

Esta versão corresponde à redação final da tese de mestrado, defendida pela Enga. *Eliana Luci Liger*, e aprovada pela comissão julgadora em 30/08/94.

Teresa M. K. Ravagnani

Profa. Dra. Teresa M. Kakuta Ravagnani

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

SEPARAÇÃO DA MISTURA ETANOL-ÁGUA ATRAVÉS DA TÉCNICA
DE MUDANÇA DE PRESSÃO E ADIÇÃO DE COMPONENTE DE
ARRASTE - ECONOMIA DE ENERGIA

Autora: Eliana Luci Ligerio

Orientadora: Teresa M. Kakuta Ravagnani

Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

Campinas - SP

Agosto de 1994



GRADE ec
 INSTITUICAO: UNICAMP
626s
 FA.
 N.º D. 24798
 N.º 433/95
 O 1 0 X
 VALOR R\$ 11,00
 DATA 08/04/95
 Nº OPD

CM-00071874-0

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

L626s Ligerio, Eliana Luci
 Separacao da mistura etanol-agua atraves da tecnica de mudanca
 de pressao e adicao de componente de arraste-economia de energia /
 Eliana Luci Ligerio. - - Campinas, SP : Is.n.1, 1994.

Orientador : Teresa Massako Kakuta Ravagnani.

Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Quimica.

I. Azeotropo. 2. Alcool. 3. Separacao (Tecnologia).
 4. Energia - Consumo. I. Ravagnani, Teresa Massako Kakuta.
 II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
 Quimica. III. Titulo.

20. -541.3
 -660.284 2
 -531.62

Indices para catalogo sistematico:

- 1. Azeotropo 541.3
- 2. Alcool 541.3
- 3. Separacao (Tecnologia) 660.284 2
- 3. Energia - Consumo 531.62

Tese defendida e aprovada, em 30 de agosto de 1994,
pela banca examinadora constituída pelos Professores Doutores:

Teresa M. K. Ravagnani

Profa. Dra. Teresa M. Kakuta Ravagnani - Orientadora

João Alexandre F. da Rocha Pereira

Prof. Dr. João Alexandre F. da Rocha Pereira

Sandra Lúcia da Cruz

Profa. Dra. Sandra Lúcia da Cruz

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani pela orientação e apoio prestados.

Ao Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani e à Profa. Dra. Sandra Lúcia da Cruz por suas contribuições.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

A técnica de destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste é aplicável à separação da ampla classe de azeótropos binários homogêneos insensíveis à variação de pressão.

A principal vantagem desta técnica quando comparada às principais técnicas empregadas na separação de misturas azeotrópicas é o fato da integração térmica entre as colunas de destilação ser direta, uma vez que as colunas necessariamente operam a diferentes pressões.

A técnica de destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste foi empregada na obtenção de etanol 99,8% molar, a partir de uma mistura diluída de etanol e água com 4,2% molar de etanol. A separação foi alcançada através do emprego de duas colunas de destilação operando nas pressões de 1 e 10 atm e da adição de acetona como componente de arraste.

As colunas de destilação foram calculadas pelo método rigoroso de Naphtali e Sandholm e um programa gerenciador de unidades denominado GEMCS foi utilizado no cálculo simultâneo das colunas.

Foi analisado o efeito da vazão do reciclo externo sobre os parâmetros operacionais das colunas de destilação, tais como o número de estágios e a razão de refluxo, sobre os perfis de temperatura e de composição resultantes nas colunas e sobre as energias envolvidas nos refeedores e condensadores. A vazão do reciclo externo foi variada na faixa de 170 a 340 kmol/h e o único parâmetro que se mostrou praticamente insensível a esta variação foi a razão de refluxo da coluna de destilação a 10 atm.

Para o sistema em estudo, a integração térmica total

entre as colunas de destilação foi possível somente para vazões do reciclo externo superiores a 278 kmol/h. Para a vazão do reciclo externo de 289 kmol/h, o emprego do calor liberado no condensador da coluna de destilação a 10 atm no refeedor da coluna a 1 atm e o aproveitamento do restante do calor latente de condensação disponível no destilado da coluna a 10 atm e do calor sensível disponível no produto de fundo da mesma coluna no pré-aquecimento das correntes de alimentação possibilitaram uma redução de $52,7 \cdot 10^6$ kcal/h para $27,8 \cdot 10^6$ kcal/h no fornecimento total de energia ao sistema, o que corresponde a uma redução de 53%.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Introdução.....	02
-----------------------	----

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS

2.1 - Introdução.....	06
2.2 - Os sistemas azeotrópicos.....	07
2.3 - Alguns conceitos.....	09
2.3.1 - A curva de resíduo e o mapa de curvas de resíduo.....	09
2.3.2 - A fronteira de destilação e as regiões de destilação.....	14
2.4 - As possíveis composições do destilado e do produto de fundo na destilação de misturas ternárias.....	19
2.5 - As principais técnicas utilizadas na separação de misturas azeotrópicas.....	22
2.5.1 - A destilação extrativa.....	23
2.5.2 - A destilação azeotrópica.....	27
2.5.2.1 - A destilação azeotrópica homogênea.....	28
2.5.2.2 - A destilação azeotrópica heterogênea.....	32
2.5.3 - A destilação convencional com mudança de pressão.....	35
2.6 - A destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste.....	40
2.6.1 - A separação de azeótropos binários.....	41
2.6.1.1 - As composições ótimas das correntes.....	44
2.6.1.2 - O componente de arraste e a sua seleção.....	46
2.6.1.3 - A seleção da pressão.....	48

2.6.2 - A separação de misturas ternárias.....	49
2.7 - A integração térmica.....	52
2.8 - O azeótropo etanol-água e a sua separação.....	54
2.8.1 - A destilação extrativa.....	55
2.8.2 - A destilação azeotrópica heterogênea.....	57
2.8.3 - A destilação convencional com mudança de pressão.....	59
2.8.4 - A destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste.....	61
2.8.5 - A comparação entre as técnicas.....	63
2.9 - Conclusão.....	64

CAPÍTULO 3 - CÁLCULO DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO

3.1 - Introdução.....	67
3.2 - A mistura azeotrópica em estudo.....	67
3.2.1 - O componente de arraste.....	68
3.3 - A seqüência das colunas de destilação.....	71
3.4 - O cálculo das colunas de destilação.....	77
3.4.1 - O equilíbrio líquido-vapor.....	79
3.4.1.1 - A condição de equilíbrio termodinâmico.....	79
3.4.1.2 - O coeficiente de fugacidade.....	82
3.4.1.3 - O coeficiente de atividade.....	85
3.4.1.4 - A pressão de vapor.....	89
3.4.2 - O sistema de equações.....	90
3.4.2.1 - O balanço de massa por componente.....	92
3.4.2.2 - O balanço de energia.....	93
3.4.2.3 - As relações de equilíbrio.....	100
3.4.3 - A resolução do sistema de equações.....	103
3.5 - O cálculo simultâneo das colunas de destilação.....	116

3.6 - O cálculo do equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-acetona-água.....	120
3.6.1 - O sistema etanol-acetona-água a 1 atm.....	120
3.6.2 - O sistema etanol-acetona-água a 10 atm.....	124
3.7 - O cálculo das entalpias das fases líquida e vapor.....	127

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E ANÁLISE

4.1 - Introdução.....	130
4.2 - Os valores pré-fixados.....	131
4.3 - Os estudos preliminares.....	132
4.4 - A separação do azeotrópo etanol-água.....	137
4.4.1 - O número de estágios e a razão de refluxo.....	137
4.4.2 - As vazões, composições e temperaturas das correntes.....	142
4.4.3 - Os perfis de temperatura e de composição.....	144
4.5 - A influência da vazão do reciclo externo.....	149
4.5.1 - O número de estágios e a razão de refluxo.....	155
4.5.2 - Os perfis de temperatura e de composição.....	159
4.5.3 - Os calores envolvidos no refeedor e no condensador.....	163
4.6 - A integração térmica.....	166

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - Conclusões.....	182
5.1.1 - A separação do azeótropo etanol-água.....	182
5.1.1.1 - A influência da vazão do reciclo externo.....	183
5.1.2 - A integração térmica.....	184
5.2 - Sugestões.....	185

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....187

APÊNDICE I

O método de Hayden e O'Connell.....195

APÊNDICE II

A correção da capacidade calorífica a pressão
constante de um gás ideal.....202

APÊNDICE III

O fluxograma para o cálculo das colunas de destilação.....206

CAPÍTULO 1:

INTRODUÇÃO

1.1 - INTRODUÇÃO

A separação de misturas azeotrópicas em seus componentes puros não é possível de ser realizada através da técnica de destilação convencional. Contudo, a separação é possível de ser alcançada através do emprego de técnicas que modificam a destilação convencional, tais como a destilação extrativa, a destilação azeotrópica e a destilação com mudança de pressão.

Entre as técnicas citadas anteriormente, a menos estudada é a destilação com mudança de pressão. Entretanto, esta técnica merece estudos mais elaborados, uma vez que sua principal vantagem, quando comparada às demais, reside no fato da integração térmica entre as colunas de destilação empregadas na separação ser direta. Em virtude da destilação consumir um terço ou mais da energia total utilizada numa planta química e desde que apenas algumas misturas encontradas industrialmente são ideais, há um grande incentivo para se encontrar maneiras de reduzir a quantidade total de energia requerida para a destilação de misturas azeotrópicas. Portanto, a pesquisa de técnicas de integração energética é de grande interesse.

Embora a destilação convencional com mudança de pressão seja uma das técnicas mais simples e econômica para a separação de azeótropos binários sensíveis à variação de pressão, sua utilidade é limitada uma vez que se restringe à separação de misturas binárias com azeótropos homogêneos sensíveis à pressão. Deste modo, nos casos em que o azeótropo é insensível à variação de pressão, a separação da mistura binária em seus componentes puros requer a adição de um componente de arraste. Tendo em vista estes dois

aspectos, a nova técnica de destilação com mudança de pressão combina a variação de pressão com a adição de um componente de arraste. Assim, a técnica de destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste possui maior aplicabilidade quando comparada à técnica convencional, uma vez que pode ser empregada à classe mais ampla de azeótropos binários homogêneos insensíveis à variação de pressão.

Neste trabalho, a técnica de destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste será empregada na obtenção de 42000 toneladas/ano de etanol 99,8% molar, a partir de uma mistura diluída de etanol e água com 4,2% molar de etanol, à vazão de 2493 kmol/h e à temperatura de 24°C. A separação será realizada através do emprego de duas colunas de destilação operando nas pressões de 1 e 10 atm e da adição de acetona como componente de arraste.

Posteriormente, será estudada a possibilidade de integração térmica entre as colunas de destilação empregadas na separação do azeótropo etanol-água a fim de reduzir o consumo total de energia no sistema.

Baseado no exposto acima, no Capítulo 2 será apresentada uma breve descrição dos processos convencionais empregados na separação de misturas azeotrópicas, sendo que especial atenção será dedicada aos princípios da nova técnica de destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste. Posteriormente, serão apresentadas as principais técnicas empregadas na separação do azeótropo etanol-água, bem como uma análise comparativa entre tais técnicas.

No Capítulo 3, por sua vez, será apresentado o método

rigoroso e as informações requeridas para o cálculo das colunas de destilação, juntamente com o método seqüencial iterativo utilizado no cálculo simultâneo das colunas de destilação, ou seja, no cálculo das vazões que compõem o sistema.

Os estudos preliminares das colunas de destilação serão apresentados no Capítulo 4, juntamente com a análise detalhada dos resultados obtidos na simulação.

Finalmente, as conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros serão abordadas no Capítulo 5.

CAPÍTULO 2:

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS

2.1 - INTRODUÇÃO

Uma vez que a separação de misturas azeotrópicas em seus componentes puros não é possível de ser alcançada através da técnica de destilação convencional, várias técnicas alternativas para a separação de azeótropos são apresentadas na literatura. Entretanto, o entendimento de tais técnicas requer o conhecimento de alguns conceitos fundamentais. Tendo em vista esta necessidade, na primeira parte deste capítulo serão apresentados os conceitos de mapa de curvas de resíduo, fronteira de destilação e região de destilação.

Posteriormente, os fundamentos das principais técnicas empregadas na separação de misturas azeotrópicas, ou seja, os fundamentos da destilação extrativa, da destilação azeotrópica homogênea, da destilação azeotrópica heterogênea e da destilação convencional com mudança de pressão serão apresentados.

A etapa seguinte deste capítulo será dedicada aos princípios da técnica de destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste e ao estudo da integração térmica entre as colunas de destilação empregadas na separação.

Finalmente, serão apresentadas as principais técnicas empregadas na separação do azeótropo etanol-água, bem como uma análise comparativa entre tais técnicas.

2.2 - OS SISTEMAS AZEOTRÓPICOS

A presença de um azeótropo é uma indicação de que a mistura não apresenta um comportamento ideal, ou seja, de que há desvios da Lei de Raoult. As misturas cujos componentes possuem pontos de ebulição próximos são mais prováveis de exibirem azeotropismo do que as misturas cujos componentes não possuem pontos de ebulição próximos. Nos casos em que a diferença entre os pontos de ebulição é superior a 30°C , é improvável a presença de um azeótropo. Portanto, a combinação de pontos de ebulição próximos e de desvios da Lei de Raoult podem conduzir à presença de azeótropos. Desvios positivos da Lei de Raoult podem levar a formação de um azeótropo com ponto de ebulição inferior ao ponto de ebulição do componente mais volátil da mistura, o qual é denominado de azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição. Por outro lado, desvios negativos da Lei de Raoult podem levar a formação de um azeótropo com ponto de ebulição superior ao ponto de ebulição do componente menos volátil da mistura, o qual é denominado de azeótropo de máximo de temperatura de ebulição. Em outras palavras, a formação de um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição ocorre quando a pressão de vapor da mistura excede as pressões de vapor dos componentes puros, enquanto que um azeótropo de máximo de temperatura de ebulição é formado quando a pressão de vapor da mistura é inferior às pressões de vapor dos componentes puros. Aproximadamente 90% dos azeótropos conhecidos são de mínimo de temperatura de ebulição.

Um azeótropo, independentemente de ser de mínimo ou de máximo de temperatura de ebulição, pode ser homogêneo ou

heterogêneo. Um azeótropo homogêneo possui apenas uma fase líquida em equilíbrio com a fase vapor. Um azeótropo heterogêneo, por sua vez, possui mais de uma fase líquida em equilíbrio com a fase vapor e é sempre um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição. De acordo com a Regra das Fases, uma mistura binária a pressão constante pode possuir no máximo duas fases líquidas em equilíbrio com a fase vapor, enquanto que uma mistura ternária pode possuir até três fases líquidas em equilíbrio com a fase vapor (Henley e Seader, 1981).

A maioria das investigações de azeótropos é restrita a misturas binárias ou ternárias, sendo que pouco é conhecido sobre os azeótropos multicomponentes. Uma vez que os pares binários de uma mistura multicomponente podem separadamente formar azeótropos, é possível, algumas vezes, utilizar as informações de tais azeótropos binários para estimar o papel que um azeótropo multicomponente desempenhará na separação por destilação (Rousseau, 1981).

Uma mistura azeotrópica, por definição, não pode ser separada em seus componentes puros pelo processo de destilação convencional, pois a presença do azeótropo oferece uma barreira à separação completa dos componentes da mistura. Assim sendo, os métodos empregados na separação de misturas azeotrópicas modificam o processo de destilação convencional para efetuar a separação.

Antes de apresentar as principais técnicas utilizadas na separação de misturas azeotrópicas, serão apresentados alguns conceitos de fundamental importância para o entendimento de tais técnicas.

2.3 - ALGUNS CONCEITOS

2.3.1 - A CURVA DE RESÍDUO E O MAPA DE CURVAS DE RESÍDUO

A adição de um componente de arraste a uma mistura binária resulta numa mistura ternária, cujo equilíbrio de fases deve ser considerado. Frequentemente, as relações de equilíbrio para misturas ternárias são descritas por diagramas triangulares. Especialmente importantes sobre estes diagramas são as curvas de resíduo ou linhas de destilação.

O termo curva de resíduo, introduzido por Schreinemakers em 1901, é definido como sendo o local da composição da fase líquida à medida que esta varia com o tempo durante um processo de destilação simples. No processo de destilação simples, um líquido é vaporizado e o vapor produzido é removido continuamente do contato com o líquido, sendo que cada massa diferencial de vapor está em equilíbrio com o líquido remanescente. Desde que o vapor formado é sempre mais rico no componente mais volátil do que o líquido, a composição do líquido varia com o tempo. Como não existem alimentações e como há remoção contínua do vapor produzido, o líquido residual apresenta uma composição do componente mais volátil cada vez menor no decorrer da destilação. Deste modo, diferentes composições da mistura líquida inicial resultam em diferentes curvas de resíduo (Doherty e Perkins, 1978 a). O sentido da trajetória de uma curva de resíduo é representado por setas, as quais apontam para o aumento da temperatura de ebulição, ou seja, para o aumento do tempo do processo de destilação simples.

Stichlmair e seus colaboradores (1989) consideraram o termo linha de destilação. Uma linha de destilação é obtida partindo-se de uma mistura líquida inicial cuja composição do vapor em equilíbrio é determinada. Assume-se que todo o vapor em equilíbrio é condensado para formar um líquido enriquecido, cuja composição é diferente daquela do líquido inicial. A composição do líquido inicial constitui o primeiro ponto na linha de destilação, enquanto que a composição do condensado constitui o próximo ponto. O processo é então repetido, cada vez partindo-se com uma nova composição de líquido enriquecida. A curva obtida ao conectar as várias composições de condensado constitui a linha de destilação. As setas sobre as linhas de destilação apontam na direção do aumento do enriquecimento com os componentes mais voláteis, ou seja, na direção do decréscimo das temperaturas de ebulição.

O procedimento empregado na obtenção de uma linha de destilação é exatamente equivalente à determinação gráfica do número de estágios de equilíbrio para a separação de uma mistura binária em condições de refluxo total. Conseqüentemente, as linhas de destilação para uma mistura ternária podem ser vistas como possíveis perfis de composição numa coluna de destilação operando a refluxo total ou a altas razões de refluxo (Stichlmair e colaboradores, 1989).

Embora as curvas de resíduo e as linhas de destilação sejam obtidas a partir de procedimentos diferentes, tais curvas mostram-se coincidentes partindo-se de uma mesma mistura líquida inicial. A única diferença entre tais curvas reside no fato de que nas curvas de resíduo as setas apontam no sentido do aumento da temperatura de ebulição, enquanto que nas linhas de destilação as

setas apontam no sentido do decréscimo da temperatura de ebulição.

O termo mapa de curvas de resíduo, por sua vez, refere-se ao diagrama triangular que mostra o comportamento das várias curvas de resíduo para um dado sistema ternário. Os componentes puros são colocados nos vértices do diagrama triangular e os lados do triângulo também representam curvas de resíduo. A convenção adotada para os mapas de curvas de resíduo, neste trabalho, é que o componente da mistura ternária com menor ponto de ebulição é colocado no topo do diagrama triangular, o componente com maior ponto de ebulição é colocado no vértice inferior esquerdo e por conseguinte, o componente com ponto de ebulição intermediário é colocado no vértice inferior direito, enquanto que as setas sobre as curvas de resíduo apontam sempre no sentido do aumento da temperatura de ebulição.

A natureza de um mapa de curvas de resíduo depende fundamentalmente das posições relativas dos pontos de ebulição dos componentes puros e dos azeótropos presentes no sistema.

Uma descrição matemática das curvas de resíduo foi apresentada por Doherty e Perkins (1978 a,b; 1979 a). Estes autores desenvolveram um conjunto de equações diferenciais ordinárias não-lineares que modela o perfil de composição do líquido como uma função do tempo no processo de destilação simples:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad i=1,2,\dots,C-1 \quad (2.1)$$

onde:

x_i - Composição do componente i na fase líquida no tempo ξ

y_i - Composição do componente i na fase vapor em equilíbrio com a fase líquida

C - Número total de componentes

As equações (2.1) constituem um conjunto de $C-1$ equações independentes. Para uma mistura ternária, apenas duas equações diferenciais não-lineares são necessárias para descrever o sistema, uma vez que as composições das fases líquida e vapor estão relacionadas por:

$$\sum_{i=1}^C x_i = 1 \quad (2.2 \text{ a})$$

$$\sum_{i=1}^C y_i = 1 \quad (2.2 \text{ b})$$

O modelo matemático torna-se completo com a especificação das condições iniciais, ou seja, a composição inicial da mistura líquida ternária:

$$x_i(\xi) \quad i=1,2,\dots,C-1 \quad \text{a} \quad \xi=0 \quad (2.3)$$

Algumas propriedades importantes de um mapa de curvas de resíduo foram sumarizadas por Doherty e Perkins (1978 a):

(i) A variável independente ξ é uma medida adimensional do tempo

e é uma função não-linear e monotonicamente crescente do tempo, definida no intervalo $[0, +\infty)$.

(ii) Os pontos singulares das equações (2.1), os quais são obtidos fazendo-se $x_i=y_i=0$, são os vértices de componente puro, os azeótropos binários e os azeótropos ternários.

(iii) o movimento da composição da fase líquida $x(\xi)$ é sempre na direção do aumento de temperatura.

Doherty e Perkins (1979 b) descreveram um procedimento para o esboço de mapas de curvas de resíduo para misturas ternárias. As únicas informações necessárias, além das temperaturas de ebulição dos componentes puros, são o conhecimento dos azeótropos binários e/ou ternários existentes no sistema, juntamente com suas composições e temperaturas de ebulição. As etapas deste procedimento de esboço são muito gerais e em muitos casos, vários mapas de curvas de resíduo plausíveis podem ser determinados. Contudo, apenas um único mapa de curvas de resíduo pode existir para cada sistema ternário em consideração. O verdadeiro mapa de curvas de resíduo para uma mistura ternária pode ser determinado observando-se vários fatores entre os quais pode-se citar o fato de que o cruzamento de duas fronteiras de destilação não é permitido.

Foucher e colaboradores (1991) descreveram um procedimento automático para a determinação da estrutura de mapas de curvas de resíduo para misturas ternárias. Este procedimento requer apenas o conhecimento das composições dos azeótropos e das temperaturas de ebulição dos componentes puros. As principais vantagens deste método são a exigência de um número limitado de informações iniciais e a obtenção de um esboço do mapa de curvas

de resíduo quase que instantaneamente.

A Figura 2.1 mostra o mapa de curvas de resíduo para um sistema genérico constituído pelos componentes A, B e C.

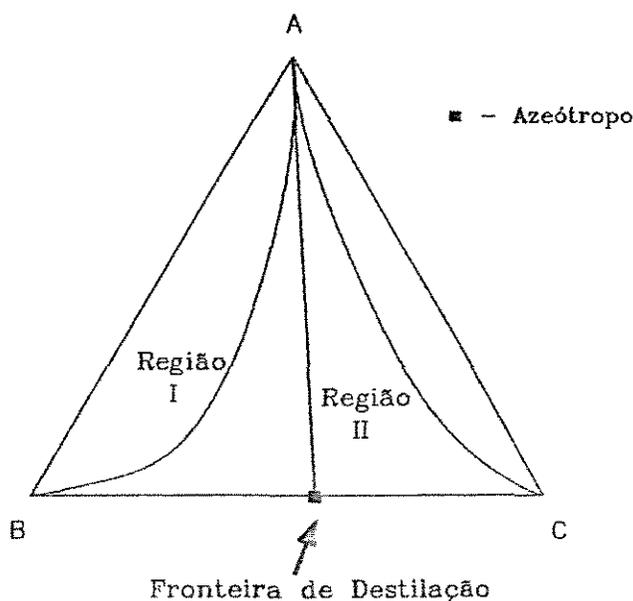


FIGURA 2.1 - Mapa de curvas de resíduo possuindo uma fronteira de destilação e duas regiões de destilação.

2.3.2 - A FRONTEIRA DE DESTILAÇÃO E AS REGIÕES DE DESTILAÇÃO

Doherty e Perkins (1978 a) definiram que se duas curvas de resíduo estão inicialmente muito próximas e se depois de um longo tempo ainda permanecem próximas, estas duas curvas de resíduo pertencem a mesma região de destilação.

De acordo com a definição acima, na Figura 2.1 nota-se que a curva de resíduo que parte do vértice do componente A e

termina no azeótropo binário formado pelos componentes B e C não pertence nem a região I e nem a região II. Por isso, esta curva de resíduo deve ser uma fronteira entre tais regiões.

As fronteiras de destilação são trajetórias especiais das equações (2.1) e dividem o mapa de curvas de resíduo em diferentes regiões de destilação, as quais não podem ser cruzadas pelas curvas de resíduo individuais. Portanto, os mapas de curvas de resíduo são de grande importância na destilação azeotrópica, uma vez que definem as regiões de destilação para cada sistema ternário em consideração. A presença de fronteiras de destilação e conseqüentemente, a separação do triângulo de composição em diferentes regiões de destilação é a diferença característica entre misturas azeotrópicas e misturas não-azeotrópicas. Embora o mapa de curvas de resíduo da Figura 2.1 apresente apenas uma fronteira de destilação e duas regiões de destilação, existem mapas mais complexos com várias fronteiras de destilação e conseqüentemente, com várias regiões de destilação.

As misturas ternárias não-azeotrópicas não possuem fronteiras de destilação no interior de seus diagramas ternários. Deste modo, os mapas de curvas de resíduo apresentam uma única região de destilação contendo todo o diagrama. Portanto, não há restrições internas que confinem as composições das colunas de destilação em regiões específicas do diagrama ternário. Para ilustração pode-se considerar a separação, em seus componentes puros, de uma mistura ternária constituída pelos componentes A (mais volátil), B e C (menos volátil). Esta separação pode ser realizada empregando-se duas colunas de destilação operando na maneira convencional, isto é, sem retiradas laterais. Duas

configurações de colunas de destilação são possíveis para efetuar esta separação: a seqüência direta e a seqüência indireta. Na seqüência direta, Figura 2.2(a), o componente A puro é removido como destilado na primeira coluna de destilação, enquanto que uma mistura binária dos componentes B e C é obtida como produto de fundo. A mistura dos componentes B e C é alimentada na segunda coluna de destilação, a qual produz o componente B puro como produto de topo e o componente C puro como produto de fundo. Na seqüência indireta, Figura 2.2(b), o componente C puro é removido como produto de fundo na primeira coluna de destilação e uma mistura binária dos componentes A e B constitui o destilado. Esta mistura binária é alimentada na segunda coluna de destilação, a qual produz o componente A puro como produto de topo e o componente B puro como produto de fundo. Uma vez que o balanço de massa global numa coluna de destilação pode ser representado no diagrama ternário por uma reta conectando as composições da alimentação, do destilado e do produto de fundo, as seqüências de destilação direta e indireta estão representadas em termos das linhas de balanço material nas Figuras 2.2(c) e 2.2(d), respectivamente. Está implícito nas Figuras 2.2(c) e 2.2(d) que as linhas de balanço material podem cruzar de um lado a outro no diagrama ternário devido à ausência de fronteiras de destilação.

As misturas ternárias azeotrópicas, por outro lado, possuem fronteiras de destilação no interior de seus mapas de curvas de resíduo. Portanto, existem restrições internas que confinam as composições das colunas de destilação em regiões específicas do diagrama ternário.

Para Levy e colaboradores (1985) existem evidências

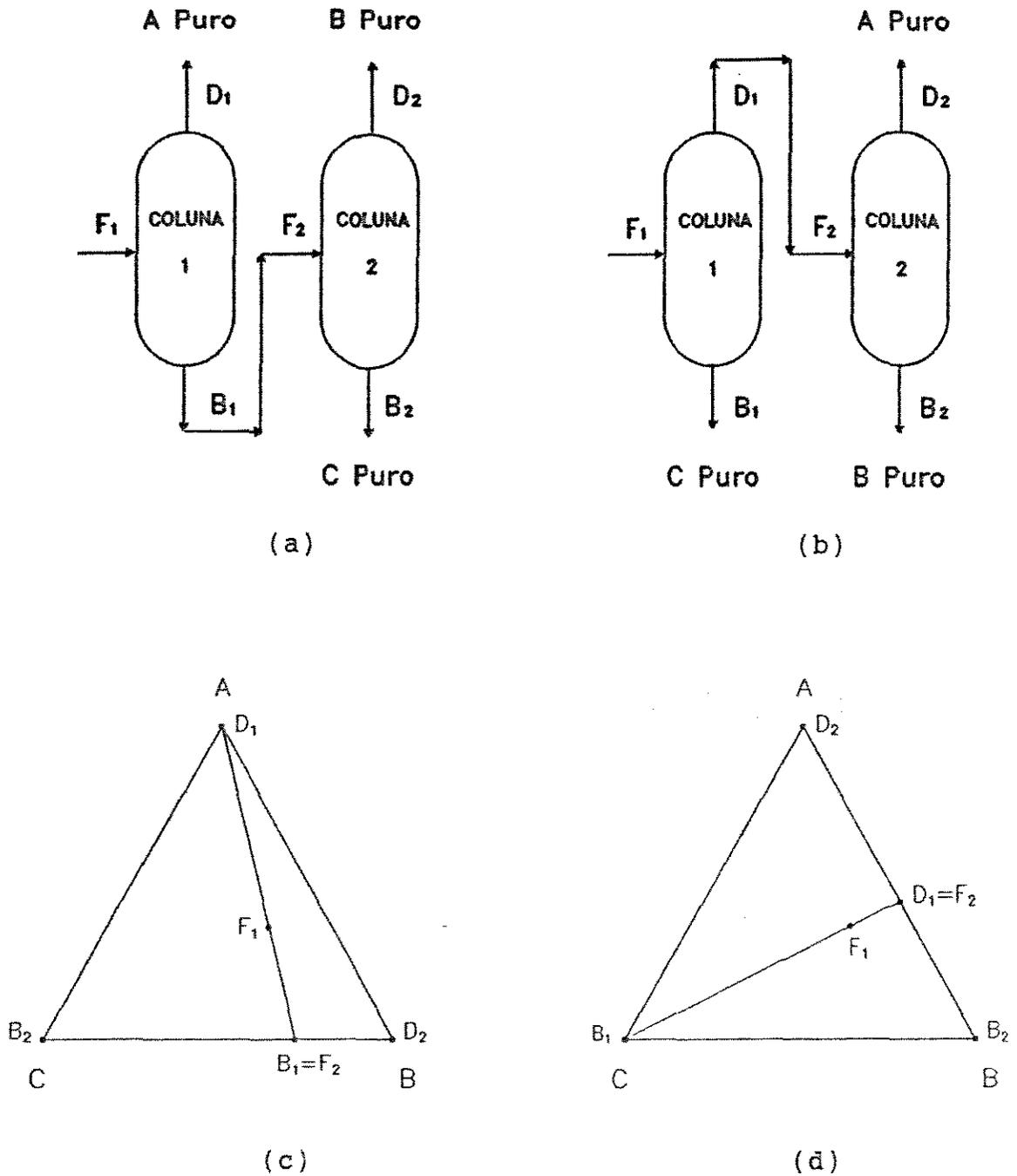


FIGURA 2.2 - Seqüências das colunas de destilação para a separação de uma mistura ternária não-azeotrópica em seus componentes puros.

- (a) Seqüência direta. (b) Seqüência indireta.
- (c) Linhas de balanço material para a seqüência direta.
- (d) Linhas de balanço material para a seqüência indireta.

empíricas sugerindo que: (1) os perfis de concentração em colunas de destilação operando continuamente não podem cruzar as fronteiras de destilação perfeitamente lineares e (2) os perfis de concentração não podem cruzar as fronteiras de destilação curvadas partindo-se do lado côncavo para o lado convexo, mas podem cruzar tais fronteiras partindo-se do lado convexo para o lado côncavo.

De acordo com Doherty e Caldarola (1985), nos casos em que as misturas ternárias azeotrópicas exibem fronteiras de destilação simples, há evidências razoáveis a sugerirem que os perfis de concentração e as linhas de balanço material geralmente não cruzam as fronteiras de destilação. Não há um estudo definitivo sobre este ponto importante, mas é sabido que algumas vezes um perfil de concentração pode cruzar uma fronteira de destilação simples em regiões de alta curvatura da fronteira. Contudo estes autores consideraram como uma suposição razoável de trabalho o fato de uma linha de balanço material ser proibida de cruzar uma fronteira de destilação simples, independentemente das condições de operação da coluna de destilação.

Segundo Stichlmair e Herguijuela (1992), o perfil de concentração de uma coluna de destilação operando a refluxo total ou a altas razões de refluxo não pode cruzar a fronteira de destilação, uma vez que as extremidades da linha de balanço material, ou seja, as composições de topo e de fundo da coluna devem se encontrar sobre a mesma linha de destilação. Deste modo, o perfil de concentração e a alimentação da coluna de destilação encontram-se no mesmo lado da fronteira de destilação. Portanto, a fronteira de destilação forma uma barreira que não pode ser cruzada pela destilação a refluxo total. Entretanto, em condições

de refluxo finito, as composições dos produtos de topo e de fundo não se encontram necessariamente sobre a mesma linha de destilação, de modo que a fronteira de destilação não vem a ser uma barreira para a destilação. Portanto, a razões de refluxo finitas, há a existência da fronteira de destilação efetiva, a qual depende tanto da razão de refluxo quanto das concentrações da alimentação e dos produtos, podendo somente ser determinada através do cálculo rigoroso da coluna de destilação. A região de separação efetiva obtida a partir da fronteira de destilação efetiva pode ser diferente da região de separação obtida a partir da fronteira de destilação.

2.4 - AS POSSÍVEIS COMPOSIÇÕES DO DESTILADO E DO PRODUTO DE FUNDO NA DESTILAÇÃO DE MISTURAS TERNÁRIAS

Uma das diferenças básicas entre a destilação de misturas não-azeotrópicas e a destilação de misturas azeotrópicas é que na destilação azeotrópica as possíveis composições dos produtos de topo e de fundo dependem da composição da alimentação, enquanto que na destilação não-azeotrópica as possíveis composições dos produtos de topo e de fundo independem da composição da alimentação (Doherty e Calderola, 1985).

Na destilação de uma mistura binária não-azeotrópica, por exemplo, o componente mais volátil da mistura é obtido como produto de topo e o componente menos volátil é removido como produto de fundo. Obviamente, as composições destes produtos dependem de determinados fatores tais como o número de pratos e a

razão de refluxo da coluna de destilação e a taxa de evaporação no refulvedor. Por outro lado, na destilação de uma mistura binária azeotrópica apenas um dos componentes da mistura pode ser obtido na forma praticamente pura. A localização da composição da alimentação em relação ao azeótropo e o tipo do azeótropo, de máximo ou de mínimo de temperatura de ebulição, são os fatores que determinam qual dos componentes da mistura será obtido na forma pura e qual dos produtos, de topo ou de fundo, irá conter o azeótropo. Para misturas binárias azeotrópicas, a determinação dos produtos de topo e de fundo é simples e pode ser feita qualitativamente. As únicas informações necessárias são as composições da alimentação e do azeótropo e as temperaturas de ebulição dos componentes puros e do azeótropo.

Em misturas ternárias azeotrópicas, as composições dos produtos de topo e de fundo também dependem da localização da composição da alimentação no diagrama triangular. Contudo, a determinação dos produtos de topo e de fundo não é tão simples como no caso das misturas binárias azeotrópicas (Doherty e Caldarola, 1985).

Stichlmair e Herguijuela (1992) apresentaram um método que permite uma fácil determinação das possíveis composições de topo e de fundo na destilação de uma mistura ternária. Como as composições de topo e de fundo devem satisfazer tanto o balanço material quanto o perfil de concentração desenvolvido no interior da coluna de destilação durante a operação, o método foi apresentado considerando-se operação a refluxo total e operação a refluxo finito.

Se a coluna de destilação opera a altas razões de

refluxo ou a refluxo total, o perfil de concentração torna-se idêntico à linha de destilação (Stichlmair e colaboradores, 1989). Conseqüentemente, as composições dos produtos de topo e de fundo além de se encontrarem na intersecção da linha de destilação com a linha de balanço material, devem estar localizadas sobre a mesma linha de destilação. O número de estágios disponíveis na coluna e a sua distribuição com relação ao ponto de alimentação determinam qual das linhas de destilação será interceptada. A Figura 2.3(a) mostra duas possíveis frações de topo e de fundo na destilação de uma mistura ternária não-azeotrópica, na qual A é o componente mais volátil e C é o componente menos volátil. A inclinação da linha de balanço material, reta que passa pela composição da alimentação (F), depende da razão entre o número de estágios de equilíbrio acima e abaixo da alimentação. Entretanto, um limite é alcançado quando a linha de balanço material passa pela origem ou pelo término da linha de destilação. Nestes casos limites, o componente mais leve da mistura pode ser obtido como destilado ou o componente mais pesado pode ser obtido como produto de fundo, sendo que a outra fração obtida encontra-se sobre a linha de balanço material passando através da alimentação e do componente puro. A área delimitada pela linha de destilação que passa através da alimentação e pelas inclinações limites das linhas de balanço material representa a família de todas as possíveis composições de topo e de fundo, e é denominada de região de separação, a qual corresponde à área hachurada mostrada na Figura 2.3(b). Observa-se que somente aqueles componentes que estão localizados nos extremos das linhas de destilação podem ser obtidos na forma pura.

Se a coluna de destilação opera a refluxo finito,

valores aproximados das composições dos produtos podem ser determinados através do procedimento a refluxo infinito.

Este procedimento pode também ser aplicado na determinação das possíveis composições de topo e de fundo na destilação de misturas ternárias azeotrópicas.

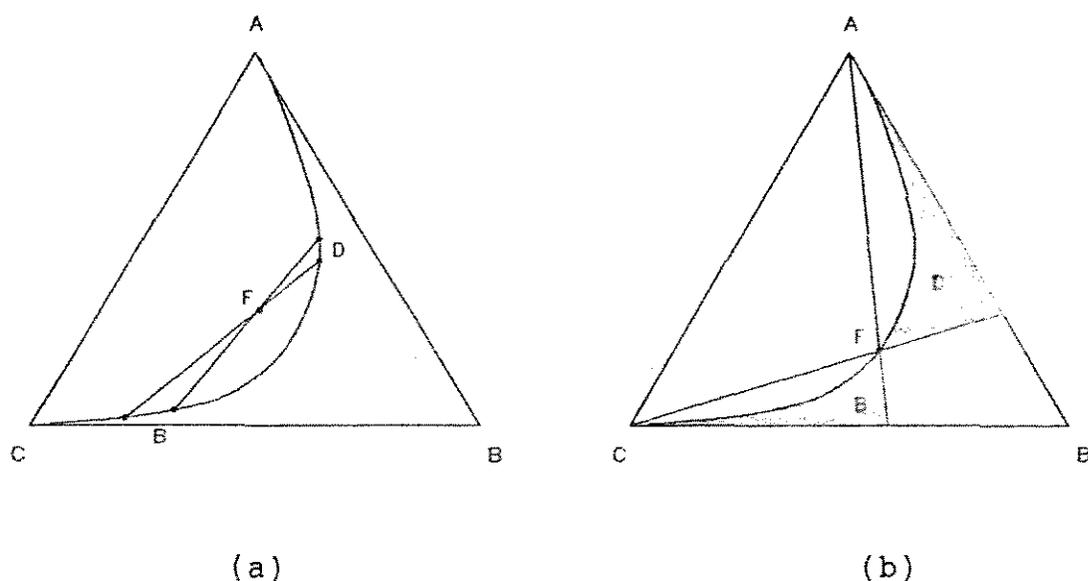


FIGURA 2.3 - Destilação de uma mistura ternária não-azeotrópica.

