada do sistema de definição de órbitas periódicas. Todos estes têm seus próprios méritos, mas atualmente o MATCONT (*MATLAB Continuation*) tem mais funcionalidades relacionadas à teoria da bifurcação do que qualquer outro.

O MATCONT é o último projeto, da geração atual, é uma toolbox interativa do Matlab®, que é baseada na experiência do desenvolvimento e uso do CONTENT por Dhooge, Govaerts, Kuznetsov, Mestrom, Riet e Souto (NEIRYNCK, 2019). Ele pode ser usado a partir das linhas de comando ou por uma interface gráfica interativa (GUI). O uso da linha de comando é referido como CL_MATCONT ou CL_MATCONTM. As versões GUI são mais fáceis de usar e são usadas com mais frequência. As versões de linha de comando são mais flexíveis e poderosas, mas exigem mais trabalho e mais conhecimento na matemática referente aos métodos numéricos.

O cálculo de singularidades de alta ordem, como as obtidas de modelos de processos químicos complexos de alta ordem, é feito a partir da geração de sistemas de equações expandido a solução numérica do sistema não linear. A obtenção dos sistemas de equações demanda extensiva manipulação simbólica e podem ser realizadas manualmente, em detrimento a geração automática pela ferramenta computacional (KASNYK *et al.*, 2007). O cálculo das raízes deste sistema é equivalente a se encontrar as raízes de um sistema algébrico e pode ser realizado pela aplicação de métodos de intervalos. Isto garante a detecção de todas as soluções, para sistemas de baixa ordem ou métodos de continuação para sistemas de ordem superior, que convergem apenas localmente para a maioria dos casos, necessitando de um bom ponto inicial para a geração do diagrama de bifurcação.

3.14 CONTINUAÇÃO NUMÉRICA

A continuação numérica é uma técnica para computar consecutivas sequências de pontos, que se aproximam de um ramo desejado. A convergência do método é apenas local, por isso para transpor a dificuldade de convergência o método da continuação realiza uma aproximação passo a passo, iniciando com a continuação de uma singularidade de baixa ordem e adicionando um parâmetro ao modelo quando a singularidade é identificada. Apesar da localização do centro da singularidade não ser

garantida, atualmente a aproximação é o único método aplicado para modelos complexos de alta ordem de processos químicos (KASNYK *et al.*, 2007).

A grande vantagem do método é que para sistemas de alta ordem a aplicação do método da integração numérica teria um tempo computacional elevado para se obter as soluções, o que tornariam os cálculos lentos e dispendiosos. O método da continuação numérica se baseia em algoritmos de predição e correção. A etapa preditora estima o próximo ponto da curva, enquanto a etapa corretora calcula a solução a partir do passo anterior. O tamanho do passo de cada etapa é função da convergência, na estimativa do tamanho do é fundamental obter um bom ponto inicial para o cálculo do diagrama de bifurcação.

O MATCONT é um pacote de software gráfico constituído de algoritmos numéricos implementados como ferramentas do MATLAB para a detecção, continuação e identificação de ciclos limites e vários tipos de bifurcações. Ele promove um ambiente interativo projetado para análise de continuação, que é complementar a simulação dos sistemas dinâmicos e visa identificar e compreender o seu comportamento. Ele se presta ao cálculo de pontos de equilíbrio ou de ciclos limites estáveis, a partir dos quais se investigam bifurcações.

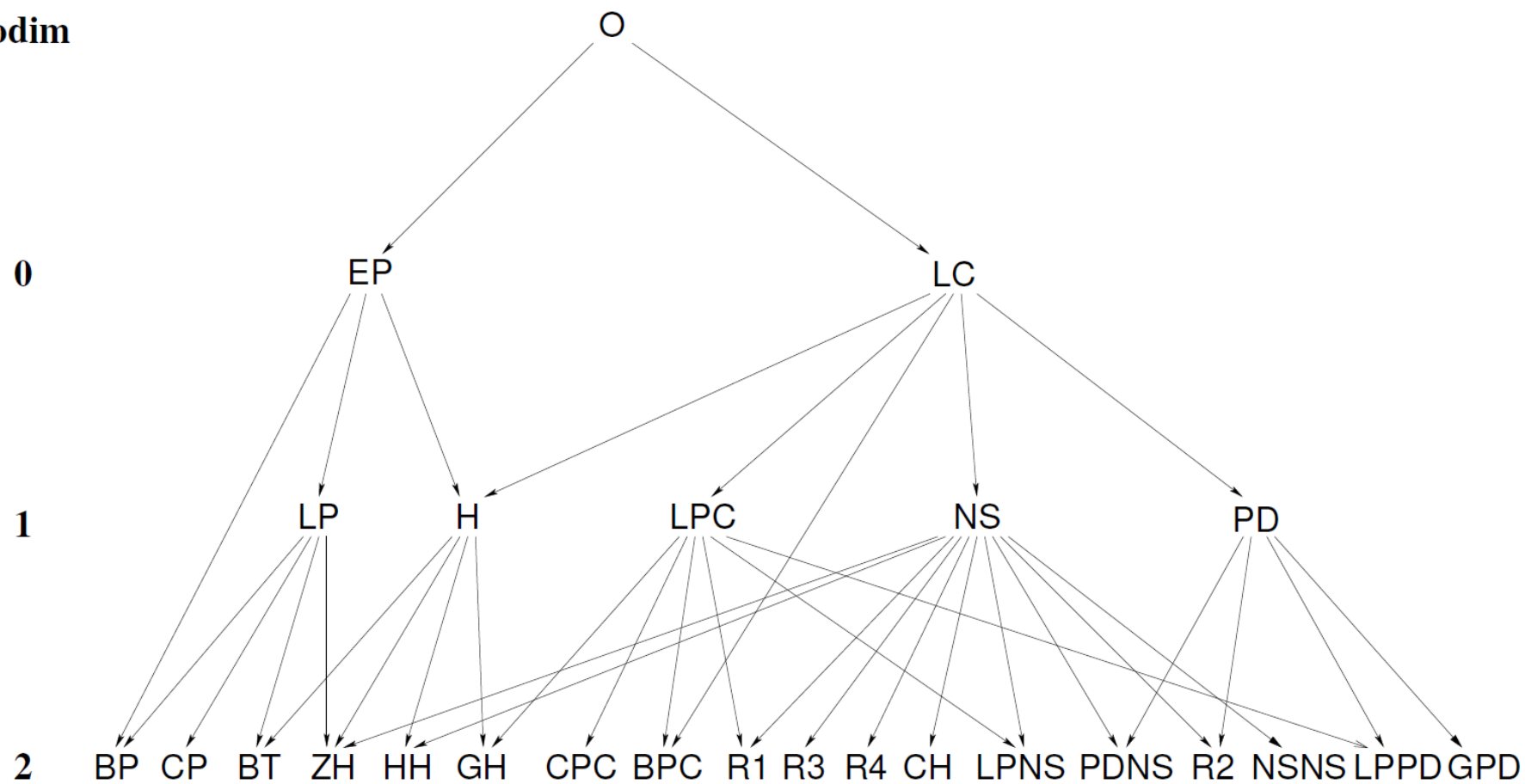
A Figura 22 apresenta os principais tipos de bifurcações que podem ser detectadas pelo MATCONT, dispostas de cima para baixo em função da codimensão (codim), que é definido como o número mínimo de parâmetros que devem ser variados afim de se identificar a bifurcação.

A Tabela 4 identifica os tipos de objetos que podem ser obtidos, em função de suas codimensões na Figura 22, e seus rótulos. O MATCONT identifica bifurcações classificadas como bifurcações de equilíbrio que se originam de um ponto de equilíbrio do sistema ou bifurcações de ciclo que se originam de um ciclo periódico.

As bifurcações de ponto limite (LP), assim denominadas no MATCONT, são as bifurcações do tipo sela – nó, nas quais ocorre a aproximação entre um nó estável e um ponto de sela, resultando na aniquilação mútua entre estes pontos singulares, por isso são chamadas de bifurcações catastróficas.

Figura 22 – Principais bifurcações identificadas pelo MATCONT

codim



Fonte: NEIRYNCK (2019)

Tabela 4 – Objetos relacionados a equilíbrio e ciclos e seus rótulos

Tipo de objeto	Rótulo
Ponto inicial	P
Órbita	O
Equilíbrio	EP
Ciclo limite	LC
Bifurcação de ponto limite (<i>fold</i>)	LP
Bifurcação de Hopf	H
Bifurcação de ponto limite do ciclo	LPC
Bifurcação Neimark-Sacker (torus)	NS
Bifurcação de dobramento de período (<i>flip</i>)	PD
Ponto de Ramificação	BP
Bifurcação Cúspide	CP
Bifurcação Bogdanov-Takens	BT
Bifurcação Zero-Hopf	ZH
Bifurcação dupla de Hopf	HH
Bifurcação Generalizada de Hopf	GH
Ponto de Ramificação de Ciclos	BPC
Bifurcação Cúspide de Ciclos	CPC
Duplicação de período generalizada	GPD
Bifurcação de Chenciner (Neimark-Sacker generalizada)	CH
Ressonância 1:1	R1
Ressonância 1:2	R2
Ressonância 1:3	R3
Ressonância 1:4	R4
Bifurcação <i>Fold</i> -Neimark-Sacker	LPNS
Bifurcação <i>Flip</i> -Neimark-Sacker	PDNS
<i>Fold-flip</i>	LPPD
Duplo Neimark-Sacker	NSNS

Fonte: Adaptado de NEIRYNCK (2019)

3.15 MÉTODO NUMÉRICO PARA SOLUÇÃO DO SISTEMA DE EDO'S

Shampine e Reichelt (1997) desenvolveram a base matemática usada nos pacotes de softwares para solução de problemas de valor inicial (Equação 111) no MATLAB, com intervalo de tempo de $[t_0, t_f]$ e a um dado valor inicial $y(t_0) = y_0$.

$$y' = F(t, y) \quad (111)$$

Os *solvers* do MATLAB para a solução de problemas *stiffness* admitem equações diferenciais ordinárias como a Equação 112, na qual $M(t)$ é uma matriz não singular chamada matriz de massa.

$$M(t)y' = f(t, y) \quad (112)$$

Os solvers do MATLAB resolvem problemas de valor inicial iterativamente, apresentam fácil avaliação das funções que definem as EDOs, exibem graficamente os resultados, fazem cálculos algébricos relativamente rápidos, mostram as matrizes esparsas facilmente e lidam com armazenamento dinâmico e retenção de cópias de *arrays*.

O MATLAB possui fórmulas de diferenciação numérica (NDF) para solução de problemas *stiffness*, usando diferenças inversas, mais eficientes que as fórmulas de diferenciação inversa (BDF). Outro método empregado no MATLAB para problemas *stiffness* é o método linearmente implícito de um passo, chamado de método Rosenbrock modificado. Ambos os métodos podem ser modificados para problemas envolvendo matrizes de massa.

Os códigos para resolver problemas *stiffness* no MATLAB são ode15s, ode23s, ode23t, ode23tb e ode15i. Para problemas não *stiffness* há os códigos ode45, ode23, ode113, ode78 e ode89, baseados em métodos Runge-Kutta explícitos (SHAMPINE; REICHELT, 1997).

Muitos problemas de engenharia são modelados como equações algébricas diferenciais (DAE). Elas são um tipo de equação diferencial em que uma ou mais derivadas de variáveis dependentes não estão presentes nas equações. As variáveis que aparecem nas equações sem sua derivada são chamadas de algébricas. A presença de variáveis algébricas significa que as equações diferenciais devem ser escritas no formato da Equação 112, usando matrizes de massa. Os códigos para solução de sistemas de equações diferenciais algébricas (DAE) são ode15s e ode23t

para problemas implícitos lineares de índice 1 com uma matriz de massa singular e o ode15i para resolver DAEs gerais na forma totalmente implícita.

O programa ode15s é uma NDF de tamanho de passo quase constante em termos de diferenças para trás (*backward*) para equações de ordem inferiores a 5, que pode ser definida Equação 113.

$$(1-\kappa)\gamma_k(y_{n+1}-y_{n+1}^{(0)})+\sum_{m=1}^k\gamma_m\nabla^m y_n-hF(t_{n+1},y_{n+1})=0 \quad (113)$$

Neste método a iteração newtoniana simplificada é corrigida para a iteração atual, usando a Equação 114.

$$y_{n+1}^{(i+1)}=y_{n+1}^{(i)}+\Delta^{(i)} \quad (114)$$

Resultando na Equação 115, na qual J é uma aproximação para o Jacobiano de $F(t,y)$ e Ψ é obtido pela Equação 116.

$$\left(I-\frac{h}{(1-\kappa)\gamma_k}J\right)\Delta^{(i)}=\frac{h}{(1-\kappa)\gamma_k}F(t_{n+1},y_{n+1}^{(i)})-\Psi-(y_{n+1}^{(i)}-y_{n+1}^{(0)}) \quad (115)$$

$$\Psi=\frac{1}{(1-\kappa)\gamma_k}\sum_{m=1}^k\gamma_m\nabla^m y_n \quad (116)$$

Muitas das estratégias adotadas no código ode15s se assemelham às encontradas nos conhecidos códigos DIFSUB, DDRIV2, LSODE e VODE. Em particular, a extrapolação local não é feita e é realizada uma estimacão do passo inicial ótimo (SHAMPINE; REICHEL,1997). O MATLAB mantém uma cópia da matriz Jacobiana, conforme já realizado anteriormente pelo VODE. Ele fatora a matriz de iteração toda vez que o tamanho ou a ordem do passo for alterado. A taxa de convergência é monitorada e a iteração terminada se for previsto que a convergência não será alcançada em quatro iterações. Caso isso aconteça e o jacobiano não seja atual, forma-se um novo jacobiano. Caso contrário, o tamanho do passo é reduzido. O esquema para reutilização dos jacobianos significa que quando o jacobiano é constante, o código ode15s normalmente formará um jacobiano apenas uma vez em toda a integração. Além disso, o código formará poucos Jacobianos quando aplicado a um problema não rígido (*stiffness*). O ode15s compete com os códigos para problemas não *stiffness*, por causa disso e da álgebra linear eficiente do MATLAB.

4 METODOLOGIA

Este trabalho visa realizar a análise dinâmica da destilação reativa em batelada simples, por meio de um programa MATLAB para cálculo de curvas residuais reativas (retrato de fases) empregando o modelo irreversível desenvolvido por Silva *et al.* (2003). A construção de diagramas de bifurcação para o destilador batelada simples em condição de não equilíbrio foi executada usando a Toolbox de continuação numérica Matcont do Matlab®.

O estudo foi validado com dados experimentais da cinética química obtidos da literatura para a síntese do MTBE usado como aditivo para gasolina em muitos países (OLIVEIRA, 2004). Também foi realizada comparação entre as modelagens em condições de equilíbrio e de não equilíbrio.

Os materiais/recursos empregados foram:

- Microcomputador Intel(R) Core(TM) i7-8550U CPU @1,80GHz, 16 Gb de memória RAM, SSD 1 Tb e sistema operacional Windows 10 64 bits;
- Rede internet de banda larga de 300 Mb/s;
- Conexão por VPN CAPES UFPE para consulta de referências bibliográficas;
- Disponibilidade do Sistema de informação Técnica da PETROBRAS (SINPETRO);
- Software Matlab® versão R2020b com toolbox MatCont 7.3.

Visando a cumprir os objetivos estipulados foram seguidas as seguintes etapas da metodologia:

- Atualização bibliográfica constante sobre o tema através do portal de periódicos CAPES, dentre outras fontes;
- Construção dos mapas de curvas residuais (retrato de fases) para destilação reativa em reator batelada simples em condição de não equilíbrio e de equilíbrio com o software Matlab®;
- Análise dinâmica de um destilador batelada simples operando irreversivelmente empregando a toolbox MatCont do Matlab® para obter diagramas de bifurcação.

4.1 MODELAGEM MATEMÁTICA

Em um destilador de batelada simples, a quantidade total de líquido L de uma mistura multicomponente é lentamente evaporada, enquanto ocorre uma reação química associada à transferência de massa entre as fases líquida e vapor. Os vapores formados são continuamente retirados a uma vazão molar q , que é condensada e coletada como destilado. Os vapores formados são mais ricos nos componentes mais voláteis enquanto o líquido deixado no destilador (resíduo) é mais rico nos componentes menos voláteis.

Adicionalmente ao balanço de massa a destilação é modelada por um balanço de energia, entretanto pode se obter um sistema de equações diferenciais ordinárias não autônomas. Muitos trabalhos da literatura (DOHERTY; PERKINS, 1978; THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997; QI; SUNDMACHER, 2002; QI; SUNDMACHER, 2004; WALPOT, 2011) adotam como estratégia de aquecimento que a carga térmica do destilador é controlada de modo que $q / q_0 = L / L_0 = \text{constante}$, onde q_0 é a vazão inicial de retirada de vapor e L_0 é a quantidade de líquido inicialmente no destilador. Desta forma, sob esta restrição, obtém-se um sistema de equações algébricas diferenciais autônomas. Para mais detalhes consultar o Anexo A.

Assume-se que uma única reação química reversível ocorre na fase líquida, de acordo com a Equação 117, na qual Q_i representa a espécie i , ν_i é o coeficiente estequiométrico para o componente i e c é o número de componentes (reagentes e produtos) na mistura. Na Equação (117), adota-se a seguinte convenção: $\nu_i < 0$ para reagentes e $\nu_i > 0$ para produtos.

$$\sum_{i=1}^c \nu_i Q_i = 0 \quad (117)$$

Os balanços materiais total e por componente podem ser obtidos pelas Equações 118 e 119, respectivamente (VENIMADHAVAN *et al.*, 1994; THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997).

$$\frac{dL}{dt} = -q + \Delta \nu \cdot c_L \cdot V_{cat} \cdot r \quad (118)$$

$$\frac{d(Lx_i)}{dt} = -qy_i + \nu_i \cdot c_L \cdot V_{cat} \cdot r \quad (119)$$

Na qual x_i e y_i são as frações molares no seio (*bulk*) das fases líquida e vapor do componente i , respectivamente; r é a taxa de reação química; c_L é a concentração média de grupos ácidos da resina de troca iônica (catalisador heterogêneo) e V_{cat}^0 é o volume molhado do catalisador em excesso no processo; t é a variável independente tempo; e Δv é a variação líquida na quantidade de substância na reação completa, definida como pela Equação 120.

$$\Delta v = \sum_{i=1}^c \nu_i \quad (120)$$

Combinando as Equações 118 e 119 e rearranjando se obtém a Equação 121.

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i + Da(\nu_i - \Delta v x_i) \Re \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (121)$$

Na qual ξ é o tempo adimensional dado pela Equação 122 (DOHERTY; PERKINS, 1978; VENIMADHAVAN *et al.*, 1994; QI; SUNDMACHER, 2004).

$$d\xi = \frac{q}{L} dt \quad (122)$$

O número de Damköhler Da é definido como a razão entre o tempo característico do processo ($t_{processo}$) e o tempo característico de reação química ($t_{reação}$), conforme Equação 123 (THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997).

$$Da = \frac{t_{processo}}{t_{reação}} = \frac{c_L V_{cat}^0 / q_0}{1/k_{ref}} \quad (123)$$

A taxa de reação química adimensional $\Re$ é dada pela Equação 124, na qual k_{ref} é a constante cinética da reação química na temperatura de referência T_{ref} .

$$\Re = \frac{r}{k_{ref}} \quad (124)$$

Na Equação 121, as composições na fase vapor estão relacionadas com as composições na fase líquida pela teoria dos dois filmes. De acordo com essa teoria, toda resistência à transferência de massa está no filme (TAYLOR; KRISHNA, 1993). Quando os componentes do vapor são totalmente solúveis no líquido, a principal resistência à transferência de massa está localizada no filme de vapor (SILVA *et al.*, 2003; WALTERMANN *et al.*, 2018; WALTERMANN, *et al.*, 2020). Portanto, as

composições no interior das fases líquido e vapor (x_i e y_i , respectivamente) estão relacionadas às composições de líquido e vapor na interface (x_i^* e y_i^* , respectivamente) por meio das Equações 125 e 126.

$$x_i = x_i^* \quad (125)$$

$$y_i = \alpha_i y_i^* \quad (126)$$

Na qual α_i é o fator de irreversibilidade, que vincula o fenômeno de transferência de massa entre a composição da fase líquida x_i e a composição da fase vapor y_i (SILVA *et al.*, 2003). Quando a transferência de massa é realizada sob condições irreversíveis, o equilíbrio torna-se uma propriedade local, conforme estabelecido pelo princípio da reversibilidade microscópica, e as propriedades do volume das fases não são relacionadas pelas equações de equilíbrio termodinâmico (KUIKEN, 1994). As composições na interface das fases líquido e vapor são relacionadas pela Equação 127, na qual os valores de K_i foram calculados pela abordagem *gama-phi*.

$$y_i^* = K_i x_i^* \quad (127)$$

A combinação das Equações 125, 126 e 127 resultam na relação entre as composições no seio das fases líquido e vapor (Equação 128).

$$y_i = K_i \alpha_i x_i \quad (128)$$

A combinação entre a Equação 128 e a Equação 121 resulta na Equação 129, que é similar a desenvolvida no trabalho de Venimadhavan *et al.* 1994, mas incorpora o fator de irreversibilidade (α_i).

$$\frac{dx_i}{d\xi} = (1 - K_i \alpha_i) x_i + Da (\nu_i - \Delta \nu x_i) \Re, \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (129)$$

O fator de irreversibilidade é dado pela Equação 130.

$$\alpha_i = \frac{A \kappa_{i,eff}^V P^*}{RTq + A \kappa_{i,eff}^V P} \quad (130)$$

Onde P^* é a pressão total na interface, A é a área interfacial do equipamento de transferência de massa e $\kappa_{i,eff}^V$ é o coeficiente efetivo de transferência de massa do

componente i no filme de vapor, que foi calculado pela Equação 131.

$$\kappa_{i,eff}^V = \frac{D_{i,eff}^V}{\ell} \quad (131)$$

Nesta equação $D_{i,eff}^V$ é o coeficiente de difusão efetivo e ℓ é a espessura do filme gasoso. A espessura do filme empregada foi de 0,001 m, que está na faixa típica encontrada na literatura de 0.1 – 1 mm para o filme vapor (TAYLOR; KRISHNA, 1993; TEIXEIRA *et al.*, 2009; KINGSTON *et al.*, 2020). O coeficiente de difusão efetivo foi calculado pela fórmula de Wilke (Equação 132).

$$D_{i,eff}^V = \frac{1 - y_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^c (y_j / D_{ij}^V)} \quad (132)$$

Nesta equação D_{ij}^V é o coeficiente de transferência de massa binária para os componentes i e j na fase vapor. A Equação de Wilke é válida para espécies i difundindo através de uma mistura estagnada de $c - 1$ de gases. Embora, no processo de destilação, tanto o gás quanto o líquido estejam fluindo no interior de suas respectivas fases, de acordo com a Teoria dos Filmes, presume-se que a turbulência é extinta na interface e que há uma camada laminar em cada um dos dois fluidos.

O coeficiente de difusão binária foi estimado pela correlação de Fuller (Equação 133). Na qual v_i é o volume de difusão molecular adimensional do componente i , que é calculado somando-se cada uma das contribuições atômicas, e M_i é a massa molar do componente i . De acordo com Reid *et al.* (1987), as principais limitações desta correlação são incapacidade de distinguir entre isômeros, baixa precisão para misturas de gases polares e baixa precisão em altas temperaturas. Para misturas não polares a temperaturas moderadas pode ser esperado um erro de 5% a 10%.

$$D_{ij}^V / (m^2 / s) = 0.01013 (T / K)^{1.75} \frac{\sqrt{(M_i + M_j) / M_i M_j}}{(P / Pa) (v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^2} \quad (133)$$

A destilação reativa em batelada simples é uma destilação diferencial, na qual há movimento fluido através do filme, uma reação química ocorre, e há difusão da fase líquida para a fase vapor, ou seja, o fluxo de massa líquido não é nulo. O vapor formado na interface líquido-vapor flui através do filme vapor em direção ao volume

de vapor, impulsionado pelo gradiente de pressão no filme. Essa diferença de pressão pode ser gerada por um sistema de vácuo, por um trocador de calor ou ambos. A diferença de pressão do filme é necessária para a retirada de vapor do equipamento, ou seja, não há equilíbrio mecânico fora da interface líquido-vapor.

Reversibilidade (equilíbrio termodinâmico) de um processo implica a ausência de transferência de massa líquida. É um caso limite do modelo de não equilíbrio, alcançado quando o fator irreversível tende a unidade. Esta condição é atingida com área interfacial elevada ou baixa taxa de fluxo de retirada de vapor. Se essas condições forem satisfeitas, o modelo irreversível da Equação 129 se torna equivalente ao modelo reversível de Venimadhavan *et al.* (1994).

Os trabalhos de Doherty e Perkins (1978) e de Castillo e Towler (1998) são casos particulares do modelo irreversível, pois os pressupostos desses autores levam a um fator irreversível unitário. Com relação aos trabalhos destes autores, a natureza e a localização dos pontos singulares não são afetadas quando a transferência de massa é incorporada e não são criadas novas fronteiras no sistema, pois o fator de irreversibilidade é igual a unitário.

Para obter uma curva residual, a composição do líquido residual ao longo do tempo foi calculada pela resolução do sistema de c equações algébrico diferenciais (DAE) dado pela Equação 134.

$$\frac{dx_i}{d\xi} = (1 - K_i \alpha_i) x_i + Da (\nu_i - \Delta \nu x_i) \Re, \quad i = 1, 2, \dots, c-1$$

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1$$
(134)

Diferentes curvas residuais podem ser calculadas substituindo os parâmetros de entrada Da , A , q e a composição líquida inicial $x_i^{(0)}$.

4.2 MODELAGEM DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

As fases líquido e vapor foram modeladas como fluidos não ideais, sendo possível também no menu do programa desenvolvido selecionar se a fase vapor pode ser ideal ou não ideal. O equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi assumido para ocorrer apenas na interface líquido-vapor e foi modelado pela abordagem gama-phi (Equação 135).

$$K_i = \frac{P_i^{sat} \gamma_i}{\Phi_i P} \quad (135)$$

Nesta equação, P é a pressão total no seio da fase de vapor, P_i^{sat} é a pressão de vapor do componente puro i na temperatura do sistema, γ_i é o coeficiente de atividade do componente i e Φ_i é definido pela Equação 136.

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp \left[-\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (136)$$

Onde T é a temperatura do sistema, $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i da fase de vapor, ϕ_i^{sat} é o coeficiente fugacidade do componente i puro na temperatura T e pressão P_i^{sat} , V_i^L é o volume molar de líquido i puro, e R é a constante universal dos gases. As pressões de vapor dos componentes puros foram calculadas pela Equação de Antoine (Equação 137), seus coeficientes $\mathcal{A}_i$, $\mathcal{B}_i$ e $\mathcal{C}_i$ dados pela Tabela 5.

$$\ln(P_i^{sat}) = \mathcal{A}_i - \frac{\mathcal{B}_i}{\mathcal{C}_i + T} \quad (137)$$

Tabela 5 – Coeficientes da equação de Antoine

Componente	Coeficientes		
	$\mathcal{A}$	$\mathcal{B}$	$\mathcal{C}$
Isobuteno (1)	20,64556	2125,74886	-33,160
Metanol (2)	23,49989	3643,31362	-33,434
MTBE (3)	20,71616	2571,58460	-34,420

Fonte: Adaptado de VENIMADHAVAN *et al.* (1994)

Os coeficientes fugacidades foram calculados com a equação de estado do virial (Equação 138).

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT} \left[B_{kk} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j y_i y_j (4B_{ik} - B_{ii} - 2B_{kk} - 2B_{ij} + B_{jj}) \right] \quad (138)$$

Na qual os segundos coeficientes do virial B_{ij} são calculados pela Equação 139.

$$B_{ij} = \frac{RT_{c,ij}}{P_{c,ij}} (B^{(0)} + \omega_i \omega_j B^{(1)}) \quad (139)$$

Na qual $B^{(0)}$ e $B^{(1)}$ são parâmetros dependentes da temperatura e da correlação generalizada de Lee e Kesler e $T_{c,ij}$, $P_{c,ij}$ e ω_{ij} são calculados pelas regras combinadas de Prausnitz *et al.* (1998). Os volumes molares dos componentes líquidos puros à temperatura T foram estimados pela equação de Rackett para líquidos saturados (Equação 140). Na qual $V_{c,i}$ é o volume crítico, $Z_{c,i}$ é o fator de compressibilidade crítico e $T_{c,i}$ é a temperatura crítica do componente i .

$$V_i^L = V_{c,i} Z_{c,i}^{(1-T/T_{c,i})^{2/7}} \quad (140)$$

As propriedades dos componentes puros são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades de componentes puros

Componente	T_c/K	P_c/MPa	$V_c/(cm^3/mol)$	Z_c	ω	$M/(g/mol)$	ν
Isobuteno (1)	417,90	3,98	238	0,272	0,192	56,106	81,84
Metanol (2)	512,64	8,14	117	0,224	0,566	32,04	29,90
MTBE (3)	497,10	3,41	329	0,272	0,264	88,15	111,74

Fonte: Adaptado de VENIMADHAVAN *et al.* (1994)

Os coeficientes de atividade foram calculados pela equação de Wilson (Equação 141) e os parâmetro de interação binária pela Equação 142.

$$\ln(\gamma_i) = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^c x_j \Lambda_{ij}\right) - \sum_{j=1}^c \frac{x_j \Lambda_{ji}}{\sum_{k=1}^c x_k \Lambda_{jk}} \quad (141)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left(-\frac{A_{ij}}{T}\right) \quad (142)$$

Os parâmetros de interação binária da equação de Wilson e volumes molares líquidos são apresentados na Tabela 7.

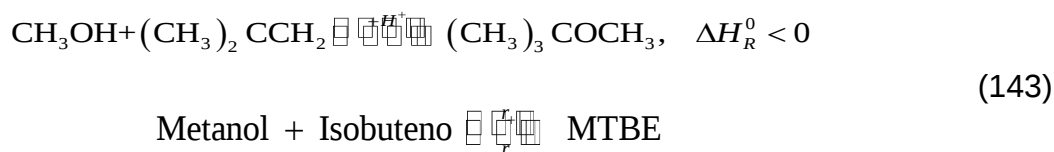
Tabela 7 – Parâmetros da Equação de Wilson

	Parâmetro de interação binária, A_{ij}/K			$V_i^L/(cm^3/mol)$
	Isobuteno (1)	Metanol (2)	MTBE (3)	
Isobuteno (1)	0	1296,72	136,658	93,33
Metanol (2)	85,5449	0	-204,503	44,44
MTBE (3)	-15,2212	746,398	0	118,80

Fonte: Adaptado de VENIMADHAVAN *et al.* (1994)

4.3 SÍNTESE DO MTBE POR DESTILAÇÃO REATIVA EM BATELADA SIMPLES

A reação química de síntese do MTBE a partir do isobuteno e metanol é dada pela Equação 143. Esta reação é catalisada heterogeneamente por um doador de prótons forte, normalmente uma resina ácida de troca iônica macroporosa forte, ou homogeneamente, normalmente empregando ácido sulfúrico (THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997).



Assim, a Equação 144 representa o sistema de equações algébrico diferenciais (DAE) que modela o processo. Os subscritos 1, 2 e 3 referem-se ao isobuteno, metanol e MTBE, respectivamente.

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{d\xi} &= (1 - K_1\alpha_1)x_1 + Da(x_1 - 1)\Re \\ \frac{dx_2}{d\xi} &= (1 - K_2\alpha_2)x_2 + Da(x_2 - 1)\Re \\ x_3 &= 1 - x_1 - x_2 \end{aligned} \quad (144)$$

4.3.1 Modelagem cinética e de equilíbrio da reação química

O modelo cinético da reação heterogênea catalisada é dado pela Equação 145, na qual k é a constante de reação direta, a_i é a atividade do componente i na fase líquida, definida como $a_i = x_i\gamma_i$ e K_{eq} é a constante de equilíbrio químico.

$$r = k \left(\frac{a_1}{a_2} - \frac{1}{K_{eq}} \frac{a_3}{a_2^2} \right) \quad (145)$$

Combinando as Equações 124 e 145 resulta a equação da taxa de reação adimensional (Equação 146), na qual a temperatura de referência para avaliação da constante cinética de referência k_{ref} foi de 333,15 K (OLIVEIRA, 2004).

$$\Re = \frac{k}{k_{ref}} \left(\frac{a_1}{a_2} - \frac{1}{K_{eq}} \frac{a_3}{a_2^2} \right) \quad (146)$$

A expressão da constante da taxa de reação química direta (k) foi calculada conforme a Equação 146 e a constante de equilíbrio químico (K_{eq}) em função da temperatura com $T_0 = 298,15$ K pela Equação 147, ambas conforme Al-Jarallah *et al.* (1988) e THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN (1997).

$$k = 243.8 \times 10^{-3} \exp \left[-11.113 \times 10^{-3} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{363.15} \right) \right] \quad (147)$$

$$\ln K_{eq} = \ln 284 - 1.49277 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - 7.7402 \times 10^1 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + 5.07563 \times 10^{-1} (T - T_0) - 9.12739 \times 10^{-4} (T^2 - T_0^2) + 1.10649 \times 10^{-6} (T^3 - T_0^3) - 6.27996 \times 10^{-10} (T^4 - T_0^4) \quad (148)$$

4.4 CÁLCULO DE CURVAS RESIDUAIS COM O MODELO IRREVERSÍVEL

A Figura 23 ilustra o algoritmo usado para resolver o sistema de equações algébrico-diferenciais (Equação 144) numericamente. A primeira etapa foi carregar as propriedades dos componentes puros, os parâmetros da equação de Wilson, os valores de Da , A , q , $x_i^{(0)}$ e a pressão na interface líquido-vapor P^* .

A temperatura inicial $T^{(0)}$ e a composição inicial do vapor $y_i^{(0)}$ foram calculadas usando um algoritmo de temperatura de ponto de bolha (SMITH; VANNES; ABBOTT, 2004). Os coeficientes de atividade foram usados nos cálculos do ELV e também para avaliar a taxa de reação adimensional. Foram obtidos os parâmetros para os cálculos da constante cinética da taxa de reação química direta (k) e para a constante de equilíbrio químico (K_{eq}).

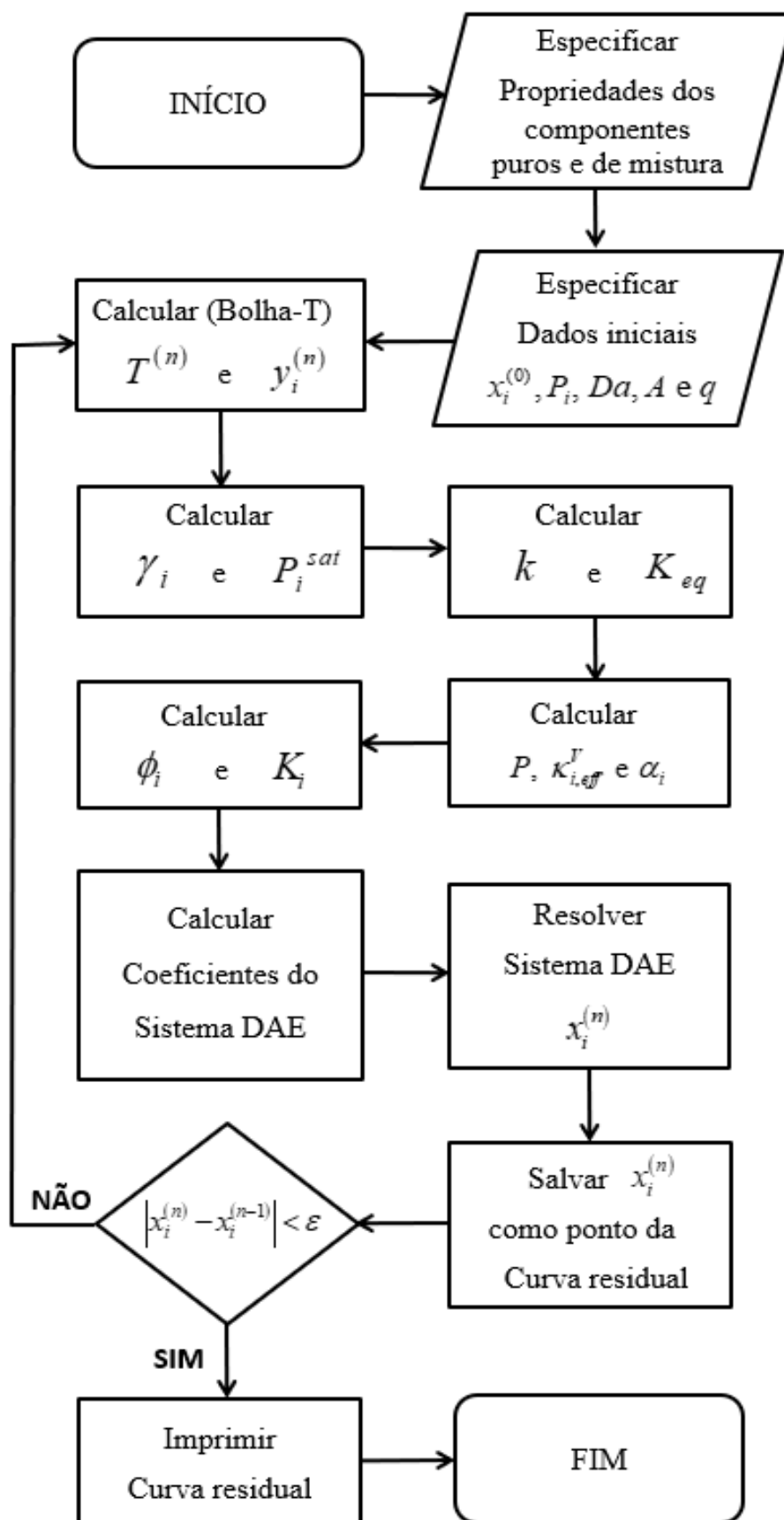
As composições iniciais de seis misturas isobuteno/metanol/MTBE foram carregadas para o cálculo das curvas residuais, conforme a Tabela 8. Elas foram escolhidas de forma a todas as regiões de destilação serem analisadas.

Tabela 8 – Composições iniciais e temperaturas de ebulição a 0,8 MPa

Component	Composição (fração molar)					
	1	2	3	4	5	6
Isobuteno (1)	0,900	0,900	0,500	0,200	0,400	0,650
Metanol (2)	0,030	0,069	0,200	0,360	0,450	0,325
MTBE (3)	0,070	0,031	0,300	0,440	0,150	0,025
Temperatura de ebulição (K)	335,5	333,9	346,2	364,0	342,6	334,3

Fonte: O Autor (2023)

Figura 23 – Diagrama de blocos do algoritmo para cálculo do RRCM



A pressão total no seio da fase vapor foi calculada pela resolução da equação de restrição (Equação 149). Esta equação representa uma função não linear univariável complexa, que dificulta o cálculo das raízes.

$$\sum_{i=1}^c y_i = \sum_{i=1}^c \alpha_i y_i^* = \sum_{i=1}^c \left(\frac{A\kappa_{gi}P^*}{RTq + A\kappa_{gi}P} \right) y_i^* = 1 \quad (149)$$

Para calcular o zero desta função (Equação 149) foi aplicado o método da bisseção, que é um método de localização de raízes muito robusto, porém não eficiente em todos os casos. Outra tentativa foi feita com o método de Newton-Raphson, pois ele converge muito mais rápido com um bom ponto inicial e se a função for suave o suficiente. Mas, em muitas simulações não se obteve convergência.

