

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RECUPERAÇÃO DE ENERGIA NA DESTILAÇÃO
DO SISTEMA ETANOL-ÁGUA

Autora: Teresa Massako Kakuta Ravagnani

Orientador: João A.F. da Rocha Pereira

048/83

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Quí-
mica.

Campinas - SP - Brasil
Setembro - 1983

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

(2 - 3)

Aos meus pais e ao
Sergio com carinho

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira
pela orientação e apoio prestados.

Ao Prof. Sergio Persio Ravagnani um sincero agradecimento
pela dedicação e compreensão.

A Odette Ropello pelo trabalho de datilografia.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e
Tecnológico pelo auxílio financeiro que permitiu a reali-
zação deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química - UNICAMP.

Aos Amigos.

RESUMO

A recompressão de vapor tem sido indicada como sendo uma das alternativas mais promissoras para a recuperação da energia.

A aplicação da técnica da recompressão direta de vapor em colunas de destilação é geralmente viável para sistemas que apresentam um destilado com alto calor latente e um baixo gradiente de temperatura ao longo da coluna. No entanto, para misturas em que este comportamento não é verificado, um estudo mais complexo é requerido.

O presente trabalho tem como objetivo estudar exaustivamente a utilização da recompressão direta do sistema etanol-água, onde o produto obtido é o álcool azeotrópico. Na simulação da operação da coluna convencional empregou-se o método de UNIQUAC para a predição do equilíbrio líquido-vapor e o método de Newton-Raphson para a resolução do sistema de balanço de massa, energia e equilíbrio de fases. Nestes cálculos, admitiu-se uma eficiência de Murphree de 70% nos pratos. Aplicou-se também um método para a otimização do número de pratos, que fornece o menor número de estágios para alcançar a mesma separação, a uma dada condição de operação.

Através dos resultados obtidos da coluna convencional, realizou-se cálculo da recompressão, utilizando-se um compressor do tipo politrópico, e um procedimento para a minimização da pressão de descarga.

Analizou-se o efeito causado pela temperatura e composição da alimentação, razão de refluxo e eficiência politrô

pica do compressor sobre a energia recuperada. Verificou-se que se obtêm níveis de recuperação de energia cerca de 70 a 80% para diversas condições de operação.

Realizou-se também, como estudo complementar a análise da influência causada pela introdução de um gás inerte no ciclo de recompressão sobre a recuperação de energia. Pelos resultados, observou-se que a introdução do nitrogênio pode causar a redução da razão de compressão, no entanto, com a utilização de quantidades de N_2 superiores a 200%, a aplicação da técnica de recompressão não será vantajosa em relação a destilação convencional.

ABSTRACT

Energy recovery is now days one the most important tasks that chemical engineerings face, specially when distillation is involved. Between the energy recovery techniques to be applied to distillation columns, vapour recompression has been pointed out as one of the most promissing. The application of this technique has been discussed in the literature and recomendado for distillation systems with high latent heat of vaporization and presenting a low temperature profile across the column, although no detailed work has been published related with the operational conditions of distillation columns.

Hence, the present work undertaken study the application of the heat-pump principles to the distillation of the ethanol-water system, obtaining the azeotrope under various operational conditions, as this systems thus not fallows the above recomendations.

In order to compare energy recovery of distillation columns using the direct vapour recompression conventional distillation columns were simulated, using the Newton-Raphson generalized method together with the block tridiagonalization of Jacobian matrix. Equilibrium data was obtained using the UNIQUAC method, and a constant Murphree efficiency of 70% was assumed for all the distillation trays. The simulation included a minimization procedure technique for the total number of trays required to obtain the azeotrope, for each one of the operational conditions of the column.

The results obtained from the conventional column simulation requirements for the direct recompression technique, using polytropic compressors were the discharge pressure was minimized during the calculations.

The effects of column feed temperature and composition, reflux ratio and polytropic efficiency of the compressor upon energy recovery are analysed.

The results show that the use of vapour recompression to distillation of ethanol-water appear to be a good alternative to conventional distillation as energy recovery between 70 to 80% is obtained, specially when feed composition and temperature are low.

The work was extended to the case when an inert gas (N_2) is introduced in the recompression circuit. The results show that an increase in compressed, causes a decrease in the compression ratio, although nitrogene should be added only in quantities up to 200%, as higher amounts of nitrogene lead to low energy recovery.

ÍNDICE GERAL

	pág.
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - RECOMPRESSÃO DE VAPOR EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO - ANÁLISE DA LITERATURA	5
CAPÍTULO 3 - COLUNA DE DESTILAÇÃO	14
3.1 - Introdução	15
3.2 - Cálculo de equilíbrio de fases	15
3.2.1 - Cálculo do coeficiente de fugacidade	16
3.2.2 - Cálculo do coeficiente de atividade	19
3.2.3 - Razão de equilíbrio de fases	23
3.3 - Cálculo de equilíbrio de fases para o sistema etanol-água	24
3.4 - Cálculo de entalpias para balanço de energia	29
3.5 - Método de cálculo da coluna de destilação convencional	32
3.5.1 - Equações de balanço	33
3.5.2 - Resolução do sistema de equações	40
3.5.3 - Otimização do número de estágios	49
3.6 - Coluna de destilação para etanol-água - Seu cálculo e análise dos resultados	50
3.6.1 - Perfil de temperatura e composição do longo da coluna	53
3.6.2 - Número de estágios de equilíbrio otimizados	60
3.6.2.1 - Efeito da temperatura de alimentação	61
3.6.2.2 - Efeito da composição de alimentação	62
3.6.2.3 - Efeito da razão de refluxo	63
3.6.3 - Análise comparativa entre energia removida pelo condensador e requerida pelo refeedor	64

3.6.4 - Parâmetros que influenciam a energia requerida pelo retervedor	67
3.6.4.1 - Efeito da vazão molar de alimentação	68
3.6.4.2 - Efeito da temperatura de alimentação	71
3.6.4.3 - Efeito da razão de refluxo	73
3.6.4.4 - Efeito da composição de alimentação	75
3.7 - Conclusões	77
CAPÍTULO 4 - RECOMPRESSÃO DE VAPOR	80
4.1 - Introdução	81
4.2 - Tipos de recompressão	82
4.2.1 - Recompressão indireta	82
4.2.2 - Recompressão direta	84
4.2.3 - Outros tipos	84
4.2.4 - Conclusão	89
4.3 - Aplicação da recompressão na coluna de destilação	90
4.3.1 - Utilização do cálculo da coluna de destilação	90
4.3.2 - Introdução de N_2 no ciclo de recompressão	93
4.4 - Cálculo do compressor	96
4.4.1 - Potência do compressor politrópico	97
4.4.2 - Temperatura de saída do compressor	99
4.5 - Operação do retervedor	101
4.6 - Recuperação de energia	108
4.7 - Predição de propriedades	109
4.7.1 - Calor específico a pressão constante de vapor	109
4.7.2 - Pressão de vapor do azeótropo etanol-água	114

4.7.3 - Entalpia de vaporização do azeótropo	115
4.7.4 - Calor específico à pressão constante do líquido	116
4.7.5 - Calor específico à volume constante do vapor	118
4.7.6 - Fator de compressibilidade	121
4.8 - Apresentação e análise dos resultados	122
4.8.1 - Pressão de saída do compressor	122
4.8.1.1 - Efeito da temperatura de alimentação	123
4.8.1.2 - Efeito da composição de alimentação	127
4.8.1.3 - Efeito da razão de refluxo	132
4.8.1.4 - Efeito da eficiência do compressor	136
4.8.1.5 - Efeito da quantidade de N_2 introduzido	137
4.8.2 - Temperatura de saída do compressor	138
4.8.2.1 - Efeito da temperatura de alimentação	139
4.8.2.2 - Efeito da composição de alimentação	144
4.8.2.3 - Efeito da razão de refluxo	147
4.8.2.4 - Efeito da eficiência do compressor	150
4.8.2.5 - Efeito da quantidade de N_2 introduzido	154
4.8.3 - Temperatura de saída do refulvador	157
4.8.4 - Energia recuperada	164
4.8.4.1 - Efeito da vazão de alimentação	165
4.8.4.2 - Efeito da temperatura de alimentação	165
4.8.4.3 - Efeito da composição de alimentação	170
4.8.4.4 - Efeito da razão de refluxo	172
4.8.4.5 - Efeito da eficiência do compressor	173
4.8.4.6 - Efeito da quantidade de N_2 introduzido	178

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	180
APÊNDICES	185
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS	199
NOMENCLATURA	202

1. INTRODUÇÃO

1.1. OBJETIVO
1.2. ABRANGÊNCIA
1.3. DEFINIÇÃO DE TERMOS
1.4. REFERÊNCIAS

Destilação é um processo energeticamente intensivo sendo uma das técnicas mais utilizadas para separação de misturas, nas Indústrias Químicas e Petroquímicas.

