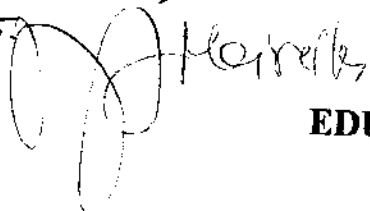


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**SIMULAÇÃO E INTEGRAÇÃO TÉRMICA SRV EM
COLUNAS DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA**

Parecer

*Este exemplar corresponde a redação final da
tese defendida por Eduardo Augusto Caldas
Batista e aprovada pela Comissão Julgadora em
16.05.95*

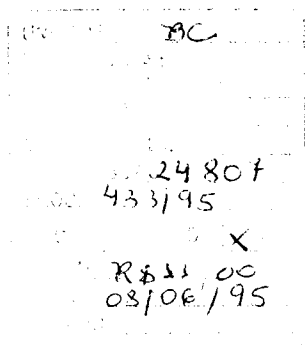


**EDUARDO AUGUSTO CALDAS BATISTA
ENGENHEIRO DE ALIMENTOS**

**PROF. DR. ANTONIO JOSÉ DE A. MEIRELLES
ORIENTADOR**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade
Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia de
Alimentos

**CAMPINAS - SP
MAIO/1995**



CM-00070894-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

B32s

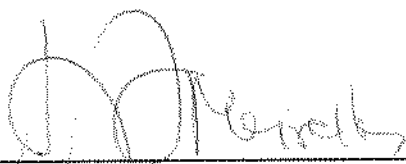
Batista, Eduardo Augusto Caldas

Simulação e integração térmica SRV em colunas de destilação
extrativa / Eduardo Augusto Caldas Batista. -- Campinas, SP : [s.n.],
1995.

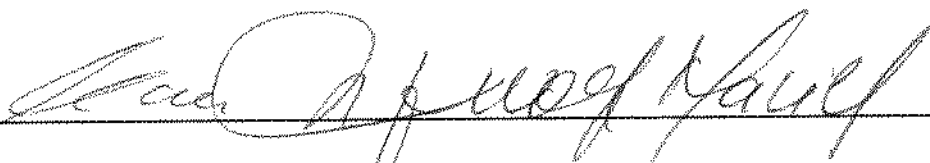
Orientador : Antonio José de Almeida Meirelles
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Destilação. 2. *Destilação extrativa. 3. Energia - Conservação.
4. Etanol. 5. *Etileno glicol. I. Meirelles, Antonio José de Almeida. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de
Alimentos. III. Título.

BANCA EXAMINADORA



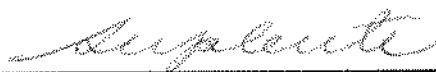
Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
(Orientador)



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
(Membro)



Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
(Membro)



Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
(Suplente)

Campinas, /6 de maio de 1995.

À minha mãe, Marisa,
pelo incentivo e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, pela orientação, apoio e paciência durante a realização deste trabalho.

Ao meu irmão, David Jr. e cunhada, Débora, pelo incentivo e apoio.

Aos meus sobrinhos David Neto e Lucas, pela alegria.

Aos amigos, pelo apoio e pelos momentos de descontração.

Aos Profs. Drs. Maria Regina Wolf Maciel, Fernando Antonio Cabral e Carlos Alberto Gasparetto, pelas sugestões.

Aos colegas, professores e funcionários da Faculdade de Engenharia de Alimentos, sem os quais a realização deste trabalho não seria possível.

À FAPESP, pelos recursos, conforme processo nº 93/4317-3.

À CAPES, pelo suporte financeiro durante 30 meses.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
NOMENCLATURA.....	x
RESUMO.....	xiv
SUMMARY.....	xv
1. OBJETIVOS.....	1
2. INTRODUÇÃO.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. INTRODUÇÃO	4
3.2. CARACTERÍSTICAS DA DESTILAÇÃO EXTRATIVA	6
3.3. POSSIBILIDADES DE REDUÇÃO DE CONSUMO DE ENERGIA E DE INTEGRAÇÃO TÉRMICA	7
3.4. PARTICULARIDADES DA DESTILAÇÃO SRV	9
4. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	19
4.1. AVALIAÇÃO TEÓRICA DAS POSSIBILIDADES DE INTEGRAÇÃO TÉRMICA E SELEÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES BÁSICAS PARA ESTUDO	20
4.2. EQUILÍBRIO DE FASES	27
4.2.1. FASE VAPOR	28
4.2.2. FASE LÍQUIDA	30
4.3. CÁLCULOS DE DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE POR LINEARIZAÇÃO	33
4.3.1. DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA DE DESTILAÇÃO.....	38

4.3.1.1. ENTRADA DE PERFIS INICIAIS DE VAZÃO TOTAL DE LÍQUIDO E VAPOR, DE TEMPERATURA E DE FRAÇÕES MOLARES DAS FASES LÍQUIDA E VAPOR	39
4.3.3.2. MODELO NRTL.....	39
4.3.1.3. CÁLCULO DE ENTALPIA.....	39
4.3.1.4. CÁLCULO DE TEMPERATURA DE PONTO DE BOLHA E DE PONTO DE ORVALHO	42
4.3.1.5. PERDA DE CARGA NA COLUNA.....	43
4.3.1.6. CÁLCULO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR ENTRE AS DUAS SEÇÕES DA COLUNA	44
4.3.1.7. CONDENSADOR TOTAL.....	45
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	46
5.1. MODIFICAÇÃO NOS PERFIS DE TEMPERATURA, VAZÃO E CONCENTRAÇÃO	49
5.2. PUREZA DOS PRODUTOS	70
5.3. CONSUMO DE ENERGIA	82
6. CONCLUSÃO.....	91
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
9. APÊNDICES.....	100

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 4.1	Pressões das Seções da Coluna que Possibilitem Gradientes de Temperatura Viável de Integração Térmica.....	26
TABELA 4.2	Desvios Médios da Pressão e Fração Molar da Fase Vapor para Sistema Etanol/Água/Etileno Glicol.....	32
TABELA 4.3	Desvios Médios da Pressão e Fração Molar da Fase Vapor no Ajuste de Parâmetros do Modelo NRTL para Sistema Acetona/Metanol/Água.....	32
TABELA 5.1	Variáveis Estudadas e Especificações na Simulação da Destilação.....	47
TABELA 5.2	Resultados de Simulações para Coluna Integrada Termicamente a Razão de Refluxo Baixa e sem Gradiente de Pressão entre as Seções da Coluna.....	88
TABELA A1	Parâmetros Ajustados para o Modelo NRTL para o Sistema Etanol (1)/Água (2)/Etileno Glicol (3).....	101
TABELA A2	Parâmetros Ajustados para o Modelo NRTL para o Sistema Acetona (1)/Metanol (2)/Água (3).....	102
TABELA C1	Parâmetros para Cálculo do Calor Específico Molar para Substância Pura Líquida.....	107
TABELA C2	Parâmetros para Cálculo do Calor Específico Molar para Substância Pura Vapor.....	107

TABELA C3	Parâmetros para Cálculo do Calor de Vaporização.....	107
TABELA C4	Parâmetros da Equação de Antoine.....	108
TABELA C5	Propriedades Físicas dos Componentes das Misturas Usadas nas Simulações.....	108
TABELA C6	Parâmetros de Associação (η_{ij}) e Solvatação (η_{ij}).....	109
TABELA D1	Resultados das Simulações para Coluna de Destilação Extrativa Convencional - Condensador Total.....	110
TABELA D2	Resultados das Simulações para Coluna de Destilação Extrativa Convencional - Condensador Parcial.....	111
TABELA D3	Resultados das Simulações para Coluna de Destilação Extrativa Integrada Termicamente com S/F=0,75, r=0,5 e Condensador Parcial....	112
TABELA D4	Resultados das Simulações para Coluna de Destilação Extrativa Integrada Termicamente com UA=10 kcal/h°C, $\Delta P=0,89$ atm e Condensador Parcial.....	113

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3.1	Representação Esquemática de uma Coluna de Destilação Extrativa Integrada Termicamente pela Técnica SRV.....	11
FIGURA 3.2	Coluna de Destilação Integrada Termicamente com Trocadores de Calor Externos à Coluna...	12
FIGURA 3.3	Coluna de Destilação Integrada Termicamente com Trocadores de Calor Montados entre os Pratos da Seção de Enriquecimento.....	13
FIGURA 3.4	Detalhe do Trocador de Calor da FIGURA 3.3..	14
FIGURA 3.5	Escoamento na Região de Transferência de Calor.....	15
FIGURA 4.1	Curvas de Equilíbrio Pseudo-binárias da Mistura Etanol/Água.....	22
FIGURA 4.2	Influência da Fração Molar do Etileno Glicol na Volatilidade Relativa da Mistura Etanol/Água Curva 1 Volatilidade Relativa da Mistura Etanol/Água Curva 2 Fração Molar do Etileno Glicol na Fase Vapor	23
FIGURA 4.3	Efeito da Pressão sobre a Temperatura de Ponto de Bolha da Mistura Etanol/Água.....	25
FIGURA 4.4	Efeito da Pressão sobre a Volatilidade Relativa da Mistura Etanol/Água.....	25

FIGURA 4.5 Representação Esquemática de um Estágio..... 34

FIGURA 4.6 Representação Esquemática de um Estágio na
Destilação SRV..... 37

FIGURA 5.1 Perfis de Temperatura para o Sistema
Etanol/Água/Etileno Glicol..... 50

FIGURA 5.2 Perfis de Temperatura para o Sistema
Acetona/Metanol/Água..... 52

FIGURA 5.3 Perfis de Vazão Total de Líquido para o
Sistema Etanol/Água/Etileno Glicol..... 53

FIGURA 5.4 Perfis de Vazão Total de Vapor para o
Sistema Etanol/Água/Etileno Glicol..... 53

FIGURA 5.5 Perfis de Vazão Total de Líquido para o
Sistema Acetona/Metanol/Água..... 54

FIGURA 5.6 Perfis de Vazão Total de Vapor para o
Sistema Acetona/Metanol/Água..... 55

FIGURA 5.7 Fração Molar de Etileno Glicol na Fase
Líquida..... 57

FIGURA 5.8 Fração Molar de Etanol na Fase Líquida..... 57

FIGURA 5.9 Fração Molar de Água na Fase Líquida..... 58

FIGURA 5.10 Fração Molar de Etanol na Fase Vapor..... 58

FIGURA 5.11 Fração Molar de Água na Fase Vapor..... 59

FIGURA 5.12	Curva de Equilíbrio Pseudo-binário e Linhas de Operação para Coluna Convencional.....	62
FIGURA 5.13	Curva de Equilíbrio Pseudo-binário e Linhas de Operação para Coluna Integrada Termicamente.....	62
FIGURA 5.14	Seção de Enriquecimento da Coluna Convencional.....	63
FIGURA 5.15	Seção de Enriquecimento da Coluna Integrada Termicamente.....	63
FIGURA 5.16	Fração Molar de Água na Fase Líquida.....	66
FIGURA 5.17	Fração Molar de Acetona na Fase Líquida....	66
FIGURA 5.18	Fração Molar de Metanol na Fase Líquida....	67
FIGURA 5.19	Fração Molar de Água na Fase Vapor.....	67
FIGURA 5.20	Fração Molar de Acetona na Fase Vapor.....	68
FIGURA 5.21	Fração Molar de Metanol na Fase Vapor.....	68
FIGURA 5.22	Pureza de Produto de Topo - Condensador Total.....	71
FIGURA 5.23	Pureza de Produto de Topo - Condensador Parcial.....	72
FIGURA 5.24	Influência da Diferença de Pressão entre Pratos Integrados (ΔP - atm) e UA (kcal/h°C)	74

FIGURA 5.25 Pureza do Produto de Topo - Coluna Integrada Termicamente.....	76
FIGURA 5.26 Pureza do Etanol vs. Razão de Refluxo Externa.....	78
FIGURA 5.27 Pureza da Acetona e Metanol no Topo da Coluna vs. Razão de Refluxo Externa.....	80
FIGURA 5.28 Pureza da Acetona e Metanol no Fundo da Coluna vs. Razão de Refluxo Externa.....	81
FIGURA 5.29 Consumo de Energia no "Reboiler" (kcal/mol de etanol) vs. S/F.....	83
FIGURA 5.30 Consumo de Energia no "Reboiler" (kcal/mol de etanol) vs. Razão de Refluxo Externa....	84
FIGURA 5.31 Curva 1 Consumo de Energia no "Reboiler" vs. Razão de Refluxo Externa (S/F=0,8) Curva 2 Consumo de Energia no "Reboiler" vs. S/F (r=0,5)	84
FIGURA 5.32 Curva 1 Consumo de Energia Total vs. UA(kcal/h°C) Curva 2 Pureza de Produto de Topo vs. UA Curva 3 Consumo de Energia no "Reboiler" vs. UA.....	85
FIGURA 5.33 Consumo de Energia no "Reboiler" vs. Razão de Refluxo Externa.....	86

FIGURA 5.34	Influência de UA (kcal/h°C) na Pureza de Acetona no Topo da Coluna e no Consumo de Energia.....	89
-------------	---	----

NOMENCLATURA

- AA, AT, ALP e ALT - parâmetros ajustados a dados experimentais para o modelo NRTL.
- A_1, B_1, C_1 e D_1 - parâmetros para cálculo do calor específico molar para substância pura líquida
- A_2, B_2, C_2 e D_2 - parâmetros para cálculo do calor específico molar para substância pura vapor
- A_3, B_3, C_3, D_3 e E_3 - parâmetros para cálculo do calor de vaporização
- b_o - parâmetro de Hayden & O'Connell
- B - segundo coeficiente do Virial
- C_{lj} - calor específico molar para substância j pura líquida cal/mol°C
- C_{vj} - calor específico molar para substância j pura vapor cal/mol°C
- D - vazão de destilado mol/h
- f_j^L - fugacidade do componente j na fase líquida
- f_j^V - fugacidade do componente j na fase vapor
- f_j^o - fugacidade do líquido j puro à temperatura e pressão do sistema
- F_j - fator de não idealidade definido pela equação (4.2.6)
- F_k - função discrepância
- f_{nj} - vazão de alimentação do componente j no estágio n mol/h
- G^{ex} - excesso de energia livre de Gibbs

h_{fn} - entalpia da alimentação no estágio n	cal/h
H_j^o - calor de vaporização da substância j	cal/mol
h_n - entalpia do líquido no estágio n	cal/h
H_n - entalpia do vapor no estágio n	cal/h
H_n^o - entalpia do vapor à temperatura de ponto de orvalho à pressão da seção de enriquecimento	cal/h
h_{n+1}^o - entalpia do líquido à temperatura de ponto de bolha à pressão da seção de esgotamento	cal/h
k_j - coeficiente de distribuição	
k - constante de Boltzmann	
l_{nj} - vazão do componente j líquido no estágio n	mol/h
L_n - vazão total de líquido no estágio n	mol/h
M - número total de componentes na mistura	
n_j - número de moles do componente j	
N - número total de estágios	
P - pressão	atm
P_c - pressão crítica	bar
P_{vj} - pressão de vapor do componente j	mmHg
Q_I - calor adicionado ao "reboiler"	cal/h
Q_N - calor removido do condensador	cal/h
Q_n - transferência de calor no estágio n	cal/h
r - razão de refluxo externa	
R - constante dos gases ideais	
R_i - raio de giração	Å
S_n^L - saída lateral de líquido no estágio n	mol/h
S_n^V - saída de vapor no estágio n	mol/h
S/F - vazão de solvente por vazão de	

alimentação da mistura azeotrópica

T - temperatura	K
T^* - temperatura reduzida de Hayden & O'Connell (Apêndice B)	K
t - temperatura	°C
T_c - temperatura crítica	k
V_c - volume crítico	cm ³ /mol
UA - referente ao coeficiente global de transferência de calor e área de troca térmica	kcal/h°C
v_{nj} - vazão do componente j vapor no estágio n	mol/h
V_n - vazão total de vapor no estágio n	
V_j^l - volume molar do líquido	mol/h
x_j - fração molar do componente j na fase líquida	
x_3 - fração molar do etileno glicol na fase líquida da seção de enriquecimento	
x_3' - fração molar do etileno glicol na fase líquida da seção de esgotamento	
y_j - fração molar do componente j na fase vapor	
Z - fator de compressibilidade	
w_{ii} - fator acêntrico	

Letra Grega

γ_j - coeficiente de atividade do componente j
ϕ_j - coeficiente de fugacidade do componente j

ϕ_j^s	- coeficiente de fugacidade calculado a partir de dados volumétricos da fase vapor	
ΔT	- diferença de temperatura entre o par de pratos integrados termicamente	°C
ΔP	- diferença de pressão entre o par de pratos integrados termicamente	atm
ΔP_p	- diferença de pressão entre pratos consecutivos	atm
Δh_j	- entalpia do componente j líquido	cal/mol
ΔH_j	- entalpia do componente j vapor	cal/mol
ΔH	- parâmetro de Hayden & O'Connell	
σ	- parâmetro de tamanho molecular	
μ	- momento dipolar	D
μ^*	- momento dipolar reduzido	D
μ''	- momento dipolar reduzido	D
η	- parâmetro de associação e solvatação ou eficiência de Murphree	
ϵ	- parâmetro de energia	

TÍTULO: Simulação e Integração Térmica SRV em Colunas de Destilação Extrativa.

TESE DE MESTRADO - MAIO/95

AUTOR: Eduardo Augusto Caldas Batista

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a aplicação da integração térmica SRV ("Secondary Reflux and Vaporization") à destilação extrativa para misturas com solvente de baixa volatilidade, etanol/água/etileno glicol, e para misturas com solvente que se vaporiza, acetona/metanol/água. Esta integração térmica, que consiste principalmente da transferência de calor da seção de enriquecimento para a seção de esgotamento, pode fazer uso de um gradiente de temperatura natural existente entre as seções da coluna de destilação extrativa. Este gradiente pode ainda ser aumentado pela operação das seções da coluna a diferentes pressões. A simulação do processo foi conduzida utilizando-se o método de NAPHTALI & SANDHOLM (1971). Este método sofreu algumas modificações para adaptá-lo à destilação SRV, ao cálculo de equilíbrio de fases selecionado e para diferentes aspectos da simulação. Os resultados são apresentados em três etapas: efeito da integração térmica sobre os perfis de temperatura, vazão e concentração; efeito na pureza de produtos de topo e fundo e impactos em termos de economia de energia. Para o sistema etanol/água/etileno glicol foi verificado uma redução de 25% no consumo de energia e para o sistema acetona/metanol/água uma redução de 36%, quando comparadas colunas integradas termicamente a colunas de destilação extrativa convencionais.

Palavras chaves: destilação extrativa, conservação de energia, etanol, etileno glicol

SUMMARY

This work was developed to study the application of the thermal integration SRV (Secondary Reflux and Vaporization) in the extractive distillation of the mixture with solvent of low volatility, ethanol/water/ethylene glycol and mixture with solvent of higher volatility acetone/methanol/water. This thermal integration, which consists mainly of heat transfer from the rectifying section to the stripping section, can use the natural gradient of temperature occurring between the sections of the extractive column. This gradient can be increased when the pressure of the rectifying section is higher than the pressure of the stripping section. The process of simulation was conducted utilizing the NAPHTALI & SANDHOLM method (1971). This method was modified to incorporate the thermal integration SRV, the selected model of phase equilibrium and to improve other aspects of simulation. The results are presented in three parts: effects of thermal integration on the temperature, flow and component flow profiles; effect on the purity of overhead and bottom products and possibility of reduction in the energy consumption. Reduction of 25% in the energy consumption for the ethanol/water/ethylene glycol mixture and reduction of 36% for the acetone/methanol/water were achieved when integrated columns were compared to conventional extractive columns.

1. OBJETIVOS

1. Aplicar a técnica de integração térmica intracoluna conhecida como SRV à destilação extrativa de misturas azeotrópicas.
2. Analisar os impactos desta técnica nos perfis de concentração, vazão, na pureza dos produtos, assim como as possibilidades de redução do consumo de energia na destilação extrativa.
3. Comparar os efeitos da integração térmica SRV em dois tipos de destilação extrativa: aquela com solvente de baixíssima volatilidade (etanol/água/etileno glicol) e outra com solvente de maior volatilidade (acetona/metanol/água).

2. INTRODUÇÃO

Destilação é a técnica de separação mais empregada na indústria de processos e se caracteriza pelo uso intensivo de energia. Estima-se que nos EUA o gasto energético com operações de destilação tenha uma participação em torno de 3% no consumo nacional de energia (MIX et alii, 1978) e possivelmente esta participação também seja expressiva no Brasil. Isto caracteriza bem a importância de se desenvolver formas cada vez mais eficientes de conservação de energia na destilação, sendo esta uma preocupação antiga que mantém sem dúvida a sua atualidade.

Ao longo dos últimos 40 anos vários trabalhos foram apresentados na literatura tratando desta questão. Em geral procuram explorar as possibilidades de redução do consumo de energia através de integração térmica das correntes de alimentação e de produtos, dos evaporadores e condensadores, viabilizada pela operação de várias colunas a diferentes pressões ou pelo emprego de bombas de calor. No entanto, estes trabalhos se concentram normalmente no estudo de formas de conservação de energia de misturas com desvios não expressivos da idealidade. Ou seja, este conjunto de conhecimento ainda não foi devidamente aplicado àqueles métodos especiais da destilação voltados à separação de misturas com fortes desvios da idealidade, em particular misturas azeotrópicas.

Estes métodos especiais de destilação, empregados na separação de misturas azeotrópicas ou de volatilidade relativa próxima de um, são principalmente a destilação azeotrópica e a destilação extrativa.

Na destilação extrativa, um terceiro componente de baixa volatilidade e comumente denominado solvente é

adicionado próximo ao topo da coluna, garantindo modificações no Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) as quais são capazes de eliminar o azeótropo dos componentes que se deseja separar. Quando a alimentação da mistura azeotrópica ocorre na forma de líquido saturado, há a diluição do solvente na seção de esgotamento. Esta queda na concentração do solvente na região de alimentação corresponde a uma queda na temperatura, conferindo um perfil de temperatura muito característico.

Uma possibilidade de integração térmica fazendo uso desta característica da destilação extrativa é a aplicação da técnica conhecida como SRV ("Secondary Reflux and Vaporization"), desenvolvida por MAH et alii (1977).

Esta técnica de integração térmica intracoluna consiste na transferência de calor da seção de enriquecimento para a seção de esgotamento, aumentando a eficiência térmica global.

Assim, o principal objetivo deste trabalho é a aplicação da técnica SRV em colunas de destilação extrativa para separação de misturas azeotrópicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. INTRODUÇÃO

A forma de influenciar o equilíbrio das fases em sistemas que apresentam azeotropia ou volatilidade relativa próxima à unidade, requer a adição de um terceiro componente. Este ao alterar a volatilidade relativa dos componentes da mistura original, distancia seu valor da unidade, permitindo que o ponto azeotrópico seja ultrapassado. Segundo a característica do solvente adicionado, a destilação será denominada azeotrópica ou extrativa.

Na destilação azeotrópica o aditivo empregado deve em geral dar origem a uma mistura azeotrópica ternária, de preferência heterogênea - uma fase vapor em equilíbrio com duas fases líquidas -, que é retirada pelo topo da coluna principal e separada num decantador. A destilação, numa coluna auxiliar, da fase aquosa resultante permite recuperar o etanol e o aditivo nela presentes, os quais retornam à coluna principal, juntamente com a fase orgânica retirada diretamente do decantador. Através do azeótropo ternário formado, o aditivo atua como agente de arraste: carrega para o topo toda a água e pequena parte do etanol alimentado na coluna, permitindo que o restante do etanol seja obtido no fundo da coluna.

Nas destilarias nacionais, o agente de arraste usado é, em geral, o benzeno. Além da alta toxidez do aditivo empregado, a destilação azeotrópica apresenta como aspecto negativo a alta sensibilidade a perturbações nas condições de operação, o que dificulta a estabilidade operacional e controle das colunas. Por isso, as empresas nacionais

registram elevadas perdas de benzeno com álcool anidro, com o conseqüente encarecimento do produto, já que uma parcela significativa do agente de arraste deve ser continuamente reposta, quando numa operação adequada poderia ser totalmente recuperado. Além disso, outros empregos do álcool anidro, a não ser no uso tradicional como aditivo à gasolina, ficam inviabilizados.

Entre os vários hidrocarbonetos que podem substituir o benzeno na destilação azeotrópica, destaca-se o cicloexano, já em uso em algumas destilarias do país.

Na destilação extrativa, o outro processo viável de produção do álcool anidro, emprega-se um aditivo de baixa volatilidade, comumente denominado solvente. Este, por meio de suas interações moleculares preferenciais com um dos componentes da mistura, permite romper o azeótropo original, sem formar qualquer outro ponto azeotrópico, como no caso anterior. Os glicóis, em geral, são solventes adequados ao processo de destilação extrativa. A adição de etileno glicol, por exemplo, é capaz de eliminar o azeótropo etanol/água, permitindo obter etanol anidro como produto de topo da coluna principal e a mistura água/etileno glicol como produto de fundo. O solvente é recuperado numa coluna auxiliar, podendo então retornar à coluna principal.

A destilação extrativa possui características peculiares que sugerem a possibilidade de integração térmica entre as duas seções da coluna. Isto poderá ser elucidado nos itens posteriores.

3.2 CARACTERÍSTICA DA DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Considere-se o sistema etanol-água, utilizando como solvente etileno glicol. O solvente é injetado acima do prato de alimentação próximo ao topo da coluna, modifica o Equilíbrio Líquido - Vapor (ELV) dos componentes a serem separados (componentes chaves) e, devido, a sua baixa volatilidade está presente principalmente na fase líquida da coluna de destilação extrativa e também não terá uma alta concentração no topo da coluna, o que comprometeria o grau de pureza desejado do produto "overhead". Sua concentração é constante na seção de enriquecimento e na de esgotamento, embora seu valor sofra uma mudança brusca na passagem de uma seção para outra (MEIRELLES *et alii*, 1988). De fato, quando a mistura azeotrópica a ser separada é alimentada na forma líquida, ela mesma dilui o solvente na região inferior da coluna (seção de esgotamento). A queda brusca de concentração do solvente na região de alimentação da mistura azeotrópica corresponde a uma queda também nítida da temperatura, de forma que o perfil de temperatura na destilação extrativa é muito característico (MEIRELLES *et alii*, 1988): temperaturas próximas a 80°C no topo da coluna, temperaturas maiores, entre 84 - 88°C na região situada entre a alimentação de solvente e da mistura azeotrópica, queda da temperatura na proximidade desta última alimentação, atingindo valores que se mantêm relativamente constantes até a região de fundo da coluna, onde a temperatura apresenta um brusco e acentuado aumento, alcançando valores iguais ou superiores a 150°C.

A diferença de temperatura entre o topo e o fundo da coluna, inviabiliza, do ponto de vista econômico, o emprego de bomba de calor, já que esta se adequa a processos com diferenças bem menores de temperatura, como é o caso das diferenças encontradas na destilação azeotrópica. Deixando

de lado a conservação de energia através da integração térmica de coluna em múltiplo efeito, já explorada nos artigos a serem citados para este mesmo processo, a atenção estará voltada para o estudo das possibilidades de conservação de energia derivadas da diferença de temperatura em torno da região de alimentação.

3.3. POSSIBILIDADES DE REDUÇÃO DO CONSUMO DE ENERGIA E DE INTEGRAÇÃO TÉRMICA

Já ao longo da última década, com o renovado interesse na separação de misturas azeotrópicas, em especial da mistura água-etanol, surgiram alguns trabalhos preocupados em analisar diferentes possibilidades de conservação de energia nos processos de destilação envolvendo misturas que apresentam azeotropia. COLLURA & LUYBEN (1988) analisaram diversas opções para a conservação de energia na destilação de soluções diluídas de etanol até a proximidade da composição azeotrópica, recorrendo a técnicas mais convencionais como a integração de colunas em múltiplos efeitos e a recompressão de vapor. KNAPP & DOHERTY (1990) procuram desenvolver uma metodologia para a integração térmica de sequência de colunas para separação de azeótropos homogêneos, empregando como sistema de análise os ternários de interesse comercial metanol/acetona/propileno glicol e etanol/água/etileno glicol. HERFURTH *et alii* (1987) otimizaram os parâmetros de operação para a destilação azeotrópica etanol/água/cicloexano e MEIRELLES *et alii* (1992) para a destilação extrativa etanol/água/etileno glicol, reduzindo por esta via o consumo de energia.

LYNN & HANSON (1986), ao contrário da maioria dos trabalhos anteriores, se vale de características

específicas da destilação extrativa aplicada ao sistema etanol/água/etileno glicol, para sugerir possibilidades de conservação de energia. A idéia principal é empregar como alimentação para a coluna de destilação extrativa a mistura azeotrópica etanol/água na forma de vapor saturado, reduzindo de forma substancial o consumo de energia desta unidade, já que o principal componente da fase vapor é justamente o etanol. MEIRELLES (1991) se valeu desta idéia, e após otimizar parâmetros operacionais, chegou a uma redução de 17% no consumo de energia. Outra possibilidade explorada neste trabalho foi a redução no consumo de energia na destilação azeotrópica da mistura etanol/água utilizando benzeno como "entrainer". Esta integração térmica baseia-se no emprego, como fonte de energia nos "reboilers" das colunas de concentração de etanol e de recuperação de benzeno, do produto de topo da coluna de remoção de água. Para que se alcance o gradiente de temperatura necessário a tal uso, a pressão sob a qual esta coluna opera deve ser elevada (408 kPa), o que fará o produto de topo atingir uma temperatura de 125 °C. Esta integração térmica conferiu uma redução de 37% no consumo de energia.