Nestes casos, estratégias especiais são necessárias para encontrar raízes de funções não tão bem comportadas ou raízes de ordem superior (OLIVEIRA; TAKAHASHI, 2020). O cálculo da pressão no seio da fase vapor foi feito empregando o comando *fzero*, que é um arquivo de função do MATLAB. Ela se baseia no método de Brent, que combina os métodos da bisseção, secante e interpolação quadrática inversa (KESKIN, 2019; MUHAMMADSHARIF *et al.*, 2019). A tolerância (ToIX) usada na função *fzero* foi o valor de 1×10^{-7} . O APÊNDICE B mostra o programa para o cálculo dos RRCMs e o link com o código do programa também disponibilizado no *github.com*.

Em seguida, foram realizados os cálculos para obtenção dos coeficientes de transferência de massa efetivos no filme da fase vapor ($\kappa_{i,eff}^V$) e fatores de irreversibilidade (α_i). A razão de coeficientes de fugacidade (Φ_i) e a constante de equilíbrio termodinâmico (K_i) são calculados. Na sequência todos os coeficientes das equações do sistema DAE são calculados. Assim, os coeficientes das equações do sistema DAE (Equação 144) são calculados a partir das propriedades termodinâmicas, cinéticas e de transferência de massa. Como estas propriedades dependem da temperatura e da composição, que mudam a cada passo no tempo, os coeficientes das equações também são recalculados a cada passo no tempo.

Em seguida, a integração numérica da Equação 144 foi realizado utilizando-se um método Runge-Kutta, para problemas rígidos (*stiffness*) com formulação implícita, usando a rotina *ode15s* do programa MATLAB. Este algoritmo é um *solver* de ordem e passo variáveis (VSVO) com base nas fórmulas numéricas de diferenciação (NDFs) de ordens 1 a 5 (SHAMPINE; REICHEL, 1997). Então, a composição do líquido

residual ($x_i^{(n)}$) é comparada com a composição da iteração anterior $x_i^{(n-1)}$. Se a diferença entre eles for maior do que a tolerância numérica (ε), que foi de 1×10^{-10} , o ciclo é reiniciado, do contrário, o algoritmo é finalizado e a curva residual é impressa no RCM. Os parâmetros numéricos usados no método ODE15s foram: a tolerância relativa (RelTol) de 1×10^{-10} ; as tolerâncias absolutas (RelAbs) para as frações molares de isobuteno, metanol e MTBE foram ambas de 1×10^{-10} e foi usada a matriz singular de massa (M) padrão. As separatrizes são calculadas utilizando-se o mesmo fluxograma (Figura 23), mas o sistema de equação algébrico diferenciais (DAE) é o oposto do empregado para calcular as curvas residuais de destilação, pois a separatriz é formada por nós instáveis, por isso, elas dividem os mapas de curvas de residuais em diferentes regiões da destilação.

4.5 ANÁLISE DINÂMICA DE UM DESTILADOR EM BATELADA SIMPLES OPERANDO IRREVERSIVELMENTE

Para elucidar a influência de parâmetros do modelo irreversível sobre as trajetórias das curvas residuais reativas foi realizada a análise dinâmica da destilação reativa em batelada simples. A mesma foi operada irreversivelmente através da construção de diagramas de bifurcação usando a *toolbox* MatCont do Matlab®. Nas análises dinâmicas foram avaliados os efeitos sobre o mapa de curvas residuais devido a variação do número de Damköhler (Da), da área interfacial (A) e da vazão de retirada de vapor (q). As posições dos pontos fixos nos mapas de curvas residuais reativas (RRCM) são dependentes dos parâmetros Da , q e A .

Os estados estacionários são determinados pela resolução da Equação 150, empregando o método da continuação numérica. O sobrescrito *ss* indica que as composições foram calculadas no estado estacionário, que pode ser um nó estável, instável ou ponto de sela. As condições iniciais para solução da Equação 150 no MatCont foram obtidas dos RRCM. O APÊNDICE B apresenta o programa MATLAB desenvolvido para o cálculo dos diagramas de bifurcação.

$$\begin{aligned}
 (1 - K_1 \alpha_1) x_1^{ss} + Da (x_1^{ss} - 1) \Re &= 0 \\
 (1 - K_2 \alpha_2) x_2^{ss} + Da (x_2^{ss} - 1) \Re &= 0 \\
 1 - x_1^{ss} - x_2^{ss} - x_3^{ss} &= 0
 \end{aligned} \tag{150}$$

A Tabela 9 apresenta os parâmetros numéricos do método da continuação usados no MATCONT em função do parâmetro de continuação utilizado para a construção de cada diagrama de bifurcação. Adapt é o número de pontos após os quais a função de adaptação será usada, CheckClosed o número de pontos a partir dos quais se verifica se a curva está fechada, FunTolerance o valor da tolerância da função, que é o primeiro critério de convergência da iteração de Newton, InitStepsize o tamanho inicial do passo, Jacobian increment o incremento usado em aproximações de diferenças finitas para funções derivadas quando não há derivadas simbólicas disponíveis, MaxCorriters o número máximo de iterações de correção, MaxNewtonIters o número máximo de iterações de Newton-Raphson antes de mudar para Newton-Chords nas iterações do corretor, MaxNumPoints o número máximo de pontos na curva, MaxStepsize o tamanho máximo do passo, MaxTestiters o número máximo de iterações para localizar um zero de uma função de teste, MinStepSize o tamanho mínimo do passo para calcular o próximo ponto na curva, TestTolerance a tolerância de funções de teste e VarTolerance a tolerância das coordenadas.

Tabela 9 – Parâmetros numéricos do método da continuação no MATCONT em função do parâmetro de continuação

Parâmetros numéricos no MATCONT	Parâmetro de continuação		
	<i>Da</i>	<i>q</i>	<i>A</i>
InitStepsize	0.001	0.001	0.1
MinStepSize	0.001	0.001	0.1
MaxStepsize	0.01	0.01	1
MaxNewtonIters	3	3	3
MaxCorriters	10	10	10
MaxTestiters	10	10	10
VarTolerance	0.001	0.001	0.001
FunTolerance	1×10^{-5}	0.001	1×10^{-5}
TestTolerance	1×10^{-6}	0.001	1×10^{-6}
Adapt	3	3	3
MaxNumPoints	300	1000	1000
CheckClosed	50	50	50
Jacobian increment	1×10^{-5}	1×10^{-7}	1×10^{-7}

Fonte: O Autor (2023)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CURVAS RESIDUAIS EMPREGANDO O MODELO IRREVERSÍVEL

Os mapas de curvas residuais reativos (RRCM) para a mistura não ideal isobuteno/metanol/MTBE são mostrados nas Figuras 24 a 30. Os RRCMs foram calculados com números de Damköhler 0,0, 1×10^{-3} , 3×10^{-3} , 1, 2, 10 e 100, simulando uma área interfacial de 10 m^2 , vazão de retirada de vapor de $0,95 \text{ mol/s}$ e pressão interfacial de 0,8 MPa, de acordo com as condições operacionais encontradas em Teixeira *et al.* (2009) e THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN (1997).

Os RRCMs das Figuras 24a a 30a foram calculados aplicando o modelo de equilíbrio com fase de gás ideal e fase líquida não ideal. As Figuras 24b a 30b foram calculadas aplicando o modelo irreversível com fases gás e líquido não ideais. A Figura 31, que representa o modelo não ideal, ilustra o efeito de variações dos parâmetros operacionais (q e A) sobre a topologia do mapa de curvas residuais reativas partindo das mesmas condições do RRCM da Figura 25b.

O RRCM calculado pelo modelo de equilíbrio equivale aos resultados presentes na literatura (THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997; VENIMADHAVAN *et al.*, 1994; VENIMADHAVAN *et al.*, 1999; Qi; FLOCKERZI; SUNDMACHER, 2004; OLIVEIRA, 2004). Para cada RRCM calculado em condição de equilíbrio foi também calculado nas mesmas condições outro aplicando o modelo irreversível. Os mapas calculados sob as mesmas condições, mas com modelos distintos foram postos juntos para comparação das topologias. Comparando os RRCMs calculados pelos modelos de equilíbrio e irreversível para cada valor de Da (0, 1×10^{-3} , 3×10^{-3} , 1, 2, 10, 100) é possível visualizar as alterações topológicas.

As curvas residuais numeradas de 1 a 6 denotam as seis composições iniciais diferentes utilizadas, de acordo com a Tabela 8. Como se pode observar, a incorporação de efeitos de transferência de massa alterou a estrutura topológica dos mapas de curvas residuais, correspondendo a alterações em produtos de destilação viáveis e posições de curvas separatrizes, conforme também observado por Qi e Sundmacher (2004).

Todos os pontos singulares calculados para cada Da e de acordo com o modelo aplicado, equilíbrio ou irreversível, estão listados na Tabela 10, que apresenta a composição e temperatura de pontos singulares à pressão interfacial de 0,8 MPa.

Tabela 10 – Pontos singulares das Figuras 24, 25, 26, 27, 28, 29 e 30. Síntese do MTBE a partir do metanol e isobuteno

<i>Da</i>	Modelo	Nó Estável (SN)				Nó Instável (U)		Ponto de Sela (S)	
		SN1	SN2	SN31	SN32	SN4	U1	S1	S2
0	Equilíbrio	(0; 0) 409,4 K	(0; 1) 401,2 K	-	-	-	(0,9340; 0,0660) 332,8 K	(0; 0,5302) 393,0 K	
	Irreversível	(0; 0) 409,4 K	(0; 1) 401,2 K	(0,4877; 0,5118) 333,7 K	(0,9375; 0,0620) 331,8 K	(1; 0) 334,5 K	(0,8523; 0,0790) 334,4 K	(0; 0,4720) 391,2 K	(0,8752; 0) 339,6 K
1×10^{-3}	Equilíbrio	(0,0442; 0,1505) 390,4 K	(0; 1) 401,2 K	-	-	-	(0,9340; 0,0660) 332,8 K	(0,0100; 0,4380) 391,1 K	-
	Irreversível	(0,0793; 0,1116) 387,8 K	(0; 1) 401,2 K	(0,4877; 0,5118) 333,7 K	(0,9375; 0,0620) 331,8 K	(1; 0) 334,5 K	(0,8523; 0,0790) 334,4 K	(0,0150; 0,4021) 389,1 K	(0,8752; 0) 339,6 K
3×10^{-3}	Equilíbrio	-	(0; 1) 401,2 K	-	-	-	-	-	-
	Irreversível	(0,0668; 0,1999) 385,6 K	(0; 1) 401,2 K	(0,4707; 0,5292) 333,9 K	(0,9375; 0,0620) 331,8 K	(1; 0) 334,5 K	(0,8523; 0,0790) 334,4 K	(0,0472; 0,2747) 386,3 K	-
≥ 1	Equilíbrio	-	(0; 1) 401,2 K	-	-	-	-	-	-
	Irreversível	-	(0; 1) 401,2 K	-	-	(1; 0) 334,5 K	(0,8878; 0,1111) 331,8 K	-	(0,8752; 0) 339,6 K

Fonte: O Autor (2023)

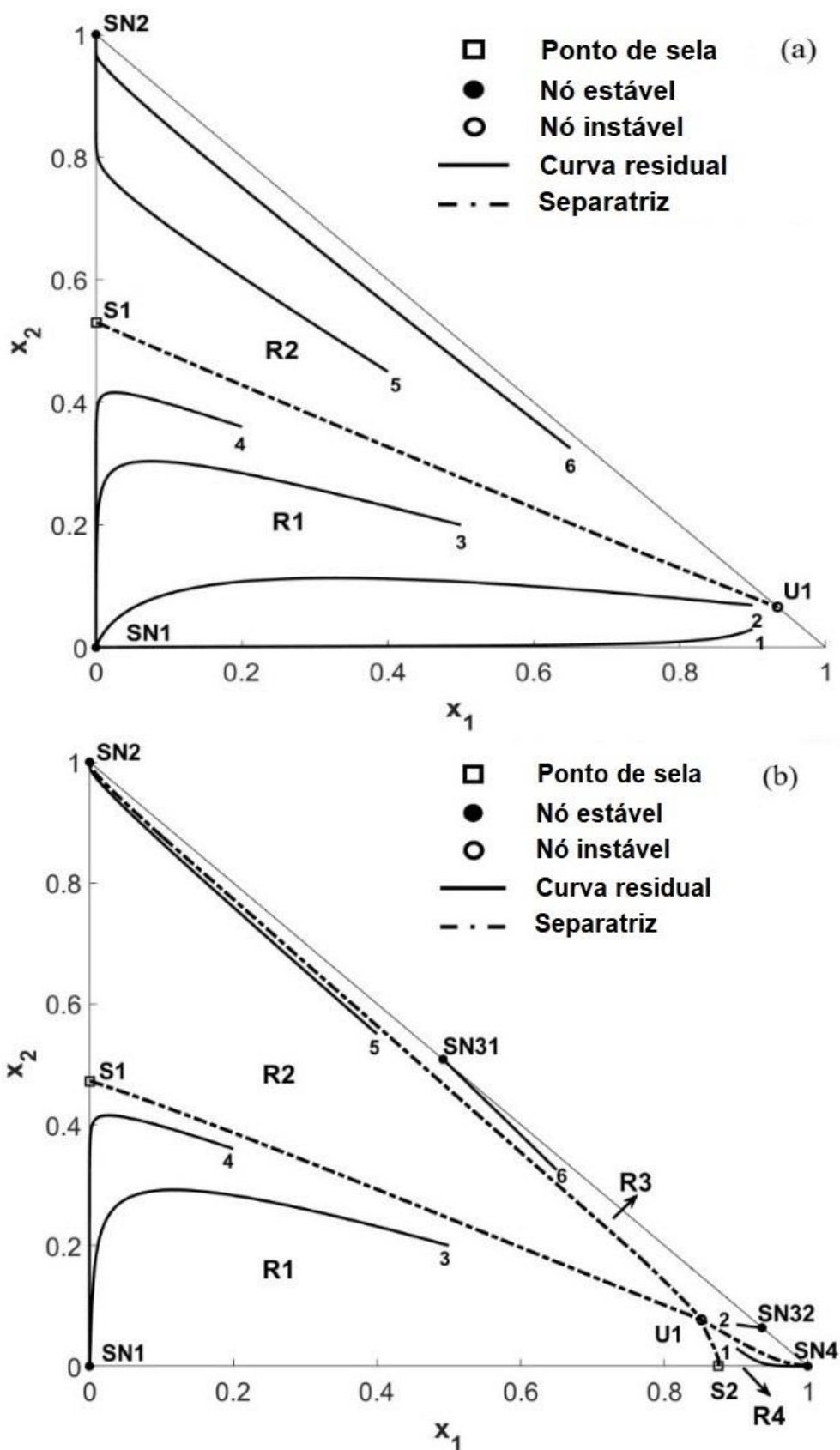
A Tabela 10 apresenta os pontos singulares presentes nos mapas de curvas residuais para a síntese do MTBE, para os diferentes valores de Da ($0,0$; 1×10^{-3} ; 3×10^{-3} e ≥ 1) e na pressão interfacial de $0,8$ MPa, calculados aplicando os modelos de equilíbrio e irreversível. Nesta pressão, as temperaturas de ebulição de cada componente puro são de $334,5$ K para o isobuteno, $401,2$ K para o metanol e $409,4$ K para o MTBE. O modelo foi validado experimentalmente comparando os dados de temperatura de ebulição e composição dos pontos singulares obtidos pelo modelo de equilíbrio com os dados apresentados na literatura (VENIMADHAVAN *et al.*, 1994).

A composição e temperatura dos nós estáveis (SN) correspondentes aos componentes puros (metanol, isobuteno e MTBE) obtidos por modelo irreversível concordam com os resultados do modelo de equilíbrio. A temperatura ao longo de uma curva residual no processo de destilação simples sempre aumenta (DONGEN; DOHERTY, 1984), mas quando ocorre uma destilação reativa, há competição entre a destilação e a reação química, daí a variação de temperatura ao longo do processo torna-se mais complexa (OLIVEIRA, 2004).

5.2 NÚMERO DE DAMKÖHLER $Da = 0$ (CASO NÃO REATIVO)

As Figuras 24a e 24b ilustram mapas de curvas residuais para o caso não reativo ($Da = 0$). O RCM calculado aplicando o modelo de equilíbrio termodinâmico (Figura 24a) mostra uma fronteira de destilação (separatriz) que divide o diagrama em duas regiões de destilação, denominadas R1 e R2. A separatriz conecta dois pontos fixos, o azeótropo binário metanol/MTBE (ponto de sela S1) no ponto $x = (0; 0,5302)$ e $393,0$ K e o isobuteno/metanol (nó instável U1) no ponto $x = (0,9340; 0,0660)$ e $332,8$ K, esses pontos estão de acordo com os calculado por Qi, Flockerzi, Sundmacher (2004). Assim, existem dois nós estáveis no sistema: MTBE puro (SN1) no ponto $x = (0; 0)$ e $409,4$ K, localizado na região de destilação R1 e com composições iniciais 1, 2, 3 e 4; e outro nó no metanol puro (SN2) no ponto $x = (0; 1)$ e $401,2$ K, localizado na região R2 e com composições iniciais 5 e 6. Qi, Flockerzi, Sundmacher (2004) propuseram um método simples baseado em uma superfície de ponto singular potencial (PSPS) e obtiveram composições semelhantes para os pontos singulares S1 e U1 em $Da = 0$ deste estudo. Essa mesma topologia foi obtida por outros estudos relatados na literatura (OLIVEIRA, 2004; THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997; VENIMADHAVAN *et al.*, 1994; VENIMADHAVAN *et al.*, 1999; QI; FLOCKERZI; SUNDMACHER, 2004), conforme observado na Figura 24a.

Figura 24 – RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 0$ (não reativo); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m². (a) Equilíbrio e (b) Irreversível.



Fonte: O Autor (2023)

O mapa de curvas residuais da Figura 24b, obtido a partir da aplicação do modelo irreversível, apresenta alterações topológicas com relação ao da Figura 24a, obtido a partir do modelo de equilíbrio. Percebe-se que são formadas quatro separatrizes que dividem o RCM (Figura 24b) em quatro regiões de destilação, denominadas R1, R2, R3 e R4. Novos pontos singulares SN31, SN32, SN4 e S2 são formados e ocorrem deslocamentos da separatriz S1 – U1 e dos pontos singulares S1 e U1. O azeótropo binário (U1) obtido do modelo reversível (Figura 24a) se torna um azeótropo ternário isobuteno/metanol/MTBE (U1) no ponto $x = (0,8515; 0,0771)$ e 334,6 K, devido ao efeito de transferência de massa, conforme observado por Qi e Sundmacher (2004). Forma-se uma nova separatriz S2 – U1, na qual a composição do azeótropo binário isobuteno/MTBE (S2) é $x = (0,8750; 0)$ a 339,6 K. Esse limite de composição (S2 – U1) separa a região original R1, observada no modelo de equilíbrio (Figura 24a), nas novas regiões R1 e R4, observadas no modelo irreversível (Figura 24b). A composição do azeótropo binário metanol/MTBE (S1) no ponto $x = (0; 0,4720)$ e 391,2 K foi alterada em relação ao azeótropo equivalente S1 calculado pelo modelo de equilíbrio e a fronteira de destilação S1 - U1 foi deslocada. Esses deslocamentos das fronteiras de destilação são causados pela azeotropia dinâmica (SCHLÜNDER, 1984; DOHERTY; CALDAROLA, 1985; SILVA *et al.*, 2003; TEIXEIRA *et al.*, 2009).

Na região de destilação R1 há um nó estável (SN1) no MTBE puro para o modelo de equilíbrio (Figura 24a), conforme observado na literatura (OLIVEIRA, 2004; THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997; VENIMADHAVAN *et al.*, 1994; VENIMADHAVAN *et al.*, 1999; Qi; FLOCKERZI; SUNDMACHER, 2004). A região R1 calculada pelo modelo irreversível (Figura 24b) se assemelha a calculada pelo modelo anterior. Na região R2, a partir de qualquer composição inicial, o metanol puro (SN2) é obtido em ambos os modelos.

Na região R3 ocorre multiplicidade de estados estacionários, para cada composição inicial (2 e 6), o sistema converge para um azeótropo binário isobuteno/metanol com composições diferentes (SN31 e SN32), como visto na Tabela 10. O comportamento das curvas residuais nesta região demonstrou ser muito sensível à composição inicial, que é uma característica de sistemas caóticos (ZHANG *et al.*, 2019), como observado em reatores de polimerização (TEYMOUR; RAY, 1991). A linha que liga isobuteno puro (SN4) e metanol puro (SN2) é formada por nós estáveis (STROGATZ, 2018). A formação da região de destilação R3 é resultado do efeito da transferência de massa (Silva *et al.*, 2003;

QI; SUNDMACHER, 2004; TEIXEIRA *et al.*, 2009). Qualquer composição inicial dentro da região menor R4 converge para a produção de isobuteno puro (SN4).

5.3 NÚMERO DE DAMKÖHLER $Da = 1 \times 10^{-3}$

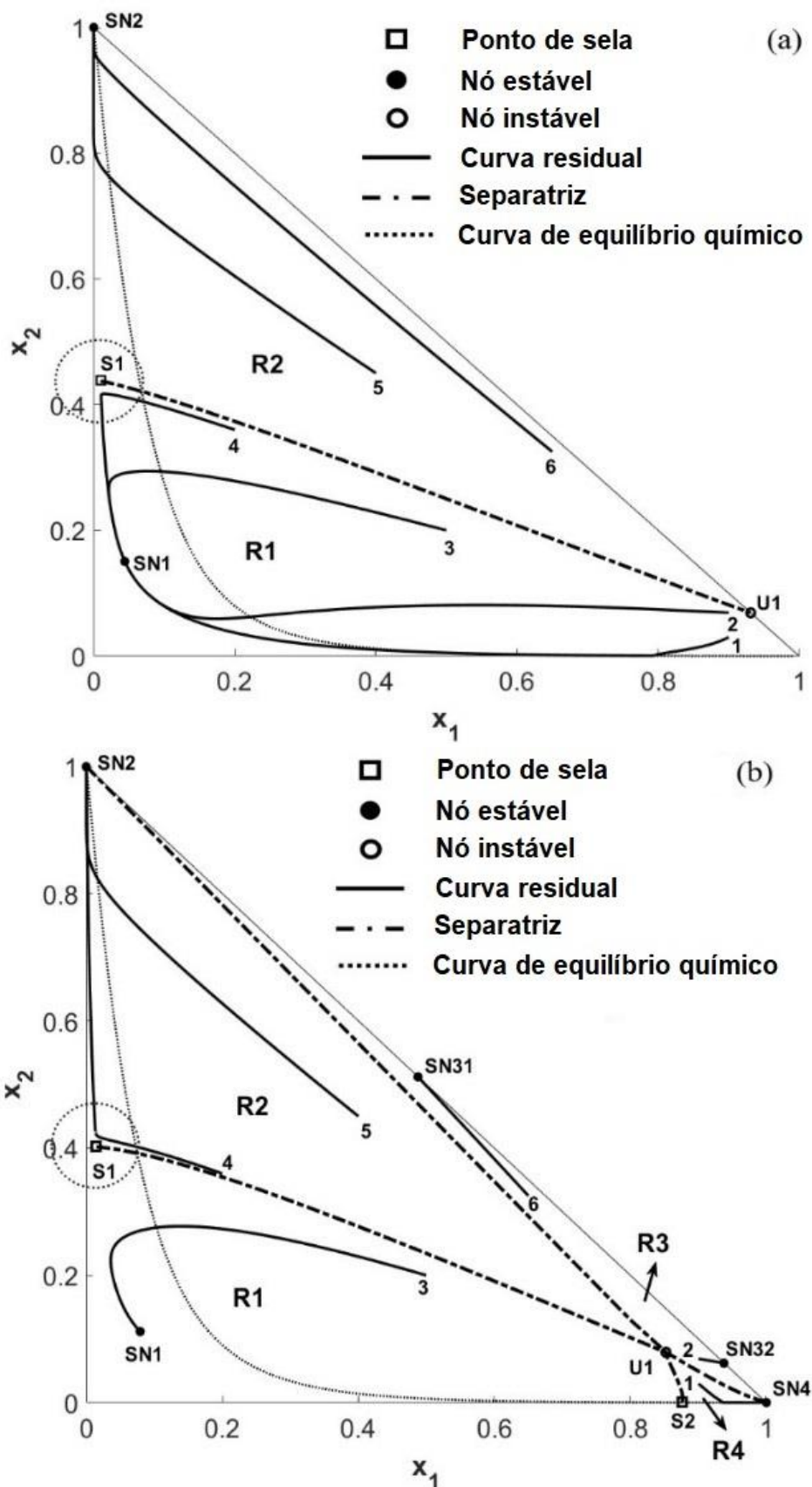
Nos RRCMs das Figuras 25a e 25b, a destilação e a reação química reversível de síntese do MTBE ocorrem simultaneamente. Como pode ser observado nas Figuras 24a e 24b, a competição entre reação química e destilação afetou a topologia dos mapas. Ocorreram alterações na composição do ponto de sela S1, na composição do nó estável SN1 e deslocamento na fronteira de destilação S1 – U1. O ponto de sela S1 na Figura 24a em $x = (0; 0,5302)$ e 393,0 K, moveu-se para o interior do mapa, formando o azeótropo ternário S1 em $x = (0,0100; 0,4380)$ e 391,1 K (Figura 25a), este comportamento está de acordo com o observado na literatura (THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997). Como resultado, a separatriz que liga S1 e o ponto instável U1 ao azeótropo binário isobuteno/metanol foi deslocada (Figura 25a). A nova região de destilação R2 (Figura 25a) é semelhante à região equivalente na Figura 24a, na qual as composições iniciais 5 e 6 convergem para o nó estável SN2 formando metanol puro no ponto $x = (0; 1)$ e 401,2 K.

Por outro lado, a topologia da região R1 na Figura 25a difere da região correspondente na Figura 24a porque o nó estável SN1 é composto por uma mistura ternária no ponto $x = (0,0442; 0,1505)$ e 390,4 K em vez de MTBE puro em $x = (0; 0)$ e 409,4 K.

Na Figura 25b podem ser observadas alterações topológicas adicionais devido ao efeito da competição entre a reação química e a transferência de massa. As mudanças na topologia do RRCM da Figura 25b, em relação ao RRCM equivalente para o modelo de equilíbrio (Figura 25a), foram a formação de um segundo ponto de sela S2 (Figura 25b); o azeótropo binário U1 na Figura 25a, previsto pelo modelo de equilíbrio, foi movido para o interior do RRCM formando um azeótropo ternário U1 em $x = (0,8523; 0,0790)$ e 334,4 K na Figura 25b. Esta mudança de composição, ou deslocamento da fronteira de destilação, foi resultado da incorporação dos efeitos de transferência de massa. Isto é uma indicação de que há multiplicidade de estados estacionários devido aos efeitos de transferência de massa, conforme observado na literatura (QI; SUNDMACHER, 2004).

Como se pode observar na Figura 25b, o azeótropo binário isobuteno/MTBE

Figura 25 – RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 1 \times 10^{-3}$ (reativo); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m². (a) Equilíbrio e (b) Irreversível.



Fonte: O Autor (2023)

(S2) em $x = (0,8766; 0)$ e 339,5 K e o azeótropo ternário S1 em $x = (0,0150; 0,4021)$ e 389,1 K estão ligados ao azeótropo ternário U1 pelas duas separatrizes. O azeótropo ternário (SN1) em $x = (0,0793, 0,1116)$ e 387,8 K na região de destilação R1 é mais rico em MTBE do que o previsto pelo modelo reversível (Figura 25a) (THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997). A região de destilação R2 na Figura 25b é topologicamente diferente da região R2 no modelo reversível (Figura 25a), por causa da formação da região R3 e do deslocamento da fronteira de destilação S1 – U1. Esses fenômenos estão associados à incorporação de efeitos de transferência de massa, de acordo com Qi e Sundmacher (2004) e Teixeira *et al.* (2009).

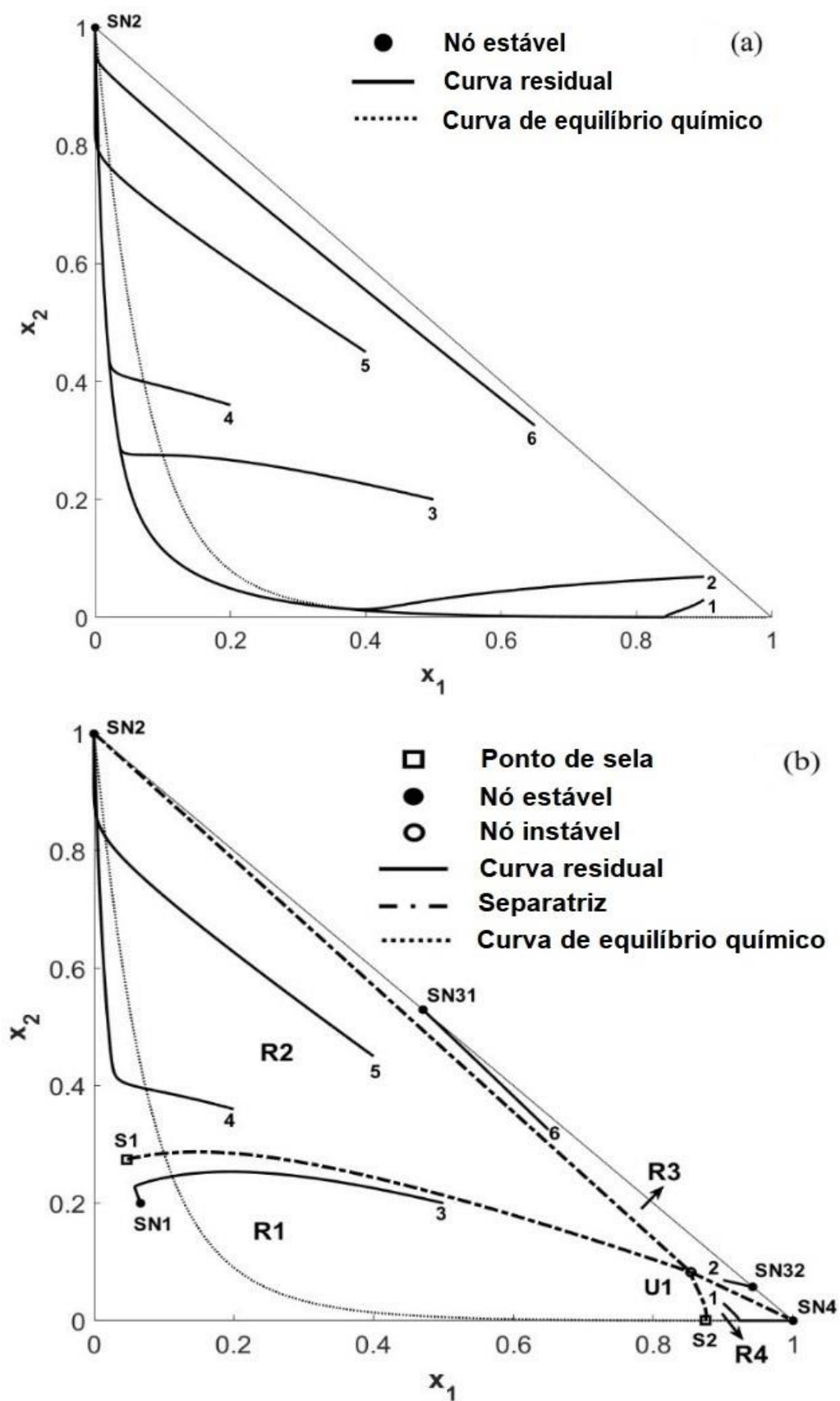
As regiões de destilação R3 e R4 nas Figuras 24b e 25b são semelhantes. O deslocamento da composição do nó estável SN1 de MTBE puro (Figura 24b) para uma mistura ternária rica em MTBE em $x = (0,0793; 0,1116)$ e 387,8 K indica uma tendência da curva residual se aproximar da curva de equilíbrio químico com o aumento do número de Da , como observado por THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN (1997). Este deslocamento é uma consequência da combinação dos efeitos da transferência de massa (QI; SUNDMACHER, 2004) e da cinética química do sistema (OLIVEIRA, 2004).

Um fenômeno interessante, consequente da transferência de massa e da cinética química pode ser observado na curva residual que parte da composição inicial 4. Com $Da = 0$ (Figura 24b) MTBE puro (SN1) em $x = (0; 0)$ e 409,4 K foi obtido, enquanto com $Da = 1 \times 10^{-3}$ (Figura 25b) a partir da mesma composição inicial o metanol puro (SN2) em $x = (0; 1)$ e 401,2 K. Resultado semelhante foi obtido por Teixeira *et al.* (2009) ao estudar a destilação simples em batelada do sistema não ideal metanol/isopropanol/água.

5.4 NÚMERO DE DAMKÖHLER $Da = 3 \times 10^{-3}$

O número de Damköhler foi aumentado para 3×10^{-3} e novos mapas de curvas residuais foram calculados, conforme mostrado nas Figuras 26a e 26b. Com este aumento o efeito da reação química se intensifica frente a competição com a transferência de massa. A topologia do RRCM no modelo de equilíbrio termodinâmico (Figura 26a) em relação à Figura 25a foi modificada, pois o efeito de reação química foi intensificado pelo aumento de Da .

Figura 26 – RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 3 \times 10^{-3}$ (reativo); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m². (a) Equilíbrio e (b) Irreversível



Fonte: O Autor (2023)

O nó estável SN1 (azeótropo ternário) e o ponto de sela S1 observado na Figura 25a coincidem entre si na Figura 26a e desaparecem com pressão interfacial de 0,8 MPa, como observado também por THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN (1997). Assim, na Figura 26a, todas as curvas residuais se aproximam da curva de equilíbrio químico, pois ocorre o desaparecimento da fronteira de destilação (separatriz). Entre as regiões de destilação R1 e R2 a separatriz S1 – U1 foi extinta, e todas as composições iniciais (1, 2, 3, 4, 5 e 6) convergem para a produção de metanol puro (SN2).

A topologia do RRCM no modelo de equilíbrio termodinâmico (Figura 26a) em relação à Figura 25a foi modificada, pois o efeito de reação química foi intensificado pelo aumento do Da . O nó estável SN1 (azeótropo ternário) e o ponto de sela S1 observado na Figura 25a coincidem entre si na Figura 26a, como observado também por THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN (1997).

O RRCM da Figura 26b obtido pelo modelo irreversível é semelhante ao mostrado na Figura 25b, uma vez que houve apenas um pequeno aumento no número de Damköhler. O ponto de sela S1 em $x = (0,0472; 0,2747)$ e 386,3 K e o nó estável SN1 (azeótropo ternário) em $x = (0,0668; 0,1999)$ e 385,6 K estão mais próximos em comparação com os pontos equivalentes na Figura 25b. Esta mudança topológica é resultado de um efeito mais acentuado da reação química com a transferência de massa, devido ao aumento do número de Damköhler (THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997).

As regiões de destilação R3 e R4, formadas devido ao efeito da transferência de massa, também estão presentes, de forma semelhante aos RRCMs com números de Damköhler mais baixos. Nessas duas regiões, os efeitos de transferência de massa são mais significantes do que os efeitos da reação química, pois os efeitos da transferência de massa fizeram surgir as regiões R3 e R4. Este fato independe dos valores de Da estudados até aqui. Além disso, comparando-se o RRCM da Figura 26a com o da Figura 26b, observa-se que a topologia do RRCM foi modificada, pois a separatriz do modelo de equilíbrio desaparece, enquanto no modelo irreversível no modelo irreversível elas continuam.

5.5 NÚMERO DE DAMKÖHLER $Da = 1$

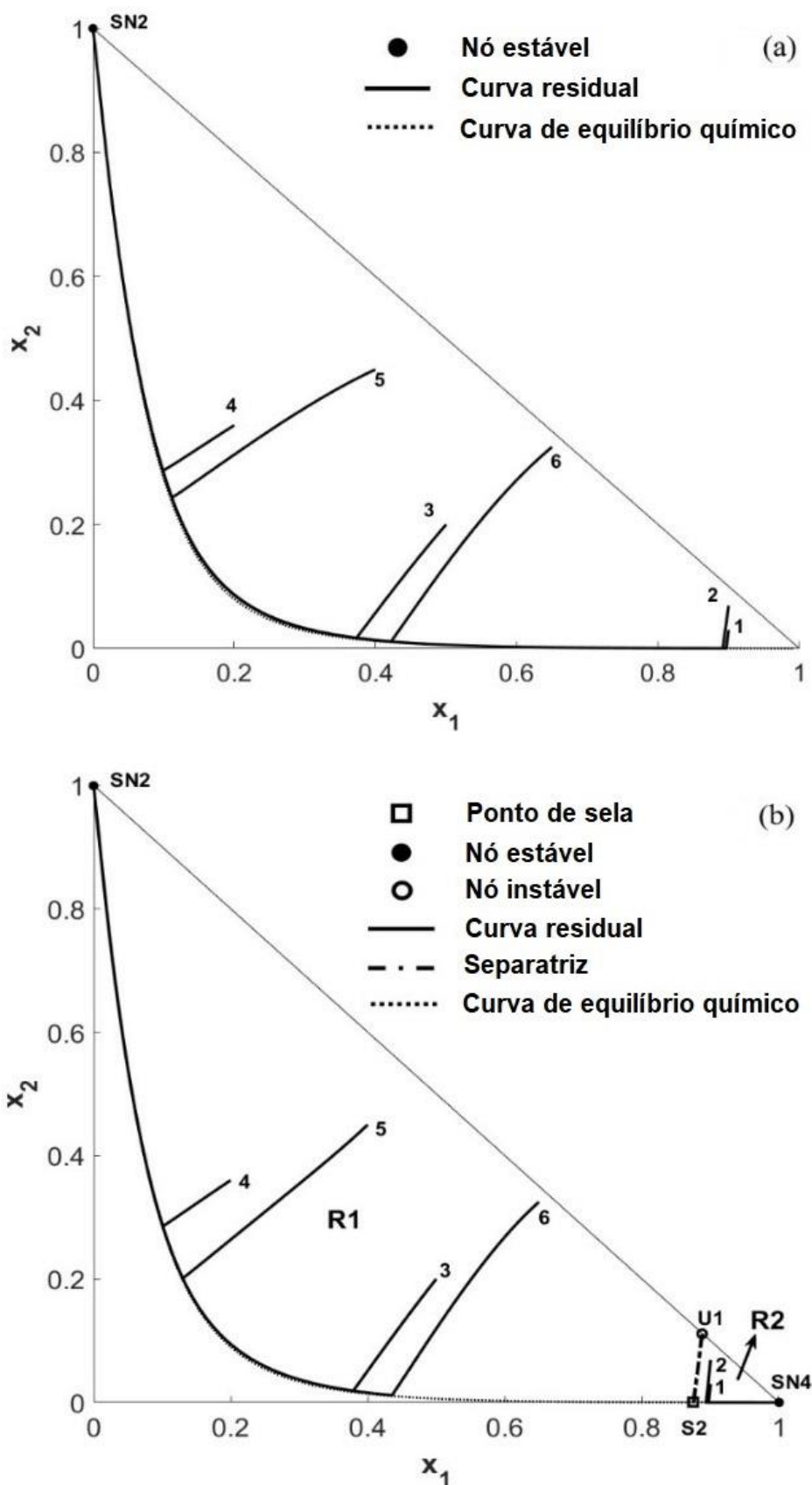
Quando $Da = 1$ o tempo característico de processo e o tempo característico de reação química são equivalentes (THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997). Nesta condição, os RRCMs obtidos pelo modelo de equilíbrio termodinâmico (Figura 27a) e pelo modelo irreversível (Figura 27b) têm topologias similares. As curvas residuais do RRCM na Figura 27a estão mais próximas da curva de equilíbrio químico do que as da Figura 26a. Essa mudança topológica ocorreu devido ao aumento do número de Damköhler. Como pode ser observado na figura, onde para qualquer composição inicial (1, 2, 3, 4, 5 e 6), as curvas residuais se movem em direção à curva de equilíbrio químico e convergem para o nó estável SN2. Esta observação está de acordo com os resultados obtidos por THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN (1997), Venimadhavan *et al.* (1994) e Oliveira (2004).

