

# DESTILAÇÃO EXTRACTIVA

FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES

Maria Manuela F. E. Soares Salinas de Moura



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DO PORTO

1983

7)  
ES

163-A

DESTILAÇÃO EXTRACTIVA  
FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES

Maria Manuela Feijão Ehrhardt Soares Salinas de Moura

TRABALHO INTEGRADO NAS PROVAS DE DOUTORAMENTO  
A REALIZAR NA FACULDADE DE ENGENHARIA DA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

0430  
FERRA  
AN.1

661047) Horta/DES

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
N.º 13801-01
CDU
Data 6 / 12 / 1983

1007546

T/63-A

Departamento de Engenharia Química  
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Março de 1983

## Introdução

A operação de destilação extractiva desempenha hoje em dia um papel significativo em diferentes projectos industriais. O aparecimento de novas misturas de separação difícil tem conduzido à sua utilização crescente, como alternativa a outros processos de separação. Segundo King (1982), a operação de destilação extractiva deverá constituir, num futuro próximo, uma das áreas da destilação sobre a qual deverá incidir especial atenção dos investigadores.

Os desenvolvimentos verificados na última década, nomeadamente nos campos do equilíbrio de fases e da modelagem computacional, abriram novas perspectivas à compreensão e previsão dos fenómenos que ocorrem nesta operação.

Em consequência julgou-se de interesse proceder a uma revisão e actualização dos conhecimentos relevantes através de uma compilação e análise das principais referências bibliográficas existentes.

A sistematização adoptada pretende abranger as diversas facetas do tema proposto, apesar da sua diversidade e do elevado número de publicações encontradas.

Na parte inicial é clarificado o conceito de destilação extractiva, através do estabelecimento das diferenças entre esta ope-

ração e outros processos de separação alternativos.

O projecto e simulação de colunas de destilação extractiva necessitam, de um modo análogo ao que se passa em destilação convencional, do conhecimento das relações de equilíbrio líquido-vapor do sistema cujos componentes se pretendem separar. Por outro lado, o processo de selecção de solventes adequados é efectuado, em grande parte, a partir do conhecimento dos valores de coeficientes de actividade, determinados experimentalmente ou previstos através de modelos apropriados. Estes factores, aliados ao facto dos sistemas estudados em destilação extractiva serem multicomponentes e fortemente não ideais, justificam a ênfase dada ao tema da caracterização do equilíbrio de fases e selecção de solventes.

A metodologia adoptada para a descrição do equipamento utilizado em destilação extractiva pretendeu dar especial relevo às questões que de algum modo diferenciam esta operação da destilação convencional; no entanto julgou-se conveniente efectuar uma descrição pormenorizada dos algoritmos de cálculo de colunas de destilação extractiva, pelo interesse de que se revestem actualmente para a fase de projecto.

A finalizar são apresentadas as principais aplicações industriais de destilação extractiva, justificativas da sua divulgação como processo de separação.

## ÍNDICE

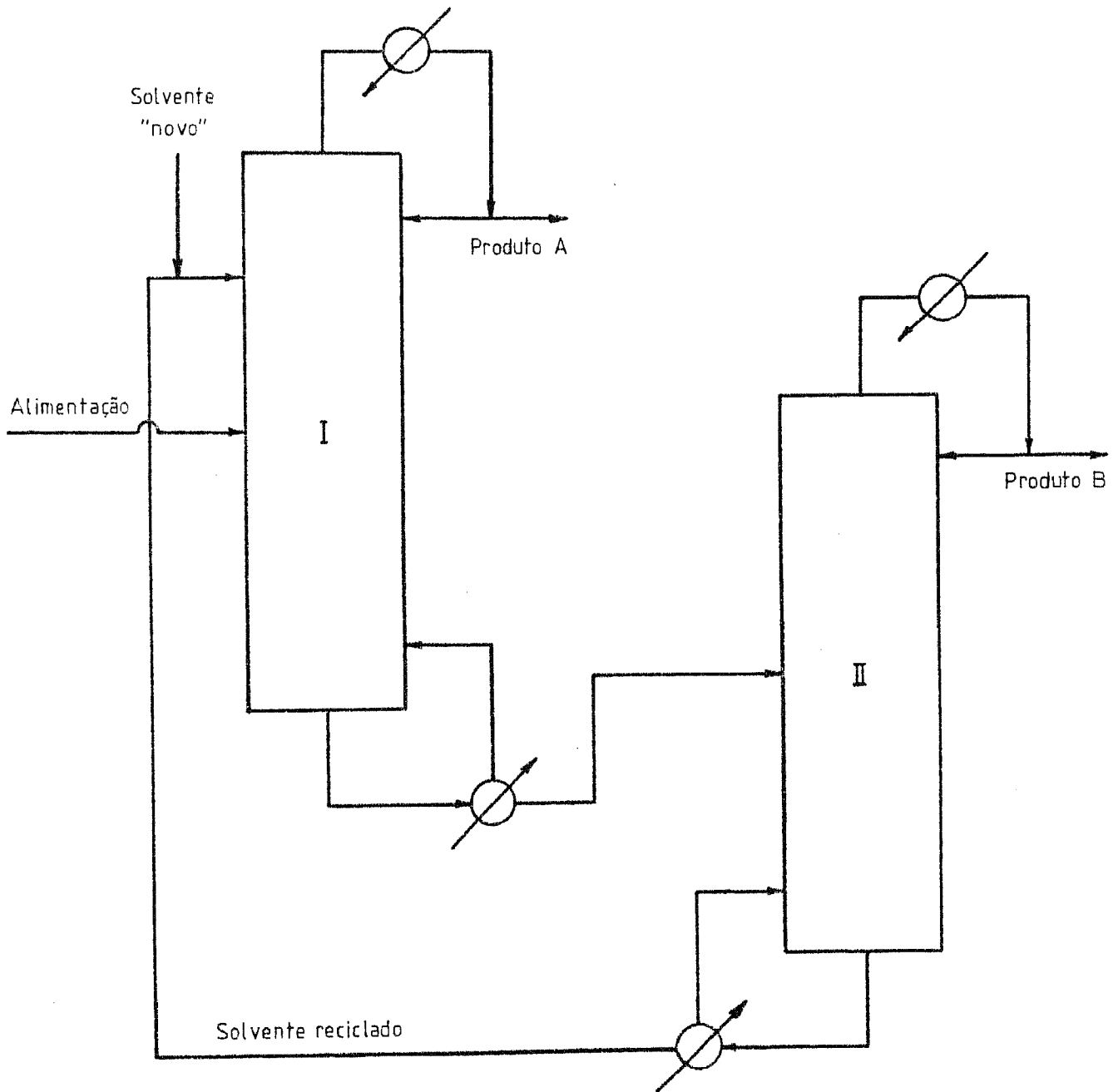
	Pág.
1. CONCEITOS FUNDAMENTAIS	1
2. CARACTERIZAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES E SELECÇÃO DE SOLVENTES	4
2.1. Introdução	4
2.2. Caracterização do equilíbrio de fases - - situação de diluição infinita	9
2.2.1. Métodos de previsão de coeficientes de actividade a diluição infinita	9
2.2.2. Determinação experimental de coeficientes de actividade e de volatilidades relativas a diluição infinita	16
2.3. Caracterização do equilíbrio de fases - - situação geral	21
2.4. Selecção de solventes	25
3. PROJECTO E SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO EXTRACTIVA	30
3.1. Determinação do número de unidades de equilíbrio	30
3.2. Caracterização do equipamento	38
4. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE DESTILAÇÃO EXTRACTIVA	44
5. REFERÊNCIAS	46
APÊNDICE	

## 1. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

A designação destilação extractiva foi introduzida por Dunn et al. (1945) como termo genérico para a operação de destilação efectuada na presença de um solvente de elevado ponto de ebulição. A adição intencional deste solvente tem por fim alterar, de um modo favorável, as volatilidades relativas dos diferentes componentes da alimentação. Por isso as principais aplicações da destilação extractiva residem na separação de componentes de pontos de ebulição semelhantes ou que formam azeótropos, para os quais o processo de destilação convencional se torna pouco económico ou mesmo impossível.

Na Figura 1 é representado de modo esquemático um processo de destilação extractiva para separação de dois componentes A e B. Na coluna de destilação extractiva propriamente dita são introduzidos a alimentação e o solvente; este, por ter normalmente uma volatilidade muito inferior à dos componentes que se pretendem separar, surge como produto de cauda, juntamente com o componente menos volátil da alimentação (B). Na coluna de recuperação de solvente procede-se à posterior separação destes dois componentes, sendo o solvente reciclado para a coluna principal.

A baixa volatilidade do solvente origina a sua distribuição preferencial pela fase líquida, em detrimento da fase de vapor. Em consequência, o caudal molar deste componente na fase líquida pode ser considerado, na maior parte dos casos, aproximadamente constante. Por outro lado, como não é possível obter uma concentração de solvente suficiente para alterar o equilíbrio do modo desejado, acima do seu ponto de introdução, é forçoso que a adição de solvente se processe junto do topo da coluna de destilação extractiva. Acima da entrada de solvente devem existir apenas alguns andares que evi-



I- Coluna de destilação extractiva  
 II- Coluna de recuperação de solvente

Figura 1 : Separação de uma mistura A/B por destilação extractiva (Perry e Chilton, 1973)

tem a saída deste componente no destilado.

Na literatura aparece por vezes associada à destilação extractiva a operação de destilação azeotrópica. Embora em ambos os processos se verifique a adição de um solvente que altera as volatilidades dos constituintes difíceis de separar, em destilação azeotrópica o solvente forma um azeótropo com um ou mais componentes da alimentação; além disso, como a maior parte dos azeótropos tem uma temperatura de ebulição inferior à dos componentes puros, o solvente é retirado da coluna, na maioria dos casos, como produto de cabeça.

De um modo geral pode afirmar-se (Perry e Chilton, 1973) que a operação de destilação extractiva encontra maior número de aplicações na indústria química do que a destilação azeotrópica. As diferenças existentes entre os dois processos originam que seja mais fácil encontrar solventes adequados para a destilação extractiva, para além de ser possível dispôr de sistemas mais simples de recuperação do próprio solvente. A utilização de destilação azeotrópica pode, contudo, oferecer vantagens, nomeadamente quando o componente da alimentação que forma um azeótropo com o solvente, saindo pelo topo, se encontrar em pequena quantidade (Gerster, 1969). Nesse caso, como a quantidade de solvente a adicionar é pequena, os gastos energéticos associados à vaporização do solvente e sua posterior recuperação são também baixos. No entanto, em cada caso particular, apenas um estudo pormenorizado permite seleccionar qual o tipo de destilação mais adequado. Black e Distler (1972) e Black (1980) apresentam uma comparação entre as operações de destilação azeotrópica e destilação extractiva, através da realização de balanços económicos, aplicada a processos de desidratação de etanol.

Também a operação de extracção líquido-líquido deve ser encarada como possível substituto da destilação convencional, nos casos



em que esta não se apresente economicamente viável. Mueller e Hoehfeld (1971) e Preusser e Franzen (1977) comparam a utilização da destilação extractiva com a extracção por solventes, na recuperação de aromáticos a partir de misturas de hidrocarbonetos. Souders (1964) calculou a relação que deve existir entre as selectividades ou volatilidades relativas inerentes a processos de destilação convencional, destilação extractiva ou extracção líquido-líquido, de modo a obter iguais custos de instalação (Figura 2).

Uma análise desta Figura mostra que se em destilação a mistura a separar tiver uma volatilidade igual a 1.5, para que a operação de destilação extractiva seja competitiva, do ponto de vista económico, torna-se necessário que se encontre um solvente que origine uma volatilidade não inferior a 2.0; para considerar como alternativa a operação de extracção líquido-líquido o solvente deverá apresentar uma selectividade superior a 6.0. Diagramas deste tipo permitem uma selecção preliminar entre vários processos de separação.

## 2. CARACTERIZAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES E SELECÇÃO DE SOLVENTES

### 2.1. Introdução

O conhecimento de modelos que permitam caracterizar o equilíbrio de fases reveste-se de importância fundamental para a selecção de solventes e para a descrição do equipamento a utilizar em processos de destilação extractiva.

A facilidade de separação de uma dada mistura com componentes chave  $i$  e  $j$  pode ser medida através da volatilidade relativa,

$$\alpha_{ij}:$$

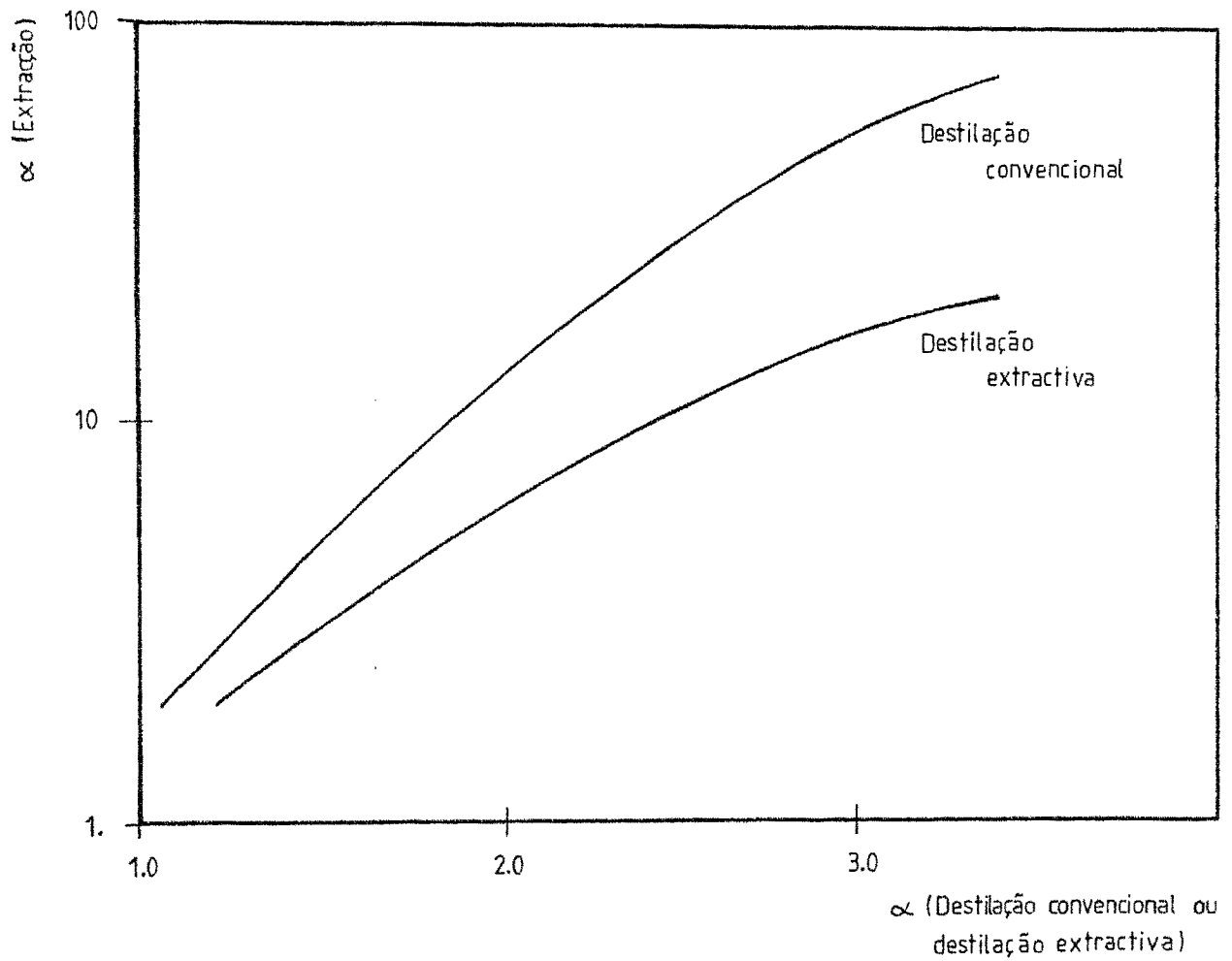


Figura 2 : Comparação entre selectividades (ou volatilidades relativas) correspondentes aos mesmos custos de instalação. (Souders, 1964)

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} = \frac{\gamma_i \phi_j f_i^0}{\gamma_j \phi_i f_j^0} \quad (1)$$

sendo

$\alpha$  - volatilidade relativa

$y, x$  - fracções molares na fase de vapor e na fase líquida, respectivamente

$\gamma$  - coeficiente de actividade na fase líquida

$\phi$  - coeficiente de fugacidade

$f^0$  - fugacidade num estado-padrão

A pressões moderadas e para misturas cuja fase de vapor possa ser considerada ideal, a equação anterior pode ser escrita sob a forma simplificada:

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_i P_i^0}{\gamma_j P_j^0} \quad (2)$$

em que  $P^0$  representa a pressão de vapor do componente puro.