Uma sugestão de integração térmica foi sugerida por MAH et alii (1977) e inicialmente aplicada na separação criogênica de misturas binárias de hidrocarbonetos leves e baseia-se principalmente na transferência de calor da seção de enriquecimento para a de esgotamento. A diferença de temperatura viável para integração térmica é alcançado operando a seção de enriquecimento a uma pressão superior que a da seção de esgotamento.

Esta idéia de transferência de calor entre as seções da coluna associada à diferença de temperatura natural da destilação extrativa gera a possibilidade da aplicação

desta técnica de integração térmica neste tipo de processo. Algumas características da técnica SRV são apresentadas no item a seguir.

3.4. PARTICULARIDADES DA DESTILAÇÃO SRV

Ao contrário do que se verifica nos métodos de múltiplo efeito ou recompressão de vapor, onde as correntes de vapor e líquido se mantêm inalteradas, na destilação SRV as taxas de refluxo e vaporização são manipuladas para aumentar a eficiência térmica global.

A manipulação é realizada através de troca de calor entre a seção de enriquecimento e esgotamento. Para garantir esta transferência de calor para a seção de esgotamento, a primeira deve ser operada a uma pressão mais elevada.

Neste esquema a taxa de refluxo líquido aumenta quando se desce a seção de enriquecimento e a vazão de vapor aumenta quando se sobe a seção de esgotamento, como resultado das trocas de calor entre as duas seções. A **FIGURA 3.1** apresenta este tipo de integração térmica.

Algumas possibilidades para a realização física da destilação SRV, que envolve uma fabricação nova e configuração de equipamento, foram propostas por MAH (1981). A **FIGURA 3.2** mostra uma possibilidade de realização na qual os pratos são integrados termicamente em trocadores de calor externos à coluna. A **FIGURA 3.3** mostra uma alternativa na qual os trocadores de calor externos à coluna são substituídos por trocadores de calor montados entre os pratos da seção de enriquecimento. Os trocadores de calor são modificados para "plate-fin", detalhados na

FIGURA 3.4 e 3.5, e o calor é transferido do vapor da seção de enriquecimento para o líquido da seção de esgotamento. Ainda uma outra realização física seria o uso de trocadores de calor do tipo "plate-fin", onde transferências de calor e massa ocorreriam. Nesta realização os canais verticais adjacentes do trocador de calor serviriam como a seção de enriquecimento e esgotamento. As colunas agora não serão contínuas e as bombas de calor entre os estágios correspondentes da seção de enriquecimento e esgotamento serão eliminadas.

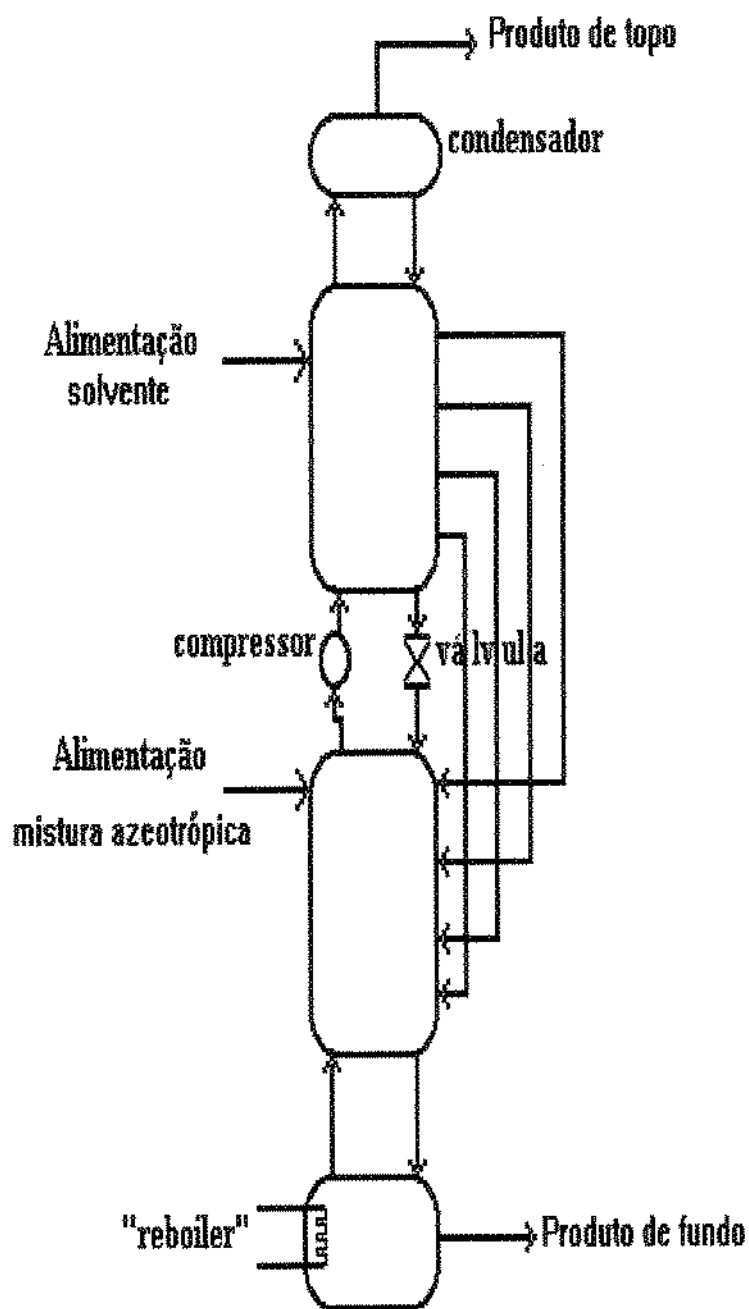


FIGURA 3.1 Representação Esquemática de uma Coluna de Destilação Extrativa Integrada Termicamente pela Técnica SRV

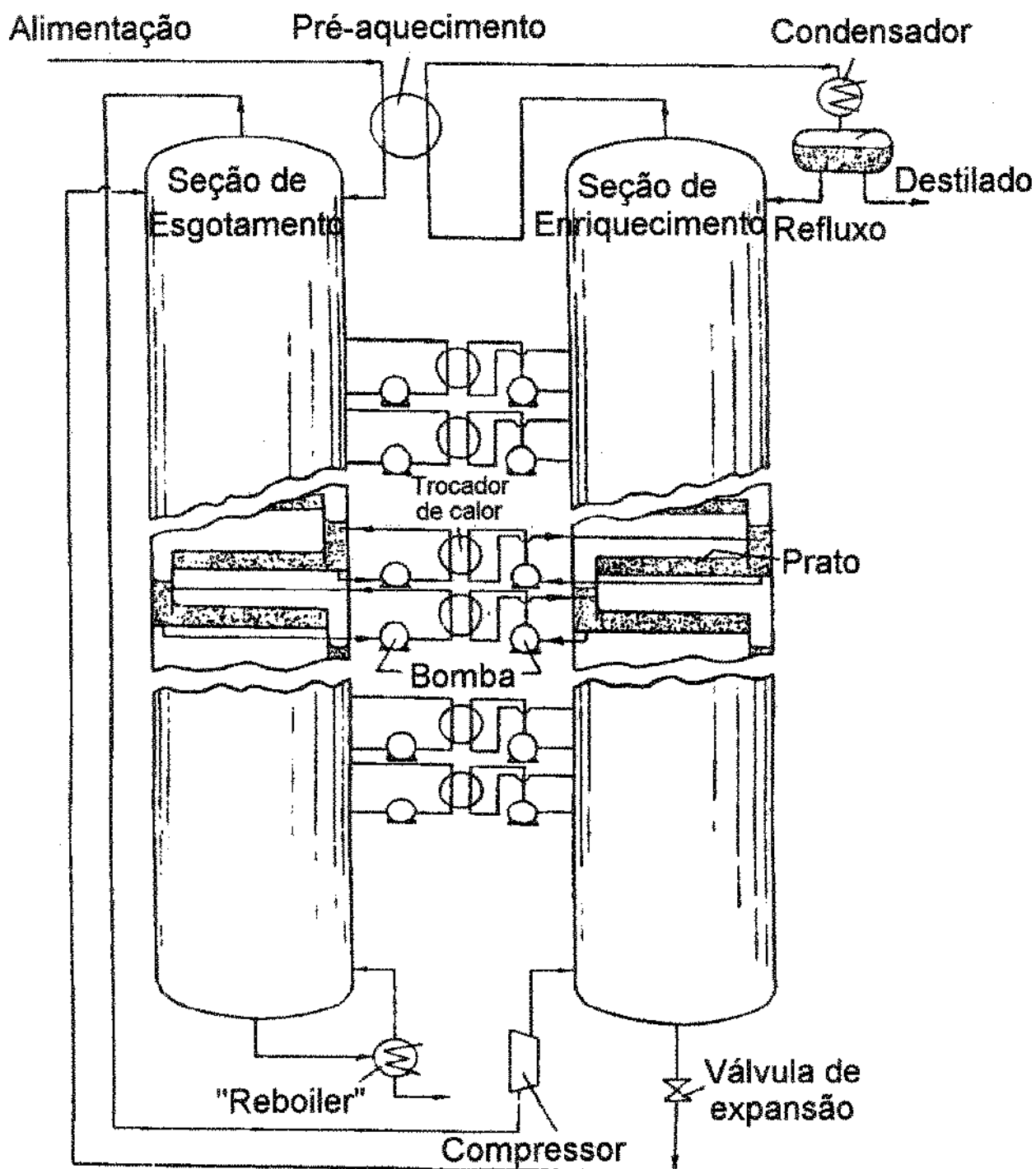


FIGURA 3.2 Coluna de Destilação Integrada Termicamente com Trocadores de Calor Externos à Coluna

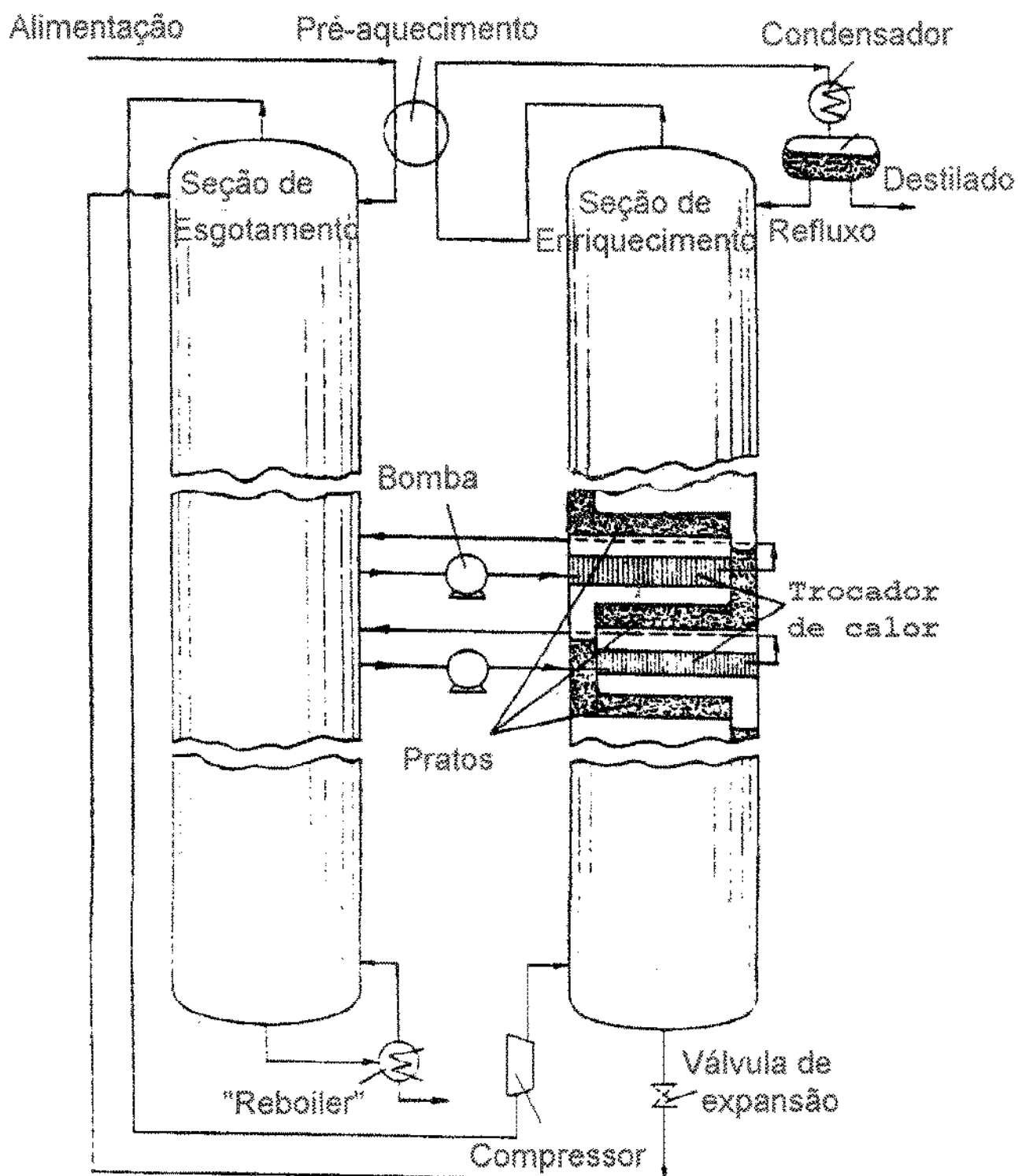


FIGURA 3.3 Coluna de Destilação Integrada Termicamente com Trocadores de Calor Montados entre os Pratos da Seção de Enriquecimento

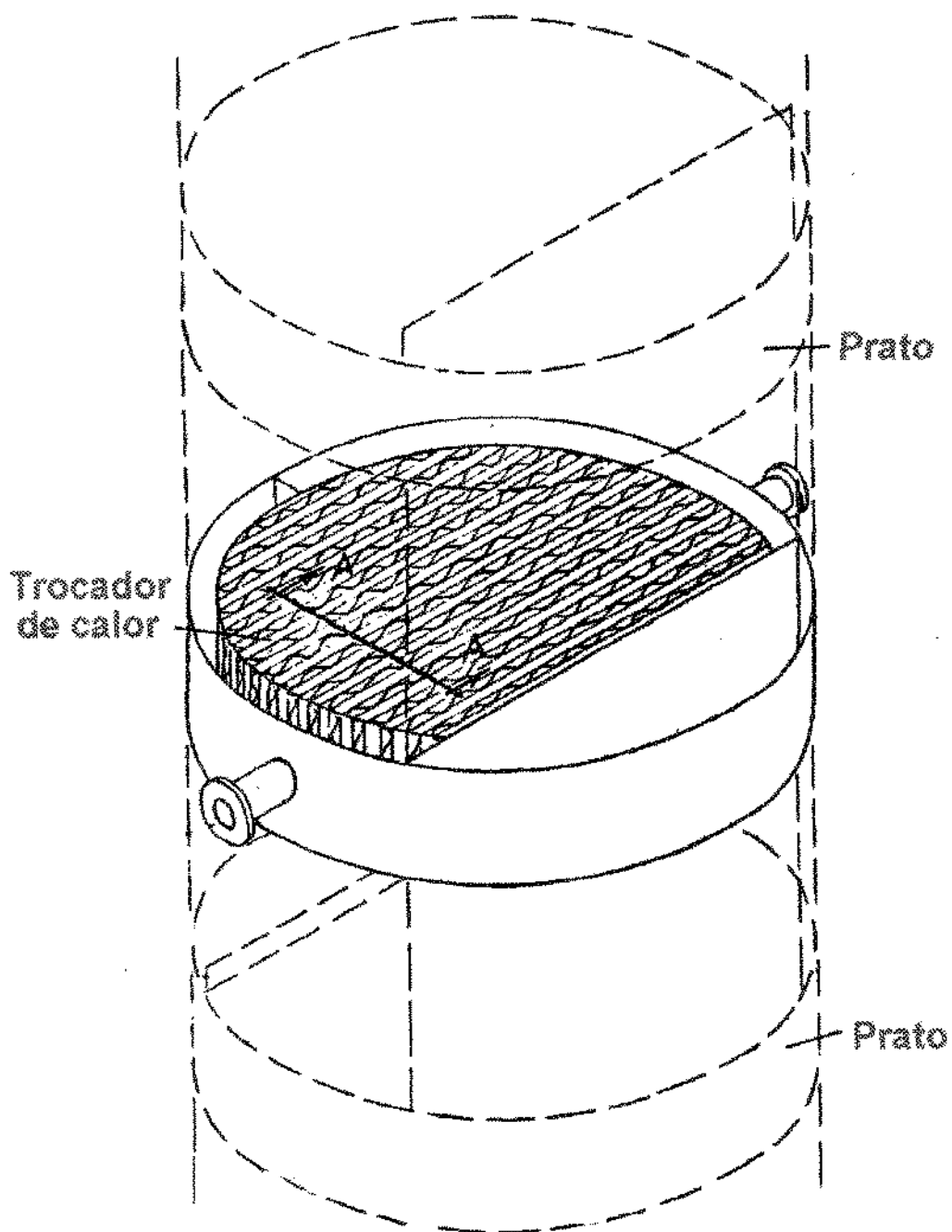


FIGURA 3.4 Detalhe do Trocador de Calor da FIGURA 3.3

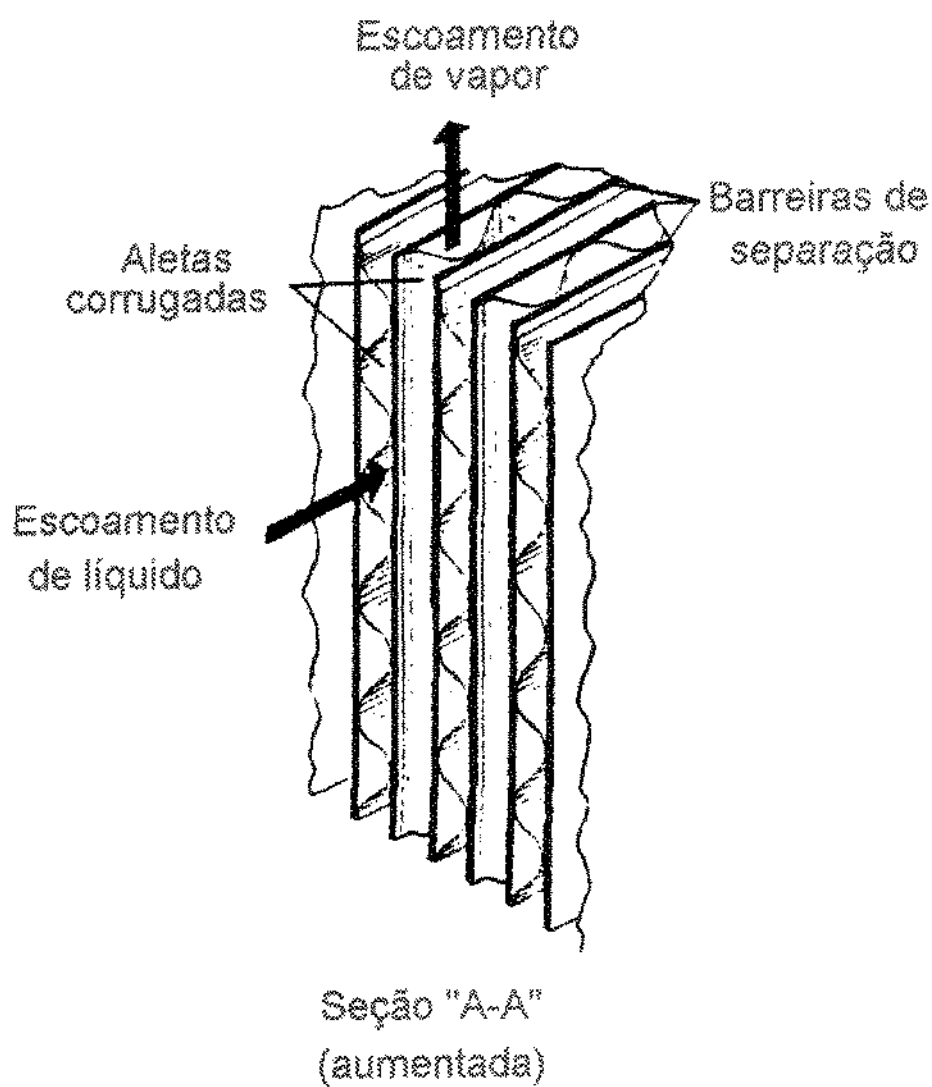


FIGURA 3.5 Escoamento na Região de Transferência de Calor

Obviamente, as realizações físicas acima mencionadas são apenas 3 de muitas outras possibilidades. Os fatores a serem considerados são muito numerosos. Área de transferência de calor por unidade de volume é certamente um fator a ser considerado. Se a área de transferência de calor é muito pequena, uma pressão muito elevada na seção de enriquecimento pode ser exigida para obter o efeito desejável na destilação SRV.

Na destilação extrativa, a aplicação deste tipo de integração térmica pode fazer uso da existência de uma diferença de temperatura adequado, como característica própria do processo. Esta diferença de temperatura na destilação extrativa, assim como a concentração do solvente em cada seção da coluna é dependente da relação de vazão de solvente para vazão de alimentação da mistura azeotrópica (S/F) e da razão de refluxo externa (r). Para obter a diferença de temperatura mínima necessária para o processo de integração térmica pode-se então recorrer adicionalmente ao emprego de pressões diferentes em cada seção.

Na proposta inicial, feita por MAH *et alii* (1977) para destilação criogênica de hidrocarbonetos, a seção de enriquecimento foi pressurizada para alcançar a diferença de temperatura necessária para a integração térmica SRV. Como no caso da destilação extrativa do sistema etanol/água/etileno glicol trabalha-se a coluna a temperaturas muito mais elevadas, parece ser mais interessante elevar a diferença natural de temperatura entre as seções da coluna principalmente pela redução da pressão na seção de esgotamento. Com isto, diminui-se também a temperatura no "reboiler", viabilizando o emprego de vapor de aquecimento a menor pressão.

A simulação conduzida por MAH *et alii* (1977) para separações criogênicas de misturas de ponto de ebulição

próximos mostraram uma redução substancial (50 - 75%) no consumo de vapor e água de refrigeração para destilação SRV em comparação à destilação convencional.

FITZMORRIS & MAH (1980) apresentaram análise da eficácia termodinâmica em um "splitter" para a mistura etileno/etano. Várias configurações de integração foram propostas, como recompressão de vapor e destilação SRV, e comparadas à destilação convencional, sendo que a destilação SRV se apresentou muito mais eficiente que as outras duas.

SHIMIZU & MAH (1983) estudaram as características dinâmica da destilação SRV para a mistura binária etileno/etano e apresentaram as modificações nos perfis de vazão de líquido e vapor e no perfil de composição da fase líquida e o efeito desta integração térmica no consumo de energia do "reboiler" para colunas em regime permanente. Observaram que em colunas integradas termicamente por esta técnica as vazões de líquido e vapor aumentam na parte inferior da seção de enriquecimento e na parte superior da seção de esgotamento devido à transferência de calor entre as seções da coluna e que menores razões de refluxo externa são utilizadas para encontrar a mesma especificação de produto de topo.

SHIMIZU *et alii* (1985) propuseram um esquema de controle para coluna de destilação binária etileno/etano integrada termicamente pela técnica SRV.

TAKAMATSU *et alii* (1988) apresentaram um novo método (IHIPAC - Internal Heat-Integrated Packed distillation Column) para destilação da mistura metanol/água, no qual a redução no consumo de energia é realizada pela técnica SRV. Uma queda de aproximadamente 30% nos gastos energéticos foi

conseguida quando comparada coluna integrada termicamente à
coluna convencional à razão de refluxo mínima.

4. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

O desenvolvimento do presente trabalho envolveu a relação dos sistemas para o estudo, uma avaliação prévia das possibilidades de integração térmica SRV, o ajuste de modelos termodinâmicos aos dados de equilíbrio, modificações no programa de destilação baseado no método de NAPHTALI & SANDHOLM (1971) e, por fim, a simulação rigorosa da destilação em diferentes condições operacionais.

O sistema básico escolhido para o estudo foi a mistura etanol/água/etileno glicol, visto que a separação da mistura etanol/água no Brasil, tornou-se de grande interesse nacional principalmente após a implantação do Programa Nacional do Alcool (Proálcool), criado por força da brusca elevação dos preços internacionais do petróleo ocorrido nos anos 70 e saudado no início como grande alternativa nacional para a substituição da gasolina. Enquanto, no Brasil o Proálcool é fortemente criticado, na Alemanha considera-se o emprego do bioetanol, pelo menos como aditivo, a exemplo que já fazem os Estados Unidos. O interesse que este produto desperta nesses países, embora neler seu custo supere o da gasolina, decorre de sua reconhecida capacidade de aumentar a octanagem dessa última, substituindo o chumbo tetraetila, além de contribuir para a redução da emissão de poluentes. No Brasil, além dessas vantagens, uma outra se apresenta: o etanol pode adquirir crescente competitividade com a gasolina, pela melhoria do desempenho técnico e energético de usinas e destilarias.

O presente trabalho está baseado principalmente na simulação da destilação SRV para este sistema.

Para contrastar resultados e conclusões, selecionou-se como segundo sistema o ternário acetona/metanol/água, que tem como característica dar origem a uma destilação extrativa com um solvente de volatilidade mais elevada que os usualmente empregados neste processo. WEISS & ARLT (1987), na modelagem da transferência de massa na destilação extrativa, utilizaram dois solventes para romper o ponto azetrópico da mistura acetona/metanol. O primeiro, 1,2-propileno glicol, gera um sistema ternário do tipo do anterior, ou seja, o solvente utilizado na separação da mistura azeotrópica apresenta baixa volatilidade, mas o segundo, água, possibilita o estudo da destilação SRV em colunas de destilação extrativa onde o solvente terá participação apreciável como componentente no produto de topo.

A seguir apresenta-se um estudo preliminar sobre as possibilidades de integração térmica SRV na destilação extrativa etanol/água/etileno glicol, procurando estabelecer os pontos de partida para a simulação rigorosa do processo.

4.1. AVALIAÇÃO TEÓRICA DAS POSSIBILIDADES DE INTEGRAÇÃO TÉRMICA E SELEÇÃO DE CONFIGURAÇÕES BÁSICAS PARA ESTUDO

Análises preliminares para o sistema etanol/água/etileno glicol foram efetuadas para verificar a viabilidade deste tipo de integração térmica na destilação extrativa e para selecionar algumas configurações básicas, a partir das quais se pretende iniciar a simulação rigorosa do processo de destilação.

Através de um programa para cálculo de temperatura de ponto de bolha foram obtidos dados para descrever curvas de equilíbrio pseudo-binárias da mistura etanol/água, permitindo estudar o efeito da concentração de etileno glicol na fase líquida sobre a volatilidade relativa, sua presença na fase vapor e o efeito da pressão sobre a volatilidade relativa e a temperatura de ponto de bolha.

Devido à baixa volatilidade do etileno glicol, a sua concentração na fase vapor pode ser negligenciada e sua concentração na fase líquida considerada constante. Isto torna possível reduzir o sistema ternário a um pseudo-binário. Tal aproximação foi sugerida por VAN WINKLE (1967) para destilação extrativa com solventes muito pouco voláteis. LYNN & HANSON (1986) usaram esta aproximação para investigar o consumo de energia da destilação extrativa da mistura etanol/água com etileno glicol como solvente. No método pseudo-binário as composições são calculadas em base livre de solvente. MEIRELLES & TELIS (1994) utilizaram-se também desta idéia no estudo da transferência de massa na destilação extrativa em colunas de recheio.

Para este sistema, MEIRELLES *et alii* (1992) ajustaram parâmetros dependentes de temperatura para o modelo NRTL. A equação utilizada para o cálculo da pressão de vapor foi a de Antoine, os parâmetros estão no **APÊNDICE C, TABELA C4**. Este conjunto de parâmetros foi utilizado para gerar os dados apresentados a seguir.

Na **FIGURA 4.1** apresenta-se o efeito da concentração de etileno glicol na curva de equilíbrio pseudo-binária da mistura etanol/água. Devido a baixa volatilidade do etileno glicol, pode-se analisar a mistura ternária como uma mistura pseudo-binária e além do etileno glicol romper o ponto azeotrópico da mistura etanol/água, com aumento de

sua concentração na fase líquida, há uma melhora na volatilidade relativa da mistura originalmente azeotrópica.

Mas com a fração molar de etileno glicol maior que 0,4, seu efeito sobre a volatilidade relativa de mistura pseudo-binária etanol/água (fração molar de etanol na fase líquida maior que 0,8) já não é mais tão significativo. Isto pode ser observado na **FIGURA 4.1** e mais nitidamente na **FIGURA 4.2** para mistura pseudo-binária etanol/água com fração molar de etanol na fase líquida em base livre de solvente igual a 0,95.