No caso do modelo irreversível (Figura 27b), com o aumento do número de Damköhler as regiões de destilação R3 e R4 visualizadas no RRCM da Figura 26b desaparecem no RRCM da Figura 27b. Nessas regiões, os efeitos da transferência de massa perderam significância frente ao aumento do efeito da reação química, assim neste mapa coexistem duas novas regiões de destilação R1 e R2.

A região R1 apresenta um comportamento semelhante ao RRCM sob equilíbrio termodinâmico (Figura 27a). Por outro lado, qualquer curva residual na região R2 converge para o nó estável (SN4) formando isobuteno puro. Essas regiões são separadas por uma nova fronteira de destilação formada por dois azeótropos, quais sejam, MTBE/isobuteno (ponto de sela S2) em $x = (0,8752; 0)$ e 339,6 K e metanol/isobuteno (nó instável U1) em $x = (0,8878; 0,1111)$ e 331,8 K. A região R1 apresenta comportamento semelhante ao RRCM sob equilíbrio termodinâmico.

Comparando-se agora a Figura 27b com a Figura 26b de $Da = 3 \times 10^{-3}$ partindo da composição inicial 2, o azeótropo binário isobuteno/metanol (SN32) com composição $x = (0,9375; 0,0620)$ e 331,8 K foi obtido. Enquanto na Figura 27b partindo da composição inicial 2 e com $Da = 1$ foi produzido o isobuteno puro (SN4) em $x = (1; 0)$ e 334,5 K.

Figura 27 – RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 1$ (equilíbrio químico); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m². (a) Equilíbrio e (b) Irreversível



Fonte: O Autor (2023)

5.6 NUMERO DE DAMKÖHLER $Da > 1$ (EQUILÍBRIO QUÍMICO)

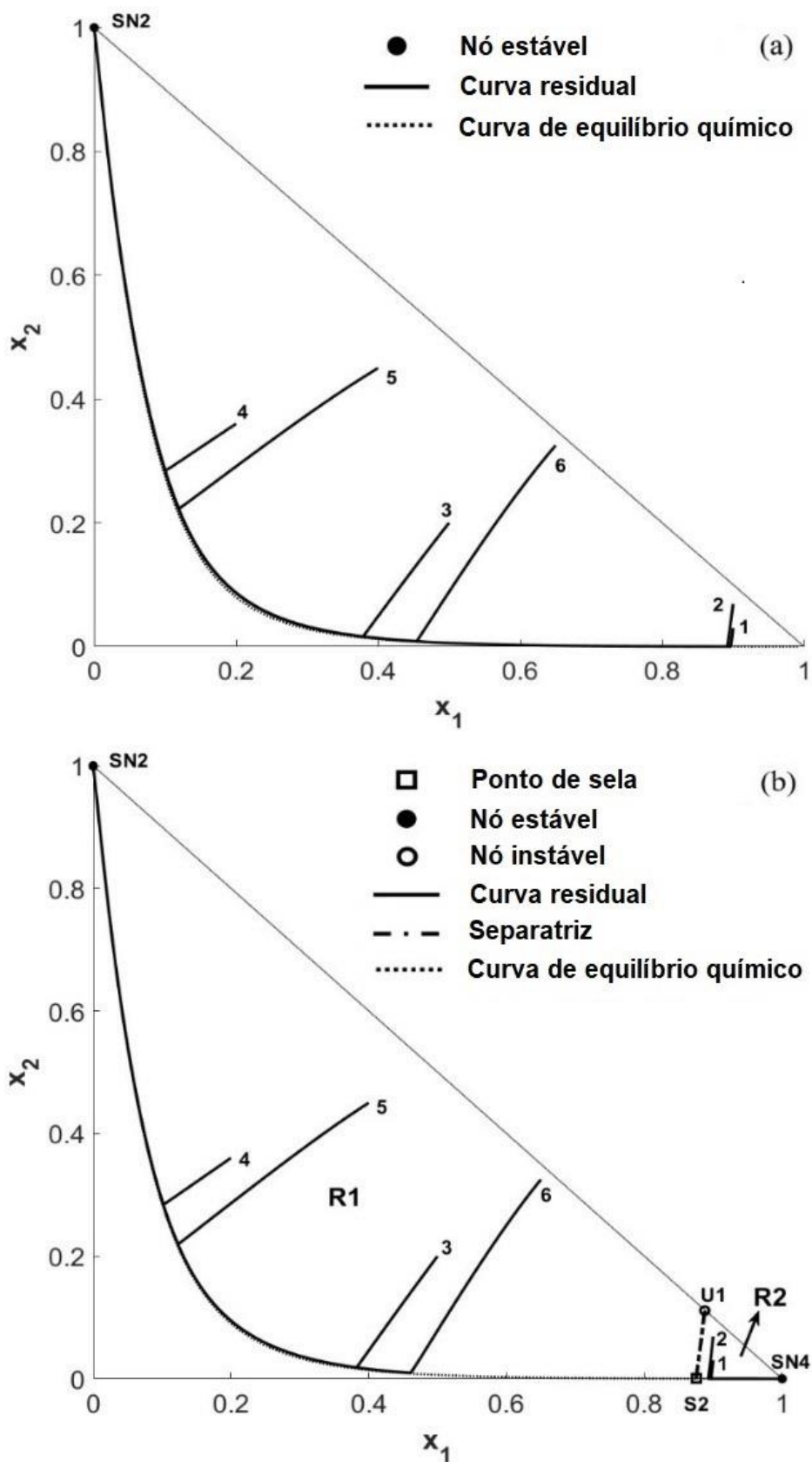
Para números de Damköhler altos ($Da > 1$) o equilíbrio químico foi alcançado em ambos os modelos, equilíbrio termodinâmico e irreversível. Para qualquer composição inicial (1, 2, 3, 4, 5 e 6) todas as curvas residuais se aproximam da curva de equilíbrio químico e convergem para ela mais rapidamente à medida que Da aumenta desde o valor inicial de 2 até 100, conforme observado por THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN (1997) e Martínez *et al.* (2020) em ambos os modelos. Para o modelo de equilíbrio e valores mais elevados de Da (Figuras 28a, 29a e 30a), o único nó estável no sistema é o metanol puro (SN2), conforme observado por Venimadhavan *et al.* (1994).

Para o modelo irreversível, a região R1 (Figuras 28b, 29b e 30b) apresenta um comportamento semelhante aos RRCMs obtidos a partir do modelo de equilíbrio termodinâmico (Figuras 28a, 29a e 30a). No entanto, na região R2 a partir de qualquer composição inicial as curvas residuais convergem sobre a curva de equilíbrio químico para o nó estável (SN4) formado por isobuteno puro. As regiões R1 e R2 são separadas pela fronteira de destilação (U1 – S2), assim como observado com $Da = 1$. Portanto, os produtos viáveis são alterados devido ao efeito da transferência em massa, conforme observado por Qi e Sundmacher (2004).

Os efeitos da transferência de massa sobre a composição inicial 2, como obtido em $Da = 1$, foi observado em $Da > 1$, conforme observado por Martínez *et al.* (2020) (Figuras 28b, 29b, 30b). Com o $Da = 3 \times 10^{-3}$ (Figura 26b), o azeótropo binário isobuteno/metanol (SN32) em $x = (0,9375; 0,0620)$ e 331,8 K foi obtido, enquanto em $Da > 1$ isobuteno puro (SN4) com $x = (1; 0)$ e 334,5 K foi obtido.

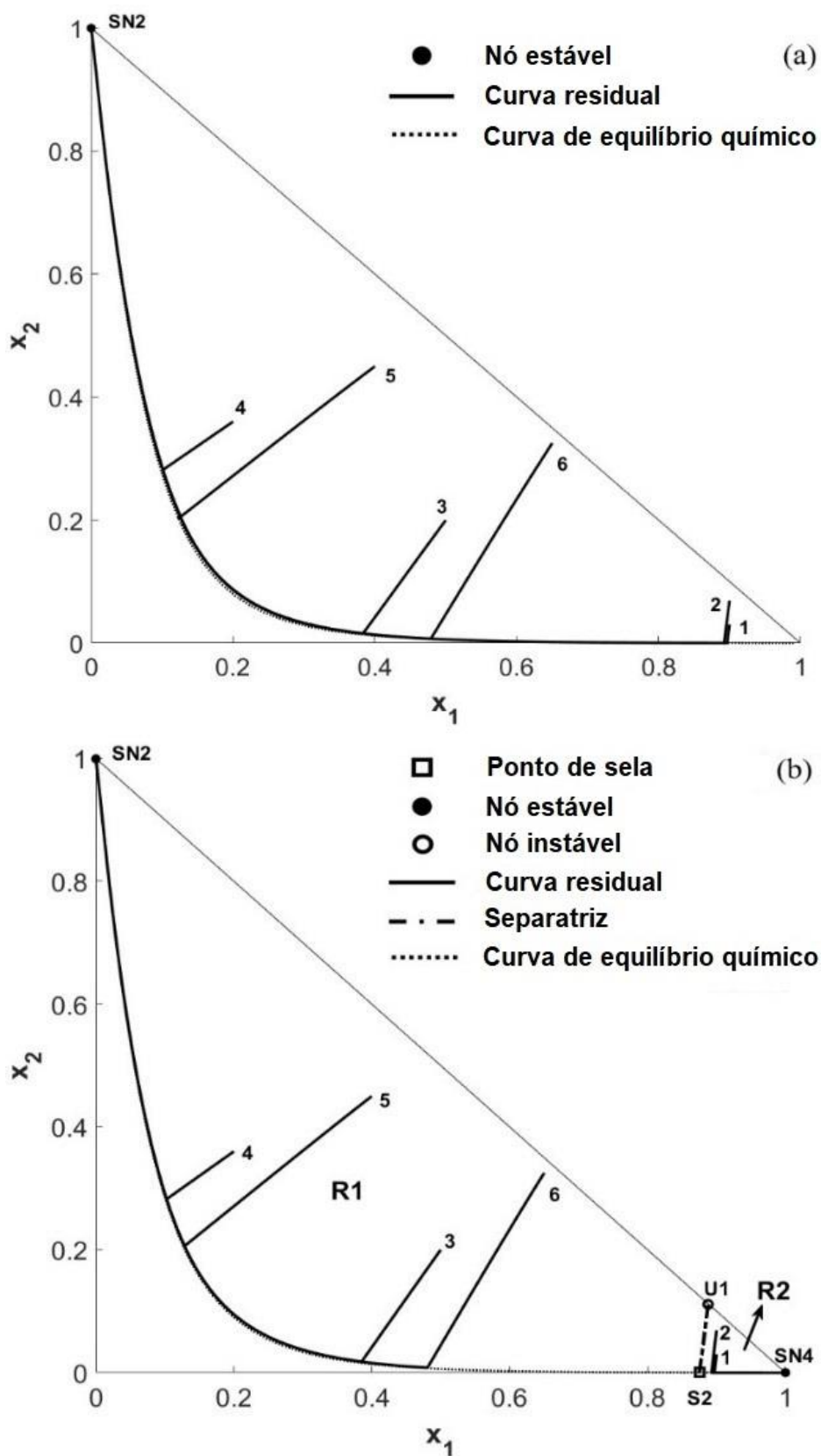
Logo, observa-se que o aumento do Da não é favorável a produção do MTBE, que é o produto principal da reação, por causar o deslocamento da reação química no sentido inverso.

Figura 28 – RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 2$ (equilíbrio químico); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m². (a) Equilíbrio e (b) Irreversível



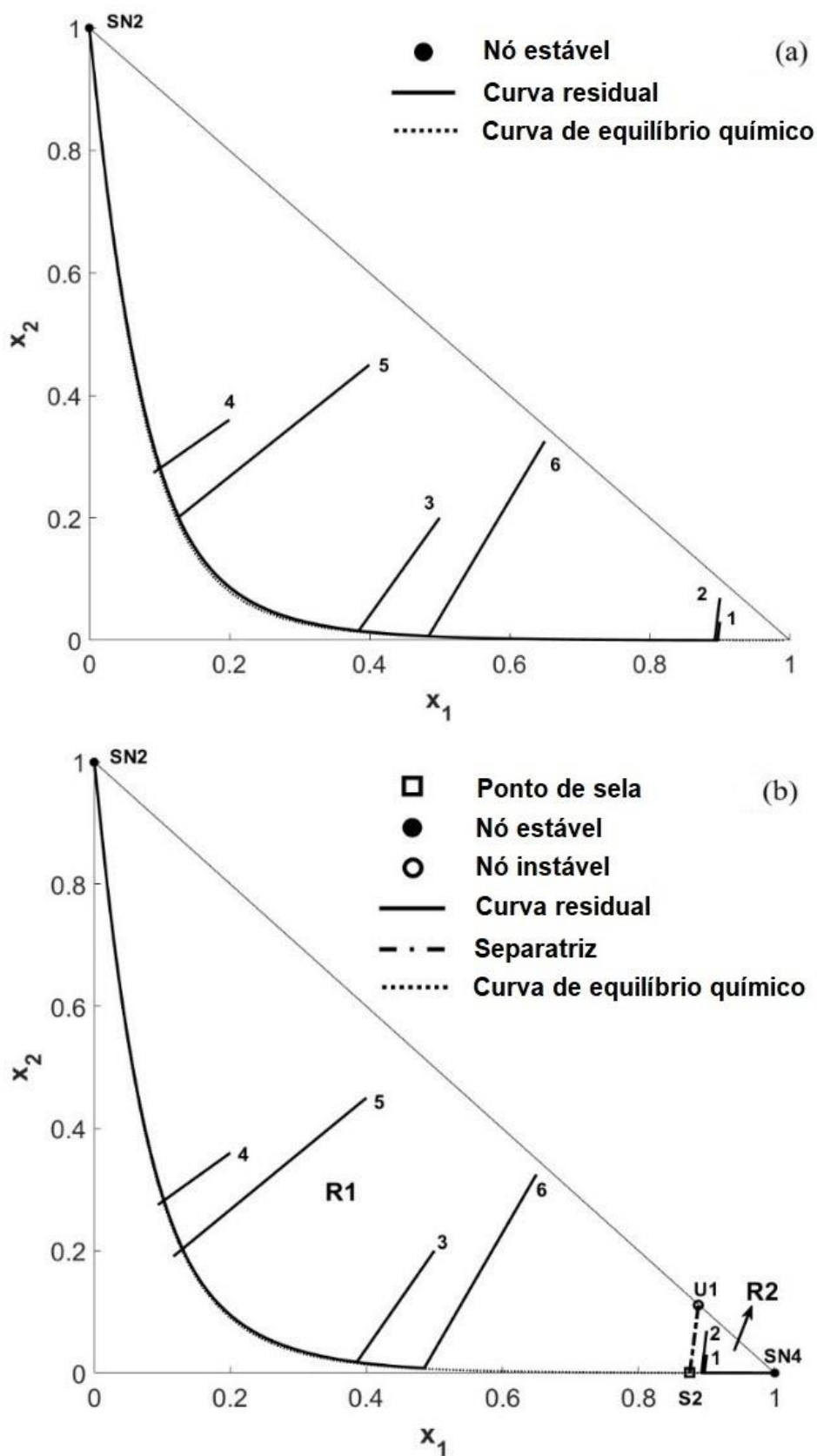
Fonte: O Autor (2023)

Figura 29 – RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 10$ (equilíbrio químico); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m². (a) Equilíbrio e (b) Irreversível



Fonte: O Autor (2023)

Figura 30 – RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa. $Da = 100$ (equilíbrio químico); $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m². (a) Equilíbrio e (b) Irreversível



Fonte: O Autor (2023)

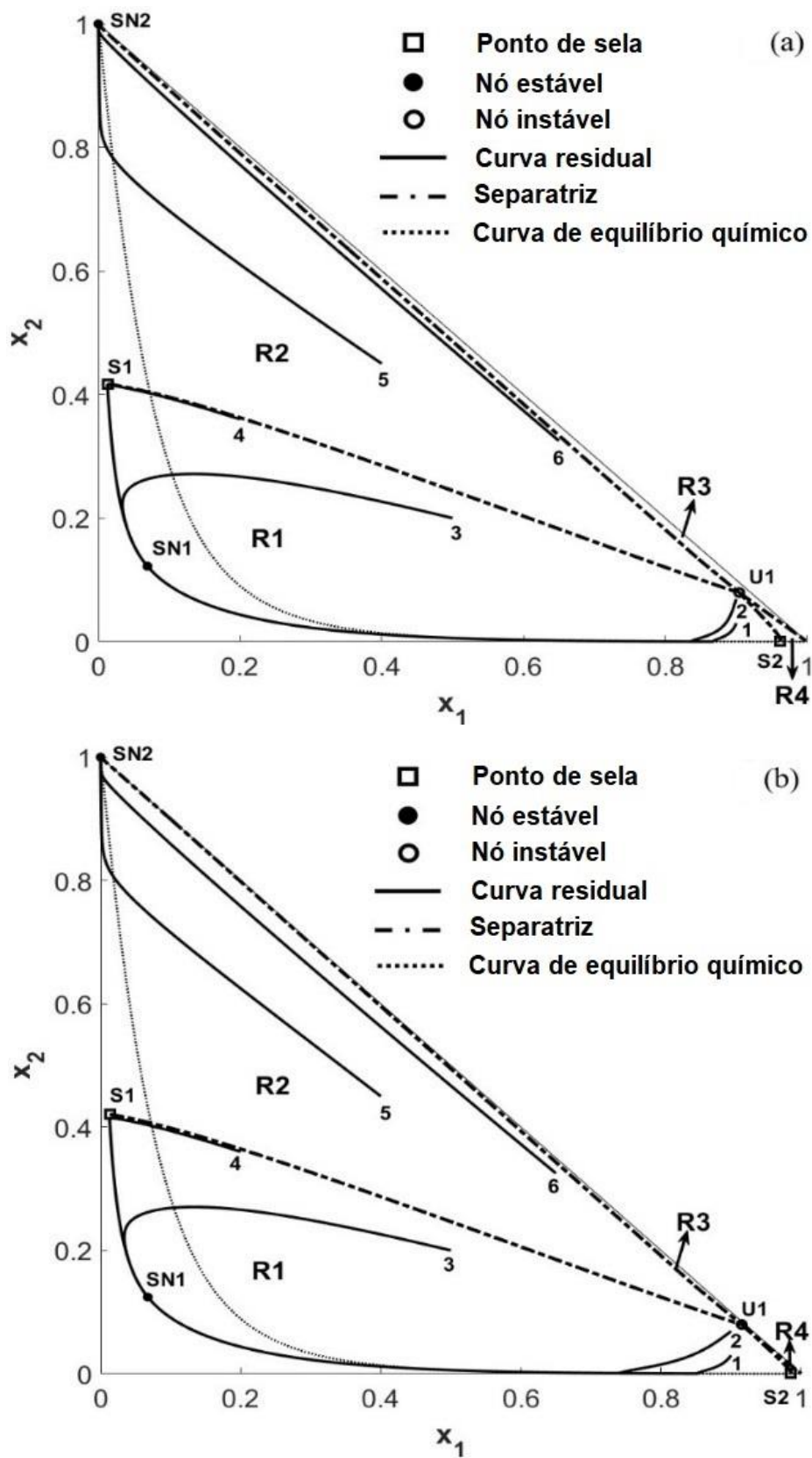
5.7 EFEITO DAS MUDANÇAS DE PARÂMETROS OPERACIONAIS

A Figura 31 ilustra o efeito dos parâmetros operacionais A e q nos RRCMs. As simulações da Figura 31 começaram a partir de condições semelhantes à Figura 25b. Além disso, Venimadhavan *et al.* (1994) mostraram que a uma dada pressão operacional é possível superar uma fronteira de destilação determinando um número de Damköhler suficientemente alto. A comparação entre a Figura 31a e a Figura 25b mostram que a diminuição da vazão de vapor promoveu a redução das regiões R3 e R4, enquanto as regiões R1 e R2 aumentaram. Comportamento semelhante também foi observado na Figura 31b pelo aumento da área interfacial.

Um aumento da área interfacial, bem como uma diminuição da vazão de retirada de vapor, reduz os efeitos da transferência de massa e o fator de irreversibilidade (Equação 130) aproxima-se da unidade. Assim, os RRCMs das Figuras 31a e 31b, calculados pelo modelo irreversível, aproximam-se do RRCM da Figura 25a, obtido pelo modelo de equilíbrio termodinâmico. As composições dos azeótropos e as posições dos limites da destilação também foram deslocadas, conforme observado por Silva *et al.* 2003; Teixeira *et al.* 2009 e Sundmacher *et al.*, 2002. As composições iniciais 1 e 2 na Figura 25b produzem isobuteno (SN4) e um azeótropo binário isobuteno/metanol (SN32), mas o aumento da área interfacial (Figura 31a) e a diminuição da vazão de retirada de vapor (Figura 31b) causam o deslocamento dos limites de destilação e, conseqüentemente, as composições iniciais 1 e 2 produzem MTBE (SN1), favorecendo o produto principal da reação.

Os resultados das simulações mostram que as mudanças topológicas nos RRCMs e os produtos viáveis da destilação reativa podem ser alterados pela manipulação das variáveis operacionais A e q . As escolhas apropriadas para a área interfacial (A) e a vazão de retirada de vapor (q) podem maximizar a conversão no produto desejado. Isso é possível por que a manipulação das variáveis operacionais permite cruzar uma fronteira de destilação anteriormente existente, e por isso, pode influenciar a seletividade da reação química (THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997; VENIMADHAVAN *et al.*, 1999; BAUR *et al.*, 2000; OLIVEIRA, 2004; KAUR; CHUGH; SANGAL, 2020). Estas simulações são a validação do modelo irreversível proposto neste trabalho, pois com a redução da vazão de retirada de vapor (Figura 31a) ou o aumento da área interfacial (Figura 31b) as topologias destes RRCMs

Figura 31 – RRCMs da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa (Irreversível). $Da = 1 \times 10^{-3}$ (reativo). (a) $q = 0,25$ mol/s e $A = 10$ m²; (b) $q = 0,95$ mol/s e $A = 100$ m².



Fonte: O Autor (2023)

retornam a topologia original da literatura, a qual emprega o modelo de equilíbrio termodinâmico (Figura 25a).

No modelo de não equilíbrio as informações de projeto da coluna RD devem ser especificadas para que a área interfacial possa ser calculada (TAYLOR; KRISHNA, 2000). Para colunas de bandeja, a área interfacial efetiva é $A = a' h_f A_b$, na qual a' é a área interfacial por unidade de volume de espuma, h_f é a altura da espuma, e A_b é a área borbulhante. Para colunas empacotadas a área interfacial é $A = a' h A_c$, onde h é a altura de uma seção empacotada e A_c é a área transversal da coluna (KRISHNA; TAYLOR, 1993). A redução da área interfacial na coluna empacotada devido à má distribuição de vapor interno e fluxos líquidos sobre a área transversal causam baixo desempenho. A operação de colunas de bandejas com vertedouros altos sob regime de espuma é geralmente preferida nas operações de destilação reativa, porque fornece áreas interfaciais elevadas (DEVARAJA; KISS, 2022).

5.8 VERIFICAÇÃO DE CAOS NA REGIÃO DE DESTILAÇÃO R3

Na região R3 das Figuras 24b, 25b e 26b foi verificada multiplicidade de estados realizando simulações que partiram das condições iniciais 2 e 6 (Tabela 8). Afim de aprofundar a análise foram realizadas múltiplas simulações partindo de múltiplas condições iniciais, conforme apresentado na Tabela 11.

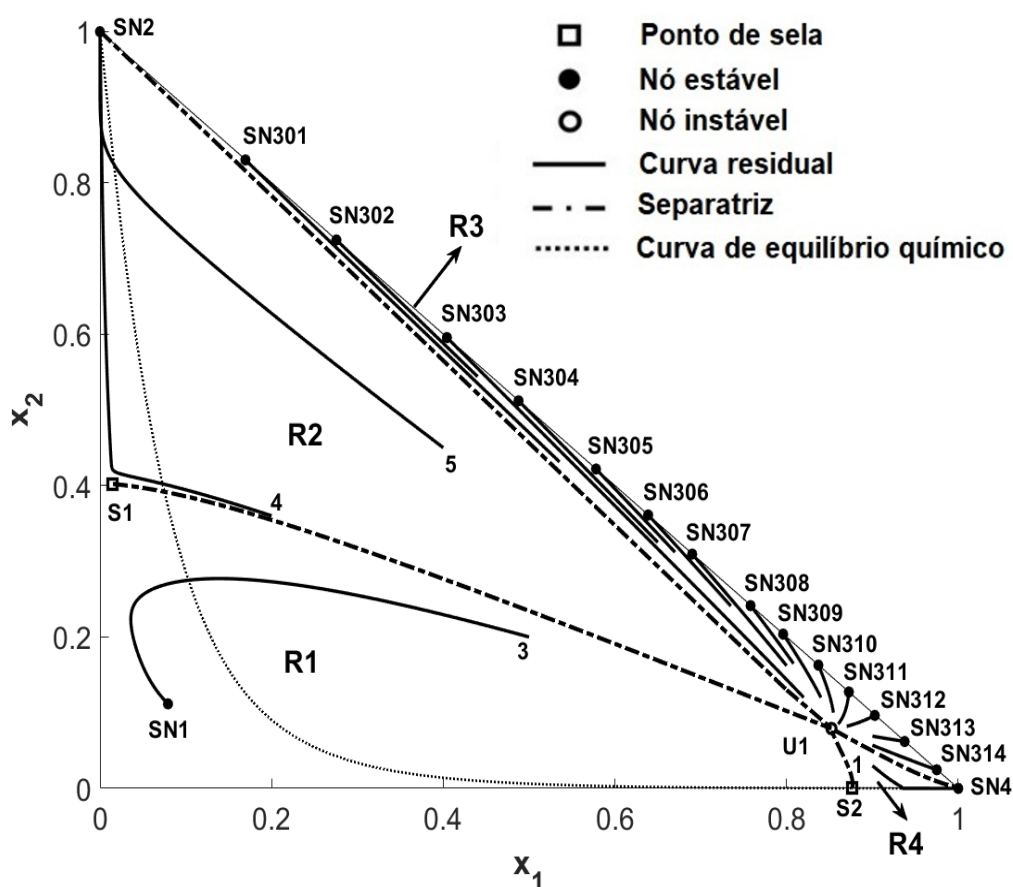
Tabela 11 – Composições iniciais e nós estáveis na região de destilação R3

Composições Iniciais			Nó Estável (SN)	Composição do SN
Isobuteno (1)	Metanol (2)	MTBE (3)		
0,4400	0,5439	0,0161	SN302	(0,2755; 0,7243)
0,5354	0,4312	0,0334	SN301	(0,1694; 0,8300)
0,6500	0,3250	0,0250	SN304	(0,4877; 0,5118)
0,6700	0,3120	0,0180	SN305	(0,5779; 0,4217)
0,7349	0,2408	0,0243	SN306	(0,6387; 0,3610)
0,8000	0,1620	0,0380	SN307	(0,6900; 0,3094)
0,8080	0,1647	0,0273	SN308	(0,7580; 0,2414)
0,8200	0,1200	0,0600	SN303	(0,4042; 0,5954)
0,8399	0,1200	0,0401	SN309	(0,7959; 0,2037)
0,8545	0,1000	0,0455	SN310	(0,8370; 0,1627)
0,8600	0,0850	0,0550	SN311	(0,8725; 0,1273)
0,8700	0,0820	0,0480	SN312	(0,9027; 0,0963)
0,9000	0,0689	0,0311	SN313	(0,9375; 0,0619)
0,9000	0,0569	0,0431	SN314	(0,9749; 0,0245)

Fonte: O Autor (2023)

A Figura 32 apresenta o RRCM com estas simulações. As composições iniciais foram escolhidas de forma a popular toda a região de destilação R3 e prover pequenas variações entre elas. Os resultados reforçam que a linha formada pelos nós estáveis SN4 e SN2 do mapa de curvas residuais reativas é formada por nós estáveis, assim cada condição inicial que ocorra na região há um nó estável para o qual as curvas residuais são atraídas. Pequeníssimas variações na concentração produzem novos atratores, que representam misturas azeotrópicas binárias metanol - isobuteno.

Figura 32 – RRCM da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa (Irreversível). $Da = 1 \times 10^{-3}$ (reativo). (a) $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m². Evidência de caos na região de destilação R3



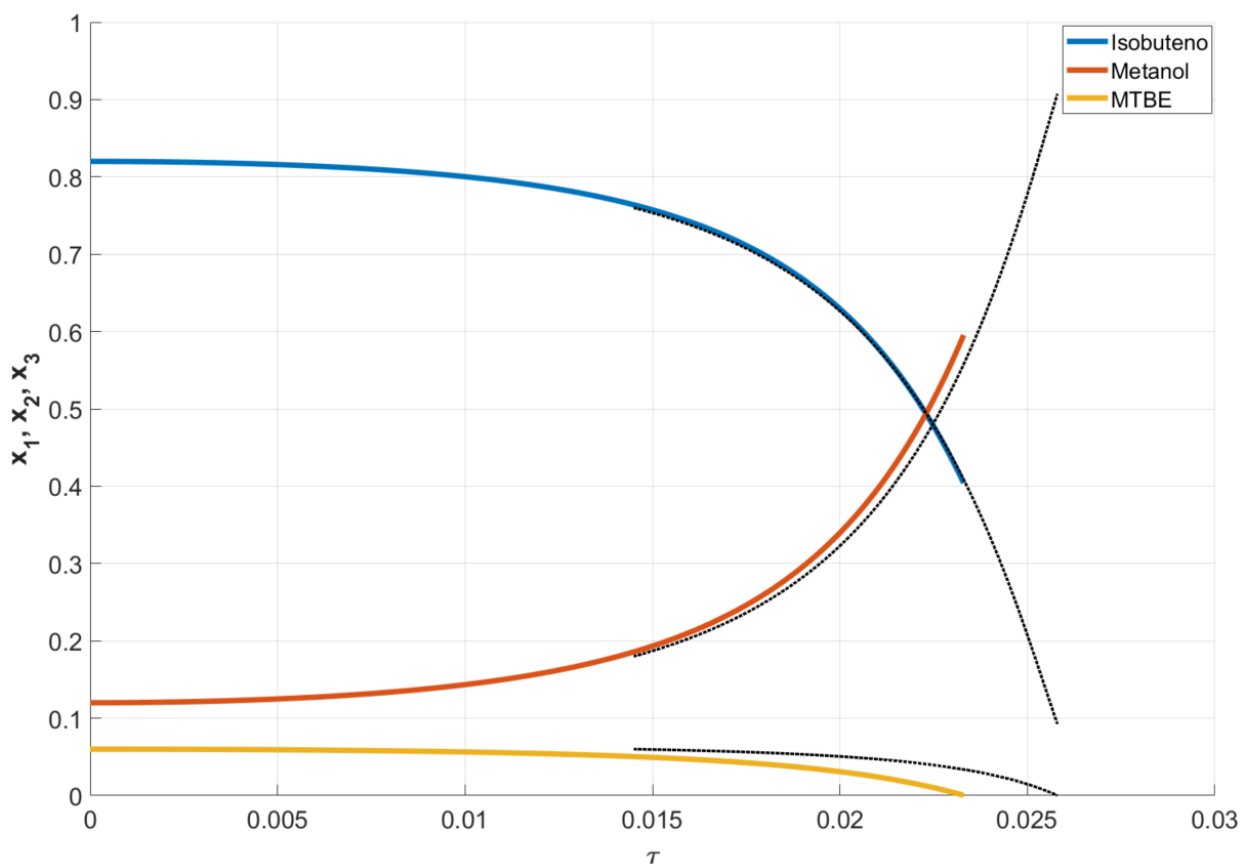
Fonte: O Autor (2023)

A grande sensibilidade as condições iniciais na região de destilação R3 é uma manifestação do efeito borboleta. O qual é uma característica de sistemas caóticos, conforme descoberto pelo meteorologista francês Edward Lorenz quando ele trabalhava em um modelo matemático para previsão do tempo (BEQUETTE, 1998; FONSECA-PÉREZ *et al.*, 2022). Ele deduziu que haviam sistemas de diversas naturezas, nos quais diferenças mínimas nas condições iniciais, produziam com o tempo grandes mudanças.

A Figura 33 mostra a curva cinética da destilação reativa em função do tempo adimensional (τ) partindo da composição inicial (0,8200; 0,1200; 0,0600), a qual origina o nó estável SN303. Esta simulação reproduziu o processo desenvolvido por Lorenz, isto é, a simulação foi conduzida até o tempo adimensional de 0,0145, então, neste ponto a composição da mistura isobuteno/metanol/MTBE (0,7638; 0,1858; 0,0504) foi reescrita até a segunda casa decimal e a simulação reiniciada.

Pode-se observar na Figura 33 que a simulação foi conduzida para um novo ponto de equilíbrio bastante diferente de SN303, assim como Lorenz obteve em sua previsão do tempo. Este fenômeno foi chamado de Efeito de Borboleta, pois uma pequena variação nos parâmetros produzem drásticas alterações no comportamento do sistema. Ele compõe a Teoria do Caos, a qual estuda sistemas dinâmicos altamente sensíveis e dependentes de suas condições iniciais, assim como ocorre na região de destilação R3.

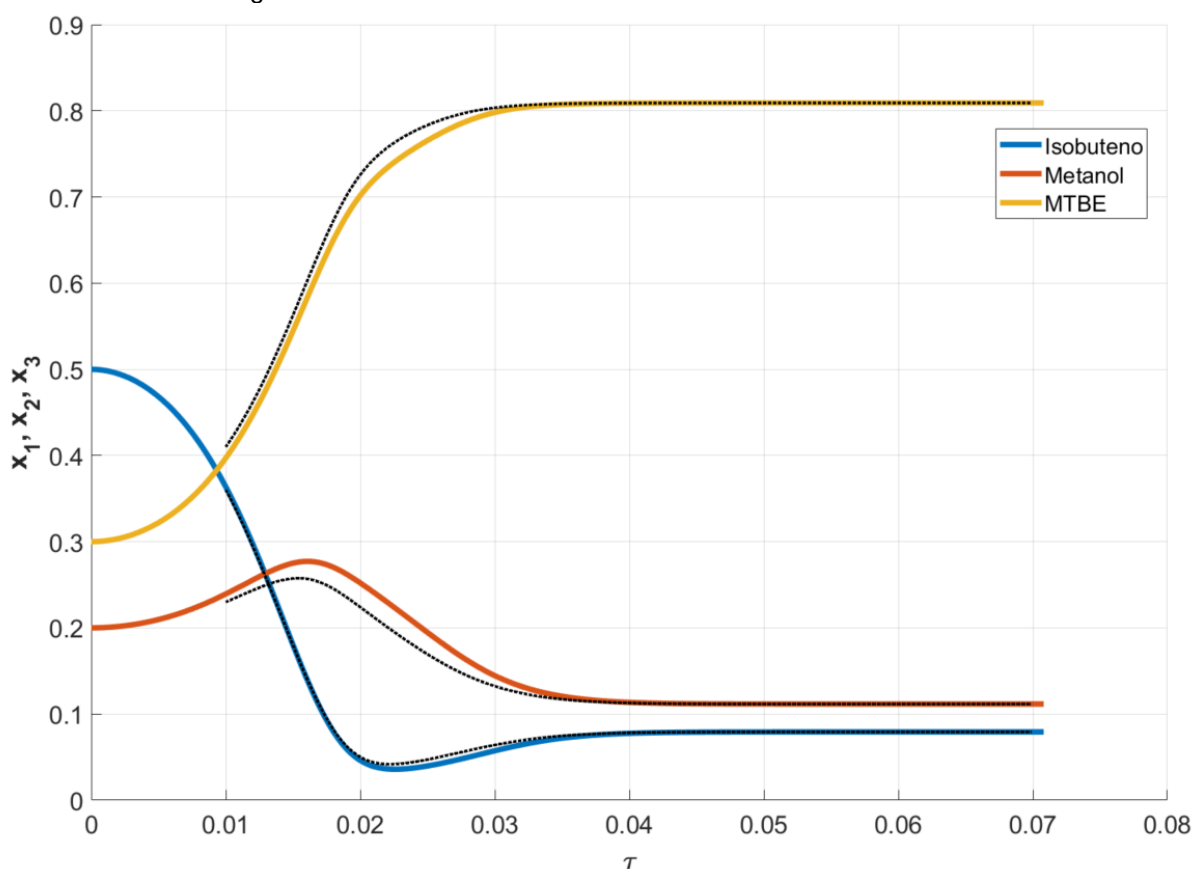
Figura 33 – Curva cinética da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa (Irreversível). $Da = 1 \times 10^{-3}$ (reativo). (a) $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m². Partindo da composição inicial (0,8200; 0,1200; 0,0600) que origina o nó estável SN303. Evidência de caos na região R3



Fonte: O Autor (2023)

A Figura 34 mostra a curva cinética da destilação reativa em função do tempo adimensional (τ) partindo da composição inicial (0,5000; 0,2000; 0,3000), a qual origina o nó estável SN1 na região R1 na Figura 32. Nesta simulação também se usou o processo desenvolvido por Lorenz. A simulação foi conduzida até o tempo adimensional de 0,01, então, neste ponto a composição da mistura isobuteno/metanol/MTBE (0,3636; 0,2393; 0,3971) foi reescrita até a segunda casa decimal e a simulação reiniciada. O resultado desta simulação (linha tracejada) converge para o mesmo nó estável SN1, rico em MTBE, em detrimento ao comportamento da região R3 na região R1 pequenas alterações na concentração não provocam mudanças do comportamento do sistema. As regiões R1, R2 e R4 possuem bacias de atração bem definidas, nas quais qualquer composição em seu interior convergem para os nós estáveis SN1, SN2 ou SN4, respectivamente. Por isso, o comportamento caótico é característico apenas da região R3.

Figura 34 – Curva cinética da mistura não ideal isobuteno (1)/metanol (2)/MTBE (3) a 0,8 MPa (Irreversível). $Da = 1 \times 10^{-3}$ (reativo). (a) $q = 0,95$ mol/s e $A = 10$ m². Partindo da composição inicial (0,5000; 0,2000; 0,3000) que origina o nó estável SN303. Evidência de caos na região R3



5.9 ANÁLISE DA MULTIPLICIDADE DE ESTADOS ESTACIONÁRIOS NUM DESTILADOR REATIVO EM BATELADA SIMPLES

Todas as simulações dinâmicas foram executadas pelo método da continuação numérica apresentadas nesta seção empregando o modelo irreversível para a síntese do MTBE por destilação reativa em batelada simples.