Estimativas indicam que nos países industrializados, 25 a 40% da energia total consumida pelas indústrias é requerida nos equipamentos de destilação, correspondendo aproximadamente a 3% do consumo energético total destes países.

Devido à crise energética, que se iniciou nos princípios da década de 70, muitas alternativas para destilação convencional estão sendo estudadas, com a finalidade de reduzir o consumo energético. Nestes estudos, estão incluídas desde técnicas alternativas de separação tais como extração líquido-líquido e cristalização, bem como processos com melhor aproveitamento da energia em colunas de destilação, como a técnica do uso de condensadores e refeedores intermediários e recompressão de vapor, entre outros.

A técnica da recompressão de vapor tem sido indicada como uma das alternativas mais promissoras para recuperação de energia, uma vez que não necessita de modificações consideráveis no processo, nem exige controles intensivos. Apesar da sua importância, poucos são os trabalhos publicados que se dediquem ao estudo desta técnica.

A recompressão de vapor pode ainda ser subdividida basicamente em dois tipos de arranjos distintos - a direta e a indireta.

O presente trabalho visa realizar o estudo da viabilidade do processo de recompressão direta de vapor em colunas

de destilação para a separação do sistema etanol-água, obtendo como produto o azeótropo. Neste estudo, não será discutida a análise econômica do processo.

É importante ressaltar que a metodologia a ser empregada neste trabalho permitirá estudar quaisquer outras misturas, bastando para tal, substituir os dados de propriedades termodinâmicas do etanol-água para os do sistema de interesse.

Sabemos entretanto, que as usinas de álcool são energeticamente auto-suficientes, devido a queima do bagaço de cana, podendo dispensar a aplicação desta técnica de recuperação de energia. No entanto, nas condições em que a utilização da recompressão for vantajosa, menor quantidade de bagaço de cana será requerido para a operação da coluna. Nesta situação, o material excedente poderá ser utilizado como fonte de energia para outros processos, ou ainda futuramente como insumo para outras indústrias.

No estudo da recompressão são requeridas informações dos valores da temperatura e energia a ser fornecida no refeedor bem como a vazão molar e temperatura do vapor que sai do topo da coluna. A fim de se fazer uma análise completa da recompressão, esses valores deverão ser determinados como função das variáveis operacionais da coluna tal como a temperatura e composição da alimentação e razão de refluxo. Assim sendo, torna-se evidente a necessidade da simulação de uma coluna de destilação convencional para o sistema etanol-água. Para a realização deste procedimento as equações de balanço de massa, energia e equilíbrio de fases serão resolvidas pelo método

todo de Newton-Raphson generalizado, simultaneamente com o método de tridiagonalização da matriz Jacobiano. No cálculo do equilíbrio de fases será utilizado o método de UNIQUAC.

Os resultados obtidos através da simulação da coluna convencional serão utilizados no cálculo da recompressão de vapor, com o intuito de eliminar qualquer outro fornecimento de energia, a não ser do compressor, a fim de aproveitar o potencial energético do vapor do topo. Nestes cálculos, o compressor utilizado será do tipo politrópico, por apresentar um comportamento que mais se aproxima da operação real.

Serão analisados detalhadamente, os efeitos causados pelas variações dos parâmetros operacionais da coluna bem como da eficiência politrópica do compressor sobre a recuperação de energia.

Finalmente realizar-se-á ainda, um estudo adicional da influência causada pela introdução de um gás inerte, no ciclo de recompressão, sobre a energia recuperada. Esta introdução é feita por vários motivos, como por exemplo, reduzir a pressão e temperatura de descarga do compressor.

2. RECOMPRESSÃO DE VAPOR EM DESTILAÇÃO.
ANÁLISE DA LITERATURA.

O princípio da recompressão de vapor é conhecido há muito tempo nos processos de separação de ar por criogenia. Conforme Dandizer e Baumer (1), uma das primeiras patentes para aplicação da recompressão de vapor na destilação a vácuo foi concedida em 1923. Porém, para destilação a temperatura superior à ambiente, a recompressão de vapor praticamente nunca foi utilizada. Este fato é explicado devido ao baixo custo de energia na década anterior, não havendo a necessidade de economizar energia.

No entanto, a disponibilidade e a política energética tem mudado drasticamente nos últimos anos. Como consequência, tem aumentado o interesse para a utilização de técnicas alternativas para a recompressão de energia. Dentre estas técnicas, encontramos a aplicação da recompressão de vapor em plantas de destilação. Apesar da sua importância verifica-se que existe um número muito reduzido de trabalhos publicados sobre o assunto.

Freshwater (2) em 1951, comparou as eficiências termodinâmicas que seriam obtidas nas colunas com recompressão de vapor com as da destilação convencional. Existindo várias formas de expressar a eficiência termodinâmica da destilação, o autor utiliza como sua definição, a relação entre os consumos de vapor nos casos ideal e real, isto é:

$$\eta = \frac{\text{consumo de vapor para o caso ideal}}{\text{consumo de vapor para o caso real}} = \frac{E_i}{E_r} \quad (2.1)$$

onde E_i significa a quantidade de vapor equivalente à energia mínima necessária para a separação de uma mistura homogênea,

que se identifica com a variação da energia livre de Gibbs entre os produtos e a alimentação. Desta forma, para se fazer a separação de uma mistura de dois líquidos A e B, completamente miscíveis em dois produtos, um contendo percentagem de A e outro de B maior que a mistura inicial, a energia mínima necessária E_i , supondo todas as soluções ideais, é dada por:

$$E_i = -RT \left[\frac{x_{A1}(x_{AF}-x_{A2})}{(x_{A1}-x_{A2})} \ln \frac{x_{AF}}{x_{A1}} + \frac{(1-x_{A1})(x_{AF}-x_{A2})}{(x_{A1}-x_{A2})} \ln \frac{(1-x_{AF})}{(1-x_{A1})} + \frac{x_{A2}(x_{A1}-x_{AF})}{(x_{A1}-x_{A2})} \ln \frac{x_{AF}}{x_{A2}} + \frac{(1-x_{A2})(x_{A1}-x_{AF})}{(x_{A1}-x_{A2})} \ln \frac{(1-x_{AF})}{(1-x_{A2})} \right] \quad (2.2)$$

onde x_{AF} , x_{A1} e x_{A2} são respectivamente as frações molares de A na alimentação, 1º produto e 2º produto.

Desta forma, E_i representa o mínimo de energia que deve ser consumido por um processo de separação. No entanto, numa operação real, o consumo de energia é muitas vezes superior a este mínimo. Assim sendo, a eficiência termodinâmica nos fornece apenas uma primeira indicação da dificuldade relativa de separação.

O autor não menciona como o consumo de vapor para o caso real (E_r) foi obtido, mas apresenta valores de eficiências termodinâmicas obtidos para a separação de uma mistura 50% peso de fenol e m-cresol. Os resultados indicam que se obtêm eficiências termodinâmicas de 9 a 14% dependendo da pureza do produto obtido (90 a 98% peso de fenol), para a desti

lação convencional, operando na condição de refluxo mínimo. Verifica-se desta forma, que a destilação tradicional é um processo muito ineficiente, além do que, segundo o autor, na prática se obtêm eficiências ainda bem menores que as calculadas, porém, servirão para efeito de comparação com os demais processos.

Resultados de eficiências termodinâmicas para a separação da mesma mistura para produção de um destilado 94% peso de fenol são apresentados para as colunas com aplicação da técnica de recompressão de vapor, em que se tem uma eficiência de 36% para a recompressão direta e 19% para a indireta, utilizando neste caso, vapor d'água como fluido auxiliar. Estes resultados apresentam-se bastante animadores quando comparados com os 10% obtidos pela destilação convencional.

Após este trabalho de Freshwater, verifica-se um longo período em que não ocorrem publicações sobre o assunto. Outros artigos só reaparecem na literatura em meados da década de 70.

Petterson e Wells (3) em 1977, realizaram uma estimativa do custo anual das operações com colunas tradicionais e com recompressão de vapor para a separação de olefinas. Admitindo-se os custos dos combustíveis, vapores de alta e baixa pressão, água de refrigeração e energia elétrica, previstos para os anos de 1979-80, verificaram que para a sua destilação a fim de obter a mesma separação nas mesmas condições de operação e alimentação, o custo anual é de $\text{US\$ } 4.77 \times 10^6/\text{ano}$ para colunas convencionais e $\text{US\$ } 2.5 \times 10^6/\text{ano}$ com aplicação da re-

compressão de vapor, obtendo-se neste caso um gasto quase 50% menor.