(a) Duas possíveis composições de topo e de fundo.

(b) Região de separação.

2.5 - AS PRINCIPAIS TÉCNICAS UTILIZADAS NA SEPARAÇÃO DE MISTURAS AZEOTRÓPICAS

As técnicas tipicamente utilizadas na separação de misturas azeotrópicas são a destilação extrativa, a destilação

azeotrópica homogênea, a destilação azeotrópica heterogênea e a destilação convencional com mudança de pressão.

Quando se deseja, por exemplo, separar uma mistura binária azeotrópica em seus componentes puros, o primeiro passo a ser seguido é verificar se o azeótropo é sensível ou não à variação de pressão. Se a composição do azeótropo variar razoavelmente com variações moderadas na pressão, ou melhor, se o azeótropo desaparecer totalmente com a mudança de pressão, a mistura azeotrópica poderá ser separada através da técnica de destilação convencional com mudança de pressão. Contudo, se a composição do azeótropo for insensível à variação de pressão ou se variações de pressão forem excluídas por razões de processamento, é necessário a adição de um terceiro componente à mistura original a fim de tornar a separação possível. Neste caso, qualquer uma das técnicas citadas anteriormente, exceto a técnica de destilação convencional com mudança de pressão, pode ser empregada a fim de efetuar a separação.

Os fundamentos teóricos destas técnicas usualmente empregadas na separação de misturas azeotrópicas são apresentados a seguir.

2.5.1 - A DESTILAÇÃO EXTRATIVA

O termo destilação extrativa é comumente utilizado para descrever o processo no qual um componente de arraste de alto ponto de ebulição é empregado na a separação de azeótropos de mínimo de temperatura de ebulição, ou na separação de misturas com pontos de

ebulição próximos (Doherty e Caldarola, 1985). Neste trabalho, o termo destilação extrativa refere-se exclusivamente ao uso de componentes de arraste de alto ponto de ebulição para a separação de misturas binárias com azeótropos de mínimo de temperatura de ebulição.

Uma definição aceitável para a destilação extrativa foi proposta por Benedict e Rubin (1945): " A destilação extrativa é a destilação na presença de uma substância que é relativamente não-volátil comparada aos componentes a serem separados e que, por isso, é alimentada continuamente próxima ao topo da coluna de destilação, a fim de que sua concentração seja mantida num nível razoável em todos os pratos da coluna ".

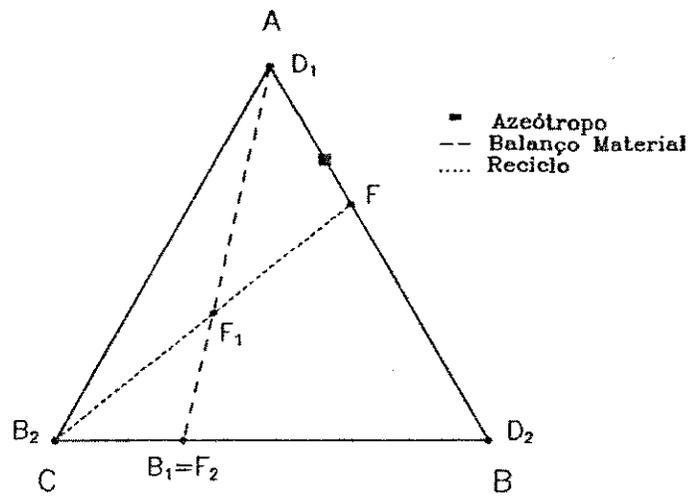
Está implícito na definição acima que o componente de arraste não introduz novos azeótropos na mistura a ser separada. Deste modo, o mapa de curvas de resíduo resultante não apresenta fronteiras de destilação e conseqüentemente, não está dividido em diferentes regiões de destilação.

O componente de arraste para a destilação extrativa, também denominado de agente extrativo, tem como função alterar a relação da pressão de vapor entre os componentes a serem separados e aumentar a volatilidade relativa do sistema. Segundo a regra geral de Berg (1969) para a seleção de componentes de arraste para a destilação extrativa, um componente de arraste adequado deve possuir: (1) uma temperatura de ebulição consideravelmente superior à temperatura de ebulição dos componentes a serem separados, (2) não deve formar novos azeótropos de mínimo de temperatura de ebulição com os componentes da mistura original, pois caso contrário, o componente de arraste necessariamente estaria presente

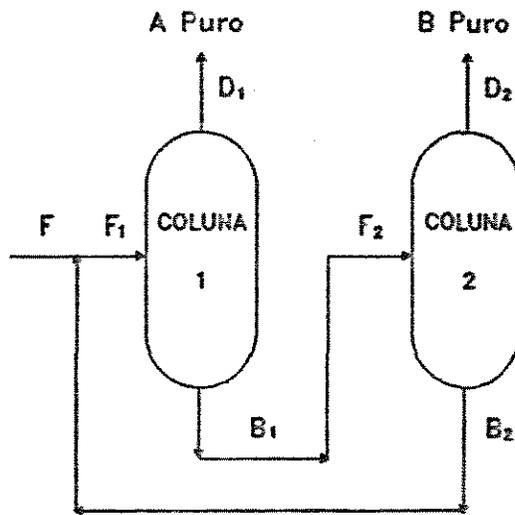
no destilado, o que violaria a definição do componente de arraste extrativo e (3) deve ser um líquido com alto potencial de formação de pontes de hidrogênio, uma vez que tais componentes não formam, usualmente, azeótropos de mínimo de temperatura de ebulição.

Para ilustração da técnica de destilação extrativa considere o diagrama triangular e a seqüência de colunas de destilação empregada na separação do azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição entre os componentes A e B, Figura 2.4. O componente A é o componente mais volátil do sistema enquanto que o componente de arraste, C, possui o maior ponto de ebulição do sistema e não forma nenhum outro azeótropo com os constituintes da mistura original, como mostra a Figura 2.4(a). Na seqüência de colunas de destilação para efetuar a separação, Figura 2.4 (b), a alimentação (F) constituída pelos componentes A e B é misturada ao produto de fundo da segunda coluna de destilação (B_2), produzindo a alimentação da primeira coluna de destilação (F_1). Esta primeira coluna produz o componente A puro como destilado (D_1) e uma mistura dos componentes B e C como produto de fundo (B_1). O produto de fundo da primeira coluna de destilação é, por sua vez, alimentado na segunda coluna, a qual produz como destilado o componente B puro (D_2) e como produto de fundo o componente C puro (B_2). O componente de arraste puro é então reciclado para a alimentação da primeira coluna de destilação (Foucher e colaboradores, 1991).

As linhas de balanço material para ambas as colunas de destilação estão representadas na Figura 2.4(a). Deve-se notar que a linha de balanço material da segunda coluna de destilação coincide com o lado do diagrama formado pelos componentes B e C.



(a)



(b)

FIGURA 2.4 - Destilação Extrativa. (a) Linhas de balanço material. (b) Seqüências das colunas de destilação para efetuar a separação.

2.5.2 - A DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA

O termo destilação azeotrópica refere-se àqueles processos nos quais um material, denominado de componente de arraste, é adicionado a uma mistura azeotrópica ou a uma mistura com pontos de ebulição próximos, com a finalidade de formar um azeótropo com um ou mais dos componentes da mistura a ser separada. Este azeótropo pode ser removido tanto como produto de topo quanto como produto de fundo. Entretanto, usualmente, o azeótropo é removido como produto de fundo.

Na literatura existem diferentes critérios para a seleção de componentes de arraste para a destilação azeotrópica, entre os quais pode-se citar os critérios propostos por Berg (1969) e Stichlmair e colaboradores (1989).

No critério de seleção proposto por Berg (1969), o componente de arraste a ser adicionado a uma mistura binária com pontos de ebulição próximos ou com um azeótropo de máximo de temperatura de ebulição deve: (1) formar um azeótropo binário de mínimo de temperatura de ebulição com apenas um dos componentes da mistura, ou (2) formar azeótropos de mínimo de temperatura de ebulição com cada componente, sendo que um azeótropo de mínimo deve ser suficientemente inferior ao outro ou (3) formar um azeótropo ternário de mínimo de temperatura de ebulição, o qual deve ser suficientemente inferior a qualquer azeótropo binário. No caso da separação de um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição, o componente de arraste deve: (1) formar um azeótropo binário de mínimo de temperatura de ebulição com um dos componentes da mistura, o qual deve ser suficientemente inferior ao azeótropo de

mínimo de temperatura de ebulição original, ou (2) formar um azeótropo ternário de mínimo de temperatura de ebulição, o qual deve ser suficientemente inferior a qualquer azeótropo binário de mínimo de temperatura de ebulição.

O critério de seleção de componentes de arraste para a destilação azeotrópica proposto por Stichlmair e colaboradores (1989) pode ser resumido como se segue: (1) se a mistura binária exibir um azeótropo de máximo de temperatura de ebulição, o componente de arraste deverá ser uma substância de alto ponto de ebulição ou formar novos azeótropos binários de máximo de temperatura de ebulição e (2) se a mistura binária a ser separada possuir um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição, o componente de arraste deverá ser uma substância de baixo ponto de ebulição ou formar novos azeótropos binários de mínimo de temperatura de ebulição. Este critério de seleção também se aplica nos casos em que a mistura a ser separada possui mais azeótropos, incluindo os azeótropos ternários.

Segundo Doherty e Caldarola (1985), a destilação azeotrópica pode ser classificada em destilação azeotrópica homogênea e destilação azeotrópica heterogênea.

2.5.2.1 - A DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA HOMOGÊNEA

Na separação de uma mistura binária azeotrópica por destilação azeotrópica homogênea, um terceiro componente é adicionado à mistura original a fim de efetuar a separação. Contudo, nesta técnica há a exigência de que a alimentação a ser

separada e os componentes puros desejados se encontrem sobre a mesma região de destilação (Doherty e Calderola, 1985).

Tendo em vista o fato de que o componente de arraste adequado para a destilação azeotrópica homogênea não deve gerar uma fronteira de destilação entre os produtos desejados, Doherty e Calderola (1985) apresentaram um conjunto de trinta e cinco mapas de curvas de resíduo de interesse para a destilação azeotrópica homogênea de azeótropos de mínimo de temperatura de ebulição. Segundo estes autores, os componentes de arraste potenciais para a destilação azeotrópica homogênea podem ser selecionados através de um procedimento de duas etapas: (1) faz-se um esboço do mapa de curvas de resíduo a partir dos pontos de ebulição dos três constituintes da mistura e de todos os azeótropos e (2) se o mapa de curvas de resíduo resultante for um dos trinta e cinco mapas potenciais para a destilação azeotrópica homogênea, o candidato a componente de arraste é viável e merece estudos mais elaborados.

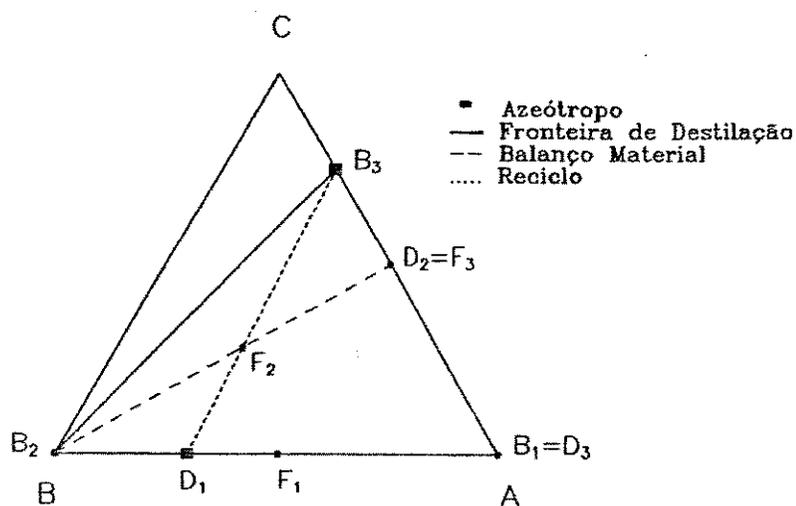
Uma vez determinado um conjunto de possíveis componentes de arraste, a única maneira de diferenciá-los é através da análise econômica.

A título de ilustração desta técnica, pode-se considerar uma mistura binária dos componentes A e B, a qual apresenta um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição, e cuja adição do componente de arraste, C, produz a fronteira de destilação indicada na Figura 2.5(a). O componente B possui o maior ponto de ebulição do sistema, enquanto que o componente de arraste é o componente mais volátil e forma com o componente A um azeótropo de máximo de temperatura de ebulição. A fronteira de destilação formada permite que os componentes desejados encontrem-

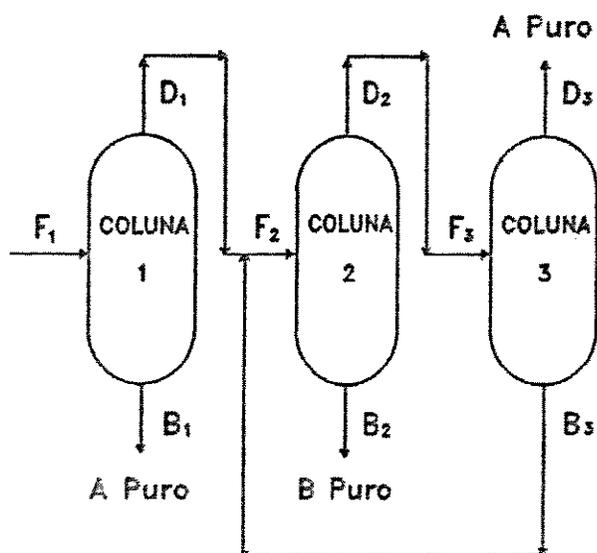
se na mesma região de destilação. A seqüência de colunas de destilação resultante para esta separação é apresentada na Figura 2.5(b). A alimentação (F_1), constituída pelos componentes A e B, é introduzida na primeira coluna de destilação, a qual produz o componente A puro como produto de fundo (B_1) e o azeótropo binário A/B como destilado (D_1). Esta coluna de destilação atua como uma coluna pré-concentradora e a sua presença é opcional. O destilado da primeira coluna de destilação (D_1) é misturado ao produto de fundo da terceira coluna (B_3) gerando a alimentação da segunda coluna de destilação (F_2). A segunda coluna é projetada para produzir como produto de fundo o componente B puro (B_2) e como destilado (D_2) uma mistura dos componentes A e C. Esta mistura dos componentes A e C é, por sua vez, alimentada na terceira coluna de destilação, a qual produz o componente A puro como destilado (D_3) e o azeótropo binário A/C como produto de fundo (B_3). O produto de fundo (B_3) é, então, reciclado à alimentação da segunda coluna de destilação (Doherty e Caldarola, 1985).

Na Figura 2.5(a) estão representadas as linhas de balanço material das colunas de destilação presentes na Figura 2.5(b). Observa-se que a linha de balanço material da primeira coluna de destilação se encontra sobre o lado do triângulo constituído pelos componentes A e B, e que a linha de balanço material da terceira coluna de destilação se localiza sobre o lado do diagrama constituído pelos componentes A e C.

Neste exemplo, o componente de arraste possui o menor ponto de ebulição na mistura ternária. Contudo, é possível, ainda, separar os componentes A e B na forma pura pelo reciclo do azeótropo binário A/C de máximo de temperatura de ebulição. Além



(a)



(b)

FIGURA 2.5 - Destilação azeotrópica homogênea.
 (a) Linhas de balanço material. (b) Seqüência das colunas de destilação para efetuar a separação.

do mais, o azeótropo de máximo de temperatura de ebulição não possui o maior ponto de ebulição do sistema, mas sim o componente B é quem o possui. Este exemplo ilustra o fato de que o componente de arraste na destilação azeotrópica homogênea não precisa ser o componente de maior ponto de ebulição na mistura e que o componente de arraste não é proibido de introduzir novos azeótropos à mistura. A única exigência é que o componente de arraste produza um mapa de curvas de resíduo favorável.

É importante ressaltar que Doherty e Caldarola (1985) denominaram a destilação azeotrópica homogênea genericamente como destilação extrativa.

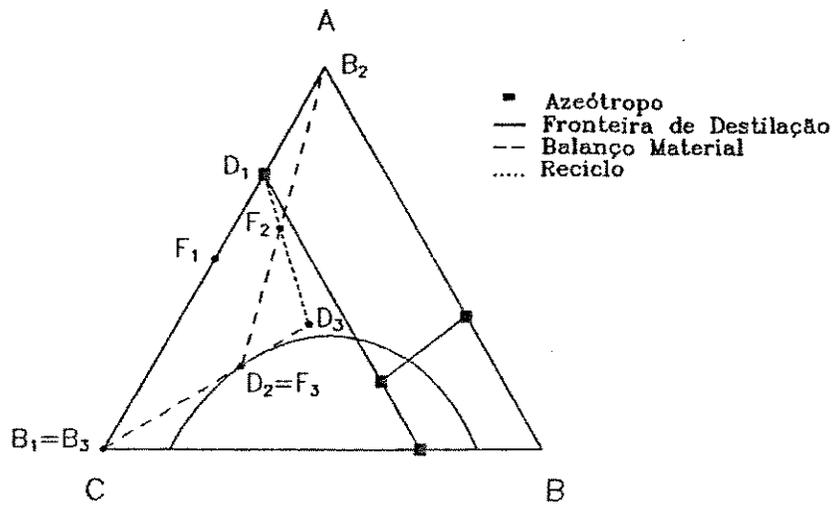
2.5.2.2 - A DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA HETEROGÊNEA

A separação de uma mistura binária azeotrópica através da destilação azeotrópica heterogênea consiste na adição de um componente de arraste que forme uma região heterogênea de fase líquida contendo as fronteiras de destilação do sistema (Doherty e Caldarola, 1985).

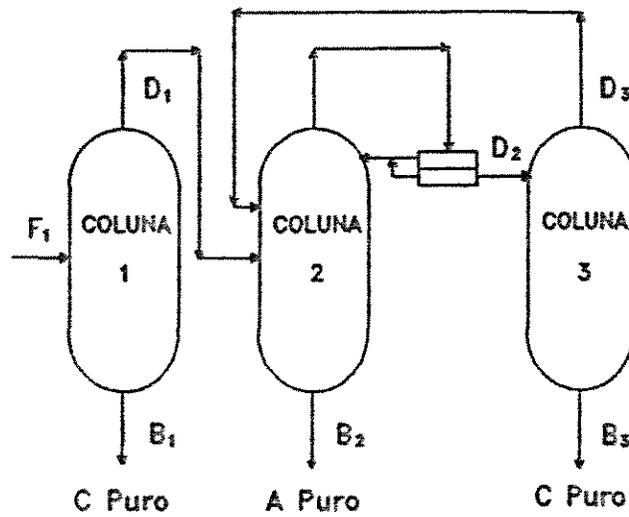
Segundo Pham e Doherty (1990), não há guias disponíveis que permitam a distinção entre componentes de arraste adequados e inadequados para a destilação azeotrópica heterogênea. Tendo em vista tal fato, estes autores estabeleceram alguns princípios gerais que podem ser utilizados para distinguir entre componentes de arraste heterogêneos adequados e inadequados. Para começar, estes autores notaram que qualquer componente de arraste que induza uma heterogeneidade na fase líquida sobre uma determinada porção

do diagrama ternário e que não divida os componentes a serem separados na forma pura em diferentes regiões de destilação é automaticamente um componente de arraste adequado. A característica chave dos componentes de arraste adequados para a destilação azeotrópica heterogênea é a geração de linhas de amarração líquido-líquido que contenham pelo menos uma das fronteiras de destilação que divide em duas regiões de destilação diferentes os componentes a serem separados. Desta maneira, é possível passar de uma região de destilação para outra através da separação de fase líquido-líquido, desde que a alimentação de cada coluna de destilação empregada na separação se encontre na região de destilação apropriada.

Para ilustração da técnica de destilação azeotrópica heterogênea pode-se considerar a separação em seus componentes puros de uma mistura dos componentes A e C possuindo um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição. O componente de arraste, B, adicionado ao sistema induz a formação de uma região de heterogeneidade da fase líquida entre os três componentes e produz um azeótropo binário homogêneo de mínimo de temperatura de ebulição com o componente A, um azeótropo binário heterogêneo de mínimo de temperatura de ebulição com o componente C e um azeótropo ternário heterogêneo de mínimo de temperatura de ebulição, conforme mostrado na Figura 2.6(a). Uma maneira possível de efetuar a separação é através do emprego de uma seqüência de três colunas de destilação como mostra a Figura 2.6(b). A primeira coluna de destilação concentra a alimentação diluída de A e C (F_1), de modo que a maior parte do componente C presente na alimentação é removida como produto de fundo (B_1), enquanto que uma mistura com composição



(a)



(b)

FIGURA 2.6 - Destilação azeotrópica heterogênea.

(a) Linhas de balanço material. (b) Seqüência das colunas de destilação para efetuar a separação.

azeotrópica é removida como destilado (D_1). A segunda coluna de destilação, possuindo duas alimentações distintas, o destilado da primeira coluna de destilação (D_1) e o reciclo constituído do destilado da terceira coluna de destilação (D_3), produz o componente A puro como produto de fundo (B_2). A condensação total do vapor do topo da segunda coluna de destilação produz duas fases líquidas em equilíbrio: uma fase rica no componente de arraste e uma fase pobre no componente de arraste. Uma parcela da fase líquida pobre no componente de arraste constitui o destilado da segunda coluna (D_2), o qual é alimentado na terceira coluna de destilação. Esta terceira coluna de destilação tem como função a recuperação do componente de arraste, sendo que o componente C puro é removido como produto de fundo (B_3) e uma mistura ternária é obtida como destilado (D_3), o qual é reciclado para a alimentação da segunda coluna de destilação (Pham e Doherty, 1990).

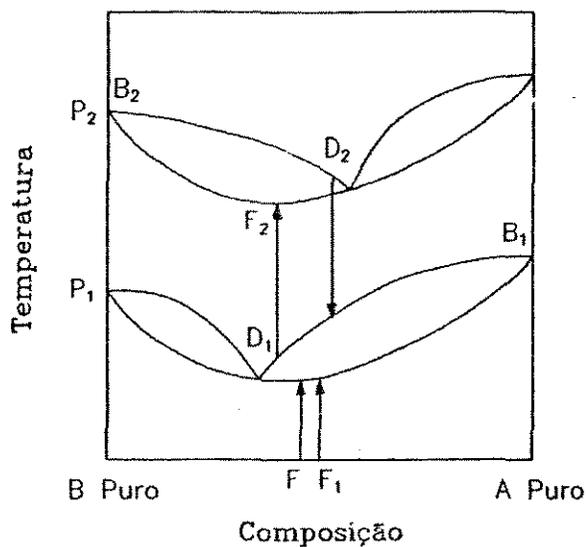
2.5.3 - A DESTILAÇÃO CONVENCIONAL COM MUDANÇA DE PRESSÃO

A sensibilidade dos azeótropos com a pressão é conhecida desde aproximadamente 1860. Entretanto, apenas por volta de 1928, esta propriedade foi explorada pela primeira vez a fim de destilar misturas azeotrópicas. Desde então, a destilação com mudança de pressão tem sido proposta para separar azeótropos binários tal como o azeótropo tetrahydrofurano-água (Abu-Eishah e Luyben, 1985; Chang e Shih, 1989). Segundo Knapp e Doherty (1992), industrialmente, a destilação com mudança de pressão é o método freqüentemente utilizado para separar tetrahydrofurano e água.

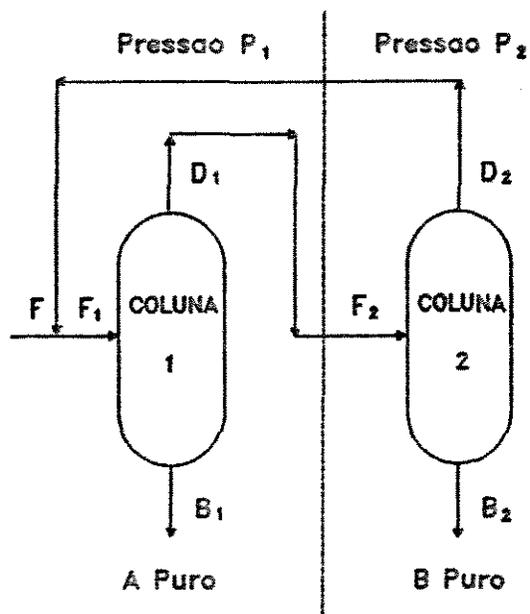
Estes autores, baseados nos trabalhos de Horsley (1973) e Britton e colaboradores (1947), listaram alguns exemplos de azeótropos binários que podem ser tratados pela técnica convencional de mudança de pressão.

A destilação convencional com mudança de pressão é uma das técnicas mais simples e econômica para a separação de azeótropos binários nos casos em que a composição do azeótropo varia substancialmente com a pressão (Van Winkle, 1967).

O emprego da destilação convencional com mudança de pressão para a separação de uma mistura binária azeotrópica em seus componentes puros requer duas colunas de destilação operando a diferentes pressões. Deste modo, uma mistura binária com um azeótropo homogêneo de mínimo de temperatura de ebulição, apresentando os diagramas Txy a duas pressões diferentes como mostrado na Figura 2.7(a), pode ser separada em seus componentes puros pelo uso de duas colunas de destilação como mostrado na Figura 2.7(b). A alimentação (F) é misturada ao reciclo proveniente da segunda coluna de destilação a fim de constituir a alimentação (F_1) da primeira coluna, a qual opera à pressão P_1 . Uma vez que a alimentação (F_1) se encontra à direita do azeótropo à pressão P_1 , o componente A puro é removido como produto de fundo (B_1) e uma mistura com composição próxima à composição azeotrópica à pressão P_1 é removida como destilado (D_1). O destilado da primeira coluna de destilação (D_1) é mudado para a pressão P_2 e alimentado na segunda coluna de destilação, a qual opera à pressão P_2 . Como, agora, a alimentação (F_2) se encontra à esquerda do azeótropo à pressão P_2 , o componente B puro é recuperado como produto de fundo (B_2) e uma mistura com composição próxima à composição do azeótropo



(a)



(b)

FIGURA 2.7 - Destilação convencional com mudança de pressão.

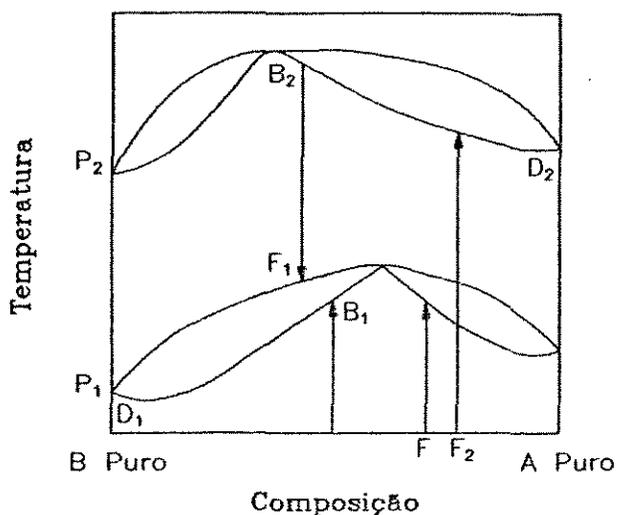
(a) Azeótropo homogêneo de mínimo de temperatura ebulição. (b) Seqüências das colunas de destilação para efetuar a separação.

à pressão P_2 é recuperada como destilado (D_2), o qual é reciclado para a alimentação da primeira coluna de destilação (Van Winkle, 1967).

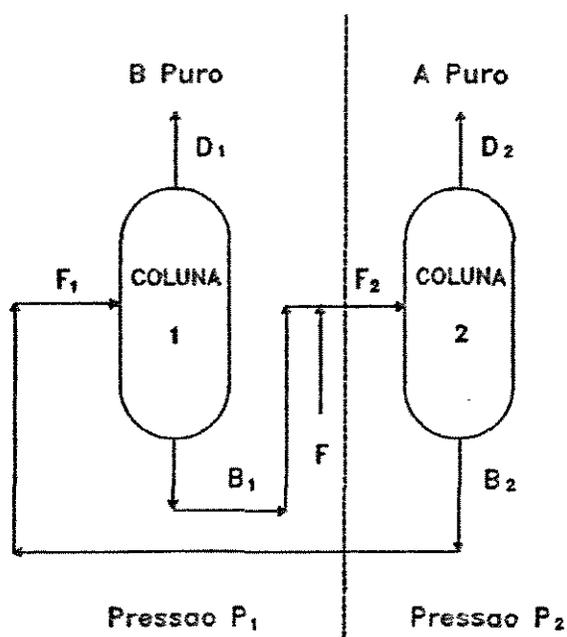
Neste exemplo, a alimentação a ser separada é introduzida na coluna de destilação operando à pressão P_1 , pelo fato desta alimentação estar localizada à direita do azeótropo à pressão P_1 e devido às características do diagrama Txy nas pressões P_1 e P_2 . A introdução da alimentação fresca na coluna de destilação 1 faz com que destilado desta coluna (D_1), ou seja, a alimentação (F_2) da coluna de destilação 2 se encontre à esquerda do azeótropo à pressão P_2 , possibilitando assim, a separação da mistura binária em seus componentes puros. Caso a alimentação fresca estivesse à esquerda do azeótropo à pressão P_1 , esta alimentação deveria ser introduzida na coluna de destilação operando à pressão P_2 . Conseqüentemente, o destilado (D_2) encontrar-se-ia à direita do azeótropo à pressão P_1 , sendo possível a separação completa da mistura azeotrópica.

Um tratamento similar é utilizado para misturas binárias com azeótropos homogêneos de máximo de temperatura de ebulição. A Figura 2.8(a) mostra um possível diagrama Txy para tais misturas e a Figura 2.8(b) apresenta a disposição das duas colunas de destilação que permitem a obtenção dos componentes puros (Van Winkle, 1967).

A partir do exposto anteriormente, fica claro que o processo de destilação convencional com mudança de pressão não pode ser empregado nos casos em que a composição do azeótropo não varia com a pressão.



(a)



(b)

FIGURA 2.8 - Destilação convencional com mudança de pressão.

(a) Azeótropo homogêneo de máximo de temperatura de ebulição. (b) Seqüência das colunas de destilação para efetuar a separação.

2.6 - A DESTILAÇÃO COM MUDANÇA DE PRESSÃO E ADIÇÃO DE COMPONENTE DE ARRASTE

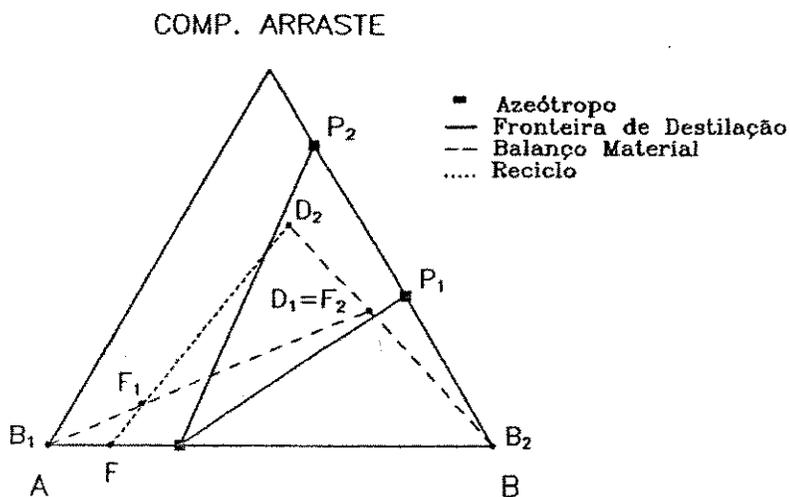
O processo de destilação convencional com mudança de pressão é de utilidade limitada, uma vez que se restringe a separação de misturas binárias com azeótropos homogêneos sensíveis à pressão. Devido a esta limitação, Knapp e Doherty (1992) propuseram um novo processo de destilação com mudança de pressão, o qual pode ser empregado para separar a classe mais ampla de azeótropos binários homogêneos insensíveis à pressão, através da utilização de uma nova classe de componentes de arraste. Este novo processo pode ser empregado, também, para separar algumas misturas multicomponentes, cujas fronteiras de destilação se encontram entre os produtos desejados, sem que seja necessário, entretanto, a adição de um componente de arraste.

Nos casos em que a composição do azeótropo é insensível à variação de pressão, a separação da mistura azeotrópica em seus componentes puros requer a adição de um componente de arraste. Se o componente de arraste formar uma fronteira de destilação entre os componentes puros, separando-os em diferentes regiões de destilação, não é normalmente possível encontrar uma seqüência de colunas de destilação, na qual todas as colunas operem na mesma pressão. Contudo, se tal fronteira move-se com a pressão, ainda que não se mova no azeótropo binário insensível à pressão, seqüências de destilação ternária com mudança de pressão podem ser projetadas. Assim, é possível superar as restrições impostas pela presença de fronteiras de destilação.

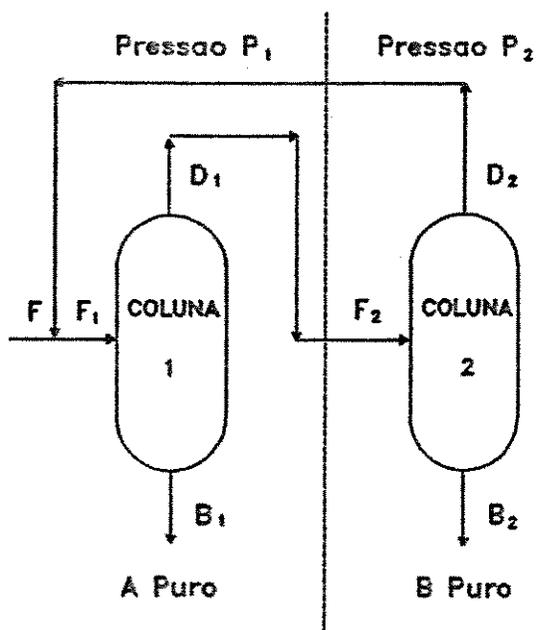
2.6.1 - A SEPARAÇÃO DE AZEÓTROPOS BINÁRIOS

Para ilustrar a técnica de destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste, aplicável à separação de azeótropos binários homogêneos insensíveis à variação de pressão, pode-se considerar o caso simples no qual o componente de arraste forma apenas um novo azeótropo binário sensível à pressão e apenas uma fronteira de destilação entre os produtos desejados, Figura 2.9. A Figura 2.9(a) mostra que ao variar a pressão de P_1 para P_2 , a fronteira de destilação gira ao redor da composição do azeótropo binário insensível à pressão. Se duas colunas de destilação forem operadas a diferentes pressões, com as correntes que conectam as colunas localizadas na região delimitada pelas posições das fronteiras de destilação nas duas pressões, é possível separar o azeótropo binário original insensível à pressão em seus componentes puros. Isto é mostrado pelas linhas de balanço material presentes na Figura 2.9(a), a qual corresponde à seqüência de colunas de destilação apresentada na Figura 2.9(b).

A alimentação (F) é misturada ao destilado (D_2) da segunda coluna de destilação para constituir a alimentação (F_1) da primeira coluna de destilação, a qual opera à pressão P_1 . Nesta coluna, o componente A puro é removido como produto de fundo (B_1) e uma corrente com composição próxima à fronteira de destilação à pressão P_1 é o destilado (D_1). O destilado (D_1) torna-se, então, a alimentação (F_2) da segunda coluna, a qual opera à pressão P_2 . Nesta coluna, o componente B puro é obtido como produto de fundo (B_2) e uma mistura com composição próxima à fronteira de destilação à pressão P_2 é obtida como destilado (D_2), o qual é reciclado para a



(a)



(b)

FIGURA 2.9 - Destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste. (a) Linhas de balanço material.

(b) Seqüência das colunas de destilação para efetuar a separação.

alimentação da primeira coluna de destilação. A seqüência de colunas de destilação resultante é idêntica àquela utilizada no processo convencional para separar um azeótropo binário de mínimo de temperatura de ebulição sensível à variação de pressão, Figura 2.7(b).

Na Figura 2.9(a), nota-se que uma linha de balanço material não cruza a fronteira de destilação em sua própria pressão, isto é, a linha de balanço material da coluna de destilação operando à pressão P_1 não cruza a fronteira de destilação nesta pressão. Do mesmo modo, a linha de balanço material da segunda coluna não cruza a fronteira de destilação à pressão P_2 . Nota-se também, que as colunas de destilação são projetadas a fim de que uma das extremidades da linha de balanço material esteja localizada próxima à fronteira de destilação na pressão de operação da coluna. Conseqüentemente, as correntes $D_1=F_2$ e D_2 , as quais conectam as colunas de destilação, encontram-se na região delimitada pelas duas fronteiras de destilação, como afirmado anteriormente.

Também, na Figura 2.9(a) fica claro porque o componente A puro é removido como produto de fundo na coluna de destilação 1 e porque o componente B puro é obtido no fundo da coluna de destilação 2. A alimentação F_1 da coluna 1 encontra-se à esquerda da fronteira de destilação à pressão P_1 , ou seja, está localizada na região de destilação na qual é possível a obtenção do componente A puro. A fim de obter o componente B puro, é necessário que a alimentação da segunda coluna de destilação se encontre na outra região de destilação. Operando a coluna 2 à pressão P_2 , a alimentação $D_1=F_2$ encontra-se à direita da fronteira de destilação

nesta pressão, localizando-se deste modo, na região de destilação na qual é possível a obtenção do componente B puro. Portanto, a mudança de pressão permite que se mova de uma região de destilação para outra, possibilitando assim, a separação de uma mistura binária azeotrópica em seus componentes puros.

Embora o exemplo citado apresente apenas uma fronteira de destilação, muitos sistemas contêm várias fronteiras de destilação. No caso de apenas uma destas fronteiras separar os produtos desejados em diferentes regiões de destilação, a configuração das colunas de destilação permanece essencialmente igual àquela mostrada na Figura 2.9(b). Contudo, quando várias fronteiras de destilação se encontram entre os componentes desejados, a destilação com mudança de pressão torna-se mais complexa, requer mais que duas colunas de destilação e requer que todas essas fronteiras sejam sensíveis à variação de pressão. Por isso, é improvável que seja sempre vantajoso utilizar a destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste nos casos em que mais de uma fronteira de destilação se encontra entre os produtos desejados.

2.6.1.1 - AS COMPOSIÇÕES ÓTIMAS DAS CORRENTES

As composições ótimas das correntes, no processo de destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste, tendem a minimizar a taxa de reciclo do componente de arraste e a maximizar as vazões dos produtos desejados. Uma estimativa rápida das composições ótimas das correntes pode ser

realizada através da aplicação da regra da alavanca às linhas de balanço material presentes no diagrama ternário.