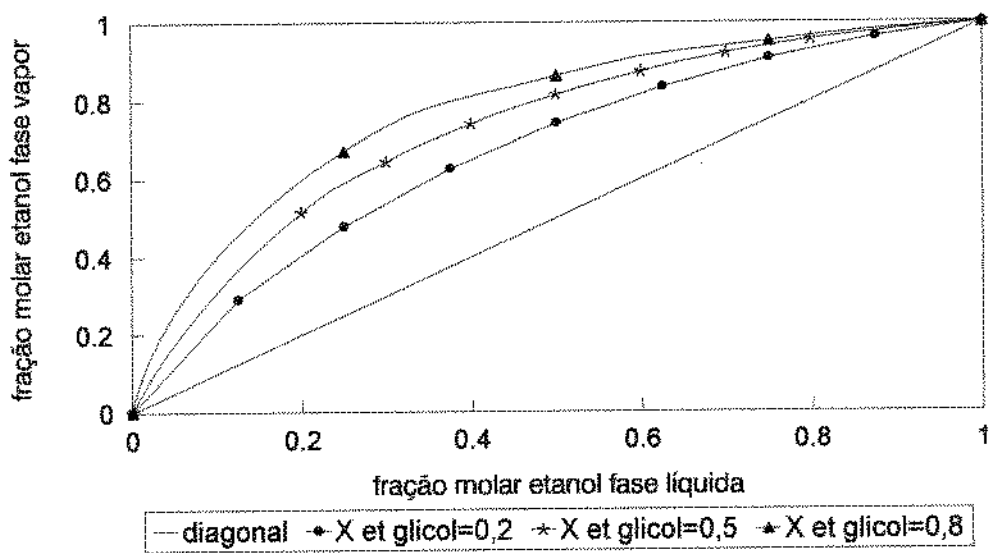


FIGURA 4.1 Curvas de Equilíbrio Pseudo-binária da Mistura Etanol/Água

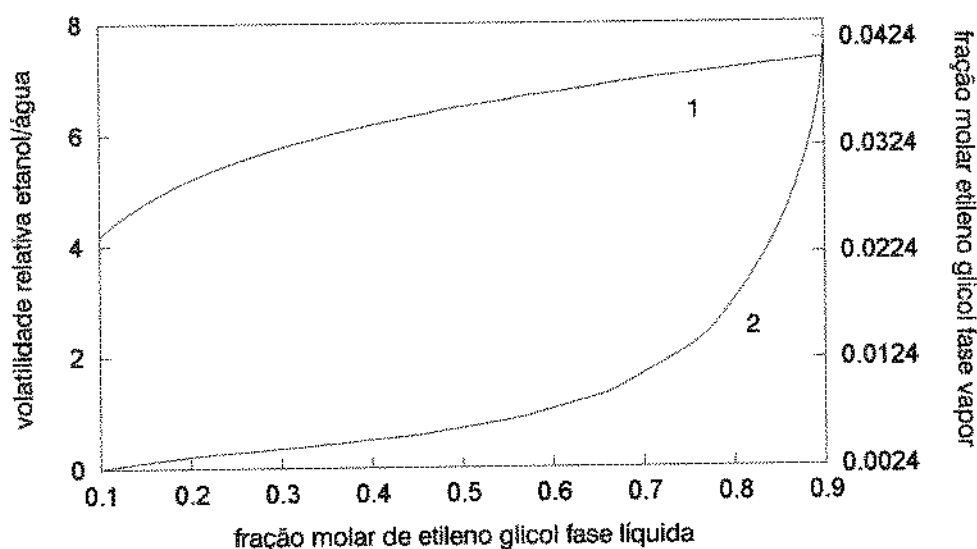


FIGURA 4.2 Influência da Fração Molar de Etileno Glicol na Volatilidade Relativa da Mistura Etanol/Água
Curva 1 Volatilidade Relativa da Mistura Etanol/Água
Curva 2 Fração Molar do Etileno Glicol na Fase Vapor

Deve-se notar que para concentrações muito elevadas de etileno glicol na fase líquida (maiores que 0,8), sua concentração na fase vapor já é significativa, não sendo mais correto tratar o sistema como pseudo-binário.

A **FIGURA 4.3** representa a temperatura de ponto de bolha do sistema etanol/água/etileno glicol em relação à pressão. MAH et alii (1977) recomendaram que a diferença de pressão entre as duas seções da coluna integrada termicamente deveria garantir uma diferença de temperatura de 27,8°K entre pratos integrados. Pode-se então concluir de uma análise dos resultados numéricos utilizados para a construção da **FIGURA 4.3** que uma diferença de temperatura viável para integração é alcançada quando se opera a seção de esgotamento a uma pressão inferior a 1 atm. Por exemplo, operando a seção de esgotamento a 0,4 atm e fração molar de etileno glicol igual a 0,4 e a de enriquecimento a 1 atm e

fração molar de etileno glicol igual a 0,7, obtem-se uma diferença de temperatura de 32,6°C.

Embora seja desejável reduzir a pressão da seção de esgotamento, este valor não deverá ser inferior à 0,4 atm, pois a volatilidade relativa etanol/água cai acentuadamente a pressões menores que esta. Esta conclusão pode ser verificada na **FIGURA 4.4**, volatilidade relativa etanol/água em relação à pressão.

Além desta possibilidade de integração térmica, 0,4 e 1 atm, outras combinações são factíveis de serem estudadas, todas permitindo uma diferença de temperatura superior ou muito próxima ao determinado por MAH et alii (1977). Algumas destas possibilidades encontram-se na **TABELA 4.1**, todas permitindo uma diferença de temperatura superior a 25°C.

Os dados da **TABELA 4.1** foram gerados da seguinte forma. Admitindo-se o sistema como pseudo-binário, para as condições operacionais selecionadas, $S/F=1,0$ e $r=0,5$, pode-se calcular as concentrações de etileno glicol por:

$$x_3 = \frac{S}{S+R}$$

$$x'_3 = \frac{S}{S+R+F}$$

sendo x_3 - fração molar de etileno glicol na fase líquida na seção de enriquecimento, x'_3 - fração molar de etileno glicol na fase líquida na seção de esgotamento, S vazão de alimentação de etileno glicol, R vazão que retorna à coluna como refluxo e F vazão de alimentação de etanol/água.

Após fornecidas as pressões para cada seção da coluna, a temperatura pode ser calculada pelo programa de ponto de bolha.

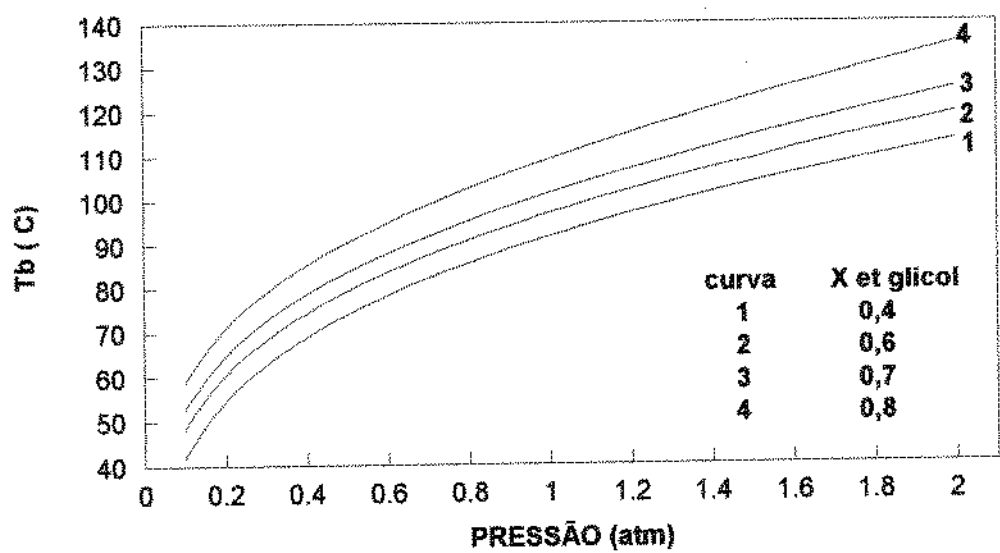


FIGURA 4.3 Efeito da Pressão sobre a Temperatura de Ponto de Bolha da Mistura Etanol/Água

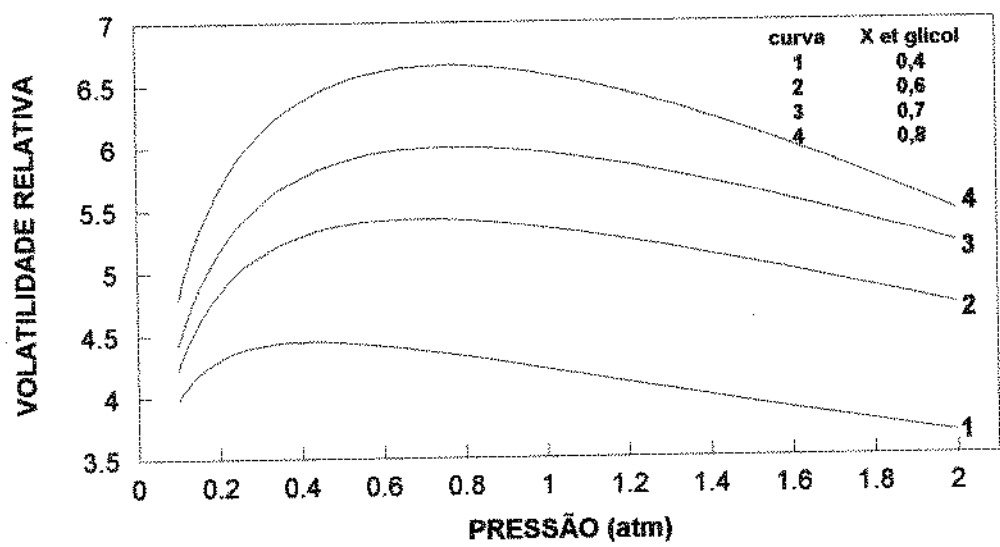


FIGURA 4.4 Efeito da Pressão sobre a Volatilidade Relativa do Sistema Etanol/Água

TABELA 4.1 Pressões das seções da coluna que possibilitem diferença de temperatura viável de integração térmica.

P	P	x_3	x_3'	ΔT	S/F	r
seção de esgotamento (atm)	seção de enriquecimento (atm)			(°C)		
0,4	1,0	0,7	0,4	32,6	1,0	0,5
0,5	1,0	0,7	0,4	27,5	1,0	0,5
0,6	1,1	0,7	0,4	26,0	1,0	0,5
0,7	1,3	0,7	0,4	27,3	1,0	0,5

x_3 e x_3' - fração molar do etileno glicol na seção de enriquecimento e na seção de esgotamento respectivamente.

A configuração básica das colunas a serem simuladas apresentam 26 estágios teóricos, com solvente sendo alimentado no estágio 24 e a mistura etanol/água na proporção de 0,85:0,15 em fração molar sob a forma de líquido saturado no estágio 14.

As variáveis operacionais, vazão de solvente por vazão de alimentação da mistura azeotrópica (S/F) e razão de refluxo externa (r) serão variadas na faixa de 0,5 a 1,5 e 0,5 a 2,0, respectivamente, para analisar o comportamento de colunas convencionais e integrada termicamente e efetuar comparações.

A possibilidade de parte da coluna operar a pressões superiores à atmosférica tornou necessário um novo ajuste das equações de equilíbrio para incorporar a não idealidade da fase vapor. Esta parte do desenvolvimento é apresentada no item a seguir.

4.2. EQUILÍBRIO DE FASES

Para a simulação de processos químicos, como a destilação, são requeridas estimativas de propriedades de mistura. Como não é possível obter todos os dados para a mistura particular nas condições de temperatura, pressão e composição correspondentes à do estudo, é necessário, então, manipular os poucos dados experimentais de tal forma a obter-se a melhor interpolação e extrapolação.

Para o cálculo da composição das fases em equilíbrio no processo de destilação deve-se partir da condição de equilíbrio termodinâmico para cada componente j na mistura, dada por:

$$f_j^V = f_j^L \quad (4.2.1)$$

Tem-se pela definição de coeficiente de fugacidade:

$$\phi_j = \frac{f_j^V}{y_j P} \quad (4.2.2)$$

e pela definição de coeficiente de atividade:

$$\gamma_j = \frac{f_j^L}{x_j f_j^o} \quad (4.2.3)$$

onde f_j^o é fugacidade do líquido j puro à temperatura e pressão do sistema.

$$f_j^o = P_{vj} \phi_j^S \exp \int_{P_{vj}}^P \frac{V_j^L}{RT} dP \quad (4.2.4)$$

Substituindo (4.2.2), (4.2.3), (4.2.4) em (4.2.1)

$$y_j P = \gamma_j x_j P_{vj} F_j \quad (4.2.5)$$

$$F_j = \frac{\phi_j^s}{\phi_j} \exp \int_{P_{vj}}^P \frac{V_j^L}{RT} dP \quad (4.2.6)$$

Para líquidos não associados e pressões não muito elevadas ϕ_j^s é próximo da unidade. A temperatura muito abaixo da crítica, um líquido é aproximadamente incompressível. Nestes casos, o efeito da pressão na fugacidade da fase líquida não é muito grande, a menos que a pressão seja muito elevada ou a temperatura muito baixa.

Então:

$$\phi_j y_j P = \gamma_j x_j P_{vj} \quad (4.2.7)$$

A constante de equilíbrio k_j assume a forma:

$$k_j = \frac{y_j}{x_j} = \frac{\gamma_j P_{vj}}{\phi_j P} \quad (4.2.8)$$

4.2.1. FASE VAPOR

Para prever com exatidão equilíbrio de fases envolvendo fase vapor a pressões acima da atmosférica, desvios da lei dos gases ideais devem ser levados em consideração. A equação do Virial truncada no segundo termo é um método simples, mas exato a moderadas densidades e tem sido empregada na predição do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).

A equação do Virial relaciona o fator de compressibilidade a variáveis intensivas e independentes de composição, temperatura e pressão. Através de manipulações termodinâmicas, esta equação fornece a fugacidade da fase vapor, que é usada para obter o coeficiente de distribuição e a volatilidade relativa.

Como os sistemas são geralmente especificados por temperatura, pressão e composição, a forma mais conveniente da equação do Virial é:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (4.2.9)$$

onde

$$B = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M y_i y_j B_{ij}(T) \quad (4.2.10)$$

O método desenvolvido por HAYDEN & O'CONNELL (1975) para predição do segundo coeficiente do Virial usa somente propriedades críticas e parâmetros moleculares. No **APÊNDICE B** encontram-se as equações propostas por HAYDEN & O'CONNELL as quais foram utilizadas neste trabalho para o cálculo de B_{ij} .

O coeficiente de fugacidade é dado por:

$$\ln \phi_i = \left[2 \sum_{j=1}^M y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (4.2.11)$$

As propriedades físicas e os parâmetros moleculares dos componentes das misturas se encontram no **APÊNDICE C**, **TABELAS C5 e C6**.

4.2.2. FASE LÍQUIDA

O excesso de energia livre de Gibbs G^{ex} para misturas multicomponente e o coeficiente de atividade dos componentes estão relacionados pelas equações abaixo:

$$G^{ex} = RT \left(\sum_{j=1}^M n_j \ln \gamma_j \right) \quad (4.2.12)$$

$$RT \ln \gamma_j = \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i} \quad (4.2.13)$$

Muitas expressões semi-empíricas têm sido propostas na literatura para relacionar G^{ex} principalmente à composição da mistura. Todas estas expressões contém parâmetros ajustáveis à dados experimentais e permitem o cálculo do coeficiente de atividade em função da composição da mistura. Os principais modelos sugeridos são as equações NRTL, Wilson e UNIQUAC, cuja grande vantagem é permitir a extensão dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos a sistemas binários para o cálculo do equilíbrio em sistemas multicomponentes contendo os mesmos constituintes.

Neste caso, poupam-se esforços experimentais, pois os dados de equilíbrio são requeridos somente para misturas binárias constituintes do sistema multicomponente. Além disso, a predição do equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes feita de acordo com esta metodologia tem compatibilidade comprovada com a exatidão exigida na simulação de processos.

Os parâmetros para os modelos de excesso de energia livre de Gibbs NRTL, Wilson e UNIQUAC para os sistemas etanol (1) - água (2), etanol (1) - etileno glicol (3) e

água (2) - etileno glicol (3) foram obtidos por regressão a dados experimentais isobáricos e isotérmicos (GMEHLING et alii, 1981 e GMEHLING et alii, 1982) utilizando o método da máxima verossimilhança. Para este ajuste utilizou-se o programa listado no livro "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", PRAUSNITZ et alii (1980), modificado para incluir parâmetros dependentes da temperatura no caso dos modelos acima citados. A **TABELA 4.2** apresenta os resultados destas regressões em termos dos desvios relativos médios obtidos e as faixas de temperatura e pressão dos dados empregados. Pode-se notar que os desvios observados para o binário etanol (1) - etileno glicol (3) são significativamente menores no caso do modelo NRTL, enquanto que para os outros binários a diferença entre os resultados observados segundo os três modelos não é expressiva. Por este motivo, optou-se pelo modelo NRTL. Estes parâmetros são apresentados no **APÊNDICE A, TABELA A1**.

Para o sistema acetona(1) - metanol(2) - água(3) foram ajustados somente parâmetros para o modelo NRTL, devido à sua proximidade com o sistema anterior. Os dados experimentais foram extraídos de GMEHLING et alii (1981) e GMEHLING et alii (1982). Estes parâmetros se encontram no **APÊNDICE A, TABELA A2**. Os desvios para pressão e fração molar da fase vapor são apresentados na **TABELA 4.3**.

A pressão de vapor foi calculada pela equação de Antoine e os parâmetros estão listados no **APÊNDICE C, TABELA C4**.

TABELA 4.2 Desvios Médios da Pressão e Fração Molar da Fase Vapor para o Sistema Etanol/Água/Etileno Glicol

SISTEMA	MODELO	$\frac{P^{exp} - P^{calc}}{P^{exp}}$	$\frac{y_1^{exp} - y_1^{calc}}{y_1^{exp}}$	P (mmHg)	T (°C)
ETANOL (1)	NRTL	0,0239	0,0274	760-	78,2-
ETILENO GLICOL (3)	WILSON	0,0847	0,0385	3863	141,8
	UNIQUAC	0,2159	0,0527		
ETANOL (1)	NRTL	0,0231	0,0249	760	78,3-
ÁGUA (2)	WILSON	0,0237	0,0256		190,0
	UNIQUAC	0,0222	0,0120		
ÁGUA (2)	NRTL	0,0371	0,0439	747	99,6-
ETILENO GLICOL (3)	WILSON	0,0288	0,0367		196,7
	UNIQUAC	0,0281	0,0475		

TABELA 4.3 Desvios Médios da Pressão e Fração Molar da Fase Vapor no Ajuste de Parâmetros para o Modelo NRTL.

SISTEMA	$\frac{P^{exp} - P^{calc}}{P^{exp}}$	$\frac{y_1^{exp} - y_1^{calc}}{y_1^{exp}}$	P (mmHg)	T (°C)
ACETONA (1)	0,0018	0,0225	127,0-760	25,0-64,5
METANOL (2)				
ACETONA (1)	0,0094	0,0262	42,2-	35,0-100,0
ÁGUA (3)			2766,65	
METANOL (2)	0,0194	0,0110	760	64,5-100,0
ÁGUA (3)				

4.3. CÁLCULOS DE DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE POR LINEARIZAÇÃO

Os trabalhos anteriores de simulação SRV, empregam sistemas com desvios muito pequenos da idealidade (MAH et alii, 1977; SHIMIZU & MAH, 1983; SHIMIZU et alii, 1985) ou então binários que não apresentam azeotropia, como metanol/água (TAKAMATSU et alii, 1988). Neste caso, os autores optaram por empregar programas de simulação mais simples baseados em métodos matriciais como o de Wang-Henke. A extensão deste tipo de trabalho a sistemas com forte não-idealidade, com a presença de azeótropos e a processos não convencionais de destilação recomenda-se o emprego de programas mais adequados ao caso em questão.

Por este motivo, optou-se pelo algoritmo sugerido por NAPHTALI & SANDHOLM (1971), que apresenta as seguintes vantagens:

1. Solução não ideal e eficiência de Murphree são levados em conta.
2. Qualquer número de correntes de alimentação e retiradas laterais podem ser especificados e condições ao redor do "reboiler" e condensador podem ser especificadas de maneira desejada.
3. Convergência rápida quando a solução está próxima.

As equações de balanço de massa, energia e equilíbrio de fase são agrupadas para cada componente e cada estágio. O grupo resultante das equações tem uma estrutura de bloco tridiagonal, que permite rápida solução pelo método de Newton-Raphson.

Para cada estágio n (FIGURA 4.5) pode-se estabelecer um grupo de relações independentes, "funções discrepância" $F_k(n, j)$, que devem ser satisfeitas:

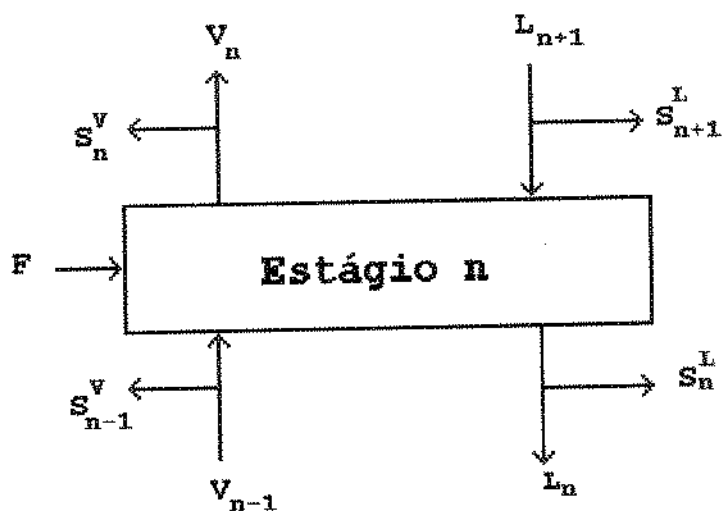


FIGURA 4.5 Representação Esquemática de um Estágio

Balanco de massa do componente j (k=1):

$$F_{1(n,j)} = \left[1 + \frac{S_n^L}{L_n} \right] l_{n,j} + \left[1 + \frac{S_n^V}{V_n} \right] v_{n,j} - v_{n-1,j} - l_{n+1,j} - f_{n,j} = 0 \quad (4.3.1)$$

$n=2, 3, \dots, N-1$

$$F_{1(1,j)} = \left[1 + \frac{S_1^L}{L_1} \right] l_{1,j} + \left[1 + \frac{S_1^V}{V_1} \right] v_{1,j} - l_{2,j} - f_{1,j} = 0 \quad (4.3.2)$$

$$F_{1(N,j)} = \left[1 + \frac{S_N^L}{L_N} \right] l_{N,j} + \left[1 + \frac{S_N^V}{V_N} \right] v_{N,j} - l_{N+1,j} - f_{N,j} = 0 \quad (4.3.3)$$

V_n é o destilado e L_1 é o produto de fundo

Balanco de energia (k=2)

$$F_{2(n)} = \left[1 + \frac{S_n^L}{L_n} \right] h_n + \left[1 + \frac{S_n^V}{V_n} \right] H_{n,j} - H_{n-1} - h_{n+1} - h_{f,n} = 0 \quad (4.3.4)$$

$$n = 2, 3, \dots, N-1$$

Se o calor removido do condensador e o calor adicionado ao "reboiler" forem variáveis especificadas

$$Q_1 = \left[1 + \frac{S_1^L}{L_1} \right] h_1 + \left[1 + \frac{S_n^V}{V_n} \right] H_1 - h_2 - h_{f,1} \quad (4.3.5)$$

$$Q_N = \left[1 + \frac{S_N^L}{L_N} \right] h_N + \left[1 + \frac{S_N^V}{V_N} \right] H_N - H_{N-1} - h_{f,N} \quad (4.3.6)$$

Estas equações podem ser usadas para gerar $F_2(1)$ e $F_2(N)$.

Se, por outro lado, a razão de refluxo e a vazão de destilado forem variáveis especificadas, as funções $F_2(1)$ e $F_2(N)$ são obtidas como abaixo:

$$F_{2(1)} = \sum_j l_{1,j} - L_1 = 0 \quad (4.3.7)$$

$$j=1, 2, \dots, M$$

$$L_1 = \sum_n \sum_j f_{n,j} - V_N - \sum_n (S_n^L + S_n^V) \quad (4.3.8)$$

$$n=1, 2, \dots, N$$

$$j=1, 2, \dots, M$$

$$F_{2(N)} = \sum_j l_{N,j} - L_N = 0 \quad (4.3.9)$$

Condições de equilíbrio com eficiência de Murphree
($k=3$)

$$F_{3(n,j)} = \eta_{n,j} k_{n,j} l_{n,j} / L_n - V_{n,j} + (1 - \eta_{n,j}) v_{n-1,j} V_n / V_{n-1} = 0 \quad (4.3.10)$$

Para o "reboiler", a eficiência é 1, ou seja $\eta_{1,j} = 1$ para todos os j 's.

As equações (4.3.1)-(4.3.10) compõem um vetor de "funções discrepância":

$$F(x) = \begin{Bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{Bmatrix} = 0 \quad (4.3.11)$$

que contém $N(2M+1)$ elementos, e que pode ser resolvido para as variáveis desconhecidas:

$$x = \begin{Bmatrix} 1 \\ v \\ T \end{Bmatrix} \quad (4.3.12)$$

A equação (4.3.11) pode ser resolvida por iteração de Newton - Raphson, utilizando convergência simultânea de todas as variáveis independentes x .

Na iteração de Newton - Raphson um novo grupo de valores, x_r é gerado de uma estimativa prévia, x_{r-1} , da seguinte forma:

$$x_r = x_{r-1} - F_{r-1}(x_{r-1}) / \left(\partial F / \partial x \right) \Big|_{x_{r-1}} \quad (4.3.13)$$

Quando $|x_r - x_{r-1}|$ é suficientemente pequeno, o grupo correto de valores de x foi encontrado e a iteração cessa.

No caso da destilação SRV a única função discrepância a ser modificada é a $F_2(n)$, o balanço de energia (conforme ilustrado na FIGURA 4.6).

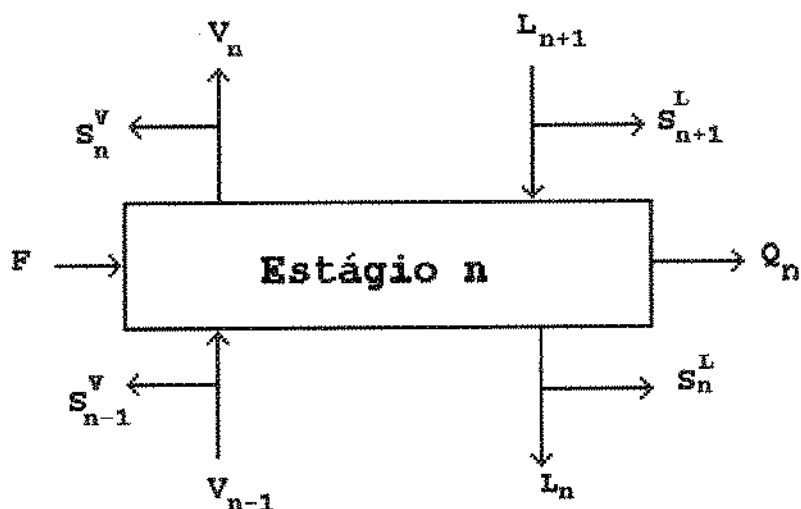


FIGURA 4.6 Representação Esquemática de um Estágio na Destilação SRV

$$F_{2(n)} = \left[1 + \frac{S_n^L}{L_n} \right] h_n + \left[1 + \frac{S_n^V}{V_n} \right] H_{n,j} - H_{n-1} - h_{n+1} - h_{f,n} - Q_n = 0 \quad (4.3.14)$$

onde

$Q_n = UA\Delta T$. ΔT é a diferença de temperatura entre pratos integrados termicamente e UA coeficiente global de transferência de calor multiplicado pela área de troca térmica.

O termo Q_n é devido à integração térmica entre as seções de enriquecimento e esgotamento da coluna.

Deve-se ainda modificar a equação de balanço de entalpia para o primeiro estágio da seção de enriquecimento e para o último estágio da seção de esgotamento, em função da operação das seções da coluna a diferentes pressões.

Considera-se como primeiro estágio da seção de enriquecimento o estágio (n+1) e o último da seção de esgotamento o estágio (n).

Para o estágio (n+1), o termo $V_n H_n$ deve ser substituído por $V_n H_n^\circ$ onde H_n° é a entalpia do vapor após compressão para atingir a pressão da seção de enriquecimento. Deve-se tomar cuidado para garantir que a corrente de vapor se mantenha completamente vaporizada, ou seja, à pressão da seção de enriquecimento a temperatura da corrente de vapor deve ser igual a temperatura de seu ponto de orvalho.

Para o estágio (n), o termo $L_{n+1} h_{n+1}$ deve ser substituído por $L_{n+1} h_{n+1}^\circ$ onde h_{n+1}° é a entalpia do líquido na temperatura do ponto de bolha correspondente à pressão da seção de esgotamento, ou seja, após a expansão. Normalmente, o refluxo líquido será uma mistura de duas fases após a expansão. Mas, para efeito de simplificação, supõe-se que essa mistura será resfriada até o seu ponto de bolha.

4.3.1. DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA DE SIMULAÇÃO

O algoritmo sugerido por NAPHTALI & SANDHOLM foi implantado como programa na versão sugerida por FREDENSLUND et alii (1977). Constatou-se que a versão apresentava problemas de convergência quando a subrotina para determinação da entalpia de excesso H^{ex} era incluída na simulação. Como a exclusão deste cálculo provoca diferenças pouco significativas nos resultados (da ordem de 3-4%, segundo FREDENSLUND et alii, 1977), optou-se por desconsiderar o excesso de entalpia nas simulações que

foram realizadas. Posteriormente, o programa sofreu diferentes modificações para adaptá-lo à destilação SRV, ao modelo de cálculo de equilíbrio de fases selecionado e para aprimorar diferentes aspectos da simulação. Estas modificações são detalhadas a seguir

4.3.1.1. ENTRADA DE PERFIS INICIAIS DE VAZÃO TOTAL DE LÍQUIDO E VAPOR, DE TEMPERATURA E DE FRAÇÕES MOLARES DAS FASES LÍQUIDA E VAPOR

Devido à grande dependência de valores iniciais para as variáveis calculadas, tornou-se necessário para uma rápida convergência do programa a entrada dos perfis de vazão total de líquido e vapor, de temperatura e de frações molares das fases líquida e vapor na destilação extrativa, obtidos previamente por simulação pelo método da relaxação e posteriormente melhorados por perfis obtidos pelo próprio programa.