Pelo exposto, verifica-se que a aplicação da técnica de recompressão mostra ser viável para a economia de energia. No entanto, a fim de determinar a vantagem da utilização desta técnica sobre a convencional, necessita-se também, além do conhecimento da economia obtida, das informações sobre o capital requerido em equipamentos tais como compressores e trocadores de calor para a implantação da técnica de recompressão. Null (4) em 1976, estudou este aspecto e concluiu que em diversas condições de operação, a recompressão de vapor apresenta uma extensiva aplicabilidade.

Em 1978, Mix e outros (5) realizaram um levantamento geral de técnicas alternativas existentes, que prometem recuperar energia, e prepararam um critério preliminar, baseando-se nas propriedades físicas do sistema, para a seleção das alternativas que poderiam ser utilizados para a separação do sistema desejado. No entanto, este critério serve apenas para dar uma indicativa e análises mais específicas devem ser realizados caso a caso.

Em linha geral, estes autores indicam que a recompressão de vapor se aplica em sistemas que apresentam:

- Pressão de operação < 7 atm
- $\Delta T = (\text{diferença de temperatura entre o refulvedor e condensador}) < 18,3^{\circ}\text{C}$
- Temperatura do condensador < $38,0^{\circ}\text{C}$
- $\frac{\partial \alpha}{\partial \ln p} \leq 0,4$

onde α é a volatilidade relativa e P a pressão absoluta

- calor latente do destilado $\equiv E_K C_{pLK} T_R$

onde E_K é a eficiência do compressor

C_{pLK} é o calor específico molar do componente chave leve

T_R temperatura do refeedor

Os trabalhos apresentados acima, dedicaram seus estudos no aspecto teórico da recompressão. Em 1979, uma aplicação experimental foi realizada por Dandizer e Baumer (1) para a separação de cis e trans-decalin. Verificaram que se obtém apenas um consumo de 20% em Kwh para colunas com recompressão de vapor em relação ao convencional, ambas nas condições de refluxo total. Isto é, alcançam uma economia de 80% de energia elétrica.

Rush (6) em 1980 estudou várias alternativas de recuperação de energia para a separação de 10^4 kg/h de uma solução aquosa de dimetilformaldeído (DMF) em produtos de alta pureza. Obteve-se pelos cálculos preliminares, uma recuperação de 250×10^{12} J/ano ou equivalente a US\$ 180.10^3 /ano utilizando a compressão do vapor de topo apenas para pré-aquecimento da alimentação.

Neste mesmo ano, Fitzmorris e Mah (7) apresentaram um estudo sobre as várias formas de exprimir a eficiência termodinâmica de um processo, dependendo de quais perdas ou ineficiências de operação dos diversos equipamentos são incluídos no cálculo da mesma. Os autores apresentaram os resulta-

dos de várias eficiências termodinâmicas para a separação do etano-etileno, em colunas convencionais e com recompressão de vapor, indicando que se pode alcançar maiores eficiências através da redução das irreversibilidades do processo.

Seguindo a mesma linha de estudo, em 1981, Mostafa (8) realizou uma análise termodinâmica da recompressão de vapor e verificou que das eficiências apresentadas por Fitzmorris e Mah (7), a definição que apresenta ser a mais apropriada para medir o rendimento do sistema é dada por:

$$CR = \frac{(h_2 - h_3)}{(h_2 - h_1)} \left[1 - \frac{T_0}{T_3} \right] \quad (2.3)$$

onde: CR o coeficiente de rendimento

h_1 , h_2 e h_3 são respectivamente entalpias do destilado, vapor na saída do compressor e do condensado na saída do refulvedor

T_0 é a temperatura do meio ambiente

T_3 temperatura do condensado na saída do refulvedor

Mostafa (8) estudou a dependência do coeficiente de rendimento com as variáveis do processo. O cálculo de CR foi realizado para vários sistemas binários: água-ácido acético, isobutano-n butano e propano-isobutano. As seguintes conclusões foram obtidas para a recompressão direta de vapor:

- CR aumenta com o calor latente do destilado e com a diminuição da diferença de temperatura entre o refulvedor e condensador

- CR aumenta com a diminuição da razão de compressão
- CR pode aumentar ou diminuir com o aumento da pressão de operação da coluna de destilação
- CR aumenta com diminuição da pureza dos produtos
- CR aumenta com o resfriamento do líquido condensado no retervedor, isto é, aproveitamento do calor sensível do condensado no retervedor.

Da análise acima, podemos verificar que dispõe-se ainda de poucas informações a respeito da recompressão de vapor, principalmente quando aplicadas à destilação de sistemas em que a diferença da temperatura do condensador e retervedor é considerável. A maioria dos trabalhos realizam apenas a análise termodinâmica do processo. Sabemos, no entanto, que valores de eficiências termodinâmicas calculadas são muito superiores das obtidas na prática e que servem apenas para efeitos de comparação. Encontram-se apenas dois trabalhos (1) e (3) que apresentaram alguma indicativa da viabilidade da aplicação da técnica de recompressão. Porém, os resultados apresentados por Dandizer e Baumer (1) são para o sistema que apresenta um baixo gradiente de temperatura ($7,5^{\circ}\text{C}$) e os de Petterson e Wells (3) não apresentam uma informação completa das condições de operação da coluna em que os dados foram obtidos.

Pelo exposto, concluímos que é necessário realizar uma análise mais profunda da técnica de recompressão em colunas de destilação. Neste trabalho, vamos estudar a sua aplicação para a separação do sistema etanol-água, devido ao fato

desta mistura ser de interesse no nosso país, como também, a viabilidade da utilização da técnica de recompressão para este sistema ser desconhecida, uma vez que, a sua destilação apresenta um alto gradiente de temperatura ao longo da coluna. Assim, analisaremos detalhadamente a dependência da recuperação de energia com as variáveis do processo, bem como, as condições de operação da recompressão, como por exemplo, informações sobre os níveis de pressão e temperatura de entrada e saída de cada equipamento.

3. COLUNA DE DESTILAÇÃO

3.1 - INTRODUÇÃO

A realização de um estudo detalhado da aplicação da técnica de recompressão de vapor, necessita da simulação da coluna de destilação com a finalidade de se obter informações dos perfis de temperatura e composição, além das vazões de líquido e vapor ao longo da coluna e principalmente do consumo energético para várias condições de operação.

O cálculo de uma coluna de destilação requer como suporte dados de equilíbrio de fases, bem como métodos matemáticos para resoluções de equações.

No presente capítulo, vamos descrever detalhadamente os métodos de predição de propriedades termodinâmicas para obtenção dos dados de equilíbrio e os procedimentos matemáticos necessários para o cálculo da coluna.

Apresentaremos por fim, uma análise dos resultados obtidos na destilação do sistema etanol-água a várias condições de alimentação e razão de refluxo.

3.2 - CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES

Nas condições de equilíbrio líquido-vapor de M componentes, as equações de equilíbrio que devem ser satisfeitas, são da forma:

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

onde: f_i^V e f_i^L são respectivamente as fugacidades do componente i na fase vapor (V) e na fase líquida (L).

As fugacidades tal como definidas pela equação (3.1) terão pouco uso prático, a menos que sejam relacionadas com variáveis que possam ser determinadas experimentalmente, tais como as frações molares da fase líquida x e da fase vapor y , a temperatura absoluta T e a pressão total P do sistema.

As relações desejadas entre as fugacidades e essas variáveis para um sistema qualquer, são alcançadas através da introdução de duas funções auxiliares, que são os coeficientes de fugacidade ϕ e de atividade γ .

Estes coeficientes podem ser preditos por vários métodos (9), (10), (11). Nas duas próximas seções descreveremos os métodos utilizados neste trabalho.

3.2.1 - Cálculo do coeficiente de fugacidade

O coeficiente de fugacidade ϕ relaciona a fugacidade da fase vapor f_i^V de uma mistura qualquer, com a fração molar da fase vapor y e pressão total P .

Para uma mistura em que a fase vapor se comporta como gás ideal, podemos escrever a seguinte relação:

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

onde: y_i é a fração molar do componente i na fase vapor e P a pressão absoluta do sistema.