Considerando novamente o caso simples citado anteriormente, Figura 2.9(a), a razão entre a corrente de reciclo (D_2) e a alimentação a ser separada (F) é dada pela razão entre os segmentos de reta $\overline{FF_1}$ e $\overline{F_1D_2}$. Ao comparar as Figuras 2.10(a) e (b), fica claro que o caso preferido, Figura 2.10(a), apresenta uma razão $\overline{FF_1}/\overline{F_1D_2}$ menor do que a razão apresentada pelo caso menos desejado, Figura 2.10(b). Conseqüentemente, o caso preferido apresenta uma menor razão de reciclo e um menor custo total, pois quanto menores forem as vazões, menores serão as colunas de destilação e menor será o consumo de utilidades.

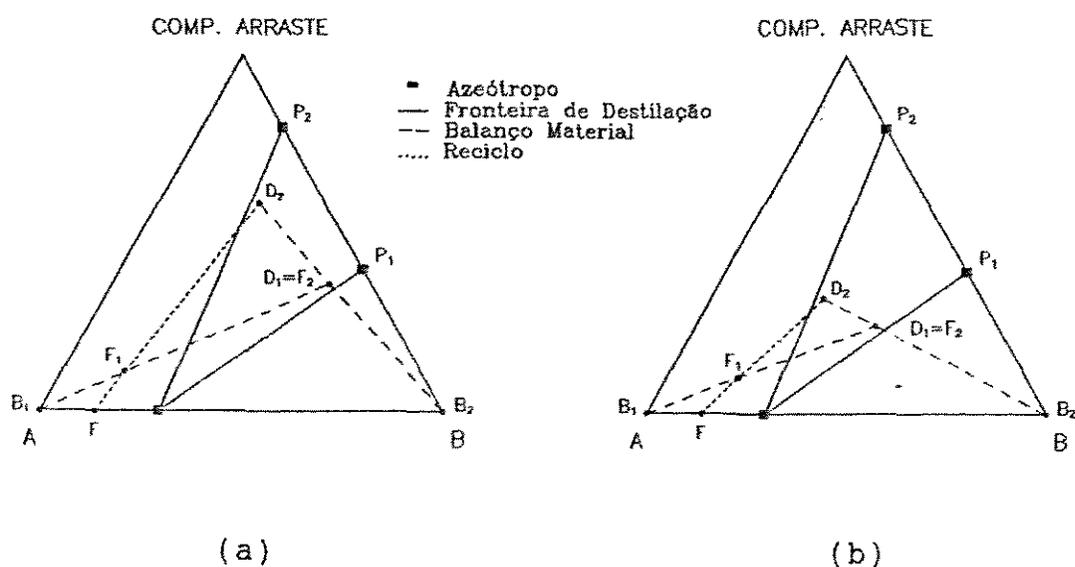


FIGURA 2.10 - Estimativa das composições ótimas das correntes.

(a) Composições desejadas. (b) Composições indesejadas.

A razão entre as vazões do produto desejado e do produto indesejado é dada, por sua vez, pela razão entre os segmentos de reta $\overline{F_1D_1}$ e $\overline{F_1B_1}$ na primeira coluna de destilação e pela razão entre os segmentos de reta $\overline{D_1D_2}$ e $\overline{D_1B_2}$ na segunda coluna. Claramente, essas razões são maiores no caso mais desejável, Figura 2.10(a).

Portanto, as composições preferidas das correntes minimizam a razão reciclo/alimentação por localizar a composição da corrente de reciclo na região do mapa de curvas de resíduo onde as fronteiras de destilação são mais sensíveis à variação de pressão. Simultaneamente, as vazões dos produtos desejados são maximizadas pelo posicionamento das correntes dos produtos indesejados próximas de suas respectivas fronteiras.

2.6.1.2 - O COMPONENTE DE ARRASTE E A SUA SELEÇÃO

Os componentes de arraste adequados para o processo de destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste fazem com que as fronteiras de destilação se comportem numa das três maneiras seguintes:

(1) O componente de arraste não forma novos azeótropos à pressão atmosférica, mas quando a pressão é aumentada ou diminuída, um ou mais novos azeótropos são formados, cujas composições variam rapidamente com a pressão.

(2) O componente de arraste forma um ou mais novos azeótropos cujas composições variam rapidamente com a pressão.

(3) O componente de arraste forma um ou mais novos azeótropos à

pressão atmosférica, mas desaparecem quando a pressão é aumentada ou diminuída.

Em função destes possíveis comportamentos das fronteiras de destilação na destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste, Knapp e Doherty (1992) sugeriram uma modificação do critério de seleção de componentes de arraste para a destilação azeotrópica homogênea proposto por Doherty e Calderola (1985). Os componentes de arraste adequados para a destilação com mudança de pressão podem ser selecionados através de um procedimento com quatro etapas:

(1) Primeiramente verifica-se se a composição do azeótropo na mistura original varia apreciavelmente com a pressão. Se isto acontecer, uma opção é separar a mistura através da destilação convencional com mudança de pressão e portanto, sem a adição de um componente de arraste.

(2) Faz-se um esboço do mapa de curvas de resíduo a partir dos pontos de ebulição dos componentes puros, do componente de arraste e todos os azeótropos (Foucher e colaboradores, 1991).

(3) Se o mapa de curvas de resíduo for um dos sete mapas mais atrativos para a destilação azeotrópica homogênea, conforme estudado por Foucher e colaboradores (1991), o candidato a componente de arraste merece estudos mais elaborados.

(4) Se o mapa de curvas de resíduo apresentar uma ou mais fronteiras de destilação entre os produtos desejados, deve-se verificar se tais fronteiras são sensíveis ou não à variação de pressão. Se as fronteiras se movem suficientemente com a pressão, então este é um componente de arraste viável para a destilação com mudança de pressão.

Uma vez encontrado um grupo de possíveis componentes de arraste, pode-se fazer uma análise econômica das seqüências de colunas de destilação resultantes a fim de distinguir os vários componentes de arraste possíveis.

2.6.1.3 - A SELEÇÃO DA PRESSÃO

A escolha da melhor pressão de operação de uma coluna de destilação não é trivial para misturas com fronteiras de destilação. Como as fronteiras se movem com a pressão, as possíveis composições do destilado e/ou do produto de fundo também variam com a pressão. Por isso, a seleção da pressão de operação para a coluna a alta pressão requer a determinação das posições das fronteiras de destilação em cada pressão possível, a determinação das composições ótimas prováveis das correntes dos produtos indesejados, o cálculo dos pontos de bolha e de orvalho do produto de fundo e do destilado a serem combinados, a garantia de que o movimento da fronteira de destilação seja suficiente para o funcionamento do processo e a verificação da temperatura resultante no condensador, a qual deve ser suficiente para fornecer calor ao refeedor da coluna de destilação a baixa pressão, a fim de possibilitar a integração térmica entre as colunas de destilação.

2.6.2 - A SEPARAÇÃO DE MISTURAS TERNÁRIAS

O processo de destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste pode, também, ser empregado na separação, em seus componentes puros, de misturas ternárias com fronteiras de destilação, sem que seja necessário a adição de um componente de arraste.

Uma mistura ternária contendo uma ou mais fronteiras de destilação em seu mapa de curvas de resíduo não pode ser separada em seus três componentes puros sem a adição de um componente de arraste. Contudo, se tais fronteiras forem sensíveis à variação de pressão, uma seqüência de destilação com mudança de pressão pode ser projetada, possibilitando assim, a separação da mistura ternária em seus constituintes puros. A Figura 2.11 ilustra a separação de uma mistura ternária em seus componentes puros através da utilização do novo processo de destilação com mudança de pressão. A seqüência precisa das colunas de destilação depende tanto da posição da alimentação quanto do número e da localização das fronteiras de destilação no diagrama ternário. À medida que o número de fronteiras de destilação aumenta, o processo se torna mais complexo, requer maior número de colunas de destilação e apresenta maiores razões de reciclo, tornando-se assim, menos atrativo.

O número mínimo de colunas de destilação requerido para uma dada separação pode ser determinado através da seguinte equação:

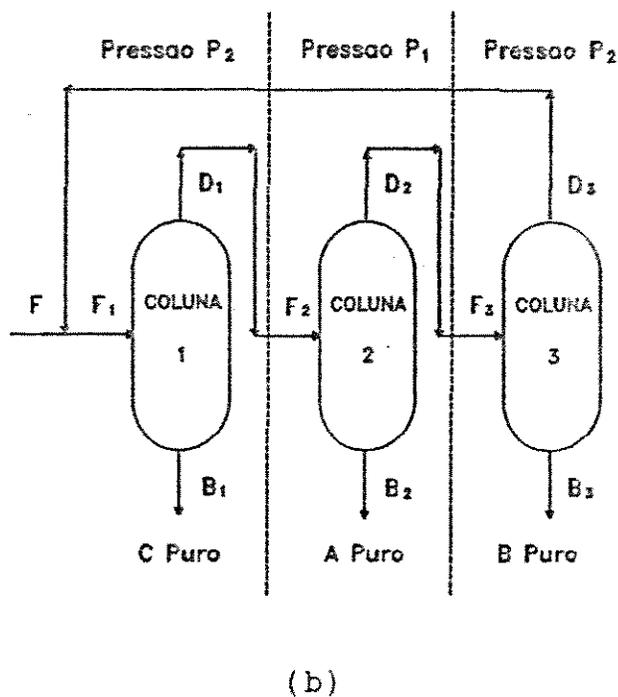
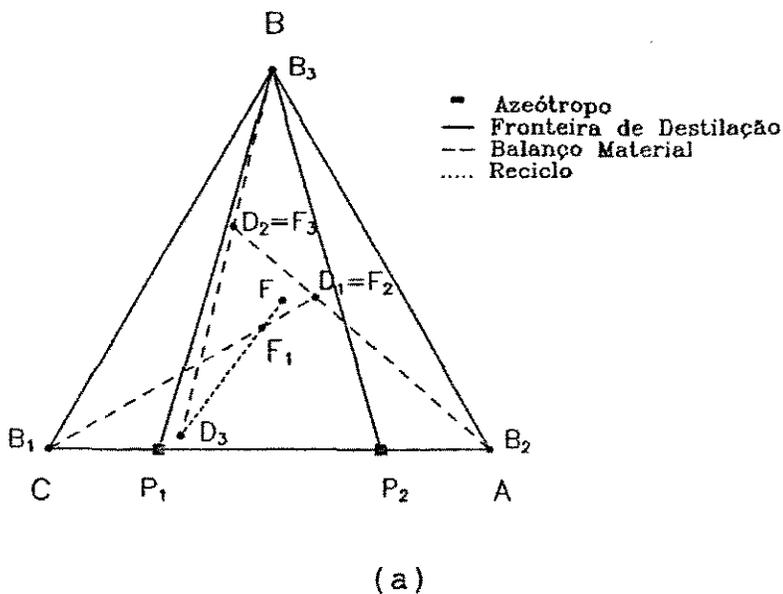


FIGURA 2.11 - Destilação com mudança de pressão para a separação de uma mistura ternária azeotrópica em seus componentes puros. (a) Linhas de balanço material. (b) Seqüência das colunas de destilação para efetuar a separação.

$$N_{COL} = N_P + N_B - 1 \quad (2.3)$$

onde:

N_{COL} - Número mínimo de colunas de destilação requerido

N_P - Número de componentes puros a serem obtidos

N_B - É igual a unidade para a destilação extrativa e igual ao número de fronteiras de destilação a serem cruzadas para a destilação com mudança de pressão.

As fronteiras de destilação que desaparecem com a variação de pressão não são incluídas no termo N_B . Para sistemas não-azeotrópicos a equação (2.3) reduz-se a:

$$N_{COL} = N_C - 1 \quad (2.4)$$

onde:

N_C - é o número de componentes puros.

Portanto, o número mínimo de colunas de destilação requerido para separar misturas ternárias com fronteiras de destilação através do método de destilação com mudança de pressão é maior ou igual ao número mínimo necessário para a destilação extrativa. A igualdade ocorre nos casos em que apenas uma fronteira de destilação deve ser cruzada. Conseqüentemente, é improvável que o processo de destilação com mudança de pressão seja vantajoso quando o sistema apresenta mais de uma fronteira de destilação no seu mapa de curvas de resíduo.

Embora somente misturas ternárias tenham sido descritas, esta nova técnica pode ser estendida à misturas

multicomponentes. Para misturas ternárias, a fronteira de destilação, a qual deve ser sensível à variação de pressão, é uma linha. Para misturas quaternárias, a fronteira de destilação que se encontra entre os componentes puros e que deve ser sensível à pressão é uma superfície bidimensional. Generalizando, para uma mistura com N componentes, a fronteira de destilação que se encontra entre os produtos desejados será uma superfície com dimensão $N-1$.

2.7 - A INTEGRAÇÃO TÉRMICA

A destilação é a técnica de separação mais largamente empregada nas indústrias de processos químicos e tipicamente consome um terço ou mais da energia total utilizada numa planta química. Uma vez que apenas algumas das misturas encontradas nas indústrias de processos químicos são ideais, há um grande incentivo para se encontrar maneiras de reduzir a quantidade de energia requerida para destilar misturas não-ideais e azeotrópicas (Knapp e Doherty, 1990).

Segundo Knapp e Doherty (1990), métodos para a conservação de energia na destilação são conhecidos há pelo menos 40 anos e existem numerosos artigos na literatura sobre este assunto. Entretanto, a maioria destes estudos é limitada a misturas com volatilidade constante. Uma diferença fundamental entre a separação de misturas com volatilidade constante e misturas azeotrópicas é o número de maneiras possíveis de efetuar a separação da mistura. Para misturas com volatilidade constante, o

número de seqüências possíveis é grande. Conseqüentemente, muitos autores combinaram os problemas de síntese e de integração térmica, enquanto que outros autores consideraram que esses problemas podem ser normalmente tratados seqüencialmente, encontrando-se primeiramente as duas ou três melhores seqüências não-integradas e posteriormente integrando-as termicamente. Para misturas não-ideais, a presença de azeótropos e fronteiras de destilação faz com que o número de seqüências possíveis seja pequeno. Assim, o problema não se reduz a encontrar a seqüência ótima não-integrada termicamente, mas sim a encontrar a maneira ótima de integrar as poucas seqüências possíveis.

Os métodos existentes na literatura para sintetizar seqüências integradas termicamente não são suficientes quando as misturas a serem separadas são não-ideais e azeotrópicas. Estas técnicas falham para esta classe de misturas, pois o aumento nas pressões de operação das colunas de destilação freqüentemente introduz novos azeótropos e fronteiras de destilação no sistema, o que torna algumas tarefas de separação impossíveis.

Na destilação azeotrópica homogênea, as colunas de destilação não precisam necessariamente operar a diferentes pressões para o funcionamento da técnica, entretanto as colunas podem ser operadas a diferentes pressões, a fim de explorar as oportunidades de integração térmica. Knapp e Doherty (1990), tomando-se como base o método de Andrecovich e Westerberg, propuseram um procedimento complexo de integração térmica para as seqüências de destilação azeotrópica homogênea. Este procedimento foi sintetizado na forma de um algoritmo e aplicado em duas separações de importância comercial: a destilação extrativa de

etanol e água com etileno glicol e a destilação extrativa de metanol e acetona usando água como componente de arraste.

No caso da destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste, a integração térmica entre as colunas de destilação é direta, uma vez que as colunas necessariamente operam a diferentes pressões. A presença de fronteiras de destilação entre os componentes puros desejados faz com que a mudança de pressão seja um artifício utilizado para se passar de uma região de destilação para outra. Na prática, as pressões de operação das colunas de destilação que otimizam a seqüência não-integrada termicamente são usualmente suficientes para a integração térmica. Uma vez que o nível de pressão de cada coluna de destilação é fixo em relação as outras colunas na seqüência a fim de que a separação seja efetuada, somente uma alternativa de integração térmica existe e efeitos múltiplos não serão úteis (Knapp e Doherty, 1992).

2.8 - O AZEÓTROPO ETANOL-ÁGUA E A SUA SEPARAÇÃO

O etanol para uso industrial é produzido quer por hidratação do etileno, quer por fermentação do açúcar de melaços ou, por vezes, por fermentação do amido. Deste modo, as fontes utilizadas na obtenção de etanol são o petróleo, a cana-de-açúcar e vários cereais.

Independentemente da fonte de produção empregada, o etanol é normalmente obtido na forma de uma solução aquosa diluída. O método empregado na sua separação e purificação depende do uso final do etanol e das impurezas associadas a ele. Considerando

apenas a água como impureza presente no etanol, a separação da mistura é dificultada pelo fato de que o etanol e a água formam um azeótropo homogêneo de mínimo de temperatura de ebulição em condições ordinárias (Black, 1980).

A existência de um azeótropo na mistura etanol-água fez com que diferentes técnicas de separação fossem empregadas na obtenção de etanol praticamente puro. Algumas destas técnicas são apresentadas a seguir.

2.8.1 - A DESTILAÇÃO EXTRATIVA

De acordo com Black (1980), a destilação extrativa de uma mistura aquosa de etanol pode ser realizada por pelo menos três tipos diferentes de componentes de arraste. Um dos tipos de componente de arraste é aquele que apresenta um maior desvio do comportamento ideal com o etanol do que com a água, como por exemplo o etileno glicol. O emprego deste tipo de componente de arraste na separação do azeótropo etanol-água faz com que o etanol seja removido como destilado e que uma mistura de água e componente de arraste seja removida como produto de fundo na coluna de destilação extrativa. Esta mistura de água e componente de arraste é introduzida, posteriormente, numa coluna de recuperação de componente de arraste, na qual o componente de arraste é removido como produto de fundo e reciclado para a coluna de destilação extrativa.

Um segundo tipo de componente de arraste extrativo é aquele que apresenta um maior desvio do comportamento ideal com a

água do que com o etanol. Hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição são exemplos deste tipo de componente de arraste. Este componente de arraste inverte a volatilidade relativa do etanol e da água, de forma que a água seja removida como destilado e que uma mistura de etanol e componente de arraste seja obtida como produto de fundo na coluna de destilação extrativa. Para exemplificar o comportamento deste componente de arraste, Black (1980) empregou gasolina na separação do azeótropo etanol-água. Contudo, o emprego da gasolina como componente de arraste é adequado somente quando o etanol é utilizado na produção de gasohol (mistura de combustível de automóvel com etanol), havendo a vantagem do etanol poder permanecer nos produtos de topo e de fundo misturado à gasolina, sem haver a necessidade de uma separação posterior.

Knight e Doherty (1989) estudaram a separação do azeótropo etanol-água usando etileno glicol como componente de arraste para ilustrar o procedimento, por eles proposto, de otimização de seqüências de separação de destilação azeotrópica homogênea.

A separação de etanol e água, empregando-se etileno glicol como componente de arraste, também foi utilizada para demonstrar o procedimento de integração térmica de seqüências de destilação para a separação de misturas azeotrópicas homogêneas proposto por Knapp e Doherty (1990). A integração térmica deste sistema reduziu o consumo de energia em 65% sobre a seqüência otimizada não-integrada termicamente, ou seja, o consumo de energia foi reduzido para 2700 kJ/kg de etanol.

2.8.2 - A DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA HETEROGÊNEA

Na literatura existem muitas opções de seqüenciamento para os sistemas de destilação azeotrópica heterogênea. Estas seqüências geralmente são constituídas por três ou quatro colunas de destilação com diferentes maneiras de reciclo da corrente de componente de arraste (Ryan e Doherty, 1989).

Pham e Doherty (1990) consideraram a destilação azeotrópica heterogênea de uma mistura de etanol-água, com 10% em peso de etanol, empregando-se benzeno como componente de arraste. Segundo estes autores, a separação do azeótropo pode ser realizada através de uma seqüência com três ou quatro colunas de destilação. Contudo, em qualquer que seja a seqüência, a primeira coluna de destilação tem como função concentrar a alimentação aquosa de etanol na sua composição azeotrópica, removendo como produto de fundo a maior parte da água presente na alimentação.

Na seqüência com quatro colunas de destilação, o azeótropo binário etanol-água, proveniente da coluna de destilação pré-concentradora, é alimentado na segunda coluna da seqüência juntamente com o azeótropo binário etanol-água obtido como destilado na quarta coluna de destilação. Esta segunda coluna produz etanol puro como produto de fundo e seu destilado é alimentado como refluxo para a terceira coluna de destilação na seqüência. A terceira coluna de destilação é projetada para produzir um vapor no topo com composição o mais próxima possível da composição do vapor no topo da segunda coluna. O vapor do topo da terceira de coluna de destilação é reciclado para o decantador da segunda coluna, retornando, portanto, para a segunda coluna todo

o componente de arraste que foi perdido no seu destilado. O produto de fundo da terceira coluna, o qual é constituído apenas por etanol e água, é alimentado na quarta coluna de destilação. Esta última coluna na seqüência produz água pura como produto de fundo e o azeótropo etanol-água como destilado, o qual é reciclado para a alimentação da segunda coluna de destilação.

Na seqüência com três colunas de destilação, a primeira e a segunda coluna desempenham o mesmo papel que é desempenhado na seqüência com quatro colunas de destilação. Contudo, a terceira coluna é projetada para produzir água pura como produto de fundo e uma mistura de etanol, água e componente de arraste como destilado, o qual é reciclado para a segunda coluna de destilação. Existem três opções diferentes para o reciclo do destilado da terceira coluna de destilação: (1) ser introduzido como alimentação na segunda coluna de destilação, (2) ser adicionado ao refluxo da segunda coluna e (3) ser retornado ao condensador da segunda coluna de destilação. As duas primeiras opções são essencialmente as mesmas, desde que deixam a composição global no condensador invariável. A terceira opção de reciclo pode conduzir a um conjunto de metas impossíveis para a segunda coluna de destilação, a menos que medidas contrárias sejam tomadas.

A separação de etanol anidro usando benzeno como componente de arraste é tecnicamente efetiva, entretanto atualmente, este processo é menos favorecido devido às propriedades cancerígenas do benzeno. Componentes de arraste alternativos tais como o pentano e o furfural podem ser usados em substituição ao benzeno, porém estes componentes também apresentam alguma toxicidade (Gunn e Njenga, 1992).

Muitos outros componentes de arraste, tais como tetracloreto de carbono, tricloroetileno e acetato de etila, foram estudados em substituição ao benzeno, com a finalidade de melhorar o processo de desidratação do etanol. Contudo, todos esses componentes de arraste apresentaram um desempenho similar ao do benzeno, uma vez que compartilham mapas de curvas de resíduo comuns, com dois azeótropos binários homogêneos, um azeótropo binário heterogêneo e um azeótropo ternário heterogêneo, todos de mínimo de temperatura de ebulição. Entretanto, na desidratação do etanol, o éter etílico mostrou ser melhor que o benzeno devido ao fato do éter etílico não formar um azeótropo binário com o etanol e não induzir a formação de um azeótropo ternário (Pham e Doherty, 1990).

2.8.3 - A DESTILAÇÃO CONVENCIONAL COM MUDANÇA DE PRESSÃO

Segundo Black (1980), a composição de etanol no azeótropo etanol-água aumenta à medida que a pressão do sistema é reduzida, de modo que a pressões inferiores a 0,11 atm o azeótropo deixa de existir. O desaparecimento do azeótropo fez com que Black considerasse a possibilidade de destilação a baixa pressão para a desidratação do etanol. Este autor propôs uma seqüência de duas colunas de destilação para efetuar a separação. A primeira coluna de destilação concentra uma alimentação diluída de etanol e água com 2,618% molar de etanol, produzindo como destilado etanol 83% molar. A segunda coluna de destilação, possuindo uma pressão no topo de 0,086 atm, tem como alimentação o etanol 83% molar e produz

como destilado etanol 95% molar.

O cálculo da primeira coluna de destilação, cuja pressão no topo é de 1,382 atm, mostrou que tal coluna deveria possuir 20 estágios de equilíbrio incluindo o refeedor e o condensador.

Na segunda coluna de destilação, os cálculos foram executados partindo-se primeiramente com 36 pratos, sendo que a alimentação na forma de vapor era introduzida no prato 23 a partir do topo e admitindo-se uma razão refluxo/alimentação de 4,85 em base molar. A razão de refluxo foi posteriormente aumentada por fatores de 2,3 e 4. O efeito do aumento da razão de refluxo foi pequeno quando a razão refluxo/alimentação excedeu 9,70. Entretanto, o aumento da razão de 4,85 a 9,70 produziu uma melhora significativa na separação. Mantendo-se a razão em 4,85 e aumentando-se sucessivamente o número total de pratos houve uma pequena melhora na separação.

Black concluiu, portanto, que a tentativa de produzir etanol anidro numa coluna de destilação operando a baixa pressão não era prática. Não somente numerosos pratos e altas razões refluxo/alimentação seriam requeridos, mas também o diâmetro da coluna e as necessidades de vapor tornar-se-iam excessivos.

A possibilidade de produção de etanol anidro a baixa pressão também foi estudada por Gunn e Njenga (1992). De acordo com estes autores, o azeótropo etanol-água deixa de existir na pressão absoluta de 0,105 atm. A partir de dados de equilíbrio líquido-vapor calculados pela equação de Margules com dois parâmetros na pressão de 0,092 atm, o problema da destilação a baixa pressão tornou-se evidente. A proximidade entre a linha de equilíbrio

líquido-vapor e a linha $y=x$, a altas concentrações de etanol, mostrou que um grande número de pratos e uma alta razão de refluxo seriam requeridos para a produção de etanol praticamente puro.

A exigência de um grande número de pratos significa que a queda de pressão em cada prato deve ser baixa a fim de se obter um projeto de sucesso da coluna de destilação. A operação a alta razão de refluxo requer uma coluna de destilação com diâmetro relativamente grande, a qual é difícil de ser projetada precisamente e provavelmente não é econômica. Portanto, a operação de separação do azeótropo etanol-água a baixa pressão é difícil e dispendiosa.

2.8.4 - A DESTILAÇÃO COM MUDANÇA DE PRESSÃO E ADIÇÃO DE COMPONENTE DE ARRASTE

Knapp e Doherty (1992) estudaram a separação do azeótropo etanol-água através do processo de destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste. Para efeito de comparação com dados disponíveis na literatura, aproximadamente $40,1 \cdot 10^6$ kg/ano de etanol 99,8% molar foram produzidos a partir de uma alimentação aquosa com 4,2% molar de etanol. O componente de arraste adicionado ao sistema foi a acetona e uma seqüência de duas colunas de destilação, operando nas pressões de 1 e 10 atm, foi empregada para efetuar a separação. O movimento da fronteira de destilação com a variação de pressão de 1 para 10 atm não foi muito grande, mas se mostrou suficiente para o funcionamento do método de separação. A pressão ótima para a coluna de destilação a alta

pressão estava compreendida entre 9 e 10 atm.

Para alimentações diluídas é freqüentemente econômico o emprego de uma coluna de destilação pré-concentradora. Entretanto, para o sistema etanol-acetona-água não foi necessário o emprego de tal coluna, uma vez que o componente de arraste é o componente mais leve na mistura e que o componente mais pesado, água, pode ser removido como produto de fundo na primeira coluna de destilação.

A seqüência das colunas de destilação empregada na separação foi idêntica àquela apresentada na Figura 2.9(b). Nesta configuração, a primeira coluna de destilação apresentou como produto de fundo uma corrente com 99,95% molar de água e a segunda coluna produziu etanol 99,8% molar como produto de fundo. A exigência de energia para esta seqüência otimizada foi de 15850 kJ/kg de etanol.

O fato das colunas de destilação operarem em pressões diferentes fez com que Knapp e Doherty (1992) considerassem a oportunidade de integração energética entre as colunas de destilação. Na seqüência integrada termicamente, o calor liberado no condensador da coluna de destilação a 10 atm foi empregado no refulvedor da coluna de destilação a 1 atm. A integração térmica possibilitou um corte de 53% no consumo de energia, ou seja, o consumo de energia passou de 15850 kJ/kg de etanol para 7500 kJ/kg de etanol.

2.8.5 - A COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS

Em 1980, Black comparou seis processos para a recuperação de etanol por métodos de destilação convencional: destilação a baixa pressão, destilação azeotrópica heterogênea com pentano, com benzeno e com dietil éter e destilação extrativa com etileno glicol e com gasolina. A comparação foi baseada nos custos de vapor para o refulvador e de água de resfriamento para o condensador, uma vez que estes custos representam a maior parte dos custos operacionais.

Os dois processos mais econômicos foram a destilação azeotrópica heterogênea com pentano e a destilação extrativa com gasolina. Ao comparar esses dois processos, empregando-se a mesma razão de componente de arraste, a destilação azeotrópica com pentano produz etanol seco enquanto que a destilação extrativa com gasolina produz gasohol contendo água. Contudo, a razão de componente de arraste para o processo azeotrópico pode ser reduzida até que etanol ou gasohol com mesmo teor de água sejam obtidos. Se isto for feito, os custos são essencialmente os mesmos para os dois processos. A destilação azeotrópica heterogênea tem a vantagem de produzir tanto etanol industrial quanto gasohol, enquanto que o processo extrativo com gasolina é limitado à produção de gasohol.

Ao comparar a destilação azeotrópica heterogênea com pentano, com benzeno e com dietil éter, Black observou que ao substituir o pentano pelo benzeno e pelo dietil éter, os custos de operação aumentaram, tornando-se maior para o dietil éter.

A destilação extrativa com etileno glicol mostrou ser o processo de maior custo operacional entre os processos considerados.

Embora a destilação convencional com mudança de pressão tenha se mostrado não ser uma maneira prática de produção de etanol anidro devido aos custos se tornarem muito elevados, alguma pressão inferior pode conduzir a uma melhor separação. Contudo, não se espera que este método seja competitivo com os demais métodos convencionais.

Knapp e Doherty (1992) compararam a separação do azeótropo etanol-água, em termos do consumo de energia, nos processos de destilação com mudança de pressão e adição de acetona como componente de arraste, de destilação extrativa com etileno glicol e de destilação azeotrópica heterogênea com benzeno. A destilação com mudança de pressão e adição de acetona como componente de arraste integrada termicamente consome menos energia que a destilação azeotrópica heterogênea com benzeno otimizada e consome aproximadamente a mesma quantidade de energia que a destilação extrativa com etileno glicol otimizada e não-integrada termicamente. Contudo, segundo estes autores, tomando-se como base apenas o consumo de energia, nenhuma destas alternativas pode competir com a destilação extrativa com etileno glicol integrada termicamente.

2.9 - CONCLUSÃO

Verifica-se, pelo exposto, que o processo de destilação azeotrópica com mudança de pressão e adição de componente de arraste é um método abordado apenas recentemente e portanto, pouco estudado. O único trabalho disponível na literatura é o trabalho

apresentado por Knapp e Doherty em 1992. Conclui-se, desta forma, que é necessário uma análise mais profunda desta técnica de separação.

Neste trabalho, será estudado o mesmo sistema que Knapp e Doherty (1992) estudaram, isto é, o sistema etanol-acetona-água, uma vez que a escolha de um outro componente de arraste não é uma tarefa fácil, devido à sensibilidade que a fronteira de destilação deve apresentar com a pressão.

Apesar de Knapp e Doherty (1992) indicarem que esta técnica não é competitiva em termos do consumo de energia com a destilação extrativa com etileno glicol integrada termicamente, as condições operacionais em que esta conclusão se fundamenta não foram apresentadas. Deste modo, cabe ressaltar que este trabalho objetiva o estudo detalhado da técnica, não objetivando a comparação com outras técnicas de separação ou a determinação das condições operacionais que minimizem o consumo de energia. Os efeitos causados pelas variações dos parâmetros operacionais das colunas de destilação sobre a recuperação de energia serão analisados profundamente, bem como a interdependência entre eles.

CAPÍTULO 3:

CÁLCULO DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO

3.1 - INTRODUÇÃO

O processo de destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste será empregado na separação, em seus componentes puros, de uma mistura diluída de etanol e água. A separação do azeótropo será alcançada através da utilização de duas colunas de destilação operando a diferentes pressões e da adição da acetona como componente de arraste.

A determinação do número de estágios e da razão de refluxo requeridos em cada coluna de destilação para a obtenção de etanol praticamente puro requer o cálculo de ambas as colunas de destilação. Assim, as equações de balanço de massa e de energia e as relações de equilíbrio serão escritas para cada componente da mistura e em cada estágio. Estas equações constituirão um conjunto de equações algébricas não-lineares, as quais deverão ser resolvidas simultaneamente através da utilização de um método iterativo adequado.

Em virtude do destilado da segunda coluna de destilação ser alimentado na primeira coluna, as colunas de destilação utilizadas na separação do azeótropo serão calculadas simultaneamente através da utilização de um programa gerenciador de unidades.

3.2 - A MISTURA AZEOTRÓPICA EM ESTUDO

A mistura etanol-água apresenta um azeótropo homogêneo de mínimo de temperatura de ebulição cuja composição é igual a 89%

molar à pressão atmosférica. À medida que a pressão é reduzida, a composição de etanol no azeótropo aumenta, de tal forma que o azeótropo desaparece a pressões inferiores a 0,11 atm. Entretanto, como apresentado no Capítulo 2, a separação desta mistura a baixa pressão através do processo de destilação convencional com mudança de pressão não é prática. Por outro lado, o azeótropo etanol-água é praticamente insensível à variação de pressão a pressões superiores a 1 atm, não havendo portanto, a possibilidade de separação da mistura a alta pressão através do processo de destilação convencional com mudança de pressão. Deste modo, a separação de uma mistura diluída de etanol e água através da técnica de destilação com mudança de pressão requer a adição de um terceiro componente, denominado de componente de arraste.

3.2.1 - O COMPONENTE DE ARRASTE

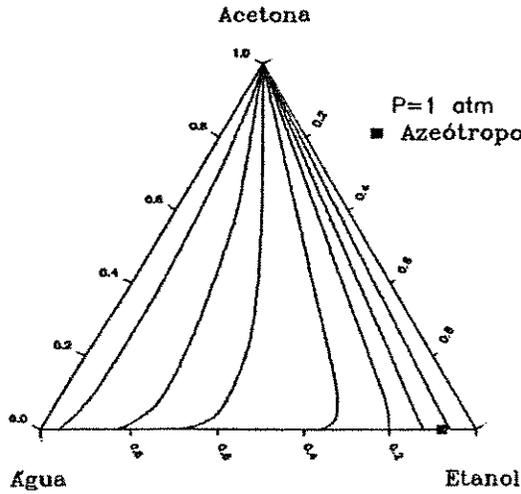
Para um dado sistema binário existe um grande número de candidatos a componentes de arraste merecedores de estudo. Porém, atualmente, há uma tendência crescente em se procurar candidatos a componente de arraste entre os componentes presentes na planta química, a fim de minimizar os resíduos e de não causar problemas ao meio ambiente. Esta tendência restringe, portanto, o número de candidatos a componente de arraste a serem estudados. Uma vez escolhido os vários candidatos possíveis, a aplicação de um critério de seleção pré-estabelecido determina quais dos candidatos são adequados para efetuar a separação.

O componente de arraste escolhido para ser adicionado

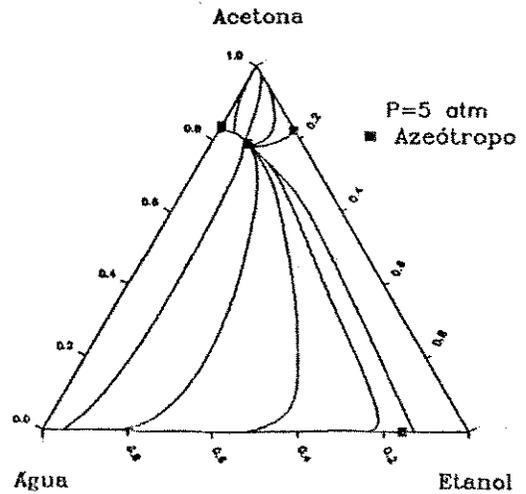
ao sistema etanol-água foi a acetona, um solvente industrial muito comum. A Figura 3.1 apresenta um esboço do mapa de curvas de resíduo para a mistura etanol-acetona-água nas pressões de 1, 5 e 10 atm. Observando-se os mapas, verifica-se que a escolha da acetona está em concordância com o critério de seleção de componentes de arraste para o processo de destilação com mudança de pressão e adição de componente de arraste apresentado no item 2.6.1.2, ou seja: (1) o mapa de curvas de resíduo para o sistema etanol-acetona-água a pressões acima de 1 atm é um dos sete mapas mais atrativos para o processo de destilação azeotrópica homogênea e (2) a adição da acetona ao sistema etanol-água produz uma fronteira de destilação entre os produtos desejados, a qual se move suficientemente com o aumento da pressão, conforme mostra a Figura 3.1(d).

A Figura 3.1(a) mostra que a acetona não forma novos azeótropos com o sistema etanol-água à pressão atmosférica. Contudo, quando a pressão é aumentada surgem dois azeótropos binários adicionais, o azeótropo etanol-acetona e o azeótropo água-acetona e um azeótropo ternário, cujas composições variam sensivelmente com a pressão, Figuras 3.1(b) e 3.1(c). Os azeótropos binários etanol-acetona e água-acetona são azeótropos homogêneos de mínimo de temperatura de ebulição. O azeótropo ternário também é um azeótropo homogêneo de mínimo de temperatura de ebulição, ou seja, a sua temperatura de ebulição é inferior à temperatura de ebulição dos três constituintes da mistura.

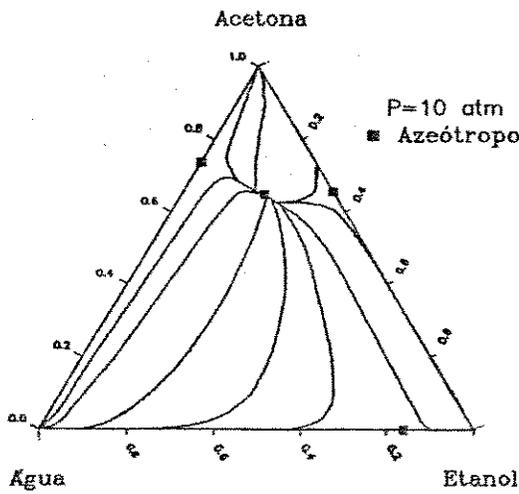
O comportamento da fronteira de destilação produzido pela adição da acetona ao sistema etanol-água é um dos três comportamentos previstos por Knapp e Doherty (1992). O



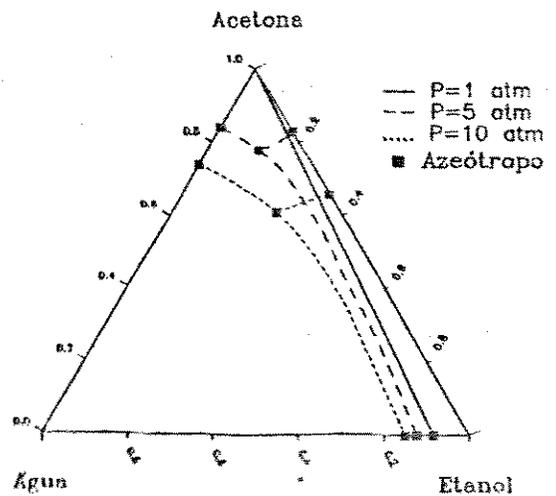
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 3.1 - Mapas de curvas de resíduo para o sistema etanol-acetona-água: (a)P=1 atm. (b)P=5 atm. (c)P=10 atm. (d) Posição das fronteiras de destilação nestas pressões.