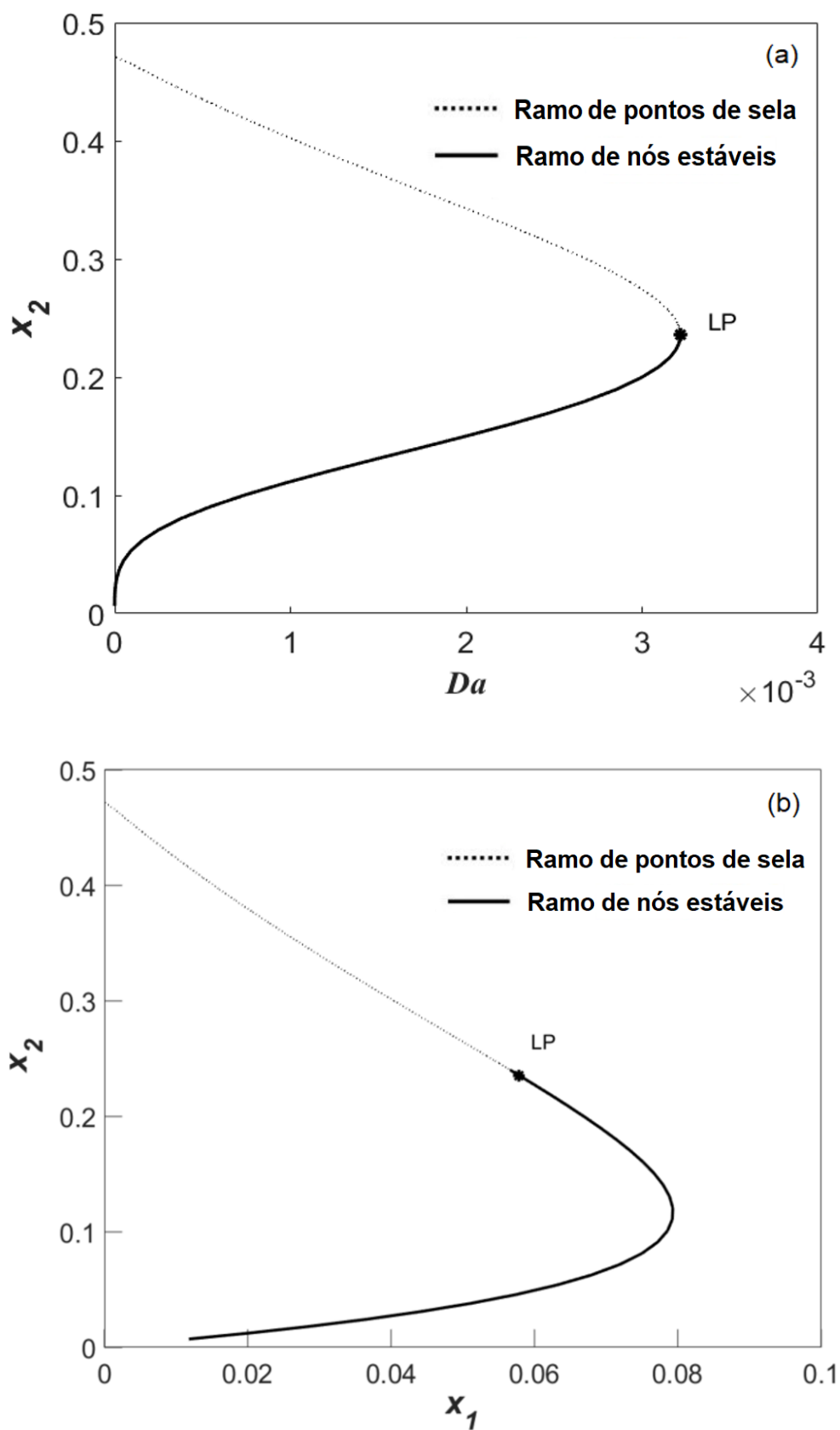
5.9.1 Análises com o número de Dahmkoler (Da) como parâmetro de continuação

As Figuras 35a e 36a apresentam os diagramas de bifurcação dos pontos fixos SN1/S1 e U1, respectivamente, empregando o número de Damköhler como parâmetro de continuação. As simulações foram conduzidas a 0,8 MPa com área interfacial de 10 m^2 , vazão de retirada de vapor de $0,95 \text{ mol/s}$ e pressão de 0,8 MPa, Figura 25b. A Figura 35a apresenta o diagrama de bifurcação dos pontos fixos SN1/S1 com o número de Damköhler como parâmetro de continuação.

A Figura 35b apresenta as trajetórias das soluções estacionárias correspondentes aos números de Damköhler do diagrama de bifurcação da figura anterior. Nestas figuras observamos dois ramos de soluções estacionárias, um estável (SN1) e um instável (S1). Assim como foi verificado no RCM da Figura 24b, para $Da = 0$, existe a presença de dois pontos fixos, o nó estável SN1 (MTBE puro) e o ponto de sela S1 (azeótropo binário metanol/MTBE). Com o aumento do número de Damköhler o nó estável SN1 se torna menos rico em MTBE e o ponto de sela S1 se torna menos rico em metanol. Os subscritos 1, 2 e 3 referem-se ao isobuteno, metanol e MTBE, respectivamente.

Ocorre uma bifurcação do tipo sela-nó neste diagrama de bifurcação no ponto identificado como LP, ponto limite. Quando o número de Damköhler atinge o ponto limite (LP) de $3,22 \times 10^{-3}$, as composições do nó estável e do ponto de sela coincidem e eles se extinguem mutuamente, por este tipo de bifurcação é dita catastrófica. A partir do LP os pontos fixos SN1 e S1 se extinguem, e por consequência a fronteira de destilação S1 – U1 também deixa de existir, conforme observado por Oliveira (2004).

Figura 35 – Diagrama de bifurcação (SN1 – S1) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, usando o número de Damköhler (Da) como parâmetro de continuação.



A composição do ponto de sela S1 varia entre (0; 0,4652) e (0,0566; 0,2399) conforme o número de Damköhler varia desde 0 a $3,21 \times 10^{-3}$. O efeito da mudança da composição de S1 é que ocorre o deslocamento da separatriz S1 – U1 para baixo até a sua extinção a partir de LP quando ocorre o equilíbrio químico, conforme verificado com a construção dos mapas de curvas de residuais. E como consequência ocorre a redução da região R1 e aumento da região R2.

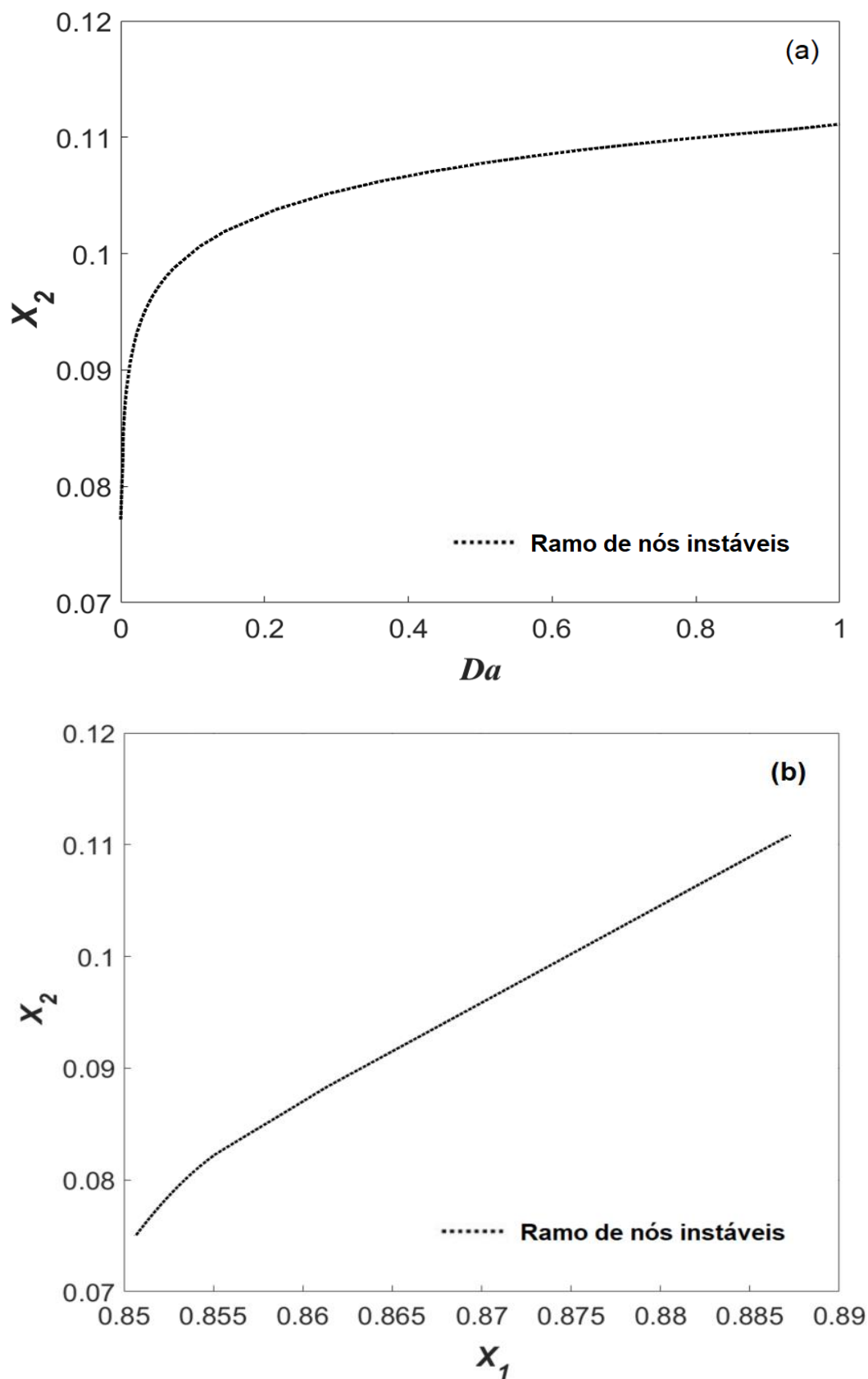
A composição do nó estável SN1 varia entre (0,0118; 0,0065) e (0,0590; 0,2399) à medida que o número de Damköhler varia de 0 a $3,21 \times 10^{-3}$. Com o aumento do número de Damköhler ocorre a mudança de regime de não reativo para regime químico, então o ponto fixo SN1 se altera de MTBE puro para uma mistura ternária rica em MTBE. Com o aumento do número de Damköhler, o ponto SN1 se torna uma mistura ternária menos rica em MTBE.

O efeito da mudança do número de Damköhler sobre a composição do ponto de sela S2 (azeótropo binário metanol - MTBE) foi avaliado através do método da continuação numérica. Foi verificado que não há efeito significativo do número de Damköhler sobre a composição de metanol em todas as soluções estacionárias do ponto de sela S2.

A composição do ponto de sela S2 variou entre (0,8750; 0,0010) e (0,8752; 0,0010) à medida que o número de Damköhler varia de 0 a 1. Quando o processo atinge o equilíbrio químico a composição do ponto de sela passa a ser de (0,8752; 0,0010). A consequência da pequena mudança de composição é um pequeno deslocamento da separatriz U1 – S2. O ponto de sela S2, que surge no modelo irreversível, é um azeótropo fundamentalmente ligado a natureza de transferência de massa do processo, e por isso, sofre pouca influência do Da e muita influência de parâmetros relacionados ao transporte de massa.

O diagrama de bifurcação do nó instável U1 (azeótropo ternário) com número de Damköhler como parâmetro de continuação (Figura 36a) e a trajetória das soluções estacionárias (Figura 36b) são apresentados e discutidos a seguir.

Figura 36 – Diagrama de bifurcação (U1) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, com o número de Damköhler (Da) como parâmetro de continuação.



A composição do nó instável U1 varia de (0,8515; 0,0771) a (0,8878; 0,1111) para números de Damköhler entre 0 e 1, a partir do qual se atinge o regime químico e sua composição não varia mais. O nó U1 varia sua composição de uma mistura ternária pobre em MTBE a uma mistura binária rica em isobuteno (azeótropo binário metanol – isobuteno).

O efeito desta alteração na topologia do mapa de curvas residuais é que se extinguem na Figura 25b os limites de destilação SN2 – U1, S1 – U1 e SN4 – U1, mantendo-se apenas a fronteira de destilação S2 – U1, a partir da Figura 27b. Consequentemente, as regiões de destilação originais R1, R2, R3 e R4 deixam de existir e o mapa de curvas residuais reativas passa a ser formado por duas novas regiões (R1 e R2).

Na nova região R1 as misturas de composições iniciais 3, 4, 5 e 6 são atraídas pelo nó estável SN2 (metanol puro) seguindo uma trajetória sobre a curva de equilíbrio químico até ele. Na nova região R2 as misturas de composições iniciais 1 e 2 são atraídas pelo nó estável SN4 (isobuteno puro) seguindo uma trajetória sobre a curva de equilíbrio químico.

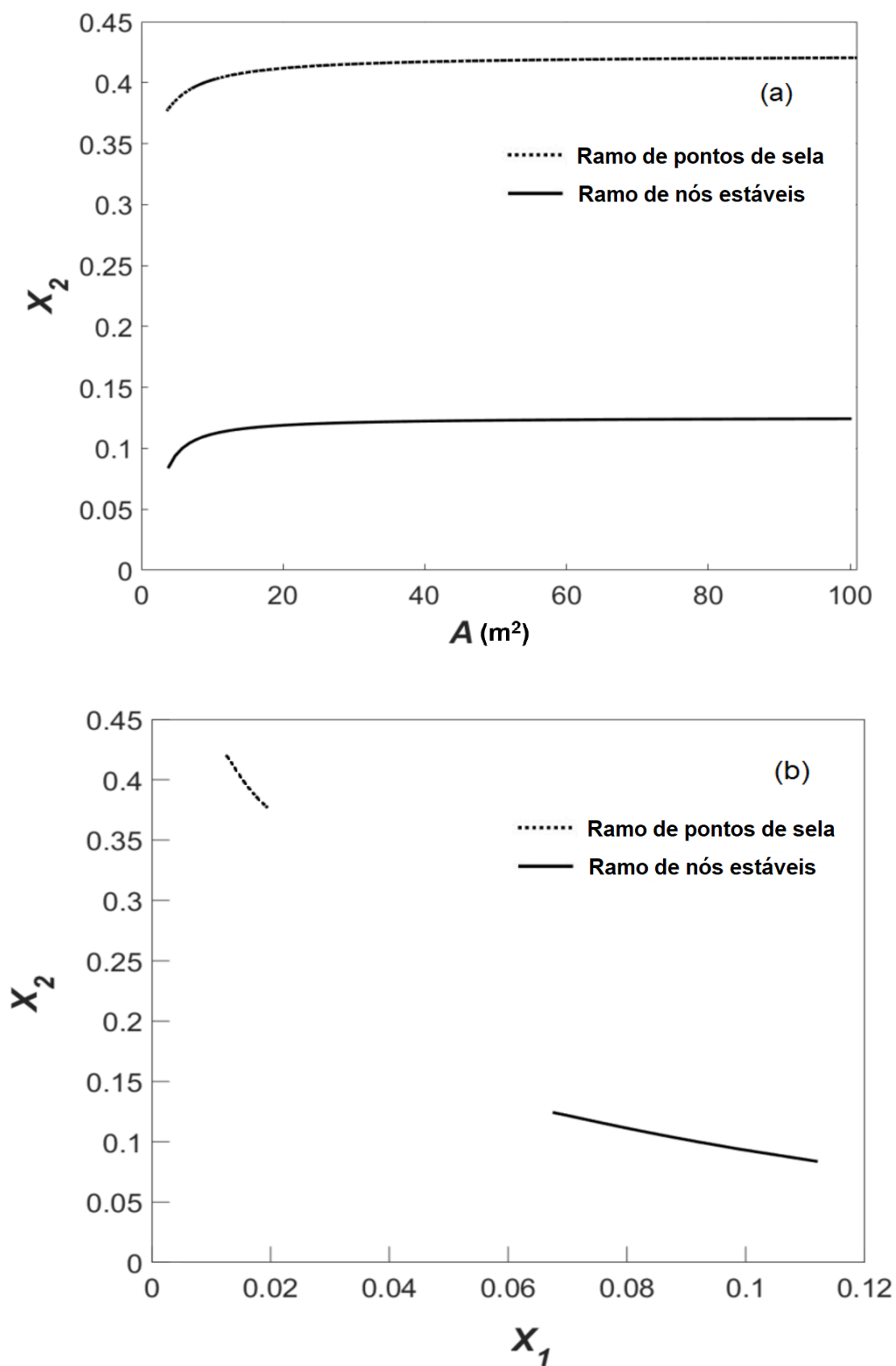
5.9.2 Análises com a área interfacial (A) como parâmetro de continuação

As simulações pelo método da continuação numérica foram conduzidas a 0,8 MPa empregando um número de Damköhler de 1×10^{-3} e vazão de retirada de vapor de 0,95 mol/s, conforme Figura 25b. Nos diagramas de bifurcação das Figuras 37a, 38 e 39a há um valor de área interfacial crítica de 3,8 m², para áreas interfaciais menores que este valor o processo de destilação reativa não pode ocorrer. Neste caso, para que a destilação reativa continue com valores de área interfacial abaixo de 3,8 m² seria necessário reduzir a vazão de retirada de vapor.

Na Figura 37a está representado o diagrama de bifurcação usando a área interfacial como parâmetro de continuação. Na Figura 37b está representada a trajetória das soluções estacionárias correspondentes as áreas interfaciais do diagrama de bifurcação da figura anterior.

Para valores de áreas interfaciais ligeiramente superiores ao valor crítico pode-se observar no diagrama de bifurcação que as composições dos azeótropos ternários SN1 e S1 se tornam gradativamente mais ricos em metanol e menos ricos em

Figura 37 – Diagrama de bifurcação (SN1-S1) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, usando a área interfacial (A) como parâmetro de continuação



isobuteno até que para uma área interfacial superior a 50 m^2 ocorre estabilização das composições de estado estacionário, conforme pode ser observado na Figura 36a. Pois para este valor de área interfacial a resistência a transferência de massa se torna desprezível, conforme prevê a Equação 69.

De acordo com a Equação 130 para valores elevados de área interfacial os pontos fixos do sistema, obtidos pelo modelo irreversível, se aproximam dos pontos fixos obtidos sob as mesmas condições empregando o modelo de equilíbrio termodinâmico. Por isso é verificado na Figura 37a que a composição do metanol nos pontos fixos SN1 e S1 se torna constante.

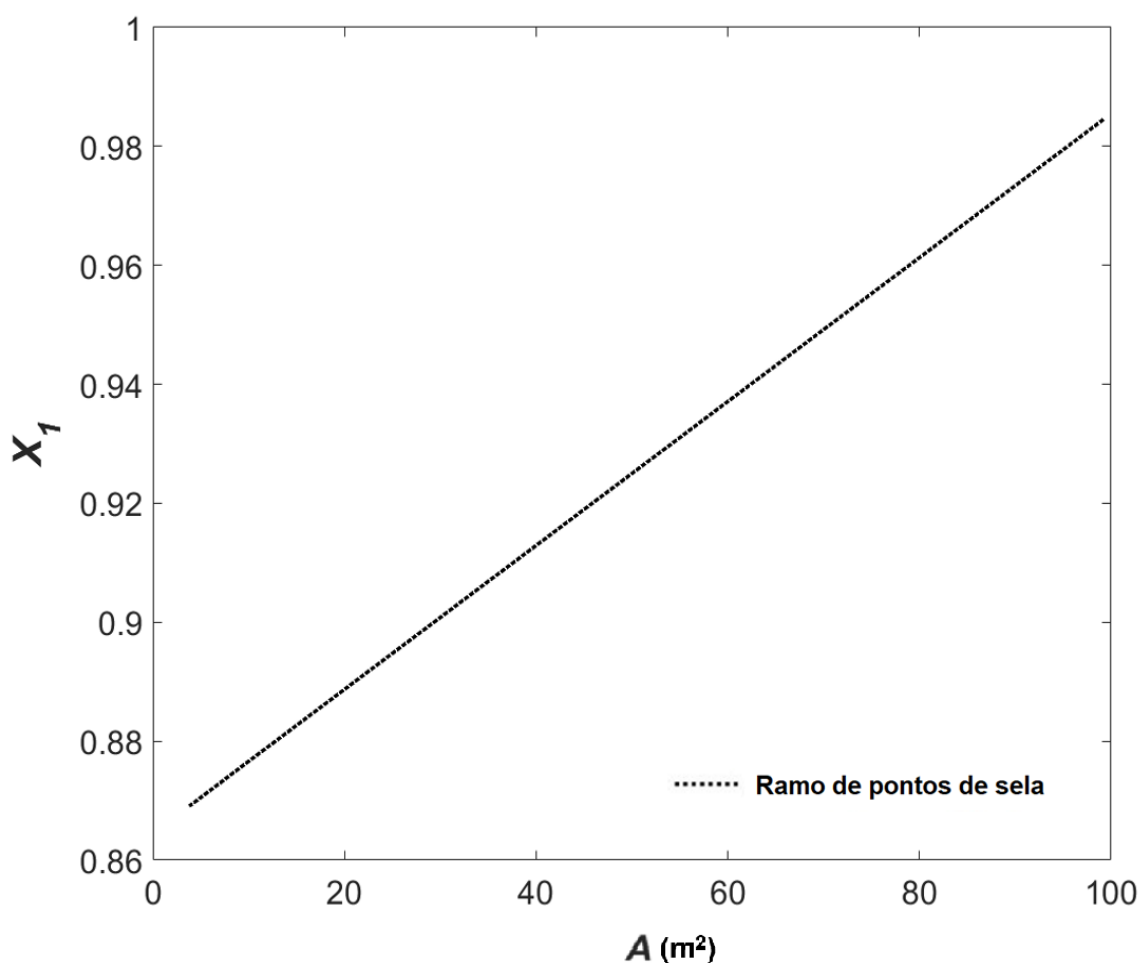
Conforme a Figura 37b a composição do nó estável SN1 varia de (0,1118; 0,0836) a (0,0675; 0,1243) para áreas interfaciais entre $3,8 \text{ m}^2$ e $100,0 \text{ m}^2$, respectivamente. Enquanto a composição do ponto de sela S1 varia de (0,0188; 0,3782) a (0,0125; 0,4204) para áreas interfaciais entre $3,8 \text{ m}^2$ e $100,0 \text{ m}^2$, respectivamente. Valores de áreas interfaciais próximas a $3,8 \text{ m}^2$ tornam o ponto de sela S1 mais pobre em metanol, fazendo com que este ponto fixo se movimente para baixo e consequentemente provoca a inclinação da separatriz S1 – U1. A inclinação da separatriz S1 – U1 reduz a região R1 e aumenta a região R2. Misturas com composições iniciais próximas a separatriz podem levar a produção de metanol puro (SN2) ou de uma mistura ternária rica em MTBE, que é o nó estável SN1, cuja composição varia com a área interfacial de acordo com a análise das Figuras 37a e 35b. Esta alteração na composição de azeótropos em função de parâmetros operacionais ou de projeto caracteriza a azeotropia dinâmica.

Na Figura 38 abaixo está representado o diagrama de bifurcação do ponto de sela S2 (azeótropo binário MTBE - isobuteno), usando a área interfacial como parâmetro de continuação. Não há efeito da área interfacial na composição de metanol em todas as soluções estacionárias de S2, correspondentes as áreas interfaciais no diagrama de bifurcação. Para valores de área interfacial elevada a composição de S2 obtida pelo modelo irreversível se aproxima da composição que seria obtida nas mesmas condições pelo modelo reversível. Para valores de área interfacial próximo ao valor crítico de $3,8 \text{ m}^2$ a composição deste ponto fixo se torna mais rica em isobuteno. A composição do nó instável S2 varia de (0,8691; 0,0000) a (0,9855; 0,0000) com a alteração da área interfacial de $3,8 \text{ m}^2$ a 100 m^2 .

Para valores de área interfacial inferior ao valor crítico a vazão de retirada fixada se torna incompatível com a física do problema. Para valores de área interfacial

superiores a 100 m^2 o ponto de sela se extingue e a topologia do RRCM se torna semelhante a obtida pelo RRCM com modelo de equilíbrio termodinâmico. Devido ao efeito do aumento da área interfacial sobre os pontos fixos S2 e U1 a região R4 original deixa de existir. Portanto, a mistura de composição inicial 1, que originalmente produzia isobuteno puro (SN2), será atraída para o nó estável SN1 (mistura ternária rica em MTBE).

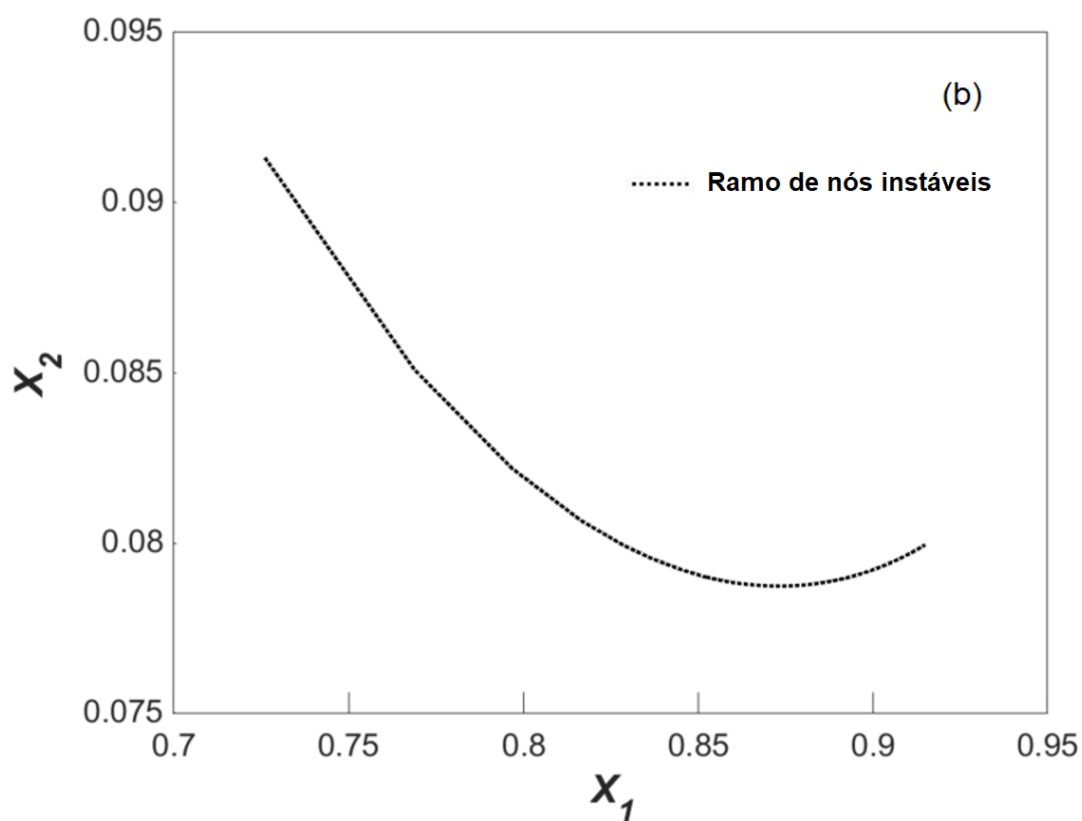
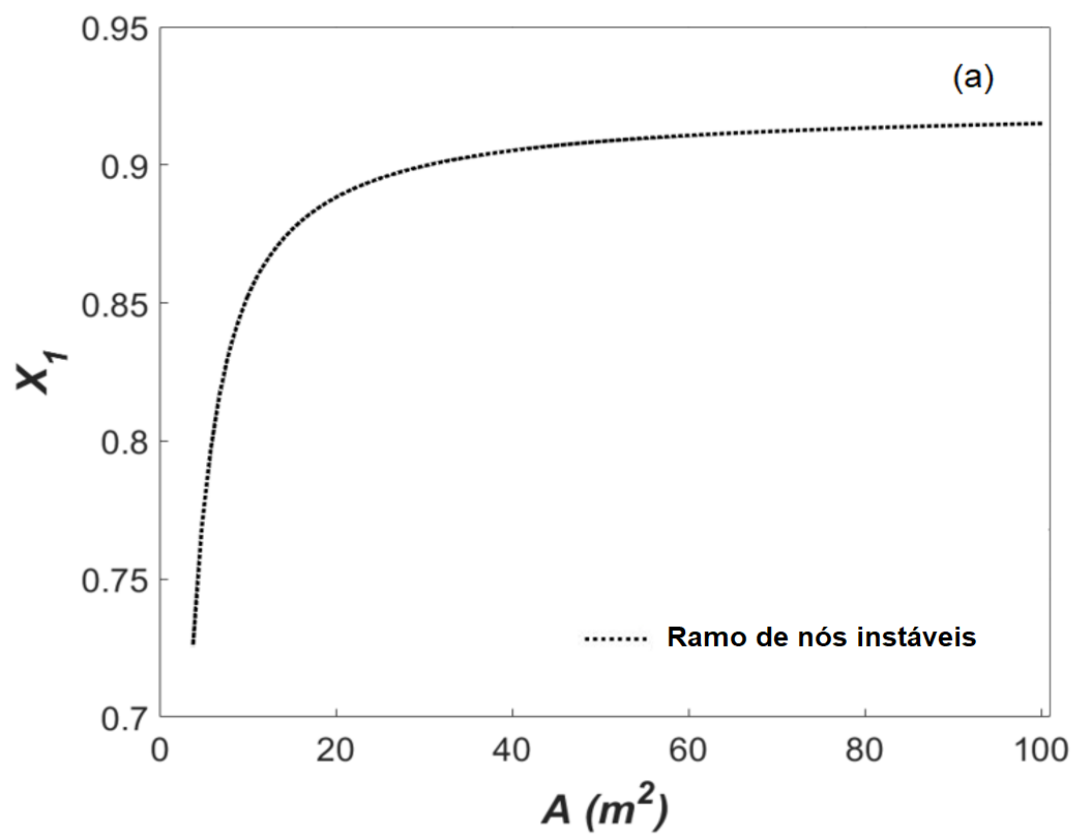
Figura 38 – Diagrama de bifurcação (S2) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, usando a área interfacial (A) como parâmetro de continuação



Fonte: O Autor (2023)

Na Figura 39a abaixo está representado o diagrama de bifurcação do nó instável U1 (azeótropo ternário) usando a área interfacial como parâmetro de continuação. Na Figura 39b está representada a trajetória das soluções estacionárias correspondentes as áreas interfaciais no diagrama de bifurcação anterior. Para valores de área interfacial elevada a composição de U1 obtida pelo modelo irreversível, se aproxima da composição que seria obtida nas mesmas condições pelo

Figura 39 – Diagrama de bifurcação (U1) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, com a área interfacial (A) como parâmetro de continuação



modelo reversível. Para valores de área interfacial próximo ao valor crítico a composição deste ponto fixo se torna mais rica em metanol e menos rico em isobuteno.

A composição do nó instável U1 varia entre (0,7258; 0,0913) e (0,9150; 0,0800) para áreas interfaciais entre 3,8 m² e 100,0 m², respectivamente. Com a área interfacial mais próxima ao valor crítico de 3,8 m² o nó instável U1 se desloca para esquerda promovendo o aumento da região com múltiplos estados estacionários (R3). Esta mudança de composição de U1 causa um deslocamento na separatriz S1 – U1, que aliado ao efeito da redução da área sobre o ponto de sela S1 provoca a redução da região R1 e aumento da região R2, conforme observado na Figura 31b.

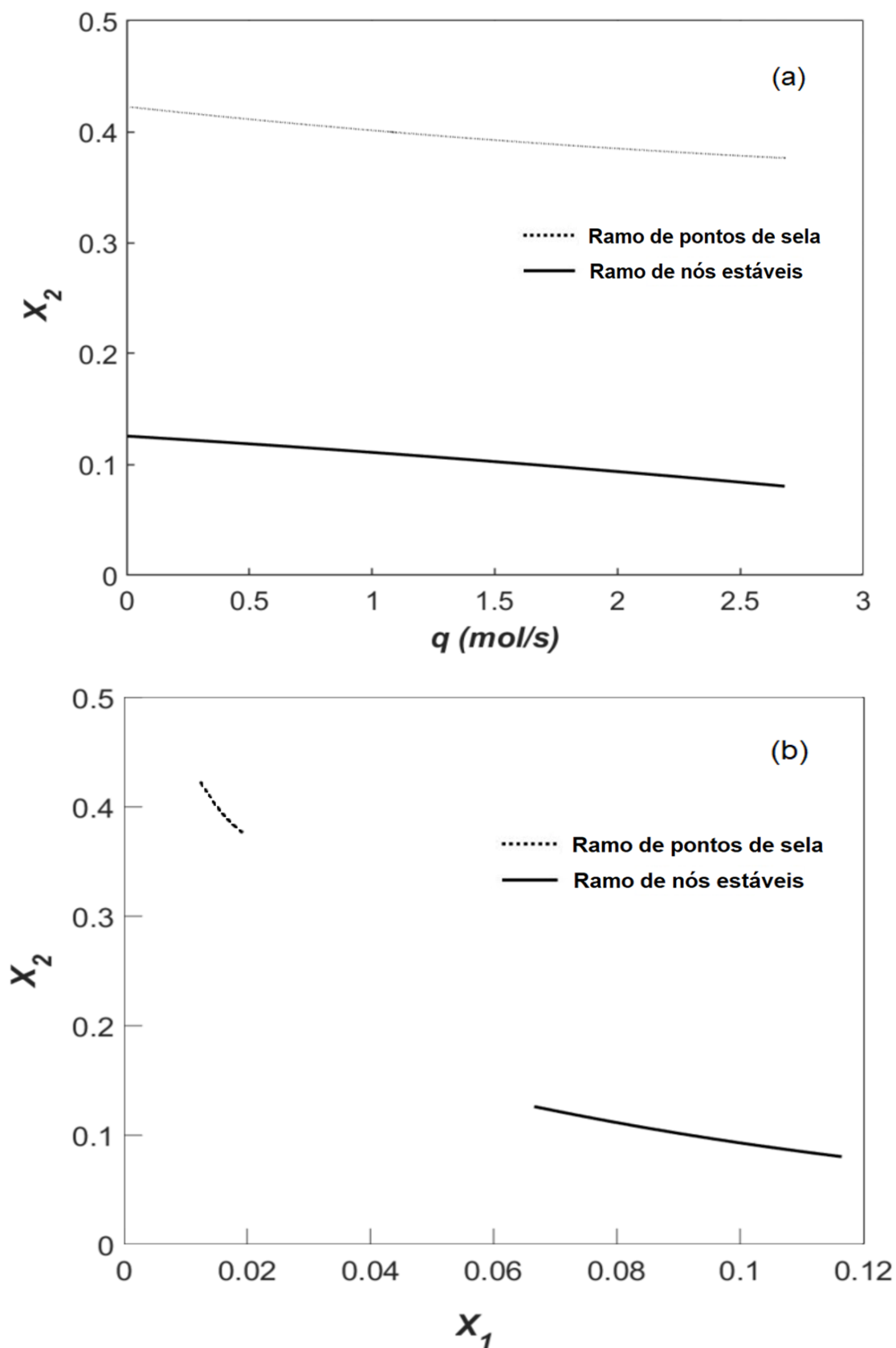
5.9.3 Análises com a vazão de retirada de vapor (q) como parâmetro de continuação

As simulações foram conduzidas a 0,8 MPa empregando Da de 1×10^{-3} e a área interfacial de 10 m², conforme Figura 25b. As Figuras 40a, 41 e 42a apresentam os diagramas de bifurcação dos pontos fixos SN1/S1, S2 e U1, respectivamente, empregando a vazão de retirada de vapor como parâmetro de continuação.

Nos diagramas de bifurcação das Figuras 40a e 41a há um valor de vazão de retirada de vapor crítico de 2,86 mol/s. Para valores superiores a esta vazão crítica a área interfacial se torna incompatível com a física do problema. Portanto, para que o processo de destilação reativa possa continuar com vazões de retirada de vapor superiores, seria necessária uma área interfacial maior. Os valores críticos de 0,8 mol/s e 1,42 mol/s são verificados no diagrama de bifurcação do ponto de sela S2 (Figura 42a). Para vazões de retirada de vapor inferiores a 0,8 mol/s o sistema se comporta segundo o modelo reversível e este ponto crítico se extingue. A valores superiores a 1,42 mol/s a retirada de massa do sistema é tal que, este ponto crítico deixa de existir, sendo necessária uma área interfacial maior para se dar continuidade ao processo.

Os pontos críticos SN1 e S1 se tornam mais ricos em isobuteno e menos ricos em metanol, à medida que a vazão de retirada de vapor aumenta (Figura 40a) para valores próximos a 2,86 mol/s. A consequência é que a separatriz S1 – U1 se desloca para baixo expandindo a região R2 e reduzindo a região R1, na qual se obtém o produto desejado no processo (MTBE), conforme também observado na Figura 31a.

Figura 40 – Diagrama de bifurcação (SN1 - S1) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, com a vazão de retirada de vapor (q) como parâmetro de continuação.

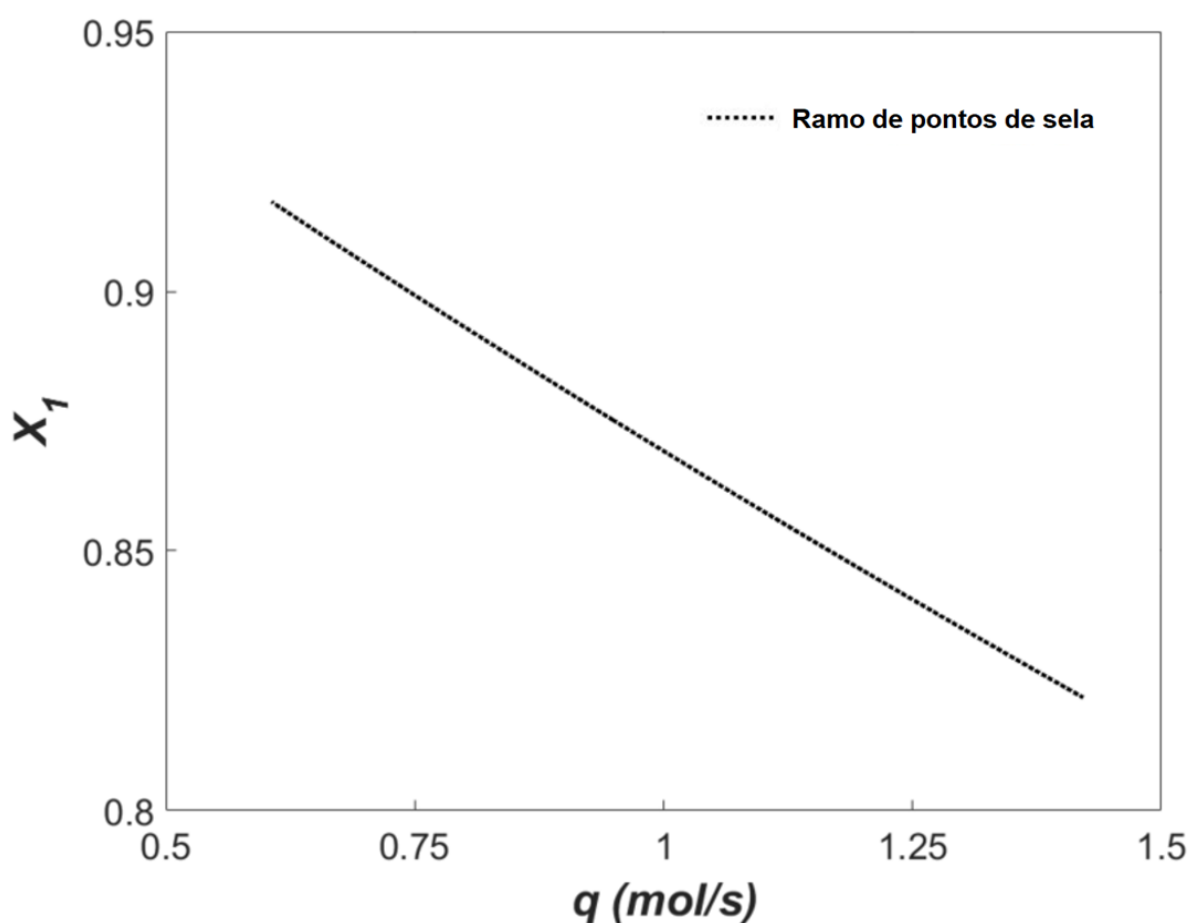


Fonte: O Autor (2023)

A Figura 40b apresenta a trajetória das soluções estacionárias correspondentes as vazões de retirada de vapor no diagrama de bifurcação. Outra consequência do aumento da vazão de retirada de vapor é que o nó estável SN1 se torna mais rico em MTBE, conforme se verifica na Figura 40b. Para valores de vazão de retirada de vapor próximo ao valor crítico, as composições dos pontos fixos SN1 e S1 se tornam mais ricas em isobuteno e menos rico em metanol. Para baixas vazões de retirada de vapor as composições de SN1 e S1 obtidas pelo modelo irreversível se aproximam das composições que seriam obtidas, nas mesmas condições, pelo modelo reversível.