No caso em que a fase vapor não se comporta como um gás ideal, podemos definir o coeficiente de fugacidade ϕ_i por:

$$\phi_i = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (3.3)$$

ou reescrevendo a equação acima:

$$f_i^V = \phi_i y_i P \quad (3.4)$$

O coeficiente de fugacidade pode ser relacionado com a propriedade volumétrica, $\bar{v}_i$, da fase vapor através da seguinte equação:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.5)$$

onde: R é a constante universal dos gases e

$\bar{v}_i$ o volume parcial molar do componente i , definido da forma:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (3.6)$$

em que V é o volume total que contém n_i moles do componente i , n_j moles do componente j , etc.

Estas propriedades podem ser convenientemente expressas através da equação de estado. Na literatura podemos encontrar diversas equações P-V-T que exprimem de modo preciso, o comportamento das misturas para determinadas faixas de pressão e temperatura.

A equação virial truncada no segundo termo, é uma

dessas relações P-V-T, que prediz com grande confiabilidade, o comportamento das misturas nas condições de baixa a moderada densidade e em sistemas cuja fase vapor não contém componentes que se dimerizam fortemente, como por exemplo, os ácidos carboxílicos.

Neste trabalho, iremos calcular as propriedades volumétricas através da equação Virial, uma vez que, a sua utilização é simples devido a existência de regras de misturas bem definidas e os coeficientes binários de fácil acesso na literatura. Deste modo, temos que:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (3.7)$$

onde: v é o volume molar e B o segundo coeficiente virial que depende apenas da temperatura e composição.

Para um sistema com M componentes a dependência de B com a composição é dada pela seguinte regra de mistura:

$$B = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M y_i y_j B_{ij} \quad (3.8)$$

onde: $B_{ij} = B_{ji}$ que são os segundos coeficientes viriais cruzados.

Portanto, das equações (3.5) a (3.8) podemos obter o coeficiente de fugacidade para uma dada pressão e temperatura, como uma função dos segundos coeficientes viriais puros e cruzados, como mostra a equação:

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} \left[2 \sum_{j=1}^M y_j B_{ij} - B \right] \quad (3.9)$$

A equação (3.9) nos possibilita calcular o coeficiente de fugacidade, e é aplicável nos casos em que a equação vi_{ri}al (3.7) for válida.

3.2.2 - Cálculo do coeficiente de atividade

Um procedimento análogo ao da fase vapor pode ser realizado para a fase líquida, através da introdução do coeficiente de atividade γ_i , que de modo paralelo a equação (3.3), relaciona a fugacidade da fase líquida f_i^L com a fração molar x_i e a fugacidade do estado de referência f_i^0 . Assim, sendo, γ_i é dado por:

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i f_i^0} \quad (3.10)$$

Ou reescrevendo:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (3.11)$$

Para a equação (3.11) acima ser completamente definida, a fugacidade do estado de referência deve ser claramente especificada. A definição de f_i^0 , entretanto torna-se arbitrária, a medida em que é governada pela referência adotada, e esta escolha é realizada conforme a conveniência de manipulação. Sendo assim, neste trabalho, o estado de referência escolhido é o componente puro i , à temperatura e pressão de equi-

líbrio. Desta forma tem-se que:

$$f_i^0 = f_i^S \exp \left[\int_{p_i^S}^P \frac{v_i}{RT} dP \right] \quad (3.12)$$

onde para o líquido puro i , p_i^S é a pressão de saturação, f_i^S a fugacidade na saturação e v_i o volume molar do líquido i , à temperatura absoluta T de equilíbrio.

O termo exponencial da equação (3.12) é chamada de termo de correção de Poyting, que pode ser simplificado, considerando que o volume independe da pressão, isto é:

$$\exp \left[\int_{p_i^S}^P \frac{v_i}{RT} dP \right] = \exp \left[\frac{v_i}{RT} (P - p_i^S) \right] \quad (3.13)$$

Porém, na maioria dos casos, o termo de correção de Poyting é aproximadamente igual a unidade, dado que os termos $(P - p_i^S)$ e v_i são valores pequenos, quando comparados com RT . Portanto, neste trabalho, o termo de correção de Poyting não será considerado, podendo reescrever a equação (3.12) da forma:

$$f_i^0 = f_i^S \quad (3.14)$$

Pela definição do coeficiente de fugacidade, podemos escrever que:

$$f_i^S = \phi_i^S p_i^S \quad (3.15)$$

onde: ϕ_i^S é o coeficiente de fugacidade do componente i na

saturação e como vimos no item (3.2.1) pode ser calculada através de relações P-V-T.

Uma vez definido f_i^0 , podemos então apresentar o procedimento para a predição do coeficiente de atividade γ_i .

Existem vários métodos que permitem calcular o coeficiente de atividade (9), (11). De acordo com a referência (11), verificamos que os modelos de Wilson, NRTL (Non Random Two Liquid) e UNIQUAC (UNiversal QUAsi Chemical) são os mais confiáveis, uma vez que, de uma forma geral, reproduzem precisamente comportamentos não ideais, usando apenas dois ou três parâmetros ajustáveis. Deste modo, no presente trabalho, escolhemos o modelo de UNIQUAC, dado que, o uso de técnicas computacionais suprirá a dificuldade de realização dos cálculos, que é o único inconveniente deste modelo em relação aos outros acima citados. Como veremos mais adiante, os valores preditos por este método mostram ser consistentes com os dados experimentais.

Neste modelo, o coeficiente de atividade $\bar{\gamma}$ é composto por duas contribuições:

- (I) A combinatorial, devido essencialmente à diferença de tamanhos (γ_i^C)
- (II) A residual, devido às interações energéticas (γ_i^R)

Deste modo, podemos escrever que:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.16)$$

De acordo com a referência (9), a contribuição combi

natorial $\bar{e}$ dada por:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 5 q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \ell_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^M x_j \ell_j \quad (3.17)$$

onde: $\ell_i = 5 (r_i - q_i) - (r_i - 1)$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^M q_j x_j} \quad e \quad (3.18)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^M r_j x_j} \quad (3.19)$$

A parte combinatorial se resume então, na dependência de dois parâmetros r_i e q_i dos componentes puros, que são respectivamente medidas do volume e da área molecular de Van der Waals.

Ainda pela mesma referência (9), a contribuição residual pode ser expressa por:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^M \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^M \left(\theta_j \tau_{ij} / \sum_{k=1}^M \theta_k \tau_{kj} \right) \right] \quad (3.20)$$

onde:

$$\tau_{jk} = \exp \left[- \frac{U_{jk} - U_{kk}}{RT} \right] = \exp \left[- \frac{\Delta U_{jk}}{RT} \right] \quad (3.21)$$

sendo: $U_{jk} = U_{kj}$ e $\tau_{jk} \neq \tau_{kj}$

Portanto, a parte residual, depende dos parâmetros binários ΔU_{jk} e do parâmetro puro q_i .

Através das equações (3.17) e (3.20) podemos assim calcular o coeficiente de atividade.

3.2.3 - Razão de equilíbrio de fases

O presente capítulo, tem como objetivo calcular uma coluna de destilação convencional de pratos. Como se sabe, a separação de uma mistura através desta operação é alcançada por meio de sucessivos estágios de contato líquido-vapor, tornando-se necessário predizer dados de equilíbrio, a fim de em cada estágio obter informações da composição de equilíbrio de uma fase, conhecendo-se a temperatura, pressão e a composição da outra fase.

Como se viu nas seções anteriores, no equilíbrio é necessário que a fugacidade do componente i , seja a mesma em ambas as fases. Então, das equações (3.4) e (3.11) podemos escrever:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (3.22)$$

A equação (3.22) nos fornece uma quantidade chamada razão de equilíbrio ou fator de separação definido por:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^0}{\phi_i P} \quad (3.23)$$

Deste modo, o conhecimento dos fatores de separação nos permite relacionar a composição das duas fases para diversos sistemas, em inúmeras condições de operação tornando o cálculo de uma coluna de destilação através de um programa computacional bastante flexível, possibilitando assim estudos mais completos do seu comportamento.

3.3 - CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES PARA O SISTEMA ETANOL-ÁGUA

O procedimento descrito nos itens (3.2) nos permite calcular o equilíbrio de fases para uma série de sistemas. Neste trabalho, vamos-nos limitar na utilização dos métodos anteriormente apresentados, para o sistema em estudo, que é o binário etanol-água.

A aplicação do procedimento requer a predição ou valores das seguintes variáveis.

- (I) Segundo coeficiente virial, para o cálculo do coeficiente de fugacidade (equação 3.9).
- (II) Pressão de saturação dos componentes puros, para o cálculo da fugacidade na saturação (equação 3.15).
- (III) Constantes r_i e q_i dos componentes puros, para o cálculo da contribuição combinatória do coeficiente de atividade (equações 3.18 e 3.19).
- (IV) Parâmetros binários ΔU_{jk} , para o cálculo da contribuição

residual do coeficiente de atividade (equação 3.21).