Em destilação extractiva a introdução do solvente tem por fim originar um valor da volatilidade relativa o mais afastado possível da unidade.

O efeito da adição de diferentes quantidades de solvente sobre a volatilidade relativa é ilustrado na Figura 3. Na presença de solvente a equação (2) deverá ser escrita sob a forma:

$$\alpha_{ij}^S = \frac{y_i^S / x_i^S}{y_j^S / x_j^S} = \frac{\gamma_i^S P_i^0}{\gamma_j^S P_j^0} \quad (3)$$

Uma vez que a razão entre as pressões de vapor dos componentes puros é independente da concentração do solvente e é pouco afectada

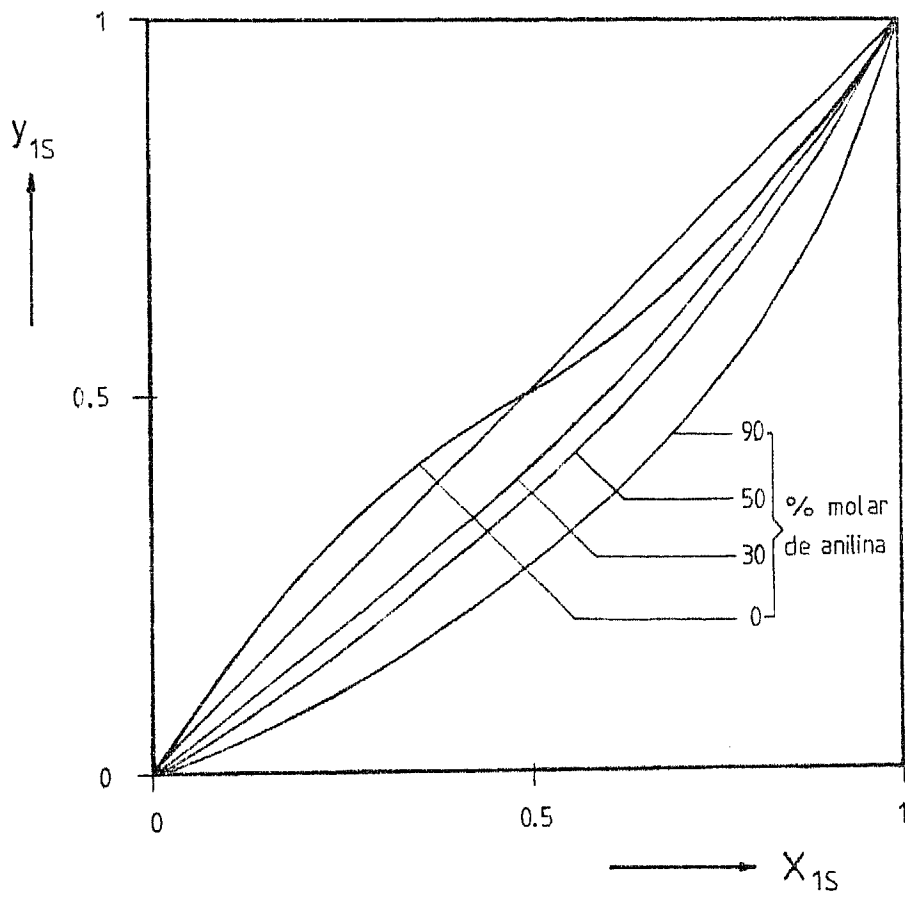


Figura 3 : Influência da adição de anilina no diagrama de equilíbrio referente ao sistema Benzeno/Cicloexano (Kolbe et al., 1979)

por variações de temperatura, a influência do solvente é usualmente quantificada através da razão dos coeficientes de actividade, denominada vulgarmente selectividade (S):

$$S = \frac{\gamma_i^S}{\gamma_j^S} \quad (4)$$

Deste modo a análise do papel que um solvente pode desempenhar em destilação extractiva reduz-se, em grande parte, a um problema de estimativa dos coeficientes de actividade dos componentes a separar, na presença desse solvente.

Embora os coeficientes de actividade dependam da concentração dos diferentes componentes, numa fase de selecção preliminar de solventes é, de um modo geral, suficiente obter informação relativa a uma única concentração de solvente. A concentração escolhida é usualmente a correspondente à situação de diluição infinita no solvente, uma vez que, na maior parte dos casos, a influência do solvente tende a aumentar com a sua concentração. Van Winkle (1967) refere alguns exemplos de sistemas com comportamento diferente, para os quais a escolha da situação de diluição infinita não é aconselhável). Em consequência a caracterização preliminar da acção de solventes tende a ser efectuada através da comparação de valores numéricos de selectividades a diluição infinita ( $S^\infty$ ), obtidos com os diferentes solventes:

$$S^\infty = \frac{\gamma_i^{S^\infty}}{\gamma_j^{S^\infty}} \quad (5)$$

Nesta equação  $\gamma_i^{S^\infty}$  e  $\gamma_j^{S^\infty}$  representam os coeficientes de actividade dos componentes i e j a diluição infinita no solvente; estas grandezas são, por definição, dados binários relativos a cada sistema

soluto/solvente e representam os valores limites dos coeficientes de actividade quando a concentração do soluto tende para zero.

Os coeficientes de actividade a diluição infinita, por caracterizarem o comportamento de moléculas de soluto num meio constituído por solvente, reflectem de forma sensível o grau de não idealidade da solução. Schreiber e Eckert (1971) demonstraram que o comportamento de uma solução real pode ser descrito, em toda a gama de composição, com base apenas em dados de coeficientes de actividade a diluição infinita. Pode citar-se também a possibilidade de determinação de parâmetros UNIFAC a partir do conhecimento de coeficientes de actividade a diluição infinita obtidos por cromatografia gás-líquido (Zarkarian et al., 1979; Alessi et al., 1982).

Nas páginas seguintes serão apresentados os elementos actualmente disponíveis para a caracterização do equilíbrio de fases na situação de diluição infinita; serão referidos métodos de previsão de coeficientes de actividade a diluição infinita, sendo indicadas várias técnicas experimentais que permitem obter valores de coeficientes de actividade e de volatilidades relativas, para a situação referida. Seguidamente é considerada a situação mais geral em que se pretende a caracterização do equilíbrio de fases das misturas multicomponentes constituídas pelos componentes a separar e pelo solvente, em determinadas gamas de concentração.

## 2.2 Caracterização do equilíbrio de fases - situação de diluição infinita

### 2.2.1. Métodos de previsão de coeficientes de actividade a diluição infinita

Null (1970) e Tassios (1972 a) apresentam uma compilação dos

principais métodos existentes para previsão de coeficientes de actividade a diluição infinita. Dentre estes importa salientar os de utilização mais geral, nomeadamente os métodos de Pierotti-Deal-Derr (1959), paracor (Balakrishnan e Krishnan, 1969), Weimer-Prausnitz (1965) e suas modificações propostas por Helpinstill e Van Winkle (1968) e Null e Palmer (1969). Deve também ser referida a possibilidade de aplicação ao cálculo de coeficientes de actividade a diluição infinita do método de previsão de equilíbrio líquido-vapor UNIFAC (Fredenslund et al., 1975).

(i) Método de Pierotti - Deal - Derr (1959)

O método proposto por estes autores relaciona os coeficientes de actividade a diluição infinita obtidos em sistemas estruturalmente semelhantes com o número de átomos de carbono do soluto e solvente,  $n_1$  e  $n_2$ , respectivamente. Para sistemas constituídos por solutos membros da série homóloga  $H(CH_2)_{n_1} X_1$  e solventes membros da série homóloga  $H(CH_2)_{n_2} X_2$ , a correlação toma a forma geral:

$$\log \gamma_1^\infty = A_{12} + B_2 \frac{n_1}{n_2} + \frac{C_1}{n_1} + D (n_1 - n_2)^2 + \frac{F_2}{n_2} \quad (6)$$

em que:

- $\gamma_1^\infty$  - coeficiente de actividade a diluição infinita do soluto
- $n_1, n_2$  - número de átomos de carbono nas moléculas de soluto e solvente, respectivamente
- $A_{12}$  - coeficiente que depende da natureza dos grupos funcionais do soluto ( $X_1$ ) e do solvente ( $X_2$ )
- $B_2, F_2$  - coeficientes que dependem da natureza do grupo funcional do solvente ( $X_2$ )
- $C_1$  - coeficiente que depende da natureza do grupo funcional

do soluto ( $X_1$ )

$D_2$  - coeficiente independente dos grupos funcionais

Em alguns casos particulares a equação (6) apresenta formas simplificadas, uma vez que os efeitos descritos por alguns dos termos podem não ocorrer ou permanecer constantes. É o caso da determinação de  $\gamma^\infty$  para séries homólogas de solutos num determinado solvente fixo (Null, 1970) ou para compostos que não contenham átomos de carbono (Tassios, 1972a). Um resumo das diferentes relações foi compilado por Treybal (1963), que apresenta igualmente valores numéricos dos respectivos coeficientes, para diversos conjuntos soluto/solvente, a três temperaturas diferentes - 25°C, 60°C e 100°C.

Embora o rigor da correlação varie consideravelmente com o tipo de sistema em questão, o desvio médio obtido para  $\gamma^\infty$  através deste método é estimado em cerca de 8% (Kumar e Prausnitz, 1975; Reid et al., 1977).

(ii) Método de paracor

Balakrishnan e Krishnan (1969) desenvolveram a seguinte equação para estimativa de coeficientes de actividade a diluição infinita:

$$\log \gamma_1^\infty = \frac{1}{2.303 RT} \left( U_1^{1/2} - C U_2^{1/2} \right)^2 \quad (7)$$

em que C é uma constante, função da temperatura, da razão de paracor dos dois componentes e do número de átomos de carbono das moléculas de soluto e solvente. A energia potencial  $U_i$  do componente i é calculada através da expressão:

$$U_i = (\Delta H_{\text{vap}})_i - RT \quad (8)$$



sendo

- $\Delta H_{\text{vap}}$  - calor latente de vaporização molar  
 $R$  - constante dos gases perfeitos  
 $T$  - temperatura absoluta

Os valores do paracor podem ser estimados para os diferentes compostos através de um método de contribuições de grupo (Quale, 1953; Reid et al., 1977). As correlações para a constante C são apresentadas na publicação original (Balakrishnan e Krishnan, 1969) para várias famílias de solutos e solventes.

Segundo os autores, a aplicação deste método aos sistemas correlacionados por Pierotti, Deal e Derr (1959) origina resultados de qualidade equivalente, ou mesmo superior, para casos em que é necessário efectuar extrapolações em ordem à temperatura. No entanto o método de Pierotti, Deal e Derr (1959) tem tido aplicação mais geral (Tassios, 1972a).

(iii) Método de Weimer-Prausnitz (1965)

Com base na teoria das soluções regulares de Scatchard-Hildebrand (Hildebrand e Scott, 1962; 1964) Weimer e Prausnitz (1965) desenvolveram a seguinte equação para estimativa de coeficientes de actividade a diluição infinita de hidrocarbonetos não polares em solventes polares:

$$\ln \gamma_1^\infty = \frac{V_1}{RT} \left[ (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + \tau_2^2 - 2 \psi_{12} \right] + \ln \frac{V_1}{V_2} + 1 - \frac{V_1}{V_2} \quad (9)$$

sendo

- $V_i$  - volume molar do componente  $i$   
 $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  - parâmetros de solubilidade não polar do soluto e solvente, respectivamente  
 $\tau_2$  - parâmetro de solubilidade polar do solvente

$\psi_{12}$  - parâmetro de indução característico da natureza do solvente e do tipo de hidrocarboneto, sob a forma

$$\psi_{12} = K\tau_2^2$$

Com esta correlação obteve-se um desvio entre os valores experimentais e calculados de  $\ln \gamma_1^\infty$  de cerca de 10% (Kumar e Prausnitz, 1975).

Posteriormente Helpinstill e Van Winkle (1968) sugeriram alterações à equação (9), de modo a possibilitar a sua aplicação a casos de hidrocarbonetos levemente polares (olefinas e aromáticos):

$$\ln \gamma_1^\infty = \frac{V_1}{RT} \left[ (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 - 2\psi_{12} \right] + \ln \frac{V_1}{V_2} + 1 - \frac{V_1}{V_2} \quad (10)$$

Na equação anterior  $\tau_1$  representa o parâmetro de solubilidade polar do hidrocarboneto; neste caso o parâmetro de indução  $\psi_{12}$  é correlacionado sob a forma:

$$\psi_{12} = K (\tau_1 - \tau_2)^2 \quad (11)$$

Os autores indicam ter obtido erros médios da ordem de 12% em  $\gamma^\infty$  para hidrocarbonetos saturados em solventes polares, 9% para sistemas olefinas/solventes polares e 14% para sistemas aromáticos/solventes polares. No entanto as equações anteriores não devem ser aplicadas a compostos fortemente polares ou que formem ligações de hidrogênio (Hanson e Van Winkle, 1967; Humphrey e Van Winkle, 1968).

Numa tentativa de estender a aplicabilidade do método a estas classes de componentes, Null e Palmer (1969) propuseram uma nova correlação, que engloba as anteriores como casos particulares. Para estes autores o coeficiente de actividade a diluição infinita pode ser obtido como uma soma de várias parcelas, associadas a efeitos diferen-

tes. A principal desvantagem desta correlação reside na introdução de um elevado número de parâmetros adicionais para caracterizar os componentes puros. Null (1970) apresenta valores numéricos desses parâmetros para 84 compostos, bem como estimativas dos desvios encontrados no cálculo de  $\gamma^\infty$  com a referida correlação.

(iv) Método UNIFAC

O método UNIFAC, desenvolvido por Fredenslund et al. (1975), é um método de contribuições de grupo baseado no conceito de soluções de grupos funcionais, que permite a estimativa de coeficientes de actividade a qualquer concentração para misturas de não electrólitos, a pressões moderadas. Para que este método possa ser aplicado torna-se necessário que existam os parâmetros de interacção entre os diversos grupos funcionais que intervêm nos diferentes compostos. As tabelas com os referidos parâmetros têm vindo a ser actualizadas (Fredenslund et al., 1977a,b; Skjold-Jorgensen et al., 1979; Gmehling et al., 1982), permitindo ampliar a gama de aplicabilidade do referido modelo.

O método UNIFAC baseia-se no modelo UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), em que se considera o coeficiente de actividade como a soma de dois efeitos:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (12)$$

A contribuição combinatória ( $\gamma_i^C$ ) descreve efeitos devidos a diferenças de tamanho e forma das moléculas; a contribuição residual tem em conta as interacções energéticas entre as moléculas.