4.3.1.2. MODELO NRTL

O Modelo NRTL para cálculo do coeficiente de atividade foi incorporado ao programa original, na medida em que este modelo foi selecionado para descrever o equilíbrio nos sistemas ternários estudados (vide TABELA 2 e 3).

4.3.1.3. CÁLCULO DE ENTALPIA

Equações com dependência da temperatura para o cálculo dos calores específicos molares das substâncias puras nas forma líquida e vapor e do calor de vaporização foram incorporadas ao programa original, buscando assim uma melhor descrição das entalpias do líquido e vapor em cada estágio da coluna de destilação. Estas equações foram extraídas do "DATA COMPILATION TABLES OF PROPERTIES OF PURE

COMPOUNDS" (DAUBERT & DANNER, 1985) e são apresentadas a seguir. Dada a grande faixa de temperatura que normalmente se observa em uma coluna de destilação extrativa, considerou-se que esta modificação no cálculo dos calores específicos e latentes das substâncias puras teria maior importância para a determinação das entalpias das misturas de líquido e vapor e, portanto, na simulação do processo, do que o excesso de entalpia.

CALOR ESPECÍFICO MOLAR PARA SUBSTÂNCIA PURA LÍQUIDA

$$C_{l,j} = A_1 + B_1 T + C_1 T^2 + D_1 T^3 \quad (4.3.1.1)$$

CALOR ESPECÍFICO MOLAR PARA SUBSTÂNCIA PURA VAPOR

$$C_{v,j} = A_2 + B_2 \exp(-C_2/T^{D_2}) \quad (4.3.1.2)$$

CALOR DE VAPORIZAÇÃO

$$H_j^o = A_3 (1 - T_r)^{[B_3 + C_3 T_r + D_3 T_r^2 + E_3 T_r^3]} \quad (4.3.1.3)$$

Estes parâmetros se encontram no **APÊNDICE C, TABELAS C1, C2 e C3**.

Portanto, as entalpias do líquido e vapor são calculadas da seguinte maneira:

ENTALPIA DO LÍQUIDO

Para o componente j:

$$\Delta h_j = \int_{T_1}^{T_2} C_{l,j} dT \quad (4.3.1.4)$$

onde T_1 é a temperatura de referência e T_2 a temperatura do estágio.

Substituindo a equação (4.3.1.1) em (4.3.1.4) obtém-se:

$$\Delta h_j = A_1 T + \frac{B_1 T^2}{2} + \frac{C_1 T^3}{3} + \frac{D_1 T^4}{4} + \frac{E_1 T^5}{5} \Big|_{T_1}^{T_2} \quad (4.3.1.5)$$

Para o estágio n:

$$h_n = \sum_{j=1}^M \Delta h_j \cdot l_{n,j} \quad (4.3.1.6)$$

ENTALPIA DO VAPOR

Para o componente j:

$$\Delta H_j = H_j^0 \Big|_{T_1}^{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} C_{v,j} dT \quad (4.3.1.7)$$

Substituindo a equação (4.3.1.2), expandindo o termo exponencial em série de Taylor e truncando no 26º termo obtém-se:

$$\Delta H_j = H_j^0 \Big|_{T_1}^{T_2} + (A_2 + B_2) T \Big|_{T_1}^{T_2} + \sum_{m=1}^{25} \frac{(-1)^m B_2 C_2^m}{m!(1-m)} T^{(1-mD_2)} \Big|_{T_1}^{T_2} \quad (4.3.1.8)$$

Para o estágio n

$$H_n = \sum_{j=1}^M \Delta H_j \cdot v_{n,j} \quad (4.3.1.9)$$

Para a construção da matriz Jacobiana utilizada no programa desenvolvido por NAPHTALI & SANDHOLM (1971) é necessário a derivada das entalpias em relação à temperatura do estágio. Portanto, a derivada da entalpia do líquido é:

$$\frac{\partial h_n}{\partial T_n} = \sum_{j=1}^M C_{l,j} l_{n,j} \Big|_{T_n} \quad (4.3.1.10)$$

e a derivada da entalpia do vapor:

$$\frac{\partial H_n}{\partial T_n} = \sum_{j=1}^M C_{v,j} v_{n,j} \Big|_{T_n} \quad (4.3.1.11)$$

4.3.1.4. CÁLCULO DE TEMPERATURA DE PONTO DE BOLHA E DE PONTO DE ORVALHO

Como as seções da coluna operam a pressões diferentes, é necessário que o líquido que vai entrar na seção de esgotamento, após ser expandido, se mantenha totalmente liquefeito e o vapor que vai entrar na seção de enriquecimento, após ser comprimido, se mantenha completamente vaporizado. Portanto, é importante que se calcule a temperatura de ponto de bolha deste líquido à pressão da seção de esgotamento e a temperatura de ponto de orvalho deste vapor à pressão da seção de enriquecimento, para inclusive poder calcular adequadamente as entalpias destas correntes na sua entrada em cada uma das seções.

Para o cálculo do ponto de bolha e orvalho, as funções objetivo são as seguintes, respectivamente:

$$\sum_{j=1}^M k_j x_j = 1 \quad (4.3.1.12)$$

$$\sum_{j=1}^M \frac{y_j}{k_j} = 1 \quad (4.3.1.13)$$

Como o método utilizado para o cálculo da temperatura de ponto de bolha e orvalho foi o de Newton-Raphson e sabendo que sua convergência aumenta para funções objetivo aproximadamente lineares, as funções objetivo foram redefinidas como:

$$FO(1/T) = \ln \left\{ \sum_{j=1}^M k_j x_j \right\} = 0 \quad (4.3.1.14)$$

$$FO(1/T) = \ln \left\{ \sum_{j=1}^M \frac{y_j}{k_j} \right\} = 0 \quad (4.3.1.15)$$

que tem comportamento mais linear que as primeiras. Uma subrotina para o cálculo destas temperaturas foi incorporada ao programa. Esta subrotina também é utilizada para o cálculo da temperatura de ponto de bolha da mistura azeotrópica alimentada na coluna.

4.3.1.4. PERDA DE CARGA NA COLUNA

À medida que se optou por operar a seção inferior da coluna a pressões baixas, de até 0,4 atm, considerou-se necessário incorporar à simulação uma estimativa da perda de pressão por prato, já que neste tipo de situação a perda total de carga na seção pode se tornar significativa face à pressão de operação desta seção da coluna.

Foi suposta uma perda de carga de 0,01 atm por prato na coluna de destilação, conforme GIORDANO (1985)

4.3.1.6. CÁLCULO PARA TRANSFERÊNCIA DE CALOR ENTRE AS DUAS SEÇÕES DA COLUNA

A equação para cálculo do calor transferido da seção de enriquecimento para a seção de esgotamento é apresentada abaixo:

$$Q_a = UA\Delta T \quad (4.3.1.16)$$

sendo UA uma variável especificada, referente ao coeficiente global de transferência de calor e à área de troca térmica e ΔT a diferença de temperatura entre o par de pratos integrados termicamente. Estes pares de pratos foram escolhidos de maneira que o fundo da coluna, onde a concentração de solvente é elevada e portanto temperatura alta, ficasse livre da integração térmica. Para isso, todos os pratos da seção de enriquecimento foram integrados a pratos da seção de esgotamento, sendo o condensador integrado ao prato de alimentação da mistura azeotrópica, o último prato da seção de enriquecimento ao prato imediatamente abaixo do prato de alimentação da mistura azeotrópica e assim sucessivamente. Como a coluna pré estabelecida tem 26 estágios, e devido a posição da alimentação da mistura azeotrópica ser no estágio 14, o primeiro prato da seção de esgotamento e o "reboiler" ficam sem ser integrados termicamente.

4.3.1.7. CONDENSADOR TOTAL

Foi incorporada à versão inicial do algoritmo a possibilidade de simular colunas com condensador total.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A seguir serão apresentados os resultados das simulações de colunas de destilação extrativa convencional e integrada termicamente para a mistura com solvente de baixa volatilidade, etanol/água/etileno glicol, e para a mistura com solvente que se vaporiza acetona/metanol/água.

Os resultados são apresentados na seguinte sequência. Em primeiro lugar os efeitos da integração térmica sobre os perfis de temperatura, concentração e vazão são analisados e comparados com o processo convencional. A seguir, a discussão se concentra na análise dos efeitos da integração térmica sobre a pureza dos produtos de topo e fundo. Por fim, serão discutidos os impactos em termos de economia de energia da integração térmica SRV.

Deve-se ressaltar que a discussão se baseará principalmente na análise dos resultados obtidos para destilação etanol/água/etileno glicol, para o qual o conjunto de situações simuladas procurou cobrir todo o espectro relevante para o presente estudo. Os resultados obtidos para a destilação acetona/metanol/água serão apresentados com o intuito principal de evidenciar os efeitos da diferença de característica dos solventes sobre as possibilidades da integração térmica SRV.

Para melhor acompanhamento da discussão a seguir, a **TABELA 5.1** fornece o conjunto e a faixa de variáveis estudadas, assim como as especificações nas simulações dos dois processos de destilação.

TABELA 5.1 Variáveis Estudadas e Especificações na Simulação da Destilação

mistura azeotrópica	etanol/água	acetona/metanol
solvente	etileno glicol	água
ponto de ebulição do solvente a 1 atm (°C)	197,3	100,0
número de estágios	26	26
eficiência de Murphree dos pratos	1	1
número do "reboiler"	1	1
número do prato da alimentação da mistura azeotrópica	14	14
estado térmico da mistura azeotrópica alimentada	líquido saturado	líquido saturado
fracção molar dos componentes da mistura azeotrópica na alimentação	0,85/0,15	0,77/0,23
número do prato da alimentação do solvente puro	24	24
número do condensador	26	26
vazão de destilado (mol/h)	85,0	91,5
ΔP_p (atm)	0,01	0,01
S/F	0,4-2,0	3,0 e 6,0
r	0,1-1,0	0,1-1,0
UA (kcal/h°C)	0-10	10-25
ΔP (atm)	0-2,89	1,02

Variáveis especificadas:

1. número de estágios (N)
2. eficiência do estágio (η)
3. localização das alimentações
4. composição ($f_{n,j}$), vazão (S/F) e estado térmico das alimentações
5. pressão da coluna (P)
6. razão de refluxo externa (r)
7. vazão do destilado (D)

Para coluna integrada termicamente:

8. coeficiente global de transferência de calor multiplicado pela área de troca térmica (UA)

Variáveis calculadas:

1. vazão do componente j líquido no estágio n ($l_{n,j}$)
2. vazão do componente j vapor no estágio n ($v_{n,j}$)
3. temperatura do estágio n (T_n)

5.1 MODIFICAÇÕES NOS PERFIS DE TEMPERATURA, VAZÃO E CONCENTRAÇÃO

Para melhor compreensão das mudanças que ocorrem nos perfis de temperatura, vazão e concentração, selecionou-se um caso para cada um dos dois sistemas ternários estudados.

Para o ternário etanol/água/etileno glicol, as especificações das variáveis S/F e r para as colunas convencional e integrada termicamente foram 0,8 e 0,5, respectivamente. A coluna convencional é operada à pressão atmosférica e a coluna integrada garante uma diferença de pressão para o par de pratos integrados (ΔP) de 0,89 atm. A variável UA foi especificada em 10 kcal/h°C.

Para o ternário acetona/metanol/água, as especificações das variáveis S/F e r para as colunas convencional e integrada termicamente foram 3,0 e 0,1 respectivamente. A coluna convencional é operada à pressão atmosférica. Analisando preliminarmente o perfil de temperatura desta coluna convencional, observou-se que para este tipo de destilação extrativa a diferença de temperatura entre as seções da coluna era muito pequena, portanto, optou-se por aumentar a diferença de pressão para o par de pratos integrados termicamente para 1,02 atm. A variável UA foi especificada em 21 kcal/h°C.

Primeiramente pode-se observar na **FIGURA 5.1** os perfis de temperatura para coluna convencional (**curva 1**) e coluna integrada termicamente (**curva 2**), para o sistema etanol/água/etileno glicol. A **curva 1** apresenta a diferença de temperatura natural entre as seções da coluna, que foi explanado anteriormente na **seção 3.1**. Pela operação da coluna a diferentes pressões, neste caso, 0,63 atm no

“reboiler” e 1,5 atm no primeiro prato da seção de enriquecimento, pode-se aumentar esta diferença de temperatura natural, viabilizando assim a integração térmica. Isto pode ser observado na **curva 2**.

Mas, além desta modificação da diferença de temperatura entre as seções da coluna, resultante da diferença de pressão estabelecido entre as seções da coluna, notam-se pequenas modificações no perfil de temperatura derivadas exclusivamente da própria integração térmica. Na destilação extrativa convencional, a constância da concentração de solvente nas duas partes da coluna origina um perfil de temperatura com duas regiões de valores desta variável constante. A integração térmica tem um forte efeito diluidor do solvente, principalmente na região próxima da alimentação da mistura azeotrópica, provocando uma redução da temperatura à medida que se aproxima desta região da coluna. Este efeito é bem nítido no perfil de temperatura da seção de esgotamento.

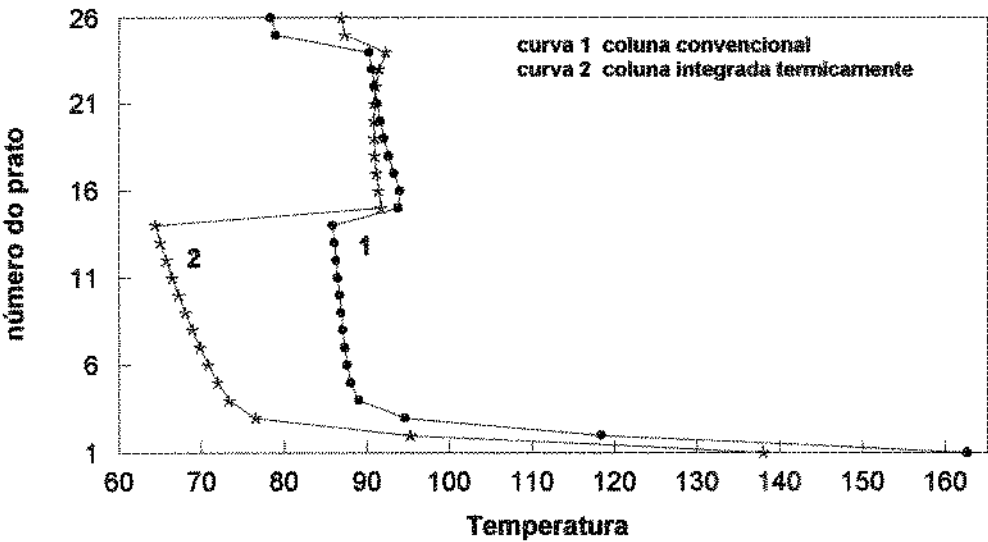


FIGURA 5.1 Perfis de Temperatura (°C) para o Sistema Etanol/Água/Etileno Glicol

Na **FIGURA 5.2** são apresentados os perfis de temperatura para a coluna convencional (**curva 1**) e a coluna integrada termicamente (**curva 2**) para o sistema acetona/metanol/água. Como discutido brevemente acima, a diferença natural de temperatura entre as seções da coluna é muito pequena para este tipo de destilação extrativa. Mas da verificação do perfil de temperatura para a coluna integrada termicamente, observa-se uma diferença de temperatura muito alta para um pequeno aumento na diferença de pressão para o par de pratos integrados termicamente (1,02 atm) em relação à diferença utilizado para o outro sistema (0,89 atm). Isto sugere a idéia de maior sensibilidade da temperatura do sistema acetona/metanol/água à mudança de pressão.

Apesar de se tratar, neste caso, de um sistema com solvente de muito maior volatilidade que no caso anterior, nota-se um comportamento semelhante no que se refere à temperatura na região de esgotamento. Como se verá posteriormente, os perfis de concentração, principalmente do solvente (água), mas também dos outros dois componentes permanecem relativamente constantes nesta região na coluna não integrada termicamente, justificando este comportamento. O efeito da integração térmica sobre o perfil de temperatura na região inferior da coluna é também similar ao caso anterior, com forte diluição do solvente na fase líquida e diminuição da temperatura com a aproximação da região de alimentação da mistura azeotrópica. Conclusões genéricas como esta são mais difíceis para a região de enriquecimento. É nesta parte da coluna que a diferença entre os dois tipos de sistemas se tornam mais acentuadas: os perfis de concentração dos três componentes apresentam modificações significativas ao longo de toda esta seção e a presença do solvente (água) na fase vapor é bastante expressiva, como se verá posteriormente.

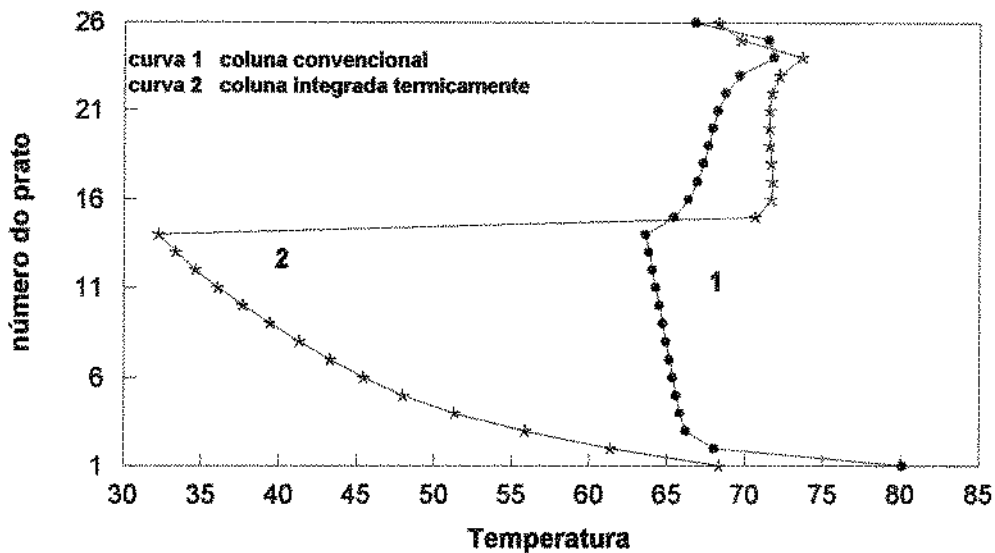


FIGURA 5.2 Perfis de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para o Sistema Acetona/Metanol/Água

Nas **FIGURAS 5.3 e 5.4** pode-se observar as modificações nas vazões totais de líquido e vapor, respectivamente, para o sistema etanol/água/etileno glicol. O perfil para coluna convencional é apresentado na **curva 1** e para coluna integrada termicamente na **curva 2**. Devido a transferência de calor do vapor da seção de enriquecimento para o líquido da seção de esgotamento, há um aumento da vazão de vapor na parte superior da seção de esgotamento e da vazão de líquido na parte inferior da seção de enriquecimento. Este efeito se propaga para quase a totalidade das duas seções da coluna, ampliando, em geral, as vazões de líquido e vapor. A principal exceção a este comportamento e que justamente explicita o caráter redutor do consumo de energia da integração térmica SRV, pode ser observado na região próxima ao "reboiler". O aumento observado anteriormente nas vazões de vapor permitem a sua redução na região inferior da coluna, de forma que o vapor a ser gerado no "reboiler" é significativamente menor que no caso da coluna não integrada termicamente. Deve-se, ainda, observar que a magnitude destas modificações nos perfis de

vazão é função direta do montante de calor transferido entre as seções e, portanto, ela aumenta com o valor de UA e do ΔT (logo ΔP) entre os pares de pratos integrados. Isto pode ser comprovado claramente nas **curvas 2** das **FIGURAS 5.3** e **5.4**.

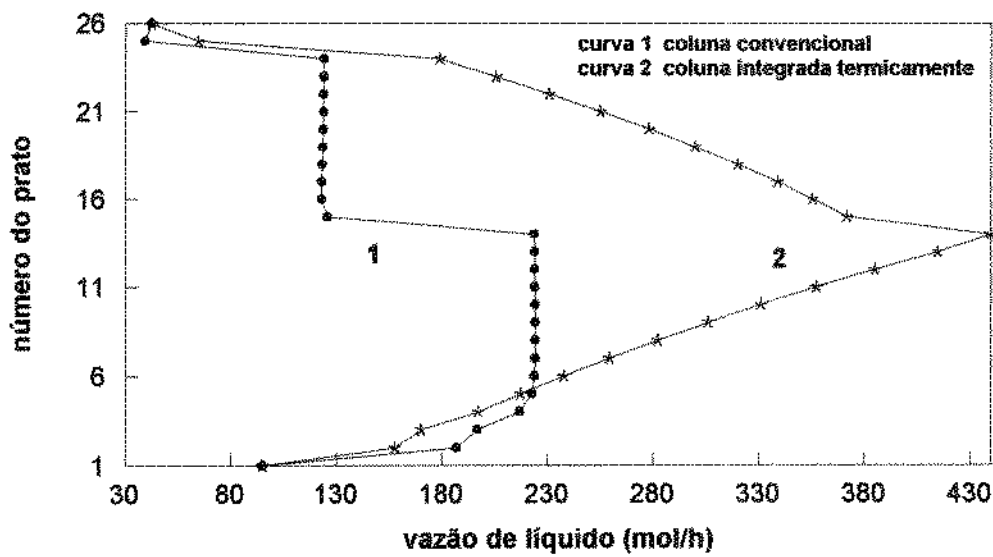


FIGURA 5.3 Perfis de Vazão Total de Líquido para o Sistema Etanol/Água/Etileno Glicol

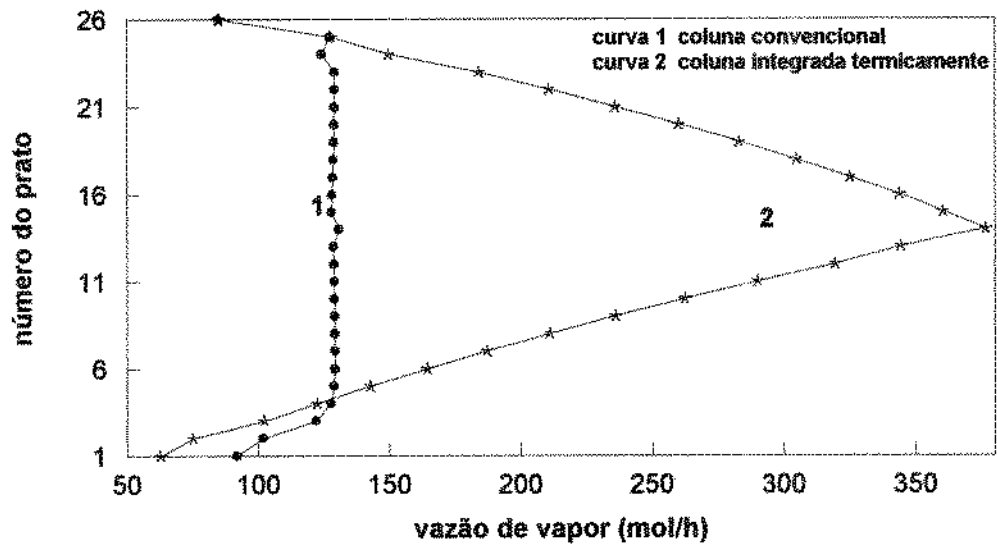


FIGURA 5.4 Perfis de Vazão Total de Vapor para o Sistema Etanol/Água/Etileno Glicol

Nas **FIGURAS 5.5 e 5.6** são apresentados os perfis de vazão total de líquido e vapor para o sistema acetona/metanol/água. Em geral, pode-se observar o mesmo comportamento já verificado para o sistema anterior, merecendo destaque como particularidades os maiores valores dos máximos de vazão na região de alimentação da mistura azeotrópica e a redução muito mais expressiva da vazão de vapor na região inferior da coluna e da geração do mesmo no "reboiler". Além da maior volatilidade do solvente, concorre para isso a diferença nas condições operacionais, em particular o maior valor de UA empregado neste último caso. De todo modo, este resultado preliminar parece indicar que as possibilidades de redução no consumo de energia com a integração térmica SRV parecem maiores no caso do sistema acetona/metanol/água.

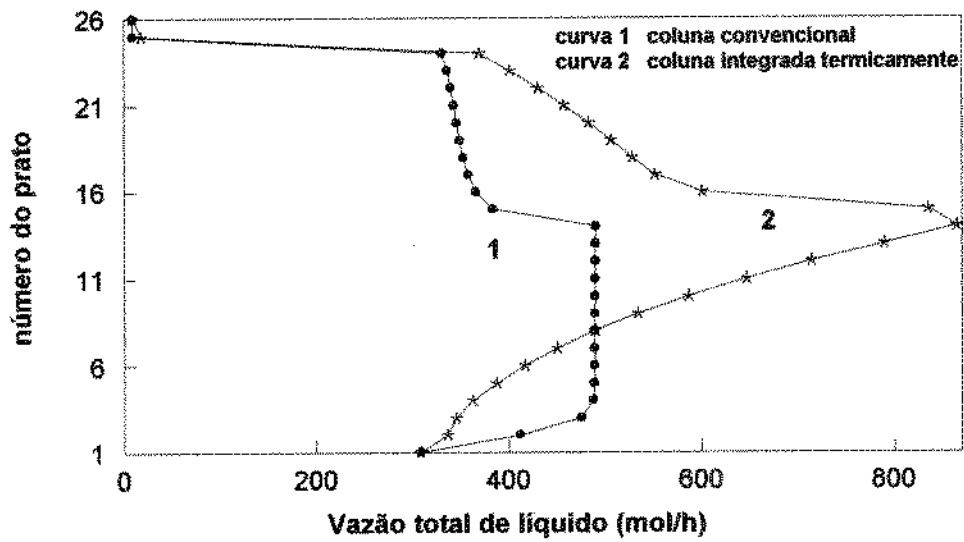


FIGURA 5.5 Perfis de Vazão Total de Líquido para o Sistema Acetona/Metanol/Água

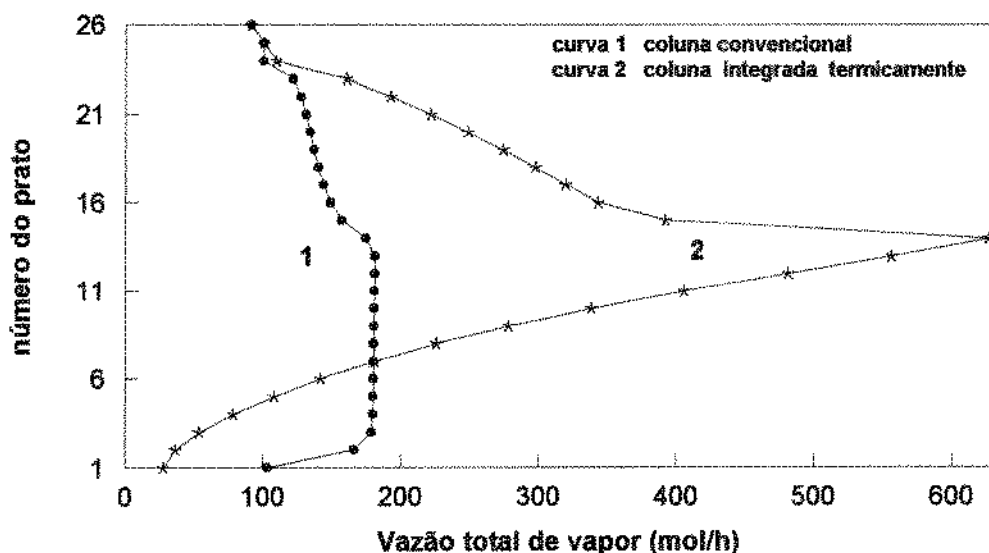


FIGURA 5.6 Perfis de Vazão Total de Vapor para o Sistema Acetona/Metanol/Água

Nas **FIGURAS 5.7 a 5.8** são apresentados os perfis de concentração dos componentes da mistura etanol/água/etileno glicol nas fases líquida e vapor para coluna convencional (**curva 1**) e coluna integrada termicamente (**curva 2**). No caso em particular do componente de volatilidade intermediária, cujos valores de concentração ocupam uma faixa mais estreita do diagrama, e com objetivo de melhorar a visualização das modificações em seu perfil, decorrentes da integração térmica, optou-se por expandir a escala de concentração, apresentando só a parte relevante da mesma. Devido ao aumento da vazão de líquido na coluna integrada termicamente (**FIGURA 5.3**), a concentração de etileno glicol na fase líquida diminui (**FIGURA 5.7**). Vale observar que quanto maior a transferência de calor entre as seções, que é garantida pelo aumento das variáveis UA e ΔP , maior o aumento na vazão total de líquido; portanto, maior se torna o efeito diluidor da integração térmica sobre a concentração do etileno glicol na coluna; pode, inclusive, chegar a comprometer a performance da coluna integrada

termicamente no que se refere a pureza desejada do produto de topo.

A integração térmica SRV resulta , em termos práticos, em uma maior recirculação da fase vapor no interior da coluna, que é sucessivamente formada por evaporação e condensação, dando origem a uma espécie de refluxo interno independente em relação à razão de refluxo externa. Como o solvente, no caso desta destilação extrativa, praticamente não se vaporiza e a fase vapor é constituída na sua quase totalidade por água e etanol, é claro que o efeito da integração térmica só pode ser a diluição do solvente na fase líquida. Por outro lado, a decorrência óbvia, simultânea à diluição do solvente, é o aumento das concentrações de etanol e água na fase líquida (**FIGURAS 5.8 e 5.9**, respectivamente). A exceção a este comportamento se concentra, mais uma vez, na região inferior da coluna. Como já visto anteriormente, nesta região, ao contrário do restante da coluna, ocorre redução das vazões de líquido e vapor. O resultado é um aumento da concentração do solvente na fase líquida e a redução do teor de água na mesma fase.