No diagrama de bifurcação da Figura 41 para vazões de retirada de vapor entre 1,42 mol/s e 2,86 mol/s o ponto de sela S2 deixa de existir e consequentemente a região de destilação R4 original, cujo atrator é o nó estável SN4 (isobuteno puro), se funde a região R1, na qual o atrator é o nó estável SN1 (azeótropo ternário rico em MTBE).

Figura 41 – Diagrama de bifurcação (S2) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, usando a vazão de retirada de vapor (q) como parâmetro de continuação.



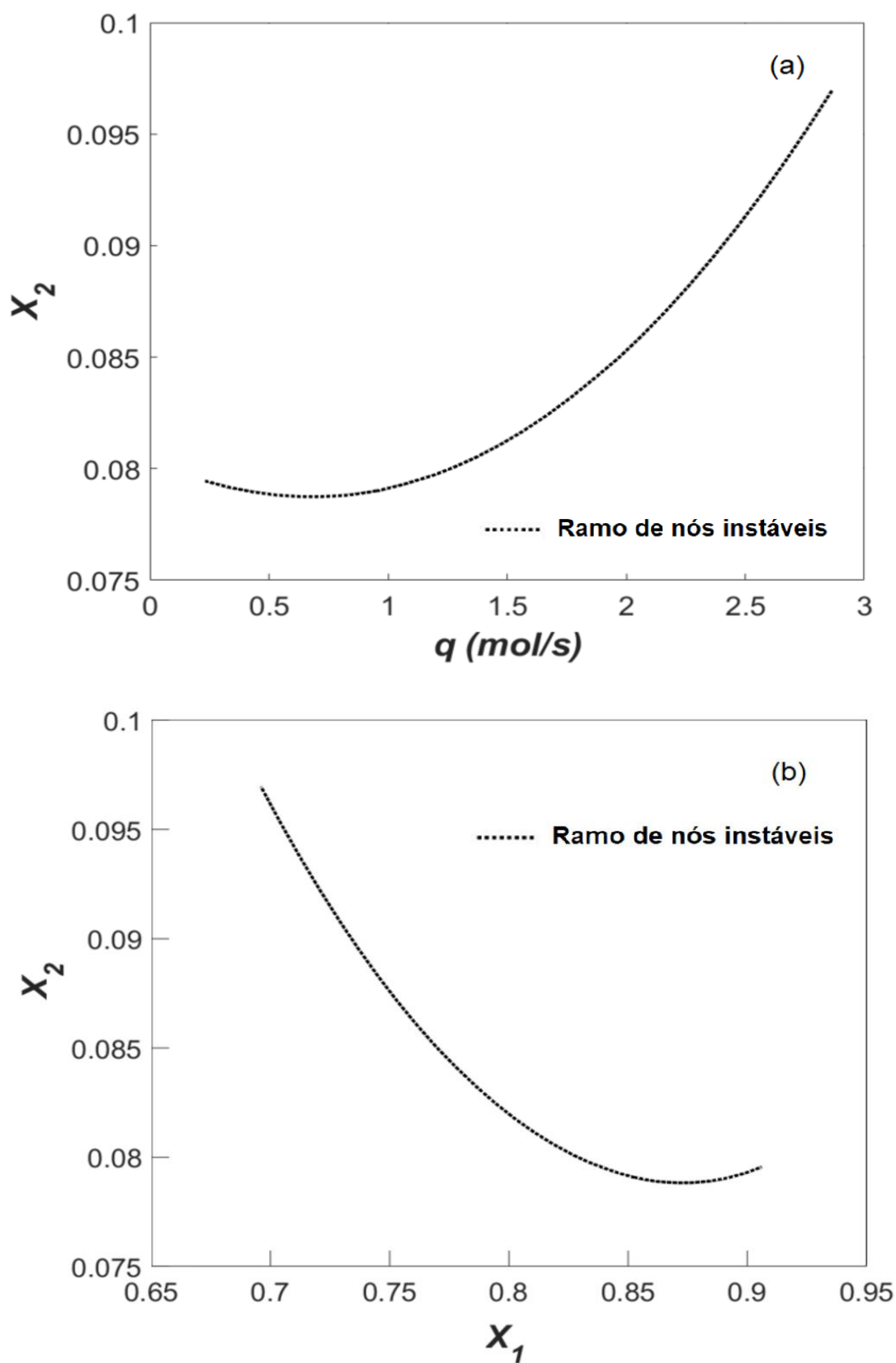
Não há efeito da vazão de retirada de vapor na composição de metanol em todas as soluções estacionárias de S2, correspondentes as vazões de retirada de vapor no diagrama de bifurcação. A composição de metanol é nula, pois o ponto fixo S2 é um azeótropo binário MTBE/isobuteno. A composição do ponto fixo S2 em isobuteno varia entre 0,8222 e 0,9173 para a vazão de retirada de vapor entre 1,42 mol/s e 0,80 mol/s, respectivamente.

A Figura 42a mostra o diagrama de bifurcação do nó instável U1 (azeótropo ternário) com a vazão de retirada de vapor como parâmetro de continuação. Na Figura 42b é mostrada a trajetória das soluções estacionárias, correspondentes as vazões de retirada de vapor no diagrama de bifurcação anterior. O nó instável U1 (Figuras 42a e 42b) se torna menos rico em isobuteno com o aumento da vazão de retirada de vapor e assim ele é deslocado para a esquerda ampliando a região com múltiplos estados estacionários, R3.

Para valores de área interfacial próximo ao valor crítico de 2,86 mol/s a composição do ponto fixo U1 se torna mais rica em metanol e menos rico em isobuteno. Para valores de vazão de retirada de vapor baixos a composição de U1 obtida pelo modelo irreversível se aproxima da composição que seria obtida nas mesmas condições pelo modelo reversível.

A composição do nó instável U1 varia entre (0,9056; 0,0795) e (0,69603; 0,0970) para vazões de retirada de vapor entre 0,23 mol/s e 2,86 mol/s, respectivamente. Para a vazão de 0,23 mol/s a região com múltiplos estados estacionários R3 é minimizada. Enquanto, para valores de vazão abaixo desta vazão o nó instável U1 se torna um azeótropo binário metanol-isobuteno, conforme prevê o modelo de equilíbrio.

Figura 42 – Diagrama de bifurcação (U1) da produção de MTBE por DR em batelada simples (irreversível) a 0,8 MPa, com a vazão de retirada de vapor (q) como parâmetro de continuação.



Fonte: O Autor (2023)

6 CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou os efeitos da competição entre transferência de massa e reação química sobre os RRCMs, utilizando a mistura ternária não ideal isobuteno/metanol/MTBE como estudo de caso.

Esses resultados são importantes para o projeto de destiladores reativos em batelada, bem como convencionais e colunas de destilação reativa complexas em geral, por dois motivos: primeiro porque para colunas de destilação em refluxo total, o perfil da coluna é o mesmo que uma curva residual da destilação reativa em batelada simples; e em segundo lugar, porque o RCM contém informações que é essencial para o projeto de uma coluna de destilação.

Os resultados mostraram múltiplos estados estacionários, ou seja, bifurcação do sistema devido à competição entre as variáveis de transferência de massa e de reação química. No entanto, este trabalho demonstrou que a vazão de retirada de vapor e a área interfacial, assim como o número de Damköhler, causam mudanças estruturais na topologia dos RRCMs. Esta contribuição é fundamental para o dimensionamento de colunas de destilação reativa, porque apresenta os efeitos dos parâmetros operacionais em produtos e fronteiras de destilação. Os efeitos dos parâmetros no RRCM são descritos a seguir.

Os efeitos da reação química são maximizados em relação aos da transferência de massa com aumento o número de Damköhler, o aumento da área interfacial ou a diminuição da vazão de retirada de vapor. Caso contrário, os efeitos da transferência de massa serão maximizados em relação aos da reação química.

Os resultados das simulações com o número de Damköhler elevado mostraram que, tanto no modelo irreversível quanto no de equilíbrio, as curvas residuais ficam próximas da curva de equilíbrio químico. Partindo dos resultados obtidos com o modelo irreversível com $Da = 1 \times 10^{-3}$. O aumento da área interfacial e/ou a diminuição da vazão de retirada de vapor ocorreu a redução da região com múltiplos estados estacionários (R3). A diminuição desta região evita uma condição operacional desfavorável, na qual existem múltiplos azeótropos binários (isobuteno/metanol), sem a formação do produto desejado (MTBE).

De acordo com esses resultados, pode ser observado que elevada área interfacial (A) ou pequenas vazões de retirada de vapor (q) podem melhorar a

conversão da síntese de MTBE. Esses parâmetros podem alterar os produtos viáveis em uma coluna de destilação.

Estes resultados mostram o efeito da transferência de massa sobre a geração de múltiplos estados estacionários em uma coluna de destilação reativa. Além disso, foi demonstrado neste trabalho que o modelo irreversível pode ser usado para prever a azeotropia dinâmica na síntese de MTBE. Pois se observou o movimento das fronteiras de destilação, e como consequência mudanças nas regiões de destilação, como também foi observado em sistemas não reativos.

Através da construção de mapas de curvas residuais e diagramas de bifurcação foi demonstrado que este sistema pode possuir até quatro bacias de atração, correspondentes as regiões de destilação R1, R2, R3 e R4. Foi verificado que a extensão dessas bacias de atração no RRCM pode ser alterada de acordo com o número de Damköhler, da vazão de retirada de vapor e da área interfacial. O impacto desses dois últimos parâmetros sobre o processo de destilação reativa é inédita na literatura. A análise de bifurcação mostrou a alteração e, em alguns casos, o desaparecimento dos pontos singulares observados no RRCM em função de alterações desses parâmetros.

Pode-se observar pelos diagramas de bifurcação que há uma de vazão de retirada de vapor crítica, suficientemente elevada a uma determinada área interfacial de forma que ocorre um impedimento no processo de transferência de massa entre as fases. Havendo a necessidade de aumento da área interfacial ou diminuição da vazão para que o processo continue.

Por outro lado, para valores de área interfacial suficientemente pequenas num mesmo valor de vazão de retirada de vapor também ocorre um impedimento no processo de transferência de massa entre as fases, de forma que para ele prosseguir deve-se reduzir a vazão de retirada de vapor ou aumentar a área interfacial. O conhecimento e a capacidade de manipular esses parâmetros permitem que o projeto de colunas de destilação reativa preveja as melhores condições operacionais e a previsão de condições inviáveis economicamente.

Os resultados desta tese foram parcialmente publicados em dois congressos, um nacional e outro internacional, e também em um periódico especializado, conforme APÊNDICE C.

7 RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros sugere-se:

Realização de experimentos para validação dos resultados obtidos pelo modelo irreversível. Apesar das simulações terem se baseado em dados cinéticos experimentais, não há disponibilidade de experimentos de destilação reativa em batelada simples nas condições simuladas.

Aplicação do modelo irreversível para uma coluna de destilação reativa (processo contínuo). O estudo pode ser aplicado para a avaliação das condições operacionais da coluna de destilação, com potencial aplicação em estudos de perigo e operabilidade (HAZOP) de outros sistemas reacionais.

Aplicação do modelo em outros processos como colunas de destilação extrativa, torres de extração líquido-líquido e torres de absorção química.

Emprego do modelo irreversível para modelagem do processo de remoção de H_2S por aminas (processo MDEA), aplicado em refinarias de petróleo e plataformas de petróleo do pré-sal (Campo de Búzios).

Emprego do modelo irreversível para modelagem de outros sistemas reacionais como o processo de produção de biodiesel por transesterificação.

Avaliar estratégias de controle avançado para colunas de destilação reativa, pois é conhecido da literatura que a estratégia de controle por realimentação em cascata impacta a estabilidade do sistema, podendo aumentar a sensibilidade do sistema em malha fechada e introduzir novos padrões de não linearidade.

REFERÊNCIAS

- ABDULRAHMAN, I.; MÁŠA, V.; TENG, S. Y. Process intensification in the oil and gas industry: A technological framework. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 159, p. 108208, 2021.
- AGARWAL, N.; CAO NHIE, L.; LEE, M. Rate-Based Modeling and Assessment of an Amine-Based Acid Gas Removal Process through a Comprehensive Solvent Selection Procedure. **Energies**, v. 15; n. 18, p. 6817, 2022.
- AGREDA, V. H.; PARTIN, L. R.; HEISE, W. H. High-Purity Methyl Acetate via Reactive Distillation, **Chemical Engineering Progress**, v.86, n. 2, p. 40-46, 1990.
- ALCÁNTARA-AVILA, J. R.; OKUNISHI, M.; HASEBE, S. Synthesis of azeotropic distillation processes without using a decanter. In: **Computer Aided Chemical Engineering**, p. 205-210, 2022.
- AL-HUSSEIN, A. B. A.; TAHIR, F. R.; PHAM, V. T. Fixed-time synergetic control for chaos suppression in endocrine glucose–insulin regulatory system. **Control Engineering Practice**, v. 108, p. 104723, 2021.
- AL-JARALLAH, A. M.; SIDDIQUI, M. A. B.; LEE, A. K. K. Kinetics of methyl tertiary butyl ether synthesis catalyzed by sulfuric acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 39, p. 169, 1988.
- AL-RABIAH, A. A.; AL DARWISH, R. K.; ALQAHTANI, A. E.; CHAVES, D. M.; DA SILVA, M. J. Production of Biofuel Additives Using Catalytic Bioglycerol Etherification: Kinetic Modelling and Reactive Distillation Design. **Catalysts**, v. 12, n. 11, p. 1332, 2022.
- ALZATE, C. A. C.; SANCHEZ, M. O.; ANDRIANOVICH, P. Y. **Reactive separation for process intensification and sustainability**. CRC Press, 2019.
- AQAR, D. Y.; ABBAS, A. S.; PATEL, R.; MUJTABA, I. M. Optimisation of semi-batch reactive distillation column for the synthesis of methyl palmitate. **Separation and Purification Technology**, v. 270, p. 118776, 2021.
- AQAR, D. Y.; RAHMANIAN, N.; MUJTABA, I. M.; Synthesis of methyl decanoate using different types of batch reactive distillation systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 14, p. 3969-3982, 2017.
- ASLAM, M.; TORRENCE, G.; ZEY, E. **Esterification**. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 10; John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- ASTARITA, G. **Thermodynamics: An Advanced Textbook for Chemical Engineers**. Springer Science & Business Media, 2013.
- AZEVEDO, E. G. DE; ALVES, A. M. **Engenharia de Processos de Separação: Destilação Descontinua**. 1^a. ed. Lisboa: IST Press. v. Único, 2009.

BACKHAUS, A. A. **Continuous process for the manufacture of esters**. U.S. Patent n. 1,400,849, 1921.

BADER, A.; KELLER, P.; HASSE, C. The influence of non-ideal vapor–liquid equilibrium on the evaporation of ethanol/iso-octane droplets. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 64, p. 547-558, 2013.

BADIA, J. H.; FITÉ, C.; BRINGUÉ, R.; RAMÍREZ, E.; IBORRA, M. Liquid-phase synthesis of butyl tert-butyl ether catalysed by ion-exchange resins: kinetic modelling through in-depth model discrimination. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 1, p. 165-172, 2021.

BAIGUZIN, F. A.; BURMISTROV, D. A.; KUZNETSOV, V. A.; FARAKHOV, M. I. Theoretical description and numerical modelling of dehydration of tert-butanol via reactive distillation at concurrent flow of liquid and vapor phases. **Chemical Engineering Science**, v. 200, p.73-79, 2019.

BANGGA, G.; NOVITA, F. J.; LEE, H. Y. Evolutional computational fluid dynamics analyses of reactive distillation columns for methyl acetate production process. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 135, p. 42-52, 2019.

BARBOSA, D.; DOHERTY, M. F. Design and minimum-reflux calculations for double-feed multicomponent reactive distillation columns. **Chemical engineering science**, v. 43, n. 9, p. 2377-2389, 1988a.

BARBOSA, D.; DOHERTY, M. F. The simple distillation of homogeneous reactive mixtures, **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 3, p. 541-550, 1988b.

BARBOSA, D.; DOHERTY, M. F. Theory of phase diagrams and azeotropic conditions for two-phase reactive systems. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 413, n. 1845, p. 443-458, 1987.

BARBOSA, P. T.; PINHEIRO, N. P. M.; SANTOS JUNIOR, W. L. **Metodologia FEL: sua importância na avaliação de riscos e redução de impactos em escopo, tempo e custo de projetos complexos de engenharia**. XXXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção (2013). Disponível em: http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2013_TN_STO_183_043_22900.pdf. Acesso em: setembro de 2022.

BAUR, R.; TAYLOR, R.; KRISHNA, R.; COPATI, J. A. Influence of mass transfer in distillation of mixtures with a distillation boundary. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 77, n. 6, p. 561-565, 1999.

BAUR, R.; TAYLOR, R.; KRISHNA, R. Development of a dynamic nonequilibrium cell model for reactive distillation tray columns. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 24, p. 6139-6154, 2000.

BEKIARIS, N.; MESKI, G. A.; RADU, C. M.; MORARI, M.; Multiple steady states in homogeneous azeotropic distillation. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 32, n. 9, p. 2023-2038, 1993.

BEQUETTE, B. W. **Process dynamics: modeling, analysis and simulation**. Prentice Hall, Inc. New Jersey, 1998.

BEREZOWSKI, M. Method of determination of steady-state diagrams of chemical reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 19, p. 4291-4295, 2000.

BEREZOWSKI, M.; LAWNIK, M. Homotopic Parametric Continuation Method for Determining Stationary States of Chemical Reactors with Dispersion. **Symmetry**, v. 13, n. 12, p. 2324, 2021.

BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S.; INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. Fundamentals of heat and mass transfer. 8th Edition. **John Wiley & Sons**, 2020.

BIANCHINI, E.; PIETROBON, L.; RONCHIN, L.; TORTATO, C.; VAVASORI, A. Trifluoroacetic acid promoted hydration of styrene catalyzed by sulfonic resins: Comparison of the reactivity of styrene, n-hexene and cyclohexene. **Applied Catalysis A: General**, v. 570, p. 130-138, 2019.

BOGATYKH, I.; HOFFMANN, C.; KOZACHYNSKYI, V.; ILLNER, M.; OSTERLAND, T.; WILHARM, T.; REPKE, J. U. **Insights into Dynamic Process Intensification for reactive distillation columns**. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, p. 108978, 2022.

CARRANZA-ABAÍD, A.; GONZÁLEZ-GARCÍA, R. A. Petlyuk distillation column dynamic analysis: Hysteresis and bifurcations. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 149, p. 107843, 2020.

CARRANZA-ABAÍD, A.; JAKOBSEN, J. P. Neural Network Programming: Integrating First Principles into Machine Learning Models. **Computers & Chemical Engineering**, p. 107858, 2022.

CASTILLO, F. J. L.; TOWLER, G. P. Influence of multicomponent mass transfer on homogeneous azeotropic distillation. **Chemical Engineering Science**, v.53, n. 5, p. 963-976, 1998.

CHANG, Y. A.; SEADER, J. D. Simulation of continuous reactive distillation by a homotopy-continuation method. **Computers & chemical engineering**, v. 12, n.12, p. 1243-1255, 1988.

CHANIAGO, Y. D.; HUSSAIN, A.; ANDIKA, R.; LEE, M. Reactive pressure-swing distillation toward sustainable process of novel continuous ultra-high-purity electronic-grade propylene glycol monomethyl ether acetate manufacture. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 22, p. 18677-18689, 2019.

CHEN, H.; ZHAO, L.; CONG, H.; LI, X. Robust solar-energy system design and optimisation for reactive distillation column in methyl acetate hydrolysis process. **Energy Conversion and Management**, v. 243, p. 114426, 2021.

CLAUMANN, C. A.; BATTISTI, R.; PERUZZO, T.; BOLZAN, A.; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F. Nonequilibrium Stage Based Modeling of a Falling Film Distillation Unit. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v. 54, n. 6, p. 1156-1172, 2020.

CUNHA, S.; GERBAUD, V.; SHCHERBAKOVA, N.; LIAW, H. J. Classification for ternary flash point mixtures diagrams regarding miscible flammable compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v. 466, p. 110-123, 2018.

CUNHA, S.; RANGAIAH, G. P.; HIDAJAT, K. Design, optimization, and retrofit of the formic acid process II: Reactive distillation and reactive dividing-wall column retrofits. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 43, p. 14665-14679, 2018.

DEVARAJA, D.; KISS, A. A. Novel intensified process for ethanolamines production using reactive distillation and dividing-wall column technologies. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 179, p. 109073, 2022.

DI PRETORO, A.; MONTASTRUC, L.; MANENTI, F.; JOULIA, X. Enhancing heteroazeotropic distillation thermodynamic flexibility boundaries by means of condenser overcooling. **Computers & Chemical Engineering**, v. 157, p. 107627, 2022.

DOHERTY, M. F. A topological theory of phase diagrams for multiphase reacting mixtures. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences**, v. 430, n. 1880, p. 669-678, 1990.

DOHERTY, M. F.; CALDAROLA, G. A. Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 3. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations. **Industrial & engineering chemistry fundamentals**, v. 24, n. 4, p. 474-485, 1985.

DOHERTY, M. F.; MALONE, M. F. **Conceptual design of distillation systems**; McGraw-Hill: Boston, 2001.

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

DOMINGUES, L.; PINHEIRO, C. I.; OLIVEIRA, N. M. Economic comparison of a reactive distillation-based process with the conventional process for the production of ethyl tert-butyl ether (ETBE). **Computers & Chemical Engineering**, v. 100, p. 9-26, 2017.

DONGEN, D. B. V.; DOHERTY, M. F. On the dynamics of distillation processes - V: the topology of the boiling temperature surface and its relation to azeotropic distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 39, n. 5, p. 883-892, 1984.

DONGEN, D. B. V.; DOHERTY, M. F. Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 1. Problem Formulation for Single Column. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 24, n. 4, p. 454-463, 1985.

DYGA, M.; KELLER, A.; HASSE, H. Distillation behavior of the system (formaldehyde+ water+ isoprenol). **Chemical Engineering Science**, v.263, p.118082, 2022.

EBNEYAMINI, A.; GRACE, J.; LIM, C. J.; ELLIS, N.; ELNASHAIE, S. S. E. H.; MAHECHA-BOTERO, A. Simulation of autothermal hydrogen-producing limestone calcination for calcium looping in turbulent fluidized bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 212, p. 115353, 2020.

ERRICO, M.; MADEDDU, C.; BINDSEIL, M. F.; MADSEN, S. D.; BRAEKEVELT, S.; CAMILLERI-RUMBAU, M. S. Membrane assisted reactive distillation for bioethanol purification. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 157, p. 108110, 2020.

ESPÍNDOLA, J. C.; VILAR, V. J. Innovative light-driven chemical/catalytic reactors towards contaminants of emerging concern mitigation: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 394, p. 124865, 2020.

FANG, J.; CHENG, X.; LI, Z.; LI, H.; LI, C. A review of internally heat integrated distillation column. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 6, p. 1272-1281, 2019.

FLAGIELLO, D.; PARISI, A.; LANCIA, A.; DI NATALE, F. A review on gas-liquid mass transfer coefficients in packed-bed columns. **ChemEngineering**, v. 5, n. 3, p. 43, 2021.

FONSECA-PÉREZ, R. M.; DEL-MAZO-ALVARADO, O.; MEZA-DE-LUNA, A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; GEEM, Z. W. An Overview of the Application of Harmony Search for Chemical Engineering Optimization. **International Journal of Chemical Engineering**, 2022.

GHAEMI, A.; SHAHHOSSEINI, S.; MARAGHEH, M. G. Nonequilibrium modeling of reactive absorption processes. **Chemical Engineering Communications**, v. 196, n. 9, p. 1076-1089, 2009a.

GHAEMI A.; SHAHHOSSEINI S.; MARAGHEH M. G. Nonequilibrium dynamic modeling of carbon dioxide absorption by partially carbonated ammonia solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1-3, p. 110–117, 2009b.

GHAEMI, A.; HEMMATI, A.; MASHHADIMOSLEM, H. Non-equilibrium modeling of CO₂ reactive-absorption process using sodium hydroxide–ammonia–water solution

in a packed bed column. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 18, n. 9, p. 2303-2314, 2021.

GIessler, S.; DANILOV, R. Y.; PISARENKO, R. Y.; SERAFIMOV, L. A.; HASEBE, S.; HASHIMOTO, I. Feasibility study of reactive distillation using the analysis of the statics, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 11, p. 4375-4382, 1998.

GRASSI, G. Special Issue Editorial "Chaotic Systems and Nonlinear Dynamics". **Symmetry**, v. 14, n. 6, p. 1137, 2022.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. Liquid-liquid reactors. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. McGraw-Hill, 2008.

GUANG, C.; ZHAO, X.; ZHANG, Z.; GAO, J.; LI, M. Optimal design and performance enhancement of heteroazeotropic and pressure-swing coupling distillation for downstream isopropanol separation. **Separation and Purification Technology**, v. 242, p. 116836, 2020.

GUO, B.; LI, Y. Analysis and simulation of reactive distillation for gasoline alkylation desulfurization. **Chemical engineering science**, v. 72, p. 115-125, 2012.

GUPTA, R.; SHAH, S.; DUBEY, S. Review on reactive distillation and recent applications. **Imperial Journal of Interdisciplinary Research**, v. 2, n. 12, p. 314-317, 2016.

GUPTA, J.; AGARWAL, M.; DALAI, A. K. An overview on the recent advancements of sustainable heterogeneous catalysts and prominent continuous reactor for biodiesel production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 88, p. 58-77, 2020.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C.; ORNELAS, M. L. S.; GÓMEZ-CASTRO, F. I.; HERNÁNDEZ, S. Intensification of the hydrotreating process to produce renewable aviation fuel through reactive distillation. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 124, p. 122-130, 2018.

GUZMÁN-MARTÍNEZ, C. E.; CASTRO-MONTOYA, A. J.; NÁPOLES-RIVERA, F. Economic and environmental comparison of bioethanol dehydration processes via simulation: reactive distillation, reactor–separator process and azeotropic distillation. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 21, n. 10, p. 2061-2071, 2019.

HARMSSEN, G. J. Reactive distillation: the front-runner of industrial process intensification: a full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 46, n. 9, p. 774-780, 2007.

HASSKERL, D.; LINDSCHEID, C.; SUBRAMANIAN, S.; MARKERT, S.; GÓRAK, A.; ENGELL, S. Dynamic Performance Optimization of a Pilot-Scale Reactive Distillation Process by Economics Optimizing Control. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 36, p. 12165-12181, 2018.

HAßKERL, D.; LINDSCHEID, C.; SUBRAMANIAN, S.; MARKERT, S.; GÓRAK, A.; ENGELL, S. Dynamic performance optimization of a pilot-scale reactive distillation process by economics optimizing control. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 36, p. 12165-12181, 2018.

IFTAKHER, A.; MANSOURI, S. S.; NAHID, A.; TULA, A. K.; CHOUDHURY, M. S.; LEE, J. H.; GANI, R. Integrated design and control of reactive distillation processes using the driving force approach. **AIChE Journal**, v. 67, n. 6, p. e17227, 2021.

JACOBSEN, E. W.; SKOGESTAD, S. Multiple steady states in ideal two-product distillation. **AIChE Journal**, v. 37, n. 4, p. 499-511, 1991.

JAIME-LEAL, J. E.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, S.; HERNÁNDEZ-ESCOTO, H. On the multiple solutions of the reactive distillation column for production of fuel ethers. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 72, p. 31-41, 2013.

KASNYK M.; GINKEL M.; MANGOLD M.; KIENLE A. Numerical analysis of higher order singularities in chemical process models. **Computers and Chemical Engineering** 31, 1100-1110, 2007.

KATARIYA, A. M.; KAMATH, R. S.; MOUDGALYA, K. M.; MAHAJANI, S. M. Non-equilibrium stage modeling and non-linear dynamic effects in the synthesis of TAME by reactive distillation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 32, n. 10, p. 2243-2255, 2008.

KATEBAH, M.; ABOUSRAFA, A.; LINKE, P. Hydrogen production using piston reactor technology: Process design and integration for CO₂ emission reduction. **Energy**, v. 259, p. 124999, 2022.

KAUR, J.; CHUGH, T.; SANGAL, V. K. Energy efficient global optimisation of reactive dividing wall distillation column. **Indian Chemical Engineer**, v. 62, n. 1, p. 15-27, 2020.

KENIG, E. Y.; GÓRAK, A.; BART, H. J. **Reactive separations in fluid systems. In Re-engineering the chemical processing plant.** CRC Press, p. 302-368, 2018.
KENIG, E. Y. Modeling concepts for reactive separations. **Process Intensification: by Reactive and Membrane-assisted Separations**, p. 205, 2022.

KESKIN, A. Ü. Computing Zeros of Nonlinear Univariate Functions. **In: Boundary Value Problems for Engineers.** Springer, Cham. p. 1-41, 2019.

KIENLE, A.; MARQUARDT, W. Bifurcation analysis and steady-state multiplicity of multicomponent, nonequilibrium distillation processes. **Chemical engineering science**, v. 46, n. 7, p. 1757-1769, 1991.

KISS, A. A.; JOBSON, M.; GAO, X. Reactive distillation: Stepping up to the next level of process intensification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 15, p. 5909-5918, 2018.

KISS, A. A. Novel catalytic reactive distillation processes for a sustainable chemical industry. **Topics in Catalysis**, v. 62, n. 17, p. 1132-1148, 2019.

KISS, A. A.; SMITH, R. Rethinking energy use in distillation processes for a more sustainable chemical industry. **Energy**, v. 203, p. 117788, 2020.

KIVA, V. N.; KROLIKOWSKI, L. J. Feasibility of separation for distillation of azeotropic ternary mixtures: A survey and analysis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 195-210, 2015.

KONG, Z. Y.; LEE, H. Y.; SUNARSO, J. The evolution of process design and control for ternary azeotropic separation: Recent advances in distillation and future directions. **Separation and Purification Technology**, p. 120292, 2021.

KONG, Z. Y.; SÁNCHEZ-RAMÍREZ, E.; YANG, A.; SHEN, W.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; SUNARSO, J. Process intensification from conventional to advanced distillations: Past, present, and future. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 188, p. 378-392, 2022.

KOULOCHERIS, V.; PANTELI, M.; PETROPOULOU, E.; LOULI, V.; VOUTSAS, E. Modeling of Simultaneous Chemical and Phase Equilibria in Systems Involving Non-reactive and Reactive Azeotropes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 18, p. 8836-8847, 2020.

KRAUSKOPF B.; OSINGA, H. M.; GALÁN-VIOQUE, J. **Numerical Continuation Methods for Dynamical Systems**. Springer. Canopus Publishing Limited. Dordrecht, 2007.

KRISHNA, R. Reactive separations: more ways to skin a cat. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 9, p. 1491-1504, 2002.

KRISHNAMURTHY, R.; TAYLOR, R. A. Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. Part. I: Model Description and Method of Solution. **AIChE Journal**, v. 31, n. 3, p. 449-456, 1985.

KRISHNAMURTHY, R.; TAYLOR, R. Absorber Simulation and Design using a Nonequilibrium Stage Model. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, n. 1, p. 96-105, 1986.

KROEZE, V.; BRAAKHUIS, L.; TEN KATE, A. J.; KERSTEN, S. R. Determination of the Minimum Catalyst Amount in the Design of Catalytic Distillation Columns. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 28, p. 10254-10264, 2021.

KRÓLIKOWSKI, A. R.; KRÓLIKOWSKI, L. J.; WASYLKIEWICZ, S. K. Distillation profiles in ternary heterogeneous mixtures with distillation boundaries. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 7, p. 879-893, 2011.

KUIKEN, G.D.C. **Thermodynamics of Irreversible Processes: Application to Diffusion and Rheology**, Wiley, Chichester, 1994.

LEBRUN, G.; BENAÏSSA, S.; LE MEN, C.; PIMIENTA, V.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Effect of surfactant lengths on gas-liquid oxygen mass transfer from a single rising bubble. **Chemical Engineering Science**, v. 247, p. 117102, 2022.

LEE, S. H.; CHOI, W. Y.; KIM, K. J.; CHANG, D. J.; LEE, J. W. Integrated reaction and separation in a continuous middle vessel column for enhancing indirect hydration of cyclohexene to cyclohexanol. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, 123, 249-257, 2018.

LI, C.; DUAN, C.; FANG, J.; LI, H. Process intensification and energy saving of reactive distillation for production of ester compounds. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 6, p. 1307-1323, 2019a.

LI, H.; MENG, Y.; SHU, D.; ZHAO, Z.; YANG, Y.; ZHANG, J.; GAO, X. Breaking the equilibrium at the interface: microwave-assisted reactive distillation (MARD). **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 4, p. 688-694, 2019b.

LIÑÁN, D. A.; BERNAL, D. E.; RICARDEZ-SANDOVAL, L. A.; GÓMEZ, J. M. Optimal design of superstructures for placing units and streams with multiple and ordered available locations. Part II: Rigorous design of catalytic distillation columns. **Computers & Chemical Engineering**, v. 139, p. 106845, 2020.

LIÑÁN, D. A.; BERNAL, D. E.; GOMEZ, J. M.; RICARDEZ-SANDOVAL, L. A. Optimal synthesis and design of catalytic distillation columns: A rate-based modeling approach. **Chemical Engineering Science**, v. 231, p. 116294, 2021.

LIU, M.; MENG, F.; HU, D. Bogdanov–Takens and Hopf Bifurcations Analysis of a Genetic Regulatory Network. **Qualitative Theory of Dynamical Systems**, v. 21, n. 2, p. 1-26, 2022.

LIU, J.; DONG, M.; REN, J.; WU, Y.; KONG, J.; WAN, G.; SUN, L. Comparative optimal design and effective control of different pressure extractive distillation for separating acetone-Methanol. **Separation and Purification Technology**, v. 301, p. 121936, 2022.

LOPEZ-SAUCEDO, E. S.; GROSSMANN, I. E.; SEGOVIA-HERNANDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, S. Rigorous modeling, simulation and optimization of a conventional and nonconventional batch reactive distillation column: A comparative study of dynamic optimization approaches. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 111, p. 83-99, 2016.

LOW, K. H.; SORENSEN, E. Simultaneous optimal design and operation of multipurpose batch distillation columns. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 3, p. 273-289, 2004.

LUNA, F.; MARTÍNEZ, J. Stability analysis in multicomponent drying of homogeneous liquid mixtures, **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 5823-5837, 1999.

MA, Y.; CUI, P.; WANG, Y.; ZHU, Z.; WANG, Y.; GAO, J. A review of extractive distillation from an azeotropic phenomenon for dynamic control. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 7, p. 1510-1522, 2019.

MACFARLAN, L. H.; PHAN, M. T.; ELDRIDGE, R. B. Methodologies for predicting the mass transfer performance of structured packings with computational fluid dynamics: A review. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, p. 108798, 2022.

MARTÍNEZ, A. F.; RODRÍGUEZ, J. S.; SÁNCHEZ, C. A.; ORJUELA, A.; RODRÍGUEZ, G. Isobutyl acetate by reactive distillation. Part III. Conceptual design, simulation and optimization. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 155, p. 108059, 2020.

MASUKU, C. M.; BIEGLER, L. T. Recent advances in gas-to-liquids process intensification with emphasis on reactive distillation. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 25, p. 95-100, 2019.

MAY-VÁZQUEZ, M. M.; RODRÍGUEZ-ÁNGELES, M. A.; GÓMEZ-CASTRO, F. I.; ESPINOZA-ZAMORA, J.; MURRIETA-LUNA, E. Development of a mass transfer model for the rate-based simulation of a batch distillation column. **Computers & Chemical Engineering**, v. 140, p. 106981, 2020.

MAY-VÁZQUEZ, M. M.; GÓMEZ-CASTRO, F. I.; RAWLINGS, E. S.; RICO-RAMÍREZ, V.; RODRÍGUEZ-ÁNGELES, M. A. Optimal control of a rate-based modelled batch distillation column: Initialization strategy. **Computers & Chemical Engineering**, v. 162, p. 107811, 2022.

MEKALA, M. Experimental and simulation studies of a continuous reactive distillation for an esterification process. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, 2022.

MILLS, T. K. **Identifying multiple steady states in the design of reactive distillation processes**. Missouri University of Science and Technology, 2010.

MO, H.; LEE, H.; JANG, W.; NAMGUNG, K.; LEE, J. W. Unfavorable energy integration of reactive dividing wall column for simultaneous esterification reactions. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 38, n. 1, p. 195-203, 2021.

MOULIJN, J. A.; MAKKEE, M.; VAN DIEPEN, A. E. **Chemical process technology**. John Wiley & Sons, 2013.

MUHAMMADSHARIF, F. F.; HASHIM, S.; HAMEED, S. S.; GHOSHAL, S. K.; ABDULLAH, I. K.; MACDONALD, J. E.; YAHYA, M. Y. Brent's algorithm based new computational approach for accurate determination of single-diode model parameters to simulate solar cells and modules. **Solar Energy**, v. 193, p. 782-798, 2019.

MUTHIA, R.; REIJNEVELD, A. G.; VAN DER HAM, A. G.; TEN KATE, A. J.; BARGEMAN, G.; KERSTEN, S. R.; KISS, A. A. Novel method for mapping the

applicability of reactive distillation. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 128, p. 263-275, 2018.

MUTHIA, R.; JOBSON, M.; KISS, A. A. A systematic framework for assessing the applicability of reactive distillation for quaternary mixtures using a mapping method. **Computers & Chemical Engineering**, v. 136, p. 106804, 2020.

NEIRYNCK, N. **Advances in numerical bifurcation software: MatCont**. Diss. Ghent University, 2019.

NGUYEN, Q. P.; NGUYEN, K. T.; NGUYEN, T. A.; TETSUO, F. Overcome the equilibrium limitation in para-Xylene production by using reactive distillation method. In: **IOP Conference Series - Materials Science and Engineering** (Vol. 778, No. 1, p. 012047). IOP Publishing. 2020.

OJEDA, J. C.; OLIVAR-TOST, G.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ, M. Á. Análisis de la Multiplicidad de los Estados Estacionarios de Dos Sistemas Químicos Industriales usando la Metodología de Mapeo de Celdas. **Información tecnológica**, v. 29, n. 4, p. 83-96, 2018.