Para calcular o coeficiente de actividade do componente 1 a diluição infinita no componente 2 devem utilizar-se as seguintes equações:

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_1^{C^\infty} + \ln \gamma_1^{R^\infty} \quad (13)$$

$$\ln \gamma_1^{C^\infty} = \ln \frac{r_1}{r_2} + 5 q_1 \ln \left( \frac{q_1}{q_2} \frac{r_2}{r_1} \right) + \ell_1 - \frac{r_1}{r_2} \ell_2 \quad (14)$$

$$\ln \gamma_1^{R^\infty} = \sum_k v_k^{(1)} Q_k (S_{11} - S_{12} + S_{21} - S_{22}) \quad (15)$$

em que:

$$\ell_i = 5 (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (16)$$

$$S_{1i} = \ln \left( \frac{\sum_m Q_m v_m^{(i)} \psi_{mk}}{q_i} \right) \quad (17)$$

$$S_{2i} = \sum_m \left( \frac{Q_m v_m^{(i)} \psi_{km}}{\sum_n Q_n v_n^{(i)} \psi_{nm}} \right) \quad (18)$$

$$\psi_{nm} = \exp \left( - a_{nm}/T \right) \quad (19)$$

Nas equações anteriores os parâmetros de componente puro  $r_i$  e  $q_i$  são, respectivamente, medidas dos volumes moleculares de Van der Waals e das áreas superficiais das moléculas; podem ser calculadas como a soma dos volumes e das áreas de grupo,  $R_k$  e  $Q_k$ .

$$r_i = \sum_{k=1}^{g_i} v_k^{(i)} R_k \quad ; \quad q_i = \sum_{k=1}^{g_i} v_k^{(i)} Q_k \quad (20)$$

sendo:

$v_k^{(i)}$  - número de grupos de tipo  $k$  na molécula  $i$   
 $g_i$  - número de grupos diferentes na molécula  $i$

O parâmetro  $a_{nm}$  ( $a_{nm} \neq a_{mn}$ ) caracteriza a interacção entre os grupos  $m$  e  $n$ . Os valores destes parâmetros, bem como de  $R_k$  e  $Q_k$ , encontram-se tabelados nas publicações indicadas.

O rigor das previsões de coeficientes de actividade a diluição infinita obtidas através do método UNIFAC está intimamente ligado à quantidade e qualidade dos dados experimentais empregues para determinação dos parâmetros de interacção a utilizar. Pode referir-se um exemplo apresentado por Kolbe et al. (1979), relativo à previsão da selectividade a diluição infinita do solvente fenol na separação benzeno/ciclohexano. A publicação de novos parâmetros de interacção baseados em informação experimental de qualidade superior (Gmehling et al., 1982) veio eliminar a discordância existente entre os valores calculados e experimentais, para o referido sistema.

### 2.2.2. Determinação experimental de coeficientes de actividade e de volatilidades relativas a diluição infinita

A determinação experimental das grandezas que caracterizam o equilíbrio de fases na situação de diluição infinita - coeficientes de actividade ou volatilidades relativas - tem sido objecto de grande número de publicações, tendo sido desenvolvidos em anos recentes novos métodos mais rigorosos e de mais simples execução. Devem distinguir-se os métodos em que se estudam apenas as interacções binárias soluto/solvente, através da determinação de coeficientes de actividade a diluição infinita, dos métodos em que se pretende obter informação sobre o comportamento de um determinado sistema na presença de um solvente - determinação de volatilidades relativas.

O processo clássico de determinação de coeficientes de acti-

vidade a diluição infinita consistia em realizar extrapolações de dados de equilíbrio líquido-vapor. Usualmente eram obtidos valores dos coeficientes de actividade  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  para concentrações finitas a partir das grandezas medidas experimentalmente, sendo os valores de  $\gamma^\infty$  calculados por extrapolação a partir de representações de  $\ln \gamma_1/\gamma_2$  função de composição (Hanson e Van Winkle, 1967; Tassios e Van Winkle, 1967; Spelyng e Tassios, 1974).

Este método, para além de não permitir, na maior parte dos casos, obter resultados de rigor aceitável (Eckert et al., 1981), requer o conhecimento de dados de equilíbrio para o sistema binário.

O desenvolvimento de métodos de determinação experimental directa de coeficientes de actividade a diluição infinita tem-se processado segundo duas linhas diversas, sendo de distinguir os métodos ebulliométricos e os métodos que utilizam a cromatografia gás-líquido.

Os métodos ebulliométricos assentam nas equações desenvolvidas por Gautreaux e Coates (1955), que expressam os coeficientes de actividade a diluição infinita em termos de propriedades dos componentes puros e dos declives dos diagramas de pressão e temperatura versus composição do líquido ou vapor. Na versão mais vulgar são efectuadas determinações da elevação do ponto de ebulição para diferentes concentrações da fase líquida, na região limite de concentração do soluto (Null, 1970; Wong e Eckert, 1971; Eckert et al., 1981; Arlt e Onken, 1981).

A cromatografia gás-líquido é hoje aceite como um meio rápido e conveniente para a determinação das interações entre solutos e solventes, permitindo a estimativa de grande número de propriedades

termodinâmicas (Giddings e Mallick, 1967; Kobayashi et al., 1967; Young, 1968). Em consequência tem surgido na literatura, em anos recentes, grande número de publicações descrevendo a determinação experimental de coeficientes de actividade a diluição infinita, através desta técnica. O método mais vulgarizado permite calcular os coeficientes de actividade a diluição infinita de solutos em solventes de elevado ponto de ebulição efectuando a medição dos tempos de retenção do soluto numa coluna cromatográfica contendo o solvente como fase estacionária (Porter et al., 1956; Kwantes e Rijnders, 1958; Alessi et al., 1970). Leroi et al. (1977) introduziram um método diferente, baseado no arrastamento, através de um gás inerte, dum soluto presente numa concentração reduzida numa solução líquida soluto/solvente. O coeficiente de actividade a diluição infinita é determinado medindo, por cromatografia gás-líquido, a variação da concentração do soluto com o tempo, na fase gasosa.

A utilização destas técnicas experimentais permite obter valores de  $\gamma^\infty$  com uma precisão de cerca de 2-4% (Leroi et al., 1977; Zarkarian et al., 1979).

Na Tabela 1 são referenciadas publicações em que se procede à determinação experimental de coeficientes de actividade a diluição infinita, utilizando os métodos indicados. Foram apenas considerados os trabalhos com interesse específico para destilação extractiva.

Deve ser referido ainda o método estático que permite obter valores de coeficientes de actividade e volatilidades relativas a diluição infinita através da determinação, por cromatografia gás-líquido, da composição da fase vapor em equilíbrio com uma mistura líquida de composição conhecida, a temperatura constante (Wichterle e Hála, 1963; Monfort e Figueroa, 1976). Embora esta técnica tenha tido

TABELA 1 - Utilização de cromatografia gás-líquido na determinação de coeficientes de actividade a diluição infinita em destilação extractiva

Referência	Método utilizado	Solutos	Solventes
Vernier et al. (1969a,b)	Tempo de retenção	Benzeno, isopreno, n-pentano e outros	Decalina, fenol, anilina e outros
Monfort et al. (1970)	Tempo de retenção	Hexano, benzeno, isopreno e outros	Nitrilos e dinitrilos
Smiley (1970)	Tempo de retenção	Hidrocarbonetos C <sub>5</sub>	Amidas substituídas
Rawat et al. (1972)	Tempo de retenção	1,3-Butadieno e olefinas C <sub>4</sub>	Dimetilformamida, dimetilacetamida, sulfolana e outros
Gaile et al. (1974)	Tempo de retenção	Hidrocarbonetos C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	Dietilenglicol, morfolinás, n-metilpirrolidona e outros
Mironenko et al. (1974)	Tempo de retenção	Cloreto de alilo e cloreto de propilo	Nitrobenzeno, dimetilftalato, dimetilamina e outros
Kuchhal e Mallik (1976)	Tempo de retenção	1,3-Butadieno e olefinas C <sub>4</sub>	Vários membros da série $\beta$ -alcoxi-propionitrilo
Rawat et al. (1976)	Tempo de retenção	Benzeno, tolueno n-hexano e outros	Compostos orgânicos sulfurados
Zakharov et al. (1976)	Tempo de retenção	Ciclohexano, benzeno e hidrocarbonetos C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	Derivados de pirrolidona e dietilamina



TABELA I - (Conclusão)

Referência	Método utilizado	Solutos	Solventes
Alessi et al. (1977)	Tempo de retenção	Hidrocarbonetos aromáticos, alcanos, alquenos, alcoois e outros	Ésteres de 2-etilhexanol
Zakharov et al. (1977)	Tempo de retenção	n-Hexano e benzeno	Derivados da pirrolidona, dimetilamina e outros
Fabries et al. (1977)	Tempo de retenção	Benzeno e n-heptano	n-Metilpirrolidona e moncetanolamina
Leroi et al. (1977)	Arrastamento	n-Hexano e benzeno	Anilina, nitrobenzeno, decalina e outros
Luszczvk e Stryjek (1978)	Tempo de retenção	Hidrocarbonetos C <sub>5</sub>	β-Metoxipropionitrilo
Santacesaria et al. (1979)	Tempo de retenção e arrastamento	n-Hexano, benzeno, tolueno e outros	Fenol, furfural e dimetilformamida
Liu et al. (1981)	Tempo de retenção	Hidrocarbonetos aromáticos, naftênicos, olefínicos e outros	Fenol
Wardencki e Tameesh(1981)	Tempo de retenção	Benzeno, tolueno, ciclohexano e outros	Misturas de n-metilpirrolidona e etilenoglicol

aplicação limitada, devido às dificuldades de execução experimental, é de esperar uma sua utilização crescente, com o desenvolvimento recente de novos dispositivos de amostragem directa da fase de vapor (Shaw e Anderson, 1980).

Warren *et al.* (1959) apontaram as semelhanças existentes entre a técnica de separação por cromatografia gás-líquido e a operação de destilação extractiva. Esta analogia originou o desenvolvimento de um método rápido de determinação directa de volatilidades relativas a diluição infinita, muito útil para a selecção preliminar de solventes.

Este método consiste na injeção no cromatógrafo de uma mistura de componentes  $i$  e  $j$ , após a injeção do solvente. É possível demonstrar (Sheets e Marcello, 1963; Tassios, 1970; Tassios, 1972a,b) que a volatilidade relativa dos dois componentes  $i$  e  $j$  a diluição infinita pode ser calculada através da expressão:

$$\alpha_{ij}^{\infty} = \frac{D_j}{D_i} \quad (21)$$

sendo  $D_k$  a distância, no cromatograma, entre o pico do ar e o pico referente ao componente  $k$ .

Para que os resultados obtidos estejam correctos torna-se necessário proceder à injeção de quantidades de solvente não inferiores a determinados limites (Tassios, 1972 b).

Tassios (1972 b) apresenta valores de  $\alpha_{ij}^{\infty}$ , calculados através da equação (21), para diversos pares de hidrocarbonetos, na presença de vários solventes (furfural, nitrobenzeno, fenol e outros). Stryjek e Luszczyk (1978) referem um estudo semelhante, com a obtenção de valores de  $\alpha_{ij}^{\infty}$  de hidrocarbonetos  $C_3$  e  $C_4$  relativamente ao 1,3-butadieno, com os solventes  $\beta$ -metoxipropionitrilo e furfural.

Esta técnica pode também ser aplicada (Tassios, 1972b) na determinação de coeficientes de actividade a diluição infinita de qualquer componente  $i$  num dado solvente, desde que seja conhecido o valor de  $\gamma^{\infty}$  para outro componente  $j$  no mesmo solvente. Atendendo à definição de volatilidade relativa a diluição infinita,  $\alpha_{ij}^{\infty}$ , o valor de  $\gamma_i^{\infty}$  pode ser calculado através da relação:

$$\gamma_i^{\infty} = \alpha_{ij}^{\infty} \gamma_j^{\infty} \frac{P_j^s}{P_i^s} \quad (22)$$

Deste modo é apenas necessário efectuar a determinação de  $\gamma^{\infty}$  por qualquer dos métodos mais laboriosos descritos anteriormente para um único soluto  $j$ . A equação (22) permite calcular o valor de  $\gamma^{\infty}$  para qualquer outro soluto  $i$  através da determinação mais simples da volatilidade relativa.

### 2.3. Caracterização do equilíbrio de fases - situação geral

A determinação dos coeficientes de actividade a diluição infinita reveste-se de interesse relevante para a selecção preliminar de solventes para um novo processo de destilação extractiva. No entanto, a escolha final do solvente mais adequado, bem como a selecção das condições óptimas de operação do equipamento a utilizar, não dispensam o conhecimento de dados de equilíbrio numa gama de concentrações correspondentes à separação pretendida.

Actualmente existem em operação diversos bancos de dados termodinâmicos em que se encontra compilada ampla informação referente a valores experimentais de dados de equilíbrio líquido-vapor para misturas binárias e multicomponentes. Um dos mais divulgados é o

"Dortmund Data Bank" - banco de dados da Universidade de Dortmund - que tem servido de base à publicação da série de volumes "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection" (Gmehling e Onken, 1977ab). Hála et al. (1968) e Hirata et al. (1975) apresentam também compilações de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Apesar de toda a informação experimental existente, o elevado número de misturas com possível interesse industrial e a diversidade das condições operatórias do equipamento originam a necessidade de interpolar ou extrapolar os dados existentes, ou mesmo de proceder à sua estimativa. Torna-se deste modo importante dispôr de métodos de correlação ou previsão de resultados experimentais, baseados em modelos termodinamicamente consistentes.

A descrição analítica do equilíbrio de fases em processos de destilação extractiva pode ser efectuada recorrendo às mesmas equações utilizadas em processos de destilação convencional multicomponente; deve, contudo, ter-se presente que as misturas a separar por destilação extractiva e o solvente respectivo formam sempre sistemas com elevado afastamento de idealidade.

A equação de equilíbrio líquido-vapor, pode ser escrita, para cada componente  $i$ , sob a forma:

$$y_i = \frac{\gamma_i x_i f_i^0}{\phi_i P} \quad (23)$$

sendo

- $y$  - fracção molar na fase de vapor
- $x$  - fracção molar na fase líquida
- $\gamma$  - coeficiente de actividade na fase líquida
- $\phi$  - coeficiente de fugacidade
- $f^0$  - fugacidade num estado padrão
- $P$  - pressão total

Tomando como estado padrão o líquido puro à temperatura e pressão do sistema pode escrever-se (Prausnitz, 1969):

$$f_i^o = P_i^s \phi_i^s \exp \int_{P_i^s}^P \frac{V_i^l dP}{RT} \quad (24)$$

em que, para cada componente  $i$

$P^s$  - pressão de vapor do componente puro

$\phi^s$  - coeficiente de fugacidade do componente puro na saturação

$V$  - volume molar na fase líquida

estimados à temperatura  $T$ .

Os coeficientes de fugacidade, que traduzem a não idealidade da fase de vapor, podem ser determinados a partir de uma equação de estado. É vulgarmente utilizado o método de Hayden e O'Connell, baseado na equação virial (Prausnitz et al., 1980). O termo exponencial da equação (24), denominado factor de Poynting, pode ser calculado recorrendo a expressões para cálculo de volumes molares na fase líquida (Reid et al., 1977). Para pressões moderadas e para compostos que não formam associações na fase de vapor os coeficientes de fugacidade e o factor de Poynting têm valores próximos da unidade. Nesse caso a equação de equilíbrio líquido-vapor reduz-se à forma simplificada:

$$y_i = \frac{\gamma_i^s P_i^s}{P} x_i \quad (25)$$

As pressões de vapor são usualmente calculadas através da equação de Antoine. Boublik et al. (1973) publicaram valores das constantes desta equação para grande número de compostos.