Como etileno glicol tem volatilidade baixa, sua participação na fase vapor não é significativa; a consequência é que o perfil de concentração de etanol é complementar ao perfil de água na fase vapor. Ou seja, a soma das frações molares deste dois componentes é aproximadamente igual a um. Na coluna integrada termicamente, há um aumento na concentração de água na fase vapor da seção de esgotamento, correspondendo, conseqüentemente, a uma diminuição na concentração de etanol na mesma fase (**FIGURAS 5.10 e 5.11**). Observa-se adicionalmente uma leve tendência à maior concentração de etanol na fase vapor na parte superior da seção de enriquecimento, sugerindo uma possível melhora da pureza do produto de topo com a integração térmica.

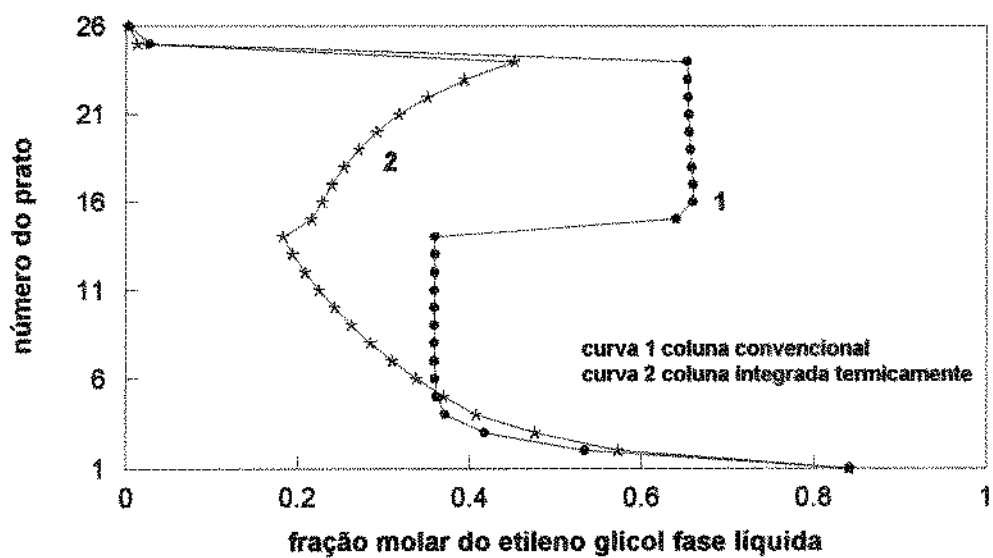


FIGURA 5.7 Fração Molar do Etileno Glicol na Fase Líquida

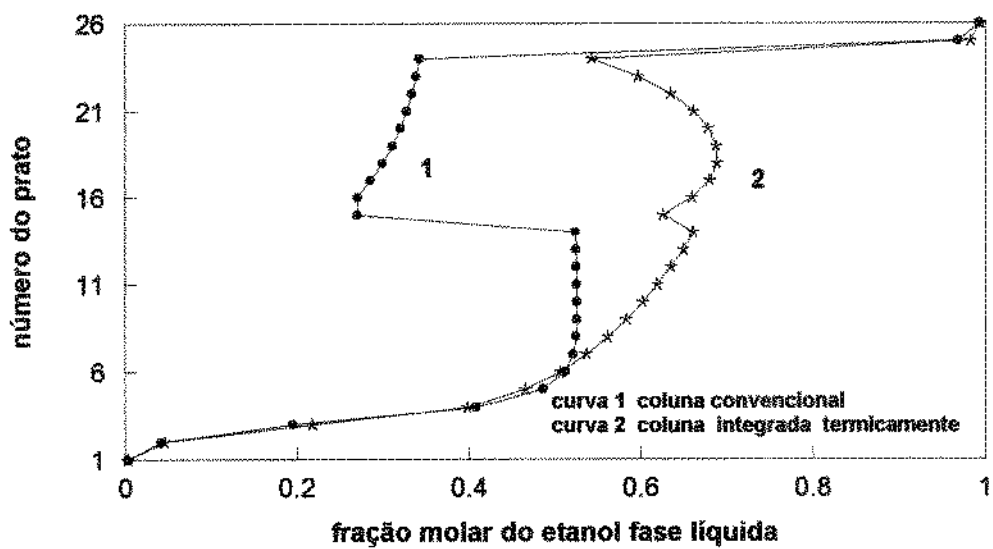


FIGURA 5.8 Fração Molar do Etanol na Fase Líquida

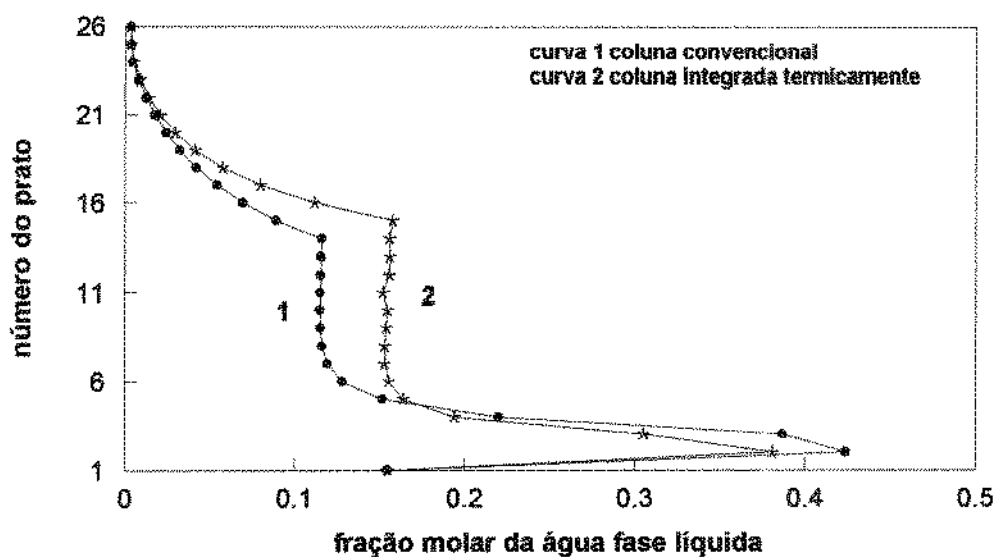


FIGURA 5.9 Fração Molar da Água na Fase Líquida

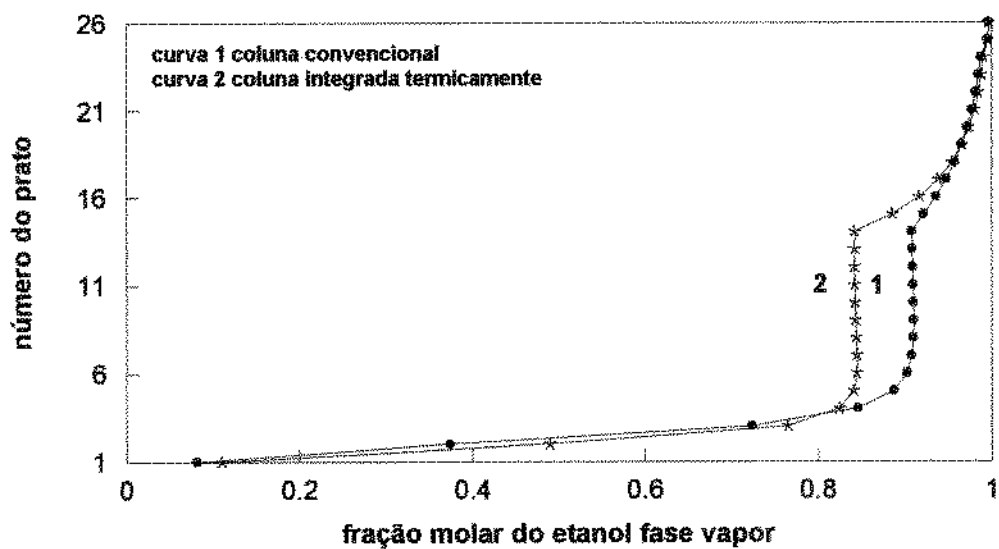


FIGURA 5.10 Fração Molar do Etanol na Fase Vapor

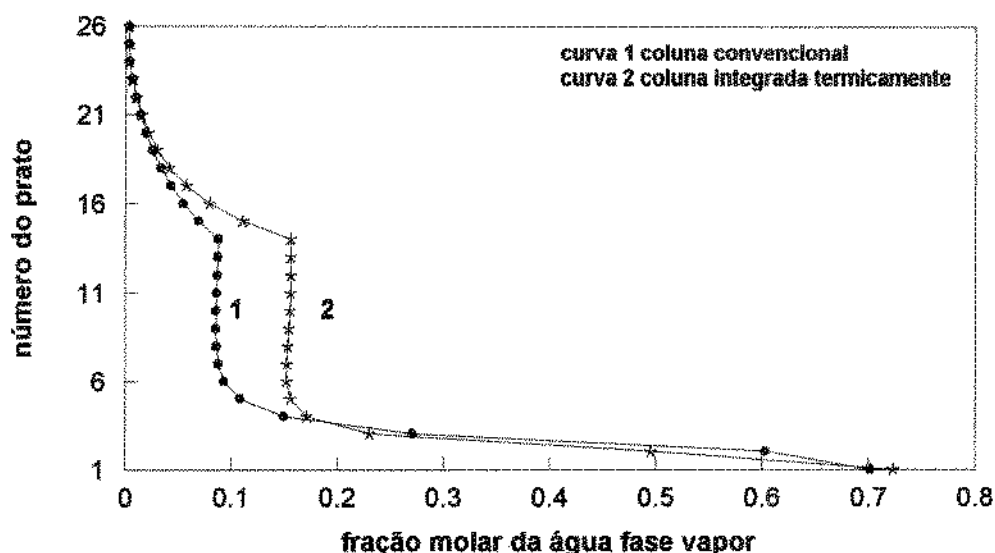


FIGURA 5.11 Fração Molar da Água na Fase Vapor

MAH et alii (1977) apresentaram a modificação das linhas de operação para colunas integradas termicamente, facilmente visualizadas em termos do diagrama de McCabe-Thiele. Esta linha de operação, devido ao aumento de refluxo e diminuição da vaporização quando se desce do condensador para a região mediana da coluna, deve ser substituída por uma curva que resulta em menos estágios para a mesma separação ou melhor separação para o mesmo número de estágios e consumo no "reboiler" e condensador.

O método McCabe-Thiele, que faz considerações simplificativas para facilitar a compreensão de uma coluna de destilação de misturas binárias, pode ser aplicado à mistura ternária etanol/água/etileno glicol, no caso tratada como pseudo-binária, devido à baixa volatilidade do etileno glicol. A vantagem desta utilização se resume exclusivamente na possibilidade de uma melhor visualização dos efeitos da integração térmica sobre processos de destilação extrativa com solvente de baixa volatilidade.

Para esta análise foi selecionado um caso para a coluna convencional e um caso para a coluna integrada

termicamente. Para ambas as colunas S/F e r foram especificados em 1,0. Para a coluna integrada termicamente ΔP e UA foram fixados em 0,89 atm e 10 kcal/h°C, respectivamente.

A partir da simulação rigorosa das colunas, as concentrações de etanol em base livre de solvente nas fases vapor e líquida que deixam determinado prato constituem uma pseudo-curva de equilíbrio, enquanto as concentrações nas correntes de líquido e vapor que escoam em contra-corrente entre os mesmos dois pratos permitem estabelecer uma pseudo-linha de operação. As curvas obtidas para cada caso encontram-se nas **FIGURAS 5.12 e 5.13**.

No caso da coluna convencional, o método pseudo-binário é uma aproximação razoável do fenômeno observado, já que além da baixa volatilidade do solvente, a sua concentração em cada parte da coluna é relativamente constante, garantindo uma homogeneidade de seu efeito sobre o equilíbrio de fases. Como a concentração do solvente sofre uma mudança brusca na região de alimentação da mistura etanol/água, nota-se uma descontinuidade da pseudo-curva de equilíbrio nesta região. Observa-se, também uma proximidade grande entre a curva de equilíbrio e a linha de operação na região de alimentação e no topo da coluna. Isto ocorre devido em parte ao baixo valor de razão de refluxo externa empregada nestas simulações, em parte ao elevado teor de etanol nas duas fases (mesmo na fase líquida, quando tomada em base livre de solvente) e, além disso, à presença, embora muito pequena, de etileno glicol na fase vapor ($y_3 \leq 0,0052$). Este último aspecto, principalmente quando as concentrações de etanol são muito elevadas, pode levar à pequenas incoerências no método pseudo-binário, pois, a rigor, ele exige a completa não volatilidade do

solvente, o que não é, nesta extensão, atestado pelas equações de equilíbrio.

No caso da coluna integrada termicamente, há a complicação adicional de que a concentração do solvente muda prato a prato com o efeito diluidor do refluxo interno e, portanto, a curva de equilíbrio obtida não tem a mesma significância da obtida na situação anterior. De todo modo, como o objetivo aqui não é calcular o número de estágios com o método pseudo-binário, a consciência de suas limitações não impede que se analise melhor os efeitos da integração térmica, recorrendo-se aos resultados obtidos. As **FIGURAS 5.14 e 5.15**, apresentando a ampliação das linhas de equilíbrio e de operação da seção de enriquecimento nos dois casos, permitem uma melhor compreensão dos efeitos da integração térmica. A diluição do solvente com a integração térmica ao mesmo tempo que pode prejudicar o seu efeito sobre a linha de equilíbrio de fases, abaixando a curva de equilíbrio, tem um efeito mais acentuado sobre a linha de operação. O resultado é ampliar a força motriz à transferência de massa medida pela diferença de concentração do etanol na curva de equilíbrio e na linha de operação, o que possibilita ou reduzir o número de estágios do equipamento ou, para um mesmo número de estágios, melhorar a pureza do produto de topo.

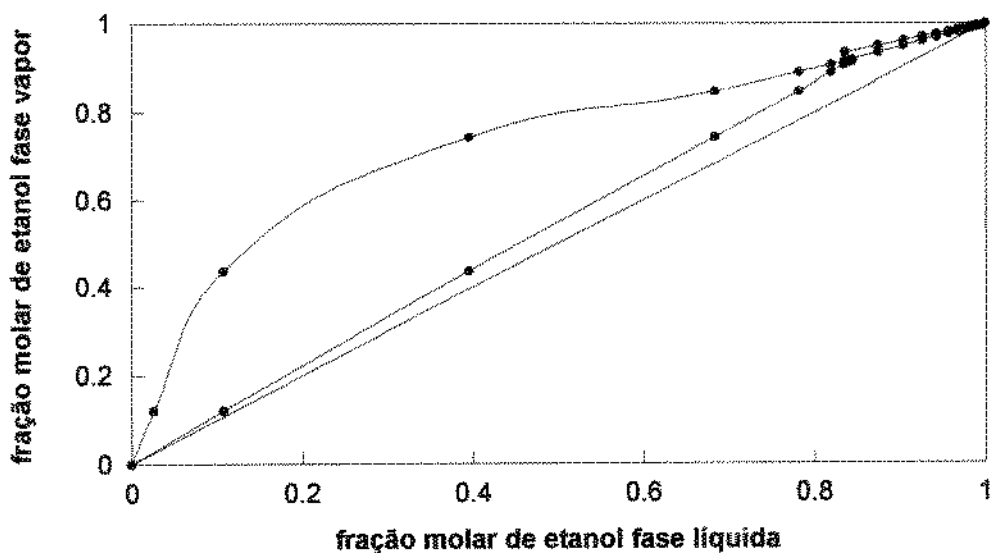


FIGURA 5.12 Curva de Equilíbrio Pseudo-binário e Linhas de Operação para Coluna Convencional.

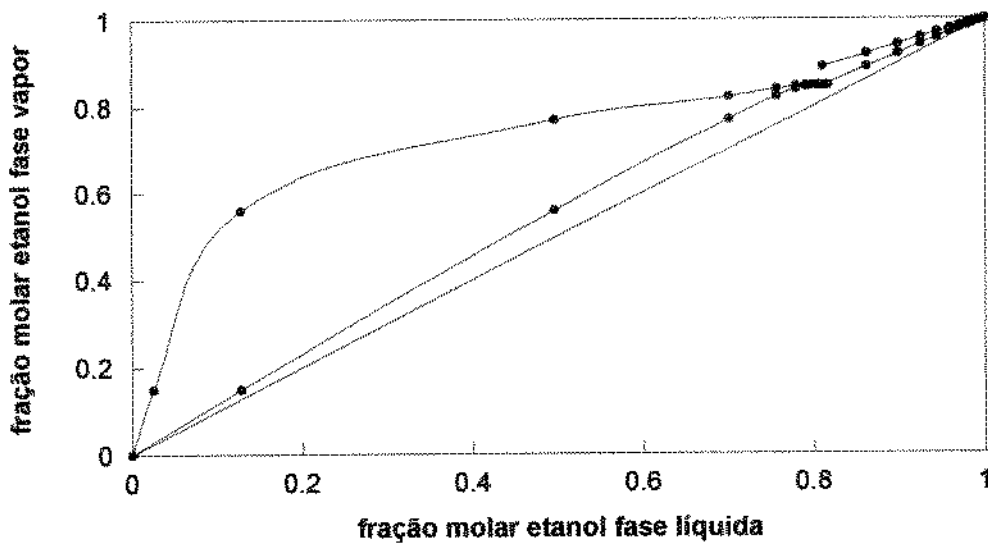


FIGURA 5.13 Curva de Equilíbrio Pseudo-binário e Linhas de Operação para Coluna Integrada Termicamente.

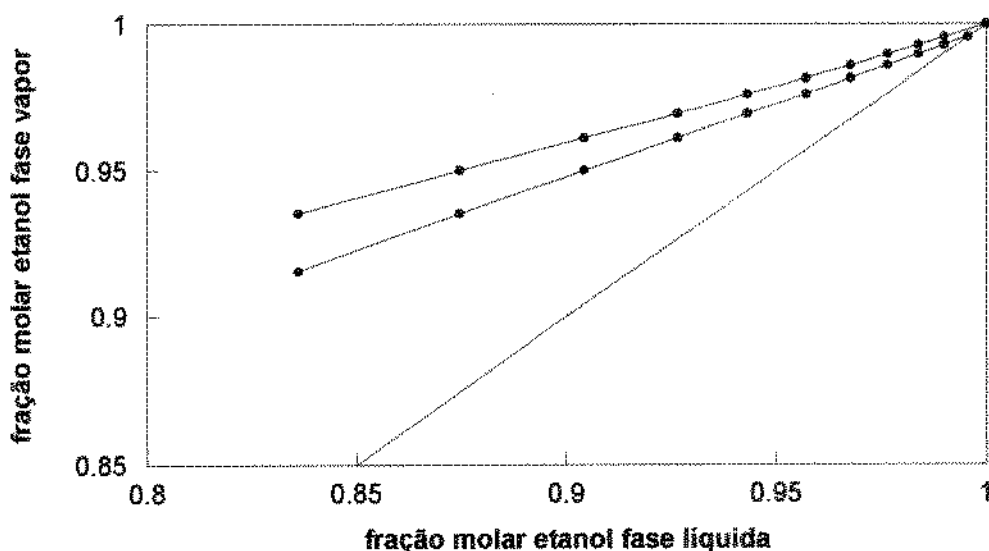


FIGURA 5.14 Seção de Enriquecimento da Coluna Convencional.

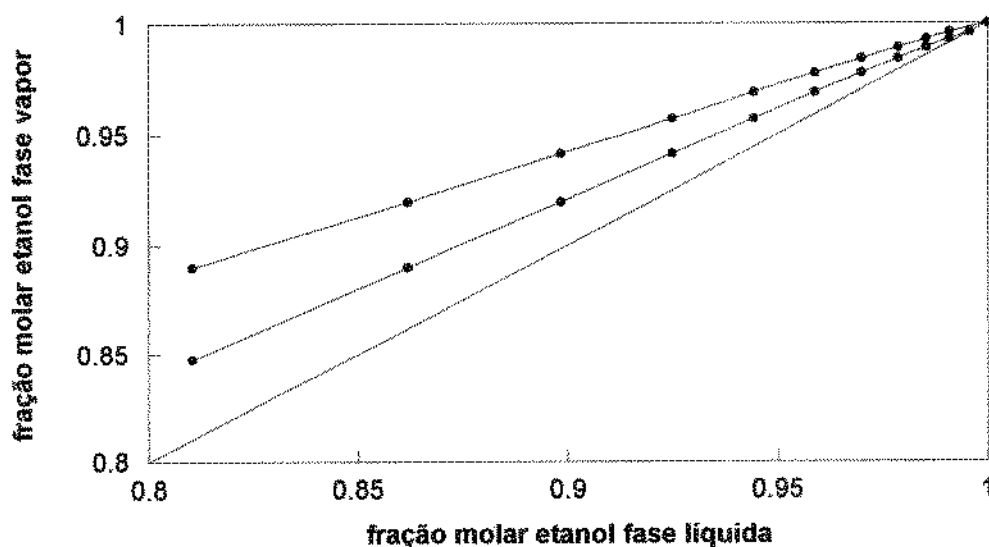


FIGURA 5.15 Seção de Enriquecimento da Coluna Integrada Termicamente.

Para o sistema acetona/metanol/água, as FIGURAS 5.16 a 5.21 representam o perfis de concentração de cada componente nas fases líquida e vapor para coluna convencional(**curva 1**) e coluna integrada termicamente(**curva 2**). Do mesmo modo que no caso anterior, alguns perfis de concentração foram apresentados com a escala de composição

ampliada para facilitar a visualização e destacar as modificações com a integração térmica.

Pode-se verificar na **FIGURA 5.26** o mesmo efeito diluidor do solvente devido ao aumento de vazão total de líquido na coluna integrada termicamente (**FIGURA 5.5**)

Embora, neste caso, a volatilidade relativamente alta do solvente garanta uma presença apreciável do mesmo na fase vapor (**FIGURA 5.19**) a concentração elevada de acetona nesta fase (**FIGURA 5.20**) justifica o efeito diluidor do solvente na fase líquida com a geração de um refluxo interno resultante da integração térmica. Em contraste com a situação anterior, os efeitos da integração térmica SRV sobre o perfil do solvente na fase líquida são mais acentuados, com uma maior diluição do mesmo na região de alimentação e uma concentração muito mais expressiva da água na região inferior da seção de esgotamento. Adicionalmente, observa-se, ao contrário da situação anterior, na qual ocorriam modificações relevantes de concentração do solvente nos produtos de topo e fundo, um aumento do teor de água no produto de fundo (**FIGURA 5.16**) e sua consequente redução no produto de topo (**FIGURA 5.19**). Por sinal, é justamente a característica de maior volatilidade do solvente que garante sua presença nas correntes de saída da coluna de destilação. Por isso, ao contrário do processo anterior, a completa recuperação dos produtos acetona e metanol puros, além da "quebra" do ponto azeotrópico desta mistura, exige duas colunas adicionais, além da de destilação extrativa. Nestas duas colunas, os produtos de topo e fundo serão separados do solvente (água).

Como observado pelos outros perfis de concentração (**FIGURAS 5.17, 5.18, 5.20 e 5.21**) a integração térmica

tende a aumentar a concentração de acetona e diminuir a de metanol nas fases líquida e vapor em toda a parte superior da coluna, já a partir da metade da seção de esgotamento. O efeito contrário pode ser observado, pelo menos nitidamente para acetona em ambas as fases e para metanol na fase vapor, na região inferior da seção de esgotamento. Com este resultado, nota-se que a integração térmica permite uma substancial melhora na separação dos componentes da mistura azeotrópica: metanol praticamente isento de acetona pode ser obtido como produto de fundo (**FIGURA 5.17**) e acetona com baixo teor de metanol como produto de topo (**FIGURA 5.21**). Deve-se notar que a presença de um solvente volátil aumenta a complexidade da destilação extrativa, ampliando as possibilidades de variações no "design" do processo. Por isso, os casos aqui apresentados para este último processo não tencionam representar situações otimizadas, mas tão somente fornecer dados para se analisar os efeitos da integração térmica sobre este processo e permitir um contraste com o sistema contendo solvente de baixa volatilidade. É provável existirem condições operacionais nas quais acetona e metanol isentos para fins práticos do outro componente da mistura azeotrópica, sejam obtidos como produto de topo e fundo, respectivamente.