Os segundos coeficientes viriais (puros e cruzados), podem ser encontrados através do método de Hayden O'Connell generalizado (12) que é descrito no apêndice (A).

Este método de predição requer valores das seguintes variáveis:

- (Ii) T_{c_i} , P_{c_i} - temperatura e pressão crítica do componente i
- (Iii) n_{ii} , n_{ij} - parâmetro de associação e solvatação entre os componentes i,j
- (Iiii) R_{D_i} - raio médio de giro do componente i
- (Iiv) μ_i - momento dipolar do componente i

Os valores das variáveis acima foram obtidos, neste trabalho, da referência (10) e estão apresentados na tabela (3.1).

Tabela (3.1) - Valores de propriedades físicas para cálculo de B.

Propriedades	Componente		Binário
	etanol	água	etanol-água
T_c (K)	516,26	647,37	-
P_c (bars)	63,80	221,20	-
R_D (Å)	2,250	0,615	-
n	1,40	1,70	1,55
μ (debye)	1,69	1,83	-

As pressões de saturação foram preditas através da equação de Antoine:

$$\log P_i^S = A_i - \frac{B_i}{C_i + t} \quad (3.24)$$

As constantes A_i , B_i e C_i na equação acima, de acordo com a referência (9) assumem os seguintes valores indicados na tabela (3.2), obtendo-se P_i^S em mmHg, quando a temperatura é dada em $^{\circ}\text{C}$.

Tabela (3.2) - Constantes de Antoine

Constantes	Substância	
	etanol	água
A_i	7,96681	8,04494
B_i	1668,20	1554,30
C_i	280,00	222,65

Ainda da mesma referência obtivemos os valores dos parâmetros de componentes puros r_i e q_i para o cálculo do coeficiente de atividade. Os parâmetros estão apresentados na tabela (3.3).

Tabela (3.3) - Parâmetros r_i e q_i de componentes puros.

Parâmetros	Substância	
	etanol	água
r_i	0,9200	2,10550
q_i	1,4000	1,97199

Por outro lado, os parâmetros binários ΔU_{jk} utilizados na equação (3.21) assumem os seguintes valores obtidos conforme a referência (13) a 760 mmHg e são apresentados na tabela (3.4).

Tabela (3.4) - Parâmetro binário de UNIQUAC

Parâmetro (cal/mol)	Binário etanol (j) - água (k)
ΔU_{jk}	53,6368
ΔU_{kj}	224,0200

Portanto, através dos valores apresentados nas quatro tabelas anteriores, podemos determinar a curva de equilíbrio T-x-y do sistema etanol-água a 760 mmHg.

A fim de analisar os dados de equilíbrio predito pelo procedimento descrito, comparamos os resultados T-x-y obtidos através do método acima mencionado com os dados da literatura (13) a 760 mmHg, apresentando-os na figura (3.1). Como se pode verificar os desvios entre os resultados experimentais e obtidos pela predição são pequenos.

Na tabela (3.5) apresentamos os dados de equilíbrio no ponto de azeotropia do sistema predito e obtido da literatura.

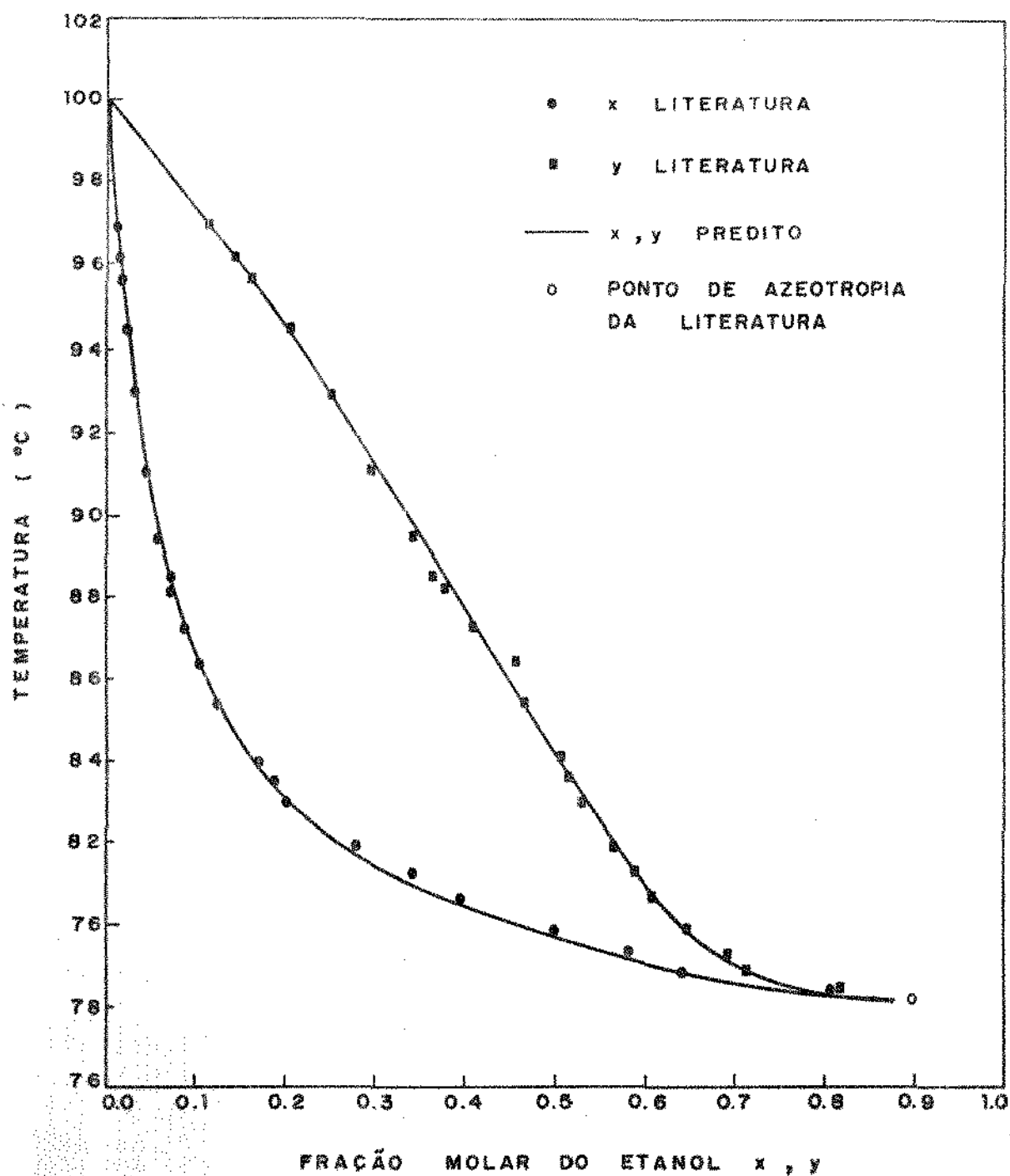


Figura (3.1) Curva $T-x-y$ de equilíbrio de fases

Tabela (3.5) - Ponto de azeotropia

Variável	Literatura	Predito	Erro (%)
T (°C)	78,12	78,10	0,03
x etanol	0,895	0,875	2,23

Estes resultados nos permitirão simular colunas de destilação, utilizando predições de dados de equilíbrio de grande confiabilidade através de métodos computacionais. Este aspecto é de fundamental importância uma vez que, neste trabalho, desejamos realizar um estudo exaustivo da técnica de recompressão de vapor aplicados em colunas de destilação operando nas mais diversas situações.