Os coeficientes de actividade podem ser relacionados com as composições das misturas líquidas através de equações semi-empíricas,

nas quais intervêm parâmetros que devem ser determinados a partir de dados experimentais. As equações hoje em dia mais utilizadas são a de Wilson (1964), NRTL (Renon e Prausnitz, 1968a) e UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), em que os parâmetros intervenientes caracterizam apenas interações entre as moléculas de pares de componentes. A colectânea de dados de equilíbrio de Gmehling e Onken (1979 ab) apresenta parâmetros de interacção para estas equações para todos os sistemas binários tratados. Surgem ainda na literatura referências a modelos anteriores, como os de Margules (1895), Van Laar (1910), Redlich-Kister (1948), Li-Coull (1948), Scatchard - Hamer (1935) e Scatchard-Hildebrand (Hildebrand e Scott, 1962).

As equações de Wilson, NRTL e UNIQUAC permitem não só correlacionar os resultados experimentais como também prever, com relativo sucesso, o equilíbrio líquido-vapor de misturas multicomponentes, a partir do conhecimento dos parâmetros de interacção referentes às misturas binárias. (Reid et al., 1977; Prausnitz et al., 1980). É importante referir que a qualidade das previsões obtidas depende, em grande parte, do método de redução dos dados experimentais binários (Anderson e Prausnitz, 1978).

Quando não existem publicados dados de equilíbrio referentes a todos os sistemas binários que constituem a mistura a separar, pode ser possível recorrer ao método UNIFAC de previsão de coeficientes de actividade, já anteriormente referido. A aplicação deste método necessita do conhecimento dos parâmetros de interacção entre os diversos grupos funcionais que intervêm nos diferentes compostos. Dado que grande parte dos solventes com interesse para destilação extractiva são compostos pouco vulgares, verifica-se ainda a não existência de parâmetros de interacção para elevado número de sistemas, não obstante os esforços que têm vindo a ser desenvolvidos nesse sen-

tido. A recente actualização da tabela de parâmetros UNIFAC para equilíbrio líquido-vapor (Gmehling et al.,1982) inclui novos parâmetros para alguns solventes vulgarmente utilizados em destilação extractiva - acrilonitrilo, dimetilformamida, tricloroetileno e dimetilsulfóxido.

Na Tabela 2 são referidas publicações que relatam a determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor em sistemas cujos componentes podem ser separados com vantagem através de destilação extractiva. É também citado, para alguns casos, o modelo utilizado na correlação dos dados experimentais.

#### 2.4. Seleccção de solventes

A escolha do solvente mais adequado a um determinado processo de destilação extractiva constitui um passo de primordial importância, do qual depende, em grande medida, a viabilidade económica desse mesmo processo.

O principal requisito a que deve obedecer um solvente é a sua elevada selectividade, de modo a alterar de modo favorável a relação de equilíbrio líquido-vapor dos componentes que se pretendem separar. No parágrafo anterior foram referidos métodos quantitativos para a determinação de selectividades, quer na situação de diluição infinita, quer através da estimativa de coeficientes de actividade para concentrações finitas de solvente. Numa fase inicial é importante atender a métodos qualitativos (Ewell et al.,1944; Scheibel,1948; Berg, 1969; Gerster,1969), úteis para o estabelecimento de uma lista de potenciais solventes para uma determinada separação.

Prausnitz e Anderson (1961) e Anderson et al. (1962) analisaram o modo como a selectividade de solventes, na separação de hidro-

TABELA 2 - Caracterização do equilíbrio líquido-vapor em separações por destilação extractiva

Separação	Solvente	Modelo utilizado na correlação dos dados experimentais	Referência
Tolueno/metilciclohexano Tolueno/isononano Tolueno/isooctano	Fenol	Van Laar	Drickamer <u>et al.</u> (1945)
Tolueno/mistura de hidrocarbonetos saturados	Anilina, fenol		Dunn <u>et al.</u> (1945)
Tolueno/metilciclohexano Ciclohexano/benzeno	Ácidos, ésteres, aminas e outros		Undike <u>et al.</u> (1945)
n-Heptano/metilciclohexano	Anilina furfural, fenol e outros		Griswold <u>et al.</u> (1946)
Isobutano/1-buteno n-Butano/1-buteno	Furfural	Margules e Van Laar	Mertes e Colburn (1947) Gerster <u>et al.</u> (1947)
Metilciclohexano/tolueno	Anilina		Fenske <u>et al.</u> (1947)
Isobutano/1-buteno	Misturas furfural/água	Margules	Jordan <u>et al.</u> (1950)
n-Butano/cis-2-buteno	Misturas furfural/água	Margules	Welty <u>et al.</u> (1951)
Benzeno/etanol	Fenol, nitrobenzeno, decano, p-cimeno e outros	Van Laar, Margules e Li-Coull	Garner e Ellis (1951)



TABELA 2 - (Continuação)

Separação	Solvente	Modelo utilizado na correlação de dados experimentais	Referência
n-Butano/2-buteno	Furfural e anilina		Hess e Naragon (1952)
Álcoois, cetonas, ésteres, e aldeídos	Água		Carlson <u>et al.</u> (1954)
Metilciclohexano/n-heptano	Furfural	Li-Coull	Garner e Ellis (1955)
n-Octano/etilbenzeno		Margules	Murti e Van Winkle (1957)
n-Butano/1-buteno	Misturas de acetona e água	Margules e Van Laar	Ewanchyna e Ambridge (1958)
Etilbenzeno/etilciclohexano	Hexilenoglicol	Margules	Qozati e Van Winkle (1960)
2,4-Dimetilpentano/benzeno	Hexilenoglicol, anilina e furfural	Van Laar	Stephenson e Van Winkle (1962)
n-Octano/etilciclohexano	Butilcellosolve	Van Laar, Scatchard-Hamer	Prabhu e Van Winkle (1963a)
n-Hexano/benzeno	1-Propanol	Van Laar	Prabhu e Van Winkle (1963b)
n-Hexano/1-hexeno	1,4-Dioxano, 1,2,3-tricloropropano	Redlich-Kister	Suryanarayama e Van Winkle (1966)
n-Hexano/1-hexeno	Dibutilcetona	NRTL	Renon e Prausnitz (1968b)

TABELA 2 - (Continuação)

Separação	Solvente	Modelo utilizado na correlação dos dados experimentais	Referência
Isobutano/isobuteno/ /1-buteno/butadieno/ /n-butano/trans-2-buteno/ /cis-2-butano	Furfural, acetonitrilo, β-metoxipropionitrilo e outros		Davis e Makin (1969)
Hexano/benzeno	Tolueno, monoclorobenzeno	Wilson, modificação da equação de Scatchard-Hildebrand	Arai et al. (1969)
Tetrahydrofurano/água	Dimetilformamida	Correlação empírica	Shah e Greene (1970)
Cloreto de propilo/ cloreto de alilo	Metiletilcetona		Garber et al. (1971)
" "	Dimetilformamida, nitrobenzeno, metil- etilcetona e outros		Mironenko e Garber (1973)
Benzeno/1-hexano/heptano/ /1-heptano/metilciclohexano/ /tolueno	n-Metilpirrolidona, dimetilformamida		Miroshnichenko et al. (1974)
Hexano/benzeno	1-Butanol	Wilson	Govindaswamy et al. (1976)

TABELA - 2 (Conclusão)

Separação	Solvente	Método utilizado na correlação de dados experimentais	Referência
Benzeno/dissulfureto de carbono	n-Metilpirrolidona		Golub <u>et al.</u> (1977)
n-Heptano/benzeno	n-Metilpirrolidona, monoetanolamina	NRIL	Fabries <u>et al.</u> (1977)
Hexano/benzeno	Sulfolana	NRIL	Rawat <u>et al.</u> (1980)
Etilbenzeno/p-xileno Etilbenzeno/m-xileno	Misturas de compostos clorados		Berg e Kober (1980)
Estireno/o-xileno	Dimetilacetamida	Wilson	Kormina <u>et al.</u> (1981)

carbonetos, depende da acção das forças intermoleculares, de natureza física e química. A contribuição física para a selectividade depende da diferença de tamanhos entre os hidrocarbonetos a separar e da polaridade e volume molar do solvente; a contribuição química está relacionada com a tendência do solvente para formar complexos de diferente estabilidade com vários hidrocarbonetos. Os resultados destes trabalhos fornecem um critério teórico para selecção de solventes, a ter em conta numa fase anterior à experimentação (Tassios, 1969).

Trabalhos posteriores de Vernier et al. (1969a), Cronauer e Moore (1969), Spelyng e Tassios (1974), Pavlov et al. (1976), Wakselman e Bouquet (1978) e Wakselman et al. (1978) analisam também a dependência da selectividade com a estrutura dos solventes, utilizando diferentes métodos experimentais para determinação das selectividades.

Os diferentes efeitos que a concentração do solvente e a temperatura exercem sobre a selectividade foram discutidos por Gerster et al. (1960), Van Winkle (1967) e Tassios (1969).

Outra característica importante a considerar é a elevada capacidade do solvente para dissolver os componentes da mistura a separar. Esta grandeza, também denominada solvência ou poder solvente, é usualmente quantificada através do inverso do coeficiente de actividade a diluição infinita dos hidrocarbonetos que se pretendem separar (Deal e Derr, 1964). Na maior parte dos casos a selectividade aumenta com o aumento da não idealidade de qualquer dos sistemas binários hidrocarboneto/solvente (Gerster et al., 1960; Deal e Derr, 1964). Em consequência verifica-se paralelamente uma diminuição da capacidade do solvente, podendo mesmo ocorrer miscibilidade parcial. Assim, é normalmente necessário estabelecer uma solução de compromisso entre

alta selectividade e alta solvência.

Como já referido o solvente a utilizar deve ser menos volátil que os componentes a separar, de modo a manter-se com concentração apreciável na fase líquida e a não ser arrastado como produto de cabeça. O emprego de sais como solventes pode apresentar vantagens neste aspecto (Furter e Cook, 1967; Furter, 1972). No entanto uma volatilidade do solvente demasiado baixa, associada a uma elevada capacidade calorífica, pode originar gastos energéticos elevados no processo de reutilização do solvente (Kumar et al., 1972; Perry e Chilton, 1973)

Existem ainda outras características do solvente - toxicidade, estabilidade química, viscosidade, custo e disponibilidade, carácter corrosivo, inflamabilidade, etc. - que influenciam o processo de selecção. Uma análise dos efeitos destas propriedades foi apresentada por Coates (1960), Van Winkle (1967), Mehdiratta (1974), Kumar e Praugnitz (1975), entre outros.

Deve salientar-se que num processo de destilação extractiva não deve ser menosprezada a operação de recuperação do solvente. A facilidade de separação do solvente dos componentes a que foi adicionado, para posterior utilização, pode influenciar de modo decisivo a economia do processo global (Van Winkle, 1967).

Os elementos referidos permitem a elaboração de estratégias de selecção de solventes, como as apresentadas por Garber e Mironenko (1974) e Kolbe et al. (1979). A Figura 4 representa os passos principais da estratégia seguida por Kolbe et al. (1979), baseada na utilização das equações UNIFAC e UNIQUAC e no banco de dados da Universidade de Dortmund.

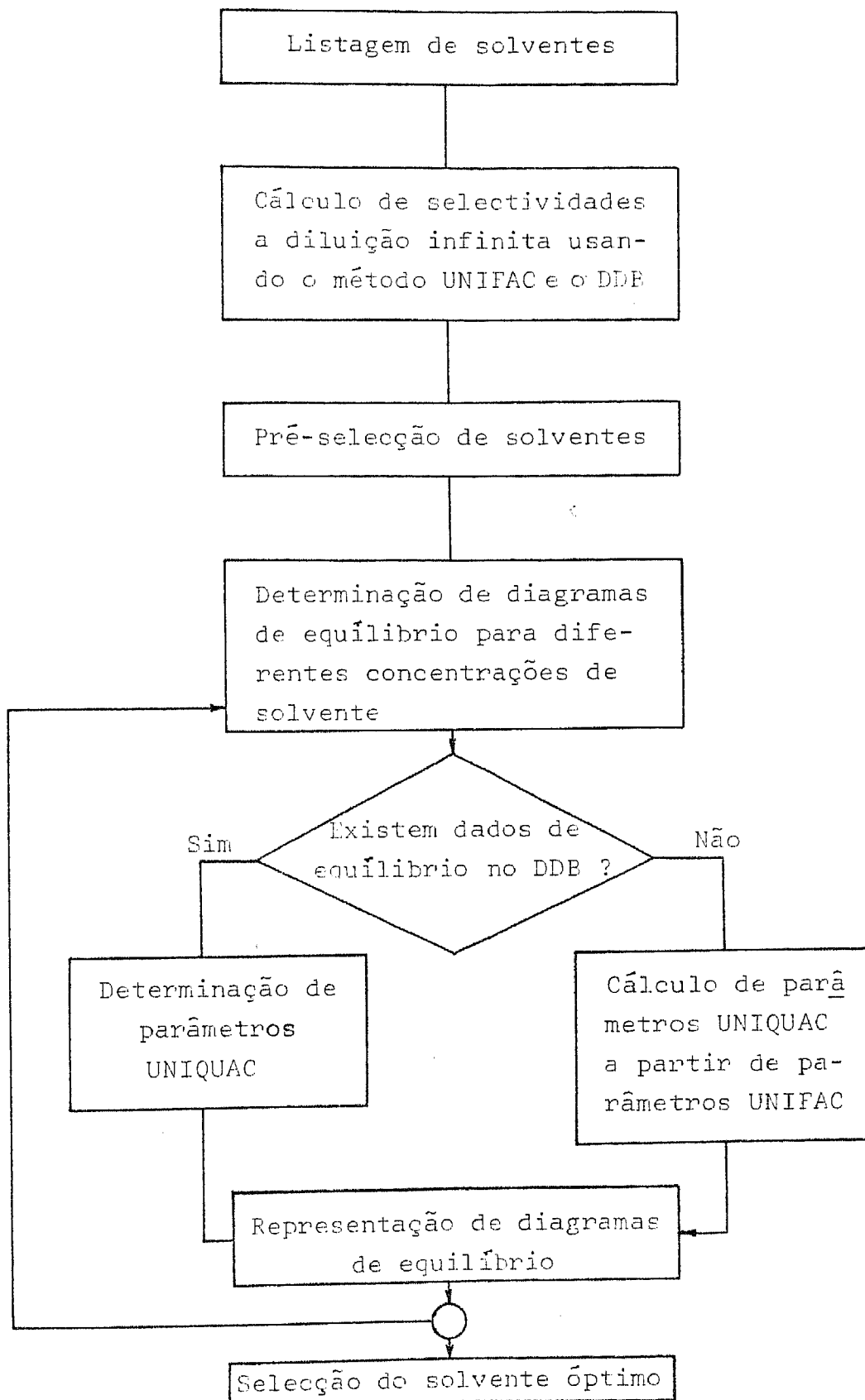


Figura 4 : Estratégia de seleção de solventes para destilação extractiva (Kolbe et al., 1979)

### 3. PROJECTO E SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO EXTRACTIVA

A metodologia adoptada no projecto de colunas de destilação extractiva não se afasta significativamente da que é utilizada para colunas de destilação convencionais em que existem duas correntes de alimentação. Em consequência tal projecto envolve a determinação do número de unidades de equilíbrio necessárias à realização da separação pretendida, a estimativa de valores de eficiências de andar, bem como a fixação das dimensões geométricas do equipamento e das condições de operação.