OKASINSKI, M. J.; DOHERTY, M. F. Thermodynamic behavior of reactive azeotropes. **AIChE Journal**, v. 43, n. 9, p. 2227-2238, 1997.

OLIVEIRA, I. F.; TAKAHASHI, R. H. An enhancement of the bisection method average performance preserving minmax optimality. **ACM Transactions on Mathematical Software**, v. 47, n.1, p.1-24, 2020.

OLIVEIRA, M. M. V. F. **TAME: Cinética em reator fechado e simulação da produção em contínuo**. Tese de doutorado. Lisboa, UP. 2004. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10216/11498>. Acesso em: 16 abr.2021.

OSTWALD, W. Dampfdrucke ternärer Gemische, von W. Ostwald. **BG Teubner**, 1900.

PANG, Z.; JIANG, S.; ZHU, C.; MA, Y.; FU, T. Mass transfer of chemical absorption of CO₂ in a serpentine minichannel. **Chemical Engineering Journal**, v. 414, p. 128791, 2021.

PARK, J.; JEONG, Y.; HAN, M. Process intensification of reactive distillation using improved RCMs: Acetic acid production. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 157, p. 108136, 2020.

PATAN, A. K.; MEKALA, M.; THAMIDA, S. K. Simulation of a Steady-State Continuous Catalytic Reactive Distillation Column by Using a Multiscale Capillary Model. **Chemical Engineering & Technology**, v. 45, n. 5, p. 878-889, 2022.

PATRAȘCU, I.; BÎLDEA, C. S.; KISS, A. A. Novel eco-efficient reactive distillation process for dimethyl carbonate production by indirect alcoholysis of urea. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 16, n. 2, p. 316-331, 2022.

PINHO, H. **Transferência de massa gás-líquido em dispersões gás-líquido-líquido**. Dissertação de Doutoramento. Lisboa, Portugal: Instituto Superior Técnico, 2012.

PISTIKOPOULOS, E. N.; TIAN, Y.; BINDLISH, R. Operability and control in process intensification and modular design: Challenges and opportunities. **AIChE Journal**, v. 67, n. 5, p. e17204, 2021.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria**, 3rd edition, Pearson Education, 1998.

PULYALINA, A.; ROSTOVTSEVA, V.; FAYKOV, I.; TOIKKA, A. Application of polymer membranes for a purification of fuel oxygenated additive. Methanol/methyl tert-butyl ether (MTBE) separation via pervaporation: A comprehensive review. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 2218, 2020.

QI, Z.; KOLAH, A.; SUNDMACHER, K. Residue curve maps for reactive distillation systems with liquid-phase splitting. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 1, p. 163-178, 2002.

QI, Z.; SUNDMACHER, K. Bifurcation analysis of reactive distillation systems with liquid-phase splitting. **Computers & chemical engineering**, v. 26, n. 10, p. 1459-1471, 2002.

QI, Z.; SUNDMACHER, K. The impact of interfacial mass transfer on the feasible products of countercurrent reactive separation processes. **Separation and purification technology**, v. 34, n. 1-3, p. 201-211, 2004.

QI, Z.; FLOCKERZI, D.; SUNDMACHER, K. Singular points of reactive distillation systems. **AIChE journal**, v. 50, n. 11, p. 2866-2876, 2004.

QU, M.; WANG, J.; SHI, X.; CHEN, X. **Trust Regions in Surrogate-Assisted Local Search for Industrial Columns' Mass Transfer Efficiencies Estimation**. In: IEEE Congress on Evolutionary Computation (CEC), Glasgow, United Kingdom, 2020.

RASHID, K.; SAFDARNEJAD, S. M.; POWELL, K. M. Process intensification of solar thermal power using hybridization, flexible heat integration, and real-time optimization. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 139, p. 155-171, 2019.

REHFINGER, A.; HOFFMANN, U. Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin - I. Intrinsic rate expression in liquid phase activities. **Chemical Engineering Science**, v. 45, p. 1605-1617, 1990.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. **The Properties of Gases and Liquids**, McGraw Hill, New York, 1987.

REINDERS, W.; DE MINJER, C. H. Vapour-Liquid Equilibria in Ternary Systems. 1. The System Acetone-Chloroform-Benzene. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v. 59, p. 392-400, 1940a.

REINDERS, W.; DE MINJER, C. H. Vapour–Liquid Equilibria in Ternary Systems. 2. The Course of the Distillation Lines in the System Acetone–Chloroform–Benzene. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v. 59, p. 401–406, 1940b.

REIS, M. H. M.; WOLF-MACIEL, M. R. **Modelagem de não Equilíbrio em Regime Dinâmico Aplicado a Colunas de Destilação Convencionais e Extrativas**. In: IV Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química. Campinas, 2005.

REV, E. Reactive distillation and kinetic azeotropy. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 33, n. 9, p. 2174-2179, 1994.

RYLL, O.; BLAGOV, S.; HASSE, H. ∞/∞ -Analysis of homogeneous distillation processes. **Chemical Engineering Science**, v. 84, p. 315-332, 2012.

SANDLER, S. I. **Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics**. John Wiley & Sons, 2017.

SASI, T.; SKIBOROWSKI, M. Automatic synthesis of distillation processes for the separation of homogeneous azeotropic multicomponent systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 47, p. 20816-20835, 2020.

SAVI, M. A. **Dinâmica não-linear e caos**. Editora E-papers, 2006.

SCHLÜNDER, E. U. **Einführung in die Stoffübertragung**, Verlag, Stuttgart. p. 56-77, 1984.

SCHREINEMAKERS, F. A. H. Dampfdrucke ternärer Gemische. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 36, p. 413–49, 1901.

SERNA-LOAIZA, S.; ORTIZ-SÁNCHEZ, M.; PISARENKO, Y. A.; SERAFIMOV, L. A.; CARDONA, C. A. Application of thermodynamic-topological analysis in the design of biorefineries: development of a design strategy. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v. 53, n. 2, p. 166-184, 2019.

SEYDEL, R. **Interdisciplinary Applied Mathematics – Volume 5: Practical Bifurcation and Stability Analysis**. Springer New York, NY, 3rd edition, p. 68-75, 2010.

SHAMPINE, L. F.; REICHELT, M. W. The MATLAB ODE Suite, **SIAM Journal on Scientific Computing**, v. 18, p. 1–22, 1997.

SHARMA, M.; MAHAJANI, S. Industrial Applications of Reactive Distillation. In: **Sundmacher K., Kienle A. Reactive distillation. Status and Future Directions**. 1 st edition, Wiley-VCH, Weinheim, Eds., 2003.

SHU, C.; LI, X.; LI, H.; GAO, X. Design and optimization of reactive distillation: a review. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, p. 1-20, 2022.

SILVA, J. M. F.; KNOECHELMANN, A.; MEIRELLES, A. J.; WOLF-MACIEL, M. R.; LOPES, C. E. On the dynamics of nonequilibrium simple batch distillation processes.

Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 42, p. 475-485, 2003.

SINGH, D.; GAUR, A.; HASAN, S. U. Selectivity engineering with Single Feed Hybrid Reactive Distillation Configurations: Complex reaction schemes with inerts and inert forming azeotropes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 176, p. 296-309, 2021.

SINGLA, R.; CHOWDHURY, K. Comparisons of thermodynamic and economic performances of cryogenic air separation plants designed for external and internal compression of oxygen. **Applied Thermal Engineering**, v. 160, p. 114025, 2019.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 2004.

SPRINGER, P. A. M.; BUTTINGER, B.; BAUR, R.; KRISHNA, R. Crossing of the distillation boundary in homogeneous azeotropic distillation: influence of interphase mass transfer. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 41, n. 6, p. 1621-1631, 2002.

STANKIEWICZ, A. I.; MOULIJN, J. A. Process intensification: transforming chemical engineering. **Chemical Engineering Progress**, v. 96, n. 1, p. 22-34, 2000.

STROGATZ, S. H. **Nonlinear dynamics and chaos: with applications to physics, biology, chemistry, and engineering**. CRC press, 2018.

ŠULGAN, B.; LABOVSKÝ, J.; LABOVSKÁ, Z. Multi-aspect comparison of ethyl acetate production pathways: reactive distillation process integration and intensification via mechanical and chemical approach. **Processes**, v. 8, n. 12, p. 1618, 2020.

SUNDMACHER, K.; UHDE, G.; HOFFMANN, U. Multiple reactions in catalytic distillation processes for the production of the fuel oxygenates MTBE and TAME: Analysis by rigorous model and experimental validation. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 13-14, p. 2839-2847, 1999.

SUNDMACHER, K.; KIENLE, A. **Reactive distillation**, Wiley-VCH, 2003.

SUNDMACHER, K.; HOFFMANN, U. Development of a new catalytic distillation process for fuel ethers via a detailed nonequilibrium model. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 10, p. 2359-2368, 1996.

SVANDOVÁ, Z.; MARKOS, J.; JELEMENSKY, L. Influence of the reactive distillation column configuration on its performance. **Chemical Papers**, v. 62, n. 1, p. 58-64 2008.

TABRIZI, M. K.; BONALUMI, D. Techno-economic performance of the 2-propanol/1-butanol zeotropic mixture and 2-propanol/water azeotropic mixture as a working fluid in Organic Rankine Cycles. **Energy**, v. 246, p. 123316, 2022.

TAKASE, H.; OKAYAMA, N.; HASEBE, S. Efficient structure synthesis of reactive distillation processes using the IDEAS approach. **AIChE Journal**, v. 67, n. 7, p. e17221, 2021.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. **Multicomponent Mass Transfer**, Wiley, New York, 1993.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. Modelling reactive distillation. **Chemical engineering science**, 55: 5183-5229, 2000.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R.; KOOIJMAN, H. Real-world modeling of distillation. **Transfer**, v. 1000, p. 1, 2003.

TEIXEIRA, J. C.; SENA JR, F. C.; SILVA, A. M. V.; STRAGEVITCH, L.; SILVA, J. M. F. Moving boundary in no simple batch distillation in non-ideal systems. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, p. 1574-1578, 2009.

TEIXEIRA, J. M. F. **Dinâmica e estudo dos efeitos da transferência de massa na destilação em batelada simples: mapeamento das principais variáveis do processo**. Dissertação de mestrado, UFPE, 2010.

TEYMOUR, F.; RAY, W. H. Chaos, intermittency and hysteresis in the dynamic model of a polymerization reactor. Chaos, **Solitons & Fractals**, v. 1, n. 4, p. 295-315, 1991.

THIEL, C.; SUNDMACHER, K.; HOFFMANN, U. Residue curve maps for heterogeneously catalysed reactive distillation of fuel ethers MTBE and TAME. **Chemical Engineering Science**, v. 52, p. 993-1005, 1997.

TIAN, Y.; DEMIREL, S. E.; HASAN, M. F.; PISTIKOPOULOS, E. N. An overview of process systems engineering approaches for process intensification: State of the art. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 133, p.160-210, 2018.

TIAN, Y.; PISTIKOPOULOS, E. N. Synthesis of operable process intensification systems—steady-state design with safety and operability considerations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 15, p. 6049-6068, 2018.

TIAN, Y.; PAPPAS, I.; BURNAK, B.; KATZ, J.; PISTIKOPOULOS, E. N. Simultaneous design & control of a reactive distillation system—A parametric optimization & control approach. **Chemical Engineering Science**, v. 230, p. 116232, 2021.

TONG, L.; CHEN, L.; YE, Y.; QI, Z. Analysis of intensification mechanism of auxiliary reaction on reactive distillation: Methyl acetate hydrolysis process as example. **Chemical Engineering Science**, v. 106, p. 190-197, 2014.

TORO, J. C. O.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á.; PRAT, J.; MASSANA, I. A structured study on the dynamic bifurcation behavior of a continuous ethanol fermentor. **Chemical Engineering Science**, v. 243, p. 116777, 2021.

- TSATSE, A.; OUDENHOVEN, S. R. G.; TEN KATE, A. J. B.; SORENSEN, E. Optimal design and operation of reactive distillation systems based on a superstructure methodology. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 170, p. 107-133, 2021.
- UNG, S.; DOHERTY, M. F. Calculation of residue curve maps for mixtures with multiple equilibrium chemical reactions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 10, p. 3195-3202, 1995.
- VÁZQUEZ-CASTILLO, J. A.; CONTRERAS-ZARAZÚA, G.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; KISS, A. A. Optimally designed reactive distillation processes for eco-efficient production of ethyl levulinate. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 94, n. 7, p. 2131-2140, 2019.
- VELANDIA, J. J.; GARCÍA, C. A.; CÉSPEDES, M. A.; RODRÍGUEZ, G.; GIL, I. D. Reactive and non-reactive residue curve maps analysis to produce Butyl Lactate by catalytic distillation. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 168, p. 108558, 2021.
- VENIMADHAVAN, G.; BUZAD, G.; DOHERTY, M. F.; MALONE, M. F. Effect of kinetics on residue curve maps for reactive distillation. **AIChE Journal**, v. 40, p. 1814-1824, 1994.
- VENIMADHAVAN, G.; MALONE, M. F.; DOHERTY, M. F.; Bifurcation study of kinetic effects in reactive distillation. **AIChE journal**, v. 45, n. 3, p. 546-556, 1999.
- VERNET, G.; HOBISCH, M.; KARA, S. Process intensification in oxidative biocatalysis. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, p. 100692, 2022.
- WALPOT, H. E. **Theoretical modeling of residue curve maps for a reactive distillation concept for the production of n-propyl propionate**, Dissertação de Mestrado. Delft, Países Baixos: Universidade Técnica de Delft, 2011.
- WALTERMANN, T.; BENFER, R.; SCHLUETER, S.; REINHARDT, A.; KNOESCHE, C.; GÓRAK, A.; SKIBOROWSKI, M. Choosing the Right Model for Distillation Processes in Packed Columns: Theory and Experiments. **CHEMICAL ENGINEERING**, v. 69, 2018.
- WALTERMANN, T.; SCHLUETER, S.; BENFER, R.; KNOESCHE, C.; GÓRAK, A.; SKIBOROWSKI, M. Model Discrimination for Multicomponent Distillation—A Geometrical Approach for Total Reflux. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 92, n. 7, p. 890-906, 2020.
- WANG, B.; ZHOU, R.; YU, L.; QIU, L.; ZHI, X.; ZHANG, X. Evaluation of mass transfer correlations applying to cryogenic distillation process with non-equilibrium model. **Cryogenics**, v. 97, p. 22-30, 2019.

WESSELINGH, J. A. Nonequilibrium modelling of distillation. **Chemical engineering research and design**, v. 75, n. 6, p. 529-538, 1997.

XU, G.; TANG, J.; CHEN, X.; FEI, Z.; ZHANG, Z.; QIAO, X. Steady state multiplicity of novel reactive distillation combined distillation column with side reactors for the production of cyclohexyl acetate. **Chemical Engineering Transactions**, v. 61, p. 1273-1278, 2017.

YAMAKI, T.; MATSUDA, K.; NA-RANONG, D.; MATSUMOTO, H. Intensification of reactive distillation for TAME synthesis based on the analysis of multiple steady-state conditions. **Processes**, v. 6, n. 12, p. 241, 2018.

YAN, P.; LI, X.; LI, H.; GAO, X. Conceptual Design and Practical Challenges of Gas-Phase Catalytic Reactive Distillation/Absorption. **Chemical Engineering**, v. 69, 2018.

YANG, C. Y.; TSAI, D. C.; CHIEN, Y. S. The strategy developed for high conversion and the multiplicity problems of biochemical reaction in a real CSTR with Cholette's model. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 19, n. 12, p. 1245-1270, 2021.

YEOH, K.; HUI, C. W. Rigorous NLP distillation models for simultaneous optimization to reduce utility and capital costs. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 2, p. 100066, 2021.

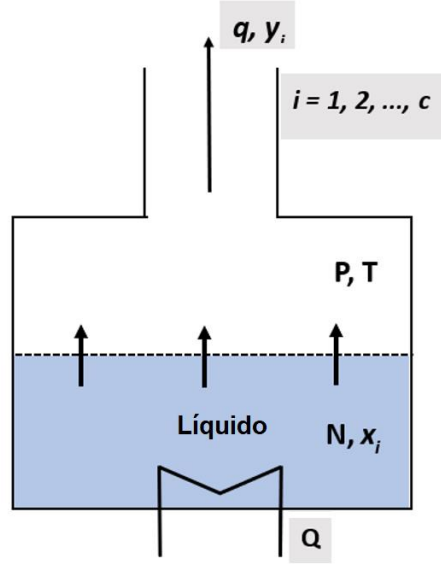
ZHANG, M.; ZHOU, L.; JIE, J.; LIU, X. A multi-scale prediction model based on empirical mode decomposition and chaos theory for industrial melt index prediction. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 186, p. 23-32, 2019.

ZHANG, F.; WANG, X.; WANG, Q.; YANG, C.; QIU, T. Effect of nanoparticles on interfacial mass transfer characteristics and mechanisms in liquid-liquid extraction by molecular dynamics simulation. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 173, p. 121236, 2021.

APÊNDICE A – Azeotropia Dinâmica

A azeotropia dinâmica ocorre num destilador de batelada simples (Figura 43) quando um modelo de não equilíbrio termodinâmico é assumido.

Figura 43 – Destilador em batelada simples.



Fonte: O Autor (2023)

Doherty e Perkins (1977; 1978) fizeram um estudo de um destilador batelada simples, assumindo a hipótese de equilíbrio termodinâmico entre as fases (Equação 171), obtiveram um sistema de EDO (Equação 172) que modela o sistema.

$$y_i = K_i x_i \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (151)$$

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (152)$$

As variáveis das equações 171 e 172 e da Figura 42 são definidas como N o número total de moles na fase líquida; x_i a composição molar da fase líquida; y_i a composição molar da fase de vapor; q a vazão de retirada de vapor; P a pressão do sistema; T a temperatura termodinâmica; ξ o tempo adimensional; c o número de componentes. Doherty e Perkins (1978) combinaram as Equações 171 e 172 e obtiveram a Equação 173.

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i(1 - K_i) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (153)$$

Os pontos singulares deste sistema ocorrem quando uma das condições a seguir ocorrem.

$$a) \quad x_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c$$

$$b) \quad (1 - K_i) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c$$

Os pontos singulares calculados através da condição “a” descrevem substâncias pura e os pontos singulares calculados pela condição “b” descrevem azeótropos. Doherty e Perkins (1978) assumiram a hipótese de equilíbrio termodinâmico; assim, deve-se notar que a vazão líquida de retirada de vapor do destilador é zero ($q = 0$). A composição do azeótropo, em estado estacionário, é obtida pela solução da Equação 174. Este azeótropo é comumente chamado de azeótropo termodinâmico.

$$(1 - K_i(x_i, y_i, P, T)) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (154)$$

Silva *et al.* (2003) desenvolveram um estudo para o destilador de batelada simples, operando em não-equilíbrio. No estudo, eles mostraram que quando o destilador tem uma grande área interfacial vapor/líquido (A) ou é operado com baixa vazão de retirada de vapor ($q \approx 0$), os efeitos da transferência de massa podem ser desprezados. O modelo proposto por Silva *et al.* (2003) incorpora os efeitos da transferência de massa. Este modelo é dado pelas Equações 175 e 176.

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i(1 - \alpha_i K_i) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (155)$$

$$y_i = \alpha_i K_i x_i \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (156)$$

O fator de irreversibilidade α_i incorpora os efeitos da transferência de massa e pode ser calculado pela Equação 177. Na qual A é a área interfacial; $\kappa_{i,eff}^V$ o coeficiente efetivo de transferência de massa do componente i no filme da fase vapor e P^* a pressão na interface.

$$\alpha_i = \frac{A \kappa_{i,eff}^V P^*}{RTq + A \kappa_{i,eff}^V P} \quad (157)$$

E os pontos singulares deste sistema ocorrem quando se verifica uma das condições abaixo.

$$a) \quad x_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c$$

$$b) \quad (1 - \alpha_i K_i) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c$$

Os pontos singulares obtidos através da condição “a” são substâncias puras, enquanto os pontos singulares obtidos através da condição “b” são azeótropos (DOHERTY; PERKINS, 1978). Deve-se notar que a condição de não equilíbrio gera um azeótropo em função dos parâmetros de transferência de massa do sistema. Este azeótropo é chamado de azeótropo dinâmico. A composição do azeótropo dinâmico é obtida pela resolução Equação 178.

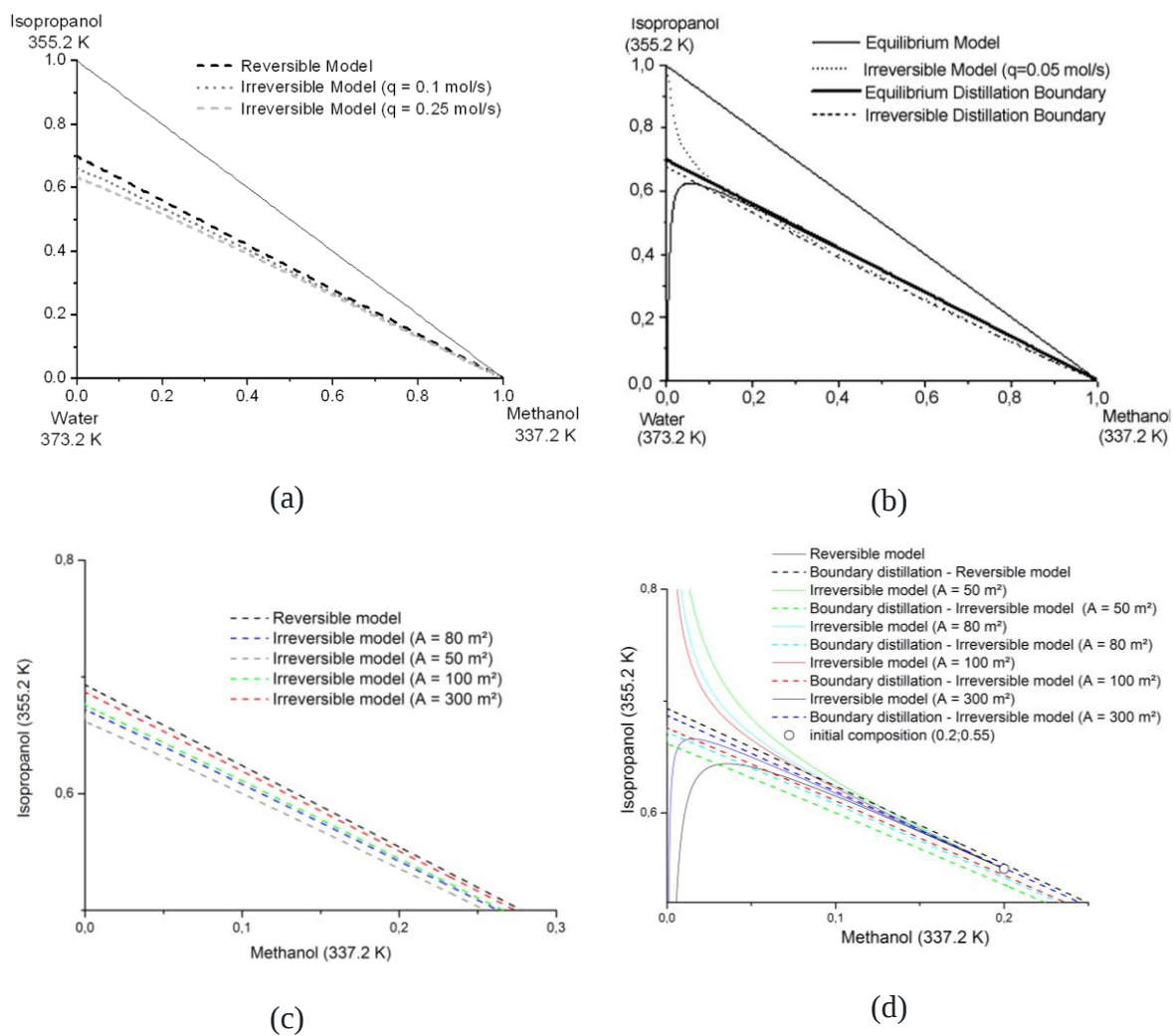
$$(1 - \alpha_i (q, A, \kappa_{i,eff}^V, P, T)) \cdot K_i(x_i, y_i, P, T) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (158)$$

Portanto, pode-se observar a partir da Equação 178, que este ponto singular será sensível aos parâmetros de transferência de massa. Teixeira *et al.*, 2009 mostraram que através destes parâmetros pode-se causar o movimento da fronteira de destilação do sistema não reativo água/metanol/isopropanol. Eles verificaram que misturas de composições iniciais próximas à separatriz podem convergir para diferentes produtos finais devido a este movimento.

A Figura 44 mostra que os pontos próximos à separatriz, no modelo de não equilíbrio, podem ser atraídos por dois estados estacionários, de acordo com os valores dos parâmetros de transferência de massa (Teixeira *et al.*, 2009). As Figuras 43a e 43b se referem às alterações no RCM devidas a mudanças na vazão de retirada de vapor (q). As Figuras 41c e 41d se referem às alterações no RCM devidas a mudanças na área interfacial (A).

As consequências são o aparecimento de múltiplos estados estacionários e mudança topológica na estrutura do sistema. A multiplicidade de estados estacionários devido à transferência de massa já está bem estabelecida para sistemas reativos (OJEDA *et al.*, 2018; EBNEYAMINI *et al.*, 2020; TORO *et al.*, 2021; KATEBAH; ABOUSRAFA; LINKE *et al.*, 2022).

Figura 44 – Movimento de separatrizes devido a alterações dos parâmetros q e A .



Fonte: Adaptado de Teixeira *et al.*, 2009.

APÊNDICE B - Programa desenvolvido

Este apêndice contém o código do programa desenvolvido neste trabalho, que também foi disponibilizado no *github.com* e pode ser consultado pelo link abaixo.

<https://github.com/engq/first-repository/commit/62c8677af972655b2b8cff90678b83f57e182355>

B1. SolEADirrev.m

```
% *****
% *****
% Universidade Federal de Pernambuco
% Departamento de Engenharia Química
% Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
% Aluno: Genilson Antônio da Silva
% Email: genilson_antonio@hotmail.com
% *****
% *****
% Escopo do programa
% =====
% Este software se baseia no conceito de irreversibilidade e se destina a
% construção de mapas de curvas de residuais reativas para análise do
% comportamento de misturas ternárias, quaternárias e/ou qualquer sistema
% multicomponente homogêneo ou heterogêneo.
%
% Permissão para uso do programa
% =====
% Desde que seja feita uma referência adequada a este trabalho, este
% software pode ser usado livremente para fins não comerciais.
% Todas as outras formas de utilização estão sujeitas a acordo prévio com o %
% autor.
%
% Isenção de responsabilidade
% =====
% O usuário do software deve observar que, do ponto de vista legal,
% não há garantia expressa ou implícita de que o software esteja livre de
% de erro ou será adequado para uma aplicação específica.
% Ao usar o software, o usuário assume total responsabilidade pelos
% resultados produzidos, e o autor se isenta de qualquer responsabilidade
% ou de qualquer consequências decorrentes do uso do software.
%*****
% Mapas de Curvas Residuais para Sistemas Ternários
% *****
clear all;
clc;
global q A
%*****
% Carregamento das Propriedades Físicas do Sistema
[N,cPv,cV,cI,R,L,MM,v,Tc,Pc,Vc,Zc,w] = Dados;
%*****
GAS = 1; % identifica que gráficos ainda não têm curvas de EQ
chave = 1; % variável que define se o cálculo será feito sob novas condições
perg = 1000; % variável para não repetir a pergunta de parâmetros
RepPer = 1000; % variável para não repetir a pergunta de parâmetros
%*****
% Seleção Fase Gasosa Ideal x Não-Ideal
escTipoGas = menu('Selecione o tipo de Fase Gasosa:', 'Ideal', 'Não-ideal');
matTipoGas = [1,2];
TipoGas=matTipoGas(escTipoGas);
%*****
% Seleção do Modelo
esctipo = menu('Selecione o tipo de sistema com relação a transferência de
massa:', 'Sistema reversível', 'Sistema irreversível');
mattipo = [1,2];
```

```

tipo=mattipo(esctipo);
%*****
% Pressão total na interface
escP = menu('Selecione um valor de Pressão na Interface (Pi,
MPa):','0.8','1.0','Entrar com outro valor.');
```

% Pa

```

matP = [0.8E6,1E6,300000];
Pi = matP(escP);
if Pi == 300000
    Pi = input('Entre com um valor de Pressão na Interface (Pi, MPa): ');
    Pi = Pi*1E6;
end
PressPi = Pi;
%*****
% Número de Damkohler
escDa = menu('Selecione um valor para o Número de Damkohler (Da):','0','1E-3','3E-
3','1','Entrar com outro valor.');
```

% adimensional

```

matDa = [0,1E-3,3E-3,1,800000];
Da=matDa(escDa);
if Da == 800000
    Da = input('Entre com um valor para o Número de Damkohler (Da): ');
end
NumDa=Da;
%*****
% Área interfacial entre as fases líquido e vapor
if tipo ==2
escA = menu('Selecione um valor para área (A, m^2):','10','30','50','100','Entrar
com outro valor.');
```

% m^2

```

matA = [10,30,50,100,200000];
A = matA(escA);
if A == 200000
    A = input('Entre com um valor para área (A, m^2): ');
end
end
%*****
% Vazão de vapor
if tipo ==2
escq = menu('Selecione um valor para vazão molar (q,
mol/s):','0.01','0.10','0.25','0.75','0.95','Entrar com outro valor.');
```

% mol/s

```

matq = [0.01,0.10,0.25,0.75,0.95,100000];
q=matq(escq);
if q == 100000
    q = input('Entre com um valor para vazão molar (q, mol/s): ');
end
end
%*****
while chave == 1
%*****
% Limpeza das variáveis para prevenir erros na simulação
clear X      tempo      Temp      Pbulk      Pinterf      CTMeff      ConstCinet ...
      ConstEQ      CA      PresSat      FIrrev      ConstEF      Y      r      P;
%*****
% Verificar manter valores de parâmetros Da, A, q
if perg ==1
    %
    escRepPer = menu('Manter valores dos parâmetros (Da, A, q)?','Sim','Não');
    matRepPer = [1,2];
    RepPer=matRepPer(escRepPer);
    %
end
%*****
if RepPer == 2
%
% Seleção Fase Gasosa Ideal x Não-Ideal
escTipoGas = menu('Selecione o tipo de Fase Gasosa:','Ideal','Não-ideal');
matTipoGas = [1,2];
TipoGas=matTipoGas(escTipoGas);
%
% Seleção do Modelo
```

```

esctipo = menu('Selecione o tipo de sistema com relação a transferência de
massa:', 'Sistema reversível', 'Sistema irreversível');
mattipo = [1,2];
tipo=mattipo(esctipo);
%
% Pressão total na interface
escP = menu('Selecione um valor de Pressão na Interface (Pi,
MPa):', '0.8', '1.0', 'Entrar com outro valor. '); % Pa
matP = [0.8E6, 1E6, 300000];
Pi = matP(escP);
if Pi == 300000
    Pi = input('Entre com um valor de Pressão na Interface (Pi, MPa): ');
    Pi = Pi*1E6;
end
PressPi = Pi;
%
% Número de Damkohler
escDa = menu('Selecione um valor para o Número de Damkohler (Da):', '0', '1E-3', '3E-
3', '1', 'Entrar com outro valor. '); % adimensional
matDa = [0, 1E-3, 3E-3, 1, 800000];
Da=matDa(escDa);
if Da == 800000
    Da = input('Entre com um valor para o Número de Damkohler (Da): ');
end
NumDa=Da;
%
% Área interfacial entre as fases líquido e vapor
if tipo ==2
    escA = menu('Selecione um valor para área (A, m^2):', '10', '30', '50', '100', 'Entrar
com outro valor. '); % m^2
    matA = [10, 30, 50, 100, 200000];
    A = matA(escA);
    if A == 200000
        A = input('Entre com um valor para área (A, m^2): ');
    end
end
%
% Vazão de vapor
if tipo ==2
    escq = menu('Selecione um valor para vazão molar (q,
mol/s):', '0.01', '0.10', '0.25', '0.75', '0.95', 'Entrar com outro valor. '); % mol/s
    matq = [0.01, 0.10, 0.25, 0.75, 0.95, 100000];
    q=matq(escq);
    if q == 100000
        q = input('Entre com um valor para vazão molar (q, mol/s): ');
    end
end
end
%*****
% Selecionar se é feito o cálculo da Separatriz
escspt = menu('Cálculo da Separatriz?', 'Sim', 'Não');
matspt = [1,2];
spt=matspt(escspt);
%*****
% Entrada da composição Inicial do Líquido
disp(' ');
disp(' ');
x0(1) = round(input('Entre com a composição do isobuteno (x_1): '),5); % Isobutene
x0(2) = round(input('Entre com a composição do metanol (x_2): '),5); % MeOH
x0(3) = round(1-x0(1)-x0(2),5); % MTBE
SX = abs(x0(1))+abs(x0(2))+abs(x0(3));
if SX>1 % garante que o somatório das frações molares seja igual a 1
    while SX>1
        disp(' ');
        disp('O somatório das frações molares deve totalizar 1!');
        disp(' ');
        x0(1) = round(input('Entre com a composição do isobuteno (x_1): '),5); % Isobutene
        x0(2) = round(input('Entre com a composição do metanol (x_2): '),5); % MeOH
    end
end

```

```

        x0(3) = round(1-x0(1)-x0(2),5);    % MTBE
        SX=abs(x0(1))+abs(x0(2))+abs(x0(3));
    end
end
%
xi = x0;                                % Estimativa inicial da integração
X(1,:) = x0;                            % Atribui x0 a solução do sistema de EAD em t = 0
%*****
% Cálculo da Temperatura do Sistema e Composição da Fase Vapor Inicial
T0 = BolhaT(x0,Pi,R,cPv,cV,cI,N,TipoGas,Pc,Tc,Vc,Zc,w);
%*****
% Variáveis auxiliares de integração
cont = 1;                               % Contador auxiliar
tf = 0;                                 % Tempo inicial para a integração do sistema de
EAD
tempo(1,1) = tf;                        % Tempo inicial para o vetor tempo da solução
err1 = 10; err2 = 10; err3 = 10;        % valores iniciais dos erros
prec = 1E-10;% Precisão nas frações     molares dos componentes da fase líquida
Pchute = Pi;                            % Valor inicial para a estimativa da pressão do
bulk
%*****
% Imprime a solução do sistema na tabela no display
disp(' ');
disp(' ');
disp('=====');
disp('                                Tabela                                ');
disp('=====');
disp(' i          t          X1          X2          X3          P(MPa)          T(K) ');
disp('=====');
fprintf('%3d%11.3f%11.3f%11.3f%11.3f%11.2f%12.1f\n',cont,tf,x0(1),x0(2),x0(3),Pi/10
0000,T0)
%*****
while ((err1 > prec) || (err2 > prec) || (err3 > prec))
%*****
% Cálculo da Temperatura do Sistema e Composição da Fase Vapor
[T,yi] = BolhaT(xi,Pi,R,cPv,cV,cI,N,TipoGas,Pc,Tc,Vc,Zc,w);
Temp(cont,1) = T; % Atribui a temperatura inicial T ao vetor Temp em t = 0
Y(cont,:) = yi;   % Atribui a composição inicial da fase gasosa yi ao vetor Y em t
= 0
%*****
% Cálculo do Coeficiente de Atividade
gama = CoefAtiv(xi,T,R,cV,cI,N);
CA(cont,:) = gama;
%*****
% Cálculo da Pressão de Vapor
Pv = Psat(cPv,T);
PresSat(cont,:) = Pv;
%*****
% Cálculo dos Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio Químico
[kref,k,Keq] = CineticaEQ(T);
ConstCinet(cont,:) = k;
ConstEQ(cont,:) = Keq;
%*****
% Cálculo do Fator de Irreversibilidade, Constante de Equilíbrio de Fases e
% Pressão no bulk da Fase Gasosa
if tipo == 1
    alfa = [1 1 1];
    FIrrev(cont,:) = alfa;
    K = [1 1 1];
    ConstEF(cont,:) = K;
    Pbulk(cont,1) = Pi;
    Pinterf(cont,1) = Pi;
    CFUG = ones(1,N);
    CoefFug(cont,:) = CFUG;
else
    [alfa,K,P,kVeff,CFUG] =
Irrev(N,A,Pi,R,T,q,Pv,gama,L,MM,v,yi,Pchute,TipoGas,Tc,Vc,Zc,w);
    CTMeff(cont,:) = kVeff;

```

```

Pbulk(cont,1) = P;
Pinterf(cont,1) = Pi;
FIrrev(cont,:) = alfa;
ConstEF(cont,:) = K;
CoefFug(cont,:) = CFUG;
end
Pchute = Pbulk(cont,1) % Valor inicial para a estimativa da pressão do bulk
%*****
%Cálculo da Taxa de Reação
r(cont,1) = k * ((gama(1)*xi(1))/(gama(2)*xi(2)) -
(1/Keq)*((gama(3)*xi(3))/(gama(2)*xi(2))^2));
%*****
% Solução do Sistema de EADs
if spt ==1 % seleciona se o cálculo será feito para uma
% Intervalo de Integração do Sistema de EADs
t0 = 0.0; % Tempo inicial de integração
dtf = 0.0001; % Incremento de tempo de integração
tf = tf + dtf; % Tempo final de integração
tspan = [t0 tf]; % Intervalo de tempo de integração
M = [1 0 0; 0 1 0; 0 0 0];
options = odeset('Mass',M,'RelTol',1e-10,'AbsTol',[1e-10 1e-10 1e-10]);
[t,x] =
ode15s(@SistEADIrrevSep,tspan,xi,options,k,Pbulk,Pv,kref,Keq,gama,alfa,K,CFUG,Da,Pi
);
else
% Intervalo de Integração do Sistema de EADs
t0 = 0.0; % Tempo inicial de integração
dtf = 0.0001; % Incremento de tempo de integração
tf = tf + dtf; % Tempo final de integração
tspan = [t0 tf]; % Intervalo de tempo de integração
M = [1 0 0; 0 1 0; 0 0 0];
options = odeset('Mass',M,'RelTol',1e-10,'AbsTol',[1e-10 1e-10 1e-10]);
[t,x] =
ode15s(@SistEADIrrev,tspan,xi,options,k,Pbulk,Pv,kref,Keq,gama,alfa,K,CFUG,Da,Pi);
end
%*****
% Atribui solução do sistema de EAD ao vetor xi
xi = x(end,:); % recebe a última linha da matriz de solução do sistema de EAD
%*****
% Associa a solução do sistema de EAD aos vetores finais de solução e evita
%que em caso de pressões negativas seja associada uma solução ao vetor X, o
%que permite a exclusão da linha com a pressão negativa
if Pbulk(cont,1) > 0
X(cont+1,:) = xi;
tempo(cont+1,1) = tf;
end
%*****
% Para o loop caso encontre um valor negativo de composição de cada um dos
%componentes ou pressão no bulk
if Pbulk(cont,1) < 0
break;
elseif xi(1)<0
break;
elseif xi(2)<0
break;
elseif xi(3)<0
break;
end
%*****
% Imprime a solução do sistema na tabela no display
format bank

fprintf('%3d%11.3f%11.3f%11.3f%11.2f%12.1f\n',cont,tf,X(cont,1),X(cont,2),X(c
ont,3),Pbulk(cont,1)/1000000,T);
%*****
% Cálculo dos erros entre passos das soluções da composição da fase líquida
%obtida pela solução do sistema de EAD
format long