(Knapp e Doherty, 1992)

componente de arraste adicionado ao sistema não forma novos azeótropos à pressão atmosférica, contudo à medida que a pressão é aumentada novos azeótropos são formados, cujas composições variam rapidamente com a pressão.

3.3 - A SEQUÊNCIA DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO

O componente de arraste, acetona, adicionado ao sistema etanol-água forma uma fronteira de destilação que divide os componentes desejados em diferentes regiões de destilação. Sendo tal fronteira de destilação sensível à variação de pressão, é possível projetar uma seqüência de duas colunas de destilação operando a diferentes pressões a fim de efetuar a separação. A operação das colunas de destilação em diferentes pressões é o recurso utilizado para passar de uma região de destilação para outra, uma vez que não é prática comum o cruzamento da fronteira de destilação pela linha de balanço material da coluna de destilação.

O ponto de partida para o estudo da seqüência das colunas de destilação empregada na separação da mistura etanol-água é a seleção da pressão de operação de ambas as colunas. A coluna a baixa pressão é operada na pressão atmosférica e a coluna de destilação a alta pressão é operada na maior pressão considerada, 10 atm, pois o movimento da fronteira de destilação é suficiente para que a destilação com mudança de pressão torne possível a separação e a temperatura resultante no condensador da coluna de destilação a alta pressão é suficiente para fornecer calor ao

refervedor da coluna a baixa pressão, possibilitando, assim, a integração térmica entre as colunas de destilação. O emprego de uma coluna de destilação a alta pressão operando a 5 atm foi descartado, uma vez que a temperatura resultante no condensador desta coluna não era suficiente para fornecer calor ao fervedor da coluna de destilação a 1 atm, não sendo possível a integração térmica entre as colunas de destilação.

Após a seleção da pressão de operação das colunas de destilação, a próxima etapa no estudo do seqüenciamento das colunas consiste em determinar qual das duas colunas de destilação receberá a alimentação constituída por etanol-água. Esta determinação é baseada na posição das fronteiras de destilação nas pressões consideradas e na localização da composição da alimentação no mapa de curvas de resíduo. A Figura 3.2 mostra as fronteiras de destilação para a mistura etanol-acetona-água nas pressões de 1 e 10 atm, juntamente com as linhas de balanço material para as colunas de destilação presentes na seqüência proposta para efetuar a separação, Figura 3.3.

A alimentação constituída por etanol e água (F), sendo uma mistura diluída, está localizada à esquerda da fronteira de destilação, tanto na pressão de 1 atm quanto na pressão de 10 atm. Esta alimentação após ser misturada ao reciclo proveniente da segunda coluna (D_2) constitui a corrente (F_1), a qual se encontra também à esquerda de ambas as fronteiras. Conseqüentemente, a corrente (F_1) está localizada na região de destilação na qual é possível a obtenção de água pura. Uma vez que as correntes que conectam as colunas, (D_1) e (D_2), devem estar localizadas na região delimitada pelas fronteiras de destilação a 1 e 10 atm, região

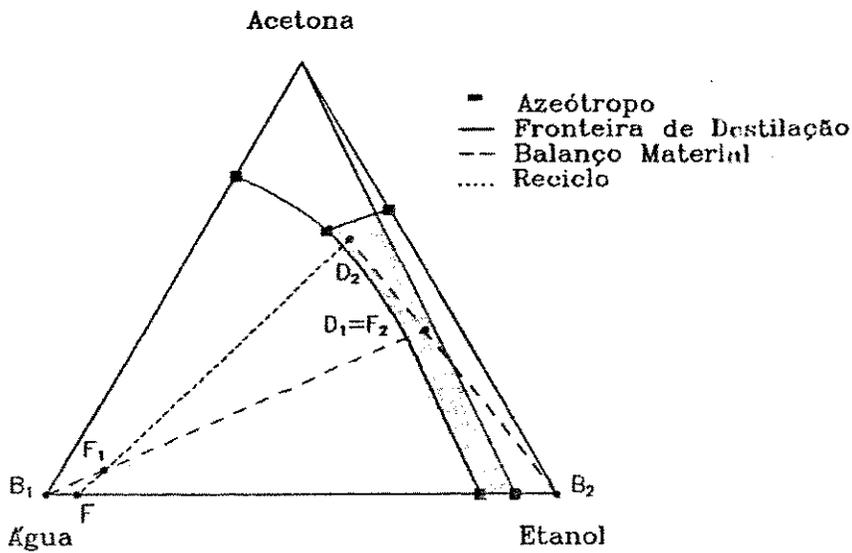


FIGURA 3.2 - As fronteiras de destilação para a mistura etanol-acetona-água a 1 e 10 atm e as linhas de balanço material para as colunas de destilação da Figura 3.3.

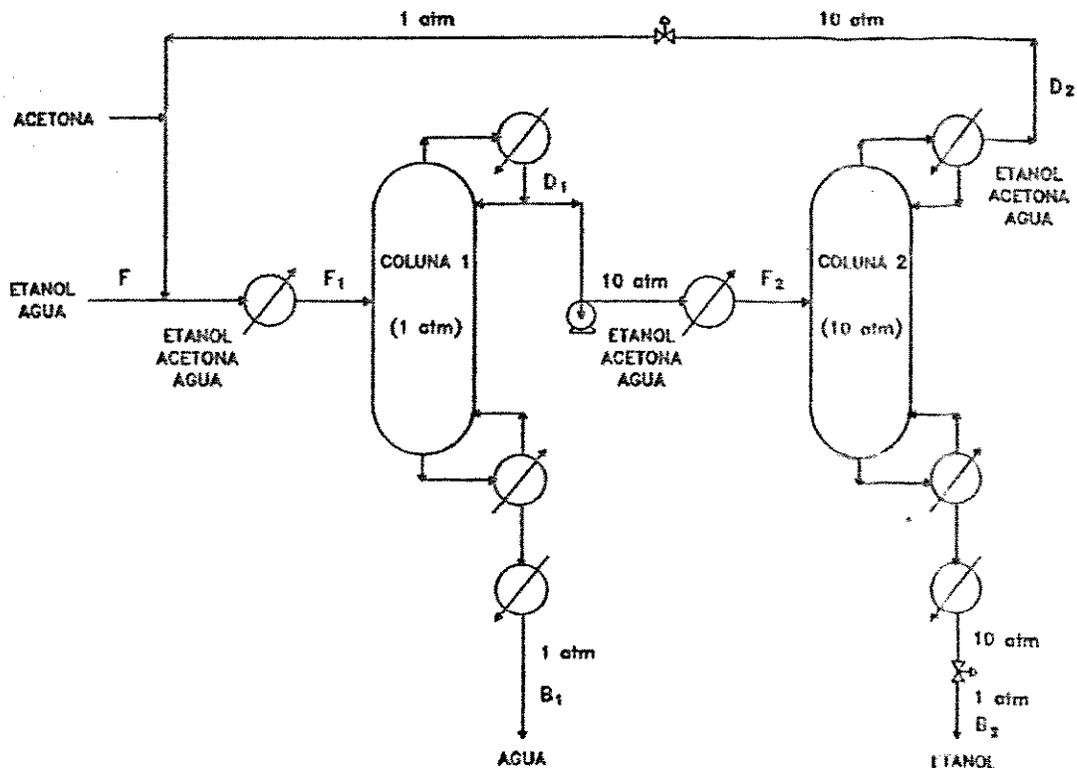


FIGURA 3.3 - A seqüência de colunas de destilação proposta para a separação de uma mistura diluída de etanol-acetona-água através da mudança de pressão e adição de acetona.

hachurada na Figura 3.2, a alimentação (F_1) é introduzida na coluna de destilação operando a 1 atm. Como a água possui o maior ponto de ebulição na mistura, a coluna de destilação a baixa pressão é projetada para produzir água como produto de fundo (B_1) e uma mistura com composição próxima a fronteira de destilação a pressão de 1 atm como destilado (D_1). O destilado (D_1) é, então, introduzido na coluna de destilação operando a 10 atm. Nota-se que a alimentação da coluna a alta pressão (F_2)= (D_1) está localizada à direita da fronteira de destilação a 10 atm, ou seja, na região de destilação na qual é possível a obtenção de etanol puro. Deste modo, a coluna de destilação a 10 atm é projetada para produzir etanol como produto de fundo (B_2) e uma mistura com composição próxima à composição do azeótropo ternário como destilado (D_2), uma vez que o ponto de ebulição do etanol é superior ao ponto de ebulição do azeótropo ternário.

Tendo em vista a Figura 3.2, é possível imaginar o que aconteceria caso a alimentação a ser separada (F), ou melhor, a alimentação (F_1) fosse introduzida na coluna de destilação operando a 10 atm. Do mesmo modo que na coluna de destilação a 1 atm, o produto de fundo a ser obtido seria água praticamente pura, contudo, o produto de topo seria uma mistura com composição próxima à fronteira de destilação a 10 atm. Deste modo, o destilado da coluna de destilação a 10 atm, o qual seria introduzido na coluna operando a 1 atm, localizar-se-ia na mesma região de destilação que a alimentação (F_1), não sendo possível a obtenção de etanol puro como produto de fundo. Este fato vem a confirmar a necessidade das correntes que conectam as colunas de destilação estarem localizadas na região delimitada pelas fronteiras de destilação.

Na separação de misturas diluídas é freqüentemente econômico a adição de uma coluna de destilação pré-concentradora. Contudo, a água, o componente menos volátil na mistura etanol-acetona-água, é removida como produto de fundo na primeira coluna de destilação, eliminando a necessidade de uma coluna pré-concentradora.

O fato da coluna de destilação a baixa pressão receber duas correntes de composições diferentes, a alimentação a ser separada e a corrente de reciclo proveniente da coluna de destilação a 10 atm, levaria a pensar que o emprego de uma coluna de destilação com dupla alimentação fosse preferível com relação ao emprego de uma coluna com apenas uma alimentação. Entretanto, ao aplicar a regra da alavanca à linha de reciclo $F-F_1-D_2$ presente na Figura 3.2, conclui-se que a vazão da alimentação (F) é muito maior que a vazão da corrente de reciclo (D_2). Portanto, sendo a alimentação global (F_1) praticamente igual à alimentação (F), é indiferente o uso de uma coluna de destilação com uma ou com duas alimentações. Deste modo, a coluna de destilação a baixa pressão, Figura 3.3, contém apenas uma alimentação.

Ambas as colunas de destilação utilizadas na separação da mistura etanol-água são colunas de pratos. Contudo, existe uma pequena diferença entre as colunas no que diz respeito ao tipo de condensador utilizado. O condensador utilizado na coluna de destilação a 1 atm é um condensador total. Conseqüentemente, todo o destilado (D_1) encontra-se no estado líquido, sendo necessário a utilização de uma bomba para levá-lo de 1 a 10 atm. Caso este condensador fosse um condensador parcial, o destilado (D_1) encontraria-se no estado vapor e haveria a necessidade de um

compressor para levá-lo a 10 atm. Se a corrente (D_1) fosse comprimida de 1 para 10 atm através do emprego de um compressor não-isotérmico, a temperatura da corrente após a compressão dependeria fortemente da eficiência politrópica do compressor, cujo valor não se encontra bem definido na literatura. Na coluna de destilação a alta pressão, o condensador utilizado é um condensador parcial, de modo que o destilado (D_2) se encontra no estado vapor. Portanto, o calor latente de condensação do destilado (D_2) pode ser utilizado na integração térmica da seqüência de colunas de destilação da Figura 3.3.

No fluxograma da Figura 3.3, as alimentações das duas colunas de destilação são pré-aquecidas. A finalidade do pré-aquecimento das correntes (F_1) e (F_2) é evitar a necessidade de um fornecimento extra de vapor para aquecer as alimentações aos seus respectivos pontos de bolha. Além do mais, o pré-aquecimento das alimentações é um procedimento rotineiro para o aproveitamento da energia disponível no produto de fundo de uma coluna de destilação.

Um dos objetivos deste trabalho é a determinação do número de estágios e da razão de refluxo requeridos em cada uma das colunas de destilação presentes no fluxograma da Figura 3.3, a fim de se obter etanol praticamente puro a partir de uma mistura diluída de etanol-água. A obtenção destes valores requer o cálculo das colunas de destilação.

3.4 - O CÁLCULO DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO

Na destilação, uma fase vapor entra em contato com uma fase líquida e há a transferência de massa do líquido para o vapor e do vapor para o líquido. O líquido encontra-se no seu ponto de bolha e o vapor, em equilíbrio, encontra-se no seu ponto de orvalho. Portanto, a transferência de massa do líquido para o vapor é devido à vaporização e a transferência de massa do vapor para o líquido é devido à condensação. O efeito final da transferência de massa é um aumento da concentração do componente mais volátil na fase vapor e um aumento da concentração do componente menos volátil na fase líquida. Em geral, as fases líquida e vapor contêm os mesmos componentes.

O cálculo preciso de uma coluna de destilação multicomponente requer a determinação rigorosa da temperatura, das vazões e composições das correntes e da taxa de transferência de calor em cada estágio. Esta determinação é alcançada através da resolução do balanço material, do balanço de energia e das relações de equilíbrio para cada estágio. O equilíbrio líquido-vapor deve ser entendido, uma vez que a destilação é baseada na diferença entre as composições de equilíbrio nas fases líquida e vapor. Os efeitos térmicos devem ser considerados, pois a vaporização e a condensação envolvem os calores latentes de vaporização dos componentes da mistura.

Neste trabalho, as colunas de destilação serão calculadas através do método rigoroso proposto por Naphtali e Sandholm (1971). Neste método, as equações de balanço de massa e de energia e as relações de equilíbrio são agrupadas por estágio

e então linearizadas. O conjunto de equações resultante apresenta uma estrutura tridiagonal, a qual permite a solução do sistema por uma técnica simples.

As principais vantagens deste método são: (1) a consideração rigorosa de soluções não-ideais e de eficiências de Murphree do prato, (2) a flexibilidade, uma vez que qualquer número de alimentações e retiradas laterais, bem como as condições no condensador e refulvador podem ser especificadas e (3) a rápida convergência à medida que a solução é aproximada.

Tendo em vista estas vantagens, Fredenslund e colaboradores (1977) desenvolveram um programa para o cálculo de colunas de destilação multicomponente através do método de Naphtali e Sandholm. Este programa será utilizado como base nos cálculos efetuados neste trabalho e requer que os seguintes parâmetros sejam especificados:

- 1 - Número total de estágios
- 2 - Eficiência de cada estágio
- 3 - Estágios nos quais estão localizadas as alimentações e retiradas laterais
- 4 - Composição, vazão molar e estado térmico das alimentações
- 5 - Pressão de operação da coluna
- 6 - Vazão molar e fase das retiradas laterais
- 7 - Razão de refluxo
- 8 - Vazão molar do destilado

3.4.1 - O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

3.4.1.1 - A CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

A condição para que uma mistura líquida a uma dada temperatura T e pressão P esteja em equilíbrio termodinâmico com uma mistura vapor na mesma temperatura e pressão é dada por:

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (3.1)$$

onde:

f_i^V - Fugacidade do componente i na fase vapor

f_i^L - Fugacidade do componente i na fase líquida

M - Número total de componentes na mistura

A fugacidade de um componente i na fase vapor está relacionada com a fração molar da fase vapor e com a pressão total do sistema através do coeficiente de fugacidade:

$$f_i^V(T, P, y_i) = \Phi_i(T, P, y_i) y_i P \quad (3.2)$$

onde:

T - Temperatura do sistema

P - Pressão total do sistema

y_i - Fração molar do componente i na fase vapor

Φ_i - Coeficiente de fugacidade do componente i

A fugacidade de um componente i na fase líquida está relacionada com a fração molar da fase líquida e com a fugacidade

no estado-padrão através do coeficiente de atividade:

$$f_i^L(T, P, x_i) = \gamma_i(T, P, x_i) x_i f_i^{\circ}(T, P^{\circ}, x_i^{\circ}) \quad (3.3)$$

onde:

x_i - Fração molar do componente i na fase líquida

γ_i - Coeficiente de atividade do componente i

f_i° - Fugacidade do componente i no estado-padrão

A fugacidade do componente i no estado-padrão é a fugacidade do componente i na temperatura do sistema e em alguma pressão e composição escolhidas arbitrariamente. A escolha da pressão e da composição no estado-padrão é ditada somente pela conveniência. Deste modo, a fugacidade do componente i no estado-padrão pode ser definida como a fugacidade do componente i líquido puro na temperatura e pressão do sistema. Conseqüentemente, a fugacidade do componente i no estado-padrão é dada por:

$$f_i^{\circ}(T, P) = P_i^{sat}(T) \Phi_i^{sat}(T) \exp\left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L(T, P)}{RT} dP\right) \quad (3.4)$$

onde:

P_i^{sat} - Pressão de vapor do líquido puro i à temperatura T

Φ_i^{sat} - Coeficiente de fugacidade do vapor saturado puro i à temperatura T e pressão P_i^{sat}

v_i^L - Volume molar do líquido puro i

Deste modo, a expressão para a fugacidade do componente i na fase líquida é expressa por:

$$f_i^L(T, P, x_i) = x_i \gamma_i(T, P, x_i) P_i^{sat}(T) \Phi_i^{sat}(T) \exp\left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L(T, P)}{RT} dP\right) \quad (3.5)$$

O termo exponencial na equação (3.5) é conhecido como o fator de correção de Poynting. Sendo que o volume molar do líquido é muito menor que o volume molar do gás, este termo somente é importante em pressões muito elevadas. Deste modo, o fator de correção de Poynting não será considerado no cálculo do equilíbrio líquido-vapor e a equação (3.5) reduz-se a:

$$f_i^L(T, P, x_i) = x_i \gamma_i(T, P, x_i) P_i^{sat}(T) \Phi_i^{sat}(T) \quad (3.6)$$

Levando em consideração as equações (3.2) e (3.6), a condição de equilíbrio termodinâmico, equação (3.1), torna-se:

$$\Phi_i(T, P, y_i) y_i P = x_i \gamma_i(T, P, x_i) P_i^{sat}(T) \Phi_i^{sat}(T) \quad i = 1, \dots, M \quad (3.7)$$

Portanto, a predição do equilíbrio líquido-vapor requer o cálculo do coeficiente de fugacidade (Φ_i e Φ_i^{sat}), do coeficiente de atividade (γ_i) e da pressão de vapor do líquido puro (P_i^{sat}).

3.4.1.2 - O COEFICIENTE DE FUGACIDADE

O coeficiente de fugacidade de um componente i na fase vapor é função da temperatura, da pressão total do sistema e da composição da fase vapor e pode ser expresso pela seguinte relação termodinâmica:

$$\ln \Phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (3.8)$$

onde:

V - Volume total da fase vapor

n_i - Número de moles do componente i na fase vapor

R - Constante universal dos gases

A resolução da integral da equação (3.8) requer uma equação de estado para o cálculo da derivada parcial do volume total da fase vapor em relação ao número de moles do componente i . Nos casos em que a fase vapor contém apenas gases ideais, o valor da integral é igual a zero e conseqüentemente, o coeficiente de fugacidade é igual a unidade para cada componente i . A baixas pressões, tipicamente menores que 1 atm, é uma boa suposição assumir que o coeficiente de fugacidade é igual a unidade. Entretanto, em pressões moderadamente baixas, isto é, na faixa de 1 a 10 atm, o coeficiente de fugacidade é freqüentemente diferente da unidade, especialmente se o componente i for polar.

Ainda que numerosas equações de estado empíricas tenham sido propostas, a equação de estado do virial para gases é a

equação mais útil para a finalidade de cálculo do coeficiente fugacidade. Isto se deve ao fato da equação do virial apresentar um fundamento teórico perfeito e de ser livre de suposições arbitrárias.

A equação do virial exprime o fator de compressibilidade como uma série de potências do inverso do volume molar ou como uma série de potências da pressão. No cálculo do coeficiente de fugacidade é conveniente empregar a equação do virial em termos da pressão e truncada no segundo termo, isto é:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (3.9)$$

onde:

- Z - Fator de compressibilidade
- B - Segundo coeficiente do virial
- R - Constante universal dos gases
- P - Pressão total do sistema
- T - Temperatura absoluta

Todos os coeficientes do virial são independentes da pressão e do volume molar. Para um componente puro, o coeficiente do virial é função apenas da temperatura e para uma mistura, é também função da composição. Uma vantagem importante da equação do virial é que existem relações teoricamente válidas entre o coeficiente do virial de uma mistura e sua composição. Para uma mistura de M componentes, o segundo coeficiente do virial é dado por:

$$B_M(T, y_i) = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K y_i y_j B_{ij}(T) \quad (3.10)$$

onde:

B_M - Segundo coeficiente do virial da mistura

B_{ij} - Segundo coeficiente do virial caracterizando a interação entre as moléculas i e j

y_i - Fração molar do componente i na fase vapor

Muitas informações teóricas e experimentais são disponíveis sobre o segundo coeficiente do virial, entretanto pouco é conhecido sobre os demais coeficientes (terceiro, quarto, etc). Como resultado, a equação do virial deve ser utilizada somente em baixas e moderadas densidades, uma vez que nestes casos um pequeno número de coeficientes do virial é requerido para fornecer uma representação correta do gás.

Deste modo, a expressão para o cálculo do coeficiente de fugacidade é obtida ao combinar as equações (3.8), (3.9) e (3.10):

$$\ln \Phi_i = \left(2 \sum_{j=1}^K y_j B_{ij} - B_M \right) \frac{P}{RT} \quad (3.11)$$

A equação (3.11) é aplicável apenas nos casos em que a equação do virial truncada no segundo termo é válida.

Para a utilização da equação (3.11) é necessário o conhecimento dos valores dos segundos coeficientes do virial. Embora vários métodos não-empíricos de predição do segundo

coeficiente do virial tenham sido desenvolvidos, a maioria possui a desvantagem de requerer um ou mais parâmetros, que devem ser obtidos de dados experimentais, ou de não fornecer resultados com precisão aceitável. Devido às várias desvantagens dos métodos não-empíricos, será utilizado o método de Hayden e O'Connell (1975) para a predição dos segundos coeficientes do virial B_{ij} e B_{ji} . Este método parece ser mais preciso que qualquer outro método puramente preditivo e apresenta, como principal vantagem, a possibilidade de obtenção da derivada analítica do segundo coeficiente do virial em relação a temperatura. Além disso, o método utiliza somente propriedades críticas e parâmetros moleculares na predição do segundo coeficiente do virial. As correlações do método de Hayden e O'Connell estão apresentadas no Apêndice I.

3.4.1.3 - O COEFICIENTE DE ATIVIDADE

O coeficiente de atividade de um componente i na fase líquida é função da temperatura, da pressão total do sistema e da composição da fase líquida.

Na literatura existem várias correlações para o cálculo do coeficiente de atividade, sendo que as mais conhecidas são as correlações de Margules, van Laar, Wilson, NRTL e UNIQUAC. Esses modelos requerem que dois parâmetros sejam ajustados para cada sistema binário, com exceção do modelo NRTL, o qual requer três parâmetros.

Em sistemas multicomponentes, a escolha do modelo de equilíbrio líquido-vapor torna-se limitada. As equações de Margules

e van Laar são estritamente válidas para sistemas binários, não podendo ser modificadas para sistemas multicomponentes. Conseqüentemente, restam três modelos possíveis para sistemas multicomponentes: Wilson, NRTL e UNIQUAC. O grande conveniente destes modelos é que os parâmetros requeridos são conjuntos de interações binárias. Deste modo, uma vez que os dados de equilíbrio líquido-vapor tenham sido medidos experimentalmente para cada binário no sistema multicomponente, todos os parâmetros são disponíveis para predizer o comportamento multicomponente.

As equações de UNIQUAC e NRTL, ao contrário da equação de Wilson, são aplicáveis tanto para equilíbrio líquido-vapor como para equilíbrio líquido-líquido. O modelo UNIQUAC, embora seja matematicamente mais complexo que o modelo NRTL, apresenta as seguintes vantagens: possui somente dois parâmetros ajustáveis, seus parâmetros freqüentemente apresentam uma menor dependência com a temperatura e é aplicável a soluções contendo pequenas ou grandes moléculas, incluindo polímeros. Por estes motivos, o modelo UNIQUAC foi escolhido para predizer o coeficiente de atividade.

No modelo UNIQUAC, "Universal Quasi Chemical", a expressão para o coeficiente de atividade contém duas contribuições: uma contribuição combinatorial, devido às diferenças na forma e no tamanho das moléculas e uma contribuição residual, devido às interações energéticas:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.12)$$

onde:

γ_i^C - Contribuição combinatorial

γ_i^R - Contribuição residual

Na formulação original do modelo UNIQUAC, as contribuições combinatorial e residual são dadas respectivamente por:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^K x_j l_j \quad (3.13)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^K \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^K \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^K \theta_k \tau_{kj}} \right) \right] \quad (3.14)$$

onde:

$$z = 10 \quad (3.15 \text{ a})$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (3.15 \text{ b})$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^K r_j x_j} \quad (3.15 \text{ c})$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^K q_j x_j} \quad (3.15 \text{ d})$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(\frac{-a_{ij}}{T} \right) \quad (3.15 \text{ e})$$

Após a sua formulação original, o modelo UNIQUAC foi ligeiramente modificado para melhor predizer o equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo, por exemplo, água e álcoois. No modelo modificado, a contribuição combinatorial permanece inalterada, enquanto que a contribuição residual passa a ser expressa por:

$$\ln \gamma_i^R = q_i' \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^K \theta_j' \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^K \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^K \theta_k' \tau_{kj}} \right] \quad (3.16)$$

onde:

$$\theta_i' = \frac{x_i q_i'}{\sum_{j=1}^K q_j' x_j} \quad (3.17)$$

Os parâmetros r , q e q' são constantes de componentes puros e dependem do tamanho molecular e da área superficial externa da molécula. Na formulação original do modelo UNIQUAC, os parâmetros q e q' são idênticos. Os valores de q' para água e álcoois foram obtidos empiricamente, a fim de que o modelo possa fornecer um ajuste ótimo à grande variedade de sistemas que contêm estes componentes.

O parâmetro binário a_{ij} , equação (3.15 e), corresponde à razão entre a energia característica ($\Delta u_{ij} = u_{ji} - u_{ij}$) e a

constante universal dos gases. Assim, para cada combinação binária numa mistura multicomponente existem dois parâmetros ajustáveis distintos, τ_{ij} e τ_{ji} .

3.4.1.4 - A PRESSÃO DE VAPOR

Na condição de equilíbrio termodinâmico, equação (3.7), verifica-se que na predição do equilíbrio líquido-vapor, além do cálculo dos coeficientes de fugacidade e de atividade, é necessário, também, o cálculo da pressão de vapor de cada um dos componentes que constituem o sistema.

Neste trabalho, as pressões de vapor dos componentes puros serão preditas através da Equação de Antoine, a qual relaciona a pressão de vapor de um líquido puro a sua temperatura através da seguinte equação:

$$\log P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.18)$$

onde:

A, B e C - Constantes que dependem do componente em consideração

Os valores das constantes A, B e C são tabelados para um grande número de componentes e facilmente encontrados na literatura.

3.4.2 - O SISTEMA DE EQUAÇÕES

A Figura 3.4 mostra esquematicamente a configuração de uma coluna de destilação.

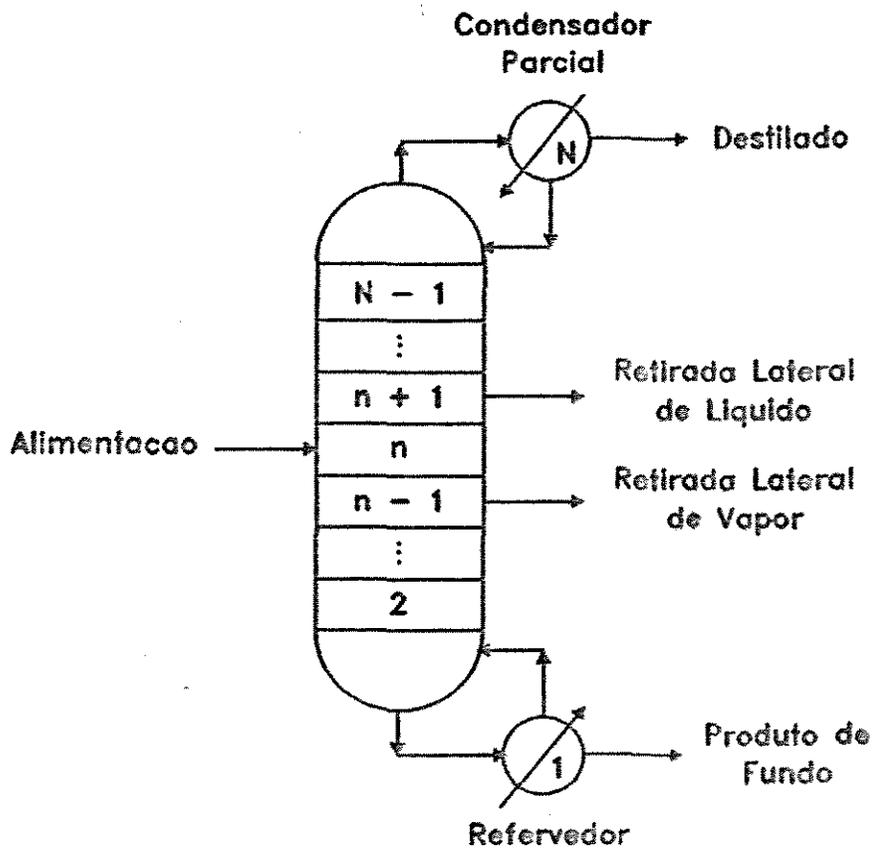


FIGURA 3.4 - A configuração de uma coluna de destilação.

O refeedor e o condensador parcial são considerados como sendo os estágios 1 e N, respectivamente. Em sistemas multicomponentes, além do destilado e do produto de fundo, são possíveis retiradas laterais de produtos, devido às variações

consideráveis que ocorrem nas composições das fases líquida e vapor ao longo da coluna de destilação. As retiradas laterais estão presentes nos casos em que se pode produzir outros produtos úteis em adição aos produtos de topo e de fundo. Ainda que na Figura 3.4 apenas uma alimentação seja introduzida na coluna, em colunas de destilação complexas é comum a existência de várias alimentações numa mesma coluna.

A nomenclatura para um estágio arbitrário n numa coluna de destilação, incluindo a existência de alimentação e de retiradas laterais de líquido e vapor num mesmo estágio, está indicada na Figura 3.5. Nesta representação, M é o número total de componentes na mistura e N é o número total de estágios.

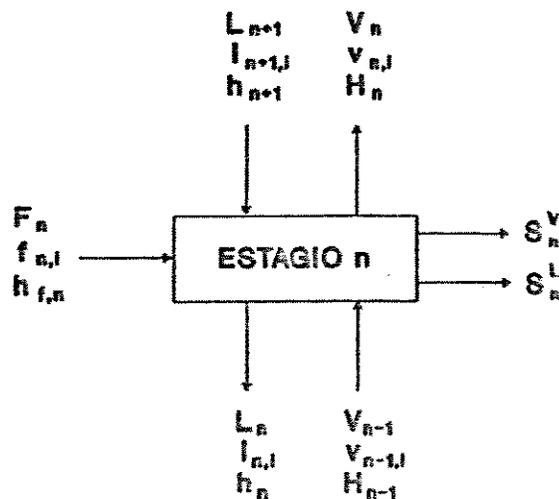


FIGURA 3.5 - Nomenclatura para um estágio arbitrário numa coluna de destilação.

As variáveis presentes na Figura 3.5 possuem os seguintes significados:

- F - Vazão molar total da alimentação
- V - Vazão molar total da fase vapor
- L - Vazão molar total da fase líquida
- f - Vazão molar do componente na alimentação
- v - Vazão molar do componente na fase vapor
- l - Vazão molar do componente na fase líquida
- S^V - Vazão molar total da retirada lateral de vapor
- S^L - Vazão molar total da retirada lateral de líquido
- h_f - Entalpia molar total da alimentação
- H - Entalpia molar total da fase vapor
- h - Entalpia molar total da fase líquida
- n - Número do estágio
- i - Componente

As equações de balanço de massa e de energia e as relações de equilíbrio para cada estágio da coluna de destilação serão escritas segundo a nomenclatura apresentada na Figura 3.5. O conjunto de relações independentes estabelecido para um estágio n qualquer será denominado de função discrepância, a qual será denotada por $F_{k(L,i)}$.

3.4.2.1 - O BALANÇO DE MASSA POR COMPONENTE

As equações de balanço de massa por componente geram as funções discrepâncias $F_{1(L,i)}$, as quais são apresentadas a seguir:

(i) Estágios $n=2,3,\dots,N-1$

$$F_{1(n,i)} = \left(1 + \frac{S_n^L}{L_n}\right) l_{n,i} + \left(1 + \frac{S_n^V}{V_n}\right) v_{n,i} - v_{n-1,i} - l_{n+1,i} - f_{n,i} = 0 \quad (3.19)$$

(ii) Estágio $n=1$ (refervedor):

$$F_{1(1,i)} = \left(1 + \frac{S_1^L}{L_1}\right) l_{1,i} + \left(1 + \frac{S_1^V}{V_1}\right) v_{1,i} - l_{2,i} - f_{1,i} = 0 \quad (3.20)$$

(iii) Estágio $n=N$ (condensador parcial):

$$F_{1(N,i)} = \left(1 + \frac{S_N^L}{L_N}\right) l_{N,i} + \left(1 + \frac{S_N^V}{V_N}\right) v_{N,i} - v_{N-1,i} - f_{N,i} = 0 \quad (3.21)$$

As equações (3.19), (3.20) e (3.21) constituem um total de NM equações de balanço de massa.

3.4.2.2 - O BALANÇO DE ENERGIA

As equações de balanço de energia, por sua vez, geram as funções discrepâncias $F_{2(n)}$.

Para os estágios $n=2,3,\dots,N-1$, as equações de balanço de energia são expressas por:

$$F_{2(n)} = \left(1 + \frac{S_n^L}{L_n}\right) h_n + \left(1 + \frac{S_n^V}{V_n}\right) H_n - H_{n-1} - h_{n+1} - h_{f,n} = 0 \quad (3.22)$$

As equações de balanço de energia no refeedor e no condensador deveriam ser utilizadas para gerar as funções discrepâncias $F_{2(1)}$ e $F_{2(N)}$ respectivamente, caso o calor removido no condensador (Q_N) e o calor fornecido ao refeedor (Q_1) fossem variáveis especificadas. Como neste trabalho, o calor fornecido ao refeedor e o calor liberado no condensador são variáveis a serem especificadas, as funções discrepâncias $F_{2(1)}$ e $F_{2(N)}$ são dadas por:

$$F_{2(1)} = \sum_{i=1}^K L_{1,i} - L_1 = 0 \quad (3.23)$$

$$F_{2(N)} = \sum_{i=1}^K L_{N,i} - L_N = 0 \quad (3.24)$$

onde:

$$L_1 = \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K f_{n,i} - V_N - \sum_{i=1}^N (S_n^L + S_n^V) \quad (3.25)$$

$$L_N = R V_N \quad (3.26)$$

As equações (3.22), (3.23) e (3.24) constituem um total de N equações de balanço de energia.

A equação de balanço de energia no refeedor será utilizada no cálculo do calor fornecido ao refeedor (Q_1) e a equação de balanço de energia no condensador será utilizada no cálculo do calor removido no condensador (Q_N). Tais equações são representadas a seguir:

$$Q_1 = \left(1 + \frac{S_1^L}{L_1}\right) h_1 + \left(1 + \frac{S_1^V}{V_1}\right) H_1 - h_2 - h_{f,1} \quad (3.27)$$

$$Q_N = -\left(1 + \frac{S_N^L}{L_N}\right) h_N - \left(1 + \frac{S_N^V}{V_N}\right) H_N + H_{N-1} + h_{f,N} \quad (3.28)$$

A aplicação das equações de balanço de energia requer o conhecimento das entalpias das fases líquida e vapor de entrada e de saída em cada estágio.

A entalpia molar total de uma mistura, seja esta líquida ou gasosa, é dada por:

$$H(T, P, x_j) = H^{MI}(T, P, x_j) + H^{EX}(T, P, x_j) \quad (3.29)$$

onde:

H - Entalpia molar total da mistura

H^{MI} - Entalpia molar total da mistura ideal

H^{EX} - Entalpia molar excesso

x_i - Fração molar do componente i

A entalpia molar total de uma mistura ideal, por sua vez, é definida por:

$$H^{MI}(T, P, x_i) = \sum_{i=1}^M x_i H_i(T, P) \quad (3.30)$$

onde:

H_i - Entalpia molar do componente i puro

De posse das equações (3.29) e (3.30) é possível avaliar as entalpias das fases líquida e vapor.

(i) A ENTALPIA DA FASE LÍQUIDA

Ao combinar as equações (3.29) e (3.30) para a fase líquida obtem-se que:

$$h(T, P, x_i) = \sum_{i=1}^M x_i h_i(T, P) + h^{EX}(T, P, x_i) \quad (3.31)$$

Por definição, a variação, a pressão constante, da entalpia molar de um líquido puro é dada por:

$$h_i(T, P) - h_i(T_o, P) = \int_{T_o}^T C_{P_i}^L(T, P) dT \quad (3.32)$$

onde:

$h_i(T_0, P)$ - Entalpia molar do líquido puro i na pressão P
e temperatura de referência T_0

C_{pi}^L - Capacidade calorífica a pressão constante do
líquido puro i

Admitindo que C_{pi}^L é constante na faixa de temperatura compreendida entre T e T_0 e considerando que $h_i(T_0, P)$ é nula, a equação (3.32) reduz-se a:

$$h_i(T, P) = C_{pi}^L(T, P) (T - T_0) \quad (3.33)$$

Considerando a entalpia molar excesso na fase líquida desprezível comparada à entalpia molar total da mistura ideal e substituindo a equação (3.33) na equação (3.31) tem-se que:

$$h(T, P, x_i) = \sum_{i=1}^K x_i C_{pi}^L(T, P) (T - T_0) \quad (3.34)$$

Deste modo, a equação (3.34) permite o cálculo da entalpia molar total da fase líquida. A temperatura de referência (T_0) é admitida como sendo a temperatura de ebulição do componente mais volátil na mistura a ser separada e a capacidade calorífica a pressão constante do líquido puro i (C_{pi}^L) é calculada nesta temperatura de referência.