Dada a diversidade dos assuntos referidos serão apenas focados os aspectos específicos da destilação extractiva, relacionados sobretudo com a existência de um solvente com características diferentes dos restantes componentes. São também referidas as publicações em que são apresentados cálculos de colunas de destilação extractiva.

#### 3.1. Determinação do número de unidades de equilíbrio

De um modo geral a descrição de colunas de destilação multicomponente pode ser efectuada recorrendo a dois tipos de métodos: métodos de projecto, que permitem determinar o número de unidades de equilíbrio necessárias à realização de uma determinada separação e métodos de simulação, através dos quais se calculam as composições dos produtos que podem ser obtidos numa coluna com determinado número de unidades de equilíbrio. É evidente que a utilização repetida de métodos de simulação permite realizar o projecto de colunas de destilação.

Os métodos de cálculo podem ainda ser classificados em métodos algébricos, gráficos e computacionais, ou atendendo a um critério dife-

rente em métodos rigorosos e métodos aproximados.

Os métodos algébricos e gráficos, quando utilizados na descrição de colunas de destilação extractiva, são necessariamente métodos aproximados, dado o elevado afastamento da idealidade das misturas em questão.

Dentre os métodos algébricos deve referir-se o método de projecto aproximado baseado na correlação de Gilliland (1940). Esta correlação relaciona o número de andares com a razão de refluxo de operação através de dois parâmetros - número mínimo de andares e razão de refluxo mínima - os quais podem ser determinados através de métodos propostos por Fenske (1932) e Underwood (1948), respectivamente. A aplicação do método de Gilliland a um problema de destilação extractiva é exemplificada por Van Winkle (1967).

Os métodos gráficos aplicados a destilação extractiva são classificados por Van Winkle (1967) em métodos pseudobinários e métodos ternários. Os primeiros baseiam-se na utilização do diagrama de McCabe-Thiele construído em base sem solvente e na definição, em termos destas coordenadas, de uma linha de equilíbrio e de linhas de operação (Drickamer e Hummel, 1945; Smith e Dresser 1948; Scheibel, 1948; Atkins e Boyer, 1949; Colburn, 1950; Chambers, 1951). Os métodos ternários envolvem a utilização de diagramas triangulares, sendo a construção andar a andar levada a cabo na forma habitual (Wuithier, 1965; Van Winkle, 1967; Hoffman, 1977). Exemplos de cálculos de destilação extractiva recorrendo a métodos gráficos são apresentados também por Benedict e Rubin (1945), Malmary et al. (1981) e Torres-Marchal (1981).

Em anos recentes tem sido abandonada a utilização dos métodos



gráficos, verificando-se uma preferência lógica pelos métodos computacionais. No entanto a estratégia usualmente adoptada consiste na utilização, numa primeira fase, de métodos aproximados, os quais permitem obter uma estimativa inicial das variáveis, geralmente necessária ao bom funcionamento dos métodos computacionais.

São vários os autores que recorrem a algoritmos susceptíveis de implementação em computadores para resolução de problemas de destilação extractiva. Considera-se útil apresentar exemplos dessa utilização, procurando, sempre que possível, referir os modelos empregues na descrição analítica do equilíbrio de fases e os métodos adoptados na resolução do sistema de equações.

Bannister e Buck (1969) ensaiaram a modelagem do processo de recuperação de butadieno licenciado pela Union Carbide Corporation. Neste processo o butadieno é recuperado de uma corrente com quantidades apreciáveis de butanos e butenos e quantidades diminutas de butinos, 1-2 butadieno e metil e vinil acetileno; é utilizada como solvente na operação de destilação extractiva uma mistura de dimetilacetamida e água. Não é apresentada pelos autores qualquer referência ao algoritmo utilizado no cálculo das colunas de destilação. É no entanto salientada a necessidade da adopção de um modelo matemático elaborado para descrever o comportamento das fases líquida e de vapor, de modo a obter concordância com os resultados experimentais. No modelo matemático utilizado a descrição do afastamento da idealidade da fase de vapor é efectuada através da equação virial. A não idealidade da fase líquida é expressa por meio de uma modificação da equação de Margules, proposta por Brown e Smiley (1966). Estes autores desenvolveram uma expressão para a energia livre em excesso, da qual é possível obter por diferenciação valores dos coeficientes de actividade. Esta expressão permite também a determinação

de calores de mistura para cálculos de balanço energético.

Black e Distler (1972) simularam o funcionamento de colunas de desidratação de etanol com etilenoglicol como solvente. Embora não seja referido o algoritmo de cálculo utilizado, é dado relevo à descrição matemática do equilíbrio de fases. Para calcular os coeficientes de actividade os autores utilizaram uma versão modificada das equações de Van Laar (Black et al., 1963); as pressões de vapor foram determinadas através da equação de Antoine; os restantes termos intervenientes na equação geral do equilíbrio líquido-vapor foram reunidos num factor correctivo, calculado segundo o processo descrito por Black et al. (1963). Relativamente às propriedades térmicas, os autores apresentam valores das entalpias dos componentes puros, na fase líquida e de vapor, a várias temperaturas; os calores de mistura são obtidos por diferenciação da expressão de cálculo dos coeficientes de actividade.

Cálculos computacionais de colunas de destilação extractiva relativos à separação de isobutileno, metilacetileno e vinilacetileno usando dimetilformamida como solvente são referidos por Tangri (1969). Nos cálculos efectuados o comportamento da fase líquida foi descrito através das equações de Redlich-Kister e o afastamento da idealidade da fase de vapor foi traduzido através da equação proposta por Scheibel (1949). Neste trabalho é apresentado um diagrama de sequência do algoritmo de cálculo empregue, bem como os métodos utilizados na estimativa de calores de vaporização, calores específicos e pressões de vapor referentes aos componentes puros.

Lybarger e Greene (1972) referem a utilização de uma modificação do método de cálculo de colunas de destilação de Thiele e Geddes (1933) para simulação de uma coluna de destilação extractiva. O caso considerado reporta-se à separação do azeótropo tetrahydrofurano/água.

por meio de dimetilformamida. A dependência dos coeficientes de actividade com a composição é expressa de uma forma empírica através de um ajuste polinomial, com base em dados de equilíbrio líquido-vapor determinados experimentalmente por Shah e Greene (1970).

Kumar et al. (1972) apresentam uma referência à possibilidade de cálculo do número de andares de colunas de destilação extractiva através do método de Lewis e Matheson (1932). São apenas indicados os valores de selectividades para a separação propano/propileno com acetona.

A utilização do método UNIFAC na descrição do equilíbrio de fases de processos de destilação extractiva é exemplificada por Fredenslund et al. (1977b). O exemplo apresentado refere-se a um problema de separação de metilciclohexano e tolueno utilizando fenol, descrito por Smith (1963). Nos cálculos é utilizada uma versão simplificada do algoritmo de simulação proposto por Naphtali e Sandholm (1971); esta versão baseia-se na hipótese de caudais molares constantes e fase de vapor com comportamento ideal.

Iino et al. (1971) desenvolveram um método de simulação de colunas de destilação extractiva, combinando os conceitos fundamentais do método de Lewis e Matheson (1932) e uma modificação do método de convergência proposto por Lyster et al. (1959). É apresentada uma descrição pormenorizada do algoritmo proposto, que pode ser aplicado a colunas com mais que uma corrente de solvente. Os resultados obtidos são evidenciados através da determinação dos perfis de composição para quinze exemplos, correspondentes à simulação de colunas com seis sistemas ternários distintos operando em diferentes condições. É referida a utilização das equações de Margules e Wilson para determinar coeficientes de actividade, bem como da equação de Antoine

para cálculo de pressões de vapor.

Nos casos em que o número de componentes a separar por destilação extractiva é muito elevado, pode tornar-se difícil a determinação dos parâmetros das equações de coeficientes de actividade necessárias ao cálculo computacional das colunas correspondentes. Nestas situações Enomoto (1977) sugere um método prático de descrição do equilíbrio de fases, utilizando apenas pressões de vapor e valores de selectividades determinadas experimentalmente por cromatografia gás-líquido. Este modelo simplificado foi empregue conjuntamente com um algoritmo de cálculo, de que é apresentada uma descrição pormenorizada, para simular o funcionamento de colunas de destilação extractiva de fracções  $C_5$  com 16 componentes. Os solventes utilizados foram n-metilpirrolidona, carbonato de propileno ou uma mistura deste composto com etilcarbitol. Uma comparação com resultados experimentais leva a concluir que o método permite obter previsões aproximadas da composição do vapor ao longo da coluna.

Marov et al. (1977,1978) apresentam modelos matemáticos específicos para cálculo de colunas de destilação extractiva, aproveitando características inerentes a esta operação. No primeiro trabalho (Marov,1977) o modelo de cálculo é descrito em pormenor e baseia-se num método modificado para a determinação das concentrações em cada andar, combinado com a realização de balanços entálpicos. O algoritmo desenvolvido foi aplicado à separação industrial de fracções isoamileno/isopreno com dimetilformamida como solvente. Para o cálculo do equilíbrio de fases e dos calores de mistura foram usadas as equações de Wilson e NRTL, com parâmetros dependentes da temperatura. Na publicação referida os autores salientam a importância da determinação rigorosa da volatilidade relativa dos componentes difíceis de separar, sendo sugeridos métodos especiais de determinação

dos parâmetros das equações de Wilson e NRTL.

O segundo trabalho (Marov et al.,1978) refere um modelo simplificado de cálculo, adaptado a computadores de baixa ou média capacidade, e que pode ser aplicado à separação de hidrocarbonetos de pontos de ebulição semelhantes. A sua formulação parte das hipóteses simplificativas de variações lineares da concentração do solvente na coluna e da volatilidade relativa dos hidrocarbonetos. O referido modelo foi aplicado à simulação da separação de hidrocarbonetos  $C_4$  com acetonitrilo.

Surgem frequentemente na literatura publicações em que o cálculo de colunas de destilação extractiva está associado ao desenvolvimento de novos métodos de cálculo de colunas de destilação multicomponente. De facto, a operação de destilação extractiva, por englobar sempre misturas multicomponentes fortemente não ideais, com alimentações múltiplas, pode constituir um teste à aplicabilidade geral dos referidos métodos.

Ishikawa e Hirata (1972) desenvolveram um método de cálculo que emprega uma modificação do algoritmo de relaxação (Rose et al., 1958) para a resolução do sistema de equações. Como exemplo de cálculo é referido, entre outros, a simulação de colunas de destilação extractiva com 15 andares para a separação de uma mistura de acetona e acetonitrilo, utilizando água como solvente. Para cálculo dos coeficientes de actividade e da pressão de vapor os autores recorrem às equações de Margules e de Antoine, respectivamente.

Outra modificação do método da relaxação introduzido por Rose et al., (1958) foi apresentada por Kondrat'ev et al. (1959). O algoritmo descrito, embora de convergência lenta, é especialmente adequado para cálculo de colunas complexas. É apresentado um exemplo de

simulação de uma coluna de destilação extractiva, separando heptano de tolueno com álcool furfurílico. A descrição do equilíbrio de fases foi efectuada recorrendo à equação de White (Kogan et al., 1966) para correlacionar coeficientes de actividade e à equação de Antoine para cálculo de pressões de vapor.

Um método diferente é sugerido por Bruno et al. (1972), que resolveram o sistema de equações, usando notação matricial, através de um algoritmo correctivo baseado no método de Newton. A aplicação do algoritmo a um problema de destilação extractiva é exemplificada através da separação de misturas de metilciclohexano e tolueno com fenol como solvente. Os coeficientes de actividade em fase líquida são calculados por meio das equações de Van Laar.

Outras referências a métodos de cálculo de colunas de destilação multicomponente, com aplicações em destilação extractiva, podem ser encontradas nos trabalhos de Gallun e Holland (1976, 1980), Gilles et al. (1980), Holland (1981) e Holland et al. (1981), entre outros.

Do exposto anteriormente pode concluir-se ser elevado o número de publicações relatando cálculos do número de unidades de equilíbrio em colunas de destilação extractiva. O desenvolvimento de técnicas computacionais elaboradas conduziu ao abandono dos métodos gráficos, embora surjam ainda publicações recentes (Torres-Marchal, 1981; Malmay et al., 1981) referindo este tipo de métodos. Nas publicações descrevendo métodos computacionais há a distinguir as que tratam do desenvolvimento de métodos específicos para destilação extractiva (Iino et al., 1971; Enomoto, 1977; Marov et al., 1977, 1978) e aquelas em que esta operação serve como teste à aplicabilidade de novos algoritmos de cálculo de colunas de destilação multicomponente

(Ishikawa e Hirata, 1972; Bruno et al., 1972; Gallun e Holland, 1976, 1980; Kondrat'ev et al., 1979; Gilles et al., 1980; Holland, 1981; Holland et al., 1981). Surge ainda outro tipo de trabalhos em que ou não é descrito o algoritmo de cálculo empregue ou são utilizados algoritmos convencionais de destilação (Thiele-Geddes, Lewis-Matheson, Naphtali-Sandholm); nestes artigos são simuladas situações ocorrentes na indústria (Bannister e Buck, 1969; Tangri, 1969) ou é apenas analisada a influência de variáveis de operação sobre a separação. Em todos os casos é salientada a necessidade de se dispôr de um modelo matemático que permita descrever com rigor o equilíbrio de fases, bem como as propriedades térmicas dos componentes.

### 3.2. Caracterização do equipamento

O equipamento utilizado em processos de destilação extractiva é, em linhas gerais, idêntico ao empregue em destilações convencionais. No entanto, a presença de uma corrente adicional de solvente com características diferentes das dos restantes componentes introduz um número de problemas específicos que importa salientar:

(i) A baixa volatilidade dos solventes utilizados em destilação extractiva origina caudais de líquido elevados, sem que exista um correspondente aumento dos caudais de vapor. Os pratos e "downcomers" devem ser projectados de modo a poderem acomodar os elevados caudais de líquido, assegurando uma operação estável. Por outro lado, devido à diferença nos caudais de líquido e de vapor, qualquer gradiente de temperatura apreciável na coluna acarreta uma variação considerável nos caudais de vapor entre pratos. Torna-se por isso necessária a existência de instrumentação que controle de modo rigoroso as variáveis de operação.

(ii) Os elevados caudais de líquido provocam também a ocorrência de baixos tempos de contacto entre as fases, o que se traduz geralmente por baixos valores de eficiências. As eficiências baixas podem resultar também do facto do solvente ter uma viscosidade elevada, por circular na coluna de destilação a uma temperatura inferior à sua temperatura de ebulição. Baumgarten e Gerster (1954) estudaram o efeito da junção de aditivos orgânicos com o fim de aumentar a capacidade dos solventes, com conseqüente diminuição da viscosidade. Os autores concluíram que o aumento de eficiência verificado compensava a diminuição da selectividade.

Existem na literatura várias referências a valores de eficiências obtidos para diferentes separações.

Drickamer e Humel (1945) indicam uma eficiência global de 50% na separação de tolueno de não aromáticos com fenol; Happel et al. (1946) apresentam valores de eficiências de Murphree de 20 a 35%, para a separação industrial de hidrocarbonetos  $C_4$  com furfural.

Grohse et al. (1949) determinaram valores de eficiências de andar numa coluna piloto com 10 pratos e 30cm de diâmetro, utilizada para simular a destilação extractiva de misturas de isobutano e 1-buteno com furfural. Para uma gama relativamente larga de variáveis de operação, estes autores indicam ter obtido valores das eficiências de Murphree variando entre 47 e 61%. No entanto, posteriormente Gerster et al. (1955), estudando o mesmo sistema numa coluna industrial de pratos de 4 metros de diâmetro e "double split flow", indicam valores das eficiências de Murphree de apenas 25%.