```

```

err1 = abs(X(cont+1,1)-X(cont,1)); % Diferença em X1 entre os passos
err2 = abs(X(cont+1,2)-X(cont,2)); % Diferença em X2 entre os passos
err3 = abs(X(cont+1,3)-X(cont,3)); % Diferença em X3 entre os passos
cont = cont+1; % Incremento no contador auxiliar
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Exclui última linha com valor negativo de composição ou pressão, caso
% ocorra ou completa as propriedades
if (X(end,1)<0) || (X(end,2)<0) || (X(end,3)<0)
    tempo(end,:)=[];
    X(end,:)=[];
elseif (Pbulk(end,1)<0) || (isnan(Pbulk(end,1)))
    tempo(end,:)=[];
    X(end,:)=[];
    Pbulk(end,:)=[];
    Pinterf(end,:)=[];
    Temp(end,:)=[];
    CA(end,:)=[];
    PresSat(end,:)=[];
    ConstCinet(end,:)=[];
    ConstEQ(end,:)=[];
    CTMeff(end,:)=[];
    FIrrev(end,:)=[];
    ConstEF(end,:)=[];
else
    % Cálculo da Temperatura do Sistema e Composição da Fase Vapor Final
    [T,yi] = BolhaT(xi,Pi,R,cPv,cV,cI,N,TipoGas,Pc,Tc,Vc,Zc,w);
    Temp(cont,1) = T; % Atribui a temperatura inicial T ao vetor Temp em t = 0
    Y(cont,:) = yi; % Atribui a composição inicial da fase gasosa yi ao vetor Y
em t = 0
    %
    % Cálculo do Coeficiente de Atividade Final
    gama = CoefAtiv(xi,T,R,cV,cI,N);
    CA(cont,:) = gama;
    %
    % Cálculo da Pressão de Vapor Final
    Pv = Psat(cPv,T);
    PresSat(cont,:) = Pv;
    %
    % Cálculo dos Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio Químico Finais
    [kref,k,Keq] = CineticaEQ(T);
    ConstCinet(cont,:) = k;
    ConstEQ(cont,:) = Keq;
    %
    % Cálculo do Fator de Irreversibilidade, Constante de Equilíbrio de Fases e
    % Pressão no bulk da Fase Gasosa Finais
    if tipo == 1
        alfa = [1 1 1];
        K = [1 1 1];
        ConstEF(cont,:) = K;
        Pbulk(cont,1) = Pi;
        Pinterf(cont,1) = Pi;
    else
        [alfa,K,P,kVeff,CFUG] =
Irrev(N,A,Pi,R,T,q,Pv,gama,L,MM,v,yi,Pchute,TipoGas,Tc,Vc,Zc,w);
        CTMeff(cont,:) = kVeff;
        Pbulk(cont,1) = P;
        Pinterf(cont,1) = Pi;
        FIrrev(cont,:) = alfa;
        ConstEF(cont,:) = K;
    end
    %
    %Cálculo da Taxa de Reação
    r(cont,1) = k * ((gama(1)*xi(1))/(gama(2)*xi(2)) -
(1/Keq) * ((gama(3)*xi(3))/(gama(2)*xi(2)^2)));
    %
    format bank

```

```

fprintf('%3d%11.3f%11.3f%11.3f%11.3f%11.2f%12.1f\n', cont, tf, X(cont,1), X(cont,2), X(cont,3), Pbulk(cont,1)/1000000, T);
end
disp('=====');
disp(' ');
disp(' ');
%*****
% Menu de Gráficos
TipoGraf = 20;
%
while TipoGraf ~= 15
%*****
escTipoGraf = menu('Selecione o gráfico desejado:', 'RCM', 'Cinética na Fase
Líquida', 'Perfil de Temperatura', ...
    'Perfil de Pressão', 'RCM em 3D', 'Taxa de Reação', 'Coeficiente de Atividade', ...
    'Coeficiente de Transferência de Massa Efetivo', 'Coeficiente de
Irreversibilidade', ...
    'Constante de Equilíbrio de Fases', 'Tabela de Dados no Equilíbrio', ...
    'Constante de Equilíbrio Químico', 'Cinética em Fase Vapor na Interface', ...
    'Cinética em Fase Vapor no Bulk', 'Fechar');
matTipoGraf = [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15];
TipoGraf=matTipoGraf(escTipoGraf);
%*****
    if TipoGraf == 1
%*****
% Impressão do RCM
figure (1)
fig = get(groot, 'CurrentFigure');
set(gca, 'FontSize', 18);
hold on
fig.Color = [1 1 1];
%
line([0 1], [1 0], 'Color', 'black');
axis([0 1 0 1]);
xlabel ('\bfx_1')
ylabel ('\bfx_2')
%
hold on
if spt == 2 %Plota a curva residual
    if tipo == 1
        p1 = plot(X(:,1), X(:,2), 'k-', 'LineWidth', 2);
        % plot(X(:,1), X(:,2), 'k-.', 'LineWidth', 2.5) %usei para plotar região de
        multiplicidade de estados estacionários
        %
        escPF = menu('Marcar ponto final (Nó estável)?', 'Sim', 'Não');
        matPF = [1,2];
        PF = matPF(escPF);
        if PF == 1
            p2 =
plot(X(end,1), X(end,2), 'o', 'MarkerSize', 6, 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor', [
0 0 0]); %destacar o ponto final
            legend ([p1 p2], { 'Residual curve' , 'Final point' });
        else
            break
        end
    %
plot(X(end,1), X(end,2), 'o', 'MarkerSize', 6, 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerFaceColor', [
0 0 0]); %destacar o ponto final
    else
        %
        plot(X(:,1), X(:,2), 'k-.', 'LineWidth', 1.5)
        p3 = plot(X(:,1), X(:,2), 'k-', 'LineWidth', 2); %COBEQ2018
        % plot(X(:,1), X(:,2), 'k-.', 'LineWidth', 2.5) %usei para plotar região
        de multiplicidade de estados estacionários
        escPF = menu('Marcar ponto final (Nó estável)?', 'Sim', 'Não');
        matPF = [1,2];
        PF = matPF(escPF);
        if PF == 1

```



```

elseif PI == 3
    plot(X(1,1),X(1,2),'s','MarkerSize',8,'MarkerEdgeColor','k','LineWidth',
2); %destacar o ponto inicial
    legend('Saddle Point');
else
    break
end
%
escPF = menu('O ponto fixo final se classifica como?','Nó estável','Nó
instável','Ponto de Sela','NA');
matPF = [1,2,3,4];
PF = matPF(escPF);
if PF == 1

plot(X(end,1),X(end,2),'o','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','k','LineWidth',
2,'MarkerFaceColor',[0 0 0]); %destacar o ponto inicial
    legend('Stable node');
elseif PF == 2

plot(X(end,1),X(end,2),'o','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','k','LineWidth', 2);
%destacar o ponto inicial
    legend('Unstable node');
elseif PF == 3

plot(X(end,1),X(end,2),'s','MarkerSize',8,'MarkerEdgeColor','k','LineWidth', 2);
%destacar o ponto inicial
    legend('Saddle Point');
else
    break
end
end
end
%
hold off
%*****
elseif TipoGraf == 2
%*****
% Impressão das Curvas Cinéticas
figure (2)
fig = get(groot,'CurrentFigure');
set(gca,'FontSize',18);
hold on
fig.Color = [1 1 1];
grid on
plot(tempo,X(:,1), tempo,X(:,2),tempo,X(:,3),'LineWidth', 2)
xlabel ('\bf\tau')
ylabel ('\bfx_1, x_2, x_3')
legend('Isobuteno','Metanol','MTBE')
hold off
%*****
elseif TipoGraf == 3
%*****
% Impressão do Perfil de Temperatura
figure (3)
fig = get(groot,'CurrentFigure');
set(gca,'FontSize',18);
hold on
fig.Color = [1 1 1];
grid on
plot(tempo,Temp,'LineWidth', 2)
xlabel ('\bf\tau')
ylabel ('\bfTemperatura (K)')
hold off
%*****
elseif TipoGraf == 4
%*****
% Impressão do Perfil de Pressão
figure (4)

```

```

fig = get(groot,'CurrentFigure');
set(gca,'FontSize',18);
hold on
fig.Color = [1 1 1];
grid on
plot(tempo,Pbulk/1000000,'LineWidth',2)
plot(tempo,Pinterf/1000000,'LineWidth',2)
xlabel ('\bf\tau')
ylabel ('\bfPressão (MPa)')
hold off
%*****
    elseif TipoGraf == 5
%*****
% Impressão do Diagrama de Fases em 3D
figure (5)
fig = get(groot,'CurrentFigure');
set(gca,'FontSize',18);
hold on
fig.Color = [1 1 1];
plot3(X(:,1),X(:,2),X(:,3),'k','LineWidth', 2)
if spt == 2

plot3(X(end,1),X(end,2),X(end,3),'o','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor',[0 0 0]); %destacar o ponto final
end
grid on
xlabel ('\bfx_1')
ylabel ('\bfx_2')
zlabel ('\bfx_3')
%
linexy=([1 0 0; 0 1 0]);
linexz=([1 0 0; 0 0 1]);
lineyz=([0 1 0; 0 0 1]);
plot3(linexy(:,1),linexy(:,2),linexy(:,3),'k');
plot3(linexz(:,1),linexz(:,2),linexz(:,3),'k');
plot3(lineyz(:,1),lineyz(:,2),lineyz(:,3),'k');
%
axis([0 1 0 1 0 1])
view(51.5,30) %regula a posição do gráfico 3D
%
if (Da ~= 0)&&(spt == 2)
% Impressão do Diagrama de Fases em 3D no Equilíbrio
% Cálculo da curvade de EQ
if (Da ~= 0)&&(GAS == 1)&&(spt == 2)
    Xe = CurvaEQ(Pi,A,q,TipoGas,typo); % calcula o perfil de EQ
    plot3(Xe(:,1),Xe(:,2),Xe(:,3),'k','LineWidth', 1.5)
end
end
%
if spt == 1
escPtoFixo = menu('Classificar pontos fixos?','Sim','Não');
matPtoFixo = [1,2];
PtoFixo=mattipo(escPtoFixo);
if PtoFixo == 1
    %
    escPI = menu('O ponto fixo inicial se classifica como?','Nó estável','Nó instável','Ponto de Sela','NA');
    matPI = [1,2,3,4];
    PI = matPI(escPI);
    if PI == 1

plot3(X(1,1),X(1,2),X(1,3),'o','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','k','LineWidth', 2,'MarkerFaceColor',[0 0 0]); %destacar o ponto inicial
    elseif PI ==2

plot3(X(1,1),X(1,2),X(1,3),'o','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','k','LineWidth', 2); %destacar o ponto inicial
    else

```

```

plot3(X(1,1),X(1,2),X(1,3),'s','MarkerSize',8,'MarkerEdgeColor','k','LineWidth',
2); %destacar o ponto inicial
end
%
escPF = menu('O ponto fixo final se classifica como?','Nó estável','Nó
instável','Ponto de Sela','NA');
matPF = [1,2,3,4];
PF = matPF(escPF);
if PI == 1

plot3(X(end,1),X(end,2),X(end,3),'o','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','k','LineWidt
h', 2,'MarkerFaceColor',[0 0 0]); %destacar o ponto inicial
elseif PF ==2

plot3(X(end,1),X(end,2),X(end,3),'o','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','k','LineWidt
h', 2); %destacar o ponto inicial
else

plot3(X(end,1),X(end,2),X(end,3),'s','MarkerSize',8,'MarkerEdgeColor','k','LineWidt
h', 2); %destacar o ponto inicial
end
end
%
end
%
hold off
%*****
elseif TipoGraf == 6
%*****
% Impressão do Perfil da Taxa de Reação
figure (6)
fig = get(groot,'CurrentFigure');
set(gca,'FontSize',18);
hold on
fig.Color = [1 1 1];
grid on
plot(tempo,r,'LineWidth',2)
xlabel ('\bf\tau')
ylabel ('\bf r (mol/s)')
hold off
%*****
elseif TipoGraf == 7
%*****
% Impressão do Perfil do Coeficiente de Atividade
figure (7)
fig = get(groot,'CurrentFigure');
set(gca,'FontSize',18);
hold on
fig.Color = [1 1 1];
grid on
plot(tempo,CA,'LineWidth',2)
xlabel ('\bf\tau')
ylabel ('\bf Coeficiente de Atividade')
legend('Isobuteno','Metanol','MTBE')
hold off
%*****
elseif TipoGraf == 8
%*****
% Impressão do Perfil do Coeficiente de Transferência de Massa Efetivo
figure (8)
fig = get(groot,'CurrentFigure');
set(gca,'FontSize',18);
hold on
fig.Color = [1 1 1];
grid on
plot(tempo,CTMeff,'LineWidth',2)
xlabel ('\bf\tau')

```

```

ylabel('\bf Coeficiente de Transferência de Massa Efetivo (m/s)')
legend('Isobuteno','Metanol','MTBE')
hold off
%*****
elseif TipoGraf == 9
%*****
% Impressão do Perfil do Coeficiente de Irreversibilidade
figure (9)
fig = get(groot,'CurrentFigure');
set(gca,'FontSize',18);
hold on
fig.Color = [1 1 1];
grid on
plot(tempo,FIrrev,'LineWidth',2)
xlabel ('\bf\tau')
ylabel('\bf Fator de Irreversibilidade')
legend('Isobuteno','Metanol','MTBE')
hold off
%*****
elseif TipoGraf == 10
%*****
% Impressão do Perfil da Constante de Equilíbrio de Fases
figure (10)
fig = get(groot,'CurrentFigure');
set(gca,'FontSize',18);
hold on
fig.Color = [1 1 1];
grid on
plot(tempo,ConstEF,'LineWidth',2)
xlabel ('\bf\tau')
ylabel('\bf Constante de Equilíbrio de Fases')
legend('Isobuteno','Metanol','MTBE')
hold off
%*****
elseif TipoGraf == 11
%*****
% Imprime Variáveis e Constantes no Equilíbrio
disp('=====')
disp('=====');
disp('
Variáveis e Constantes no Equilíbrio
');
disp('=====')
disp('=====');
disp(' i      t      X1      X2      X3      Gama1  Gama2  Gama3  Phi1  Phi2  Phi3
Alfa1 Alfa2 Alfa3      K1      K2      K3      Pv1 (MPa)  Pv2 (MPa)  Pv3 (MPa)
r(mol/s)      kref ');
disp('====  ====  ====  ====  ====  ====  ====  ====  ====  ====  ====  ====
====  ====  ====  ====  ====  ====  ====  =====  =====  =====
=====  =====');
format bank
fprintf('%3d%7.3f%7.3f%7.3f%7.3f%7.3f%7.3f%7.3f%7.3f%7.3f%7.3f%7.3f%7.3f%7.3f%
7.3f%7.3f%9.3f%11.3f%11.3f%11.3f%11.3f\n',...

cont,tf(end),X(end,1),X(end,2),X(end,3),CA(end,1),CA(end,2),CA(end,3),CoefFug(end,1),
CoefFug(end,2),...

CoefFug(end,3),FIrrev(end,1),FIrrev(end,2),FIrrev(end,3),ConstEF(end,1),ConstEF(end,
2),ConstEF(end,3),...

PresSat(end,1)/1000000,PresSat(end,2)/1000000,PresSat(end,3)/1000000,r(end,1),kref)
;
disp('=====')
disp('=====');
disp(' ');

```

```

disp(' ');
%*****
elseif TipoGraf == 12
%*****
% Impressão do Perfil da Constante de Equilíbrio Químico
figure (11)
fig = get(groot,'CurrentFigure');
set(gca,'FontSize',18);
hold on
fig.Color = [1 1 1];
grid on
plot(tempo,ConstEQ,'LineWidth',2)
xlabel ('\bf\tau')
ylabel ('\bf Constante de Equilíbrio Químico')
% legend('Isobuteno','Metanol','MTBE')
hold off
%*****
elseif TipoGraf == 13
%*****
% Impressão da Cinética na Fase Vapor na Interface
figure (12)
fig = get(groot,'CurrentFigure');
set(gca,'FontSize',18);
hold on
fig.Color = [1 1 1];
grid on
plot(tempo,Y,'LineWidth',2)
xlabel ('\bf\tau')
ylabel ('\bfy*')
legend('Isobuteno','Metanol','MTBE')
hold off
%*****
elseif TipoGraf == 14
%*****
% Impressão da Cinética na Fase Vapor do Bulk
figure (13)
fig = get(groot,'CurrentFigure');
set(gca,'FontSize',18);
hold on
fig.Color = [1 1 1];
grid on
plot(tempo,Y.*FIrrev,'LineWidth',2)
xlabel ('\bf\tau')
ylabel ('\bfy')
legend('Isobuteno','Metanol','MTBE')
hold off
%*****
end % fecha o comando if
%*****
end % fecha o comando while para o menu de gráficos
%*****
% Imprime os parâmetros empregados na simulação
disp(' ');
disp(' ');
if tipo ==1
disp('=====');
disp('                Parâmetros da Simulação e Dados Iniciais                ');
disp('=====');
disp('          Da          Pi (MPa)          X01          X02          X03          ');
disp('=====  =====  =====  =====  =====');
format bank

fprintf('%8.3f%12.2f%13.2f%13.2f%13.2f\n',NumDa,PressPi/1000000,x0(1),x0(2),x0(3));
disp('=====');
else
disp('=====');
disp('=====');
disp('Parâmetros da Simulação e Dados Iniciais');

```

```

disp('=====');
=====');
disp('          Da          Pi (MPa)          q (m3/s)          A (m2)          X01          X02
X03          ');
disp('=====          =====          =====          =====          =====
=====          =====');
format bank

fprintf('%8.3f%12.2f%14.2f%13.2f%13.2f%13.2f%13.2f\n',NumDa,PressPi/1000000,q,A,x0(
1),x0(2),x0(3));

disp('=====');
=====');
end
disp(' ');
disp(' ');
disp(' ');
%*****
% Verificação de cálculo sob novas condições
escchave = menu('Calcular sob novas condições?','Sim','Não');
matchave = [1,2];
chave=matchave(escchave);
%*****
if Da ~= 0
    GAS = 2; % Indica que os cálculos de equilíbrio já foram feitos
else
    GAS = 1; % Indica que os cálculos de equilíbrio ainda não foram feitos
end
%
perg = 1;
%
end

```

B2. SistP.m

```

% Equação não-linear para o cálculo da pressão no bulk
function F = SistP(P,A,kVeff,Pi,R,T,q,yi)
    F = [ 1-(A*kVeff(1)*Pi)/(R*T*q + A*kVeff(1)*P)*yi(1)-(A*kVeff(2)*Pi)/(R*T*q +
A*kVeff(2)*P)*yi(2)-(A*kVeff(3)*Pi)/(R*T*q + A*kVeff(3)*P)*yi(3)];
end

```

B3. SistEADIrrevSep.m

```

%*****
% Sistema de equações algébrico-diferenciais
%*****
% dxdt(1) = (x(1)-y(1)) + (Da/kref)* (x(1)-1)*r
% dxdt(2) = (x(2)-y(2)) + (Da/kref)* (x(2)-1)*r
% dxdt(3) = (x(3)-y(3)) + (Da/kref)* (x(3)-1)*r
% y(i) = alfa(i)*K(i)*Pv(i)*x(i)*gama(i)/(Pi*cfug(i))
% r = k * ((gama(1)*x(1))/(gama(2)*x(2)) -
(1/Keq)*((gama(3)*x(3))/(gama(2)*x(2))^2))
function xt = SistEADIrrevSep(t,x,k,P,Pv,kref,Keq,gama,alfa,K,CFUG,Da,Pi)
% function xt = SistEADIrrev(t,x)
xt = [((x(1)-1)*k * ((gama(1)*x(1))/(gama(2)*x(2)) - (1/Keq)*((gama(3)*x(3))))
((x(2)-1)*k * ((gama(1)*x(1))/(gama(2)*x(2)) - (1/Keq)*((gama(3)*x(3))))
x(1)+x(2)+x(3)-1)];
end

```

B4. SistEADIrrevEq.m

```

%*****
% Sistema de equações algébrico-diferenciais
%*****

```

```

% dxdt(1) = (x(1)-y(1)) + (Da/kref)* (x(1)-1)*r
% dxdt(2) = (x(2)-y(2)) + (Da/kref)* (x(2)-1)*r
% dxdt(3) = (x(3)-y(3)) + (Da/kref)* (x(3)-1)*r
% y(i) = alfa(i)*K(i)*Pv(i)*x(i)*gama(i)/(Pi*cfug(i))
% r = k * ((gama(1)*x(1))/(gama(2)*x(2)) - (1/Keq)*((gama(3)*x(3))/(gama(2)*x(2))^2))
function xt = SistEADIrrev(t,x,k,P,Pv,kref,Keq,gama,alfa,K,CFUG,Da,Pi)
xt = [ ((x(1)-alfa(1)*(Pv(1)*x(1)*gama(1))/(Pi*CFUG(1,1))) + (Da/kref)* (x(1)-1)*k *
((gama(1)*x(1))/(gama(2)*x(2)) - (1/Keq)*((gama(3)*x(3))/(gama(2)*x(2))^2)))
      ((x(2)-alfa(2)*(Pv(2)*x(2)*gama(2))/(Pi*CFUG(1,2))) + (Da/kref)* (x(2)-1)*k *
((gama(1)*x(1))/(gama(2)*x(2)) - (1/Keq)*((gama(3)*x(3))/(gama(2)*x(2))^2)))
      x(1)+x(2)+x(3)-1 ];
end

```

B5. SistEADIrrev.m

```

%*****
% Sistema de equações algébrico-diferenciais
%*****
% dxdt(1) = (x(1)-y(1)) + (Da/kref)* (x(1)-1)*r
% dxdt(2) = (x(2)-y(2)) + (Da/kref)* (x(2)-1)*r
% dxdt(3) = (x(3)-y(3)) + (Da/kref)* (x(3)-1)*r
% y(i) = alfa(i)*K(i)*Pv(i)*x(i)*gama(i)/(Pi*cfug(i))
% r = k * ((gama(1)*x(1))/(gama(2)*x(2)) - (1/Keq)*((gama(3)*x(3))/(gama(2)*x(2))^2))
function xt = SistEADIrrev(t,x,k,P,Pv,kref,Keq,gama,alfa,K,CFUG,Da,Pi)
xt = [ ((x(1)-alfa(1)*(Pv(1)*x(1)*gama(1))/(Pi*CFUG(1,1))) + (Da/kref)* (x(1)-1)*k *
((gama(1)*x(1))/(gama(2)*x(2)) - (1/Keq)*((gama(3)*x(3))/(gama(2)*x(2))^2)))
      ((x(2)-alfa(2)*(Pv(2)*x(2)*gama(2))/(Pi*CFUG(1,2))) + (Da/kref)* (x(2)-1)*k *
((gama(1)*x(1))/(gama(2)*x(2)) - (1/Keq)*((gama(3)*x(3))/(gama(2)*x(2))^2)))
      x(1)+x(2)+x(3)-1 ];
end

```

B6. reta.m

```

function []=reta(A,B,X,tipo,spt)
a = A(1);
b = A(2);
c = B(1);
d = B(2);
x1=X(:,1);
[NP NC]=size(x1);
x1=linspace(a,c,NP);
x2=(d-b)/(c-a)*(x1-a)+b;
size(x1)
size(x2)
hold on
if tipo == 1
    plot(x1,x2,'k','LineWidth', 2.5)
else
    plot(x1,x2,'k-','LineWidth', 2.5)
end
if spt == 1
escPtoFixo = menu('Classificar pontos fixos?','Sim','Não');
matPtoFixo = [1,2];
PtoFixo=matPtoFixo(escPtoFixo);
if PtoFixo == 1
    %
    escPI = menu('O ponto fixo inicial se classifica como?','Nó estável','Nó
instável','Ponto de Sela','NA');
    matPI = [1,2,3,4];
    PI = matPI(escPI);
    if PI == 1
        plot(x1(1,1),x2(1,1),'o','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','k','LineWidth',
2,'MarkerFaceColor',[0 0 0]); %destacar o ponto inicial
    elseif PI == 2
        plot(x1(1,1),x2(1,1),'o','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','k','LineWidth',
2); %destacar o ponto inicial
    end
end
end

```

```

elseif PI == 3
    plot(x1(1,1),x2(1,1),'s','MarkerSize',8,'MarkerEdgeColor','k','LineWidth',
2); %destacar o ponto inicial
    else
    end
    %
    escPF = menu('O ponto fixo final se classifica como?','Nó estável','Nó
instável','Ponto de Sela','NA');
    matPF = [1,2,3,4];
    PF = matPF(escPF);
    if PF == 1
        plot(X(end,1),X(end,2),'o','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','k','LineWidth',
2,'MarkerFaceColor',[0 0 0]); %destacar o ponto inicial
    elseif PF == 2
    end
    plot(X(end,1),X(end,2),'o','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','k','LineWidth', 2);
    %destacar o ponto inicial
    elseif PF == 3
    end
    plot(X(end,1),X(end,2),'s','MarkerSize',8,'MarkerEdgeColor','k','LineWidth', 2);
    %destacar o ponto inicial
    else
    end
end
end
end
end

```

B7. Psat.m

```

% Função para o cálculo da pressão de saturação dos componentes da mistura
% empregando a Equação de Antoine
% t = temperatura da mistura T (K);
% Pv = pressão de vapor Psat (Pa);
function Pv = Psat(cPv,t)
%*****
% Cálculo da pressão de saturação
for i=1:3
    Pv(i)=exp(cPv(i,1)+cPv(i,2)/(cPv(i,3)+t));
end
%*****
end

```

B8. PressBulk.m

```

% Função para o cálculo da pressão no bulk pelo método da Bissecção
CoefTransfMassEff.m
function [P,exitflag] = PressBulk(A,kVeff,Pi,R,T,q,yi,Pchute,fs)
%*****
% Cálculo da Pressão do bulk na Fase Gasosa pelo Algoritmo de Dekker, que
% usa uma combinação entre os métodos da bissecção, secante e interpolação
% quadrática inversa.
f = @(P) 1-(A*fs(1)*kVeff(1)*Pi)/(R*T*q + A*kVeff(1)*P)*yi(1)-
(A*fs(2)*kVeff(2)*Pi)/(R*T*q + A*kVeff(2)*P)*yi(2)-(A*fs(3)*kVeff(3)*Pi)/(R*T*q +
A*kVeff(3)*P)*yi(3);
P0 = Pchute;
a = 10;
b = 2*Pi; %pressão do sistema, caso altere precisa trocar aqui
eps = 1e-15;
opcoes = optimset('TolX',1e-7);
P = fzero(f, [a b], opcoes);
end
%*****

```

B9. Phi.m

```
% Cálculo do coeficiente de fugacidade de mistura de cada componente a
%partir da equação do virial. Fonte: Smith-Van Ness-Abbott, Seção 12.4,
%pág 392.
function CFUG=Phi(p,t,R,N,Y,Pv,Tc,Vc,Zc,w)
%*****
% TEMPERATURA
for i=1:N
    for j=1:N
        Tcij(i,j)=sqrt(Tc(i)*Tc(j));
    end
end
%*****
% FATOR ACÊNTRICO
for i=1:N
    for j=1:N
        wij(i,j)=(w(i)+w(j))/2;
    end
end
%*****
% FATOR DE COMPRESSIBILIDADE
for i=1:N
    for j=1:N
        Zcij(i,j)=(Zc(i)+Zc(j))/2;
    end
end
%*****
% VOLUME CRÍTICO
for i=1:N
    for j=1:N
        Vcij(i,j)=((Vc(i)^(1/3)+Vc(j)^(1/3))/2)^3;
    end
end
%*****
% PRESSÃO CRÍTICA
for i=1:N
    for j=1:N
        Pcij(i,j)=(Zcij(i,j)*R*Tcij(i,j))/Vcij(i,j);
    end
end
%*****
% COEFICIENTES DE INTERAÇÃO BINÁRIA
for i=1:N
    for j=1:N
        B0=0.083-0.422/((t/Tcij(i,j))^1.6);
        B1=0.139-0.172/((t/Tcij(i,j))^4.2);
        Bij(i,j)=(R*Tcij(i,j)/Pcij(i,j))*(B0+wij(i,j)*B1);
    end
end
%*****
% PARÂMETRO DE INTERAÇÃO BINÁRIA d
for i=1:N
    for j=1:N
        if i==j
            d(i,j)=0;
        else
            d(i,j)=2*Bij(i,j)-Bij(i,i)-Bij(j,j);
        end
    end
end
%*****
% COEFICIENTE DE FUGACIDADE
s=0;
for k=1:N
    for i=1:N
        for j=1:N
            s=s+y(i)*y(j)*(2*d(i,k)-d(i,j));
        end
    end
end
```

```

        end
    end
    PHII(k)=exp((p/(R*t))*(Bij(k,k)+0.5*s));
end
%
for i=1:N
    PHIIsat(i)=exp(Bij(i,i)*Pv(i)/(R*t));
end
%
%Cálculo do volume molar do líquido saturado
for i=1:N
    ViL(i) = Vc(i)*Zc(i)^((1-(t/Tc(i)))*0.2857);
end
%
% cálculo do fator de Poynting, que em pressões baixas e moderadas é
% diferente da unidade em somente alguns milésimos, sua omissão introduz um
% erro desprezível. (Smith-Van Ness-Abbott, seção 12.4, pág. 392).
for i=1:N
    FP(i)=exp(-ViL(i)*(p-Pv(i))/(R*t));
end
%
for i=1:N
    CFUG(i)=(PHII(i)/PHIIsat(i))*FP(i);
end
end
end

```

B10. Irrev.m

```

% Função para o cálculo dos parâmetros da transferência de massa
% t = temperatura da mistura T (K);
function [alfa,K,P,kVeff,CFUG] =
Irrev(N,A,Pi,R,T,q,Pv,gama,L,MM,v,yi,Pchute,TipoGas,Tc,Vc,Zc,w)
%*****
% Coeficiente de Transferência de Massa Efetivo do Componente i na Fase Vapor
kVeff = CoefTransfMassEff(N,T,MM,Pi,v,yi,L);
%*****
% Cálculo da Pressão do bulk na Fase Gasosa pelo Algoritmo de Dekker, que
% usa uma combinação entre os métodos da bisseção, secante e interpolação
% quadrática inversa.
fs = [1 1 1];
for i=1:3
    if yi(i)<=0
        fs(i)=0;
    end
end
P = PressBulk(A,kVeff,Pi,R,T,q,yi,Pchute,fs);
%*****
%CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE FUGACIDADE
if TipoGas == 1 %seleção de gás ideal x não-ideal
    CFUG = ones(1,N);
else
    CFUG = Phi(P,T,R,N,yi,Pv,Tc,Vc,Zc,w);
end
%*****
% Constante de Equilíbrio de Fases
for i=1:N
    K(i)=(Pv(i)*gama(i))/(Pi*CFUG(i));
end
%*****
% Fator de Irreversibilidade
for i=1:N
    alfa(i)=(A*kVeff(i)*Pi)/(R*T*q+A*kVeff(i)*P);
end
%*****
end

```

B11. Dados.m

```
function [N,cPv,cV,cI,R,L,MM,v,Tc,Pc,Vc,Zc,w] = Dados
%*****
% Número de Componentes
N = 3;
%*****
% Coeficientes da equação de Antoine para (1)isobuteno,(2)metanol e (3)MTBE
% Fonte: 1994, Venimadhavan_et_al -- RCM - Table 2
%
%      A      B      C
cPv = [20.64556 -2125.74886 -33.160;
       23.49989 -3643.31362 -33.434;
       20.71616 -2571.58460 -48.406];
%*****
% Volume molar e parâmetros de interação para o sistema isobuteno/metanol/MTBE
cV = [93.33E-6 44.44E-6 118.8E-6]; %m3/mol

cI = [ 0.0      169.9953      -60.1085;
      2576.8532      0.0      1483.2478;
      271.5669      -406.3902      0.0 ]*4.184; %J/mol (coloquei *4.184 para
usar o valor de R em SI)
%*****
% Constante Universal dos Gases Ideais
R = 8.314; % J/mol*K
%*****
% L é a espessura do filme
L = 1E-3; %m
%*****
% Massas Molares dos Componentes
% 1 = isobuteno; 2 = metanol; 3 = MTBE;
MM = [56.106 32.04 88.15]; %Kg/Kmol
%*****
% Volumes atômicos de difusão usados para estimar as difusividades
v = [81.84 29.9 111.74]; %Adimensional
%*****
% Propriedades críticas das substâncias puras.
% Fonte: Table 2-164 do Perry' Chemical Engineering Handbook.
% (1) - isobuteno
% (2) - metanol
% (3) - MTBE
%
%      (1)      (2)      (3)
Tc = [ 417.9      512.64      497.1 ]; %temperatura crítica dos componentes, K
Pc = [ 3.98E-6      8.14E-6      3.41E-6 ]; %pressão crítica dos componentes, Pa
Vc = [ 0.238E-3      0.117E-3      0.329E-3 ]; %volume crítico dos componentes, m3/mol
Zc = [ 0.272      0.224      0.272 ]; %fator de compressibilidade dos componentes
w = [ 0.192      0.566      0.264 ]; %fator acêntrico dos componentes
%*****
end
```

B12. CurvaEQ.m

```
% *****
% Mapas de Curvas Residuais para Sistemas Ternários
% *****
function Xe = CurvaEQ(Pi,A,q,TipoGas,tipo,x0)
%*****
% Carregamento das Propriedades Físicas do Sistema
[N,cPv,cV,cI,R,L,MM,v,Tc,Pc,Vc,Zc,w] = Dados;
%*****
% Limpeza das variáveis para prevenir erros na simulação
clear X      tempo      Temp      Pbulk      Pinterf      CTMeff      ConstCinet ...
      ConstEQ      CA      PresSat      Firrev      ConstEF      Y      r      P;
%*****
% Seleção Fase Gasosa Ideal x Não-Ideal
% TipoGas = 1;
%*****
% Seleção do Modelo
```

```

% tipo = 1;
%*****
% Pressão total na interface
PressPi = Pi;
%*****
% Número de Damkohler
Da=300;
NumDa = Da;
%*****
% Entrada da composição Inicial do Líquido
disp(' ');
disp(' ');
%
xi = x0; % Estimativa inicial da integração
Xe(1,:) = x0; % Atribui x0 a solução do sistema de EAD em t = 0
%*****
% Cálculo da Temperatura do Sistema e Composição da Fase Vapor Inicial
T0 = BolhaT(x0,Pi,R,cPv,cV,cI,N,TipoGas,Pc,Tc,Vc,Zc,w);
%*****
% Variáveis auxiliares de integração
cont = 1; % Contador auxiliar
tf = 0; % Tempo inicial para a integração do sistema de EAD
tempoe(1,1) = tf; % Tempo inicial para o vetor tempo da solução
err1 = 10; err2 = 10; err3 = 10; % valores iniciais dos erros
prec = 1E-10; % Precisão nas frações molares dos componentes da fase líquida
Pchute = Pi; % Valor inicial para a estimativa da pressão do bulk
%*****
while ((err1 > prec) || (err2 > prec))
%*****
% Cálculo da Temperatura do Sistema e Composição da Fase Vapor
[Te,yi] = BolhaT(xi,Pi,R,cPv,cV,cI,N,TipoGas,Pc,Tc,Vc,Zc,w);
Temp(cont,1) = Te; % Atribui a temperatura inicial T ao vetor Temp em t = 0
Y(cont,:)=yi; % Atribui a composição inicial da fase gasosa yi ao vetor Y em t = 0
%*****
% Cálculo do Coeficiente de Atividade
gamae = CoefAtiv(xi,Te,R,cV,cI,N);
CA(cont,:) = gamae;
%*****
% Cálculo da Pressão de Vapor
Pve = Psat(cPv,Te);
PresSat(cont,:) = Pve;
%*****
% Cálculo dos Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio Químico
[krefe,ke,Keqe] = CineticaEQ(Te);
ConstCinet(cont,:) = ke;
ConstEQ(cont,:) = Keqe;
%*****
% Cálculo do Fator de Irreversibilidade, Constante de Equilíbrio de Fases e
% Pressão no bulk da Fase Gasosa
if tipo == 1
    alfae = [1 1 1];
    FIrrev(cont,:) = alfae;
    Ke = [1 1 1];
    ConstEF(cont,:) = Ke;
    Pbulk(cont,1) = Pi;
    Pinterf(cont,1) = Pi;
    CFUG = ones(1,N);
    CoefFug(cont,:) = CFUG;
else
    [alfae,Ke,P,kVeff,CFUG] =
Irrev(N,A,Pi,R,Te,q,Pve,gamae,L,MM,v,yi,Pchute,TipoGas,Tc,Vc,Zc,w);
    CTMeff(cont,:) = kVeff;
    Pbulk(cont,1) = P;
    Pinterf(cont,1) = Pi;
    FIrrev(cont,:) = alfae;
    ConstEF(cont,:) = Ke;
    CoefFug(cont,:) = CFUG;
end

```

```

end
    Pchute = Pbulk(cont,1); % Valor inicial para a estimativa da pressão do bulk
%*****
% Cálculo da Taxa de Reação
r(cont,1) = ke * ((gamae(1)*xi(1))/(gamae(2)*xi(2)) -
(1/Keqe)*((gamae(3)*xi(3))/(gamae(2)*xi(2))^2));
%*****
% Intervalo de Integração do Sistema de EADs
t0 = 0.0; % Tempo inicial de integração
dtf = 0.001; % Incremento de tempo de integração
tf = tf + dtf; % Tempo final de integração
tspan = [t0 tf]; % Intervalo de tempo de integração
%*****
% Solução do Sistema de EADs
M = [1 0 0; 0 1 0; 0 0 0];
options = odeset('Mass',M,'RelTol',1e-10,'AbsTol',[1e-10 1e-10 1e-10]);
[t,x] = ode15s(@SistEADIrrev,tspan,xi,options,ke,Pbulk,Pve,krefe,Keqe,gamae,alfae,Ke,CFUG,D
a,Pi);
%*****
% Atribui solução do sistema de EAD ao vetor xi
xi = x(end,:); % recebe a última linha da matriz de solução do sistema de EAD
%*****
% Associa a solução do sistema de EAD aos vetores finais de solução e evita
% que em caso de pressões negativas seja associada uma solução ao vetor X, o
% que permite a exclusão da linha com a pressão negativa
if Pbulk(cont,1) > 0
    Xe(cont+1,:) = xi;
    tempoe(cont+1,1) = tf;
end
%*****
% Para o loop caso encontre um valor negativo de composição de cada um dos
% componentes ou pressão no bulk
if Pbulk(cont,1) < 0
    break;
elseif xi(1)<0
    break;
elseif xi(2)<0
    break;
elseif xi(3)<0
    break;
end
%*****
% Cálculo dos erros entre passos das soluções da composição da fase líquida
% obtida pela solução do sistema de EAD
err1 = abs(Xe(cont+1,1)-Xe(cont,1)); % Diferença em X1 entre os passos
err2 = abs(Xe(cont+1,2)-Xe(cont,2)); % Diferença em X2 entre os passos
err3 = abs(Xe(cont+1,3)-Xe(cont,3)); % Diferença em X3 entre os passos
cont = cont+1; % Incremento no contador auxiliar
%*****
end
%*****
% Exclui última linha com valor negativo de composição ou pressão, caso
% ocorra ou completa as propriedades
if (Xe(end,1)<0) || (Xe(end,2)<0) || (Xe(end,3)<0)
    tempoe(end,:)=[];
    Xe(end,:)=[];
elseif (Pbulk(end,1)<0) || (isnan(Pbulk(end,1)))
    tempoe(end,:)=[];
    Xe(end,:)=[];
    Pbulk(end,:)=[];
    Pinterf(end,:)=[];
    Temp(end,:)=[];
    CA(end,:)=[];
    PresSat(end,:)=[];
    ConstCinet(end,:)=[];
    ConstEQ(end,:)=[];
    CTMeff(end,:)=[];