3.4 - CÁLCULO DE ENTALPIAS PARA BALANÇO DE ENERGIA

O presente trabalho tem como objetivo, estudar a recuperação de vapor na operação de separação por destilação, fazendo-se a comparação de energia requerida pela técnica de recompressão e pela coluna convencional. Sendo assim, a energia envolvida no processo torna-se a variável mais importante e portanto, no balanço de energia, a entalpia de excesso na fase líquida deve ser incluída. Podemos escrever que:

$$h = h^{\text{ideal}} + h^E \quad (3.25)$$

onde: h = entalpia molar total da fase líquida

h^{ideal} = entalpia molar ideal

h^E = entalpia molar de excesso

em que:
$$h^{ideal} = \sum_{i=1}^M x_i h_i \quad (3.26)$$

onde: M é o número de componentes na mistura

x_i a fração molar do componente i na fase líquida

h_i a entalpia molar do componente puro i líquido

A uma dada pressão, a variação de entalpia de um componente puro, por definição, é dada por:

$$h_i(t) - h_i(t_0) = \int_{t_0}^t C_{p_i}^L dt \quad (3.27)$$

onde: $C_{p_i}^L$ é o calor específico molar a pressão constante do componente i líquido e

$h_i(t_0)$ é a entalpia do componente puro i líquido na temperatura de referência t_0 , que normalmente se considera igual a zero

Se admitirmos, na equação (3.27), que $C_{p_i}^L$ pode ser considerada constante entre as temperaturas t e t_0 , então h_i poderá ser definida através de uma equação linearizada da forma:

$$h_i = h_{o_i} + C_{p_i}^L t \quad (3.28)$$

onde: $h_{o_i} = - C_{p_i}^L t_0$

A entalpia de excesso da fase líquida indicada na equação (3.25), poderá ser determinada usando-se os parâmetros UNIQUAC através da seguinte equação (9):

$$h^E = - RT \sum_{i=1}^M q_i x_i \frac{\sum_{j=1}^M \theta_j \tau_{ji} \ln \tau_{ji}}{\sum_{j=1}^M \theta_j \tau_{ji}} \quad (3.29)$$

onde: θ_j, τ_{ji} são obtidas pelas equações (3.18) e (3.21) respectivamente

q_i é a constante do componente puro utilizado no método de UNIQUAC

Segundo a literatura (9), a equação (3.29) nos dá apenas uma estimativa da entalpia de excesso, mas o seu uso é viável quando a magnitude de h^E é pequena quando comparada com entalpia de vaporização, como é o caso do sistema etanol-água.

A entalpia da fase líquida poderá então ser convenientemente determinada através do procedimento que acabamos de descrever.

O cálculo de entalpia da fase vapor será realizada de modo análogo ao da líquida, porém neste caso, consideramos a fase vapor como solução ideal, e portanto a entalpia é nula.

Deste modo, podemos escrever que:

$$H = \sum_{i=1}^M y_i H_i \quad (3.30)$$

$$e: H_i = H_{oi} + C_{pi}^V t$$

$$onde: H_{oi} = H_i^0 - C_{pi}^V t_0$$

H_i^0 é a entalpia de vaporização do componente i à temperatura de referência t_0 e

$C_{p_i}^V$ o calor específico molar à pressão constante do componente i vapor

No presente trabalho, utilizamos os seguintes valores para calores específicos médios e entalpia de vaporização conforme apresentados na tabela (3.6), obtidos da referência (9).

Tabela (3.6) - Valores das variáveis H_0 , C_p^L e C_p^V ($t_0=80^\circ\text{C}$)

Substância	H_0 (cal/mol)	C_p^L (cal/mol K)	C_p^V (cal/mol K)
etanol	9397,8	37,904	18,676
água	9927,0	18,0	8,705

Desta forma podemos facilmente determinar a entalpia molar da mistura em ambas as fases, permitindo-nos conhecer a energia envolvida no refulvador e condensador, em função das características da alimentação para o sistema etanol-água, como descreveremos detalhadamente nas seções seguintes.

3.5 - MÉTODO DE CÁLCULO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO CONVENCIONAL

Nesta seção, vamos descrever o procedimento que nos permite calcular uma coluna de destilação convencional de N estágios de equilíbrio para a separação de M componentes, utilizando os conhecimentos adquiridos nos itens anteriores, on-

de apresentamos todos os fundamentos termodinâmicos necessários para a sua realização.

3.5.1 - Equações de balanço

O procedimento do cálculo da coluna depende das especificações de operação realizadas na coluna, isto é, do conjunto de parâmetros cujas informações são disponíveis. Neste trabalho, apresentamos um método em que os seguintes parâmetros devem ser especificados:

- 1 - número total de estágios
- 2 - eficiência de cada estágio
- 3 - estágios em que se localizam as alimentações
- 4 - composição, vazão molar, e estado térmico de cada alimentação
- 5 - pressão de operação da coluna
- 6 - vazão e a fase das retiradas laterais
- 7 - razão de refluxo
- 8 - vazão do destilado

Mediante a essas informações, podemos escrever as equações de conservação de massa, de energia e condições de equilíbrio de fases para cada componente e em cada estágio.

O esquema da coluna de destilação é mostrado na figura (3.2).

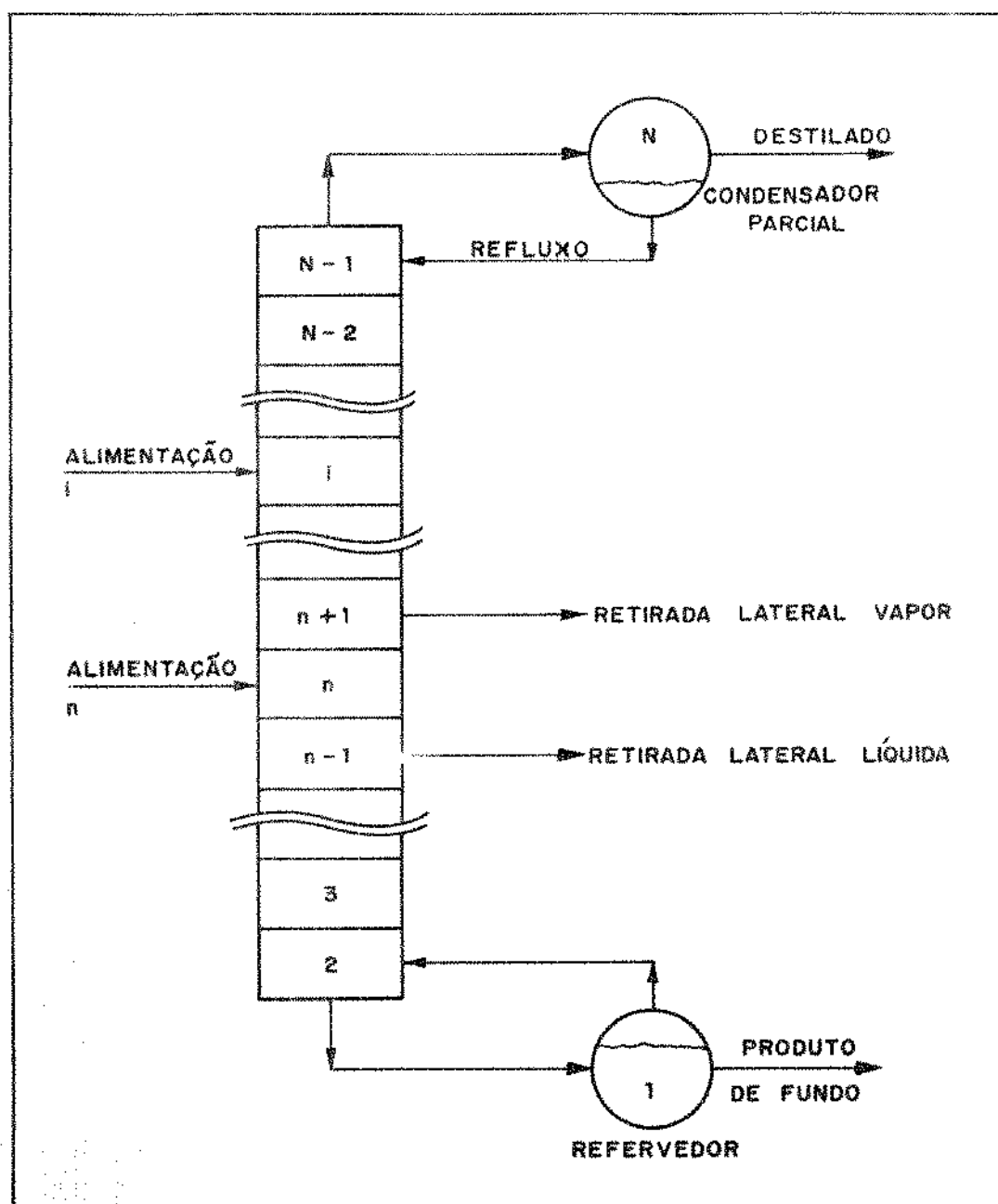
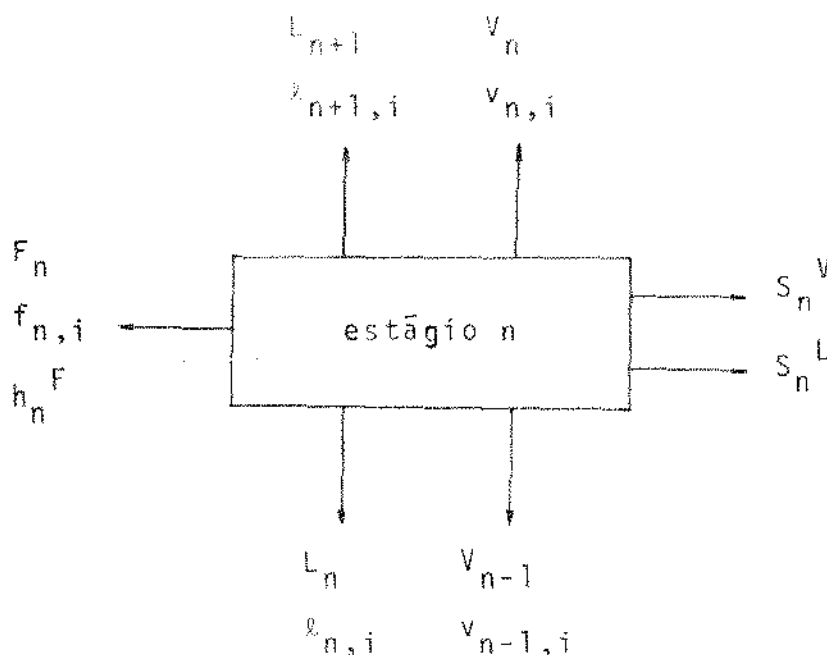