Wagner e Weitz (1970) apresentam valores de eficiências de andar entre 20 e 40%, relativos à separação de butadieno de misturas  $C_4$ , na presença de n-metilpirrolidona, sendo utilizada uma coluna



piloto com 10 pratos com borbulhamento. É também referido que das experiências realizadas se pode concluir que a eficiência aumenta quando aumenta a temperatura ou a concentração de hidrocarbonetos no solvente.

Valores de eficiências de andar da ordem de 50% são indicados por Mueller e Hoehfeld (1971) para a recuperação de aromáticos com n-metilpirrolidona.

(iii) Na operação de colunas de destilação ocorrem frequentemente fenômenos de formação de quantidades apreciáveis de espuma (Gerster, 1969). A tendência de um sistema para a formação de espuma tem a ver com as características de tensão superficial dos constituintes da mistura (Zuiderweg e Harmens, 1958; Medina et al., 1978) sendo possível prever *a priori* a ocorrência de tal fenômeno.

(iv) A relação existente entre selectividade e solvência, discutida no parágrafo 2.3, tem condicionado a utilização de solventes altamente selectivos, devido à sua baixa solubilidade para os compostos a separar. De facto, os elevados desvios da idealidade introduzidos pela presença de um solvente com elevada selectividade podem originar a formação de duas fases líquidas, sendo normalmente tal fenômeno considerado perturbador do bom funcionamento do equipamento. No entanto hoje em dia encaram-se com interesse as eventuais potencialidades decorrentes da presença de três fases, sendo desenvolvidos esforços no sentido de adaptar o equipamento existente à presença da nova fase.

Congram (1975) relata o aparecimento de um processo desenvolvido pela Philips Petroleum Co. para separação de aromáticos e que pode também ser aplicado para separar olefinas de diolefinas, o qual

procura tirar partido da ocorrência de duas fases líquidas. São referidas como vantagens do processo uma redução nos custos energéticos e no capital investido da ordem de 10%, além de uma redução nos gastos de solvente, pelo facto de não ser impedida a formação de duas fases líquidas.

(v) Foi já mencionada a vantagem da introdução da corrente de solvente junto do topo, de modo a manter uma elevada concentração deste componente em toda a coluna. Relativamente à escolha da quantidade de solvente a utilizar sabe-se que caudais elevados de solvente originam um menor número de unidades de equilíbrio, embora acarretem gastos adicionais na operação de recuperação e necessitem de colunas de maior diâmetro. Deve também referir-se que em destilação extractiva um aumento da razão de refluxo pode não corresponder a uma diminuição do número de andares; a consequente diminuição da concentração do solvente pode originar um abaixamento na volatilidade relativa dos componentes a separar, com influência determinante sobre o número de unidades de equilíbrio necessárias. Tanaka e Yamada (1965) sugerem a utilização de um método gráfico para determinar a máxima razão de refluxo, de modo a assegurar a concentração desejada de solvente.

De um modo geral pode afirmar-se que a combinação óptima das variáveis envolvidas só pode ser determinada através da consideração de diferentes alternativas, sendo para cada uma efectuado um balanço económico global. Exemplos de cálculos deste tipo são apresentados por Hafslund (1969) e Kumar *et al.* (1972), para separações propano/propileno com acrilonitrilo e acetona, respectivamente, e Black e Distler (1972), num estudo relativo à desidratação de etanol utilizando etilenoglicol como solvente.

(vi) No desenvolvimento de novos processos de destilação extractiva torna-se frequentemente necessário recorrer à experimentação, nomeadamente para a obtenção de elementos relativos ao equilíbrio de fases e às eficiências das unidades de contacto.

Swanson e Gerster (1962) sugerem a utilização de instalações análogas à apresentada na Figura 5. Na referida instalação uma coluna de vidro com 15 pratos e 1.5 metros de diâmetro é operada a refluxo total, sendo uma parte do conteúdo do reebulidor realimentada ao topo da coluna; deste modo é possível manter nos diversos pratos uma elevada concentração de solvente. Em cada experiência são recolhidas amostras líquidas de pratos intermediários e da corrente reciclada, sendo também medido o caudal desta corrente. Tais dados permitem uma definição de uma linha de operação e a determinação de uma volatilidade relativa efectiva que inclui os efeitos da volatilidade relativa e das eficiências de andar.

As eficiências de andar na instalação industrial poderão diferir significativamente das eficiências determinadas na coluna piloto. Nesse caso torna-se necessário estimar valores de eficiências obtidos no equipamento laboratorial, o que permite a posterior determinação da volatilidade relativa. Esta informação, conjuntamente com valores estimados de eficiências relativas ao equipamento industrial, permite o dimensionamento, em termos de números de andares, destas instalações.

Além da informação referida, esta instalação laboratorial muito simples permite ainda obter dados preliminares sobre a constância de caudais na coluna, tendência para formação de espuma e quantidade de calor envolvida no condensador e reebulidor. Este método foi ensaiado na verificação das potencialidades de utilização de dimetilformamida, como solvente para a purificação do isopreno.

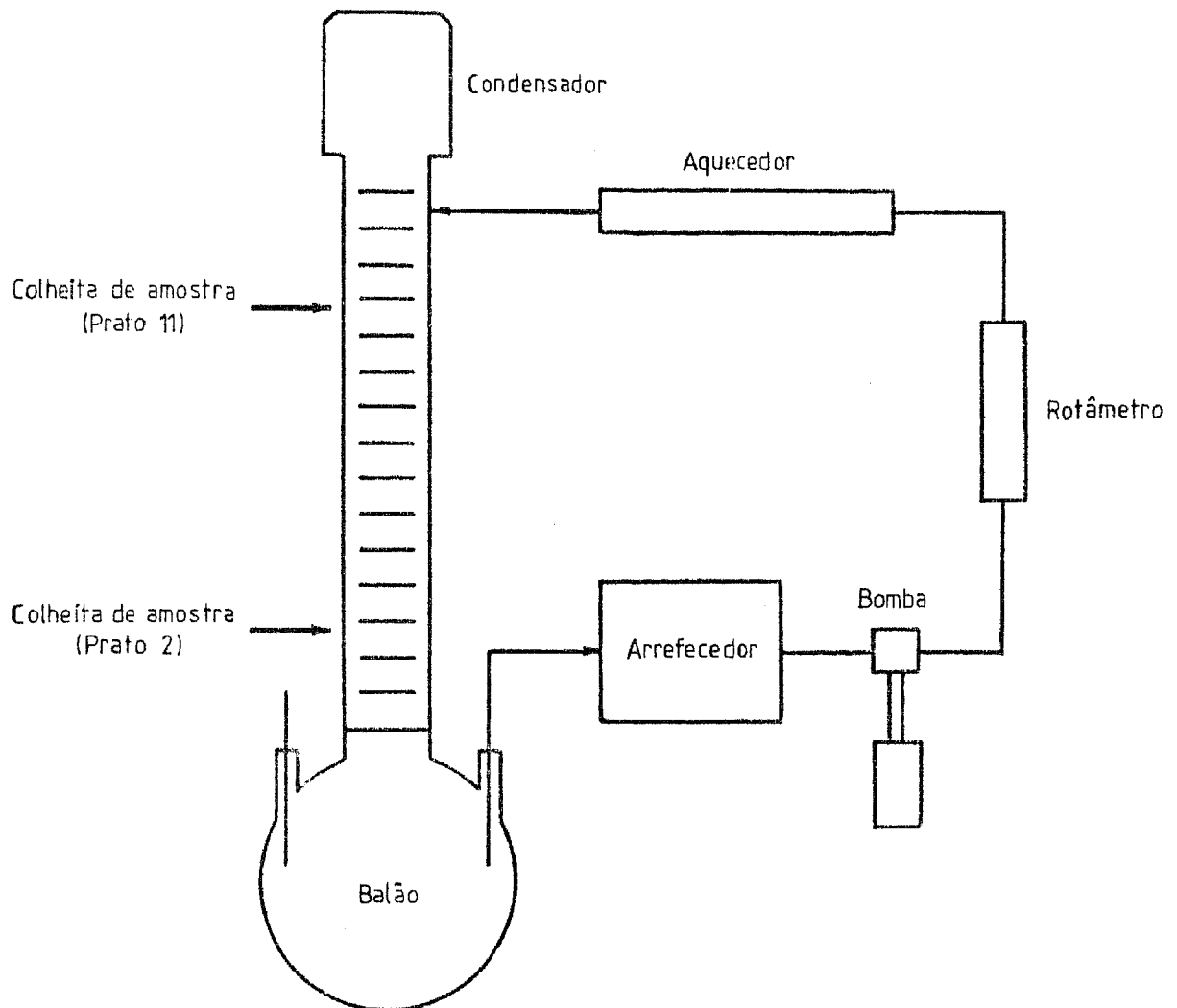


Figura 5 : Instalação piloto para estudos de destilação extractiva (Swanson e Gerster, 1962)

Surtem ainda na literatura publicações que relatam a descrição de instalações experimentais que envolvem equipamento mais complexo, funcionando de modo contínuo, tendo como objectivo o estudo da influência de algumas variáveis de operação sobre a separação pretendida.

Hess et al. (1952) apresentam resultados obtidos na separação de n-butano de 2-buteno com anilina ou furfural como solvente, sendo analisada a influência da razão de refluxo.

Davis et al. (1970) comparam os resultados obtidos com diferentes solventes na recuperação de butadieno a partir de misturas de hidrocarbonetos  $C_4$ .

Ensaio piloto de destilação extractiva relativos à obtenção de ciclohexano puro a partir de petróleo bruto com elevado conteúdo neste componente são referidos por Cier e Waddel (1959) e Tripathi et al. (1973).

Malmary et al. (1981) descreveram em pormenor uma unidade piloto para estudos de destilação extractiva, tendo sido verificado o comportamento do solvente anilina na separação metilciclohexano/tolueno.

Algumas publicações que descrevem aplicações industriais de destilação extractiva (Wagner e Weitz, 1970; Congram, 1975; Preusser e Franzen, 1977) referem também a necessidade do desenvolvimento de instalações piloto numa fase preliminar de projecto, para optimização dos diversos parâmetros envolvidos no processo.

#### 4. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE DESTILAÇÃO EXTRACTIVA

A operação de destilação extractiva, embora fosse conhecida desde o princípio do século, (Guillaume, 1902) começou a ser utiliza-

TABELA 3 - Aplicações industriais de destilação extractiva

Separação	Solvente	Referência	Observações
Separação de tolueno de misturas parafínicas	Fenol	Drickamer e Hummel (1945)	Processo SHELL
Obtenção de butadieno a partir de misturas de hidrocarbonetos C <sub>4</sub>	Furfural	Happel et al. (1946) Gerster et al. (1955)	Processo NECHES
"	Furfural	Buell e Boatright (1947) Reis (1969)	Processo PHILIPS
"	Mistura acetona/ /água	Atkins e Boyer (1949)	Processo SHELL
"	Acetonitrilo	Chilton (1957) Evans e Sarno (1967) Reis (1969)	Processo SHELL
"	n-Metilpirrolidona	Kroper et al. (1962) Kroper e Weitz (1967) Ellwood (1968) Klein e Weitz (1968) Reis (1969) Wagner e Weitz (1970)	Processo BASF

TABELA 3 - (Continuação)

Separação	Solvente	Referência	Observações
Obtenção de butadieno a partir de misturas de hidrocarbonetos C <sub>4</sub>	Dimetilacetamida	Coogler (1967a) Coogler (1967b) Bannister e Buck (1969) Reis (1969)	Processo UNION CARRIDE
"	Dimetilformamida	Takao (1966) Reis (1969) Takao (1979)	Processo NIPPON ZEON
Recuperação de aromáticos a partir de misturas de hidrocarbonetos	Fenol	Dunn e Liedholm (1952)	Processo SHELL
"	n-Metilpirro- lidona	Mueller e Hoehfeld (1971)	Processo LURGI
"	n-Formilmor- folina	Stein (1973) Preusser et al. (1973) Preusser e Franzen (1977)	Processo KOPPERS
Obtenção de ciclohexano a partir de misturas de hidrocarbonetos	Fenol	Cier e Waddell (1959)	

TABELA 3 - (Conclusão)

Separação	Solvente	Referência	Observações
Obtenção de ciclohexano a partir de misturas de hidrocarbonetos	Anilina	Tripathi (1973)	
Separação propileno/propano na produção de acrilonitrilo	Acrilonitrilo	Hafslund (1969)	
Obtenção de isopreno a partir de misturas C <sub>5</sub>	Dimetilformamida	Ushio (1972) Takao (1970)	Processo NIPPON ZEON
Separação de compostos obtidos por oxidação de hidrocarbonetos: Acetona/metanol Cloreto de propilo/cloreto de alilo e outros	Água	Hopkins e Fritsch (1955)	
Separação de alcóois na produção de rum	Água	Unger e Coffey (1975)	



da em larga escala como processo industrial de separação durante a segunda guerra mundial. As necessidades de produção, nesse tempo, de grandes quantidades de tolueno e butadieno, para fabrico, respectivamente, de explosivos e borracha sintética, originaram o desenvolvimento rápido e a divulgação crescente desta operação (Van Winkle, 1967). Desde essa altura tem-se verificado a sua utilização em grande número de processos industriais, principalmente na separação de hidrocarbonetos. Na Tabela 3 apresentam-se as aplicações industriais mais correntes de destilação extractiva, referidas na literatura aberta. Verifica-se que, embora o número de solventes com potencial interesse para destilação extractiva seja elevado, como se pode inferir de uma análise da Tabela 2, apenas um reduzido número é citado na literatura aberta como tendo aplicação industrial.

A título exemplificativo é apresentada em Apêndice uma relação das patentes registadas nos últimos cinco anos, versando temas de destilação extractiva. O elevado número de tais referências atesta o interesse de que este processo de separação ainda actualmente se reveste.