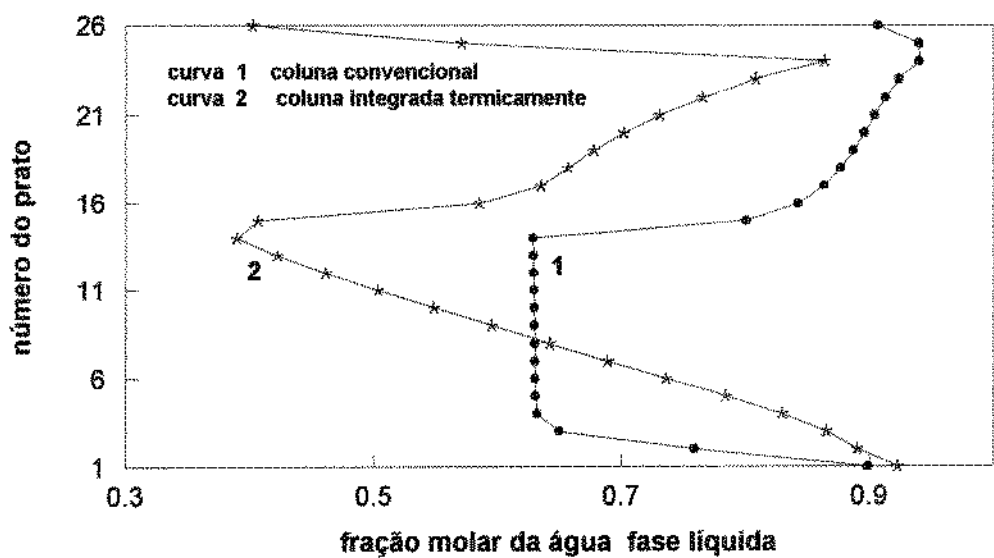


FIGURA 5.16 Fração Molar da Água na Fase Líquida

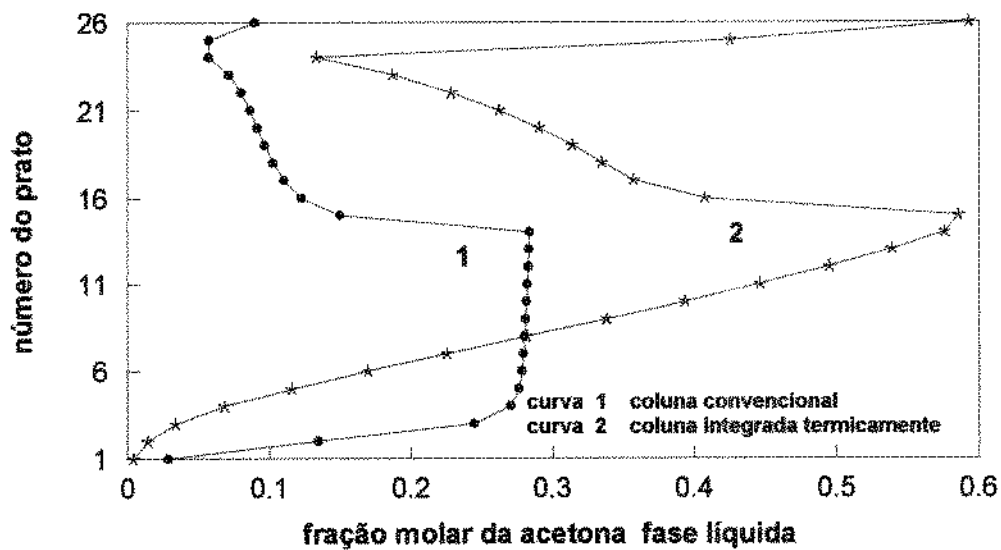


FIGURA 5.17 Fração Molar da Acetona na Fase Líquida

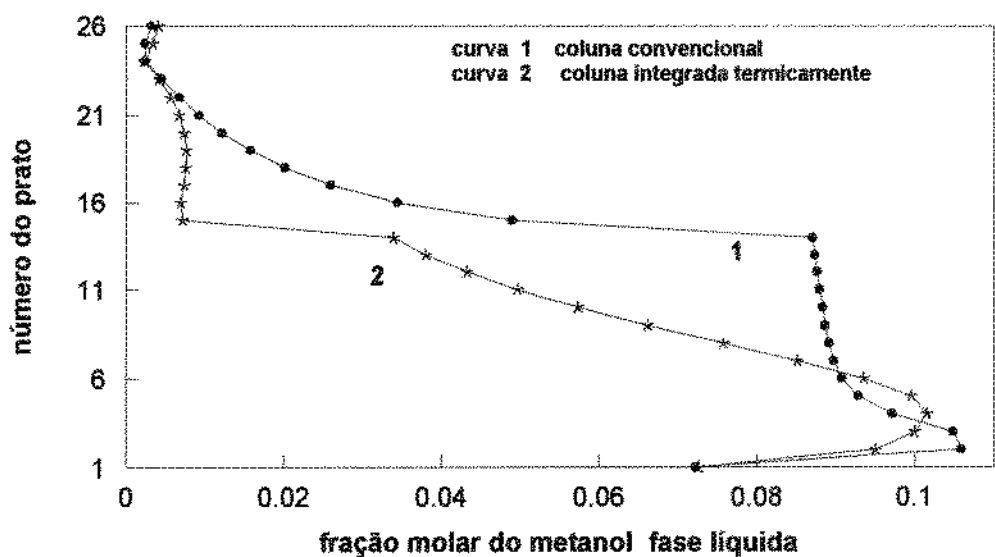


FIGURA 5.18 Fração Molar do Metanol na Fase Líquida

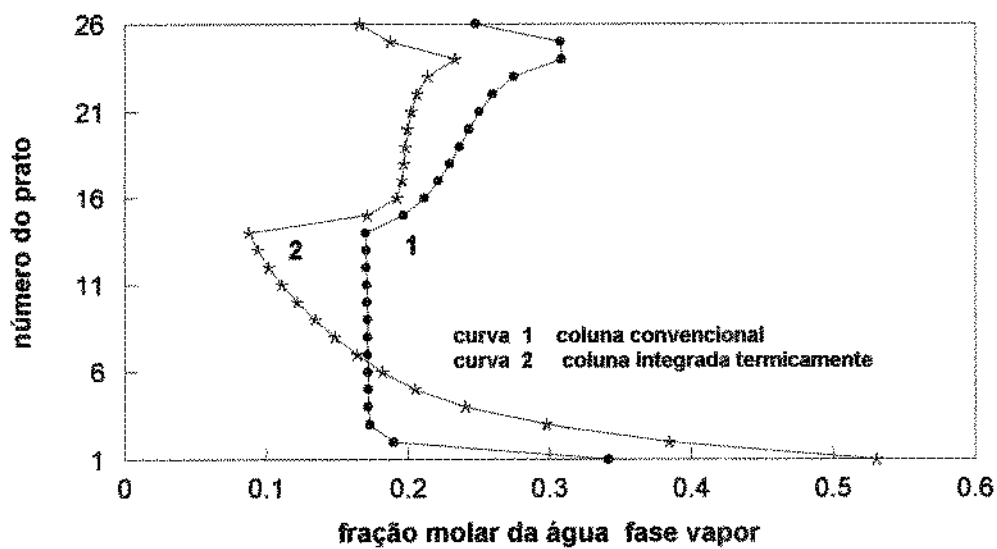


FIGURA 5.19 Fração Molar da Água na Fase Vapor

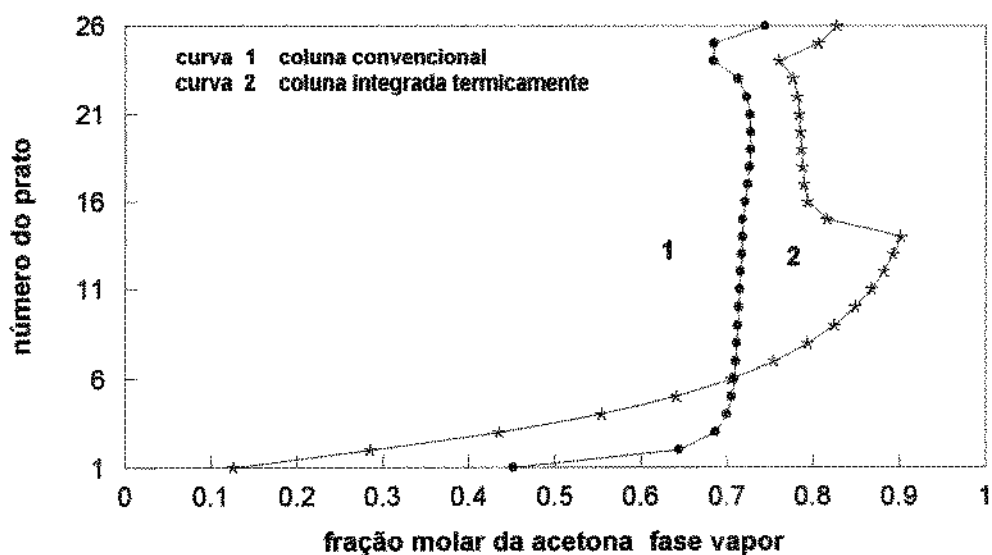


FIGURA 5.21 Fração Molar da Acetona na Fase Vapor

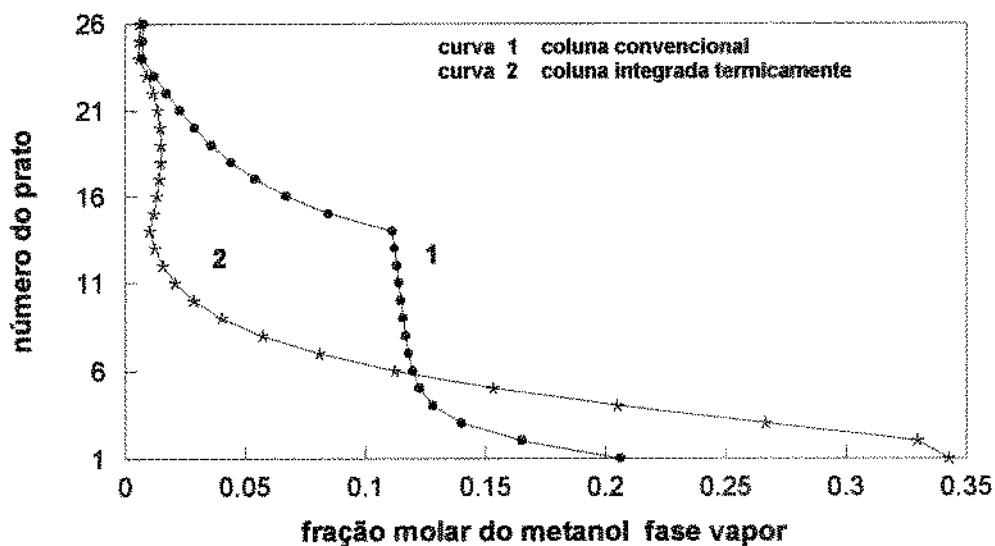


FIGURA 28 Fração Molar do Metanol na Fase Vapor

De todo modo, este mesmo efeito da integração térmica melhorando o desempenho da destilação na separação dos componentes azeotrópicos também foi observado, em escala muito menor, para o sistema etanol/água/etileno glicol.

Trata-se, neste caso, de um produto, etanol anidro, praticamente puro, situação na qual os efeitos da integração térmica podem ser melhor discutidos analisando-se os produtos, como se fará no item a seguir.

5.2. PUREZA DOS PRODUTOS

Neste item são apresentados e analisados os resultados de simulações frente à pureza dos produtos de colunas convencionais e integradas termicamente para os sistemas etanol/água/etileno glicol e acetona/metanol/água.

Primeiramente, para o sistema etanol/água/etileno glicol, os resultados de simulações de colunas convencionais com condensador total e parcial foram comparados. Os valores das variáveis r - razão de refluxo externa - foram estabelecidos em 0,1, 0,3, 0,5, 0,6, 0,8 e 1,0 e a variável S/F - vazão de solvente por vazão de alimentação da mistura etanol/água - em 0,4, 0,6, 0,7, 0,8, 1,0, 1,5 e 2,0. As outras variáveis especificadas para simulação estão na **TABELA 5.1**.

Nestes estudos de simulação, a pureza requerida de etanol foi fixada em 99,5% em mol. O conteúdo de água máximo permitido no etanol depende das condições climáticas do país. A média de temperatura que prevalece no Brasil requer uma pureza de etanol de 99,5% em volume (a 20°C, 98,4% em mol) para evitar separação da mistura com gasolina.

A **FIGURA 5.22** representa a superfície gerada por estas simulações para colunas com condensador total e a **FIGURA 5.23** apresenta a superfície para colunas com condensador parcial. Pode-se concluir, com uma análise comparativa destes resultados, que as colunas com condensador parcial obtiveram melhor grau de pureza do produto de topo quando comparadas às colunas com condensador total e mesma especificação para r e S/F . Isto ocorre pelo simples fato do condensador parcial participar como estágio de

equilíbrio na coluna. Os resultados numéricos são apresentados no APÊNDICE D, TABELAS D1 e D2.

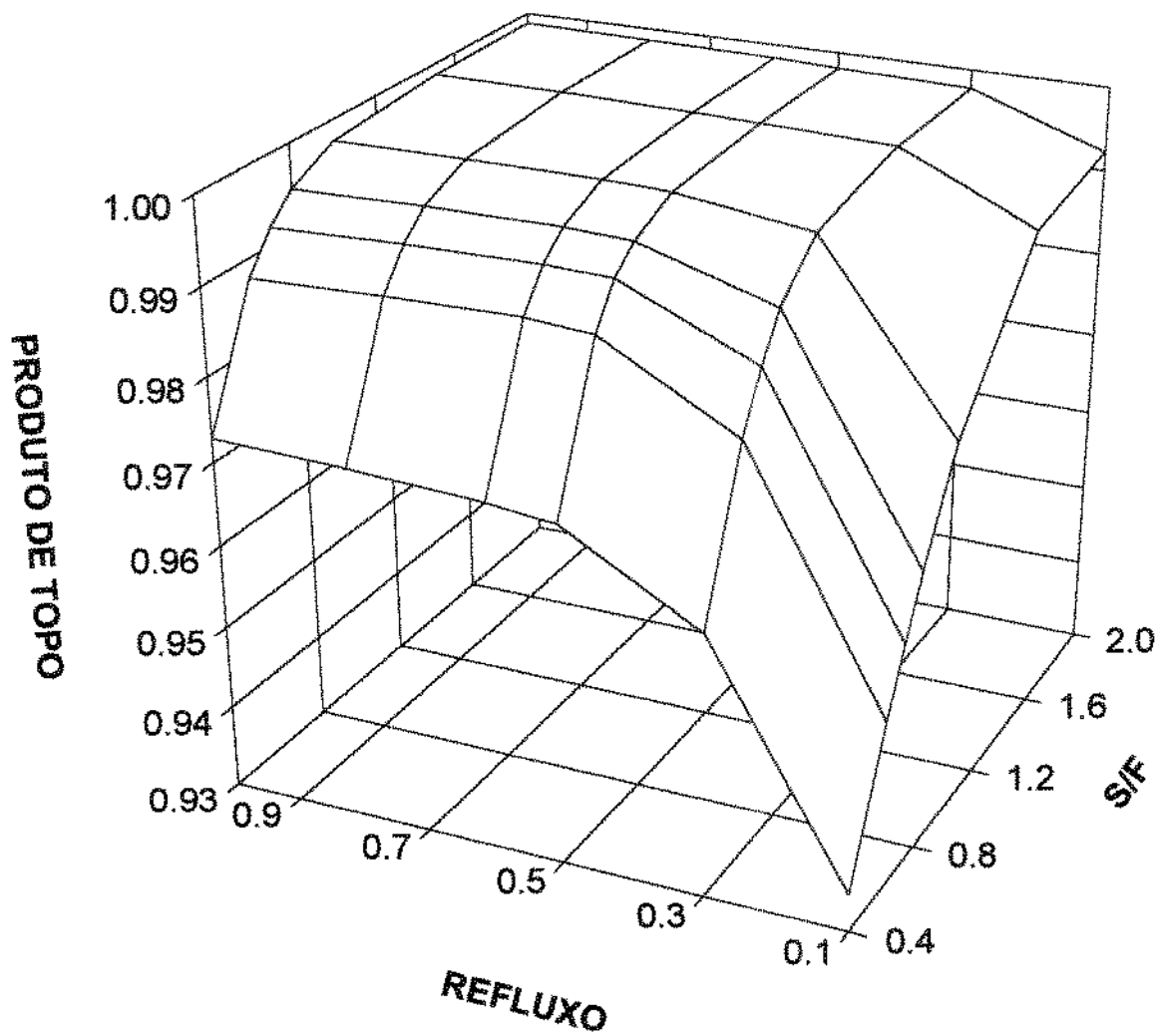


FIGURA 5.22 Pureza de Produto de Topo - Condensador Total.

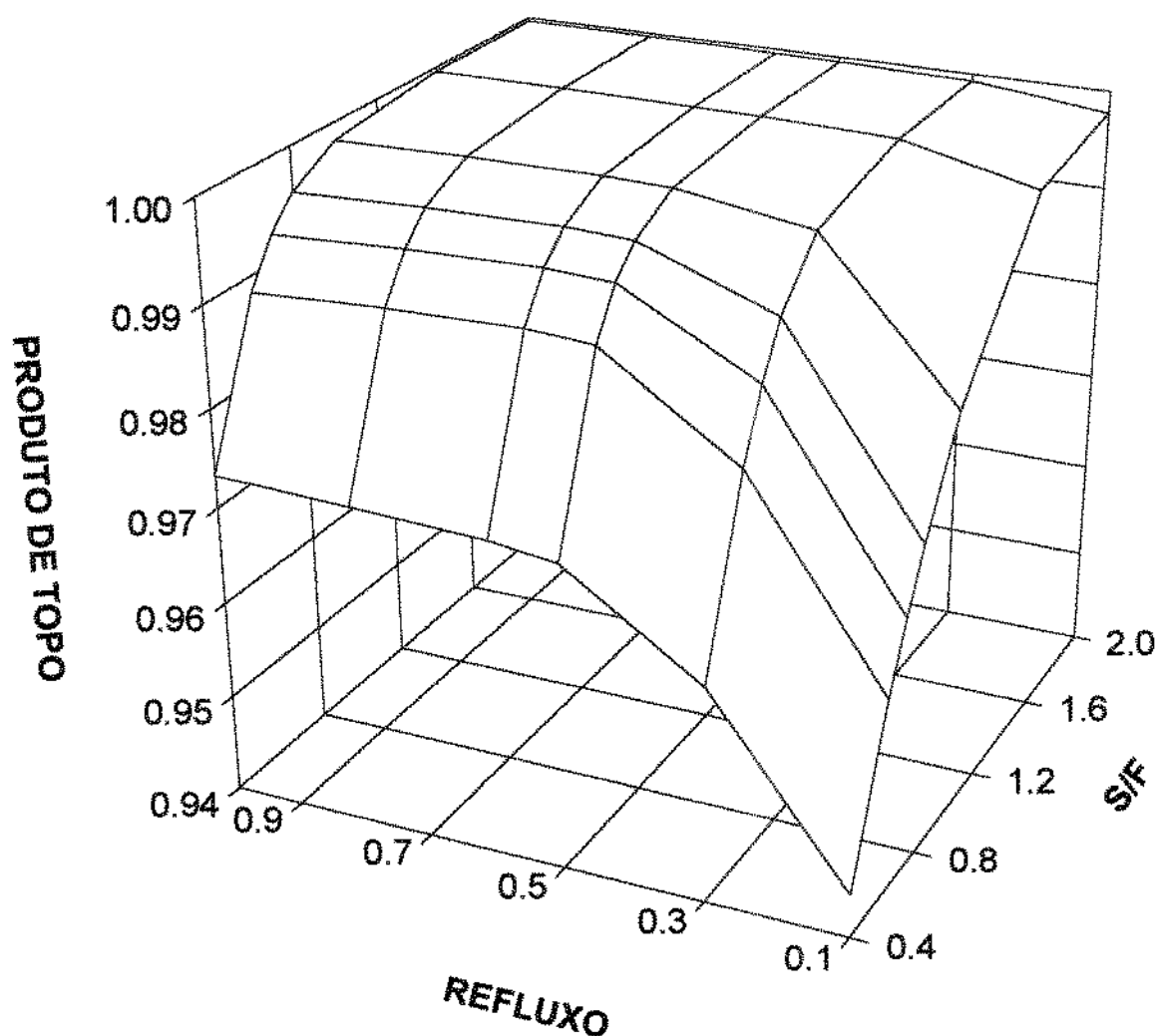


FIGURA 5.23 Pureza de Produto de Topo - Condensador Parcial.

Estabelecido o tipo de condensador (parcial), através de simulações adicionais, concluiu-se que a coluna com as variáveis r e S/F especificadas em 0,5 e 0,75, respectivamente, fornecia pureza mínima de etanol desejada no topo da coluna (0,995 em fração molar).

Portanto, o próximo passo foi estabelecer valores para as variáveis necessárias para a simulação de colunas

integradas termicamente. Estas variáveis são ΔP - diferença de pressão entre o par de pratos integrados e UA referente ao coeficiente global de transferência de calor e área de troca térmica.

As simulações foram conduzidas para colunas integradas termicamente com condensador parcial e as variáveis r e S/F especificadas em 0,5 e 0,75. Os valores para ΔP foram estabelecidos em 0,0, 0,89, 1,39, 1,89, 2,39 e 2,89 atm e UA em 0,0, 0,1, 0,5, 1, 3, 5, 7,5 e 10 kcal/h°C (**curvas 1 a 8**, respectivamente, na figura apresentada a seguir).

A **FIGURA 5.24** apresenta a superfície gerada por estas simulações. Pode-se concluir, então que a escolha destas variáveis tem influência decisiva na pureza do etanol. O critério utilizado, levou em consideração o grau de pureza do produto de topo, o consumo de energia do "reboiler" adicionado ao consumo de energia térmica no compressor, necessária para aquecer o vapor até sua temperatura de ponto de orvalho na pressão da seção de enriquecimento. Quanto à variável UA, optou-se por utilizar o valor máximo que garantia convergência a todas as simulações efetuadas, neste caso o valor 10 kcal/h°C. Os valores para ΔP que garantiram maior pureza de produto de topo foram 0,89 e 1,39 atm. Mas como discutido anteriormente, quanto maior ΔP , maior a vazão de vapor na região mediana da coluna e, portanto, maior consumo de energia térmica para elevar sua temperatura até o ponto de orvalho à pressão da seção de enriquecimento. Para $\Delta P=0,89$ atm, a contribuição deste consumo de energia no consumo total foi de 23%, enquanto que para 1,39 atm foi de 30%. Os resultados numéricos destas simulações podem ser encontrados no **APÊNDICE D, TABELA D3**.

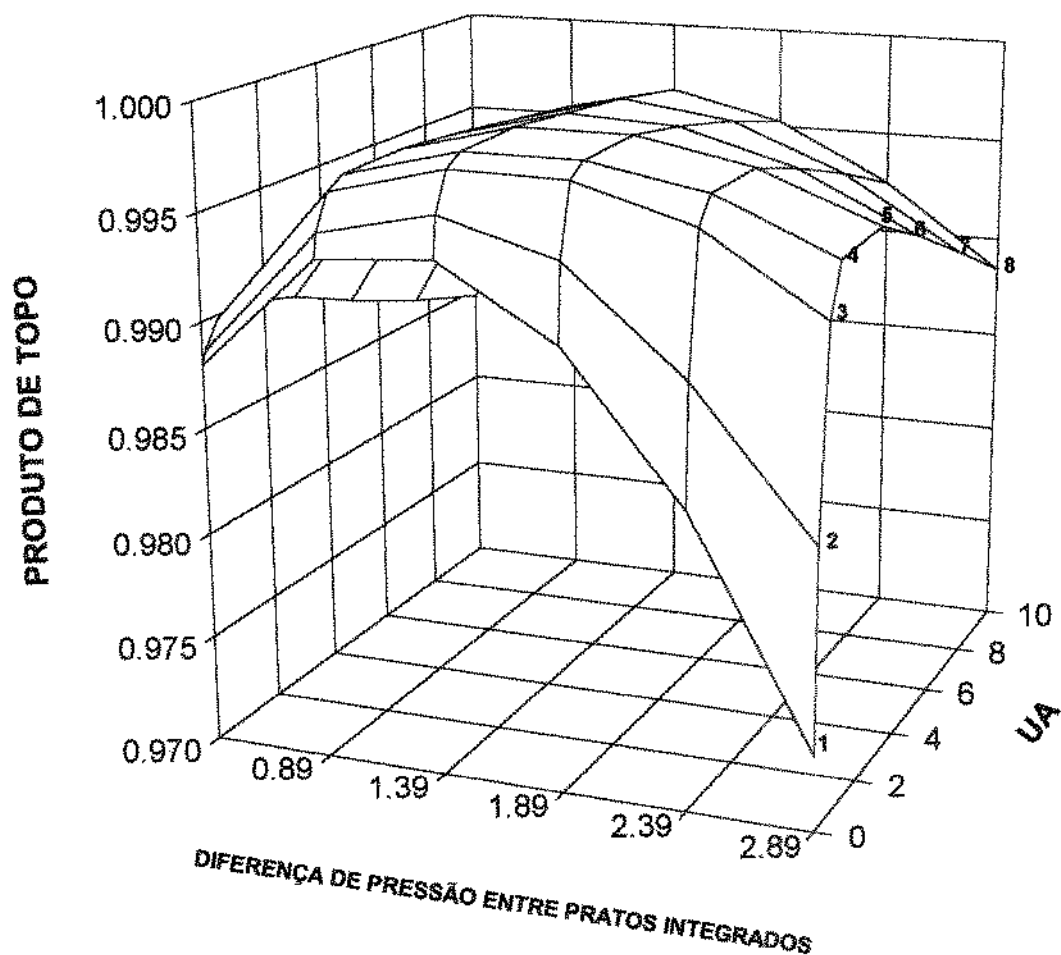


FIGURA 5.24 Influência da Diferença de Pressão entre Pratos Integrados (ΔP - atm) e UA ($\text{kcal/h}^\circ\text{C}$).

Deste modo, as variáveis ΔP e UA foram fixadas em 0,89 atm e 10 $\text{kcal/h}^\circ\text{C}$, passando-se à próxima etapa, que são simulações de colunas integradas termicamente com as especificações das variáveis r e S/F nos valores utilizados para colunas convencionais.

A **FIGURA 5.25** ilustra a superfície gerada pelas simulações para colunas integradas termicamente com $\Delta P=0,89$ atm e $UA=10$ $\text{kcal/h}^\circ\text{C}$. Pode-se observar que o grau de pureza

de produto de topo para colunas integradas termicamente foi mais elevado que para colunas convencionais com as mesmas especificações para r e S/F (**FIGURA 5.23**). Os resultados numéricos estão no **APÊNDICE D, TABELA D4**.

Outra observação é a pequena influência da razão de refluxo externa (r) no grau de pureza do produto de topo para colunas integradas termicamente. Comparando as **FIGURAS 5.23 e 5.25** pode-se verificar que o efeito do aumento da razão de refluxo externa na pureza de produto de topo para colunas integradas termicamente é muito menos expressivo que para colunas convencionais. Isto gera a idéia de que colunas integradas termicamente a razões de refluxo muito menores que as comumente utilizadas em colunas convencionais podem fornecer etanol respeitando o critério de pureza de produto de topo.

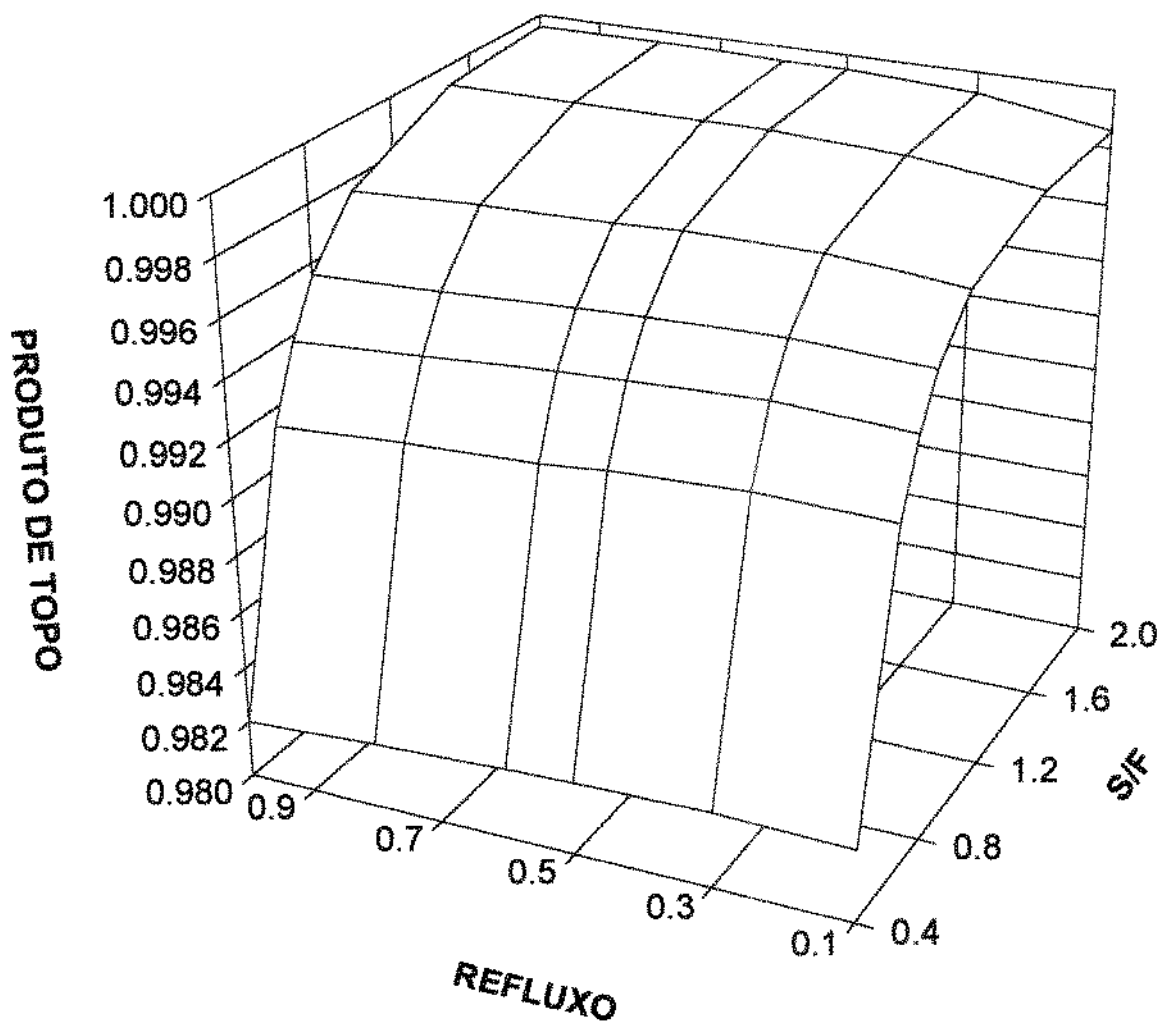


FIGURA 5.25 Pureza de Produto de Topo - Coluna Integrada Termicamente.

Para um caso específico, coluna integrada termicamente com $\Delta P=0,89$ atm, $UA=10$ kcal/h°C e $S/F=0,8$, abaixou-se a razão de refluxo externa (r) a valores muito pequenos. A FIGURA 5.26 apresenta estes resultados, sendo **curva 1** - coluna convencional com mesma especificação para S/F e **curva 2** - coluna integrada termicamente. Pode-se concluir que a hipótese lançada anteriormente é comprovada, ou seja, que a razões de refluxo muito baixas, o grau de pureza do

produto de topo é respeitado em colunas integradas termicamente. Como exemplo, uma coluna com as especificações acima mencionadas e $r=0,005$ fornece 0,9953 de etanol em fração molar, enquanto que uma coluna convencional com mesma especificação de S/F e $r=0,3$ fornece 0,9912 de etanol em fração molar, ou seja produto de topo fora do critério de especificação. Este resultado parece indicar a possibilidade de operar a coluna sem qualquer refluxo externo, recorrendo-se somente à integração térmica como forma de gerar o refluxo interno necessário à obtenção de etanol puro.

A **FIGURA 5.26** reforça a conclusão que a razão de refluxo externa tem efeito insignificante sobre a pureza do produto de topo no caso da coluna integrada termicamente. No que se refere à pureza de produto de topo obtida, a coluna convencional, ao contrário da situação anterior, é bastante sensível à razão de refluxo externa, para valores desta variável $r \leq 0,5$, num efeito já tradicional em colunas de destilação binária comuns. Há uma faixa de valores de razão de refluxo para o qual sua influência na concentração de etanol é pouco expressiva ($0,5 \leq r \leq 1$), mas o aumento adicional da razão de refluxo tende a diminuir a pureza do produto de topo, como consequência da diluição do solvente e redução do seu efeito sobre o equilíbrio de fases (MEIRELLES et alii, 1992). Embora este resultado não se verifique no caso da coluna integrada termicamente, deve-se observar que o mesmo comportamento pode ser obtido pela variação do calor transferido entre as duas seções, ou seja pelas variações da variável UA ou, então, da diferença de pressão, que resulta em uma maior diferença de temperatura entre pratos integrados. Isto pode ser facilmente observado na **FIGURA 5.24**, cuja curvas são similares à **curva 1** da **FIGURA 5.26**. Ou seja, o mesmo resultado observado na coluna convencional como

consequência das variações na razão de refluxo externa, ocorre na coluna integrada pela manipulação do calor transferido entre as seções.

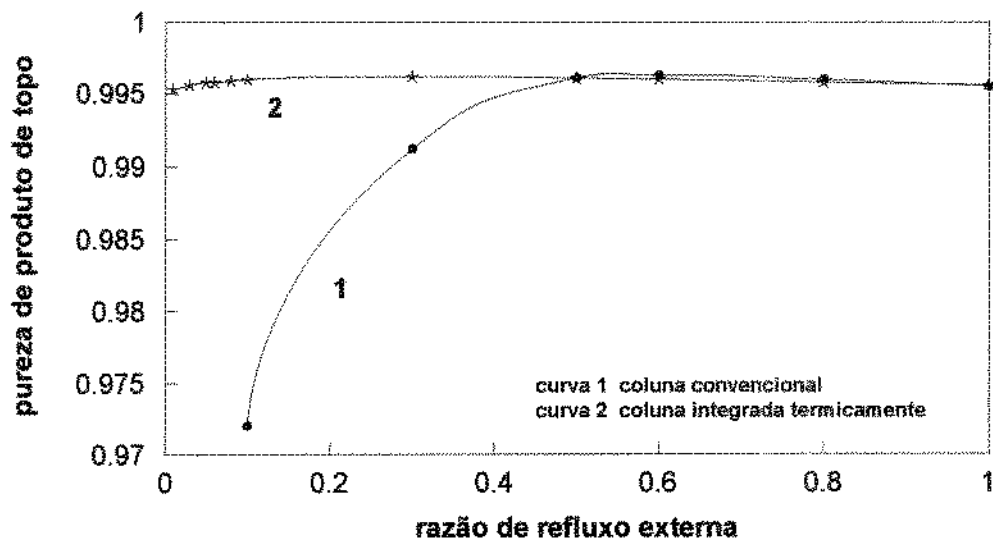


FIGURA 5.26 Pureza de Etanol vs. Razão de Refluxo Externa.