Figura (3.2) Configuração da coluna de destilação

Seja um estágio n , arbitrário da coluna de destilação.



onde: subscrito n : fluxo do estágio n ; $n = 1, 2, \dots, N$

subscrito i : componente i ; $i = 1, 2, \dots, M$

V = vazão molar total do vapor

v = vazão molar do componente na fase vapor

L = vazão molar total de líquido

l = vazão molar do componente na fase líquida

F = vazão molar total alimentado

f = vazão molar do componente alimentado

S^L = vazão molar total da retirada lateral líquida

S^V = vazão molar total da retirada lateral vapor

h^F = entalpia molar total da alimentação

Se M é o número total de componentes e N o número total de estágios, incluindo o refeedor ($n = 1$) e o condensador parcial ($n = N$), podemos escrever uma série de equações de balanço de massa, energia e condição de equilíbrio para cada componente a cada estágio. Essas equações devem ser satisfeitas

tas , e serão chamadas de um modo genérico como funções discrepâncias $F_k(n, i)$. Desta forma temos:

1) Balanço de massa por componente ($K = 1$)

$$F_1(n, i) = \left[1 + \frac{S_n^L}{L_n} \right] x_{1,i} + \left[1 + \frac{S_n^V}{V_n} \right] v_{n,i} - v_{n-1,i} - x_{n+1,i} - f_{n,i} = 0 \quad (3.31a)$$

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

$$F_1(1, i) = \left[1 + \frac{S_1^L}{L_1} \right] x_{1,i} + \left[1 + \frac{S_1^V}{V_1} \right] v_{1,i} - x_{2,i} - f_{1,i} = 0 \quad (3.31b)$$

$$F_1(N, i) = \left[1 + \frac{S_N^L}{L_N} \right] x_{N,i} + \left[1 + \frac{S_N^V}{V_N} \right] v_{N,i} - v_{N-1,i} - f_{N,i} = 0 \quad (3.31c)$$

onde: $V_N = D$ é o destilado e L_1 o produto de fundo.

2) Balanço de energia ($K = 2$)

$$F_2(n) = \left[1 + \frac{S_n^V}{V_n} \right] H_n^V + \left[1 + \frac{S_n^L}{L_n} \right] H_n^L - H_n^F - H_{n-1}^V - H_{n+1}^L + (L_n + S_n^L) h_n^E - L_{n+1} h_{n+1}^E = 0 \quad (3.32a)$$

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

em que para o número do estágio j qualquer tem-se:

$$H_j^V = V_j h_j$$

$$H_j^L = L_j h_j^{ideal}$$

$$H_j^F = F_j h_j^F$$

onde: h^{ideal} , h^E , H foram vistos anteriormente respectivamente pelas equações (3.26), (3.29) e (3.30).

As funções discrepâncias para o estágio 1 e N, $F_2(1)$ e $F_2(N)$, deveriam ser as equações de balanço no refeedor e no condensador, porém como a energia fornecida no refeedor, QR , e retirada do condensador QC , não são variáveis especificadas e sim a serem calculadas, substituiremos estas equações de balanço de energia por:

$$F_2(1) = \sum_{i=1}^M \dot{q}_{1,i} - L_1 = 0 \quad (3.32b)$$

$$F_2(N) = \sum_{i=1}^M \dot{q}_{N,i} - L_N = 0 \quad (3.32c)$$

onde: $L_N = R V_N$, em que R é a razão de refluxo.

Desta forma, podemos utilizar as equações de balanço de energia para calcular as variáveis QC e QR por:

$$QC = H_{N-1}^V - H_N^L - H_N^V + H_N^F \quad (3.33a)$$

$$QR = H_1^V + H_1^L - H_2^L - H_1^F \quad (3.33b)$$

Como se pode ver, nas equações (3.33a e b) não estão incluídos as entalpias de excesso, pois tanto no condensador como no refulvador, os cálculos de QR e QC são serão analisados para os casos em que se obtém destilado e produto de fundo quase puros, tornando-se nessas condições, desnecessário o cálculo da entalpia de excesso, por serem pequenas quando comparados com os restantes termos.

3) Condições do equilíbrio com eficiência de estágio de Murphree ($K = 3$).

A eficiência de estágio de Murphree é definida por:

$$\eta_{n,i} = \frac{y_{n,i} - y_{n-1,i}}{K_{n,i} x_{n,i} - y_{n-1,i}} \quad (3.34)$$

a qual é uma medida da aproximação do equilíbrio, sendo $K_{n,i}$ a razão de equilíbrio, como vimos no item 3.2.3 dado pela equação (3.23).

$$K_{n,i} = \left[\frac{\gamma_i f_i^0}{\phi_i P} \right]_n \quad (3.23)$$

A equação (3.34) pode ser rearranjada para fornecer as seguintes funções discrepâncias:

$$F_3(n,i) = \eta_{n,i} K_{n,i} V_n \frac{x_{n,i}}{L_n} - v_{n,i} + (1 - \eta_{n,i}) v_{n-1,i} \frac{V_n}{V_{n-1}} = 0 \quad (3.35)$$

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

Para o refulvador a eficiência é igual a 1 para todos

os componentes:

$$\eta_{1,i} = 1 \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, M$$

Neste trabalho, vamos considerar que as eficiências do prato de todos componentes são idênticas, isto é:

$$\eta_n = \eta_{n,1} = \eta_{n,2} = \dots = \eta_{n,M}$$

Assim sendo, as equações (3.35) se tornam:

$$F_3(n,i) = \eta_n K_{n,i} V_n \frac{\ell_{n,i}}{L_n} - v_{n,i} + (1 - \eta_n) v_{n-1,i} \frac{V_n}{V_{n-1}} = 0 \quad (3.36)$$

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

Portanto as funções discrepâncias $F_K(n,i)$ para $K = 1, 2$ e 3 , são quantidades que deverão ser satisfeitas pelas variáveis independentes $v_{n,i}$, $\ell_{n,i}$ e T_n .

As equações (3.31), (3.32) e (3.36) formam um vetor das funções discrepâncias:

$$\underline{F}(\underline{X}) = \begin{bmatrix} \underline{F}_1 \\ \underline{F}_2 \\ \underline{F}_3 \end{bmatrix} = 0 \quad (3.37)$$

onde: $\underline{F}_K$ contém todas as equações de balanço de cada componente a cada estágio.

Desta forma, as funções vetoriais $\underline{F}_1$ e $\underline{F}_3$ contém $N.M$ realções e $\underline{F}_2$ somente N , formando um total de $N(2M+1)$ elementos no vetor $\underline{F}(\underline{X})$.

A resolução das funções discrepâncias nos permite encontrar igual quantidade de incógnitas (variáveis independentes) $\underline{X}$, isto é:

$$\underline{X} = \begin{bmatrix} \underline{\ell} \\ \underline{v} \\ \underline{I} \end{bmatrix} \quad (3.38)$$

onde: o vetor $\underline{\ell}$ compreende de todos os elementos $\ell_{n,i}$, $\underline{v}$ de $v_{n,i}$ e $\underline{I}$ de todos os T_n , formando um total de $N(2M+1)$ elementos, resultando num sistema de equações algébricas.

Uma vez encontrado o valor de todos os elementos de $\underline{X}$, conheceremos então a vazão e composição dos produtos formados, os perfis de temperatura e composição ao longo da coluna e as energias requerida (QR) e retirada (QC).