```

```

    FIrrev(end,:)=[];
    ConstEF(end,:)=[];
else
    % Cálculo da Temperatura do Sistema e Composição da Fase Vapor Final
    [Te,yi] = BolhaT(xi,Pi,R,cPv,cV,cI,N,TipoGas,Pc,Tc,Vc,Zc,w);
    Temp(cont,1) = Te; % Atribui a temperatura inicial T ao vetor Temp em t = 0
    Y(cont,:) = yi;      % Atribui a composição inicial da fase gasosa yi ao vetor Y
em t = 0
    %
    % Cálculo do Coeficiente de Atividade Final
    gamae = CoefAtiv(xi,Te,R,cV,cI,N);
    CA(cont,:) = gamae;
    %
    % Cálculo da Pressão de Vapor Final
    Pve = Psat(cPv,Te);
    PresSat(cont,:) = Pve;
    %
    % Cálculo dos Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio Químico Finais
    [kreffe,ke,Keqe] = CineticaEQ(Te);
    ConstCinet(cont,:) = ke;
    ConstEQ(cont,:) = Keqe;
    %
    % Cálculo do Fator de Irreversibilidade, Constante de Equilíbrio de Fases e
    % Pressão no bulk da Fase Gasosa Finais
if tipo == 1
    alfae = [1 1 1];
    Ke = [1 1 1];
    ConstEF(cont,:) = Ke;
    Pbulk(cont,1) = Pi;
    Pinterf(cont,1) = Pi;
else
    [alfae,Ke,P,kVeff,CFUG] =
Irrev(N,A,Pi,R,Te,q,Pve,gamae,L,MM,v,yi,Pchute,TipoGas,Tc,Vc,Zc,w);
    FIrrev(cont,:) = alfae;
    ConstEF(cont,:) = Ke;
    Pbulk(cont,1) = P;
    Pinterf(cont,1) = Pi;
end
end
end

```

B13. CoefTransfMassEff.m

```

% Função para o cálculo dos parâmetros da transferência de massa
% t = temperatura da mistura T (K);
function kVeff = CoefTransfMassEff(N,T,MM,Pi,v,yi,L)
warning off
%*****
% Cálculo dos Coeficientes Binários de Difusão (Correlação de Fuller, 1966)
for i=1:N
    for j=1:N

DV(i,j)=0.01013*(T^1.75)*(sqrt((MM(i)+MM(j))/(MM(i)*MM(j)))/(Pi*(v(i)^(1/3)+v(j)^(1/3))^2));
        end
    end
%*****
% Coeficiente de Difusão Efetivo do Componente i na Fase Vapor (Fórmula de Wilke)
for i=1:N
    den=0;
    for j=1:N
        if i==j
            c=0;
        else
            c=1;
        end
        den=den+c*yi(j)/DV(i,j);
    end
end

```

```

    DVeFF(i)=(1-yi(i))/den;
end
%*****
% Coeficiente de Transferência de Massa Efetivo do Componente i na Fase Vapor
kVeFF = DVeFF / L;
end
%*****

```

B14. CoefAtiv.m

% Função para o cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes
%da mistura empregando o Modelo de Wilson

```

function gama = CoefAtiv(x,T,R,cV,cI,N)

for i=1:N
    for j=1:N
        A(i,j) = cV(j)/cV(i)*exp(-cI(i,j)/(R*T));
    end
end

for i=1:N
    S1 = 0; S2 = 0; S3 = 0;
    for j=1:N
        S1 = S1 + x(j)*A(i,j);
    end

    for k=1:N
        S3 = 0;
        for j=1:N
            S3 = S3 + (x(j)*A(k,j));
        end
        S2 = S2 + (x(k)*A(k,i))/S3;
    end

    gama(i) = exp(1-log(S1)-S2);
end
end

```

B15. CineticaEQ.m

```

% Função para o cálculo dos parâmetros cinéticos da reação química
% t = temperatura da mistura T (K);
function [kref,k,Keq] = CineticaEQ(T)
%*****
% Constante Cinética de Referência da Reação Química a temperatura de
% 333.15 K (temperatura tipicamente usada na síntese do MTBE)
kref = 243.8E-3*exp(-11.113E3*(1/333.15-1/363.15)); %mol/(eq.s)
%*****
% Constante Cinética da Reação Química
k = 243.8E-3*exp(-11.113E3*(1/T-1/363.15)); %mol/(eq.s)    Rehfinhger (het)
% k = 74.40/60*exp(-3187.0/T); %mol/min    Venimadhavan (hom)
%*****
% Constante de Equilíbrio da Reação Química
Keq = exp(log(284)-1.49277E3*(1/T-1/298.15)-7.74002E1*log(T/298.15)+...
    5.07563E-1*(T-298.15)-9.12739E-4*(T^2-298.15^2)+1.10649E-6*(T^3-298.15^3)...
    -6.27996E-10*(T^4-298.15^4));
% Keq = exp((6820.00/T)-16.33); %Venimadhavan
%*****
end

```

B16. CalcSep.m

```

%*****
% Função para cálculo da separatriz
%*****

```

```

function X =
CalcSep(xi,Pi,TipoGas,tf,prec,err1,err2,cont,tipo,A,q,Da,spt,Pchute,x0)
%*****
% Atribui x0 a solucao do sistema de EAD em t = 0
X(1,:) = x0;
tempo(1,1) = tf;
%*****
% Carregamento das Propriedades Fisicas do Sistema
[N,cPv,cV,cI,R,L,MM,v,Tc,Pc,Vc,Zc,w] = Dados;
%*****
while ((err1 > prec) || (err2 > prec))
%*****
% Cálculo da Temperatura do Sistema e Composição da Fase Vapor
[T,yi] = BolhaT(xi,Pi,R,cPv,cV,cI,N,TipoGas,Pc,Tc,Vc,Zc,w);
Temp(cont,1) = T; % Atribui a temperatura inicial T ao vetor Temp em t = 0
Y(cont,:) = yi; % Atribui a composição inicial da fase gasosa yi ao vetor Y em t
= 0
%*****
% Cálculo do Coeficiente de Atividade
gama = CoefAtiv(xi,T,R,cV,cI,N);
CA(cont,:) = gama;
%*****
% Cálculo da Pressão de Vapor
Pv = Psat(cPv,T);
PresSat(cont,:) = Pv;
%*****
% Cálculo dos Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio Químico
[kref,k,Keq] = CineticaEQ(T);
ConstCinet(cont,:) = k;
ConstEQ(cont,:) = Keq;
%*****
% Cálculo do Fator de Irreversibilidade, Constante de Equilíbrio de Fases e
% Pressão no bulk da Fase Gasosa
if tipo == 1
    alfa = [1 1 1];
    FIrrev(cont,:) = alfa;
    K = [1 1 1];
    ConstEF(cont,:) = K;
    Pbulk(cont,1) = Pi;
    Pinterf(cont,1) = Pi;
    CFUG = ones(1,N);
    CoefFug(cont,:) = CFUG;
else
    [alfa,K,P,kVeff,CFUG,exitflag] =
Irrev(N,A,Pi,R,T,q,Pv,gama,L,MM,v,yi,Pchute,TipoGas,Tc,Vc,Zc,w);
    CTMeff(cont,:) = kVeff;
    Pbulk(cont,1) = P;
    Pinterf(cont,1) = Pi;
    FIrrev(cont,:) = alfa;
    ConstEF(cont,:) = K;
    CoefFug(cont,:) = CFUG;
    if exitflag ~= 1
        break
    end
end
end
Pchute = Pbulk(cont,1); % Valor inicial para a estimativa da pressão do bulk
%*****
% Cálculo da Taxa de Reação
r(cont,1) = k * ((gama(1)*xi(1))/(gama(2)*xi(2)) -
(1/Keq) * ((gama(3)*xi(3))/(gama(2)*xi(2))^2));
%*****
% Solução do Sistema de EADs
if spt == 1 % seleciona se o cálculo será feito para uma separatriz
    % Intervalo de Integração do Sistema de EADs
    t0 = 0.0; % Tempo inicial de integração
    dtf = 0.0001; % Incremento de tempo de integração
    tf = tf + dtf; % Tempo final de integração
    tspan = [t0 tf]; % Intervalo de tempo de integração

```

```

M = [1 0 0; 0 1 0; 0 0 0];
options = odeset('Mass',M,'RelTol',1e-6,'AbsTol',[1e-5 1e-5 1e-5]);
[t,x] =
ode15s(@SistEADIrrevSep,tspan,xi,options,k,Pbulk,Pv,kref,Keq,gama,alfa,K,CFUG,Da,Pi
);
else
    % Intervalo de Integração do Sistema de EADs
    t0 = 0.0;           % Tempo inicial de integração
    dtf = 0.0001;       % Incremento de tempo de integração
    tf = tf + dtf;       % Tempo final de integração
    tspan = [t0 tf];    % Intervalo de tempo de integração
    M = [1 0 0; 0 1 0; 0 0 0];
    options = odeset('Mass',M,'RelTol',1e-6,'AbsTol',[1e-5 1e-5 1e-5]);
    [t,x] =
ode15s(@SistEADIrrev,tspan,xi,options,k,Pbulk,Pv,kref,Keq,gama,alfa,K,CFUG,Da,Pi);
end
%*****
% Atribui solução do sistema de EAD ao vetor xi
xi = x(end,:); % recebe a última linha da matriz de solução do sistema de EAD
%*****
% Associa a solução do sistema de EAD aos vetores finais de solução e evita
% que em caso de pressões negativas seja associada uma solução ao vetor X, o
% que permite a exclusão da linha com a pressão negativa
if Pbulk(cont,1) > 0
    X(cont+1,:) = xi;
    tempo(cont+1,1) = tf;
end
%*****
% Para o loop caso encontre um valor negativo de composição de cada um dos
% componentes ou pressão no bulk
if Pbulk(cont,1) < 0
    break;
elseif xi(1)<0
    break;
elseif xi(2)<0
    break;
elseif xi(3)<0
    break;
end
%*****
% Cálculo dos erros entre passos das soluções da composição da fase líquida
% obtida pela solução do sistema de EAD
err1 = abs(X(cont+1,1)-X(cont,1)); % Diferença em X1 entre os passos
err2 = abs(X(cont+1,2)-X(cont,2)); % Diferença em X2 entre os passos
err3 = abs(X(cont+1,3)-X(cont,3)); % Diferença em X3 entre os passos
cont = cont+1;                    % Incremento no contador auxiliar
%*****
end
%*****
% Exclui última linha com valor negativo de composição ou pressão, caso
% ocorra ou completa as propriedades
if (X(end,1)<0) || (X(end,2)<0) || (X(end,3)<0)
    tempo(end,:)=[];
    X(end,:)=[];
elseif (Pbulk(end,1)<0) || (isnan(Pbulk(end,1)))
    tempo(end,:)=[];
    X(end,:)=[];
    Pbulk(end,:)=[];
    Pinterf(end,:)=[];
    Temp(end,:)=[];
    CA(end,:)=[];
    PresSat(end,:)=[];
    ConstCinet(end,:)=[];
    ConstEQ(end,:)=[];
    CTMeff(end,:)=[];
    FIrrev(end,:)=[];
    ConstEF(end,:)=[];

```

```

else
    % Cálculo da Temperatura do Sistema e Composição da Fase Vapor Final
    [T,yi] = BolhaT(xi,Pi,R,cPv,cV,cI,N,TipoGas,Pc,Tc,Vc,Zc,w);
    Temp(cont,1) = T; % Atribui a temperatura inicial T ao vetor Temp em t = 0
    Y(cont,:) = yi;    % Atribui a composição inicial da fase gasosa yi ao vetor Y
em t = 0
    %
    % Cálculo do Coeficiente de Atividade Final
    gama = CoefAtiv(xi,T,R,cV,cI,N);
    CA(cont,:) = gama;
    %
    % Cálculo da Pressão de Vapor Final
    Pv = Psat(cPv,T);
    PresSat(cont,:) = Pv;
    %
    % Cálculo dos Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio Químico Finais
    [kref,k,Keq] = CineticaEQ(T);
    ConstCinet(cont,:) = k;
    ConstEQ(cont,:) = Keq;
    %
    % Cálculo do Fator de Irreversibilidade, Constante de Equilíbrio de Fases e
    % Pressão no bulk da Fase Gasosa Finais
    if tipo == 1
        alfa = [1 1 1];
        K = [1 1 1];
        ConstEF(cont,:) = K;
        Pbulk(cont,1) = Pi;
        Pinterf(cont,1) = Pi;
    else
        [alfa,K,P,kVeff,CFUG] =
Irrev(N,A,Pi,R,T,q,Pv,gama,L,MM,v,yi,Pchute,TipoGas,Tc,Vc,Zc,w);
        CTMeff(cont,:) = kVeff;
        Pbulk(cont,1) = P;
        Pinterf(cont,1) = Pi;
        FIrrev(cont,:) = alfa;
        ConstEF(cont,:) = K;
    end
    %
end
% disp('=====');
% disp(' ');
% disp(' ');
%*****
end

```

B17. BolhaT.m

```

% Cálculo da temperatura de ebulição e da composição da fase gasosa pelo
% algoritmo BOL T. Fonte (Livro: Smith-Van Ness-Abbott, pág. 399)
function [t,yi] = BolhaT(x,p,R,cPv,cV,cI,N,TipoGas,Pc,Tc,Vc,Zc,w)
%*****
%Coeficientes da Equação de Antoine
A=cPv(:,1);
B=cPv(:,2);
C=cPv(:,3);
%*****
%Coeficiente de Fugacidade
CFUG = ones(1,N);
%*****
%CÁLCULO DAS TEMPERATURAS DE SATURAÇÃO
for i=1:N
    Tsat(i) = cPv(i,2)/(log(p)- cPv(i,1)) - cPv(i,3);
end
%*****
%CÁLCULO DA TEMPERATURA
t = 0;
for i=1:N

```

```

    t = t + x(i)*Tsatsat(i);
end
%*****
%CÁLCULO DA PRESSÃO DE SATURAÇÃO
Pv = Psat(cPv,t);
%*****
%CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE
gama = CoefAtiv(x,t,R,cV,cI,N);
%*****
%A ESPÉCIE J SERÁ A ESPÉCIE 1
% J = 1
%*****
%CÁLCULO DA PRESSÃO DE SATURAÇÃO DA ESPÉCIE J
den = 0;
for i=1:N
    den=den+(x(i)*gama(i)/CFUG(i))*(Pv(i)/Pv(1));
end
Pjsat = p/den;
%*****
%CÁLCULO DA TEMPERATURA DA MISTURA
t = cPv(1,2)/(log(p)- cPv(1,1)) - cPv(1,3);
%*****
%*****
%LOOP
s=10; %valor apenas para passar pelo critério de parada
while abs(s-1)>1E-4
%*****
%CÁLCULO DA PRESSÃO DE SATURAÇÃO
Pv = Psat(cPv,t);
%*****
%CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO DA FASE VAPOR
for i=1:N
    yi(i)=x(i)*gama(i)*Pv(i)/(CFUG(i)*p);
end
s=0;
for i=1:N
    s=s+yi(i);
end
%*****
%CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE FUGACIDADE CONFORME FASE GASOSA IDEAL OU
%NÃO-IDEAL
if TipoGas == 1 %seleção de gás ideal x não-ideal
    CFUG = ones(1,N);
else
    CFUG = Phi(p,t,R,N,yi,Pv,Tc,Vc,Zc,w);
end
%*****
%CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE
gama = CoefAtiv(x,t,R,cV,cI,N);
%*****
%*****
%CÁLCULO DA PRESSÃO DE SATURAÇÃO DA ESPÉCIE J
den = 0;
for i=1:N
    den=den+(x(i)*gama(i)/CFUG(i))*(Pv(i)/Pv(1));
end
Pjsat = p/den;
%*****
%*****
%CÁLCULO DA TEMPERATURA DA MISTURA
t = cPv(1,2)/(log(Pjsat)- cPv(1,1)) - cPv(1,3);
%*****
%*****
end
end

```

B18. BifReactDist.m

```
function out = BifReactDist
```

```

out{1} = @init;
out{2} = @fun_eval;
out{3} = [];
out{4} = [];
out{5} = [];
out{6} = [];
out{7} = [];
out{8} = [];
out{9} = [];
% -----
function dydt = fun_eval(t,kmrgd,par_Da,par_q,par_A)
%*****
% Parâmetros de definição
tipo = 2; % Seleciona o tipo de sistema: (1)reversível ou (2) irreversível
TipoGas = 2; % Seleciona o tipo de modelo de gás: (1) ideal ou (2) não-ideal
%*****
% Carga da composição do sistema
X1 = kmrgd(1)/(kmrgd(1)+kmrgd(2)+kmrgd(3))
X2 = kmrgd(2)/(kmrgd(1)+kmrgd(2)+kmrgd(3))
X3 = kmrgd(3)/(kmrgd(1)+kmrgd(2)+kmrgd(3))
xi=[X1,X2,X3];
Pi = 800000; % Pressão na Interface, Pa
Pchute = Pi; % Valor inicial para a estimativa da pressão do bulk
%*****
% Carregar dados
%*****
% Número de Componentes
N = 3;
%*****
% Coeficientes da equação de Antoine para (1)isobuteno, (2)metanol e (3)MTBE
%
% A B C
cPv = [20.64556 -2125.74886 -33.160;
23.49989 -3643.31362 -33.434;
20.71616 -2571.58460 -48.406];
%*****
% Volume molar e parâmetros de interação para o sistema isobuteno/metanol/MTBE
cV = [93.33E-6 44.44E-6 118.8E-6]; %m3/mol

cI = [ 0.0 169.9953 -60.1085;
2576.8532 0.0 1483.2478;
271.5669 -406.3902 0.0 ]*4.184; %J/mol (coloquei *4.184 para
usar o valor de R em SI)
%*****
% Constante Universal dos Gases Ideais
R = 8.314; % J/mol*K
%*****
% L é a espessura do filme
L = 1E-3; %m
%*****
% Massas Molares dos Componentes
% 1 = isobuteno; 2 = metanol; 3 = MTBE;
MM = [56.106 32.04 88.15]; %Kg/Kmol
%*****
% Volumes atômicos de difusão usados para estimar as difusividades
v = [81.84 29.9 111.74];
%*****
% Propriedades críticas das substâncias puras.
% Fonte: Table 2-164 do Perry' Chemical Engineering Handbook.
% (1) - isobuteno
% (2) - metanol
% (3) - MTBE
%
% (1) (2) (3)
Tc = [ 417.9 512.64 497.1 ]; %temperatura crítica dos componentes, K
Pc = [ 3.98E-6 8.14E-6 3.41E-6 ]; %pressão crítica dos componentes, Pa
Vc = [ 0.238E-3 0.117E-3 0.329E-3 ]; %volume crítico dos componentes, m3/mol
Zc = [ 0.272 0.224 0.272 ]; %fator de compressibilidade dos componentes
w = [ 0.192 0.566 0.264 ]; %fator acêntrico dos componentes
%*****

```

```

% Cálculo dos coeficientes do sistema de equação algébrico diferenciais
%*****
% Cálculo da Temperatura do Sistema e Composição da Fase Vapor
[T,yi] = BolhaT(xi,Pi,R,cPv,cV,cI,N,TipoGas,Pc,Tc,Vc,Zc,w);
%*****
% Cálculo do Coeficiente de Atividade
gama = CoefAtiv(xi,T,R,cV,cI,N);
%*****
% Cálculo da Pressão de Vapor
Pv = Psat(cPv,T);
%*****
% Cálculo dos Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio Químico
[kref,k,Keq] = CineticaEQ(T);
RR=(k/kref)*((gama(1)*X1)/(gama(2)*X2)-(1/Keq)*((gama(3)*X3)/(gama(2)*X2)^2));
%*****
% Cálculo do Fator de Irreversibilidade, Constante de Equilíbrio de Fases e
% Pressão no bulk da Fase Gasosa
if tipo == 1
    alfa = [1 1 1];
    K = [1 1 1];
    CFUG = ones(1,N);
    P = Pi;
else
    [alfa,K,P,kVeff,CFUG] =
Irrev(N,par_A,Pi,R,T,par_q,Pv,gama,L,MM,v,yi,Pchute,TipoGas,Tc,Vc,Zc,w);
end
% Constantes de equilíbrio de fases
K1=K(1);
K2=K(2);
K3=K(3);
% Fatores de irreversibilidade
ALFA1=alfa(1);
ALFA2=alfa(2);
ALFA3=alfa(3);
%*****
% Sistema de equações
dydt=[(1-K1*ALFA1+par_Da*RR)*kmrgd(1)-par_Da*RR;
(1-K2*ALFA2+par_Da*RR)*kmrgd(2)-par_Da*RR;
(1-K3*ALFA3+par_Da*RR)*kmrgd(3)-par_Da*RR;];
%*****
% -----
function [tspan,y0,options] = init
handles = feval(BifReactDist);
y0=[0,0,0];
options = odeset('Jacobian',[],'JacobianP',[],'Hessians',[],'HessiansP',[]);
tspan = [0 10];
% -----
function jac = jacobian(t,kmrgd,par_Da,par_q,par_A)
% -----
function jaccp = jacobianp(t,kmrgd,par_Da,par_q,par_A)
% -----
function hess = hessians(t,kmrgd,par_Da,par_q,par_A)
% -----
function hessp = hessiansp(t,kmrgd,par_Da,par_q,par_A)
% -----
function tens3 = der3(t,kmrgd,par_Da,par_q,par_A)
% -----
function tens4 = der4(t,kmrgd,par_Da,par_q,par_A)
% -----
function tens5 = der5(t,kmrgd,par_Da,par_q,par_A)

```

APÊNDICE C – Produção Científica

C1. Artigo publicado

SILVA, G. A.; TEIXEIRA, J. C.; STRAGEVITCH, L.; SILVA, J. M. F. Nonequilibrium dynamic modeling of a simple batch reactive distillation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, p.1-18, 2022.

Fator de Impacto: 1,772

Brazilian Journal of Chemical Engineering
https://doi.org/10.1007/s43153-022-00243-5

REVIEW



Nonequilibrium dynamic modeling of a simple batch reactive distillation

G. A. Silva¹ · J. C. Teixeira¹ · L. Stragevitch¹ · J. M. F. Silva¹

Received: 16 November 2021 / Revised: 17 March 2022 / Accepted: 31 March 2022
© The Author(s) under exclusive licence to Associação Brasileira de Engenharia Química 2022

Abstract

The irreversible model developed in this work was applied to calculate reactive residue curve maps (RRCMs) for a simple batch reactive distiller. This rigorous nonlinear modelling can describe the design and operation issues for a reactive distillation (RD) process better than equilibrium models because the interaction between mass transfer and chemical reaction is substantially complex. Methyl tert-butyl ether (MTBE) is the classic reference compound in the reactive distillation literature and thus was chosen for the case study in the present work. The irreversible model represented by differential–algebraic equations (DAE) was solved by the Runge–Kutta method for stiffness problems. Interesting phenomena are demonstrated with a case study for production of MTBE by a simple batch RD of the non-ideal mixture isobutene/methanol/methyl tert-butyl ether. The resulting complex nonlinear dynamics led to important results such as the phenomenon of dynamic azeotropy and multiplicity of steady states. The Damköhler number and operational parameters such as the interfacial area and vapor withdrawal flow rate can manipulate the topology of RRCMs. Relative to the equilibrium model, new distillation regions, new binary and ternary azeotropic points and new distillation boundaries (separatrices) were observed. The thermodynamic equilibrium model was demonstrated to be a limiting case of the proposed modeling which can be obtained by increasing the interfacial area or through decreasing the vapor withdrawal rate in the nonequilibrium model. The results obtained are useful for improving the design and the evaluation of batch RD columns.

Keywords Reactive distillation process · Irreversible model · Nonequilibrium distillation · Mass transfer

Abbreviations

α	Irreversible factor	A	Interfacial area (m ²)
γ	Activity coefficient	A_b^2	Bubbling area (m ²)
ϵ	Numerical tolerance	A_c	Cross-sectional area of the column
κ	Mass transfer coefficient	A_{ij}	Binary interaction parameter in the Wilson equation (K)
Λ	Binary interaction parameter in the Wilson equation	A_i, B_i, C_i	Antoine equation coefficients
ν	Stoichiometric coefficient	B	Second virial coefficient (m ³ /mol)
ξ	Nonlinear time scale	c	Number of components
v	Molecular diffusion volume	D	Diffusion coefficient (m ² /s)
ϕ	Vapor-phase fugacity coefficient	Da	Damköhler number
ω	Acentric factor	k	Kinetic constant (mol/s)
a	Activity	K	Chemical equilibrium constant; VLE ratio
a'	Interfacial area per unit volume of froth	h	Height of a section of packing
		h_f	Froth height
		L	Total amount of liquid in the distiller (mol)
		ℓ	Film thickness (m)
		M	Molar mass (kg/kmol)
		n	Iteration number
		P	Total pressure (Pa)
		Q	Chemical species
		q	Vapor withdrawal flow rate (mol/s)
		r	Chemical reaction rate (mol/s)

J. M. F. Silva
jose.mfsilva@ufpe.br

¹ Laboratory of Refining Processes and Clean Technologies, Chemical Engineering Department, Federal University of Pernambuco, Av. Arthur de Sá S/N, Recife, PE CEP 50740-521, Brazil

Published online: 21 April 2022

C2. Trabalho apresentado em Congresso Internacional

Apresentação de trabalho com resultados parciais da pesquisa no XXIX Interamerican Congress of Chemical Engineering incorporando o 68th Canadian Chemical Engineering Conference em 2018.



Canadian Society for Chemical Engineering | **For Our Future**

Name: Genilson da Silva

Email: genilson_antonio@hotmail.com

Position/Title: M.Sc.

Abstract ID:

Institution: Federal University of Pernambuco
Address: A. Gal. Francisco Glicério, 670, AP-64
- José Menino - Santos/SP - 11065-405
Telephone: +55(13)98100-7897
Birth Date: 1980-11-14

A SUSTAINABLE SEPARATION PROCESS:
NON-EQUILIBRIUM MODELLING OF SIMPLE
BATCH REACTIVE DISTILLATION IN A NON-
IDEAL MIXTURE
ISOBUTENE/METHANOL/MTBE

Passport Number: FW807197

ID: 785

September 11, 2018

On behalf of the Organizing Committee of the XXIX Interamerican Congress of Chemical Engineering Incorporating the 68th Canadian Chemical Engineering Conference (CSCHE2018), I am pleased to invite you to attend the conference which will be held in Toronto, Ontario, Canada from October 28th to 31st, 2018, at the Sheraton Centre.

The conference theme is "Engineering for a Healthy and Sustainable Planet". Central to the conference is the technical program, which consists of seven international symposia on topical subjects and 12 tracks on traditional areas of chemical engineering. Three of the international symposia will honor internationally renowned Canadian pioneers – David Goring in lignocellulosic resources, Donald Mackay in environmental engineering and Michael Sefton in biomedical engineering. The conference will also feature five distinguished plenary speakers, including the winners of the R.S. Jane Memorial Award and the J.S. Oldshue Award. For the future generation of chemical engineers, we will have a rich student program that includes undergraduate research presentations, industry tours, graduate student poster presentations, and a 3-minute-thesis competition. Consistent with the conference theme, the conference will have an industry program focusing on climate change, clean energy and sustainability.

We regret that we cannot provide any financial support to help with your attendance at or travel to the Conference. We trust that you will be able to secure funding to allow you to attend.

"The Immigration, Refugees and Citizenship Canada Special Event Code for this event is: 18CIOC"

Sincerely,

Charles Q. Jia,
Conference Chair

C3. Trabalho apresentado em Congresso Nacional

Apresentação de trabalho com resultados parciais da pesquisa no XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em 2018.

The certificate is set against a background of faint chemical process flow diagrams. At the top, there are two logos: COBEQ 2018 (XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química) and ENBEQ 2018 (XVII Encontro Brasileiro sobre o Ensino de Engenharia Química). The main text certifies the presentation of work PT.0693: MOVING BOUNDARY IN NON-EQUILIBRIUM SIMPLE BATCH REACTIVE DISTILLATION IN A NON-IDEAL MIXTURE ISOBUTENE/METHANOL/MTBE, by Silva GA, Teixeira JC, Stragevitch L, and Silva JMF, as a poster at the XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2018. The bottom of the certificate features logos for the organizing institutions (ABEQ and Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) and the signatures of the coordinators, Marcelo Martins Peculiar and Reinaldo Giudici.

COBEQ 2018
XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
HOTEL MAKSoud PLAZA, SÃO PAULO - SP
23 a 26 de Setembro de 2018

ENBEQ 2018
XVII ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE
O ENSINO DE ENGENHARIA QUÍMICA
USP, SÃO PAULO - SP
27 a 28 de Setembro de 2018

Certificamos que o trabalho **PT.0693: MOVING BOUNDARY IN NON-EQUILIBRIUM SIMPLE BATCH REACTIVE DISTILLATION IN A NON-IDEAL MIXTURE ISOBUTENE/METHANOL/MTBE**, de autoria de Silva GA, Teixeira JC, Stragevitch L, Silva JMF, foi apresentado como **pôster** no **XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - COBEQ 2018**, realizado de 23 a 26 de setembro de 2018, em São Paulo - SP (carga horária do evento: 24 horas)

REALIZAÇÃO:
 ABEQ Associação Brasileira de Engenharia Química

ORGANIZAÇÃO:
 ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Marcelo Martins Peculiar
Coordenador do COBEQ 2018

Reinaldo Giudici
Coordenador da Comissão Científica

ANEXO A – Equações de Balanço de Massa e Energia

De acordo com Doherty e Perkins (1978) as equações de balanço de massa global e por componente e a equação de balanço de energia para o processo de destilação reativa em batelada simples são dadas pelas Equações 151, 152 e 153, respectivamente.

$$\frac{dL}{dt} = -q + \Delta v \cdot c_L \cdot V_{cat}^0 \cdot r \quad (159)$$

$$\frac{d(Lx_i)}{dt} = -qy_i + v_i \cdot c_L \cdot V_{cat}^0 \cdot r \quad i = 1, \dots, c-1 \quad (160)$$

$$\frac{d(h^L L)}{dt} = Q(t) + \Delta H_R - h^V q \quad (161)$$

Nas quais, t é o tempo, L é a quantidade de líquido no destilador no instante de tempo t , V a quantidade de vapor que deixa o destilador no instante de tempo t , x_i a composição molar do componente i na fase líquida, y_i a composição do componente i na fase vapor, h^L a entalpia molar do líquido no instante de tempo t , h^V a entalpia molar do vapor no instante de tempo t e $Q(t)$ é o calor adicionado ao sistema no instante de tempo t .

Combinando estas equações obtém-se as 154 e 155, que representam um sistema de EDOs de um problema de valor inicial, cujas condições iniciais são dadas pela Equação 156.

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = \frac{q(t)}{L(t)} (x_i(t) - y_i(t)) + (v_i - \Delta v_i x_i(t)) \cdot c_L \cdot V_{cat}^0 \cdot r(t) \quad i = 1, \dots, c-1 \quad (162)$$

$$\frac{dL(t)}{dt} = \frac{L(t)}{h^V - h^L} \frac{dh^L}{dt} - Q(t) \quad (163)$$

$$x(0) = x_0 \quad L(0) = L_0 \quad (164)$$

As EDOs deste sistema de equações diferenciais ordinárias são não lineares e não autônomas. Por isso, elas são difíceis de se analisar. Doherty e Perkins (1978) contornaram esta dificuldade observando que a razão $q(t)/L(t)$, que aparece no primeiro termo do lado direito da Equação 154 é dependente do balanço de energia e pode ser regulado através de uma estratégia de controle de processo adequada.

Doherty e Perkins (1978) proporam o tempo adimensional ξ , definido pela Equação 157, de forma que a Equação 154 pode ser reescrita para a Equação 158.

$$d\xi = \frac{q(t)}{L(t)} dt \quad (165)$$

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i + \frac{L}{q} \cdot (v_i - \Delta v_i x_i) \cdot c_L \cdot V_{cat}^0 \cdot r \quad i=1, \dots, c-1 \quad (166)$$

O número de Dahmkoler é definido para reações heterogêneas pela Equação 159. Na qual c_L é a concentração média de grupos ácidos do catalisador e V_{cat}^0 é o volume molhado do catalisador.

$$Da = \frac{c_L V_{cat}^0 / q_0}{1/k_{ref}} \quad (167)$$

A Equação 158 pode ser reescrita pela introdução do número de Dahmkoler na segunda parcela do segundo membro da Equação 158.

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i + Da \cdot \frac{q_0}{L_0} \cdot \frac{L}{q} \cdot (v_i - \Delta v_i x_i) \cdot \frac{r}{k_{ref}} \quad i=1, \dots, c-1 \quad (168)$$

A estratégia de aquecimento consiste em regular a taxa de aquecimento $Q(t)$ para controlar a vazão de remoção de vapor $q(t)$ do destilador. Existem diversas estratégias de aquecimento, entretanto a mais utilizada na literatura é considerar a razão $q(t)/L(t)$ constante, conforme a Equação 161 (DOHERTY; PERKINS, 1978; VENIMADHAVAN *et al.*, 1994; THIEL; SUNDMACHER; HOFFMANN, 1997; QI; SUNDMACHER, 2002; WALPOT, 2011).

$$\frac{q_0}{L_0} = \frac{q(t)}{L(t)} = \text{constante} \quad (169)$$

Esta estratégia de controle é fisicamente significativa, pois conduz a um sistema autônomo (DOHERTY; PERKINS, 1978). Considerando a Equação 161 a dependência do tempo da Equação 160 através da razão L/q é eliminada e se obtém a Equação 162, na qual $\Re$ é a taxa de reação adimensional.

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i + Da(v_i - \Delta v_i x_i) \Re \quad i=1, \dots, c-1 \quad (170)$$

ANEXO B – Definições formais de ponto de bifurcação e ponto limite

Seja o sistema de equações diferenciais ordinárias (Equação 163) definido em termos das variáveis $u_1, \dots, u_n$.

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} &= F_1(u_1, \dots, u_n) \\ &\vdots \\ \frac{du_n}{dt} &= F_n(u_1, \dots, u_n) \end{aligned} \quad (171)$$

Admitindo-se que $P^* = (0, \dots, 0)$ seja um ponto de equilíbrio deste sistema, sua matriz jacobiana é definida pela Equação 164.

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial u_1} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial u_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_n}{\partial u_1} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial u_n} \end{pmatrix} \quad (172)$$

As definições formais de ponto de bifurcação e ponto limite (LP) de soluções estacionárias são apresentadas a seguir levando em consideração o sistema de EDOs da Equação 171. Considere a Equação 165.

$$\vec{F}(\vec{u}, \lambda) = \vec{0} \quad (173)$$

É definida a dimensão $(n + 1)$ do vetor $\vec{u}$, com $y_{n+1} = \lambda$, conforme a Equação 166.

$$\vec{F}(u_1, u_2, \dots, u_n, u_{n+1}) = \vec{0} \quad (174)$$

A matriz retangular das derivadas parciais consiste em $n + 1$ colunas z_i , conforme Equação 167.

$$(J | \vec{F}_\lambda) = (z^1 | z^1 | \dots | z^k | \dots | z^n | z^{n+1}) \quad (175)$$

Qualquer um dos $n+1$ componentes (digamos, o k -ésimo componente) podem ser interpretados como um parâmetro. Chame este parâmetro de $\gamma = y_k$, assim os demais termos serão dados pela Equação 168.

$$u_1, u_2, \dots, u_{k-1}, u_{k+1}, \dots, u_n, u_{n+1} \quad (176)$$

O parâmetro γ é caracterizado pelo “novo” jacobiano que resulta da Equação 169 removendo a k -ésima coluna. Enquanto a matriz na Equação 169 terá posto n .

$$\text{posto}(J, F_\lambda) = n \quad (177)$$

É garantido que existe um índice k tal que após remover a coluna z_k , uma matriz quadrada não singular permanece (SEYDEL, 2010). Consequentemente, pelo teorema da função implícita, o ramo de soluções estacionárias pode ser continuado de forma única.

Esta é a situação em que os pontos de inflexão são possíveis, mas a bifurcação para outro ramo de soluções estacionárias é descartada. Para um ponto de bifurcação simples entre ramos estacionários (bifurcação estacionária) tal k não existe (posto $< n$ para todas as escolhas de γ).

Essa troca de colunas da equação matricial 175 tem um interpretação geométrica. A transição do parâmetro λ para o parâmetro γ significa que o diagrama de bifurcação $[y]$ versus γ é obtido do diagrama $[y]$ versus λ por uma rotação de 90° . O ponto limite desaparece quando o ramo é parametrizado por $\gamma = y_k$ (SEYDEL, 2010). Esta remoção da singularidade por mudança de parâmetro é refletida algebricamente no do novo jacobiano. Após essa nova escolha de parâmetro e rearranjo de componentes, o teorema da função implícita pode ser aplicado novamente.

Tentando a mesma troca com a matriz associada a um ponto de bifurcação simples, entretanto a singularidade não é removida, assim mesmo alterando o parâmetro o ponto de bifurcação permanece.

Preservar ou aumentar o posto anexando a coluna $\vec{F}_\lambda$ ao jacobiano J pode ser descrito em termos do domínio de uma matriz. Assumindo que o posto do jacobiano é $n - 1$. Primeiro consideramos a situação de um ponto de bifurcação simples. Aqui existem constantes c_i tais que se pode escrever a Equação 170.

$$\vec{F}_\lambda = \vec{z}^{n+1} = \sum_{i=1}^n c_i \vec{z}^i \quad (178)$$

A consequência da Equação 170 é que $\vec{F}_\lambda \in \text{Domínio } J$, porque os vetores $\vec{z}^i$ abrangem o domínio de J . Em contraste, para um ponto de inflexão não há constantes c_i tais que $\vec{F}_\lambda$ possa ser expressa como uma combinação linear dos n vetores coluna z_i da matriz singular $\vec{F}_\lambda$, ou seja, $\vec{F}_\lambda \notin \text{Domínio } J$.

Um ponto fixo $\vec{u}_o$ e um parâmetro de controle λ_o de um sistema dinâmico são um ponto de bifurcação se as seguintes condições forem atendidas (SEYDEL, 2010):

- a) $\vec{F}(\vec{u}_o, \lambda_o) = 0$;
- b) $\text{Posto}[J(\vec{u}_o, \lambda_o)] = n - 1$;
- c) $\vec{F}_\lambda(\vec{u}_o, \lambda_o) \in \text{Domínio } J(\vec{u}_o, \lambda_o)$;

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

Um ponto $(\vec{u}_o, \lambda_o)$ é considerado um LP (bifurcação sela-nó) de soluções estacionárias se as seguintes condições forem asseguradas (SEYDEL, 2010):

- a) $\vec{F}(\vec{u}_o, \lambda_o) = 0$;
- b) $\text{Posto}[J(\vec{u}_o, \lambda_o)] = n - 1$;
- c) $\vec{F}_\lambda(\vec{u}_o, \lambda_o) \notin J(\vec{u}_o, \lambda_o)$, isto é, $\text{Posto}[J(\vec{u}_o, \lambda_o) | \vec{F}_\lambda(\vec{u}_o, \lambda_o)] = n$;

d) Há uma parametrização $\vec{u}(\sigma), \lambda(\sigma)$ com $\vec{u}(\sigma_0) = \vec{u}_o, \lambda(\sigma_0) = \lambda_o$ e $d^2\lambda(\sigma_0)/d\sigma^2 \neq 0$ (não possui dependência linear: inflexão nula, sem concavidade).