Para o sistema acetona/metanol/água, algumas simulações para coluna convencional foram conduzidas com a variável r especificada em 0,1, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8 e 1,0 e S/F em 3,0 e 6,0.

Analisando os resultados das simulações, as colunas convencionais com $S/F=3,0$ apresentaram melhores resultados de pureza de produto de topo.

Partindo deste resultado, o primeiro ponto estudado foi verificar se colunas integradas termicamente, com razão de refluxo externa baixa, melhorariam a pureza de produto de topo com o aumento da variável UA , ou seja, com o aumento da transferência de calor entre as seções da coluna. O que se quer tratar é se o efeito que a razão de refluxo externa tem sobre a pureza de produto de topo é conseguido em colunas integradas termicamente pela manipulação da variável UA .

Colunas integradas termicamente com razão de refluxo externa igual a 0,1 e ΔP igual a 1,02 atm, como discutido no item anterior, foram simuladas com a variável UA fixada em 20, 21, 22 e 23 kcal/h°C. Pode-se concluir dos resultados das simulações que a coluna integrada termicamente com UA=23 kcal/h°C obteve melhor pureza de produto de topo, confirmando a hipótese de que a recirculação interna das correntes provocado pela integração térmica substitui, em grande parte, a razão de refluxo externa da destilação convencional.

Um outro ponto de análise foi verificar se a redução da razão de refluxo externa em colunas integradas termicamente reproduziria o mesmo efeito conseguido na pureza de produto de topo para o sistema anterior. Simulações com S/F=3,0, ΔP =1,02 atm e UA=21 kcal/h°C foram efetuadas. Pela **FIGURA 5.27**, sendo **curva 1** coluna convencional e **curva 2** coluna integrada termicamente, comprova-se que colunas integradas termicamente com razão de refluxo externa baixa obtiveram pureza de produto de topo maior que colunas convencionais. Embora este efeito não seja tão pronunciado como no caso anterior, a razão de refluxo externa pode ainda ser reduzida de forma expressiva sem influência significativa sobre a concentração de acetona no produto de topo.

A **FIGURA 5.27** representa a concentração de acetona e metanol no topo da coluna convencional e coluna integrada termicamente e a **FIGURA 5.28** a concentração de acetona e metanol no fundo da coluna. A variável S/F foi fixada em 3,0, UA em 21 kcal/h°C e ΔP em 1,02 atm. Para melhor compreensão dividiu-se o gráfico em 2 partes. Para a variável r na faixa de 0,1-0,3, a integração térmica influencia pouco a concentração do metanol no topo e no fundo, ocorrendo a inversão das curvas para coluna

integrada e não integrada e a concentração de acetona diminui menos acentuadamente na coluna integrada termicamente. Na faixa 0,3-1,0, a influência da integração térmica é muito pequena na concentração de acetona, tendo um efeito maior na concentração de metanol, prejudicando a separação, já que a concentração de metanol aumenta no topo e diminui no fundo da coluna. Portanto pode-se concluir que é na região de razão de refluxo 0,1-0,3 que se obtém a melhor separação dos componentes da mistura azeotrópica na coluna integrada termicamente.

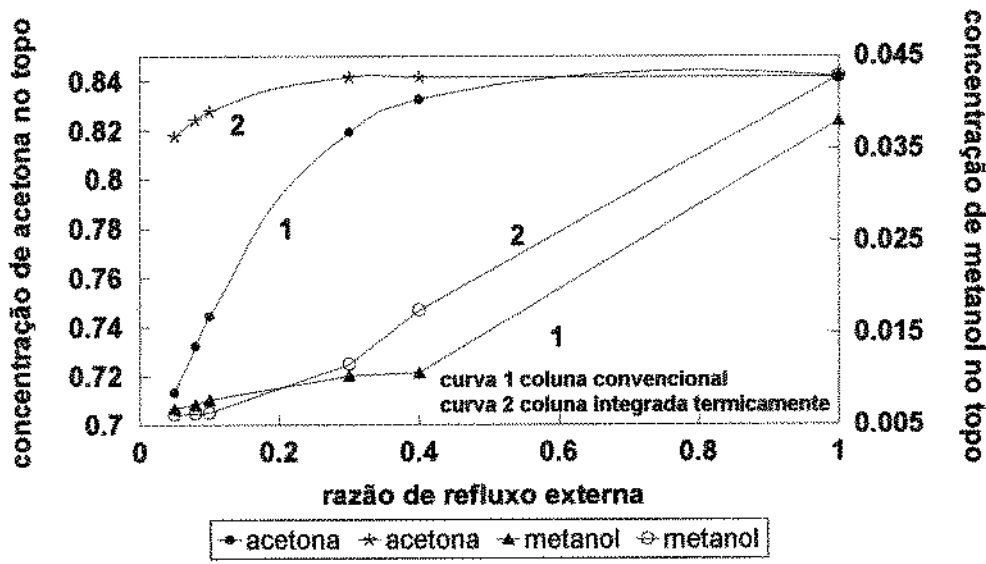


FIGURA 5.27 Pureza de Acetona e Metanol no Topo da Coluna vs. Razão de Refluxo Externa.

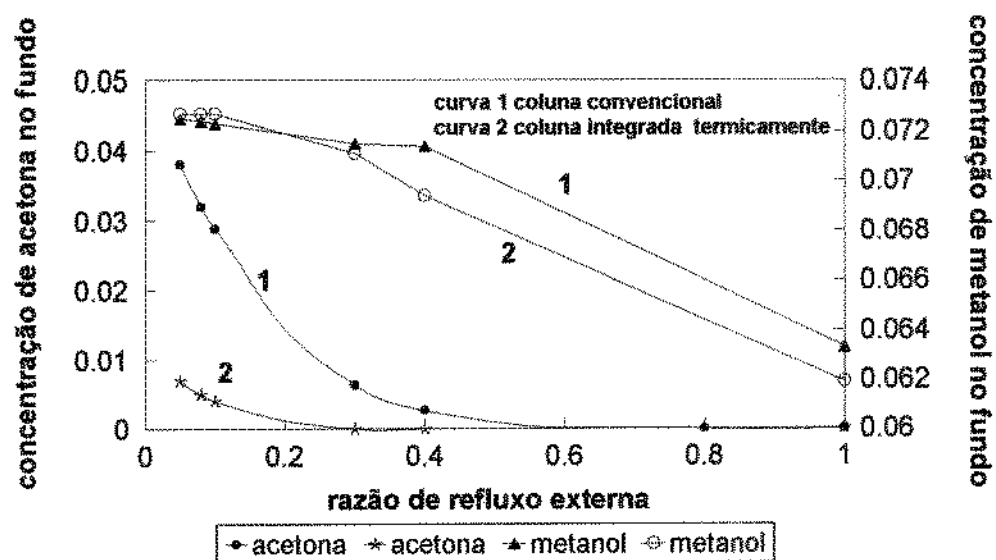


FIGURA 5.28 Pureza de Acetona e Metanol no Fundo da Coluna vs. Razão de Refluxo Externa.

5.3. CONSUMO DE ENERGIA

Neste último tópico serão apresentados os resultados das simulações no que se refere ao consumo de energia.

Para efeito de comparação serão considerados o consumo de energia no "reboiler" para coluna convencional e consumo de energia no "reboiler" acrescido do consumo de energia para aquecer o vapor que deixa a seção de esgotamento e é introduzido na seção de enriquecimento da coluna integrada termicamente.

A intenção deste item não é fazer uma comparação global dos gastos energéticos e do custo operacional e de investimento nos dois processos. Pretende-se, com base nas simulações apresentadas anteriormente, apenas destacar a possibilidade de conservação de energia com a integração térmica SRV. O problema desta integração térmica, com a necessidade de operar as seções da coluna a pressões diferentes, é que ela exige o aquecimento do vapor que entra na seção de enriquecimento e o resfriamento do líquido que entra na seção de esgotamento. Era possível pensar numa integração térmica secundária entre estas duas correntes de líquido e vapor. Os dados, neste trabalho, indicam que grande parte do calor necessário para aquecer o vapor antes de sua compressão pode ser suprido pelo líquido antes de sua expansão. No entanto, optou-se simplesmente por somar este consumo de energia de aquecimento adicional resultante da própria integração térmica ao calor consumido no "reboiler", para desta forma enfatizar que mesmo sem outras medidas de conservação de energia a integração térmica ainda assim fornece uma redução razoável do total de energia consumida.

Para o ternário etanol/água/etileno glicol, em primeira etapa serão apresentados os resultados de consumo de energia no "reboiler" em colunas convencionais para verificar o efeito das variáveis S/F e r.

Na **FIGURA 5.29** pode-se verificar a influência da variável S/F no consumo de energia no "reboiler" e na **FIGURA 5.30** o efeito da variável r sobre o consumo de energia no "reboiler". Quanto maior estas variáveis, maior o consumo de energia no "reboiler" devido ao aumento de líquido na coluna no primeiro caso e a maior corrente de vapor no segundo. Mas, uma comparação imediata entre estas duas figuras não explicita qual destas variáveis ao ser aumentada confere maior impacto no consumo de energia. Para facilitar esta conclusão a **FIGURA 5.31** mostra o consumo de energia para intervalos iguais das variáveis S/F e r, sendo **curva 1** - influência de r no consumo de energia e **curva 2** - influência de S/F no consumo de energia. Como se observa a razão de refluxo tem influência mais acentuada sobre o consumo de energia, embora o efeito de S/F também seja considerável.

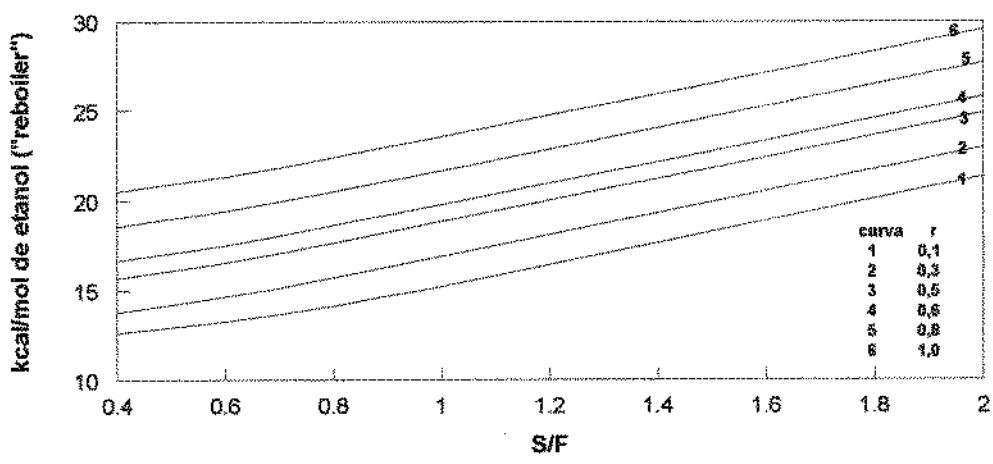


FIGURA 5.29 Consumo de Energia no "Reboiler" (kcal/mol de etanol) vs. S/F.

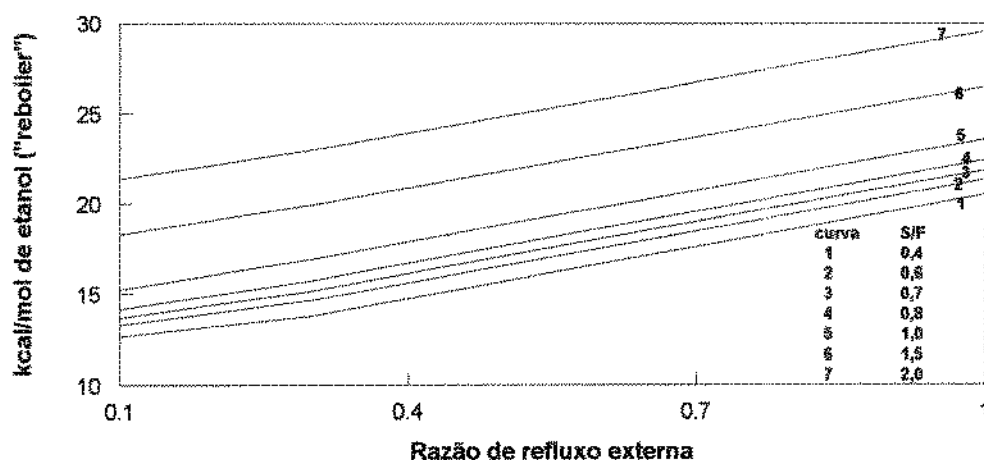


FIGURA 5.30 Consumo de Energia no "Reboiler" (kcal/mol de etanol) vs. Razão de Refluxo Externa.

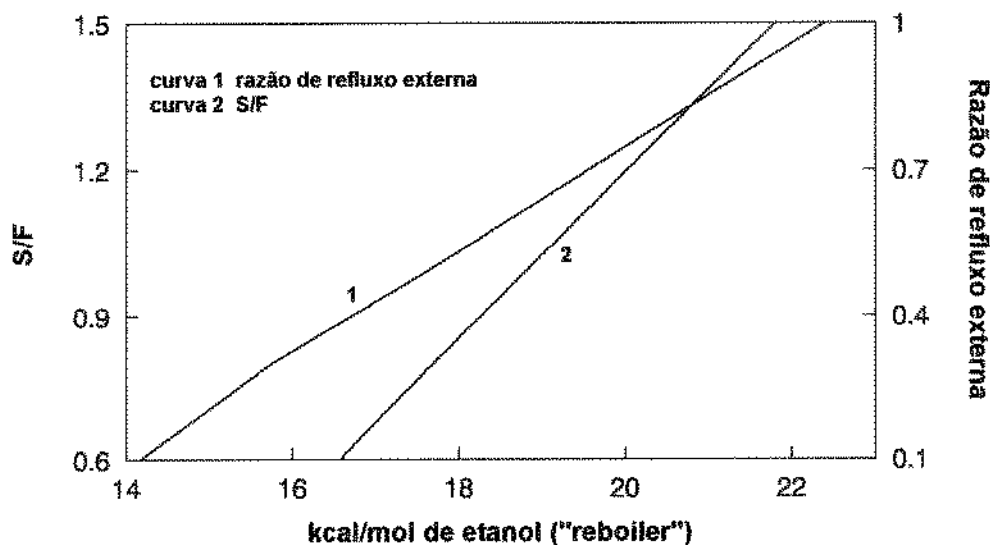


FIGURA 5.31 Curva 1 Consumo de Energia no "Reboiler" vs. Razão de Refluxo Externa ($S/F=0,8$)
Curva 2 Consumo de Energia no "Reboiler" vs. S/F ($r=0,5$)

Para colunas integradas termicamente, selecionou-se um caso para exemplificar o comportamento do consumo de energia total e no "reboiler" causado pela manipulação da variável UA. Para este caso, as variáveis especificadas

foram $S/F=0,75$, $r=0,5$ e $\Delta P=0,89$ atm. A variável UA foi estabelecida em 0,0, 0,1, 0,5, 1, 3, 5, 7,5 e 10 kcal/h°C.

Na **FIGURA 5.32** apresenta-se este comportamento, sendo **curva 1** - consumo total de energia, **curva 2** - pureza de produto de topo e **curva 3** - consumo total de energia no "reboiler". Pode-se notar que a diminuição no consumo de energia somente pela manipulação da variável UA é muito pouco expressiva. Isto ocorre porque, apesar da acentuada redução no consumo de energia no "reboiler", a participação do consumo de energia para o aquecimento do vapor antes da compressão e de sua entrada na seção de enriquecimento aumenta significativamente com a elevação de UA. Isto ocorre devido o aumento da vazão total de vapor com o aumento de UA, como discutido em seções anteriores.

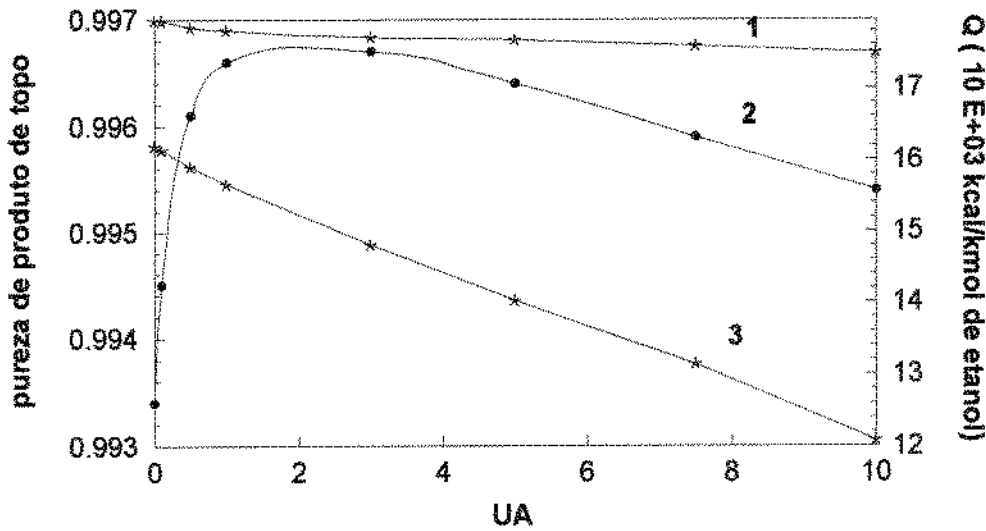


FIGURA 5.32 Curva 1 Consumo de Energia Total vs. UA(kcal/h°C)

Curva 2 Pureza de Produto de Topo vs. UA

Curva 3 Consumo de Energia no "Reboiler" vs. UA

Na **FIGURA 5.33** está apresentada a comparação entre o consumo de energia exclusivamente no "reboiler" para coluna

convencional (**curva 1**) e para coluna integrada termicamente (**curva 2**). Para a simulação a variável S/F foi especificada em 0,8 e UA em 10 kcal/h°C e ΔP em 0,89 atm. Quando comparadas colunas convencional e integrada termicamente com mesma razão de refluxo externa (r), uma redução de aproximadamente 30% é observada no consumo de energia no "reboiler" da coluna integrada termicamente.

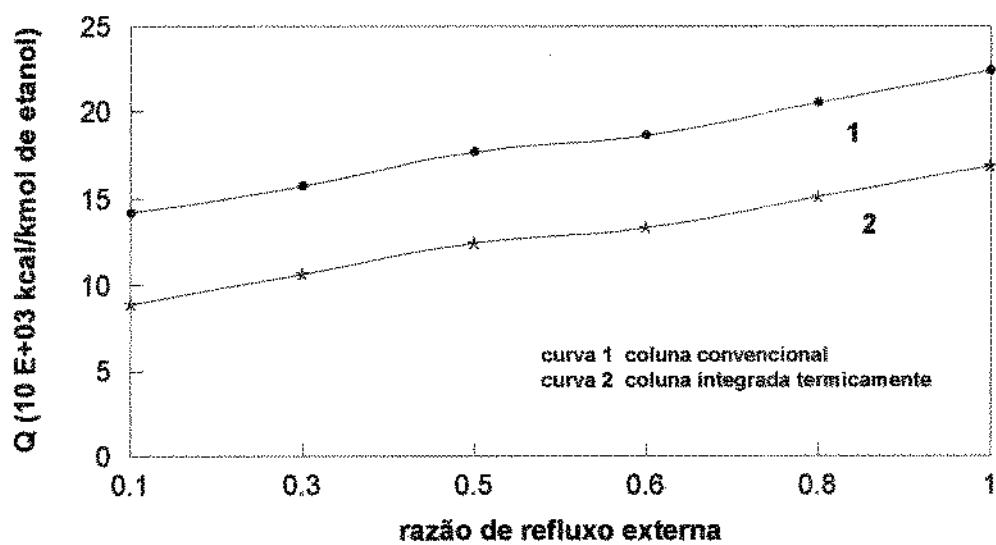


FIGURA 5.33 Consumo de Energia no "Reboiler" vs. Razão de Refluxo Externa

Como acentuado anteriormente, pode-se operar uma coluna integrada termicamente à razões de refluxo muito baixas sem comprometer o grau de pureza mínimo de produto de topo. Então a redução no consumo de energia se favorece desta característica e simulações adicionais foram encaminhadas. Utilizando como critério de comparação entre coluna convencional e coluna integrada termicamente a pureza de produto de topo, algumas reduções adicionais no consumo de energia podem ser realizadas. Alguns exemplos são descritos abaixo, incluindo no caso de coluna integrada termicamente o consumo para aquecer o vapor que entra na seção de enriquecimento.

Uma coluna convencional com S/F igual a 0,8 e $r=0,4$ tem como resultado 99,52% em mol de etanol no topo da coluna e consome no "reboiler" 16727 cal/mol de etanol e uma coluna integrada termicamente com mesma especificação para S/F , $\Delta P=0,89$ atm, $UA=10$ kcal/h°C e $r=0,005$ produz mesmo grau de pureza para o etanol e consome 12635 cal/mol de etanol, o que significa uma redução de 24% no consumo de energia. Um outro caso seria coluna convencional com $S/F=0,75$ e $r=0,5$ que tem como produto de topo 0,9950 de etanol em fração molar e consome 17392 cal/mol de etanol e uma coluna com mesma especificação para S/F , $r=0,05$, $\Delta P=0,89$ atm e $UA=10$ kcal/h°C fornece 0,9951 de etanol e consome 12817 cal/mol de etanol, conferindo uma redução portanto de 26% no consumo de energia.

Um último caso de interesse foi estudado. Para colunas convencionais com razão de refluxo baixa foi verificado a existência de diferenças naturais de temperaturas viáveis para a integração térmica; portanto, selecionou-se um caso e esta coluna foi integrada termicamente. Pela manipulação da variável UA , tentou-se reduzir o consumo de energia sem comprometer o critério mínimo de pureza do produto de topo. O caso escolhido especifica pressão atmosférica na coluna, $S/F=0,8$ e $r=0,06$. A variável UA tem valores na faixa de 10 a 22 kcal/h°C. Pode-se verificar na **TABELA 5.2** que a pureza mínima do produto de topo e o menor consumo de energia no "reboiler" foi obtida para o valor máximo utilizado de UA (22 kcal/h°C).

TABELA 5.2 Resultados de Simulação para Coluna Integrada Termicamente com Razão de Refluxo Externa Baixa e sem Diferença de Pressão entre as Seções da Colunas.

UA (kcal/h°C)	pureza de produto de topo	consumo de energia no "reboiler" (cal/mol de etanol)
10	0,9948	13653
11	0,9949	13622
12	0,9949	13622
15	0,9950	13597
20	0,9950	13585
22	0,9951	13572

Se se comparar este resultado de consumo de energia no "reboiler", 13572 cal/mol de etanol, com a coluna convencional simulada com as variáveis $S/F=0,75$ e $r=0,5$, que consome 17392 cal/mol de etanol, tem-se uma redução no consumo de energia de 22%. Como neste caso não se usou diferença de pressão entre as seções da coluna, exceto a diferença por prato, não é necessário aquecer o vapor que entra na seção de enriquecimento.

Para o ternário acetona/metanol/água foi estudada a possibilidade de redução do consumo de energia para colunas integradas termicamente a razão de refluxo externa baixa somente pela manipulação da variável UA.

A razão de refluxo externa foi estabelecida em 0,1 e ΔP em 1,02 atm. Para $S/F=3,0$, UA variou na faixa de 20 a 23 kcal/h°C e para $S/F=6,0$, UA variou de 0,1 a 25 kcal/h°C. Nestes dois casos pode-se concluir que com aumento de UA tem-se o aumento da pureza de produto de topo e redução do consumo de energia. A **FIGURA 5.34** exemplifica este comportamento para $S/F=6,0$.

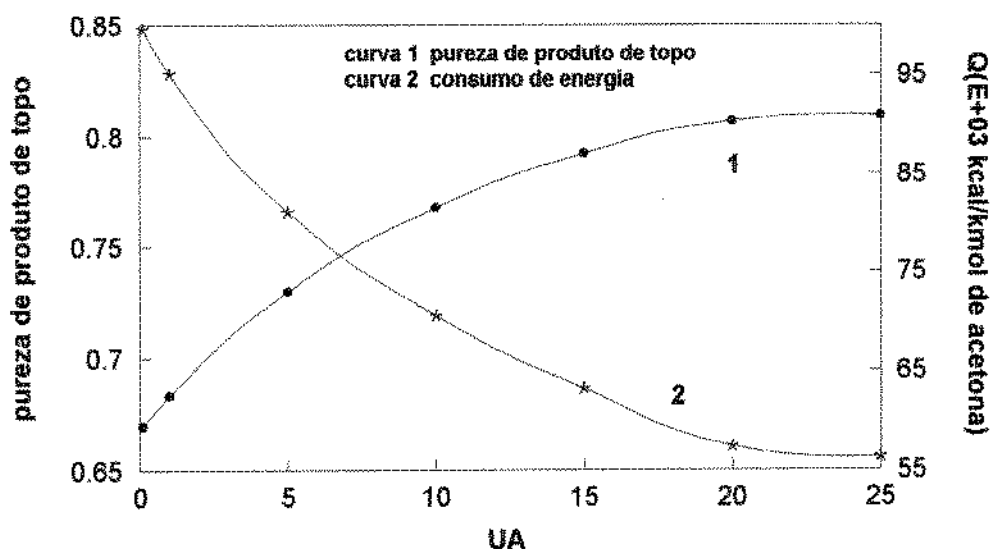


FIGURA 5.34 Influência de UA (kcal/h°C) na Pureza de Acetona no Topo da Coluna e no Consumo de Energia.
 $S/F=0,6$ e $r=0,1$

A coluna convencional com $S/F=6,0$ e $r=0,1$ produz 0,6928 de acetona no topo da coluna e consome no "reboiler" 86952 cal/mol de acetona e a coluna integrada termicamente com $UA=25$ kcal/h°C e mesma especificação para S/F e r produz 0,8096 de acetona e consome 56305 cal/mol de acetona, conferindo uma redução de 35% no consumo de energia.

Outro caso comparado foi coluna convencional com $S/F=3,0$ e $r=0,1$ e coluna integrada termicamente com $UA=23$ kcal/h°C e mesma especificação para S/F e r . A primeira coluna fornece 0,7445 de acetona no topo da coluna e consome no "reboiler" 64854 cal/mol de acetona e a segunda produz 0,8306 de acetona e consome 41315 cal/mol de acetona, que significa uma redução de 36% no consumo de energia.

Mas, como visto no item anterior, colunas integradas termicamente com razão de refluxo baixa obtiveram maior

pureza de produto de topo que colunas convencionais com mesma especificação de S/F (FIGURA 5.27). Portanto, respeitando o grau de pureza de produto de topo, foi comparado o consumo de energia entre coluna convencional e coluna integrada termicamente. Coluna convencional com $S/F=0,3$ e $r=0,3$ consome 64123 cal/mol de acetona e coluna integrada termicamente com mesma especificação para S/F , $r=0,05$ e $UA=21$ kcal/h°C consome 41554 cal/mol de acetona, fornecendo uma redução de 35% no consumo de energia.

6. CONCLUSÃO

GERAL

A diferença de temperatura natural entre as seções de uma coluna de destilação extrativa é aumentada operando esta coluna a pressões diferentes, sendo esta diferença suficiente para garantir a integração térmica SRV. A opção de trabalhar a seção de esgotamento a uma pressão mais baixa que a atmosférica garante ainda uma redução na temperatura de ponto de bolha da mistura azeotrópica de alimentação, ou seja menor consumo de energia para aquecer esta mistura e o emprego de vapor de aquecimento no "reboiler" à uma menor pressão.

Com o aumento das variáveis UA ou ΔP , e portanto maior transferência de calor entre as seções da coluna, maior o efeito diluidor sobre o solvente e maiores as vazões de vapor e líquido na região mediana da coluna integrada termicamente.

A diluição do solvente etileno glicol ao mesmo tempo que pode prejudicar seu efeito sobre a linha de equilíbrio de fases, abaixando a curva de equilíbrio, tem um efeito mais acentuado sobre a linha de operação.

Colunas de destilação extrativa da mistura etanol/água/etileno glicol com condensador parcial obtiveram melhores resultados de pureza do produto de topo, etanol anidro, quando comparadas a colunas com condensador total e mesmas especificações para S/F e r.

PARA O SISTEMA ETANOL/ÁGUA/ETILENO GLICOL:

Colunas integradas termicamente com $UA=10$ kcal/h°C e $\Delta P=0,89$ atm obtiveram melhores resultados para produto de topo quando comparadas às colunas não integradas com mesma especificação de S/F e r.

Foi verificada uma pequena influência da razão de refluxo externa na pureza de produto de topo para colunas integradas termicamente mantendo o valor de S/F fixo, contrastando com o efeito acentuado desta variável na pureza de produto de topo para colunas não integradas.

Colunas integradas termicamente a baixas razões de refluxo externa mantiveram pureza de produto de topo maiores que o mínimo exigido e sempre maiores que a pureza do produto de topo de colunas não integradas com mesma especificação para r.

Para colunas não integradas termicamente, o efeito da razão de refluxo externa sobre o consumo de energia no "reboiler" é maior que o da relação S/F, embora este efeito não seja desprezível.

A redução no consumo de energia total somente pela manipulação da variável UA não foi favorável, pois ao se aumentar UA, a vazão de vapor que entra na seção de enriquecimento aumenta e portanto o consumo de energia térmica para aquecer este vapor até sua temperatura de ponto de orvalho à pressão da seção de enriquecimento aumenta sua participação no consumo de energia total.