(ii) A ENTALPIA DA FASE VAPOR

Ao combinar as equações (3.29) e (3.30) para a fase vapor obtem-se que:

$$H(T, P, y_i) = \sum_{i=1}^M y_i H_i(T, P) + H^{EX}(T, P, y_i) \quad (3.35)$$

Admitindo que a fase vapor é uma mistura ideal, a entalpia molar excesso é nula e a equação acima reduz-se a:

$$H(T, P, y_i) = \sum_{i=1}^M y_i H_i(T, P) \quad (3.36)$$

A entalpia molar de um gás puro i é, por sua vez, dada por:

$$H_i(T, P) = \Delta H_{vap}(T_0, P) + C_{pi}^V(T, P) (T - T_0) \quad (3.37)$$

onde:

ΔH_{vap} - Entalpia de vaporização do componente i puro na temperatura de referência T_0

C_{pi}^V - Capacidade calorífica a pressão constante do vapor puro i

Portanto, de posse das equações (3.36) e (3.37) é possível avaliar a entalpia molar total da fase vapor:

$$H_1(T, P, y_i) = \sum_{i=1}^K y_i [\Delta H_{vap}(T_o, P) + C_{Pi}^V(T, P) (T - T_o)] \quad (3.38)$$

Os valores das capacidades caloríficas a pressão constante para gases também são calculados na temperatura de referência T_o . Contudo, as expressões encontradas na literatura para o cálculo de C_{Pi}^V são válidas apenas para gases ideais. Conseqüentemente, as expressões para as capacidades caloríficas de gases ideais devem ser corrigidas de modo que possam ser aplicadas a gases reais. Através de relações termodinâmicas tem-se que:

$$C_{Pi}^V(T, P_2) = C_{Pi}^V(T, P_1) - T \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial^2 v_i}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (3.39)$$

onde:

v_i - Volume molar do componente i

Admitindo que a pressão P_1 é suficientemente baixa, a expressão (3.39) reduz-se a:

$$C_{Pi}^{V_{real}}(T, P) = C_{Pi}^{V_{ideal}}(T) - T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 v_i}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (3.40)$$

onde:

$C_{Pi}^{V_{real}}(T, P)$ - Capacidade calorífica do gás real

$C_{Pi}^{V_{ideal}}(T)$ - Capacidade calorífica do gás ideal

A determinação da integral presente na equação (3.40)

requer uma equação de estado para a avaliação da derivada parcial do volume do molar do componente i em relação a temperatura. Considerando a equação do virial para gases, em termos da pressão, truncada no segundo termo tem-se que:

$$\left(\frac{\partial^2 v_i}{\partial T^2}\right)_P = \frac{d^2 B_i}{dT^2} \quad (3.41)$$

A substituição da expressão (3.41) na equação (3.40) e a resolução da integral fornecem uma expressão para a correção da capacidade calorífica de gás ideal:

$$C_{P_i}^{V_{real}}(T, P) = C_{P_i}^{V_{ideal}}(T) - T P \left(\frac{d^2 B_i}{dT^2}\right) \quad (3.42)$$

A expressão para a segunda derivada do segundo coeficiente do virial em relação a temperatura encontra-se no Apêndice II.

3.4.2.3 - AS RELAÇÕES DE EQUILÍBRIO

Um estágio ideal é aquele no qual o líquido e o vapor são misturados por um tempo suficiente, de modo que as fases que saem do estágio estejam em equilíbrio termodinâmico. Geralmente, um estágio ideal não pode ser obtido na prática, sendo necessário a consideração da eficiência do prato nos cálculos de uma coluna

de destilação.

A eficiência do prato é a aproximação do equilíbrio alcançada num estágio real. A expressão freqüentemente utilizada para o cálculo da eficiência do prato é a eficiência de Murphree do prato, a qual é definida por:

$$E_{n,i} = \frac{Y_{n,i} - Y_{n-1,i}}{K_{n,i} X_{n,i} - Y_{n-1,i}} \quad (3.43)$$

onde:

$K_{n,i}$ - Razão de equilíbrio

Sendo que a fração molar do componente i na fase líquida que sai do estágio n ($x_{n,i}$) é dada pela razão $l_{n,i}/L_n$ e que a fração molar do componente i na fase vapor que sai do estágio n ($y_{n,i}$) é dada pela razão $v_{n,i}/V_n$, a equação (3.43) pode ser rearranjada para fornecer as funções discrepâncias $F_{3(n,i)}$. Para os estágios $n=1,2,\dots,N$ tem-se que:

$$F_{3(n,i)} = E_{n,i} K_{n,i} V_n \frac{l_{n,i}}{L_n} - v_{n,i} + (1 - E_{n,i}) v_{n-1,i} \frac{V_n}{V_{n-1}} = 0 \quad (3.44)$$

As relações de equilíbrio, equação (3.44), constituem NM equações independentes.

A aplicação da equação (3.44) requer a estimativa da razão de equilíbrio e da eficiência de Murphree do prato.

A equação para o cálculo da razão de equilíbrio é

obtida rearranjando-se a condição de equilíbrio termodinâmico, equação (3.7):

$$K_{n,i} = \frac{y_{n,i}}{x_{n,i}} = \left[\frac{\gamma_i(T, P, x_i) \Phi_i^{sat}(T) P_i^{sat}(T)}{\Phi_i(T, P, y_i) P} \right]_n \quad (3.45)$$

Portanto, observando-se a equação (3.45), fica claro que os métodos de estimativa dos coeficientes de fugacidade e de atividade são empregados no cálculo da razão de equilíbrio.

As eficiências de Murphree em sistemas binários são estudadas extensivamente, entretanto poucas informações são disponíveis sobre as eficiências em sistemas multicomponentes. Neste trabalho, assumir-se-á que as eficiências de Murphree do prato de todos os componentes são idênticas e iguais a 0,70:

$$E_{n,1} = E_{n,2} = \dots = E_{n,M} = E_n = 0,70 \quad n=2,3,\dots,N \quad (3.46)$$

Para o estágio $n=1$, ou seja para o refeedor, a eficiência é igual a 1 para todos os componentes:

$$E_{1,i} = 1 \quad i=1,2,\dots,M \quad (3.47)$$

As equações de balanço de massa e de energia e as relações de equilíbrio foram escritas admitindo o condensador como sendo um condensador parcial, o qual é considerado um estágio de

equilíbrio. A fim de que essas equações também sejam válidas para uma coluna de destilação que possua um condensador total, o qual não é considerado um estágio de equilíbrio, a eficiência de Murphree do prato é admitida como sendo praticamente nula neste tipo de condensador e na equação (3.28), a entalpia do vapor no estágio N é alterada para entalpia do líquido.

3.4.3 - A RESOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES

As equações de balanço de massa por componente, as equações de balanço de energia e as relações de equilíbrio constituem um sistema de $N(2M+1)$ equações algébricas não-lineares, sendo que NM equações são de balanço de massa por componente, NM equações são relações de equilíbrio e N equações são de balanço de energia. As variáveis independentes são todos os elementos $l_{n,i}$, $v_{n,i}$ e T_n , formando um total de $N(2M+1)$ incógnitas.

As equações de balanço de massa e de balanço de energia e as relações de equilíbrio formam o vetor das funções discrepâncias $\underline{F}(\underline{x})$:

$$\underline{F}(\underline{x}) = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{bmatrix} = 0 \quad (3.48)$$

onde:

\underline{F}_1 - Vetor que contém as equações de balanço de massa para

cada componente em cada estágio

\underline{F}_2 - Vetor que contém as equações de balanço de energia em cada estágio

\underline{F}_3 - Vetor que contém as relações de equilíbrio para cada componente em cada estágio

A resolução do sistema de equações constituído pelas funções discrepâncias permite a obtenção dos valores dos elementos do vetor das variáveis independentes (\underline{x}):

$$\underline{x} = \begin{bmatrix} \underline{l} \\ \underline{v} \\ \underline{T} \end{bmatrix} \quad (3.49)$$

onde:

\underline{l} - Vetor que contém todos os elementos $l_{n,i}$

\underline{v} - Vetor que contém todos os elementos $v_{n,i}$

\underline{T} - Vetor que contém todos os elementos T_n

A obtenção dos valores de todos os elementos do vetor \underline{x} implica no conhecimento da vazão e da composição dos produtos formados, dos perfis de temperatura e de composição ao longo da coluna e das energias fornecida ao refeedor e liberada no condensador.

A solução do conjunto de equações algébricas não-lineares, equação (3.48), não pode ser obtida analiticamente, sendo necessário a utilização de um método iterativo adequado para a resolução simultânea das equações.

Neste trabalho, a resolução do sistema de equações algébricas não-lineares será obtida através da aplicação do método

de Newton-Raphson generalizado, o qual transforma um conjunto de equações algébricas não-lineares em um conjunto de equações algébricas lineares.

A aplicação do método de Newton-Raphson a um sistema de equações algébricas não-lineares denotado por:

$$F(\mathbf{x}) = 0 \quad (3.50)$$

consiste em expandir o conjunto de equações em Série de Taylor e truncar a expansão na segunda derivada, de tal modo que o sistema apresente a seguinte forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \left(\frac{\partial F_1}{\partial x_1}\right)^i & \left(\frac{\partial F_1}{\partial x_2}\right)^i & \dots & \left(\frac{\partial F_1}{\partial x_n}\right)^i \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \left(\frac{\partial F_n}{\partial x_1}\right)^i & \left(\frac{\partial F_n}{\partial x_2}\right)^i & \dots & \left(\frac{\partial F_n}{\partial x_n}\right)^i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (\Delta x_1)^i \\ \vdots \\ \vdots \\ (\Delta x_n)^i \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} F_1(\mathbf{x})^i \\ \vdots \\ \vdots \\ F_n(\mathbf{x})^i \end{bmatrix} \quad (3.51)$$

onde:

$$(\Delta x_n)^i = (x_n)^{i+1} - (x_n)^i \quad (3.52)$$

A matriz das derivadas na equação (3.51) é denominada de matriz Jacobiana e denotada por J.

As funções discrepâncias de um estágio n qualquer envolvem somente variáveis dos estágios n, n-1 e n+1, assim, as derivadas parciais em relação às variáveis dos outros estágios, exceto estes três, são nulas. Deste modo, as equações e variáveis

podem ser agrupadas de tal forma que a matriz Jacobiana apresente uma estrutura especial, denominada matriz do tipo tridiagonal, a qual possui submatrizes diferentes de zero apenas ao redor da diagonal principal.

As funções discrepâncias são agrupadas na seguinte forma:

$$E(\underline{x}) = \begin{bmatrix} E_1(\underline{x}) \\ E_2(\underline{x}) \\ \cdot \\ \cdot \\ E_R(\underline{x}) \end{bmatrix} \quad (3.53)$$

onde:

$E_n(\underline{x})$ - Vetor função discrepância no estágio n.

O vetor função discrepância no estágio n é constituído das seguintes funções:

$$E_n(\underline{x}) = \begin{bmatrix} F_{1(n,1)} \\ F_{1(n,2)} \\ \cdot \\ \cdot \\ F_{1(n,M)} \\ F_{3(n,1)} \\ F_{3(n,2)} \\ \cdot \\ \cdot \\ F_{3(n,M)} \\ F_{2(n)} \end{bmatrix} \quad (3.54)$$

onde:

$F_{k(n,i)}$ - Função discrepância do tipo k , no estágio n e do componente i

As variáveis independentes, por sua vez, são agrupadas como se segue:

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ x_N \end{bmatrix} \quad (3.55)$$

onde:

\underline{x}_n - Vetor das variáveis independentes no estágio n

O vetor das variáveis independentes no estágio n apresenta a seguinte ordem:

$$\mathbf{x}_n = \begin{bmatrix} l_{n,1} \\ l_{n,2} \\ \cdot \\ \cdot \\ l_{n,M} \\ T_n \\ v_{n,1} \\ v_{n,2} \\ \cdot \\ \cdot \\ v_{n,M} \end{bmatrix} \quad (3.56)$$

onde:

$l_{n,i}$ - Vazão molar do componente i na fase líquida que sai do estágio n

$v_{n,i}$ - Vazão molar do componente i na fase vapor que sai do estágio n

T_n - Temperatura do estágio n

O resultado do agrupamento das funções discrepâncias e das variáveis independentes é uma matriz Jacobiana com a forma a seguir:

$$J = \begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & & & & & & & & & & \cdot \\ \cdot & 0 & & & & & & & & 0 & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & \cdot & \cdot & 0 & A_{N-2} & B_{N-2} & C_{N-2} & 0 \\ \cdot & \cdot & & & \cdot & \cdot & 0 & 0 & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & 0 & & & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 & A_N & B_N \end{bmatrix} \quad (3.57)$$

onde:

$$A_n = \left(\frac{\partial F_n(x)}{\partial x_{n-1}} \right) \quad (3.58 \text{ a})$$

$$B_n = \left(\frac{\partial F_n(x)}{\partial x_n} \right) \quad (3.58 \text{ b})$$

$$C_n = \left(\frac{\partial F_n(x)}{\partial x_{n+1}} \right) \quad (3.58 \text{ c})$$

Deve-se notar que A_n , B_n e C_n são submatrizes da matriz Jacobiana.

O método de Newton-Raphson aplicado a um sistema de equações algébricas não-lineares transforma-o em um sistema de equações algébricas lineares. Deste modo, a resolução do sistema de equações constituído pelas equações de balanço de massa e de energia e pelas relações de equilíbrio reduz-se à resolução de um sistema de equações algébricas lineares. Devido à estrutura tridiagonal apresentada pela matriz Jacobiana, a resolução do sistema de equações algébricas lineares torna-se fácil com a utilização do método da decomposição LU.

A aplicação do método da decomposição LU consiste em decompor a matriz dos coeficientes, neste caso a matriz Jacobiana, em um produto de dois fatores, ou seja:

$$[J] = [L][U] \quad (3.59)$$

onde:

[L] - Matriz triangular inferior com submatrizes identidade na diagonal principal

[U] - Matriz triangular superior

Deste modo, o sistema de equações algébricas lineares dado pela equação (3.51) reduz-se a:

$$[L^{-1}][U^{-1}][\Delta x^i] = -[F^i(x)] \quad (3.60)$$

Para o sistema em estudo, os fatores L e U são dados respectivamente por:

$$[L] = \begin{bmatrix} I & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \beta_2 & I & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \beta_3 & I & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \beta_{N-1} & I & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \beta_N & I \end{bmatrix} \quad (3.61)$$

$$[U] = \begin{bmatrix} \alpha_1 & C_1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \alpha_2 & C_2 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 & C_3 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \alpha_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \alpha_N \end{bmatrix} \quad (3.62)$$

onde:

A_n, B_n e C_n - São dadas pelas equações (3.58)

I - Matriz identidade de ordem $2M+1$

Os valores das submatrizes α_n e β_n são determinados através das seguintes equações:

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= B_1 \\
\alpha_2 &= B_2 - \beta_2 C_1 \\
&\vdots \\
\alpha_{N-1} &= B_{N-1} - \beta_{N-1} C_{N-2} \\
\alpha_N &= B_N - \beta_N C_{N-1} \\
\beta_2 &= A_2 \alpha_1^{-1} \\
\beta_3 &= A_3 \alpha_2^{-1} \\
&\vdots \\
\beta_N &= A_N \alpha_{N-1}^{-1}
\end{aligned} \tag{3.63}$$

A primeira vista, os elementos das submatrizes β_n deveriam ser determinados através da multiplicação entre a matriz A_n e a matriz inversa de α_{n-1} . Entretanto, a determinação das submatrizes β_n é facilitada pela utilização do método de eliminação de Gauss para o sistema com a forma:

$$\alpha_n \beta_{n+1} = A_{n+1} \tag{3.64}$$

A determinação dos elementos das submatrizes α_n , por sua vez, é facilitada pelo fato das submatrizes C_n apresentarem um grande número de elementos nulos, uma vez que as funções discrepâncias do estágio n dependem de poucas variáveis do estágio $n+1$, de modo que as derivadas parciais das funções discrepâncias em relação a essas variáveis são nulas.

Ao facilitar a determinação das submatrizes α_n e β_n , facilita-se, conseqüentemente, o cálculo das matrizes L e U .

Uma vez determinados os elementos das matrizes L e U ,

a resolução do sistema de equações algébricas lineares, equação (3.60), é extremamente fácil e pode ser realizada com o auxílio das seguintes equações de recorrência:

$$\begin{aligned}
 [G_1^i] &= [-F_1^i(x)] \\
 [G_2^i] &= [-F_2^i(x)] - [\beta_2^i][C_1^i] \\
 &\vdots \\
 [G_N^i] &= [-F_N^i(x)] - [\beta_N^i][C_{N-1}^i]
 \end{aligned}
 \tag{3.65}$$

Deste modo, os valores dos vetores Δx em cada estágio são expressos por:

$$\begin{aligned}
 [\Delta x_N^i] &= [G_N^i][\alpha_N^i]^{-1} \\
 [\Delta x_{N-1}^i] &= [G_{N-1}^i - C_{N-1}^i x_N^i][\alpha_{N-1}^i]^{-1} \\
 &\vdots \\
 [\Delta x_1^i] &= [G_1^i - C_1^i x_2^i][\alpha_1^i]^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{3.66}$$

A fim de inicializar o cálculo iterativo dos elementos do vetor Δx em cada estágio, é necessário a atribuição de um valor inicial para os vetores \underline{l} , \underline{y} e \underline{T} . Em virtude da convergência do método de Newton-Raphson depender do valor inicial atribuído a essas variáveis, o seguinte método será utilizado para o cálculo dos valores iniciais dos vetores \underline{l} , \underline{y} e \underline{T} :

$$V_N^o = D$$

$$L_N^o = D R$$

$$V_{N-1}^o = L_N^o - F_N + S_N^L + S_N^V + D \quad (3.67 \text{ a})$$

$$L_a^o = L_{a+1}^o - S_a^L + (1 - \xi_a) F_N$$

$$V_{a-1}^o = V_a^o + S_a^V - \xi_a F_N$$

$$L_1^o = L_2^o - S_1^L - \xi_1 F_1 - V_1^o$$

com:

$$n = 3, 4, 5, \dots, N \quad a = N + 2 - n \quad (3.67 \text{ b})$$

onde:

D - Vazão molar do destilado

R - Razão de refluxo

F - Vazão molar total da alimentação

ξ - Fração de vapor em base molar presente na alimentação

S^L - Vazão molar da retirada lateral de líquido

S^V - Vazão molar da retirada lateral de vapor

De posse dos valores de L_n^o e V_n^o para cada estágio, é possível calcular os valores iniciais de $l_{n,i}$ e $v_{n,i}$ através das seguintes equações:

$$l_{n,i}^o = \frac{\sum_{n=1}^N f_{n,i}}{\sum_{n=1}^N F_n} L_n^o \quad (3.68)$$

$$v_{n,i}^o = \frac{\sum_{n=1}^N f_{n,i}}{\sum_{n=1}^N F_n} V_n^o \quad (3.69)$$

com:

$$n = 1, 2, \dots, N \quad i = 1, 2, \dots, M$$

onde:

$f_{n,i}$ - Vazão molar do componente i alimentado no estágio n

F_n - Vazão molar total da alimentação no estágio n

O valor inicial da temperatura em um estágio n qualquer é dado por:

$$T_n^o = TB + \frac{(n-1)}{N} (TT - TB) \quad (3.70)$$

com:

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

onde:

TT - Temperatura no topo da coluna

TB - Temperatura na base da coluna

Os valores das temperaturas no topo da coluna e na base da coluna são valores aproximados. A temperatura na base da coluna é considerada como sendo igual a temperatura de ebulição do componente mais pesado na mistura, enquanto que a temperatura no

topo da coluna é especificada como sendo igual a temperatura do componente mais volátil na mistura a ser separada.

Para maior garantia da convergência do método, os valores de Δ são mantidos inferiores ou iguais a um máximo estabelecido, ou seja:

$$\Delta(T_n) \leq T_{MAX} \quad (3.71)$$

$$\Delta(l_{n,i}) \leq FLMAX_i \quad (3.72)$$

$$\Delta(v_{n,i}) \leq FVMAX_i \quad (3.73)$$

onde:

$$T_{MAX} = 10 \quad (3.74 \text{ a})$$

$$FLMAX_i = \left(\sum_{n=1}^N f_{n,i} \right) R \quad (3.74 \text{ b})$$

$$FVMAX_i = \left(\sum_{n=1}^N f_{n,i} \right) R \quad (3.74 \text{ c})$$

Como o procedimento de resolução do sistema de equações algébricas lineares é iterativo, um teste de parada faz-se necessário para a finalização dos cálculos. Neste trabalho define-se um resíduo τ como sendo igual a:

$$\tau = \sum_{i=1}^{N(2M+1)} (\Delta x_i)^2 \quad (3.75)$$

A solução do sistema é obtida, ou seja, a convergência do método é alcançada quando o valor do resíduo for inferior ou igual a um valor pré-estabelecido, isto é:

$$\tau \leq \delta \quad (3.76)$$

onde:

$\delta = 0,01$ para vazões molares da alimentação de até 10^6 moles/h

O fluxograma detalhado do programa em Fortran utilizado para o cálculo das colunas de destilação empregadas na separação da mistura etanol-água encontra-se no Apêndice III.

3.5 - O CÁLCULO SIMULTÂNEO DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO

As duas colunas de destilação empregadas na separação da mistura etanol-água através da destilação com mudança de pressão e adição de acetona como componente de arraste, Figura 3.3, não podem ser projetadas separadamente. O cálculo simultâneo destas colunas faz-se necessário, desde que o destilado da coluna de destilação a 10 atm (D_2) é alimentado na coluna a 1 atm. Uma vez que a vazão e a composição do destilado da coluna de destilação a 10 atm, ou seja, da corrente de reciclo, não são valores

conhecidos, é necessário a utilização de um método seqüencial iterativo para o cálculo das vazões e composições das correntes que compõem o sistema.

A resolução deste processo multiestágio com reciclo será obtida através da utilização do programa gerencial de unidades desenvolvido por Johnson e colaboradores (1970), denominado GEMCS - "General Engineering Management Computation System".

O princípio de funcionamento do GEMCS é baseado no conceito de modularidade. A simulação de uma planta química requer a execução de uma seqüência de unidades de computação ou de módulos de computação. Uma unidade de computação ou um módulo de computação é uma subrotina que é chamada pelo programa gerenciador de unidades para executar uma função desejada. Cada módulo possui uma função específica a ser desempenhada. Um módulo recebe as informações contidas nas correntes de entrada, modifica-as de acordo com o modelo presente no módulo e com os parâmetros associados ao módulo e produz novas correntes de saída. A chamada das unidades de computação e a manutenção das informações das correntes e dos parâmetros dos equipamentos é uma tarefa do programa gerenciador de unidades.

Um fluxograma de informação correspondente ao fluxograma de processo da planta química pode ser criado empregando-se um conjunto de símbolos adequados, os quais representam as várias unidades de computação. O fluxograma de informação correspondente ao fluxograma de processo da Figura 3.3 é representado por:

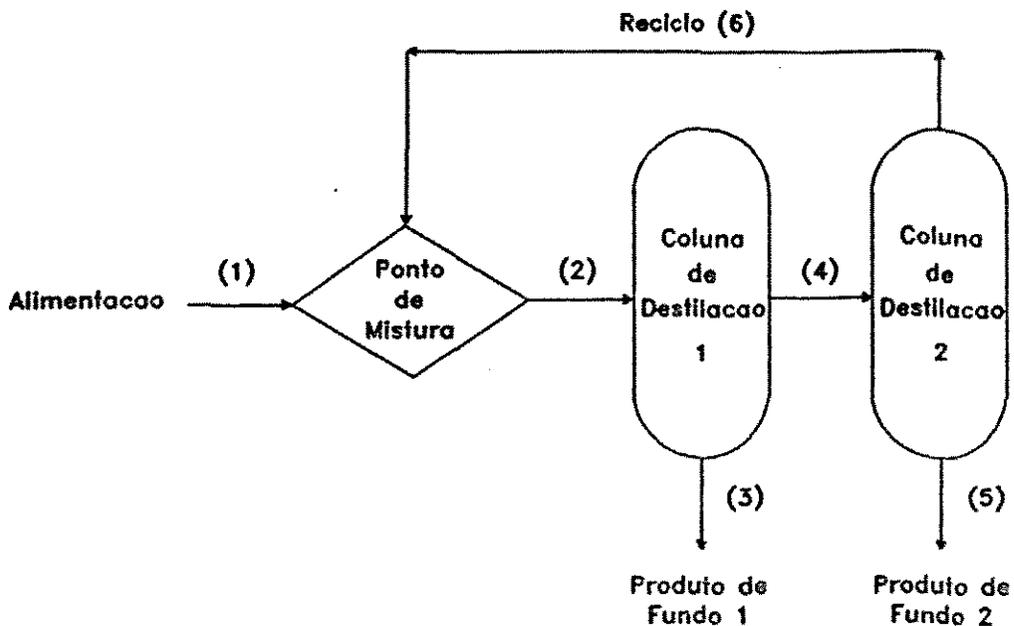


FIGURA 3.6 - Fluxograma de informação para a seqüência de colunas de destilação empregada na separação da mistura etanol-água.

O processo multiestágio com reciclo representado na Figura 3.6 não pode ser calculado diretamente através da aproximação modular. Os cálculos são iniciados a partir do primeiro módulo, o qual corresponde ao ponto de mistura entre a alimentação a ser separada, corrente (1), e o reciclo, corrente (6). Como o conhecimento da vazão e da composição da corrente de reciclo é necessário para o cálculo deste módulo, é atribuído um valor arbitrário a essas variáveis. Após o cálculo do módulo ponto de mistura, obtém-se os valores da vazão e da composição da corrente de saída deste módulo, corrente (2). A corrente (2), por sua vez, constitui a corrente de entrada do módulo coluna de destilação 1.

Ao calcular o módulo coluna de destilação 1, os valores das vazões e das composições das correntes de saída (3) e (4) são gerados. A corrente de saída (3) corresponde ao produto de fundo da coluna de destilação a 1 atm e a corrente de saída (4) é a corrente de entrada para o módulo coluna de destilação 2, cuja resolução gera as correntes de saída (5) e (6). A corrente (5) constitui o produto de fundo da coluna de destilação a 10 atm e a corrente (6) corresponde à corrente de reciclo. Deste modo, é obtido um novo valor para a corrente de reciclo e os cálculos são reiniciados a partir do primeiro módulo na seqüência de cálculo. Portanto, fica claro que um teste de convergência é requerido para determinar quando o procedimento iterativo deve ser finalizado.

A corrente escolhida para ser utilizada no teste de convergência é a corrente de reciclo. Após todos os equipamentos terem sido executados numa dada iteração, os valores das variáveis da corrente de reciclo obtidos são comparados com os valores destas variáveis na iteração anterior. Se o valor absoluto da variação fracional, a qual é dada por:

$$E = \left| \frac{\text{Valor novo} - \text{Valor antigo}}{\text{Valor novo}} \right| \quad (3.77)$$

para cada elemento, for menor que a tolerância especificada, o processo seqüencial iterativo convergiu.

No GEMCS, o cálculo da variação fracional é realizado em um módulo específico, denominado de módulo de controle. Este módulo é considerado como sendo um módulo de computação na ordem

de cálculo. Uma única tolerância é utilizada para todos os elementos da corrente no teste de convergência.

3.6 - O CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ETANOL-ACETONA-ÁGUA

Como apresentado anteriormente, o cálculo de uma coluna de destilação requer a predição do equilíbrio líquido-vapor da mistura a ser separada. Sendo que na separação da mistura etanol-água, através da técnica de mudança de pressão e adição de acetona como componente de arraste, são empregadas duas colunas de destilação operando a 1 e 10 atm, o equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-acetona-água deverá ser predito nestas duas pressões.

3.6.1 - O SISTEMA ETANOL-ACETONA-ÁGUA A 1 ATM

No cálculo dos dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-acetona-água a 1 atm, admite-se que as fases líquida e vapor não são ideais. Deste modo, os coeficientes de fugacidade (Φ_i) e os coeficientes de atividade (γ_i) são diferentes da unidade e devem ser determinados. Os métodos de cálculo de γ_i e de Φ_i , discutidos no item 3.4.1, serão aplicados ao sistema em estudo.

Os dados utilizados na predição do equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-acetona-água a 1 atm são apresentados

a seguir.

(i) O COEFICIENTE DE FUGACIDADE

A equação (3.11) para o cálculo do coeficiente de fugacidade requer o conhecimento dos segundos coeficientes do virial B_{ii} e B_{ij} . Como mencionado anteriormente, os segundos coeficientes do virial serão preditos pelo método de Hayden e O'Connell.

As propriedades críticas e os parâmetros moleculares necessários para a predição dos segundos coeficientes do virial para o sistema etanol-acetona-água estão listados nas Tabelas 3.1(a) e 3.1(b).

TABELA 3.1(a) - Propriedades críticas e parâmetros moleculares dos componentes puros para a predição do segundo coeficiente do virial

PROPRIEDADE	ETANOL	ACETONA	ÁGUA
T_c (K)	516,26	509,10	647,37
P_c (Bar)	63,80	47,60	221,20
R_H (Å^3)	2,250	2,740	0,615
μ (Debye)	1,69	2,86	1,83
η	1,40	0,90	1,70

Ref.: Prausnitz e colaboradores (1980)

TABELA 3.1(b) - Parâmetros de solvatação para a predição do segundo coeficiente do virial

BINÁRIO	η
Etanol-Acetona	1,00
Acetona-Água	1,00
Etanol-Água	1,55

Ref.: Prausnitz e colaboradores (1980)

(ii) - O COEFICIENTE DE ATIVIDADE

Os coeficientes de atividade para o sistema etanol-acetona-água a 1 atm serão preditos através do modelo UNIQUAC modificado. Os valores dos parâmetros de componentes puros r , q e q' e os valores dos parâmetros binários a_{ij} estão listados nas Tabelas 3.2(a) e 3.2(b), respectivamente.

TABELA 3.2(a) - Parâmetros de componentes puros para a predição do coeficiente de atividade

PARÂMETRO	ETANOL	ACETONA	ÁGUA
r	2,11	2,57	0,92
q	1,97	2,34	1,40
q'	0,92	2,34	1,00

Ref.: Prausnitz e colaboradores (1980)

TABELA 3.2(b) - Parâmetros binários de UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade

PARÂMETRO BINÁRIO DE UNIQUAC			
	ETANOL	ACETONA	ÁGUA
ETANOL	0,00	-131,25	-64,56
ACETONA	404,49	0,00	530,99
ÁGUA	380,68	-100,71	0,00

Ref.: Prausnitz e colaboradores (1980)

(iii) - A PRESSÃO DE VAPOR

O cálculo da pressão de vapor dos constituintes da mistura em estudo será realizado através da equação de Antoine.

Os valores das constantes de Antoine empregados na predição da pressão de vapor a 1 atm estão listados na Tabela 3.3.

TABELA 3.3 - Constantes de Antoine para o cálculo da pressão de vapor a 1 atm

COMPONENTE	A	B	C
ETANOL	8,2133	1652,05	231,47
ACETONA	7,2316	1277,03	237,22
ÁGUA	7,9492	1657,46	227,02

Ref.: Reid e colaboradores (1977)

Os valores das constantes de Antoine apresentados na Tabela 3.3 aplicam-se aos casos em que a temperatura é expressa em graus Celsius e a pressão de vapor é expressa em milímetros de mercúrio.

3.6.2 - O SISTEMA ETANOL-ACETONA-ÁGUA A 10 ATM

A predição do equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-acetona-água a 10 atm apresenta algumas diferenças em relação à predição do equilíbrio líquido-vapor a 1 atm.

(i) O COEFICIENTE DE ATIVIDADE

Conforme discutido anteriormente, o cálculo do coeficiente de atividade através do modelo UNIQUAC modificado requer o conhecimento dos parâmetros de componentes puros r , q e q' e dos parâmetros binários de UNIQUAC.

Os parâmetros binários de UNIQUAC utilizados na predição dos coeficientes de atividade a 1 atm são, segundo Prausnitz e colaboradores (1980), os melhores valores disponíveis até o momento. O parâmetro binário etanol-acetona foi obtido a 321 K, o parâmetro binário acetona-água foi obtido na faixa de 318-344 K e o parâmetro binário etanol-água foi obtido a 328 K. A altas pressões, não é possível encontrar na literatura os melhores valores para os parâmetros binários de UNIQUAC modificado. Desta forma, a utilização do modelo UNIQUAC modificado na predição do

coeficiente de atividade não é adequada. Entretanto, na literatura são disponíveis valores experimentais dos parâmetros binários de UNIQUAC sem modificação obtidos a pressões próximas de 10 atm. Conseqüentemente, o cálculo dos coeficientes de atividade a 10 atm serão realizados através do modelo UNIQUAC sem modificação.

Os valores dos parâmetros binários de UNIQUAC utilizados para prever os coeficientes de atividade dos componentes do sistema em estudo estão listados na Tabela 3.4.

Os valores dos parâmetros de componentes puros r e q a 10 atm são os mesmos da Tabela 3.2(a), uma vez que tais parâmetros independem da pressão.

TABELA 3.4 - Parâmetros binários de UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade

PARÂMETRO BINÁRIO DE UNIQUAC			
	ETANOL	ACETONA	ÁGUA
ETANOL	0,0	-48,12	185,02
ACETONA	168,56	0,0	176,54
ÁGUA	11,46	112,01	0,0

Ref.: Gmehling e colaboradores (1981,1982)

(ii) O COEFICIENTE DE FUGACIDADE

Neste caso, os coeficientes de fugacidade dos componentes do sistema também deveriam ser calculados através da

equação (3.11). Entretanto, os valores dos parâmetros binários de UNIQUAC listados na Tabela 3.4 foram obtidos por ajuste de dados experimentais considerando a fase vapor como sendo ideal. Desta forma, por questão de coerência, os coeficientes de fugacidade a 10 atm serão admitidos como sendo iguais a unidade.

(iii) A PRESSÃO DE VAPOR

A 10 atm, a pressão de vapor dos componentes do sistema em estudo também serão obtidas através da equação de Antoine. Contudo, os valores das constantes A, B e C listados na Tabela 3.3 são válidos para uma estreita faixa de temperatura e corresponde na maioria dos casos a um intervalo de pressão entre 0,01 e 2 atm aproximadamente. A equação de Antoine não deve ser utilizada fora dos limites de temperatura afirmados, pois uma extrapolação além desses limites pode conduzir a resultados absurdos. Desta maneira, os valores das constantes listados na Tabela 3.3 não serão utilizados na predição da pressão de vapor dos componentes do sistema a 10 atm.

Os valores das constantes de Antoine utilizados na predição da pressão de vapor a 10 atm foram ajustados a partir de dados experimentais de pressão de vapor em função da temperatura (Vargafitk, 1975) através do método numérico de Newton-Raphson. Os valores de A, B e C obtidos estão listados na Tabela 3.5 e correspondem aproximadamente a faixa de temperatura compreendida entre a temperatura de ebulição da acetona e da água na pressão de 10 atm.

TABELA 3.5 - Constante de Antoine para o cálculo da pressão de vapor a 10 atm

COMPONENTE	A	B	C
ETANOL	8,8516	2254,15	302,08
ACETONA	9,1548	3007,08	425,22
ÁGUA	7,9217	1639,11	225,17

3.7 - O CÁLCULO DAS ENTALPIAS DAS FASES LÍQUIDA E VAPOR

Como visto anteriormente, a aplicação das equações de balanço de energia requer o conhecimento das entalpias das fases líquida e vapor. O cálculo destas entalpias, por sua vez, requer o conhecimento de determinadas propriedades.

A determinação da entalpia da fase líquida, equação (3.34), requer o conhecimento da capacidade calorífica a pressão constante do líquido puro ($C_{p_i}^L$) na temperatura de referência T_0 , isto é, na temperatura de ebulição do componente mais volátil na mistura. Por outro lado, o cálculo da entalpia da fase vapor, equação (3.38), requer o conhecimento da entalpia de vaporização do componente puro (ΔH_{vap}) e da capacidade calorífica a pressão constante do vapor puro ($C_{p_i}^V$), ambos na temperatura de referência T_0 .

Na Tabela 3.6(a) estão representados os valores de $C_{p_i}^L$, $C_{p_i}^V$ médio para gás ideal e para gás real e ΔH_{vap} para os componentes etanol, acetona e água na temperatura de referência de 55°C.

TABELA 3.6(a) - Capacidade calorífica a pressão constante do líquido e do vapor puros e entalpia de vaporização ($T_0 = 55^{\circ}\text{C}$)

COMPONENTE (i)	C_{pi}^L (cal/mol K)	C_{pi}^V ideal (cal/mol K)	C_{pi}^V real (cal/mol K)	ΔH_{vap} (cal/mol)
ETANOL	31,788	16,617	20,214	10945,62
ACETONA	32,118	19,068	20,877	7239,38
ÁGUA	18,376	8,056	12,763	10200,37

A Tabela 3.6(b), por sua vez, apresenta os valores de C_{pi}^L , C_{pi}^V para gás ideal e para gás real e ΔH_{vap} para os componentes do sistema em estudo na temperatura de referência de 140°C .

TABELA 3.6(b) - Capacidade calorífica a pressão constante do líquido e do vapor puros e entalpia de vaporização ($T_0 = 140^{\circ}\text{C}$)

COMPONENTE (i)	C_{pi}^L (cal/mol K)	C_{pi}^V ideal (cal/mol K)	C_{pi}^V real (cal/mol K)	ΔH_{vap} (cal/mol)
ETANOL	45,977	19,770	25,718	9178,91
ACETONA	35,952	22,535	27,772	5910,22
ÁGUA	18,196	8,209	13,838	9231,70

CAPÍTULO 4:
RESULTADOS E ANÁLISE

4.1 - INTRODUÇÃO

A análise dos resultados obtidos através do cálculo simultâneo das colunas de destilação empregadas na separação do azeótropo etanol-água será realizada em três etapas distintas.

Na primeira etapa, a vazão do destilado da coluna de destilação a 10 atm, a qual é definida, neste trabalho, como a vazão do reciclo externo, será fixada, sendo estabelecidos os estágios de alimentação em ambas as colunas de destilação. Posteriormente, serão apresentados o número de estágios e a razão de refluxo requeridos em cada coluna de destilação para efetuar a separação do azeótropo binário original. Os perfis de temperatura e de composição resultantes nas colunas de destilação para o valor da vazão do reciclo externo em consideração também serão apresentados.

Na segunda etapa será analisada a influência da vazão do reciclo externo sobre os parâmetros operacionais das colunas de destilação, tais como o número de estágios e a razão de refluxo, sobre os perfis de temperatura e de composição resultantes nas colunas e finalmente sobre as energias envolvidas nos refeedores e nos condensadores.

Na terceira e última etapa, a possibilidade de integração energética entre as colunas de destilação empregadas na separação será considerada, uma vez que as colunas operam em diferentes pressões.

4.2 - OS VALORES PRÉ-FIXADOS

No estudo das colunas de destilação que compõem o fluxograma de processo para a separação de uma mistura diluída de etanol e água através do processo de destilação com mudança de pressão e adição de acetona como componente de arraste, Figura 3.3, algumas correntes tiveram suas composições e/ou vazões pré-fixadas.