## 5. REFERÊNCIAS

- Abrams D.S., Prausnitz J.M., *AIChE J.*, 21, 116 (1975)
- Alessi P., Kikic I., Tlustos G., *La Chimica e l'Industria*, 52, 1197 (1970)
- Alessi P., Kikic I., Papo A., Torriano G., *J. Chromatography*, 133, 190 (1977)
- Alessi P., Kikic I., Fredenslund Aa., Rasmussen P., *Can. J. Chem. Eng.*, 60, 300 (1982)
- Anderson R., Cambio R., Prausnitz J.M., *AIChE J.*, 8, 66 (1962)
- Anderson T.F., Prausnitz J.M., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, 552 (1978)
- Arai Y., Saito S., Maeda S., *J. Chem. Eng. Japan*, 2 (1), 8 (1969)

- Arit W., Onken U., Trabalho apresentado no Encontro Anual da Federação Europeia de Engenharia Química, Colônia (1981)
- Atkins G.T., Boyer C.M., Chem. Eng. Progr., 45 (9), 533 (1949)
- Balakrishnan S., Krishnan V., International Symp. on Distillation, Inst. Chem. Eng., Brighton, England (1969)
- Bannister R.R., Buck E., Chem. Eng. Progr., 65 (9), 65 (1969)
- Baumgarten P.K., Gerster J.A., Ind. Eng. Chem., 46, 2396 (1954)
- Benedict M., Rubin L.C., Trans AIChE, 41, 353 (1945)
- Berg L., Chem. Eng. Progr., 65 (9), 52 (1969)
- Berg L., Kober P.J., AIChE J., 26, 862 (1980)
- Black C., Derr E.L., Papadopoulos M.N., Ind. Eng. Chem., 56, 38 (1963)
- Black C., Distler D.E., Advances in Chemistry Series N<sup>o</sup>115, American Chemical Society (1972)
- Black C., Chem. Eng. Progr., 76(9), 78 (1980)
- Boublik T., Fried V., H $\acute{a}$ la F., "The vapour pressures of pure substances", Elsevier, Amsterdam (1973)
- Brown G.M., Smiley H.M., AIChE J., 12, 609 (1966)
- Bruno J.A., Yanosick J.L., Tierney J.W., Advances in Chemistry Series N<sup>o</sup>115, American Chemical Society (1972)
- Buell C.K., Boatright R.G., Ind. Eng. Chem., 39, 695 (1947)
- Carlson C.S., Smith P.V., Morrell L.E., Ind. Eng. Chem., 46, 350 (1954)
- Chilton C.H., Chem. Eng., 64 (2), 146 (1957)
- Cier H.E., Waddell M.T., Ind. Eng. Chem., 51, 259 (1959)
- Coates J., Chem. Eng., 67 (10), 121 (1960)
- Colburn A.P., Can. Chem. Process Inds., 34, 286 (1950)
- Congram G.E., Oil Gas J., 73 (1), 83 (1975)
- Coogler W.W., Hydroc. Process., 46 (5), 166 (1967a)
- Coogler W.W., Chem. Eng., 74 (16), 70 (1967b)
- Cronauer D.C., Moore L.D., Ind. Eng. Chem. Fundam., 8, 734 (1969)
- Davis G.D., Makin E.C., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 8, 588 (1969)

- Davis G.D.,Makin E.C.,Middlebrooks C.H., Advances in Chemistry  
Series N997,American Chemical Society (1970)
- Deal C.H.,Derr E.L.,Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.,3, 394 (1964)
- Drickamer H.G.,Brown G.G.,White R.R.,Trans. AIChE, 41, 555 (1945)
- Drickamer H.G.,Hummel H.H.,Trans. AIChE, 41, 607 (1945)
- Duhem P.,Vidal J.,Fluid Phase Equilibria, 2, 231 (1978)
- Dunn C.L.,Millar R.W.,Pierotti G.J.,Shiras R.N.,Souders M.J.,  
Trans. AIChE, 41, 631 (1945)
- Dunn C.L.,Liedholm G.E.,Oil Gas J., June 9, 68 (1952)
- Eckert C.A.,Newman B.A.,Nicolaidis G.L.,Long T.C.,AIChE J.,27,33 (1981)
- Ellwood P.,Chem. Eng., 75 (20), 172 (1968)
- Enomoto M.,Bull.Jap. Petrol. Inst., 19 (2), 165 (1977)
- Evans H.,Sarno D.H.,Proceed. 7<sup>th</sup> World Petrol. Congr., 5, 529 (1967)
- Ewanchyna J.E., Ambridge C.,Can. J. Chem. Eng., 36, 19 (1958)
- Ewell R.H.,Harrison J.M.,Berg L.,Ind. Eng. Chem., 36, 871 (1944)
- Fabries J.F.,Gustin J.L.,Renon H.,J. Chem. Eng. Data, 22, 303 (1977)
- Fenske M.R., Ind. Eng. Chem., 24, 482 (1932)
- Fenske M.R.,Carlson C.S.,Quiggle D.,Ind. Eng. Chem., 39, 1322 (1947)
- Fredenslund Aa.,Jones R.L.,Prausnitz J.M.,AIChE J., 21, 1086 (1975)
- Fredenslund Aa.,Gmehling J.,Rasmussen P.,"Vapour-Liquid Equilibria  
Using UNIFAC",Elsevier,Amsterdam (1977a)
- Fredenslund Aa.,Gmehling J.,Michelsen M.,Rasmussen P.,Prausnitz J.M.,  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 16, 450 (1977b)
- Furter W.F.,Cook R.A.,Int. J. Heat Mass Transfer, 10, 23 (1967)
- Furter W.F.,Chem. Engr.(London), 219, CE 173 (1969)
- Furter W.F.,Advances in Chemistry Series N9115, American Chemical  
Society (1972)
- Gaile A.A.,Parizheva N.V., Proskuryakov V.A.,Zh. Prikl. Khim.,  
47 (1), 191 (1974)
- Gallun S.E.,Holland C.D.,Hydroc. Process.,55 (1), 137 (1976)
- Gallun S.E.,Holland C.D.,Comput. Chem. Eng., 4, 93 (1980)

- Garber Y.N., Mironenko V.F., Barboi V.M., Zh. Prikl. Khim.,  
44 (10), 2224 (1971)
- Garber Y.N., Mironenko V.F., Teor. Osnovy Khim. Tekhnol.,  
8 (6), 846 (1974)
- Garner F.H., Ellis S.R., Trans. Inst. Chem. Engrs., 29, 45 (1951)
- Garner F.H., Ellis S.R., J. Inst. Petrol., 41, 24 (1955)
- Gautreaux M.F., Coates J., AIChE J., 1, 496 (1955)
- Gerster J.A., Mertes T.S., Colburn A.P., Ind. Eng. Chem., 39, 797 (1947)
- Gerster J.A., Mizushina T., Marks T.N., Catarach A.W., AIChE J.,  
1, 536 (1955)
- Gerster J.A., Gorton J.A., Eklund R.B., J. Chem. Eng. Data, 5, 423 (1960)
- Gerster J.A., Chem. Eng. Progr., 65 (9), 43 (1969)
- Giddings J.C., Mallik K.L., Ind. Eng. Chem., 59 (4), 18 (1967)
- Gilles E.D., Retzbach B., Silberger F., ACS Symposium Series N9124,  
American Chemical Society (1980)
- Gilliland E.R., Ind. Eng. Chem., 32, 1220 (1940)
- Gmehling J., Onken U., "Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection",  
Dechema Chemistry Data Series, Frankfurt (1977ab)
- Gmehling J., Rasmussen P., Fredenslund Aa., Ind. Eng. Chem. Process  
Des. Dev., 21, 118 (1982)
- Golub V.B., Zaretskii M.I., Kononov N.F., Taitz S.Z., Miroshnichenko A.A.,  
Zh. Prikl. Khim., 50 (2), 453 (1977)
- Govindaswamy S., Andiappan A., Lakshmanan S., J. Chem. Eng. Data,  
21 (3), 366 (1976)
- Griswold J., Andres D., Van Berg C.F., Kasch J.E., Ind. Eng. Chem.,  
38, 65 (1946)
- Grohse E.W., McCartney R.F., Hauer H.J., Gerster J.A., Colburn A.P.,  
Chem. Eng. Progr., 45 (12), 725 (1949)
- Guillaume E., U.S. Patent 887,793, May 19 (1908)
- Hafslund E.R., Chem. Eng. Progr., 65 (9), 58 (1969)
- Hála E., Wichterle I., Polak J., Boublik T., "Vapour-Liquid Equilibrium  
Data at Normal Pressures", Pergamon Press, Oxford (1968)
- Hanson D.O., Van Winkle M.J., J. Chem. Eng. Data, 12, 319 (1967)

- Happel J., Cornell P.W., Eastman D., Fowle M.J., Porter C.A., Schutle A.H.,  
Trans. AIChE, 42, 189 (1946)
- Helpinstill J.G., Van Winkle M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.,  
7, 213 (1968)
- Hess H.V., Naragon E.A., Coghlan C.A., AIChE Symp. Ser., 48 (2), 72 (1952)
- Hildebrand J.H., Scott R.L., "Regular Solutions", Prentice-Hall, Englewood  
Cliffs, N.J. (1962)
- Hildebrand J.H., Scott R.L., "Solubility of Non-Electrolytes",  
3<sup>rd</sup> Ed., Dover Publications, New York (1964)
- Hirata M., Ohe S., Nagahama K., "Computer-aided Data Book of Vapour-  
-Liquid Equilibria", Elsevier, Amsterdam (1975)
- Hoffman E.J., "Azeotropic and Extractive Distillation", Robert E. Krieger  
Publishing Company, Huntington, New York (1977)
- Holland C.D., "Fundamentals of Multicomponent Distillation", McGraw-Hill  
Book Company, New York (1981)
- Holland C.D., Gallun S.E., Lockett M.J., Chem. Eng., 88 (6), 185 (1981)
- Hopkins W.C., Fritsch J.J., Chem. Eng. Progr., 51 (8), 361 (1955)
- Humphrey J.L., Van Winkle M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 7, 581 (1968)
- Iino M., Hiraiwa H., Hirose Y., Hirata M., J. Chem. Eng. Japan, 4(3), 27 (1971)
- Ishikawa T., Hirata M., J. Chem. Eng. Japan, 5 (2), 125 (1972)
- Jordan D., Gerster J.A., Colburn A.P., Wohl K., Chem. Eng. Progr.,  
46 (12), 601 (1950)
- King C.J., Comunicação apresentada no ASEE Summer School, Universidade  
de Santa Barbara, Califórnia, (1982)
- Klein H., Weitz H.M., Hydroc. Process., 47 (11), 135 (1968)
- Kobayashi R., Chappellear P.S., Deans H.A., Ind. Eng. Chem., 59(10), 63 (1967)
- Kogan V.B., Fridman V.M., Kafarov V.V., "Liquid-Vapour Equilibrium"  
vol.2, Nanka, Moscow - Leningrad (1966)
- Kolbe B., Gmehling J., Onken U., Inst. Chem. Eng. Symposium Series  
N956, London (1979)
- Kondrat'ev A.A., Serafimov L.A., Akhmadeev M.G., Teor. Osnovy Khim.  
Tekhn., 13 (2), 147 (1979)

- Kormina L.A., Garber Y.N., Komarova L.F., Khoroshevskii M.M., Inyutin S.M., Zh. Prikl. Khim., 54 (3), 638 (1981)
- Kroper H., Weitz H.M., Wagner U., Hydroc. Process. Petrol Ref., 41 (11), 191 (1962)
- Kroper H., Weitz H.M., Oil Gas J., 65 (2), 98 (1967)
- Kuchhal R.K., Mallik K.L., J. Appl. Chem. Biotechnol., 26, 167 (1976)
- Kumar R., Prausnitz J.M., King C.J., Advances in Chemistry Series N9115, American Chemical Society (1972)
- Kumar R., Prausnitz J.M., Techn. Chem. (N.Y.), 8, 259 (1975)
- Kwantes A., Rijnders G.W., "Gas Chromatography 1958", Academic Press, New York (1958)
- Leroi J.C., Masson J.C., Renon H., Fabries J.F., Sannier H., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 16, 139 (1977)
- Lewis W.K., Matheson G.L., Ind. Eng. Chem., 24, 496 (1932)
- Li Y., Coull J., J. Inst. Petr., 34, 692 (1948)
- Liu Y., Greenkorn R., Chao K., J. Chem. Eng. Data, 26, 386 (1981)
- Luszczuk M., Stryjek R., Bull. Acad. Pol. Sci., 26 (9), 681 (1978)
- Lybarger H.M., Greene H.L., Advances in Chemistry Series N9115, American Chemical Society (1972)
- Lyster W.W., Sullivan S.L., Billngstey D.S., Holland C.D., Petrol. Ref., 38, 221 (1959)
- Malmay G., Molinier J., Contrasti J., Inf. Chim., 218, 243 (1981)
- Margules M., Sitzber Akad. Wiss. Wien., Math. Naturew, Klasse II, 104, 1243 (1895)
- Marov N.N., Dukova A.I., Pavlov S.Y., Basner M.E., Karpacheva L.L., Teor. Osnovy Khim. Tekhnol., 11 (4), 514 (1977)
- Marov N.N., Pavlov S.Y., Dukova A.I., Basner M.E., Sverchinskii B.S., Teor. Osnovy Khim. Tekhnol., 12 (1), 126 (1978)
- Medina A.C., McDermott C., Ashton N., Chem. Eng. Sci., 33, 1498 (1978)
- Mehdiratta G.R., Chem. Eng. World, 9 (6), 57 (1974)
- Mertes T.S., Colburn A.P., Ind. Eng. Chem., 39, 787 (1947)
- Mironenko V.F., Garber Y.N., Zh. Prikl. Khim., 46 (9), 2102 (1973)



- Mironenko V.F., Garber Y.N., Bormatov E.K., Zh. Prikl. Khim.,  
47 (4), 822 (1974)
- Miroshnichenko A.A., Ivashchenko V.A., Makorova N.V., Korobchanskii  
V.I., Koks i Khimiya, 8, 35 (1974)
- Monfort J., Vidal J., Renon B., J. Chem. Phys., 67, 748 (1970)
- Monfort J.P., Figueroa F.G., J. Chem. Eng. Data, 21, 157 (1976)
- Mueller E., Hoehfeld G., Proc. 8<sup>th</sup> World Petroleum Congress, Moscow (1971)
- Murti P.S., Van Winkle M., AIChE J., 3, 517 (1957)
- Naphtali L.M., Sandholm D.P., AIChE J., 17, 148 (1971)
- Null H., Palmer D.A., Chem. Eng. Progr., 65 (9), 47 (1969)
- Null H., "Phase Equilibria in Process Design", Wiley Interscience  
New York (1970)
- Pavlov S.Y., Boikova S.B., Frekhtmer A.A., Zhurn. Fiz. Khim.,  
50, 1302 (1976)
- Perry R.H., Chilton C.H., "Chemical Engineers Handbook", 5<sup>th</sup> Edition,  
McGraw-Hill, New York (1973)
- Pierotti G., Deal C., Derr E., Ind. Eng. Chem., 51, 95 (1959)
- Porter P.E., Deal C.H., Stross F.H., J. Am. Chem. Soc., 78, 2999 (1956)
- Prabhu P.S., Van Winkle M., J. Chem. Eng. Data, 8, 14 (1963a)
- Prabhu P.S., Van Winkle M., J. Chem. Eng. Data, 8, 210 (1963b)
- Prausnitz J.M., Anderson R., AIChE J., 7, 96 (1961)
- Prausnitz J.M., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria",  
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1969)
- Prausnitz J.M., Anderson T.F., Grens E.A., Eckert C.A., Hsieh R.,  
O'Connell J.P., "Computer Calculations for  
Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid  
Equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs,  
N.J. (1980)
- Preusser G., Stein M., Franzen J., Oil Gas J., July 16, 115 (1973)
- Preusser G., Franzen J., Proceed. ISEC 77, Toronto (1977)
- Qozati A., Van Winkle M., J. Chem. Eng. Data, 5, 269 (1960)
- Quale O.R., Chem. Rev., 53, 439 (1953)