Colunas integradas termicamente a baixas razões de refluxo externa, quando comparadas às colunas não

integradas com mesma especificação de S/F , obtiveram uma redução no consumo de energia em torno de 25%.

Colunas sem diferença de pressão entre as seções e razão de refluxo externa baixa, apresentaram diferença de temperatura viável para integração térmica. Uma redução de 22% no consumo de energia foi verificado para um caso específico desta configuração de coluna integrada termicamente.

PARA O SISTEMA ACETONA/METANOL/ÁGUA:

Colunas de destilação extrativa com $S/F=3,0$ obtiveram melhores resultados de pureza de acetona no topo da coluna quando comparadas a colunas com $S/F=6,0$ e mesma especificação de r .

Colunas integradas termicamente com $r=0,1$ e $S/F=3,0$ obtiveram melhor pureza de acetona no topo pela manipulação da variável UA .

Colunas integradas termicamente com $S/F=3,0$ e r na faixa de $0,1-0,3$ obtiveram melhor separação para a mistura azeotrópica.

Coluna integrada termicamente obtiveram uma redução de 36% no consumo de energia e melhor pureza para acetona quando comparadas a colunas não integradas com mesma especificação de S/F e r .

Coluna integrada termicamente com razão de refluxo externa baixa obteve redução de 35% no consumo de energia quando comparada à coluna com mesma pureza de acetona no topo e S/F .

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliação energética global e exergética do processo de destilação extrativa para colunas convencionais e integradas termicamente acompanhada de um estudo econômico do novo equipamento frente à redução do consumo energético.

Utilização de co-solvente na coluna de destilação extrativa para verificar o impacto no perfil de temperatura e consequente integração térmica desta coluna. Como por exemplo a mistura azeotrópica acetona/metanol com solventes água/propileno glicol.

Estudo deste tipo de integração térmica na destilação extrativa em colunas de recheio.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, T. F.; ABRAMS, D. S.; GRENS II, E. A. Evaluation of parameters for nonlinear thermodynamic models. **AICHE J.** **24**(1): 20-29, 1978.
- BJÖRN, I.; GREN, V.; STRÖM, K. A study of a heat pump distillation column system. **Chem. Eng. Process.**, **29**: 185-191, 1991.
- COLLURA, M. A. & LUYBEN, W. L. Energy-Saving distillation designs in ethanol production, **Ind. Eng. Chem. Res.**, **27**(9): 1686-1696, 1988.
- DAUBERT, T. E. & DANNER, R. P. **Data compilation tables of properties of pure compounds.** New York, AIChE, 1985. v. 1-2.
- DAVIS, J. F.; TUNG, H. H.; MAH, R. S. H. Fractination with condensation and evaporation in wetted-wall columns. **AICHE J.** **30**(2): 328-338, 1984.
- FIDKOWSKI, Z. & KRÓLIKOWSKI, L. Energy requirements of nonconventional distillation systems. **AICHE J.** **36**(8): 1275-1278, 1990.
- FITZMORRIS, R. E. & MAH, R. S. H. Improving distillation column design using thermodynamic availability analisys. **AICHE J.** **26**(2): 265-273, 1980.
- FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-Liquid equilibria using UNIFAC: a group contribution method.** New York, Elsevier Scientific, 1977. 380 p.

- GIORDANO, R. C. **Termodinâmica do equilíbrio aplicada à destilação etanol/água.** Campinas, 1985. 221 p. Tese (mestrado) - Faculdade de Engenharia Química. UNICAMP.
- GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. **Vapor-Liquid equilibrium data collection: organic hydroxy compounds: alcohols.** Frankfurt, DECHEMA, c1981. Suppl. 1, 696 p. (Chemistry data series, v. 1, pt. 2c).
- GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. **Vapor-Liquid equilibrium data collection: aqueous organic systems.** Frankfurt, DECHEMA, c1982. Suppl. 1, 715 p. (Chemistry data series, v. 1, pt. 1a).
- HAYDEN, J. G. & O'CONNELL, J. P. A generalized method for predicting second virial coefficients. **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.** 14(3): 209-216, 1975.
- HERFURTH, H.; MEIRELLES, A.; WEISS, S.; SCHUBERT, H. Azeotropdestillation von ethanol-wasser mit ciclohexan als schleppmittel. **Chem. Techn.**, 39(8): 331-334, 1987.
- KNAPP, J. P. & DOHERTY, M. F. Thermal integration of homogeneous azeotropic distillation sequences. **AIChE J.** 36(7): 969-984, 1990.
- KNIGHT, J. R. & DOHERTY, M. F. Optimal design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation sequences. **Ind. Eng. Chem. Res.** 28: 564-572, 1989.
- LYNN, S. & HANSON, D. N. Multieffect extractive distillation for separating aqueous azeotropes. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** 25(4): 936, 1986.

MAH, R. S. H.; NICHOLAS JR, J. J.; WODNIK, R. B.

Distillation with secondary reflux and vaporization: a comparative evaluation. **AIChE J.** 23(5): 651-658, 1977.

MAH, R.S.H., Performance evaluation of distillation systems. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FOUNDATIONS OF COMPUTER-AIDED CHEMICAL PROCESS DESIGN. Heinniker, 6-11 july 1980. New York, AIChE, 1981. v. 2, p. 171-202.

MEIRELLES, A.; HERFURTH, H.; WEISS, S. **Destilação extrativa**: uma alternativa viável na obtenção do etanol anidro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 8. São Paulo, 24 a 27 jul. 1988. **Anais.** São Paulo, ABEQ, 1988. v. 1, p. 211-224.

MEIRELLES, A. Etanol anidro: como produzi-lo com menor consumo energético? In: MEIRELLES, A. J. A.; SANTOS, J. C. V.; VIDAL, J. F. P.; CAMPOS, J. C. C.; NUMES, S. C. **Conservar energia**: um desafio dos anos 90. Rio de Janeiro, Fundação Roberto Marinho/CNPq/Grupo Gerdau, 1991. p. 10-22.

MEIRELLES, A.; WEISS, S.; HERFURTH, H. Ethanol dehydration by extractive distillation. **J. Chem. Tech. Biotechnol.** 53: 181-188, 1992.

MEIRELLES, A. & TELIS, V. Mass transfer in extractive distillation of ethanol/water by packed columns. **J. Chem. Japan** 27(6): 824-827, 1994.

MIX, T. J.; DEWECK, J. S.; WEINBERG, M.; ARMSTRONG, R. C. Energy conservation in distillation. **Chem. Eng. Prog.** 74(4): 49-55, 1978.

- NAPHTALI, L. M. & SANDHOLM, D. P. Multicomponent separation calculations by linearization. **AIChE J.** 17(1): 148-153, 1971.
- NIESEN, V. G. & YESAVAGE, V. F. Application of maximum likelihood method using implicit constraints to determine equations of state parameters from binary phase behavior data. **Fluid Phase Equilibria** 50: 249-266, 1989.
- PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, T. F.; GRENS, E. A.; ECKERT, C. A.; HILH, R.; O'CONNELL, J. P. **Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria.** New Jersey, Prentice-Hall, 1980. 353 p.
- REID, R. C.; J. M. PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. **The properties of gases and liquids.** 4 ed. Singapore, McGraw-Hill Book Company, 1988. 741 p.
- SHIMIZU, K. & MAH, R. S. H. Dynamic characteristics of binary SRV distillation systems. **Comp. Chem. Eng.** 7(2): 105-122, 1983.
- SHIMIZU, K.; HOLT, B. R.; MURARI, M.; MAH, R. S. H. Assessment of control structures for binary distillation columns with secondary reflux and vaporization. **Ind. Chem. Process. Des. Dev.** 24: 852-858, 1985.
- TAKAMATSU, T.; LUEPRASITSAKUL, V. ; NAKAIWA, M. Modeling and design method for internal heat-integrated packed distillation column. **J. Chem. Eng. Japan** 21(6): 595-601, 1988.

TUNG, H. H.; DAVIS, J. F.; MAH, R. S. H. Fractinating condensation and evaporation in pate-fin devices. **AIChE J.** 32(7): 1116-1124, 1986.

UMEDA, T.; NIIDA, K.; SHIROKO, K. A thermodynamic approach to heat integration in distillation. **AIChE J.** 25(3): 423-429, 1979.

VAN WINKLE, M. **Distillation.** New York, McGraw-Hill, 1967. 684 p.

WEISS, S. & ARLT, R. On the modeling of mass transfer in extractive distillation. **Chem. Eng. Process.** 21: 107-113, 1987.

9. APÊNDICES

APÊNDICE A

Equação NRTL para parâmetros dependentes da temperatura (REID et alii, 1988)

$$\tau_{ij} = (AA(I,J) + AT(I,J) * t) / RT$$

$$\tau_{ji} = (AA(J,I) + AT(J,I) * t) / RT$$

$$\alpha_{ij} = ALP + ALT * t$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$$

$$G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$$

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \sum_j x_i \frac{\sum_j^M \tau_{ij} G_{ij} x_j}{\sum_k^M G_{ki} x_k}$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^M \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k^M G_{ki} x_k} + \sum_j^M \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^M G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^M x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^M G_{kj} x_k} \right)$$

TABELA A1 Parâmetros Ajustados para o Modelo NRTL para o Sistema Etanol (1)/Água (2)/Etileno Glicol (3)

sistema	AA(I,J) (cal/mol)	AT(I,J) (cal/mol°C)	AA(J,I) (cal/mol)	AT(J,I) (cal/mol°C)	ALP	ALT (°C ⁻¹)
1 - 2	-593,53	6,0475	1160,5	1,1356	-0,14658	0,55937E-02
1 - 3	2452,3	-9,4314	2570,7	-23,689	2,3101	-0,1877E-01
2 - 3	1187	-4,2825	-1003,5	2,7935	-0,061992	0,14611E-02

TABELA A2 Parâmetros Ajustados para o Modelo NRTL para o
Sistema Acetona (1)/Metanol (2)/Água (3)

sistema	AA(I, J) (cal/mol)	AT(I, J) (cal/mol°C)	AA(J, I) (cal/mol)	AT(J, I) (cal/mol°C)	ALP	ALT (°C ⁻¹)
1 - 2	124,67	1,606	10,267	6,088	-5,1168	0,11666
1 - 3	1425,4	-11,103	559,71	10,271	0,71029	-0,3711E-02
2 - 3	-1080,2	-7,3053	1899,4	8,1104	0,07296	-0,1514E-03

APÊNDICE B

Equações para cálculo do segundo coeficiente do Virial por Hayden & O'Connell (1975).

$$w'_{ii} = 0,006R'_i + 0,02087R'^2_i - 0,00136R'^3_i$$

$$(\epsilon_{ii}/k)' = Tc_i [0,748 + 0,91w'_{ii} - 0,4\eta_{ii}/(2 + 20w'_{ii})]$$

$$\sigma'_{ii} = (2,44 - w'_{ii})(Tc_i/Pc_i)^{1/3}$$

$$n = 16 + 400w'_{ii}$$

$$C_i = 2,882 - 1,882w'_{ii}/(0,03 + w'_{ii})$$

$$\xi = k\mu_i / \left(5,728 \cdot 10^{-8} C_i \left(\frac{\epsilon_{ii}}{k} \right)'_{ii} \sigma'^6_{ii} T_{vi} \right)$$

$$\epsilon_{ii}/k = (\epsilon_{ii}/k)' \left\{ 1 - \left(\frac{n}{n-6} \right) \xi \left[1 - \left(\frac{n}{n-6} + 1 \right) \xi/2 \right] \right\}$$

$$\sigma^3_{ii} = \sigma'^3_{ii} [1 + 3\xi/(n-6)]$$

$$\mu_i = \mu_i^2 / (\epsilon_{ii}/k) \sigma^3_{ii}$$

Parâmetros Cruzados

$$\left(\frac{\epsilon_{ij}}{k} \right)' = 0,7 \left(\frac{\epsilon_{ii}}{k} \frac{\epsilon_{jj}}{k} \right)^{1/2} + 0,6 / \left(\frac{1}{(\epsilon_{ii}/k)} + \frac{1}{(\epsilon_{jj}/k)} \right)$$

$$\sigma_{ij} = \left(\sigma_n \sigma_{ij} \right)^{1/2}$$

$$w'_{ij} = 0,5 \left(w'_{ii} + w'_{jj} \right)$$

Levando-se em conta o efeito da indução para sistemas polar (i) - não polar (j)

$$\mu_i > 2,0$$

$$\xi^{pn} = \mu_i^2 \left(\epsilon_{ij}/k \right)^{2/3} \left(\sigma_{ij} \right)^4 / \left[\left(\epsilon_{ij}/k \right) \left(\sigma_{ij} \right)^6 \right]$$

$$\epsilon_{ij}^{pn}/k = \epsilon_{ij}/k \left[1 + \xi^{pn} n / (n - 6) \right]$$

$$\left(\sigma_{ij}^{pn} \right)^3 = \left(\sigma_{ij} \right)^3 \left[1 - 3 \xi^{pn} / (n - 6) \right]$$

$$\mu_{ij}^* = \mu_i \mu_j / \left(\epsilon_{ij}/k \right)$$

$$\text{Se } \mu_{ij}^* \geq 0,25$$

$$\mu_{ij}^{**} = \mu_{ij}^* - 0,25$$

$$\text{Se } 0,04 \leq \mu_{ij}^* \leq 0,25$$

$$\mu_{ij}^{**} = 0$$

$$\text{Se } 0 \leq \mu_{ij}^* \leq 0,04$$

$$\mu_{ij}^{**} = \mu_{ij}^*$$

$$bo_{ij} = \frac{2\pi}{3} N_0 \sigma^3$$

$$A_{ij} = -0,3 - 0,05\mu_{ij}^*$$

$$\Delta H_{ij} = 1,99 + 0,2\mu_{ij}^{*2}$$

$$\eta_{ij} < 4,5$$

$$E_{ij} = \exp\left(\eta_{ij}\left(\frac{650}{\epsilon_{ij}/k + 300} - 4,27\right)\right)$$

$$\eta_{ij} \geq 4,5$$

$$E_{ij} = \exp\left(\eta_{ij}\left(\frac{42800}{\epsilon_{ij}/k + 22400} - 4,27\right)\right)$$

$$T_{ij}^* = \frac{T}{(\epsilon_{ij}/k)} \Rightarrow \frac{1}{T_{ij}^*} = \frac{(\epsilon_{ij}/k)}{T}$$

$$\left(\frac{1}{T_{ij}^*}\right)' = \frac{1}{T_{ij}^*} - 1,6w_{ij} = \frac{(\epsilon_{ij}/k)}{T} - 1,6w_{ij}$$

$$\left(B_{\text{apolar}}^F\right)_{ij} = bo_{ij}\left(0,94 - \frac{1,47}{T_{ij}^{*1}} - \frac{0,85}{T_{ij}^{*2}} + \frac{1,015}{T_{ij}^{*3}}\right)$$

$$\left(B_{\text{polar}}^F\right)_{ij} = -bo_{ij}\mu_{ij}^*\left(0,74 - \frac{3,0}{T_{ij}^{*1}} + \frac{2,1}{T_{ij}^{*2}} + \frac{2,1}{T_{ij}^{*3}}\right)$$

$$\left(B_{\text{metastable}}\right)_{ij} + \left(B_{\text{bound}}\right)_{ij} = bo_{ij}A_{ij}\exp\left(\frac{\Delta H_{ij}}{T_{ij}^*}\right)$$

$$se \ \eta_{ij} > 0$$

$$\left(B_{\text{chemical}}\right)_{ij} = bo_{ij} E_{ij} \left(1 - \exp\left(\frac{1500 \eta_{ij}}{T}\right)\right)$$

Então:

$$B_{ij} = B_{ij}^F + B_{ij}^D$$

$$B_{ij}^F = \left(B_{\text{apolar}}^F\right)_{ij} + \left(B_{\text{polar}}^F\right)_{ij}$$

$$B_{ij}^D = \left(B_{\text{metastable}}\right)_{ij} + \left(B_{\text{bound}}\right)_{ij} + \left(B_{\text{chemical}}\right)_{ij}$$

APÊNDICE C

TABELA C1 Parâmetros para Cálculo do Calor Específico Molar para Substância Pura Líquida (DAUBERT & DANNER, 1985).

	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
etanol	9,4560E+04	-5,6200E+01	-3,2900E-01	2,3980E-03
água	5,2634E+04	2,4119E+02	-8,5085E-01	1,0000E-03
etileno glicol	1,1480E+05	-7,5000E+01	8,0200E-01	-5,7000E-04
acetona	1,3560E+05	-1,7700E+02	2,8370E-01	6,8900E-04
metanol	1,0760E+05	-3,8060E+02	9,7900E-01	

TABELA C2 Parâmetros para Cálculo do Calor Específico Molar para Substância Pura Vapor (DAUBERT & DANNER, 1985).

	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂
etanol	4,5367E+04	1,8075E+05	7,7088E+02	1,0288E+00
água	3,3252E+04	6,0104E+04	4,1899E+02	7,7240E-01
etileno glicol	5,7470E+04	2,0350E+05	1,4980E+02	7,9280E-01
acetona	5,5530E+04	1,9600E+05	1,3326E+03	1,1139E+00
metanol	3,8188E+04	1,0424E+05	2,1867E+03	1,1628E+00

TABELA C3 Parâmetros para Cálculo do Calor de Vaporização (DAUBERT & DANNER, 1985).

	A ₃	B ₃	C ₃	D ₃
etanol	4,4150E+07	-4,1340E-01	7,5362E-01	
água	8,8200E+07	3,9700E-01		
etileno glicol	5,7608E+07	6,9640E-01	-7,7970E-01	4,7678E-01
acetona	4,9170E+07	1,0360E+00	-1,2940E+00	6,7200E-01
metanol	3,9700E+07	-2,7900E-01	5,0800E-01	8,4000E-02

TABELA C4 Parâmetros da Equação de Antoine (GMEHLING et alii, 1981 e GMEHLING et alii, 1982)

$$\log P_{\text{vpi}} = A - \frac{B}{t + C}$$

	A	B	C	Região (°C)
etanol	8,11220	1592,864	226,184	20-93
água	8,07131	1730,630	233,426	1-100
etileno glicol	8,09083	2088,936	203,454	50-150
acetona	7,11714	1210,595	229,664	-13-55
metanol	7,76879	1408,360	223,600	25-56

TABELA C5 Propriedades Físicas dos Componentes das Misturas Usadas nas Simulações (PRAUSNITZ et alii, 1980)

	PM	T _C (K)	P _C (bar)	V _C (cm ³ /mol)	R _i (Å)	μ (D)
etanol	46,070	516,26	63,80	167,0	2,250	1,69
água	18,020	647,37	221,20	56,0	0,615	1,83
etileno glicol	62,070	646,00	75,50	168,4	2,470	2,20
acetona	58,800	509,10	47,60	211,0	2,740	2,86
metanol	32,040	512,58	80,94	118,0	1,536	1,71

TABELA C6 Parâmetros de Associação (η_{ii}) Solvatação (η_{ij})
(PRAUSNITZ *et alii*, 1980).

	etanol	água	etileno glicol	acetona	metanol
etanol	1,40	1,55	0,00	_____	_____
água	1,55	1,70	1,55	_____	_____
etileno glicol	0,00	1,55	1,55	_____	_____
acetona	_____	1,00	_____	0,90	1,00
metanol	_____	1,55	_____	1,00	1,63

APÊNDICE D

TABELA D1 Resultados das Simulações para Coluna de Destilação Extrativa Convencional - Condensador Total.

S/F	r	PUREZA DE PROD. DE TOPO	CONSUMO DE ENERGIA NO "REBOILER" (cal/h)	CONSUMO DE ENERGIA NO "REBOILER" (cal/mol de etanol)
0,4	0,1	0,9346	996600	12545
0,4	0,3	0,9617	1132000	13848
0,4	0,5	0,9707	1298000	15732
0,4	0,6	0,9716	1379000	16698
0,4	0,8	0,9724	1540000	18632
0,4	1,0	0,9729	1700000	20557
0,6	0,1	0,9505	1062000	13145
0,6	0,3	0,9795	1221000	14665
0,6	0,5	0,9882	1395000	16608
0,6	0,6	0,9887	1476000	17563
0,6	0,8	0,9884	1636000	19473
0,6	1,0	0,9876	1794000	21367
0,7	0,1	0,9574	1101000	13529
0,7	0,3	0,9858	1274000	15204
0,7	0,5	0,9926	1447000	17150
0,7	0,6	0,9929	1528000	18105
0,7	0,8	0,9926	1687000	19995
0,7	1,0	0,9920	1846000	21893
0,8	0,1	0,9638	1144000	13964
0,8	0,3	0,9904	1328000	15775
0,8	0,5	0,9951	1498000	17710
0,8	0,6	0,9954	1579000	18662
0,8	0,8	0,9952	1738000	20546
0,8	1,0	0,9948	1897000	22434
1,0	0,1	0,9748	1245000	15026
1,0	0,3	0,9954	1434000	16949
1,0	0,5	0,9974	1599000	18861
1,0	0,6	0,9978	1680000	19812
1,0	0,8	0,9976	1840000	21699
1,0	1,0	0,9975	2000000	23588
1,5	0,1	0,9905	1524000	18101
1,5	0,3	0,9977	1691000	19940
1,5	0,5	0,9982	1852000	21828
1,5	0,6	0,9984	1932000	22766
1,5	0,8	0,9986	2093000	24658
1,5	1,0	0,9987	2253000	26540
2,0	0,1	0,9923	1809000	21199
2,0	0,3	0,9978	1950000	22992
2,0	0,5	0,9982	2111000	24880
2,0	0,6	0,9984	2192000	25830
2,0	0,8	0,9986	2352000	27709
2,0	1,0	0,9988	2512000	29588

TABELA D2 Resultados das Simulações para Coluna de Destilação Extrativa Convencional - Condensador Parcial.

S/F	r	PUREZA DE PROD. DE TOPO	CONSUMO DE ENERGIA NO "REBOILER" (cal/h)	CONSUMO DE ENERGIA NO "REBOILER" (cal/mol de etanol)
0,4	0,1	0,9445	101400	12630
0,4	0,3	0,9621	1128000	13793
0,4	0,5	0,9714	1295000	15684
0,4	0,6	0,9723	1376000	16649
0,4	0,8	0,9729	1536000	18574
0,4	1,0	0,9733	1697000	20512
0,6	0,1	0,9601	1084000	13283
0,6	0,3	0,9800	1219000	14634
0,6	0,5	0,9891	1393000	16569
0,6	0,6	0,9895	1474000	17525
0,6	0,8	0,9891	1633000	19423
0,6	1,0	0,9884	1792000	21330
0,7	0,1	0,9664	1124000	13683
0,7	0,3	0,9864	1271000	15159
0,7	0,5	0,9935	1445000	17111
0,7	0,6	0,9938	1526000	18065
0,7	0,8	0,9934	1685000	19955
0,7	1,0	0,9927	1843000	21842
0,8	0,1	0,9720	1170000	14181
0,8	0,3	0,9912	1326000	15738
0,8	0,5	0,9961	1497000	17681
0,8	0,6	0,9963	1577000	18622
0,8	0,8	0,9960	1737000	20517
0,8	1,0	0,9955	1895000	22395
1,0	0,1	0,9818	1272000	15242
1,0	0,3	0,9965	1434000	16930
1,0	0,5	0,9984	1599000	18842
1,0	0,6	0,9986	1679000	19781
1,0	0,8	0,9985	1838000	21656
1,0	1,0	0,9982	1998000	23548
1,5	0,1	0,9960	1547000	18273
1,5	0,3	0,9991	1691000	19912
1,5	0,5	0,9995	1852000	21799
1,5	0,6	0,9995	1932000	22741
1,5	0,8	0,9996	2092000	24622
1,5	1,0	0,9996	2252000	26505
2,0	0,1	0,9978	1809000	21320
2,0	0,3	0,9993	1950000	22957
2,0	0,5	0,9995	2111000	24848
2,0	0,6	0,9996	2191000	25787
2,0	0,8	0,9997	2352000	27679
2,0	1,0	0,9997	2512000	29562

TABELA D3 Resultados das Simulações para Coluna de Destilação Extrativa Integrada Termicamente com S/F=0,75, r=0,5 e Condensador Parcial.

ΔP (atm)	UA (cal/h°C)	PUREZA DE PROD. DE TOPO	CONSUMO DE ENERGIA NO "REBOILER" (cal/h)	CONSUMO DE ENERGIA NO COMPRESSOR (cal/h)	CONSUMO DE ENERGIA NO "REBOILER" (cal/mol de etanol)
0,39	0	0,9880	1340000	95000	17087
0,39	100	0,9886	1338000	97000	17077
0,39	500	0,9898	1331200	102800	17044
0,39	1000	0,9902	1323200	109800	17026
0,39	3000	0,9892	1288000	136000	16936
0,39	5000	0,9877	1255000	159000	16842
0,39	7500	0,9870	1213000	187000	16704
0,39	10000	0,9846	1171000	213000	16537
0,89	0	0,9934	1367000	148000	17942
0,89	100	0,9945	1364000	152000	17934
0,89	500	0,9961	1346000	165000	17846
0,89	1000	0,9966	1326000	182000	17802
0,89	3000	0,9967	1254000	246000	17705
0,89	5000	0,9964	1187000	309000	17664
0,89	7500	0,9959	1112000	376000	17578
0,89	10000	0,9954	1022000	458000	17492
1,39	0	0,9938	1388000	186000	18633
1,39	100	0,9957	1382000	192000	18598
1,39	500	0,9975	1357000	214000	18529
1,39	1000	0,9980	1328000	241000	18496
1,39	3000	0,9961	1228000	347000	18565
1,39	5000	0,9978	1136000	452000	18724
1,39	7500	0,9973	1024000	579000	18910
1,39	10000	0,9966	917100	701900	19112
1,89	0	0,9905	1401000	218000	19230
1,89	100	0,9942	1398000	226000	19217
1,89	500	0,9974	1369000	257000	19179
1,89	1000	0,9980	1333000	295000	19191
1,89	3000	0,9981	1213000	446000	19555
1,89	5000	0,9975	1104000	593000	20015
1,89	7500	0,9965	974500	768500	20578
1,89	10000	0,9953	852100	935900	21135
2,39	0	0,9838	1412000	245000	19815
2,39	100	0,9894	1406000	260000	19610
2,39	500	0,9958	1381000	298000	19836
2,39	1000	0,9970	1342000	347000	19930
2,39	3000	0,9970	1207000	542000	20638
2,39	5000	0,9959	1086000	727000	21417
2,39	7500	0,9943	947100	945900	22398
2,39	10000	0,9925	818000	1152000	23352
2,89	0	0,9765	1424000	268000	20385
2,89	100	0,9828	1419000	283000	20374
2,89	500	0,9923	1391000	334000	20452
2,89	1000	0,9946	1351000	396000	20665
2,89	3000	0,9948	1206000	631000	21725
2,89	5000	0,9932	1079000	850000	22849
2,89	7500	0,9909	937000	1106000	24256
2,89	10000	0,9885	807000	1379000	25660

TABELA D4 Resultados das Simulações para Coluna de Destilação Extrativa Integrada Termicamente com UA=10 kcal/h°C, ΔP=0,89 atm e Condensador Parcial.

S/F	r	PUREZA DE PROD. DE TOPO	CONSUMO DE ENERGIA NO "REBOILER" (cal/h)	CONSUMO DE ENERGIA NO COMPRESSOR (cal/h)	CONSUMO DE ENERGIA NO "REBOILER" (cal/mol de etanol)
0,4	0,1	0,9826	522300	453000	11677
0,4	0,3	0,9627	676200	474800	13780
0,4	0,5	0,9826	829600	495000	15859
0,4	0,6	0,9825	906400	505100	16902
0,4	0,8	0,9823	1080000	524400	18978
0,4	1,0	0,9620	1214000	543300	21053
0,6	0,1	0,9922	631600	430300	12591
0,6	0,3	0,9923	783600	454000	14673
0,6	0,5	0,9921	935100	476000	16733
0,6	0,6	0,9919	1011000	487000	17767
0,6	0,8	0,9917	1163000	508000	19623
0,6	1,0	0,9914	1316000	628400	23074
0,7	0,1	0,9945	690700	416300	13098
0,7	0,3	0,9947	842000	441400	15179
0,7	0,5	0,9945	992600	464800	17248
0,7	0,6	0,9944	1068000	476000	18267
0,7	0,8	0,9941	1219000	497800	20318
0,7	1,0	0,9938	1371000	518900	22373
0,8	0,1	0,9960	752000	400000	13607
0,8	0,3	0,9962	902500	426900	15700
0,8	0,5	0,9961	1052000	451600	17759
0,8	0,6	0,9960	1127000	463400	18786
0,8	0,8	0,9958	1278000	486100	20842
0,8	1,0	0,9956	1429000	507900	22888
1,0	0,1	0,9976	878700	365100	14668
1,0	0,3	0,9960	1029000	392600	16792
1,0	0,5	0,9980	1177000	420100	18827
1,0	0,6	0,9979	1251000	433400	19858
1,0	0,8	0,9978	1400000	458500	21913
1,0	1,0	0,9976	1549000	482400	23956
1,5	0,1	0,9988	1195000	295800	17561
1,5	0,3	0,9991	1348000	318800	19629
1,5	0,5	0,9993	1497000	338800	21613
1,5	0,6	0,9993	1571000	350500	22622
1,5	0,8	0,9993	1720000	374100	24654
1,5	1,0	0,9993	1869000	397500	26683
2,0	0,1	0,9986	1500000	254300	20668
2,0	0,3	0,9993	1656000	269100	22664
2,0	0,5	0,9995	1808000	286200	24650
2,0	0,6	0,9995	1883000	295700	25645
2,0	0,8	0,9996	2033000	315600	27642
2,0	1,0	0,9996	2183000	336800	29657