Para efeito de comparação com resultados disponíveis na literatura, aproximadamente 42.000 toneladas/ano de etanol 99,8% molar são produzidas a partir do etanol 4,2% molar proveniente do processo de fermentação do caldo de cana-de-açúcar. Para esta produção anual de etanol é necessário que a vazão da alimentação diluída de etanol e água seja igual a 2493 kmol/h.

Como o etanol praticamente puro é obtido no fundo da coluna de destilação a 10 atm, a composição do produto de fundo desta coluna é fixada em 99,8% molar de etanol. Conseqüentemente, praticamente toda água admitida no sistema é removida no fundo da coluna de destilação a 1 atm, de modo que seu produto de fundo é constituído basicamente por água, ou seja, apresenta um teor de 99,9% molar de água.

Uma vez que praticamente todo o componente de arraste, ou seja, toda a acetona introduzida inicialmente no sistema permanece em circuito fechado, ao se fixar a vazão e a composição da alimentação e as composições de ambos os produtos de fundo, fixa-se, por conseguinte, as vazões dos produtos de fundo das duas colunas de destilação. Portanto, apenas as vazões das correntes de destilado podem ter seus valores modificados. Entretanto, a vazão do destilado da primeira coluna de destilação está diretamente

relacionada à vazão do destilado da segunda coluna e vice-versa, de modo que ao se fixar a vazão do destilado de uma coluna de destilação, a vazão do destilado da outra coluna tem seu valor estabelecido.

Em adição ao pré-estabelecimento destas vazões e composições, algumas correntes tiveram os valores de suas temperaturas pré-fixados. A temperatura da alimentação a ser separada é admitida como sendo próxima da temperatura ambiente, ou seja, 24°C. Do mesmo modo, os produtos de fundo de ambas as colunas de destilação são resfriados a temperaturas próximas da temperatura ambiente, ou seja, 25°C.

As temperaturas das alimentações de ambas as colunas de destilação também tiveram seus valores estabelecidos previamente, tomando-se como base a ausência de vapor nas correntes de alimentação. Deste modo, a temperatura da alimentação da coluna de destilação de destilação a 1 atm é admitida como sendo igual a 75°C e a temperatura da alimentação da coluna a 10 atm é admitida como sendo igual a 110°C.

4.3 - OS ESTUDOS PRELIMINARES

Anteriormente ao estudo simultâneo das duas colunas de destilação que compõem o fluxograma da Figura 3.3, tais colunas foram estudadas separadamente a fim de se obter valores preliminares do número de estágios e da razão de refluxo requeridos em cada coluna de destilação para a produção de etanol 99,8% molar.

Primeiramente, realizou-se o estudo da coluna de

destilação a 1 atm. Devido às características do programa computacional utilizado na simulação, o cálculo em separado desta coluna de destilação requer além do conhecimento da vazão e da composição da alimentação, o conhecimento da vazão do destilado a ser produzido. Contudo, a vazão e a composição da alimentação desta coluna de destilação dependem, por sua vez, da vazão e da composição do destilado da coluna de destilação a 10 atm, uma vez que este é reciclado e misturado à alimentação de etanol e água para constituir a alimentação da coluna de destilação a 1 atm.

Deste modo, o primeiro passo tomado nesta etapa preliminar foi a atribuição de valores para a vazão e para a composição do destilado da coluna de destilação a 10 atm. O destilado da coluna a 10 atm, ou seja, o reciclo externo teve sua vazão fixada em 170 kmol/h para efeito de comparação com os resultados obtidos por Knapp e Doherty (1992). Conseqüentemente, o valor da vazão do destilado da coluna de destilação a 1 atm foi estabelecido em 275 kmol/h, uma vez que a vazão do destilado da coluna 1 está diretamente relacionada à vazão do destilado da coluna de destilação 2. A composição do destilado da coluna de destilação 2 foi considerada como sendo igual a 26% de etanol, 62% de acetona e 12% de água em base molar, o que corresponde aproximadamente à composição do azeótropo ternário a 10 atm. O motivo para esta atribuição é o fato da linha de balanço material da coluna de destilação a 10 atm estar localizada na região de destilação na qual é possível a obtenção de etanol puro como produto de fundo e a obtenção do azeótropo ternário a 10 atm como destilado, conforme mostrado na Figura 3.2.

Portanto, após a atribuição de valores para a vazão e

composição do destilado da coluna de destilação 2, foi possível a simulação da coluna de destilação 1, uma vez que a vazão e a composição de sua alimentação se tornaram conhecidas.

Determinou-se que a coluna de destilação operando a 1 atm requeria 30 estágios e uma razão de refluxo igual a 20 a fim de produzir água praticamente pura como produto de fundo. O emprego de uma coluna de destilação com maior número de estágios não era justificável, pois as composições das fases líquida e vapor no interior da coluna permaneciam praticamente invariáveis em determinados estágios, os quais puderam ser removidos sem causar nenhum efeito na separação.

Uma vez simulada a coluna de destilação a 1 atm, a alimentação da coluna de destilação a 10 atm teve os valores de sua composição e vazão estabelecidos, desde que o destilado da coluna de destilação 1 é introduzido na coluna 2. Deste modo, a simulação da segunda coluna de destilação na seqüência da Figura 3.3 tornou-se possível.

Determinou-se que a coluna de destilação operando a 10 atm requeria 60 estágios e uma razão de refluxo igual a 12,5 para a produção de etanol 99,8% molar como produto de fundo. Pelo fato do emprego de colunas de destilação com menores números de estágios requererem maiores razões de refluxo, optou-se por uma coluna de destilação com um grande número de estágios para a qual o valor da razão de refluxo resultante se mostrou razoável.

A Tabela 4.1 apresenta os valores preliminares dos números de estágios e das razões de refluxo obtidos para as colunas de destilação empregadas na separação do azeótropo etanol-água.

TABELA 4.1 - Os valores preliminares dos números de estágios e das razões de refluxo para a obtenção de etanol 99,8% molar

COLUNA DE DESTILAÇÃO	NÚMERO DE ESTÁGIOS	RAZÃO DE REFLUXO
1	30	20,00
2	60	12,50

Os valores preliminares do número de estágios e da razão de refluxo obtidos para cada coluna de destilação não correspondem a valores otimizados. A determinação do menor número de estágios e da menor razão de refluxo requeridos em cada coluna de destilação será realizada durante a simulação simultânea das colunas.

Após a obtenção dos valores preliminares do número de estágios e da razão de refluxo requeridos em cada coluna de destilação, determinou-se o estágio adequado para a introdução da alimentação em cada uma das colunas de destilação. Para separações multicomponentes não há uma regra rigorosa para a determinação da posição ótima da alimentação. Assim sendo, a determinação do estágio de alimentação foi baseada na regra simples, segundo a qual a alimentação deve ser introduzida no estágio com composição próxima à composição da alimentação. Como as alimentações de ambas as colunas de destilação são líquidas, foram escolhidos como estágios de alimentação aqueles nos quais as composições das fases líquidas eram próximas às composições das alimentações. Os estágios

nos quais as alimentações são introduzidas encontram-se listados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 - Estágios de alimentação

COLUNA DE DESTILAÇÃO	ESTÁGIO DE ALIMENTAÇÃO
1	3
2	15

A influência da posição da alimentação na separação também foi estudada nesta etapa. As composições dos produtos mostraram-se praticamente invariáveis à mudança do estágio de alimentação. Este comportamento está de acordo com o fato de que a mudança do estágio de alimentação de 10 ou 20% para cima ou para baixo numa coluna de destilação geralmente produz pequenas variações nas concentrações dos produtos. Deste modo, durante todo o estudo das colunas de destilação empregadas na separação do azeótropo etanol-água, os estágios de alimentação de ambas as colunas não foram variados.

O estudo preliminar das colunas de destilação empregadas na separação do azeótropo etanol-água foi de fundamental importância, pois os valores dos números de estágios e das razões de refluxo obtidos constituíram o ponto de partida na simulação simultânea das duas colunas de destilação. Caso o estudo preliminar não tivesse sido realizado, os números de estágios e as razões de

refluxos tomados como ponto de partida poderiam estar muito distantes dos verdadeiros valores, requerendo, portanto, um maior número de simulações para a obtenção dos resultados finais.

4.4 - SEPARAÇÃO DO AZEÓTROPO ETANOL-ÁGUA

4.4.1 - NÚMERO DE ESTÁGIOS E A RAZÃO DE REFLUXO

Uma vez realizado o estudo preliminar das colunas de destilação que compõem a seqüência de destilação com mudança de pressão, o menor número de estágios e a menor razão de refluxo requeridos em cada coluna de destilação para a obtenção de 99,9% molar de água no fundo da coluna 1 e 99,8% molar de etanol no fundo da coluna 2 foram determinados a partir do cálculo simultâneo das colunas de destilação. É importante ressaltar que, nesta etapa do estudo, a vazão do reciclo externo foi fixada em 170 kmol/h e conseqüentemente, a vazão do destilado da primeira coluna de destilação teve seu valor estabelecido em 275 kmol/h.

Na determinação destes parâmetros operacionais, o valor do parâmetro em estudo foi variado, enquanto que os valores dos demais parâmetros foram mantidos constantes. Como ponto de partida, o número de estágios e a razão de refluxo admitidos em cada coluna de destilação foram considerados iguais àqueles obtidos no estudo preliminar, ou seja, inicialmente a coluna de destilação 1 continha 30 estágios e uma razão de refluxo igual a 20 e a coluna de destilação 2 continha 60 estágios e uma razão de refluxo igual a 12,50, conforme indicado na Tabela 4.1.

Primeiramente, determinou-se o menor número de estágios requerido na coluna de destilação 1. Neste caso, o valor da razão de refluxo da coluna 1 foi mantido constante e igual a 20. Do mesmo modo, os valores do número de estágios e da razão de refluxo da coluna de destilação 2 foram mantidos constantes e iguais a 60 e 12,50, respectivamente. Após sucessivas simulações variando-se o número de estágios da coluna de destilação 1, obteve-se que o menor número de estágios requerido nesta coluna era igual a 23.

O próximo passo no estudo da seqüência das colunas de destilação foi a determinação da menor razão de refluxo requerida na coluna a 1 atm. Para tanto, o número de estágios da coluna 1 foi mantido constante e igual a 23, enquanto que o número de estágios e a razão de refluxo requeridos na coluna de destilação a 10 atm foram, ainda, considerados como sendo 60 e 12,50, respectivamente. Após sucessivas simulações, obteve-se que a menor razão de refluxo requerida na coluna de destilação 1 era igual a 12,75.

Uma vez determinado o menor número de estágios e a menor razão de refluxo requeridos na coluna de destilação 1, partiu-se para o estudo da coluna de destilação 2. Na determinação do menor número de estágios requerido na coluna 2, sua razão de refluxo foi fixada em 12,50, enquanto que os valores do número de estágios e da razão de refluxo requeridos na coluna de destilação 1 foram mantidos constantes e iguais a 23 e 12,75, respectivamente. Nesta etapa observou-se que não era possível o emprego de uma coluna de destilação 2 com um número de estágios inferior a 60. Para se ter uma idéia, o emprego de uma coluna de destilação 2 com apenas um estágio a menos, ou seja, com 59 estágios produziria um etanol 99,7% molar, portanto fora da especificação desejada.

Finalmente, estudou-se a menor razão de refluxo requerida na coluna de destilação 2. Seguindo o raciocínio empregado nos casos anteriores, o número de estágios e a razão de refluxo da coluna de destilação 1 foram fixados em 23 e 12,75, respectivamente. Do mesmo modo, o número de estágios da coluna 2 foi mantido fixo e igual a 60. Analogamente ao ocorrido com o número de estágios da coluna de destilação 2, não foi possível a utilização de uma razão de refluxo inferior a 12,50. O emprego de uma razão de refluxo igual a 12,25, por exemplo, resultaria num produto de fundo da coluna de destilação 2 com composição igual a 99,7% molar de etanol, portanto fora da especificação desejada.

A Tabela 4.3 apresenta os valores dos números de estágios e das razões de refluxo requeridos nas duas colunas de destilação para a obtenção de etanol 99,8% molar através da técnica de destilação com mudança de pressão e adição de acetona como componente de arraste.

TABELA 4.3 - Os números de estágios e as razões de refluxo requeridos para a obtenção de etanol 99,8% molar

COLUNA DE DESTILAÇÃO	NÚMERO DE ESTÁGIOS	RAZÃO DE REFLUXO
1	23	12,75
2	60	12,50

Ao comparar os valores apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.3, observa-se que quando as colunas de destilação são estudadas simultaneamente, há uma redução no número de estágios e na razão de refluxo requeridos na coluna de destilação a 1 atm. Entretanto, na simulação simultânea, o número de estágios e a razão de refluxo requeridos na coluna de destilação a 10 atm permanecem iguais àqueles requeridos no estudo desta coluna em separado. Este fato ilustra a inflexibilidade da coluna de destilação a 10 atm com relação à diminuição do número de estágios e da razão de refluxo.

A grande diferença entre o número de estágios requerido na coluna de destilação 1 e o número de estágios requerido na coluna de destilação 2 é decorrente principalmente da diminuição da volatilidade relativa dos componentes do sistema com o aumento da pressão.

Observou-se que caso a coluna de destilação 1 possuisse um número de estágios inferior a 23 ou uma razão de refluxo inferior a 12,75, seria possível, ainda, a obtenção de água praticamente pura no fundo desta coluna. Entretanto, a composição do produto de fundo da coluna de destilação 2 estaria fora da especificação desejada, como mostra a Tabela 4.4. Este comportamento deve-se ao fato de que a diminuição do número de estágios ou da razão de refluxo da coluna de destilação 1 provoca um aumento do teor de água e uma diminuição do teor de etanol presentes tanto na alimentação quanto no produto de topo da coluna de destilação 2, fazendo com que a linha de balanço material da coluna 2 se desloque para a esquerda no diagrama ternário. À medida que a linha de balanço material da coluna de destilação 2 se desloca para a esquerda, o seu produto de fundo torna-se mais pobre

em etanol e conseqüentemente, fora da especificação exigida.

TABELA 4.4 - Influência do número de estágios e da razão de refluxo da coluna de destilação a 1 atm sobre a composição do etanol produzido

COLUNA 1			COLUNA 2
NÚMERO DE ESTÁGIOS	RAZAO DE REFLUXO	PROD. DE FUNDO % MOLAR DE H ₂ O	PROD. DE FUNDO % MOLAR DE ETOH
21	12,75	99,9	99,4
23	10,50	99,9	99,7

Portanto, a partir dos resultados apresentados na Tabela 4.4, fica claro que o menor número de estágios e que a menor razão de refluxo requeridos na coluna de destilação 1 são determinados não somente pelo teor do seu produto de fundo, isto é, 99,9% molar de água, mas também pelo teor do etanol presente no produto de fundo da coluna de destilação 2, ou seja, 99,8% molar.

Do mesmo modo, observou-se que uma pequena diminuição no número de estágios ou na razão de refluxo da coluna de destilação 2 fez com que o etanol produzido apresentasse uma composição inferior a 99,8% molar. Na Tabela 4.5 estão representados alguns exemplos que ilustram este comportamento.

Tomando-se como base os resultados apresentados na Tabela 4.5, fica evidente a grande sensibilidade da composição do

produto de fundo da coluna de destilação 2 com relação a pequenas diminuições no número de estágios e na razão de refluxo empregados na coluna de destilação 2.

TABELA 4.5 - Influência do número de estágios e da razão de refluxo da coluna de destilação a 10 atm sobre a composição do etanol produzido

COLUNA DE DESTILAÇÃO 2		
NÚMERO DE ESTÁGIOS	RAZÃO DE REFLUXO	PROD. DE FUNDO % MOLAR ETOH
59	12,50	99,7
60	12,25	99,7

4.4.2 - AS VAZÕES, COMPOSIÇÕES E TEMPERATURAS DAS CORRENTES

Simultaneamente à determinação do número de estágios e da razão de refluxo requeridos em cada uma das colunas de destilação foram determinadas as vazões, as composições e as temperaturas das correntes que não tiveram estes valores pré-fixados.

O fluxograma de processo apresentando as vazões, as composições e as temperaturas das correntes presentes na seqüência de destilação com mudança de pressão não-integrada termicamente para o sistema etanol-acetona-água é mostrado na Figura 4.1.

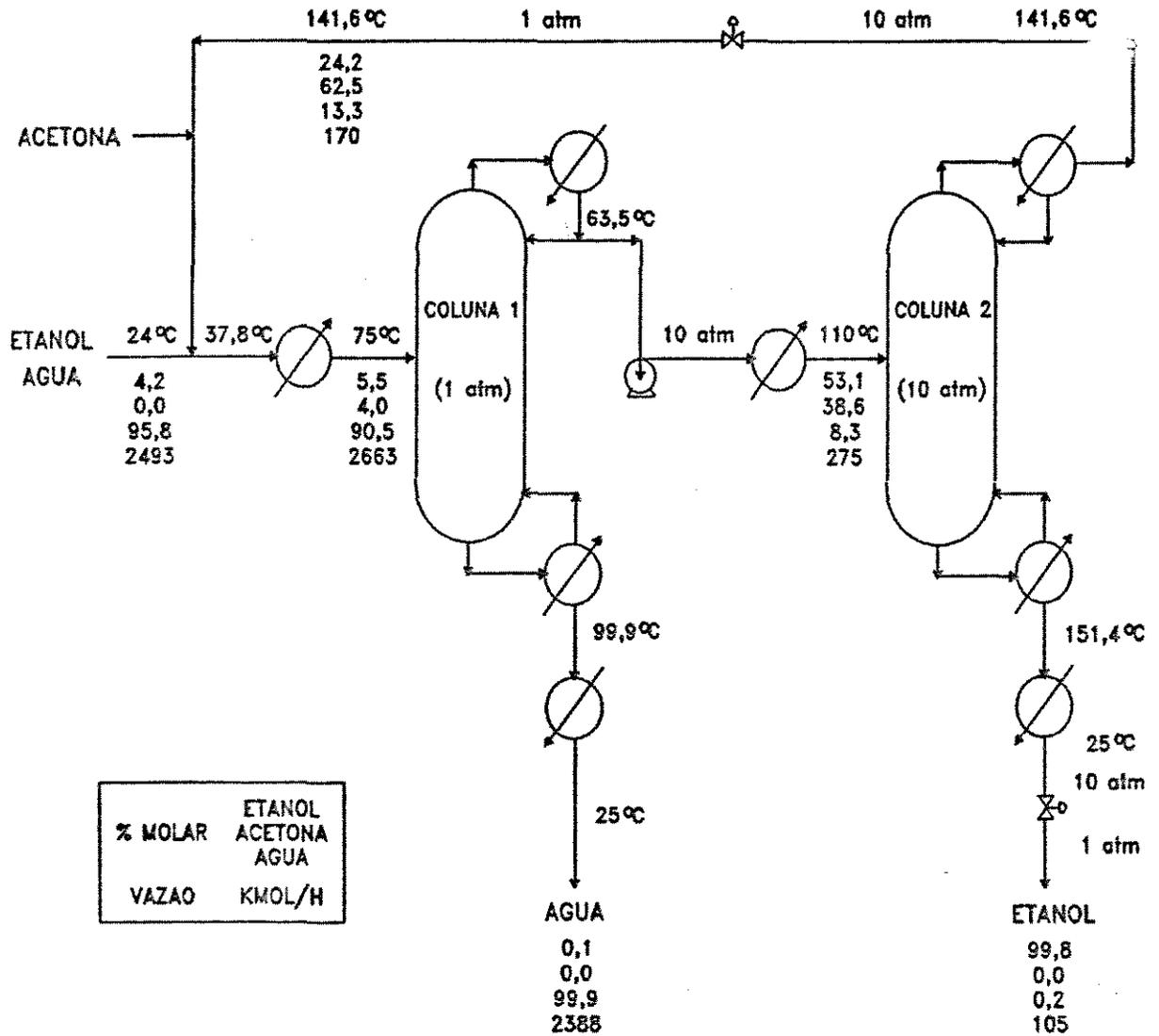


FIGURA 4.1 - Fluxograma para a seqüência de destilação com mudança de pressão não-integrada termicamente para o sistema etanol-acetona-água.

Na Figura 4.1 nota-se que o componente de arraste, acetona, não está presente nas correntes de fundo de ambas as colunas de destilação, permanecendo, assim, em circuito fechado. Deste modo, não é necessário a introdução contínua de acetona no sistema. A carga de acetona é introduzida no início da operação e é repostada de tempos em tempos para compensar as perdas que sempre ocorrem nos sistemas reais.

Os valores das vazões, das composições e das temperaturas na base e no topo das colunas de destilação são praticamente idênticos àqueles obtidos por Knapp e Doherty (1992), apesar da falta de informações quanto às condições operacionais consideradas por estes autores, tais como os números de estágios, as razões de refluxo.

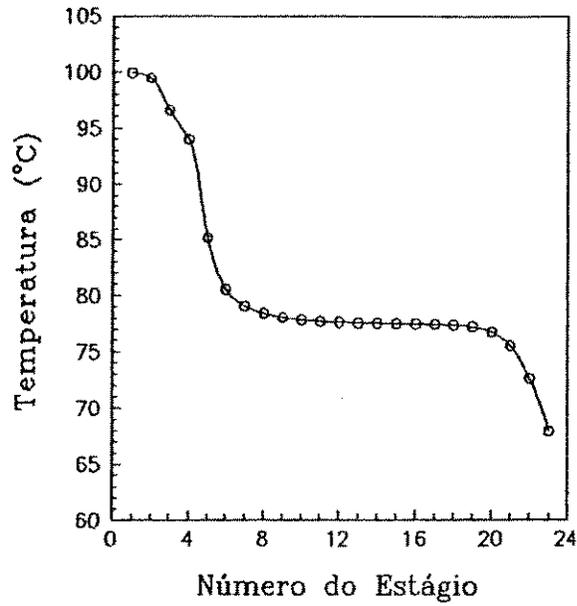
4.4.3 - OS PERFIS DE TEMPERATURA E DE COMPOSIÇÃO

(i) COLUNA DE DESTILAÇÃO 1

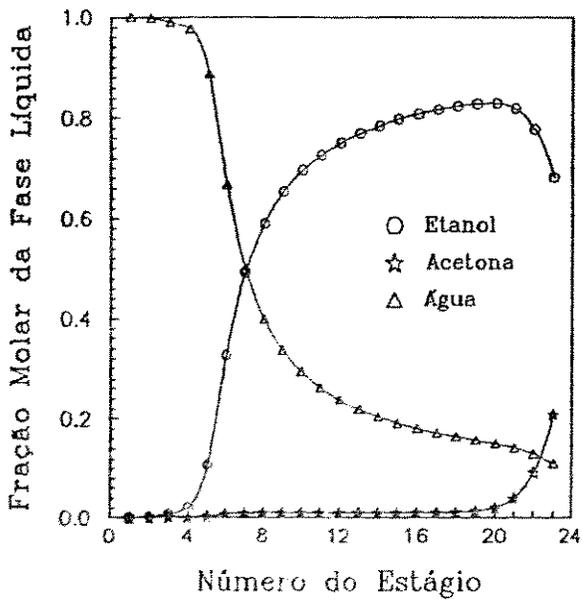
Os perfis de temperatura e de composição obtidos na coluna de destilação a 1 atm para a vazão do reciclo externo de 170 kmol/h encontram-se na Figura 4.2.

Na Figura 4.2(a) observa-se que a temperatura na coluna de destilação 1 diminui sensivelmente desde o refeedor, estágio 1, até aproximadamente o estágio de número 8, permanece praticamente invariável entre os estágios 9 e 19 e retorna a decrescer a partir do estágio 20.

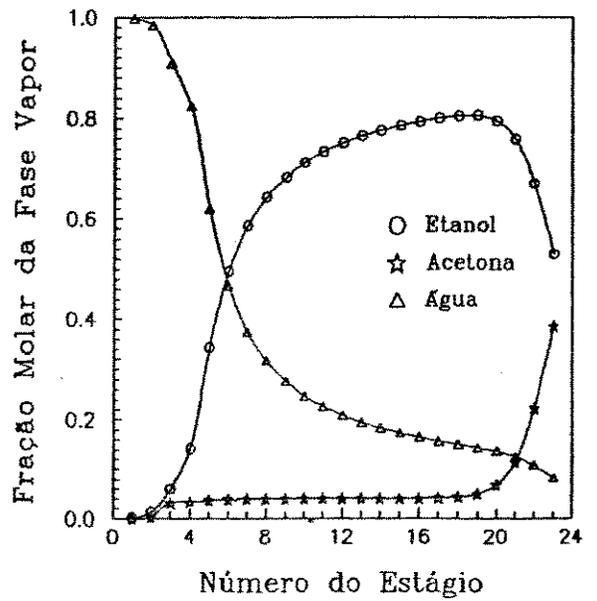
Os perfis de composição nas fases líquida e vapor,



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.2 - Coluna de destilação a 1 atm. (a) Perfil de temperatura. (b) Perfil de composição na fase líquida. (c) Perfil de composição na fase vapor.

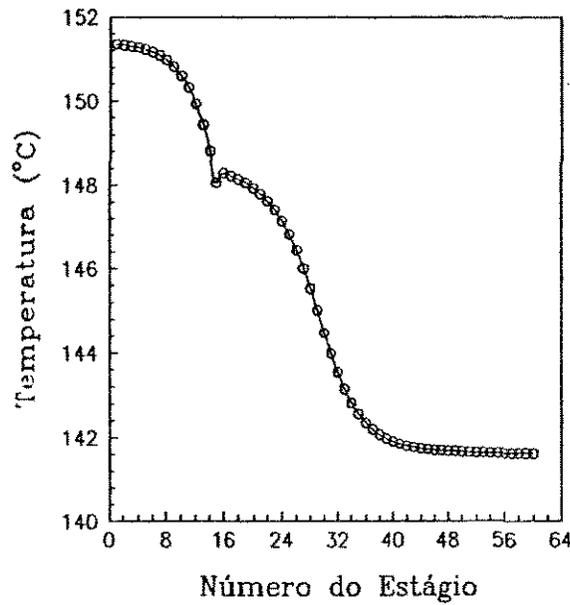
Figuras 4.2(b) e (c) respectivamente, são qualitativamente semelhantes. Nota-se que o produto de fundo da coluna de destilação 1 é constituído basicamente por água, enquanto que o produto de topo é constituído praticamente por etanol e acetona, uma vez que a alimentação da coluna de destilação 1 se encontra na região de destilação na qual é possível a obtenção de água pura, conforme representado esquematicamente na Figura 3.2.

A composição de água diminui à medida que se aproxima do topo da coluna, uma vez que a água é o componente mais pesado na mistura. A composição do etanol, o componente de volatilidade intermediária na mistura, aumenta ao se aproximar do topo da coluna de destilação 1. Contudo, a composição de etanol atinge um valor máximo nos estágios 19 e 20 nas fases vapor e líquida, respectivamente e a partir destes estágios passa a decrescer. Este fato poderia levar a se pensar na utilização de uma coluna de destilação 1 com apenas 19 ou 20 estágios. Entretanto, o emprego de tal coluna produziria um etanol com composição inferior a 99,8% molar e portanto, fora da especificação desejada.

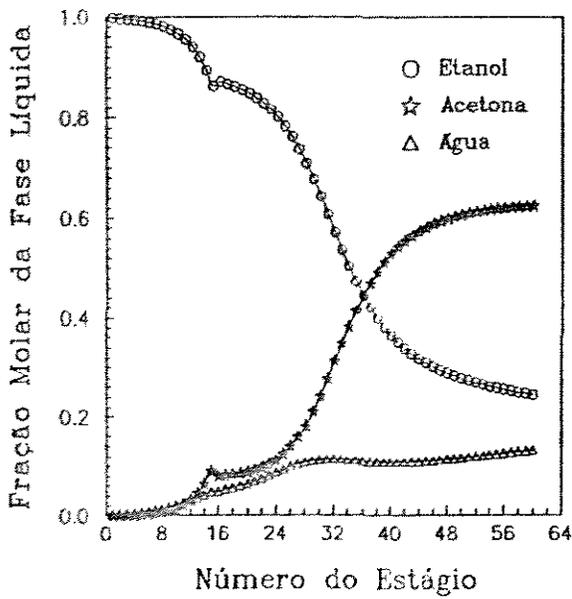
(ii) COLUNA DE DESTILAÇÃO 2

Os perfis de temperatura e de composição resultantes na coluna de destilação operando a 10 atm para a vazão do reciclo externo de 170 kmol/h encontram-se na Figura 4.3.

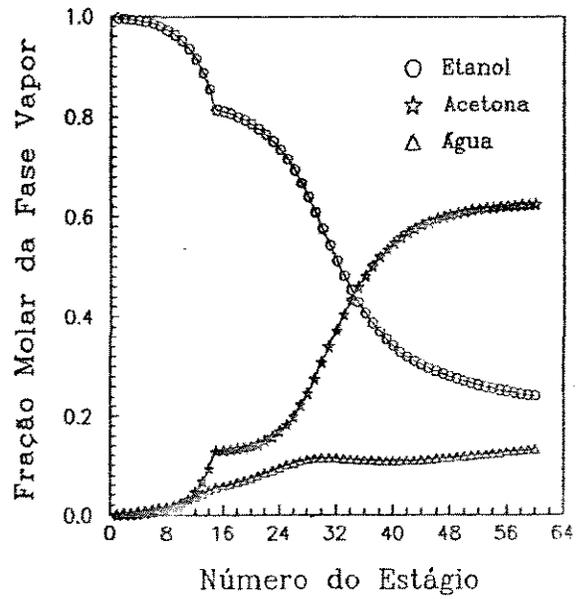
Os perfis resultantes nesta coluna de destilação são diferentes daqueles apresentados na coluna de destilação operando a 1 atm. Esta diferença é devido à variação da curva de equilíbrio



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.3 - Coluna de destilação a 10 atm. (a) Perfil de temperatura. (b) Perfil de composição na fase líquida. (c) Perfil de composição na fase vapor.

líquido-vapor com a mudança de pressão e devido à linha de balanço material da coluna de destilação 2 estar localizada numa região de destilação diferente daquela da coluna de destilação a 1 atm.

Na Figura 4.3(a) observa-se que a temperatura na coluna de destilação 2 diminui sensivelmente desde o refulvador até o estágio de número 44 aproximadamente e permanece praticamente invariável a partir do estágio 45.

Na Figura 4.3(b) nota-se que o produto de fundo da coluna de destilação 2 é um etanol praticamente puro. Na Figura 4.3(c), por sua vez, observa-se que o produto de topo apresenta uma composição de 24,2% de etanol, 62,5% de acetona e 13,3% de água em base molar, ou seja, observa-se que o produto de topo é uma mistura com composição próxima à composição do azeótropo ternário a 10 atm. A composição de etanol, tanto na fase líquida quanto na fase vapor, diminui à medida que se aproxima do topo da coluna de destilação, uma vez que sua temperatura de ebulição é superior à temperatura de ebulição do azeótropo ternário. Por outro lado, as composições de acetona e de água, ao aproximar-se do topo da coluna, aumentam até atingirem a composição do azeótropo ternário a 10 atm.

O perfil de temperatura e os perfis de composição nas fases líquida e vapor apresentam uma descontinuidade no estágio de número 15. Este estágio corresponde ao estágio no qual a alimentação é introduzida na coluna de destilação 2. Conseqüentemente, a introdução da alimentação influencia a temperatura e as composições das fases líquida e vapor ao longo desta coluna de destilação.

4.5 - A INFLUÊNCIA DA VAZÃO DO RECICLO EXTERNO

No item anterior foi estudada a seqüência de colunas de destilação apresentada na Figura 3.3, mantendo-se a vazão do reciclo externo constante e igual a 170 kmol/h. Neste item, contudo, será analisada a influência da vazão do reciclo externo sobre os parâmetros operacionais das colunas de destilação, tais como o número de estágios e a razão de refluxo requeridos para a produção de etanol 99,8% molar, sobre os perfis de temperatura e de composição resultantes nas colunas de destilação e sobre as energias envolvidas nos refeedores e condensadores.

A vazão do reciclo externo, ou seja, a vazão do destilado da coluna de destilação a 10 atm foi variada na faixa de 170 a 340 kmol/h em intervalos de 10 em 10%.

Como citado anteriormente, a vazão do destilado da coluna de destilação a 1 atm está intimamente relacionada à vazão do reciclo externo. A relação linear existente entre a vazão do reciclo externo e a vazão do destilado da coluna de destilação 1 está indicada na Figura 4.4.

4.5.1 - O NÚMERO DE ESTÁGIOS E A RAZÃO DE REFLUXO

A influência da vazão do reciclo externo sobre os parâmetros operacionais das colunas de destilação, isto é, sobre o número de estágios e a razão de refluxo requeridos em cada coluna de destilação para a produção de etanol 99,8% molar é considerada a seguir.

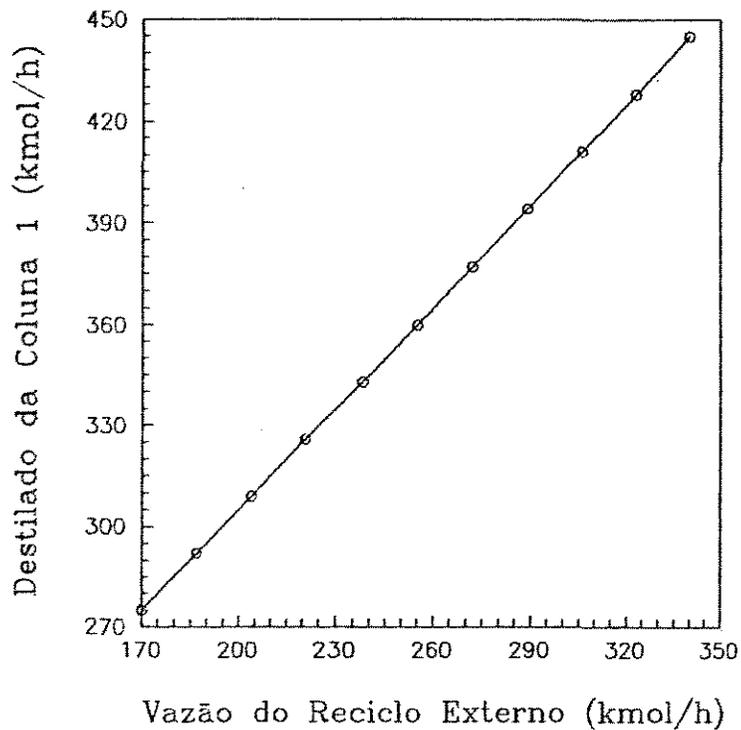
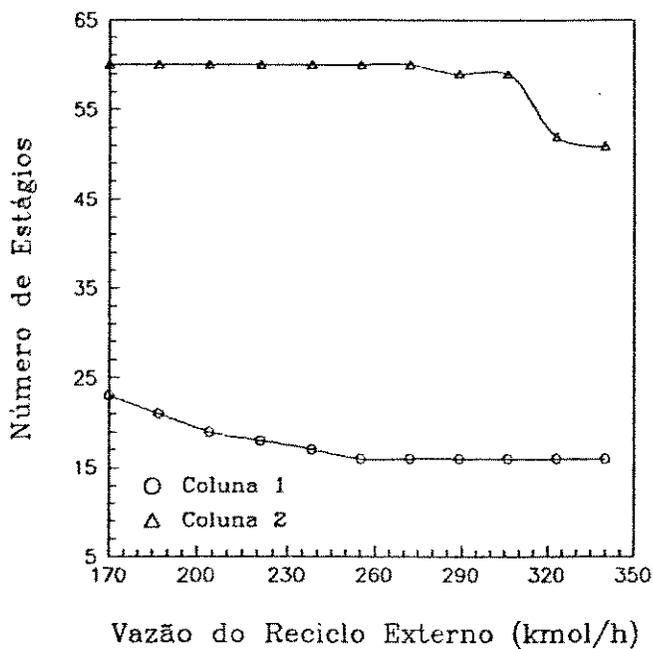


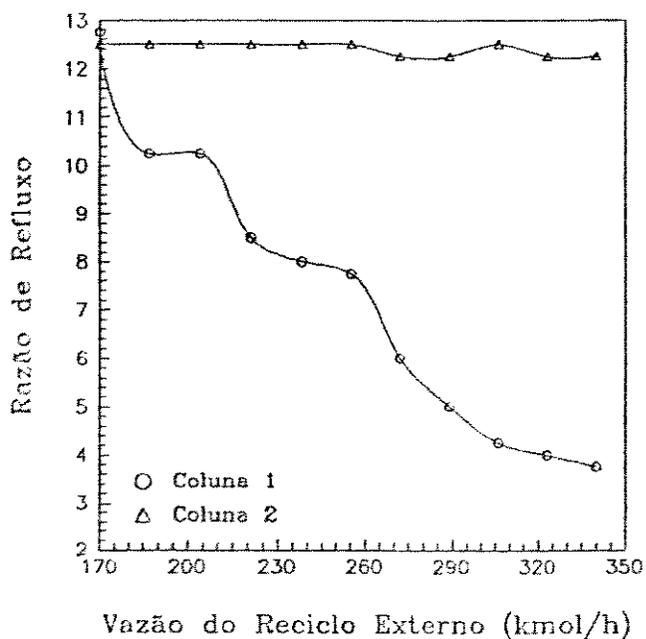
FIGURA 4.4 - Influência da vazão do reciclo externo sobre o destilado da coluna de destilação a 1 atm.

(i) COLUNA DE DESTILAÇÃO 1

A Figura 4.5(a) mostra que o número de estágios requerido na coluna de destilação 1 diminui quando a vazão do reciclo externo está compreendida entre 170 e 255 kmol/h. Para vazões superiores a 255 kmol/h, o número de estágios permanece invariável e igual a 16. Observou-se que para vazões superiores a 255 kmol/h, a coluna de destilação 1 requeria menos que 16 estágios para a produção de etanol 99,8% molar. Entretanto, o emprego de uma coluna de destilação 1 com um número de estágios inferior a 16 requeria maiores razões de refluxo para efetuar a separação,



(a)



(b)

FIGURA 4.5 - Influência da vazão do reciclo externo sobre os parâmetros operacionais das colunas de destilação.

(a) Número de estágios. (b) Razão de refluxo.

conforme indicado na Tabela 4.6. Por sua vez, elevadas razões de refluxo na coluna de destilação 1 requeriam maiores fornecimentos de energia ao refeedor, o que poderia dificultar posteriormente a possibilidade de integração térmica, uma vez que o calor do refeedor da coluna 1 deve ser fornecido pelo condensador da coluna de destilação 2. Portanto, optou-se por manter o número de estágios requerido na coluna de destilação 1 fixo e igual a 16 para vazões do reciclo externo superiores a 255 kmol/h.

TABELA 4.6 - Influência do número de estágios empregado na coluna de destilação a 1 atm sobre a sua razão de refluxo

VAZÃO DO RECICLO EXTERNO (kmol/h)	COLUNA DE DESTILAÇÃO 1	
	NÚMERO DE ESTÁGIOS	RAZÃO DE REFLUXO
272	16	6,00
	15	8,25
289	16	5,00
	14	10,00
306	16	4,25
	15	6,25
323	16	4,00
	13	9,75
340	16	3,75
	14	5,00

Do mesmo modo, a razão de refluxo requerida na coluna de destilação 1, Figura 4.5(b), diminui à medida que a vazão do reciclo externo aumenta.