- Rawat B.S., Mallik, K.L., Gulati I.B., J. Appl. Chem. Biotechnol.,  
22, 1001 (1972)
- Rawat B.S., Gulati I.B., Mallik K.L., J. Appl. Chem. Biotechnol.,  
26, 247 (1976)
- Rawat B.S., Goswami A.N., Krishna S., J. Chem. Tech. Biotechnol.,  
30, 557 (1980)
- Redlich O., Kister A., Ind. Eng. Chem., 40, 341 (1948)
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K., "The Properties of Gases and  
Liquids", 3<sup>rd</sup> Ed. McGraw-Hill, New York (1977)
- Reis T., Petrol. Chem. Engineer, 41 (8), 12 (1969)
- Renon H., Prausnitz J.M., AIChE J., 14, 135 (1968a)
- Renon H., Prausnitz J.M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 7, 220 (1968b)
- Rose A., Sweeny R., Schrodtt V., Ind. Eng. Chem., 50, 737 (1958)
- Santacesaria E., Berlendis D., Carrã S., Fluid Phase Equilibria, 3, 167 (1979)
- Scatchard G., Hamer W.J., J. Am. Chem. Soc., 57, 1805 (1935)
- Scheibel F.G., Chem. Eng. Progr., 44, 927 (1948)
- Scheibel E.G., Chem. Techn., 41, 1075 (1949)
- Schreiber L.B., Eckert C.A., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.,  
10, 572 (1971)
- Shah C.S., Greene H.L., J. Chem. Eng. Data, 15, 408 (1970)
- Shaw D.A., Anderson T.F., Comunicação apresentada no AIChE Annual  
Meeting, Illinois, (1980)
- Sheets M.R., Marcello J.M., Hydroc. Process., Petrol. Ref., 42(12), 99 (1963)
- Skjold-Jorgensen S., Kolbe B., Gmehling J., Rasmussen P., Ind. Eng. Chem.  
Process Des. Dev., 18, 714 (1979)
- Smiley H.M., J. Chem. Eng. Data, 15, 413 (1970)
- Smith R.B., Dresser T., Chem. Eng. Progr., 44 (10), 789 (1948)
- Smith B.D., "Design of Equilibrium Stage Processes", McGraw-Hill,  
New York (1963)
- Souders M., Chem. Eng. Progr., 60 (2), 75 (1964)
- Spelyng W.A., Tassios D., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 13, 328 (1974)
- Stein M., Hydroc. Process., 52 (4), 139 (1973)



- Stephenson R.W., Van Winkle M., J. Chem. Eng. Data, 7, 510 (1962)
- Stryjek R., Luzczyk M., Bull. Acad. Pol. Sci., 26 (9), 673 (1978)
- Suryanarayana Y.S., Van Winkle M., J. Chem. Eng. Data, 11, 7 (1966)
- Swanson R.W., Gerster J.A., J. Chem. Eng. Data, 7, 132 (1962)
- Takao S., Hydroc. Process., 45 (11), 151 (1966)
- Takao S., Oil Gas J., Oct. 1, 81 (1979)
- Tanaka S., Yamada J., Kagaku Kogaku (Abridg. ed.), 3 (1), 41 (1965)
- Tangri N.T., Technology, 6, 135 (1969)
- Tassios D., Van Winkle M., J. Chem. Eng. Data, 12, 555 (1967)
- Tassios D., Chem Eng., 76 (3), 118 (1969)
- Tassios D., Hydroc. Process., 49 (7), 114 (1970)
- Tassios D., Advances in Chemistry Series N<sup>o</sup>115, American Chemical Society (1972a)
- Tassios D., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 11, 43 (1972b)
- Thiele E.W., Geddes R.L., Ind. Eng. Chem., 25, 290 (1933)
- Torres - Marchal C., Chem. Eng., 88 (21), 134 (1981)
- Treybal R.E., "Liquid Extraction", 2<sup>nd</sup> Ed., McGraw-Hill, New York (1963)
- Tripathi R.P., Sagar J.M., Gulati I.B., J. Appl. Chem. Biotechnol., 23, 581 (1973)
- Underwood A.J., Chem. Eng. Progr., 44, 603 (1948)
- Unger E.D., Coffey T.R., Ann. Technol. Agric., 24 (3-4), 469 (1975)
- Updike O.L., Langdon W.M., Keyes D.B., Trans. AIChE, 41, 717 (1945)
- Ushio S., Chem. Eng., 79 (5), 82 (1972)
- Van Laar J.J., Z. Physik Chem., 72, 723 (1910)
- Van Winkle M., "Distillation", McGraw-Hill, New York (1967)
- Vernier P., Raimbault C., Renon H., J. Chim. Phys., 66, 429 (1969a)
- Vernier P., Raimbault C., Renon H., J. Chim. Phys., 66, 960 (1969b)
- Wagner U., Weitz H.M., Ind. Eng. Chem., 62 (4), 43 (1970)
- Wakselman C., Bouquet M., Atlani M., Inf. Chim. N<sup>o</sup>182, 167 (1978)

- Wakselman C., Bouquet M., Can. J. Chem., 56, 2259 (1978)
- Wardencki W., Tameesh A.H., J. Chem. Biotechnol., 31, 86 (1981)
- Warren G.W., Warren R.R., Yarborough V.A., Ind. Eng. Chem.,  
51, 1475 (1959)
- Weimer R.F., Prausnitz J.M., Petrol. Ref., 44 (9), 237 (1965)
- Welty F., Gerster J.A., Colburn A.P., Ind. Eng. Chem., 43, 162 (1951)
- Wichterle I., Hãla E., Ind. Eng. Chem. Fundam., 2, 155 (1963)
- Wilson G.M., J. Am. Chem. Soc. , 86, 127 (1964)
- Wong K.F., Eckert C.A., Ind. Eng. Chem. Fundam., 10, 20 (1971)
- Wuithier P., "Raffinage et Gẽnie Chimique", Editions Technip  
Paris, (1965)
- Young C.L., Chromatogr. Rev., 10, 129 (1968)
- Zakharov P., Gaile A., Proskuryakov V.A., Russ. Journ. Phys. Chem.,  
50 (7), 1123 (1976)
- Zakharov P., Gaile A., Proskuryakov V.A., Russ. Journ. Phys. Chem.,  
51 (8), 1234 (1977)
- Zarkarian J.A., Anderson F.E., Boyd J.A., Prausnitz J.M., Ind. Eng.  
Chem. Process Des. Dev., 18, 657 (1979)
- Zuiderweg F.J., Harmens A., Chem. Eng. Sci., 9, 89 (1958)

APÊNDICE: Patentes sobre destilação extractiva

Bogdanova O., Melekhov V., Dorofeva T., Pavlov S., Plechev B., Bushin A., Orlov Y. - USSR 303,859, 25 Feb. 1977.

Adição de fenotiazina a uma mistura de dienos e monómeros acetilénicos para impedir a polimerização, num processo de destilação extractiva.

Haskell D. - U.S. 4,024,028, 17 May 1977.

Separação por destilação extractiva de misturas de hidrocarbonetos  $C_4$  com um solvente composto por sulfolana, dimetilsulfona e MeCoEt.

Schober G., Oschel K., Marschner R., Koehler R., Keinschmidt G., Dobberstein L. - Ger (East) 125,821, 18 May 1977.

Destilação extractiva de misturas contendo acrilonitrilo utilizando água como solvente.

Atlani M., Corso V., Wakselman C. - Fr. Demande 2,335,585, 15 Jul. 1977.

Separação por destilação extractiva de benzeno e n-heptano com o solvente n-cianomorfolina.

Knott R., Handlos A. - U.S. 4,038,156, 26 Jul. 1977.

Recuperação de butadieno por destilação extractiva a partir de misturas de hidrocarbonetos  $C_4$  e  $C_5$  com o solvente acetonitrilo, seguida de um processo flash a baixa pressão.

Carter C. - U.S. 4,038,332, 26 Jul. 1977.

Separação de misturas de etilfluoreto e propano, por destilação extractiva, utilizando ácido fluorídrico líquido seco como solvente.

Rescalli C. - Ger. Offen. 2,701,466, 28 Jul. 1977.

Separação de hidrocarbonetos por destilação extractiva utilizando como solvente misturas de água, etilenoglicol e n-metilmorfolina.

Lehmann P., Oehler R., Seyfarth U., Wachowiak E., Ulbrecht H. - Ger. Offen. 2,705,268, 25 Aug. 1977.

Processo de recuperação do solvente dimetilformamida na separação de aromáticos por destilação extractiva.

Haskell D., Hopper E., Munro B. - U.S. 4,054,613, 18 Oct. 1977.

Separação de butadieno de misturas de butileno, vinilacetileno e propileno por destilação extractiva, utilizando como solvente sulfolana e acetona.

Frolov A., Aronovich K., Strunnikova G., Fel'dblyum V., Zakharycheva T. - USSR 430,622, 5 Nov. 1977.

Separação de hidrocarbonetos olefínicos por destilação extractiva ou extracção utilizando como solvente ácido fórmico aquoso com adição de ácido fosfórico ou sulfúrico.

Hein R. - Ger. Offen. 2,738,418, 2 Mar. 1978.

Separação de 2-metil-2-buteno e isopreno por destilação extractiva utilizando como solvente misturas de cianeto de metilo, água e aditivos.

Carter C., Haskell - U.S. 4,090,923, 23 Mar. 1978.

Purificação de butadieno por destilação extractiva utilizando como solvente misturas de sulfolana e MeCoEt.

Hein R. - U.S. 4,081,332, 28 Mar. 1977.

Separação de isopreno de 2-metil-2-buteno e outros hidrocarbonetos  $C_6$  por destilação extractiva utilizando como solvente misturas de acetonitrilo, água e aditivos.

John K., Mueller E. - Ger. Offen. 2,648,638, 3 May 1978.

Processo de destilação extractiva que permite aumentar o rendimento da separação de aromáticos.

Giroux V. - U.S. 4,097,371, 27 Jun. 1978.

Separação de aromáticos por destilação extractiva utilizando sulfolana como solvente.

Tamura T. - Japan. 78 24,046, 18 Jul. 1978.

Separação de cloreto de vinilo de isobutano por destilação extractiva utilizando acetonitrilo como solvente.

Mikitenko P. - Ger. Offen. 2,818,527, 2 Nov. 1978.

Método de controle de um processo de destilação extractiva para obtenção de benzeno utilizando dimetilformamida como solvente.

Stockburger P., Volkamer K., Bender D., Schneider K., Schwentker H., Wagner U., Weitz M. (BASF) - Ger. Offen. 2,724,365, 30 Nov. 1978.

Processo de destilação extractiva para separação de hidrocarbonetos  $C_4$  utilizando n-metilpirrolidona como solvente.

Wehner K., Steinbrecher M., Karthe J., Hradetzky G., Holm R. - Ger. (East) 138,972, 5 Dec. 1978.

Recuperação de estireno a partir de misturas de hidrocarbonetos  $C_8$  por destilação extractiva, utilizando o solvente n-metil- $\epsilon$ -caprolactana.

Barba D., D'Agostini C., Pasquinelli A. - U.S. 4,128,457, 5 Dec. 1978.

Recuperação de butadieno de uma mistura de hidrocarbonetos acetilénicos e butenos por destilação extractiva, utilizando como solvente acetoneitrilo aquoso.

Howat C. - U.S. 4,134,795, 16 Jan. 1979.

Remoção de compostos acetilénicos de misturas de alcadienos  $C_4$  e  $C_5$  através de um processo de destilação extractiva em duas etapas; o solvente utilizado pode ser acetoneitrilo, dimetilformamida, furfural dimetilacetamida, acetona ou n-metilpirrolidona com água.

Ahrens W. - Ger. Offen. 2,823,901, 15 Feb. 1979.

Processo de conservação de energia numa coluna de destilação extractiva em que se separa butadieno de outros hidrocarbonetos  $C_4$ .

Pavlov S., Stephanova V., Bogdanova O., Kuznetjov S., Dorofeeva T., Bushin A., Stepanov S. - U.S. 4,141,925, 27 Feb. 1979.

Separação de hidrocarbonetos saturados  $C_4$  e  $C_5$  por destilação extractiva utilizando como solvente um sal de cobre dissolvido num solvente orgânico aprótico.

Holm R., Hradetzky G., Reissman P., Steinbrecher M., Wehner K. - Ger. (East) 135,377, 2 May 1979.

Apresentação de alguns inibidores de polimerização a utilizar na separação de estireno de outros hidrocarbonetos com o solvente n-metilpirrolidona.

Berger K. - Ger. (East) 136,453, 11 Jul. 1979.

Separação de misturas de metanol e tetrahidrofurano por destilação extractiva utilizando como solvente etilenoglicol ou água.

Haskell D., Houser C., Sherk F. - U.S. 4,166,771, 4 Sep. 1978.

Recuperação de butadieno a partir de misturas de hidrocarbonetos  $C_4$  por destilação extractiva utilizando como solvente metiletilcetona ou misturas sulfolana/água.

Murtha T. - U.S. 4,166,772, 4 Sep. 1979.

Destilação extractiva de misturas de cumeno e fenol utilizando como solvente fosfato de tricresil.

Murtha T. - U.S. 4,167,456, 11 Sep. 1979.

Destilação extractiva de misturas de fenol, ciclohexanona e ciclohexilbenzeno utilizando como solvente  $PhO_2$ .

Murtha T. - U.S. 4,171,245, 16 Oct. 1979.

Destilação extractiva de misturas de fenol, ciclohexano e ciclohexilbenzeno utilizando hexadecano como solvente.

Krivosheev V., Mukhamadeev I., Ivanov V. - USSR, 28 Feb. 1980.

Método de controle automático de colunas de destilação extractiva.

Lindner A., Volckamer K., Wagner U., Pommer P., Schneider K., Schwentker H. (BASF) - Ger. Offen. 2,840,124, 27 Mar. 1980.

Separação de butadieno de misturas de hidrocarbonetos  $C_4$  por destilação extractiva precedida de destilação convencional.

Roth D., Zudkevitch D. - U.S. 4,187,152, 5 Sep. 1980.

Separação de misturas de ciclohexanona e fenol por destilação extractiva utilizando como solvente misturas de ciclohexanona e 2-ciclohexilciclohexanol.

Atlani M., Corso V., Loutaty R., Wakselman C., Yacono C. -  
- Ger. Offen. 2,845,428, 30 Apr. 1980.

Separação de dienos ou hidrocarbonetos aromáticos de outros hidrocarbonetos por destilação extractiva utilizando como solvente sulfonamidas acídicas ou cíclicas.

Volkamer K., Broellos K., Lindner A., Wagner U., Weitz H., Schneider K.  
(BASF) - Ger. Offen. 2,911,393, 22 May 1980.

Recuperação de dienos conjugados a partir de misturas de hidrocarbonetos  $C_4$  e  $C_5$  por destilação extractiva utilizando como solvente misturas de n-metilpirrolidona e tert-BuOMe.

Preusser G., Richter K., Schulze M. - Ger. Offen. 2,916,175, 13 Oct. 1980.

Processo de controle da quantidade de calor fornecida ao reebulidor numa coluna de destilação extractiva.

Matsumoto J. (Nippon Zeon Co.) - JPN. Kokai Tokkyo Koho 81  
29,527, 24 Mar. 1981.

Remoção de ciclopentadieno de misturas com n-butano e propeno por destilação extractiva utilizando dimetilformamida como solvente.

Patel P. (Goodrich BF. Co.) - U.S. 4,269,688, 26 May 1981.

Separação de butadieno de misturas de hidrocarbonetos  $C_4$  por destilação extractiva utilizando um solvente composto por 3-metoxi-propionitrilo, água, 2,4-dinitrofenol e dimetilsulfóxido.

Hiroshi H., Iwaki N. - Eur. Pat. Appl. 30,673, 24 Jun. 1981.

Utilização de furfural e policondensados de furfural como inibidores de polimerização de dienos conjugados na separação de butadieno de misturas de hidrocarbonetos por destilação extractiva, utilizando como solvente dimetilformamida.

Berg L. - U.S. 4,242,142, 29 Sep. 1981.

Separação de etilbenzeno de xilenos por destilação extractiva utilizando como solvente uma mistura de compostos orgânicos oxigenados.

Arakawa M., Nakazawa K. - Eur. Pat. Appl. EP 36,735, 30 Sept. 1981.

Obtenção de 1,3-butadieno ou isopreno por um processo de destilação extractiva com conservação de energia.

Berg L. - U.S. 4,299,668, 10 Nov. 1981.

Separação de etilbenzeno de xilenos por destilação extractiva utilizando como solvente uma mistura de 1,2,4-triclorobenzeno e pentaclorofenol.