Com o aumento da vazão do reciclo externo, a alimentação da coluna de destilação 1 apresenta um aumento dos teores de etanol e de acetona e uma diminuição do teor de água. A diminuição do teor de água presente na alimentação torna a separação na coluna de destilação a 1 atm mais fácil, sendo portanto, requerido um menor número de estágios, uma menor razão de refluxo e conseqüentemente, o emprego de uma coluna de destilação com menores dimensões para efetuar a separação à medida que a vazão do reciclo externo é aumentada.

Era de se esperar que a razão de refluxo requerida na coluna de destilação 1 para a vazão do reciclo externo de 204 kmol/h fosse inferior a 10,25. Entretanto, conforme ilustrado na Tabela 4.6, a introdução ou a retirada de apenas um estágio na coluna de destilação 1 resultava numa grande variação da razão de refluxo. Conseqüentemente, este valor da razão de refluxo para a vazão do reciclo externo de 204 kmol/h é resultante do número de estágios empregado na coluna de destilação 1.

A curva da razão de refluxo em função da vazão do reciclo externo para a coluna de destilação 1 apresenta um novo comportamento a partir da vazão de 255 kmol/h. Esta mudança de comportamento é decorrente do número de estágios empregado na coluna 1, ou seja, coincide com o fato do número de estágios nesta coluna ter sido mantido constante e igual a 16 para vazões do reciclo externo superiores a 255 kmol/h.

(ii) COLUNA DE DESTILAÇÃO 2

O número de estágios requerido na coluna de destilação a 10 atm para a produção de etanol 99,8% molar permanece igual a 60 quando os valores das vazões do reciclo externo estão compreendidos na faixa de 170 a 272 kmol/h, Figura 4.5(a). Entretanto, o número de estágios torna-se inferior a 60 para vazões superiores a 272 kmol/h, chegando a atingir o valor de 51 para a maior vazão do reciclo externo considerada, isto é, 340 kmol/h.

O aumento da vazão do reciclo externo provoca uma diminuição do teor de etanol e um aumento dos teores de acetona e água presentes na alimentação da coluna de destilação 2. Contudo, esta diminuição do teor de etanol na alimentação não foi suficiente para facilitar a separação, ou seja, não foi suficiente para que houvesse uma redução no número de estágios requerido na coluna 2 quando as vazões do reciclo externo estão compreendidas entre 170 e 272 kmol/h. Para vazões superiores a 272 kmol/h, constata-se que o teor de acetona presente na alimentação da coluna de destilação 2 passa a ser superior ao teor de água. Conseqüentemente, devido às características da curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-acetona-água a 10 atm, este comportamento da alimentação a vazões acima de 272 kmol/h provoca uma diminuição do número de estágios requerido na coluna de destilação 2.

Por outro lado, a razão de refluxo requerida na coluna de destilação 2 permanece praticamente invariável com o aumento da vazão do reciclo externo, Figura 4.5(b). Ao contrário do ocorrido na coluna de destilação a 1 atm, na qual a diminuição do teor de água presente na alimentação fez com houvesse uma redução na razão

de refluxo, a diminuição do teor de etanol presente na alimentação da coluna de destilação a 10 atm não ocasionou uma redução na razão de refluxo.

4.5.2 - OS PERFIS DE TEMPERATURA E DE COMPOSIÇÃO

Embora se tenha estudado a influência da vazão do reciclo externo para onze valores diferentes de vazão, os perfis de temperatura e de composição apresentados a seguir correspondem apenas aos quatro valores de vazão mais representativos, ou seja, 170, 221, 289 e 340 kmol/h. Estes valores de vazão são respectivamente 30, 70 e 100% superiores à vazão do reciclo externo de 170 kmol/h admitida inicialmente.

(i) COLUNA DE DESTILAÇÃO 1

O aumento da vazão do reciclo externo modifica a composição da alimentação da coluna de destilação 1, a qual apresenta uma diminuição do teor de água e um aumento dos teores de etanol e de acetona, conforme citado anteriormente. Esta modificação na composição faz com que a alimentação da coluna 1 apresente diferentes localizações no diagrama ternário, enquanto que a localização do produto de fundo permanece invariável, sendo que sua composição é fixa e igual a 99,9% molar de água. Uma vez que a linha de balanço material de uma coluna de destilação é uma reta que passa pela composição do produto de fundo e pela

composição da alimentação, a variação da composição da alimentação provoca um deslocamento da linha de balanço material, de modo que o destilado apresenta diferentes composições. Deste modo, o aumento da vazão do reciclo externo e conseqüentemente, o deslocamento da linha de balanço material da coluna de destilação resulta num aumento dos teores de acetona e de água e numa diminuição do teor de etanol presentes no destilado. Portanto, o deslocamento da linha de balanço material, ou seja, as variações das composições da alimentação e do destilado fazem com que os perfis de temperatura e de composição para as diferentes vazões do reciclo externo não sejam coincidentes na coluna de destilação a 1 atm.

A influência da vazão do reciclo externo sobre o perfil de temperatura na coluna de destilação a 1 atm está indicada na Figura 4.6.

O aumento da vazão do reciclo externo não altera a temperatura na base da coluna, pelo fato da composição do produto de fundo ser mantida constante. Por outro lado, o aumento da vazão do reciclo externo provoca uma diminuição da temperatura no topo da coluna. Esta diminuição é decorrente do aumento da composição do componente mais volátil, acetona, no destilado.

Em virtude do aumento da vazão do reciclo externo acarretar uma diminuição do número de estágios requerido na coluna de destilação 1, o número de estágios nos quais a temperatura permanece praticamente invariável diminui com o aumento da vazão do reciclo externo, como mostra a Figura 4.6.

O perfil de temperatura para a vazão do reciclo externo de 289 kmol/h apresenta um comportamento, entre os estágios 3 e 6, diferente do comportamento dos demais perfis. Para esta vazão, a

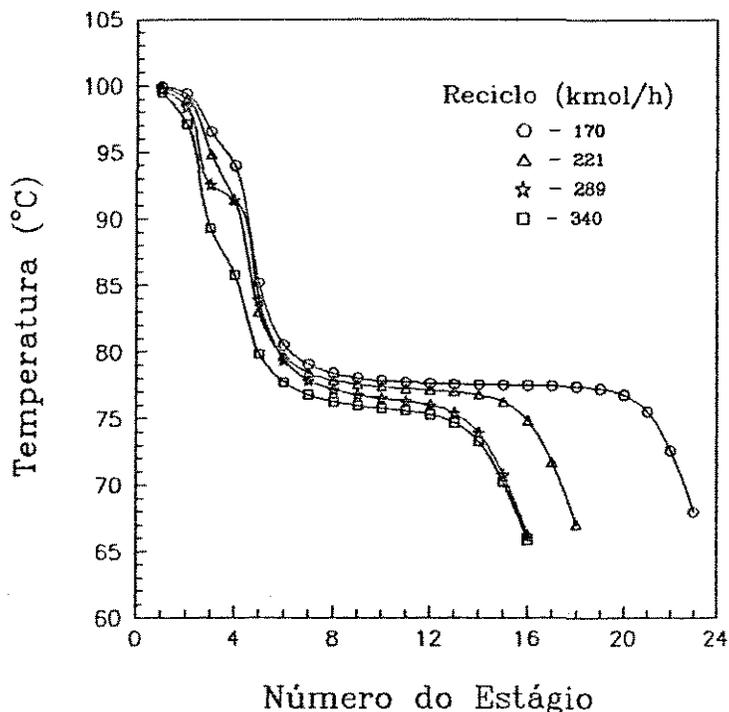
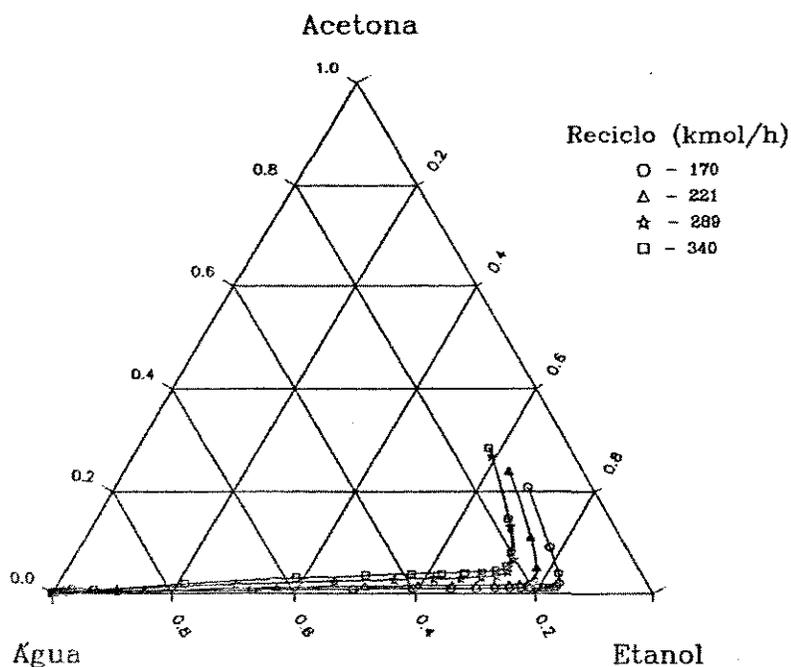


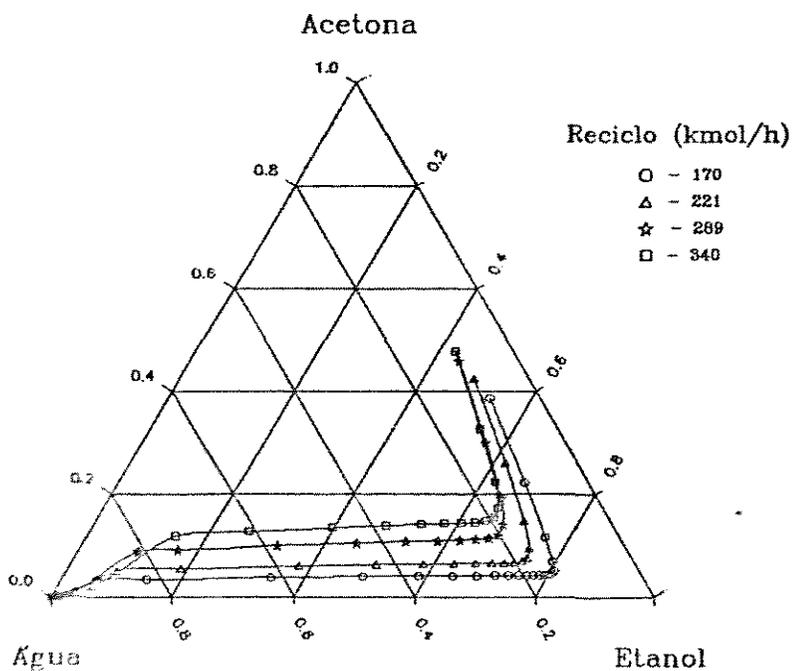
FIGURA 4.6 - Influência da vazão do reciclo externo sobre o perfil de temperatura na coluna de destilação a 1 atm.

introdução da alimentação no estágio 3 influencia a temperatura nos demais estágios. Contudo, para os outros três valores de vazões considerados não há nenhuma influência significativa da introdução da alimentação sobre o perfil de temperatura.

Os perfis de composição resultantes na coluna de destilação 1 em função da vazão do reciclo externo estão representados, por sua vez, na Figura 4.7. O aumento da vazão do reciclo externo provoca um aumento dos teores de acetona e de água e uma diminuição do teor de etanol presentes tanto na fase líquida quanto na fase vapor do topo desta coluna de destilação, Figuras 4.7(a) e (b) respectivamente.



(a)



(b)

FIGURA 4.7 - Influência do vazão do reciclo externo sobre os perfis de composição na coluna de destilação a 1 atm.

(a) Fase líquida. (b) Fase vapor.

Embora não esteja visível na Figura 4.7(b), à medida que a vazão do reciclo externo é aumentada, a composição da fase vapor presente na base da coluna apresenta um pequeno aumento de etanol e de acetona e uma pequena diminuição de água. O comportamento apresentado pelo perfil de composição da fase vapor para a vazão de reciclo igual a 340 kmol/h, a elevadas concentrações de água, ou seja, nas proximidades da base da coluna de destilação, é decorrente da introdução da alimentação nesta região.

De modo análogo ao perfil de temperatura, o número de estágios nos quais as composições das fases líquidas e vapor permanecem praticamente invariáveis diminui com o aumento da vazão do reciclo externo, ou seja, com a diminuição do número de estágios requerido para efetuar a separação.

(ii) COLUNA DE DESTILAÇÃO 2

O aumento da vazão do reciclo externo provoca uma diminuição do teor de etanol e um aumento dos teores de acetona e de água presentes na alimentação da coluna de destilação 2. Em virtude da composição do produto de fundo ser mantida constante e igual a 99,8% molar de etanol, há um deslocamento da linha de balanço material da coluna com o aumento da vazão do reciclo externo. Ao contrário do ocorrido na coluna de destilação 1, o deslocamento sofrido pelas linhas de balanço material da coluna de destilação 2 é mínimo, de modo que tais linhas permanecem praticamente coincidentes no diagrama ternário.

Para as vazões do reciclo externo de 221 e 289 kmol/h, as localizações, no diagrama ternário, da alimentação desta coluna fazem com que as linhas de balanço material se localizem à esquerda da linha de balanço material para a vazão de 170 kmol/h. Por outro lado, a composição da alimentação para a vazão do reciclo externo de 340 kmol/h faz com que a linha de balanço material se encontre à direita das linhas de balanço material para as vazões de 170, 221 e 289 kmol/h. Este comportamento apresentado pelas linhas de balanço material com o aumento da vazão do reciclo externo vem a refletir nos perfis de temperatura e de composição resultantes na coluna de destilação 2, Figuras 4.8 e 4.9 respectivamente.

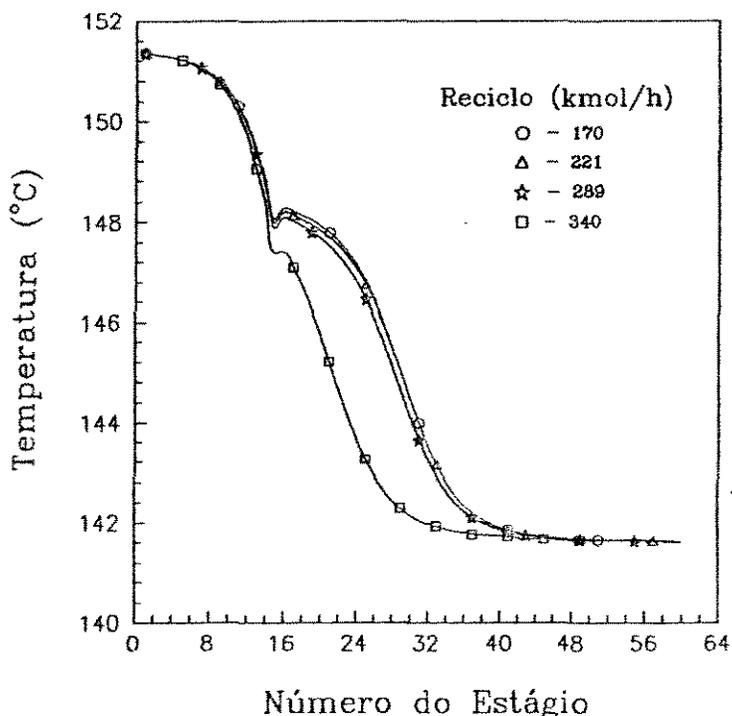


FIGURA 4.8 - Influência da vazão do reciclo externo sobre o perfil de temperatura na coluna de destilação a 10 atm.

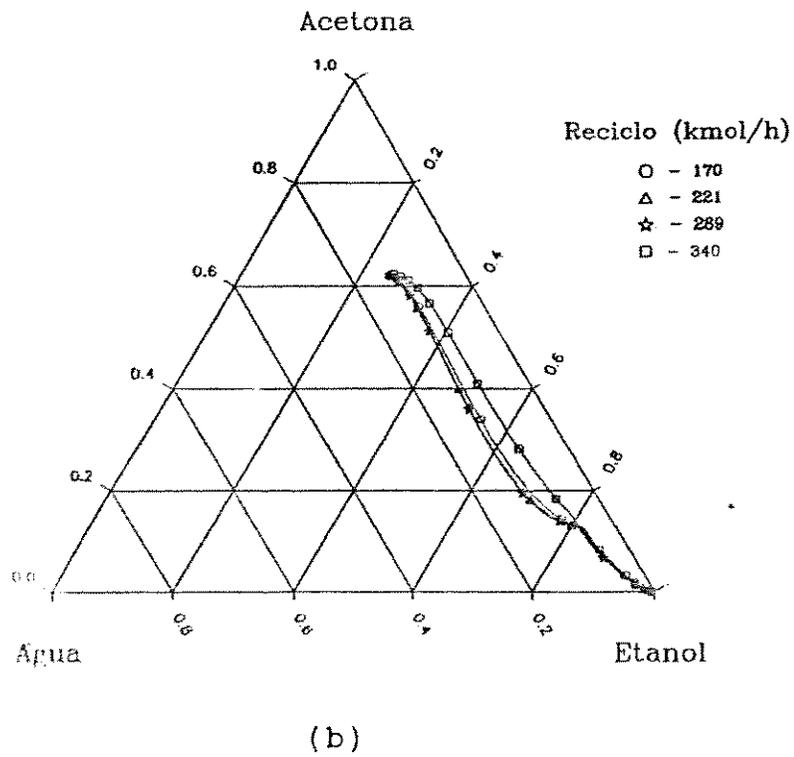
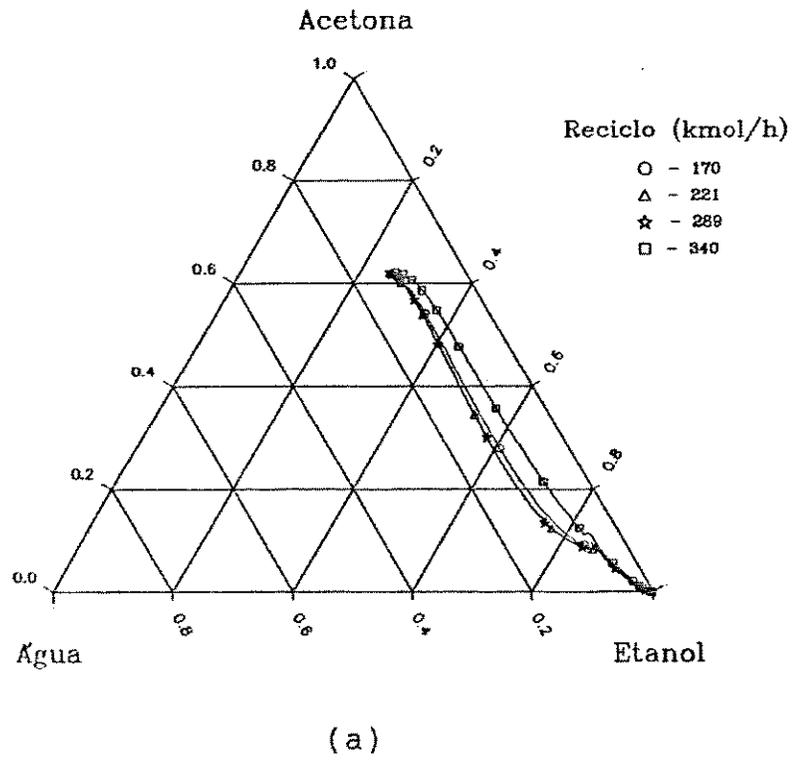


FIGURA 4.9 - Influência da vazão do reciclo externo sobre os perfis de composição na coluna de destilação a 10 atm.
 (a) Fase líquida. (b) Fase Vapor.

Na Figura 4.8 observa-se que todos os perfis de temperatura são influenciados pela introdução da alimentação no estágio de número 15. De modo análogo à coluna de destilação 1, a temperatura na base da coluna 2 permanece invariável com o aumento da vazão do reciclo externo, uma vez que a composição de seu produto de fundo é mantida constante. Por outro lado, ao contrário do ocorrido na coluna de destilação 1, a temperatura no topo da coluna de destilação 2 não é influenciada pela vazão do reciclo externo, uma vez que a composição do seu destilado se encontra sempre próxima da composição do azeótropo ternário a 10 atm.

Os perfis de composição nas fases líquida e vapor em função da vazão do reciclo externo estão representados nas Figuras 4.9(a) e (b), respectivamente. Para as vazões do reciclo externo de 221 e 289 kmol/h, os perfis de composição encontram-se à esquerda do perfil a 170 kmol/h e são praticamente coincidentes, uma vez que as linhas de balanço material para estas vazões apresentam este mesmo comportamento. Contudo, o perfil de composição para a vazão de reciclo igual a 340 kmol/h se encontra à direita dos perfis de composição a 170, 221 e 289 kmol/h, sendo que a linha de balanço material para esta vazão apresenta este mesmo comportamento no diagrama ternário. Observa-se, também, que todos os perfis de composição apresentam uma descontinuidade a altas concentrações de etanol, ou seja, nas proximidades da base da coluna devido à introdução da alimentação.

4.5.3 - OS CALORES ENVOLVIDOS NO REFERVEDOR E NO CONDENSADOR

(i) COLUNA DE DESTILAÇÃO 1

Os calores envolvidos no refervedor e no condensador da coluna de destilação 1 em função da vazão do reciclo externo estão indicados na Figura 4.10.

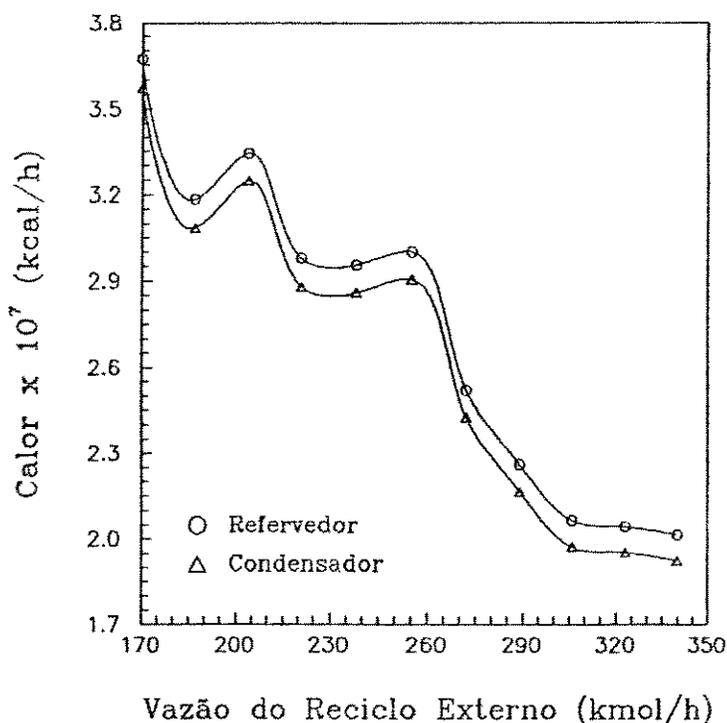


FIGURA 4.10 - Influência da vazão do reciclo externo sobre os calores envolvidos na coluna de destilação a 1 atm.

Observa-se que com o aumento da vazão do reciclo externo, há uma diminuição na quantidade de energia fornecida ao

refervedor e uma diminuição na quantidade de energia liberada no condensador.

O aumento da vazão do reciclo externo provoca um aumento na vazão do destilado da coluna de destilação 1, uma vez que a vazão de sua alimentação é aumentada, enquanto que a vazão de seu produto de fundo permanece invariável. Por outro lado, com o aumento da vazão do reciclo externo, há uma diminuição na razão de refluxo requerida na coluna 1, Figura 4.5(b). Como a quantidade de líquido que retorna para uma coluna de destilação é obtida através da multiplicação da vazão do destilado pela razão de refluxo, o efeito resultante do aumento da vazão do reciclo externo foi uma diminuição na quantidade de líquido que retorna para a coluna de destilação 1. À medida que a vazão de líquido que retorna para a coluna 1 diminui, menor é a quantidade de calor requerida no fervedor e conseqüentemente, menor é a quantidade de vapor produzida, ou seja, menor é o fluxo de vapor ao longo da coluna. Por conseguinte, com a diminuição da vazão de vapor, há uma diminuição na quantidade de calor liberada no condensador da coluna de destilação a 1 atm.

O pico apresentado na Figura 4.10 para a vazão do reciclo externo de 204 kmol/h é resultante da razão de refluxo admitida na coluna de destilação 1. Por outro lado, a mudança de comportamento ocorrida a partir da vazão de 255 kmol/h é decorrente do número de estágios na coluna de destilação 1 ser mantido fixo e igual a 16 para vazões superiores a 255 kmol/h.

(ii) COLUNA DE DESTILAÇÃO 2

Os calores envolvidos no refeedor e no condensador da coluna de destilação 2 em função da vazão do reciclo externo estão representados na Figura 4.11.

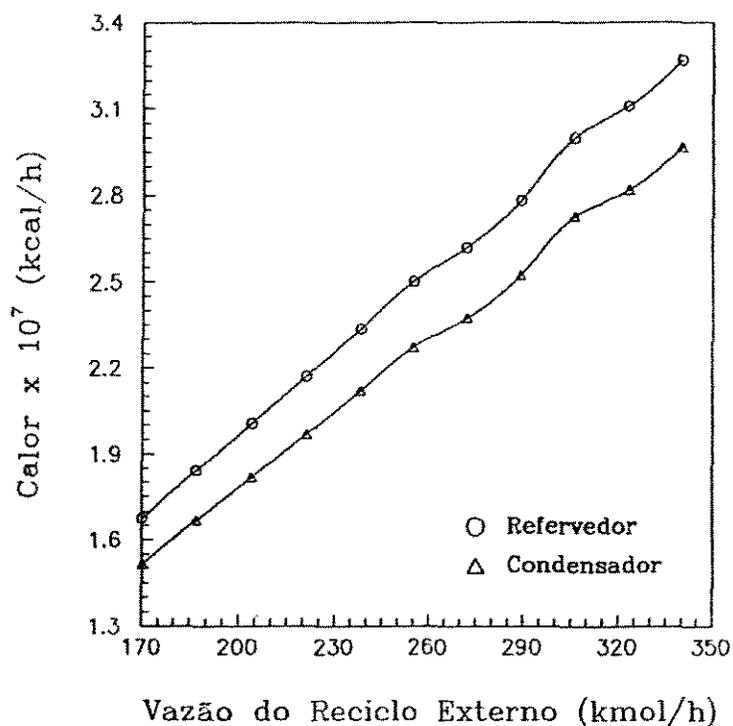


FIGURA 4.11 - Influência da vazão do reciclo externo sobre os calores envolvidos na coluna de destilação a 10 atm.

O aumento da vazão do reciclo externo acarreta um aumento na quantidade de energia fornecida ao refeedor e um aumento na quantidade de calor liberada no condensador. Com o aumento da vazão do reciclo externo, a quantidade de líquido que

retorna para a coluna de destilação 2 aumenta, ainda que a razão de refluxo permaneça praticamente constante, Figura 4.5(b). À medida que o fluxo de líquido no interior da coluna aumenta, a quantidade de calor requerida no refeedor também aumenta. Aumentando-se a quantidade de calor fornecida ao refeedor, aumenta-se a quantidade de vapor no interior da coluna de destilação, fazendo com que uma maior quantidade de energia seja liberada no condensador da coluna de destilação a 10 atm.

4.6 - A INTEGRAÇÃO TÉRMICA

Após observar-se que a separação do azeótropo etanol-água através da técnica de destilação com mudança de pressão e adição de acetona como componente de arraste foi possível, estudou-se a possibilidade de integração energética entre as colunas de destilação empregadas na separação.

Nos processos de destilação com mudança de pressão, a integração térmica é direta, uma vez que as colunas de destilação operam necessariamente a diferentes pressões. Desde que a temperatura do destilado da coluna de destilação a alta pressão seja superior à temperatura na base da coluna a baixa pressão, o vapor do topo da coluna a alta pressão pode ser usado para fornecer pelo menos uma parte do calor requerido no refeedor da coluna de destilação a baixa pressão. No sistema em estudo, as colunas de destilação são operadas nas pressões de 1 e 10 atm, de modo que a temperatura resultante no condensador da coluna de destilação a 10 atm é suficiente para fornecer calor ao refeedor da coluna de

destilação a 1 atm.

Na Figura 4.12 estão representados os calores envolvidos no refervedor da coluna de destilação a 1 atm e no condensador da coluna de destilação a 10 atm em função da vazão do reciclo externo.

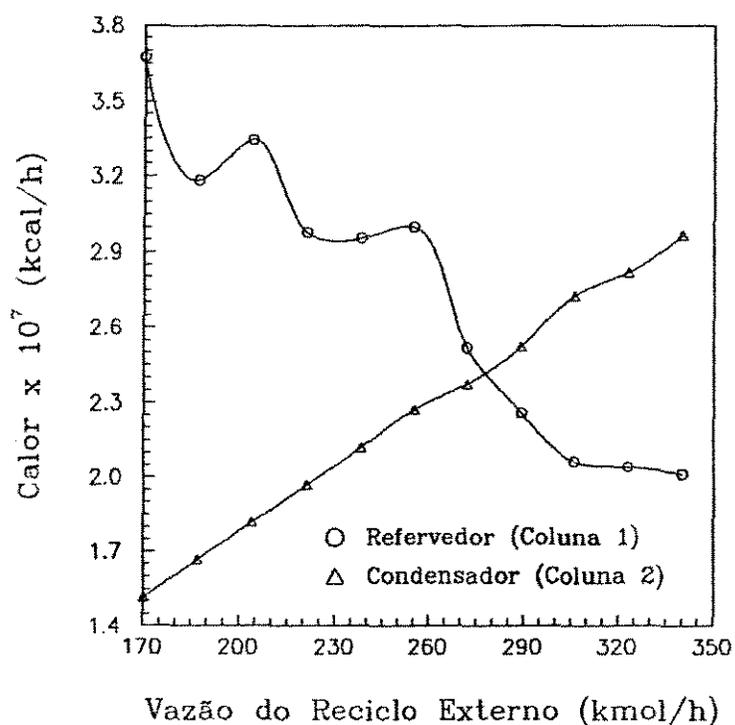


FIGURA 4.12 - Calor removido no condensador da coluna de destilação a 10 atm e calor fornecido ao refervedor da coluna de destilação a 1 atm.

A baixas vazões do reciclo externo observa-se que a quantidade de calor liberada no condensador da coluna de destilação 2 é inferior a quantidade de calor requerida no refervedor da

coluna 1. Deste modo, a quantidade de calor liberada no condensador da coluna 2 não é suficiente para fornecer todo o calor requerido no refeedor da coluna de destilação 1. Portanto, se o calor liberado no condensador da coluna de destilação a 10 atm for utilizado no refeedor da coluna a 1 atm, será necessário uma adição complementar de energia ao refeedor da coluna de destilação a 1 atm.

Contudo, à medida que a vazão do reciclo externo aumenta, a quantidade de calor liberada no condensador da coluna de destilação 2 também aumenta, enquanto que a quantidade de calor requerida no refeedor da coluna 1 diminui. Quando a vazão do reciclo externo atinge o valor de aproximadamente 278 kmol/h, o calor liberado no condensador da coluna de destilação 2 torna-se igual ao calor requerido no refeedor da coluna 1. Deste modo, a quantidade de calor liberada no condensador da coluna de destilação a 10 atm é suficiente para fornecer todo o calor requerido no refeedor da coluna a 1 atm. A partir desta vazão do reciclo externo, a quantidade de calor liberada no condensador da coluna a 10 atm é sempre superior à quantidade de calor requerida no refeedor da coluna de destilação a 1 atm.

Portanto, a partir do gráfico da Figura 4.12 observa-se que a integração térmica entre as colunas de destilação possibilita uma economia de energia, a qual é decorrente da diminuição do fornecimento de energia ao refeedor da coluna de destilação a 1 atm.

A quantidade total de energia fornecida às colunas de destilação não-integradas e integradas termicamente em função da vazão do reciclo externo está indicada na Figura 4.13.

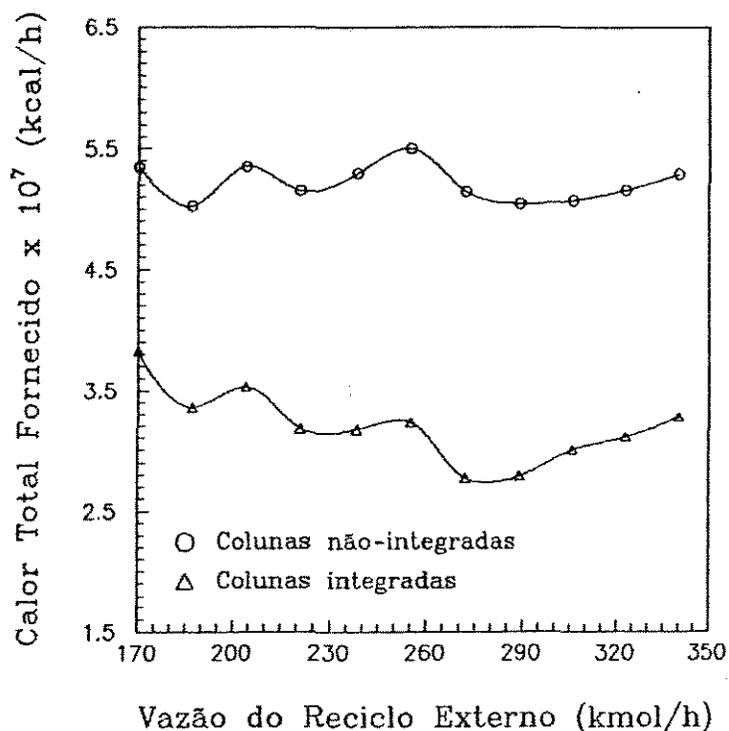


FIGURA 4.13 - Calor total fornecido às colunas de destilação não-integradas e integradas termicamente em função da vazão do reciclo externo.

Para o caso não-integrado, o calor total fornecido às colunas equivale à soma dos calores fornecidos aos refervedores das colunas de destilação 1 e 2. No caso integrado termicamente, para vazões do reciclo externo inferiores a 278 kmol/h, o calor total fornecido às colunas de destilação equivale à soma do calor fornecido ao refervedor da coluna de destilação 2 e do calor adicional fornecido ao refervedor da coluna 1, uma vez que o calor liberado no condensador da coluna de destilação 2 não é suficiente para fornecer todo o calor requerido no refervedor da coluna 1. Para vazões superiores a 278 kmol/h, a quantidade total de energia

fornecida às colunas de destilação integradas termicamente corresponde apenas ao calor fornecido ao refeedor da coluna de destilação 2.

Verifica-se pela Figura 4.13 que a integração térmica entre as colunas de destilação possibilita uma redução na quantidade total de calor fornecida às colunas de destilação, de modo que uma menor quantidade de energia é requerida para a mesma quantidade de etanol produzida. Observa-se, também, que a quantidade total de energia a ser fornecida às colunas de destilação é mínima ao redor da vazão do reciclo externo de 278 kmol/h.

O emprego do calor liberado no condensador da coluna de destilação a 10 atm no refeedor da coluna a 1 atm reduz a quantidade total de energia a ser retirada nos condensadores das colunas de destilação. A quantidade total de energia a ser retirada nas colunas de destilação não-integradas e integradas termicamente em função da vazão do reciclo externo está representada na Figura 4.14.

O calor total a ser retirado nas colunas de destilação não-integradas termicamente corresponde à soma dos calores a serem retirados nos condensadores das colunas de destilação 1 e 2. Contudo, no caso integrado termicamente, o calor total a ser retirado equivale apenas ao calor retirado no condensador da coluna de destilação 1, uma vez que todo o calor proveniente do condensador da coluna de destilação 2 é utilizado no refeedor da coluna de destilação 1.

Verifica-se, portanto, que na configuração integrada termicamente há um menor consumo de utilidades, ou seja, um menor

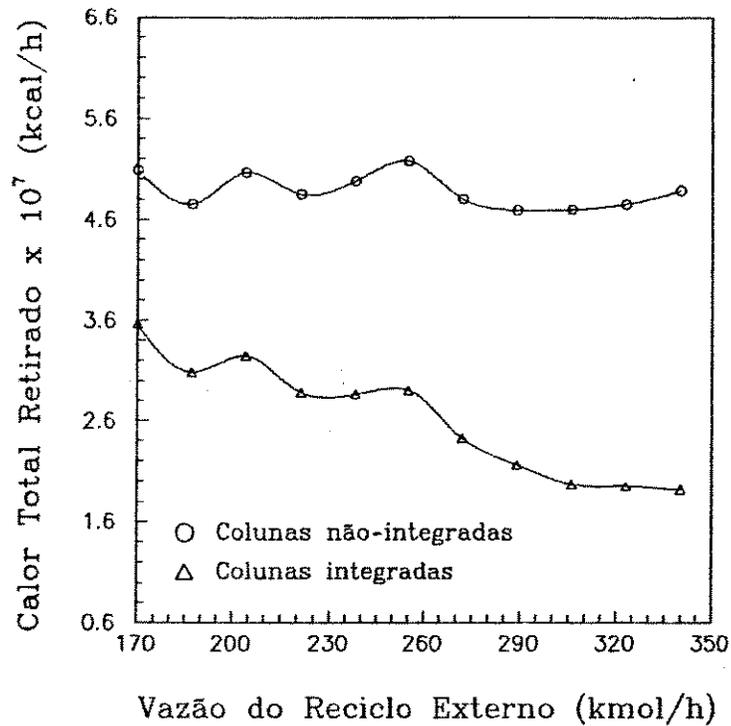


FIGURA 4.14 - Calor total retirado nas colunas de destilação não-integradas e integradas termicamente em função da vazão do reciclo externo.

consumo de vapor de aquecimento devido à redução no fornecimento de energia ao sistema e um menor consumo de água de resfriamento devido à redução na quantidade de energia a ser retirada do sistema.

A economia de energia obtida com a integração térmica entre as colunas de destilação pode ser avaliada de duas formas distintas: a economia parcial de energia e a economia total de energia.

A economia parcial de energia é definida como a razão entre a quantidade total de energia recuperada com a integração

térmica e a quantidade total de energia a ser fornecida à coluna de destilação a 1 atm sem integração térmica:

$$E_p = \frac{Q_{C2}}{Q_{R1}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

onde:

E_p - Economia parcial de energia (%)

Q_{C2} - Calor liberado no condensador da coluna de destilação a 10 atm

Q_{R1} - Calor requerido no refeedor da coluna de destilação a 1 atm

A economia total de energia é, por sua vez, definida como a razão entre a quantidade total de energia recuperada e a quantidade total de energia requerida nas colunas de destilação da configuração não-integrada termicamente, isto é:

$$E_T = \frac{Q_{C2}}{Q_{R1} + Q_{R2}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

onde:

E_T - Economia total de energia (%)

Q_{C2} - Calor liberado no condensador da coluna de destilação a 10 atm

Q_{R1} - Calor requerido no refeedor da coluna de destilação a 1 atm

Q_{R2} - Calor requerido no refeedor da coluna de destilação

a 10 atm

A economia parcial de energia decorrente da utilização do calor liberado no condensador da coluna de destilação a 10 atm no refeedor da coluna de destilação a 1 atm está representada na Figura 4.15.

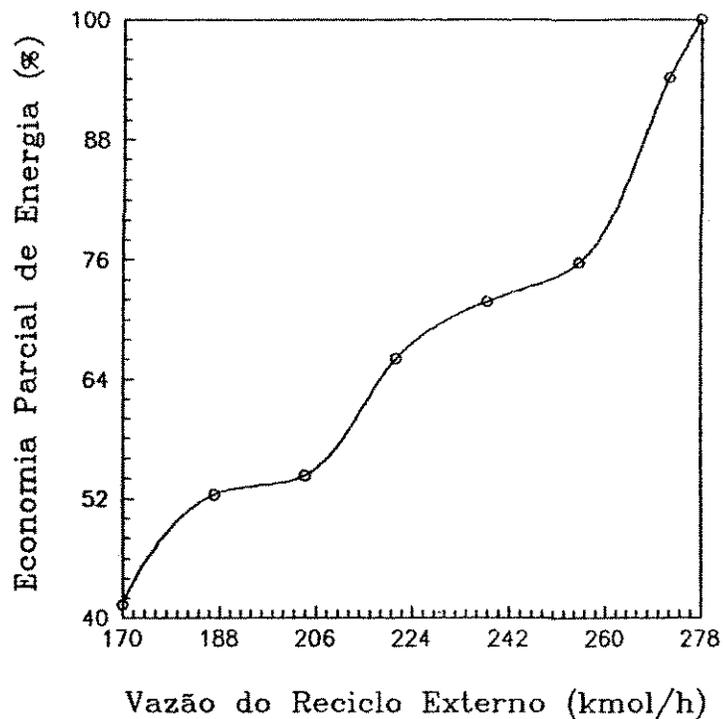


FIGURA 4.15 - Economia parcial de energia obtida com a integração térmica entre as colunas de destilação empregadas na separação do azeótropo etanol-água.

Observa-se que a economia parcial de energia aumenta com o aumento da vazão do reciclo externo. Para vazões do reciclo externo inferiores a 278 kmol/h, a economia parcial de energia é

inferior a 100%, uma vez que o calor liberado no condensador da coluna de destilação a 10 atm não é suficiente para fornecer todo o calor requerido no refeedor da coluna de destilação a 1 atm. Contudo, para a vazão do reciclo externo de 278 kmol/h, na qual a quantidade de energia fornecida às colunas de destilação é mínima, a economia parcial de energia é igual a 100%, uma vez que o condensador da coluna de destilação a 10 atm fornece todo o calor requerido no refeedor da coluna de destilação a 1 atm. Embora não esteja representado no gráfico da Figura 4.15, a economia parcial de energia é sempre superior a 100% para vazões do reciclo externo superiores a 278 kmol/h.

A Figura 4.16, por sua vez, apresenta a economia total de energia em função da vazão do reciclo externo. Verifica-se que a economia total de energia não é influenciada significativamente pela vazão do reciclo externo. Observa-se, no entanto, que a destilação é energeticamente muito intensiva e que uma diferença na economia de energia, por menor que esta seja, resulta numa grande redução no consumo de energia do sistema. O montante da energia economizada pode ser avaliada através da diferença entre as energias mostradas na Figura 4.13.

Os valores de economia obtidos, sejam estes total ou parcial, podem ser, ainda, superiores àqueles das Figuras 4.15 e 4.16. No cálculo das economias apresentadas por estas figuras, o condensador da segunda coluna de destilação foi considerado como sendo parcial, sendo disponível, portanto, todo o calor latente de condensação do seu destilado. O emprego deste calor latente no refeedor da coluna de destilação a 1 atm aumentaria o valor da economia obtida. No entanto, a configuração resultante seria mais

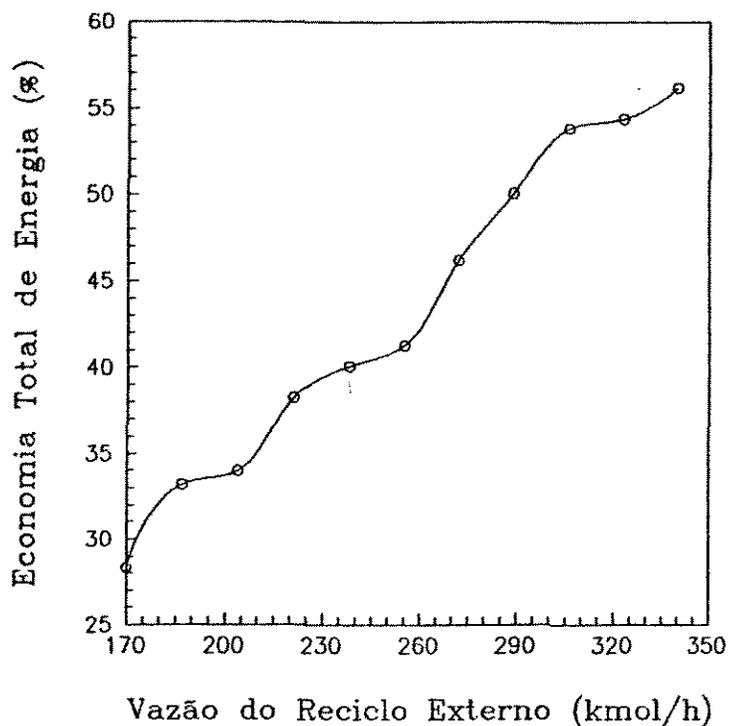


FIGURA 4.16 - Economia total de energia obtida com a integração térmica entre as colunas de destilação empregadas na separação do azeótropo etanol-água.

uma das várias configurações de integração energética existentes para o sistema em estudo. Como exemplo de outra configuração possível, pode-se citar a configuração de integração energética resultante do emprego do calor latente de condensação do destilado da coluna de destilação a 10 atm no pré-aquecimento das correntes de alimentação.

É importante observar, neste momento, que a temperatura da alimentação da primeira coluna de destilação foi assumida como sendo 75°C, com a alimentação diluída de etanol e água encontrando-se a 24°C. O pré-aquecimento desta corrente de alimentação pode ser

realizado pelo calor sensível presente no seu produto de fundo, pelo calor latente de condensação disponível no destilado da coluna de destilação a 10 atm, ou por ambos, dependendo do valor da vazão do reciclo externo. Do mesmo modo, o pré-aquecimento da alimentação da segunda coluna de destilação, de aproximadamente 90°C a 110°C, pode ser realizado pelo calor sensível de seu produto de fundo e/ou pelo calor latente de condensação disponível no seu destilado, dependendo do valor da vazão do reciclo externo em consideração. Uma vez que a temperatura da alimentação de uma coluna de destilação influi tanto nos calores envolvidos no refulvador e no condensador quanto na operação da coluna, decidiu-se por fixar as temperaturas das alimentações das colunas de destilação 1 e 2 em 75 e 110°C, respectivamente e por deixar em aberto a forma como este pré-aquecimento seria realizado.

Neste trabalho, o fato do condensador da coluna de destilação a 10 atm ser um condensador parcial implica em manter o seu destilado na forma de vapor, de modo a garantir que o pré-aquecimento das alimentações sejam alcançados sem o fornecimento extra de energia na forma de vapor e de modo a garantir que a operação otimizada da configuração integrada termicamente apresente a maior economia de energia.

O fluxograma de processo para a configuração integrada termicamente, na qual o pré-aquecimento das correntes de alimentação é realizado pelo calor latente de condensação do destilado da coluna de destilação a 10 atm e/ou pelo calor sensível dos produtos de fundo das colunas de destilação, está representado na Figura 4.17, admitindo-se a vazão do reciclo externo de 289 kmol/h.

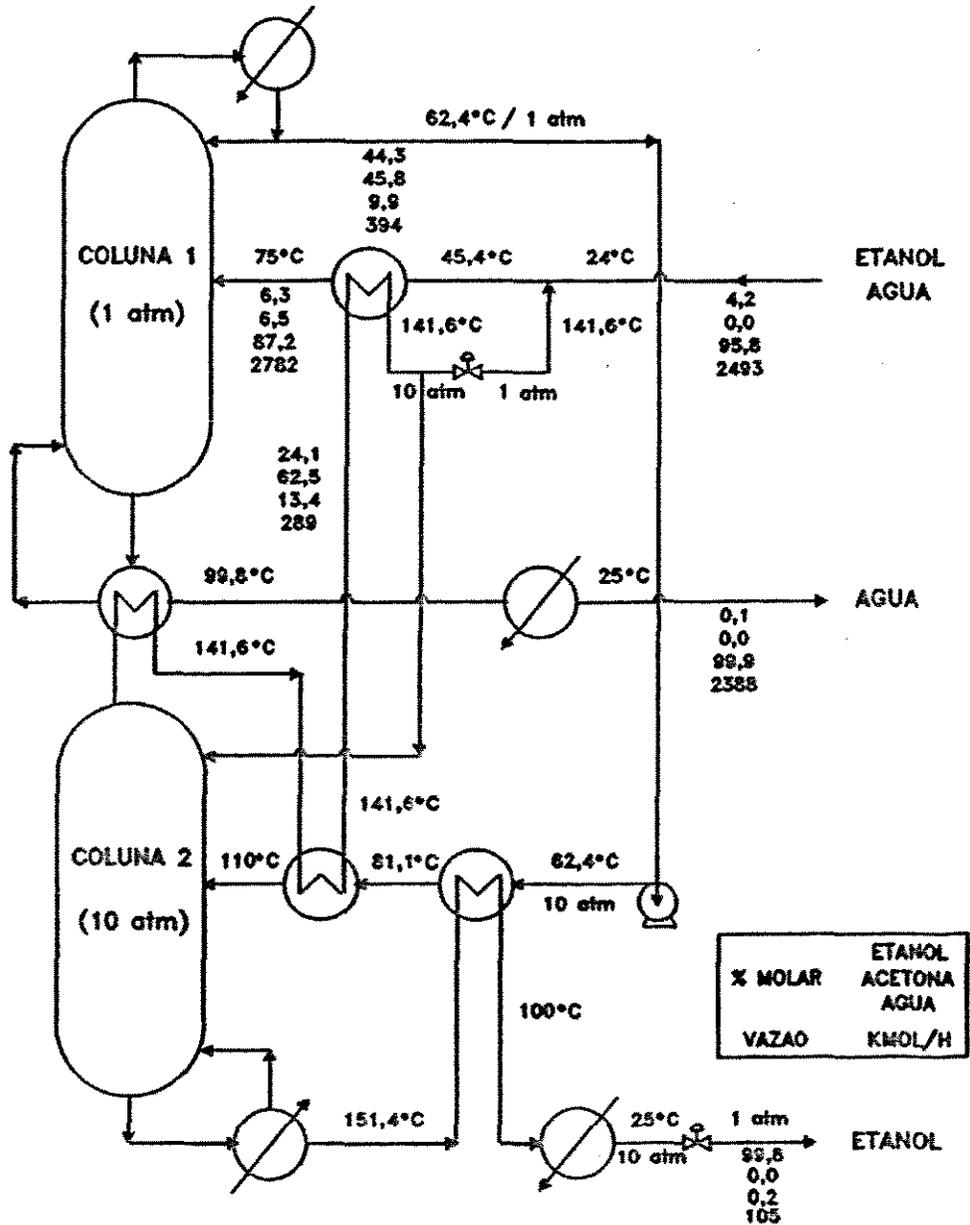


FIGURA 4.17 - Fluxograma para a seqüência de destilação com mudança de pressão integrada termicamente para o sistema etanol-acetona-água.

É importante ressaltar que para vazões do reciclo externosuperiores a 278 kmol/h, a quantidade total de calor liberada no condensador da coluna de destilação 2 é superior ao calor requerido no refulvedor da coluna 1, de modo que há uma quantidade excedente de energia. Entre as várias vazões do reciclo externo estudadas, a vazão de 289 kmol/h é a que mais se aproxima de 278 kmol/h. Deste modo, com a finalidade de realizar a integração térmica total do sistema, considerou-se a vazão do reciclo externo como sendo igual a 289 kmol/h.

No fluxograma da Figura 4.17 nota-se que todo calor requerido no refulvedor da coluna de destilação a 1 atm é fornecido pelo condensador da coluna de destilação a 10 atm. Em adição a este aproveitamento de calor, existem outras fontes disponíveis de recuperação de calor presentes no sistema. Como o calor do produto de fundo de uma coluna de destilação é uma fonte direta de recuperação de calor, a corrente de fundo da coluna de destilação a 10 atm é utilizada para pré-aquecer a sua própria alimentação. Contudo, o calor disponível nesta corrente de fundo não é suficiente para elevar a temperatura da alimentação a 110⁰ C, sendo necessário um fornecimento adicional de calor. Desde que outra fonte disponível de recuperação é o calor latente de condensação presente no destilado da coluna de destilação a 10 atm, uma parte deste calor é utilizada no aquecimento adicional da alimentação da coluna 2. A alimentação da coluna de destilação a 1 atm, por sua vez, é pré-aquecida pelo restante do calor latente de condensação disponível no destilado da coluna de destilação 2. Era de se esperar que o calor sensível da corrente de fundo da coluna de destilação 1 fosse empregado para pré-aquecer sua própria alimentação.

Entretanto, o destilado da coluna de destilação 2 é utilizado no pré-aquecimento da alimentação da coluna 1 com a finalidade de liberar o restante de seu calor latente disponível, de modo que após a troca térmica todo o destilado da coluna 2 se encontre no estado líquido. Assim, uma parte deste líquido é retornada para o topo da coluna de destilação 2, tendo-se a certeza de que o refluxo da coluna 2 não possui nenhuma fração de vapor.

Na Tabela 4.7 estão representados os consumos de energia para as seqüências não-integrada e integrada termicamente correspondentes ao fluxograma da Figura 4.17.

TABELA 4.7 - Consumo total de energia nos sistemas não-integrado e integrado termicamente (Figura 4.17)

FORNECIMENTO DE ENERGIA (10 ³ kcal/h)			
		SISTEMA NÃO-INTEGRADO	SISTEMA INTEGRADO
COLUNA 1	REFERVEDOR	22.610,0	---
	PRÉ-AQUECIMENTO DA ALIMENTAÇÃO	1.623,0	---
COLUNA 2	REFERVEDOR	27.830,0	27.830,0
	PRÉ-AQUECIMENTO DA ALIMENTAÇÃO	629,0	---
TOTAL		52.692,0	27.830,0

A partir dos valores apresentados na Tabela 4.7 observa-se que a economia parcial de energia obtida com a integração térmica entre as colunas de destilação é de aproximadamente 100%. Por outro lado, considerando-se não apenas os calores fornecidos às colunas de destilação, mas também os calores fornecidos às alimentações das colunas, nota-se que na seqüência integrada termicamente há uma economia de aproximadamente 47,2% no consumo total de energia no sistema.

CAPÍTULO 5:
CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - CONCLUSÕES

5.1.1 - A SEPARAÇÃO DO AZEÓTROPO ETANOL-ÁGUA

A separação do azeótropo etanol-água em seus componentes puros, através da técnica de destilação com mudança de pressão e adição de acetona como componente de arraste, foi possível através do emprego de duas colunas de destilação operando nas pressões de 1 e 10 atm. Conclui-se, portanto, que a acetona mostrou ser um componente de arraste adequado para efetuar a separação do azeótropo em consideração. Do mesmo modo, a variação da pressão de 1 para 10 atm foi suficiente para o funcionamento da técnica.

A coluna de destilação a 1 atm necessitou de um pequeno número de estágios para a produção de etanol 99,8% molar. Contudo, o número de estágios requerido na coluna de destilação a 10 atm foi bastante elevado. Esta diferença no número de estágios foi decorrente da diminuição da volatilidade relativa dos componentes do sistema ao elevar a pressão de 1 para 10 atm.

Foi possível observar que o número de estágios e que a razão de refluxo requeridos na coluna de destilação a 1 atm foram determinados não somente pelo teor de seu produto de fundo, isto é, 99,9% molar de água, mas também pelo teor de etanol presente no fundo da coluna de destilação a 10 atm, ou seja, 99,8% molar. Pequenas variações no número de estágios ou na razão de refluxo requeridos na coluna a 1 atm fizeram com que o etanol produzido se encontrasse fora da especificação desejada. Do mesmo modo, pequenas variações no número de estágios ou na razão de refluxo da coluna

de destilação a 10 atm foram responsáveis pela produção de etanol com teor inferior a 99,8% molar.

Os perfis de temperatura e de composição resultantes na coluna de destilação a 10 atm foram diferentes daqueles apresentados na coluna a 1 atm. Esta diferença foi devido à variação da curva de equilíbrio líquido-vapor com a mudança de pressão e devido à linha de balanço material da coluna de destilação a 10 atm estar localizada numa região de destilação diferente daquela da coluna a 1 atm. Pelo fato das linhas de balanço material das colunas de destilação estarem localizadas em diferentes regiões de destilação, foi possível a obtenção de água pura no fundo da coluna a 1 atm e a obtenção de etanol praticamente puro no fundo da coluna de destilação a 10 atm.

Ao contrário do ocorrido na coluna de destilação a 1 atm, os perfis de temperatura e de composição nas fases líquida e vapor na coluna de destilação a 10 atm apresentaram uma descontinuidade no estágio de alimentação, sendo, portanto, influenciados pela introdução da alimentação.

5.1.1.1 - A INFLUÊNCIA DA VAZÃO DO RECICLO EXTERNO

O número de estágios e a razão de refluxo requeridos na coluna de destilação a 1 atm diminuíram sensivelmente com o aumento da vazão do reciclo externo. Entretanto, na coluna de destilação a 10 atm apenas o número de estágios foi influenciado pela vazão do reciclo externo, enquanto que a razão de refluxo se mostrou praticamente insensível ao aumento desta vazão.

A sensibilidade do número de estágios e da razão de refluxo requeridos tanto na coluna de destilação a 1 atm quanto na coluna a 10 atm foi determinada pelas variações das composições das alimentações introduzidas nestas colunas. Portanto, pode-se concluir que a variação na composição da alimentação da coluna a 1 atm tornou mais fácil a separação nesta coluna, ou seja, fez com que um menor número de estágios e uma menor razão de refluxo fossem requeridos para efetuar a separação à medida que a vazão do reciclo externo foi aumentada. Contudo, na coluna de destilação a 10 atm, a variação da composição da alimentação foi responsável apenas pela diminuição do número de estágios, não sendo suficiente para acarretar uma diminuição da razão de refluxo.

5.1.2 - A INTEGRAÇÃO TÉRMICA

A pressão de operação admitida na coluna de destilação a alta pressão não somente possibilitou o funcionamento da técnica, mas também fez com que a temperatura resultante no seu condensador fosse suficiente para fornecer calor ao refeedor da coluna de destilação a baixa pressão, possibilitando, assim, a integração térmica entre as colunas de destilação.

Embora o calor requerido no refeedor da coluna de destilação a 1 atm tenha diminuído e o calor liberado no condensador da coluna a 10 atm tenha aumentado com o aumento da vazão do reciclo externo, a integração térmica total entre as colunas de destilação somente foi possível para vazões do reciclo externo superiores a 278 kmol/h.

A integração térmica entre as colunas de destilação possibilitou uma redução tanto na quantidade total de calor fornecida às colunas de destilação quanto na quantidade total de energia retirada nas colunas de destilação. A quantidade total de energia fornecida às colunas de destilação foi mínima ao redor da vazão do reciclo externo de 278 kmol/h.

Para a vazão do reciclo externo de 289 kmol/h, a integração térmica total entre as colunas de destilação possibilitou uma economia parcial de energia de aproximadamente 100%. Em adição a integração térmica entre as colunas de destilação, o aproveitamento, no pré-aquecimento das correntes de alimentação, do calor latente de condensação disponível no destilado da coluna a 10 atm e do calor sensível disponível no produto de fundo da mesma coluna possibilitou uma economia de aproximadamente 47,2% no consumo total de energia no sistema.

5.2 - SUGESTÕES

Embora a acetona tenha sido um componente de arraste adequado para a separação do azeótropo etanol-água, a pressão de operação requerida na coluna de destilação a alta pressão foi relativamente elevada. Deste modo, uma sugestão para trabalhos futuros é a escolha de um outro componente de arraste para efetuar a separação, de tal forma que a pressão requerida na coluna a alta pressão seja inferior a 10 atm. Entretanto, a escolha de outro componente de arraste não é simples, uma vez que é necessário a construção do mapa de curvas de resíduo e a determinação das

fronteiras de destilação para o sistema ternário em consideração.

No sistema em estudo foi utilizado um condensador total na coluna de destilação a 1 atm e conseqüentemente, uma bomba foi empregada para elevar a pressão de seu destilado de 1 para 10 atm. Uma modificação possível, a qual requer estudos mais elaborados, é o emprego de um condensador parcial na coluna de destilação a 1 atm e a utilização de um compressor politrópico para elevar a pressão do destilado, uma vez que este se encontra na forma de vapor. Esta modificação permitirá que o calor latente de condensação disponível no destilado da coluna de destilação a 1 atm seja aproveitado na integração térmica do sistema em estudo. Assim sendo, o emprego de um condensador parcial na coluna de destilação a 1 atm gerará uma configuração de integração energética diferente daquela apresentada neste trabalho.

Outra sugestão possível consiste na otimização do sistema em estudo, ou seja, na determinação do número de estágios e da razão de refluxo ótimos em ambas as colunas de destilação para a produção de etanol 99,8% molar. A economia de energia obtida com a integração energética do sistema otimizado deverá ser comparada à economia de energia obtida no sistema integrado e não-otimizado.

Finalmente, o estudo do controle das colunas de destilação empregadas na separação é, também, uma área de possíveis estudos posteriores.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Abu-Eishah, S. I.; Luyben, W. L., "Design and Control of a Two-Column Azeotropic Distillation System", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24 (1), 132, (1985)

Benedict, M.; Rubin, L. C. (1945) em Doherty, M. F.; Caldarola, G. A., "Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 3 - The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24 (4), 474, (1985)

Berg, L.; "Selecting the Agent for Distillation", *Chem. Eng. Prog.*, 65 (9), 52, (1969)

Black, C.; "Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasohol", *Chem. Eng. Prog.*, 76, 78, (1980)

Chang, T.; Shih, T.T., "Development of an Azeotropic Distillation Scheme for Purification of Tetrahydrofuran", *Fluid Phase Equilib.*, 52, 161, (1989)

Doherty, M. F.; Caldarola, G. A., "Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 3 - The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24 (4), 474, (1985)

Doherty, M. F.; Perkins, J. D., "On the Dynamics of Distillation Processes. I - The Simple Distillation of

Multicomponent Non-reacting, Homogeneous Liquid Mixtures", Chem. Eng. Sci., 33, 281, (1978 a)

Doherty, M. F.; Perkins, J. D., "On the Dynamics of Distillation Processes. II - The Simple Distillation of Model Solutions", Chem. Eng. Sci., 33, 569, (1978 b)

Doherty, M. F.; Perkins, J. D., "On the Dynamics of Distillation Processes. III - The Topological Structure of Ternary Residue Curve Maps", Chem. Eng. Sci., 34, 1401, (1979 a)

Doherty, M. F.; Perkins, J. D. (1979 b) em Doherty, M. F.; Caldarola, G. A., "Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 3 - The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations", Ind. Eng. Chem. Fundam., 24 (4), 474, (1985)

Foucher, E. R.; Doherty, M. F.; Malone, M. F., "Automatic Screening of Entrainers for Homogeneous Azeotropic Distillation", Ind. Eng. Chem. Res., 30 (4), 760, (1991)

Foust, A. S.; Wenzel, L. A.; Clump, C. W.; Maus, L.; Andersen, L. B., "Princípios das Operações Unitárias", Editora Guanabara Dois, Segunda Edição, (1982)

Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P., "Vapour-Liquid Equilibria Using UNIFAC a Group Contribution Method", Elsevier Science Publishing Company, (1977)

Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection - Aqueous Organic Systems", Suplemento 1, Chemistry Data Series, Volume I, Parte 1a, (1981)

Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection - Organic Hydroxy Compounds: Alcohols", Suplemento 1, Chemistry Data Series, Volume I, Parte 2c, (1982)

Gunn, D. J.; Njenga, H. N., "Separation of Anhydrous Ethanol from Aqueous Solution by Alternatives Strategies", Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., (128), B263, (1992)

Hayden, J. G.; O'Connell, J. P., "A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.; 14 (3), 209, (1975)

Henley, E. J.; Seader, J. D., "Equilibrium-Stage Separation in Chemical Engineering", John Wiley & Sons, (1981)

Johnson, A. I. e Associados, "GEMCS - A General Engineering and Management Computation System", University of Western Ontario, (1971)

Knapp, J. P.; Doherty, M. F., "A New Pressure-Swing-Distillation Process for Separating Homogeneous Azeotropic Mixtures", Ind. Eng. Chem. Res., 31 (1), 346, (1992)

Knapp, J. P.; Doherty, M. F., "Thermal Integration of

Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences", *AIChE Journal*, 36 (7), 969, (1990)

Knight, J. R.; Doherty, M. F., "Optimal Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (5), 564, (1989)

Levy, S. G.; Van Dongen, D. B.; Doherty, M. F., "Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 2 - Minimum Reflux Calculations for Nonideal and Azeotropic Columns", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24 (4), 463, (1985)

Naphtali, L. M.; Sandholm, D. P., "Multicomponent Separation Calculations by Linearization", *AIChE Journal*, 17 (1), 148, (1971)

Perry, R. H.; Chilton, C. H., "Chemical Engineers' Handbook", McGraw-Hill, Quinta Edição, (1973)

Pham, H. N.; Doherty, M. F., "Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations. III - Column Sequences", *Chem. Eng. Sci.*, 45 (7), 1845, (1990)

Prausnitz, J. M.; Anderson, T. F.; Grens, E. A.; Eckert, C. A.; Hsieh, R.; O'Connell, J. P., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, (1980)

Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G.,

"Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice-Hall, Segunda Edição, (1986)

Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E., "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, Quarta Edição, (1987)

Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K., "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, Terceira Edição, (1977)

Rose, L. M., "Distillation Design and Practice", Elsevier Science Publishing Company, (1985)

Rousseau, R. W., "Handbook of Separation Process Technology", John Wiley and Sons, (1987)

Ryan, P. J.; Doherty, M. F., "Design/Optimization of Ternary Heterogeneous Azeotropic Distillation Sequences", AIChE Journal, 35 (10), 1592, (1989)

Sandler, S. I., "Chemical and Engineering Thermodynamics", John Wiley and Sons, Segunda Edição, (1989)

Stichlmair, J. G.; Fair, J. R.; Bravo, J. L., "Separation of Azeotropic Mixtures via Enhanced Distillation", Chem. Eng. Prog., 1, 63, (1989)

Stichlmair, J. G.; Herguiejuela, J. R., "Distillation

Processes for the Separation of Ternary Zeotropic and Azeotropic Mixtures", Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., (128), A309, (1992)

Van Winkle, M., "Distillation", McGraw-Hill, (1967)

Vargaftik, N. B., "Tables on The Thermophysical Properties of Liquids and Gases", John Wiley & Sons, Segunda Edição, (1975)

APÊNDICE I:

PREDIÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL

O MÉTODO DE HAYDEN E O'CONNELL

No método generalizado de Hayden e O'Connell (1975), os segundos coeficientes do virial puros B_{ii} e cruzados B_{ij} são dados pela soma de duas contribuições, a contribuição relativa às forças físicas B_{ij}^F e a contribuição relativa às forças químicas B_{ij}^D , ou seja:

$$B_{ij} = B_{ij}^F + B_{ij}^D \quad (\text{I-1})$$

onde:

$$B_{ij}^F = (B_n^F)_{ij} + (B_p^F)_{ij} \quad (\text{I-2})$$

$$B_{ij}^D = (B_m)_{ij} + (B_b)_{ij} + (B_c)_{ij} \quad (\text{I-3})$$

As contribuições individuais para o segundo coeficiente do virial são calculadas a partir das seguintes correlações:

$$(B_n^F)_{ij} = b_{oij} \left[0,94 - \frac{1,47}{T_{ij}^*} - \frac{0,85}{(T_{ij}^*)^2} + \frac{1,015}{(T_{ij}^*)^3} \right] \quad (\text{I-4})$$

$$(B_p^F)_{ij} = -b_{oij} \mu_{ij}^* \left[0,75 - \frac{3,0}{T_{ij}^*} + \frac{2,1}{(T_{ij}^*)^2} + \frac{2,1}{(T_{ij}^*)^3} \right] \quad (\text{I-5})$$

$$(B_m)_{ij} + (B_b)_{ij} = b_{oij} A_{ij} \exp\left(\frac{\Delta h_{ij}}{T_{ij}^*}\right) \quad (\text{I-6})$$

$$(B_c)_{ij} = b_{oij} E_{ij} \left[1 - \exp\left(\frac{1500 \eta_{ij}}{T}\right)\right] \quad (\text{I-7})$$

onde:

$$(1/T_{ij}^*) = (1/T_{ij}) - 1,6 w_{ij} \quad (\text{I-8})$$

$$T_{ij}^* = \frac{T}{(e_{ij}/k)} \quad (\text{I-9})$$

Os parâmetros independentes da temperatura usados nas equações (I-4) a (I-9) são dados por:

$$b_{oij} = 1,26184 (\sigma_{ij})^3 \quad (\text{cm}^3/\text{mol}) \quad (\text{I-10})$$

$$\begin{aligned} \mu_{ij}^* &= \mu_{ij}^* && \text{para } \mu_{ij}^* < 0,04 \\ \mu_{ij}^* &= 0 && \text{para } 0,04 \leq \mu_{ij}^* < 0,25 \\ \mu_{ij}^* &= \mu_{ij}^* - 0,25 && \text{para } \mu_{ij}^* \geq 0,25 \end{aligned} \quad (\text{I-11})$$

$$A_{ij} = -0,3 - 0,05 \mu_{ij}^* \quad (\text{I-12})$$

$$\Delta h_{ij} = 1,99 + 0,2 (\mu_{ij}^*)^2 \quad (\text{I-13})$$

$$\mu_{ij}^* = \frac{7243,8 \mu_i \mu_j}{(\epsilon_{ij}/k) (\sigma_{ij})^3} \quad (\text{I-14})$$

$$E_{ij} = \exp\{\eta_{ij} \left[\frac{650}{(\epsilon_{ij}/k + 300)} - 4,27 \right]\} \quad \text{para } \eta_{ij} < 4,5 \quad (\text{I-15})$$

$$E_{ij} = \exp\{\eta_{ij} \left[\frac{42800}{(\epsilon_{ij}/k + 22400)} - 4,27 \right]\} \quad \text{para } \eta_{ij} \geq 4,5$$

onde:

T - Temperatura absoluta (K)

μ_i - Momento dipolar do componente i (Debye)

σ_{ij} - Tamanho molecular (\AA)

η_{ij} - Parâmetro de associação se $i=j$

Parâmetro de solvatação se $i \neq j$

w_{ij} - Fator acêntrico apolar

(ϵ_{ij}/k) - Energia característica para a interação i-j (K)

Para $i=j$, os parâmetros (ϵ_{ii}/k) , σ_{ii} , w_{ii} são preditos pelas propriedades dos componentes puros:

$$w_{ii} = 0,006026 R_{D_i} + 0,02096 (R_{D_i})^2 - 0,001366 (R_{D_i})^3 \quad (\text{I-16})$$

$$(e_{ii}/k) = (e_{ii}/k)' \left\{ 1 - \xi C_1 \left[1 - \frac{\xi (1 + C_1)}{2} \right] \right\} \quad (\text{I-17})$$

$$\sigma_{ii} = \sigma'_{ii} (1 + \xi C_2)^{1/3} \quad (\text{I-18})$$

onde:

$$(e_{ii}/k)' = T_{c_i} \left[0,748 + 0,91 w_{ii} - \frac{0,4 \eta_{ii}}{2 + 20 w_{ii}} \right] \quad (\text{I-19})$$

$$\sigma'_{ii} = (2,44 - w_{ii}) \left(1,0133 \frac{T_{c_i}}{P_{c_i}} \right)^{1/3} \quad (\text{I-20})$$

$$\xi = 0 \quad \text{se } \mu_i < 1,45$$

$$\xi = \frac{1,7941 \cdot 10^7 \mu_i^4}{\left[(2,882 - \frac{1,882 w_{ii}}{0,03 + w_{ii}}) T_{c_i} (\sigma'_{ii})^6 (e_{ii}/k)' \right]} \quad \text{se } \mu_i \geq 1,45 \quad (\text{I-21})$$

$$C_1 = \frac{16 + 400 w_{ii}}{10 + 400 w_{ii}} \quad (\text{I-22})$$

$$C_2 = \frac{3}{10 + 400 w_{ii}} \quad (\text{I-23})$$

Os parâmetros de componentes puros requeridos nas equações (I-16) a (I-23) são:

T_{ci} - Temperatura crítica do componente i (K)

P_{ci} - Pressão crítica do componente i (bar)

R_{Di} - Raio médio de giro do componente i ($^{\circ}$ A)

Os parâmetros cruzados (ϵ_{ij}/k) , σ_{ij} e w_{ij} , com $i \neq j$, são calculados usando regras de misturas adequadas e os parâmetros de componentes puros dados pelas equações (I-16) a (I-23):

$$w_{ij} = 0,5 (w_{ii} + w_{jj}) \quad (I-24)$$

$$(\epsilon_{ij}/k) = (\epsilon_{ij}/k)' (1 + \xi' C_1') \quad (I-25)$$

$$\sigma_{ij} = \sigma'_{ij} (1 - \xi' C_2') \quad (I-26)$$

onde:

$$\left(\frac{\epsilon_{ij}}{k}\right)' = 0,7 \left[\left(\frac{\epsilon_{ii}}{k}\right) \left(\frac{\epsilon_{jj}}{k}\right)\right]^{1/2} + \frac{0,6}{\left[\frac{1}{(\epsilon_{ii}/k)} + \frac{1}{(\epsilon_{jj}/k)}\right]} \quad (I-27)$$

$$\sigma'_{ij} = (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^{1/2} \quad (I-28)$$

$$\xi' = \frac{\mu_i^2 (e_{jj}/k)^{2/3} (\sigma_{jj})^4}{(e_{ij}/k)' (\sigma'_{ij})^6} \quad \text{para } \mu_i \geq 2 \text{ e } \mu_j = 0$$

$$\xi' = \frac{\mu_j^2 (e_{ii}/k)^{2/3} (\sigma_{ii})^4}{(e_{ij}/k)' (\sigma'_{ij})^6} \quad \text{para } \mu_j \geq 2 \text{ e } \mu_i = 0 \quad (\text{I-29})$$

$$\xi' = 0 \quad \text{para os demais valores de } \mu_i \text{ e } \mu_j$$

$$C_1' = \frac{16 + 400 w_{ij}}{10 + 400 w_{ij}} \quad (\text{I-30})$$

$$C_2' = \frac{3}{10 + 400 w_{ij}} \quad (\text{I-31})$$

APÊNDICE II:

CAPACIDADE CALORÍFICA DE GÁS REAL

A CORREÇÃO DA CAPACIDADE CALORÍFICA A PRESSÃO
CONSTANTE DE UM GÁS IDEAL

Como apresentado no Capítulo 3, a expressão para a correção da capacidade calorífica a pressão constante de um gás ideal é dada por:

$$C_{P_i}^{V_{real}}(T, P) = C_{P_i}^{V_{ideal}}(T) - T P \left(\frac{d^2 B_i}{dT^2} \right) \quad (3.42)$$

A capacidade calorífica a pressão constante de gás ideal do componente i puro pode ser convenientemente expressa por um polinômio do tipo:

$$C_{P_i}^{V_{ideal}} = (D_1)_i + \frac{(D_2)_i}{T} + (D_3)_i T + (D_4)_i \ln T \quad (II-1)$$

onde as constantes $(D_1)_i$, $(D_2)_i$, $(D_3)_i$ e $(D_4)_i$ são disponíveis na referência Prausnitz e Colaboradores (1980).

A derivada segunda do segundo coeficiente do virial em relação a temperatura pode ser obtida empregando-se a expressão do segundo coeficiente do virial dada por Hayden e O'Connell:

$$B_{ij} = (B_n^F)_{ij} + (B_p^F)_{ij} + [(B_m)_{ij} + (B_b)_{ij}] + (B_c)_{ij} \quad (II-2)$$

A partir da equação (II-2) obtem-se que a derivada segunda do segundo coeficiente do virial em relação a temperatura é dada por:

$$\frac{d^2 B}{dT^2} = \frac{d^2 (B_n^F)_{ij}}{dT^2} + \frac{d^2 (B_p^F)_{ij}}{dT^2} + \frac{d^2 [(B_m)_{ij} + (B_b)_{ij}]}{dT^2} + \frac{d^2 (B_c)_{ij}}{dT^2} \quad (\text{II-3})$$

As derivadas segundas das contribuições individuais para o segundo coeficiente do virial, equações (I-4) a (I-7), em relação a temperatura são dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 (B_n^F)}{dT^2} = & b_o \frac{(\epsilon/k)^2}{T^4} [-1,7 + 6,090 \left(\frac{\epsilon/k}{T} - 1,6 w\right)] - \\ & 2 b_o \frac{(\epsilon/k)}{T^3} [1,47 + 1,7 \left(\frac{\epsilon/k}{T} - 1,6 w\right) - \\ & 3,045 \left(\frac{\epsilon/k}{T} - 1,6 w\right)^2] \end{aligned} \quad (\text{II-4})$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 (B_p^F)}{dT^2} = & - b_o \mu^* \frac{(\epsilon/k)^2}{T^4} [4,2 + 12,6 \left(\frac{\epsilon/k}{T} - 1,6 w\right)] \\ & + 2 b_o \mu^* \frac{(\epsilon/k)}{T^3} [3,0 - 4,2 \left(\frac{\epsilon/k}{T} - 1,6 w\right) \\ & - 6,3 \left(\frac{\epsilon/k}{T} - 1,6 w\right)^2] \end{aligned} \quad (\text{II-5})$$

$$\frac{d^2 (B_m^D + B_b^D)}{dT^2} = \frac{b_o A}{T^3} (\epsilon/k) \Delta h \left[2 + \frac{\Delta h (\epsilon/k)}{T} \right] \exp \left[\frac{\Delta h (\epsilon/k)}{T} \right] \quad (\text{II-6})$$

$$\frac{d^2 (B_c)}{dT^2} = \frac{1500 \eta b_o E}{T^3} \left(-2 - \frac{1500 \eta}{T} \right) \exp \left(\frac{1500 \eta}{T} \right) \quad (\text{II-7})$$

APÊNDICE III:
FLUXOGRAMA PARA O CÁLCULO DAS COLUNAS
DE DESTILAÇÃO