3.5.2 - Resolução do sistema de equações

Nesta seção vamos descrever um método para resolver o sistema de equações apresentados no ítem anterior. Como se pode ver, uma separação de um sistema binário através de uma coluna de destilação com 20 estágios, resulta num sistema de 100 equações com igual quantidade de incógnitas. Portanto, a utilização de recursos computacionais e de métodos matemáticos que minimizam o uso de memórias e do tempo de processamento é fundamental, dado a esse elevado número de equações.

Como as funções discrepâncias não são lineares, será utilizado o método de Newton-Raphson generalizado para resol-

vê-las. De acordo com esse método tem-se:

$$\left[\frac{\partial \underline{F}^P(\underline{X})}{\partial \underline{X}} \right] \begin{bmatrix} \Delta \underline{X} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \underline{F}^P(\underline{X}) \end{bmatrix} \quad (3.39)$$

onde: $\left[\frac{\partial \underline{F}^P(\underline{X})}{\partial \underline{X}} \right]$ é a matriz Jacobiana de $\underline{F}$ na iteração P e

$$\begin{bmatrix} \Delta \underline{X} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{X}^{P+1} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \underline{X}^P \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

Como as funções discrepâncias de um estágio n qual - quer, envolvem somente variáveis do estágio $n + 1$, n e $n - 1$, então as derivadas parciais de variáveis de todos os estágios, exceto estes três, serão nulas.

Deste modo, podemos agrupar as equações e variáveis, de tal modo a reduzir o número de memórias e cálculos requeridos, diminuindo consequentemente o tempo de processamento. Conforme a referência (14) isto é alcançado se agruparmos as funções discrepâncias da forma:

$$\underline{F}(\underline{X}) = \begin{bmatrix} \underline{F}_1(\underline{X}) \\ \underline{F}_2(\underline{X}) \\ \vdots \\ \underline{F}_N(\underline{X}) \end{bmatrix} \quad (3.41a)$$

onde: $\underline{F}_a(\underline{X})$ com $a = 1, 2, \dots, N$ são funções discrepâncias do estágio a , e constituídos de funções na seguinte ordem:

$$\underline{F}_a(\underline{X}) = \begin{bmatrix} F_1(a, 1) \\ F_1(a, 2) \\ \vdots \\ F_1(a, M) \\ F_3(a, 1) \\ F_3(a, 2) \\ \vdots \\ F_3(a, M) \\ F_2(a) \end{bmatrix} \quad (3.41b)$$

onde: $F_K(a, i)$ é a função discrepância do tipo K , no estágio a e do componente i

em que: $K = 1$ para balanço de massa

$K = 2$ para balanço de energia e

$K = 3$ para equilíbrio

$a = 1, 2, \dots, N$ e

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

Ainda, se agruparmos as variáveis independentes de modo:

$$\underline{X} = \begin{bmatrix} \underline{X}_1 \\ \underline{X}_2 \\ \vdots \\ \underline{X}_N \end{bmatrix} \quad (3.42a)$$

onde: $\underline{X}_a$, com $a = 1, 2, \dots, N$ significa variáveis independentes do estágio a , compreendendo de elementos na

ordem:

$$\underline{X}_a = \begin{bmatrix} \ell(a, 1) \\ \ell(a, 2) \\ \vdots \\ \ell(a, M) \\ T_a \\ v(a, 1) \\ v(a, 2) \\ \vdots \\ v(a, M) \end{bmatrix} \quad (3.42b)$$

onde: $\ell(a, i)$ é a vazão molar de líquido do componente i no estágio a

T_a a temperatura do estágio a

$v(a, i)$ é a vazão molar de vapor do componente i , no estágio a

A realização desta forma de agrupamento tanto para as funções discrepâncias como para as variáveis, resulta numa matriz Jacobiana conforme apresentamos em (3.43).

$$\left[\frac{\partial F(X)}{\partial X} \right] = \begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & 0 & & & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \dots & 0 & A_{N-2} & B_{N-2} & C_{N-2} & 0 \\ \vdots & \vdots & & & & & & & \\ \vdots & \vdots & & \dots & 0 & 0 & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & A_N & B_N \end{bmatrix} \quad (3.43)$$

onde:

$$A_a = \begin{bmatrix} \frac{\partial \underline{F}_a(\underline{X})}{\partial \underline{X}_{a-1}} \end{bmatrix}$$

$$B_a = \begin{bmatrix} \frac{\partial \underline{F}_a(\underline{X})}{\partial \underline{X}_a} \end{bmatrix} \quad e$$

$$C_a = \begin{bmatrix} \frac{\partial \underline{F}_a(\underline{X})}{\partial \underline{X}_{a+1}} \end{bmatrix}$$

em que A_a , B_a e C_a , são submatrizes da matriz Jacobiana.

Como se pode ver, a matriz Jacobiana, tem uma estrutura muito especial, denominada matriz do tipo tridiagonal, pelo fato de conter submatrizes diferentes de zeros apenas ao redor da diagonal.

Para sistemas deste tipo, a resolução se torna fácil com a utilização do método da decomposição em LU da matriz Jacobiana (15), isto é:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \underline{F}(\underline{X})}{\partial (\underline{X})} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U \end{bmatrix} \quad (3.44)$$

em que $\begin{bmatrix} \frac{\partial \underline{F}(\underline{X})}{\partial (\underline{X})} \end{bmatrix}$ seria dado por (3.38) e

$$\begin{bmatrix} L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \beta_2 & I & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \beta_3 & I & 0 & \dots \\ \vdots & 0 & & \dots & 0 & \beta_{N-1} & I & 0 \\ \vdots & \vdots & & & 0 & \beta_N & I \end{bmatrix} \quad (3.45a)$$

$$[U] = \begin{bmatrix} \alpha_1 & c_1 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \alpha_2 & c_2 & 0 & \dots & \dots \\ \vdots & 0 & \alpha_3 & c_3 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & & & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & & & \alpha_{N-1} & c_{N-1} \\ \vdots & \vdots & & & & 0 & \alpha_N \end{bmatrix} \quad (3.45b)$$

α_j 's e consequentemente o cálculo das matrizes L e U.

Portanto, a resolução do sistema dado por:

$$\begin{bmatrix} L^P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U^P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \underline{X} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - \underline{F}^P(\underline{X}) \end{bmatrix} \quad (3.48)$$

é extremamente fácil e pode ser realizada com auxílio das seguintes equações de recorrência (16):

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} G_1^P \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} - \underline{F}_1^P(\underline{X}) \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} G_2^P \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} - \underline{F}_2^P(\underline{X}) \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \beta_2^P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^P \end{bmatrix} \\ &\vdots \\ \begin{bmatrix} G_N^P \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} - \underline{F}_N^P(\underline{X}) \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \beta_N^P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{N-1}^P \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.49)$$

e finalmente:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \Delta \underline{X}_N \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} G_N^P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_N^P \end{bmatrix}^{-1} \\ \begin{bmatrix} \Delta \underline{X}_{N-1} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} G_{N-1}^P - C_{N-1}^P \underline{X}_N^P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_{N-1}^P \end{bmatrix}^{-1} \\ &\vdots \\ \begin{bmatrix} \Delta \underline{X}_1 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} G_1^P - C_1^P \underline{X}_2^P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_1^P \end{bmatrix}^{-1} \end{aligned} \quad (3.50)$$

Com isso, admitindo-se um valor inicial para $\underline{x}$, $\underline{y}$ e $\underline{t}$, formando $\underline{F}^0(\underline{X})$, podemos fazer uma sucessão de iterações, até obtermos valores de $\Delta \underline{X}$'s próximos de zeros; fornecendo-nos então, a solução do sistema de equações algébricas.

Neste trabalho, definimos um resíduo, τ , dado por:

$$r = \frac{N(2M+1)}{2} \sum_{i=1}^M (1/X_i)^2 \quad (3.51)$$

e aceitamos como solução do sistema, quando:

$$r \leq \delta$$

em que: $\delta = 0,01$ para vazões molares de alimentação de até 10^6 moles/h e

$0,01 < \delta \leq 3,0$ para vazões molares superiores a 10^6 moles/h.

Esses valores de δ mostraram-se satisfatórios, pois obteve-se resultados idênticos com menores valores de δ , desmerecendo o aumento do tempo de processamento causados pela elevação do número de iterações.

Por outro lado, em virtude da convergência do método de Newton-Raphson depender muito do valor inicial atribuído às variáveis, o seguinte método foi utilizado para o seu cálculo:

$$V_N^0 = D$$

$$L_N^0 = D \times R$$

$$V_{N-1}^0 = L_N^0 - F_N + S_N^L + S_N^V + D$$

$$L_a^0 = L_{a+1}^0 - S_a^L + (1 - \xi_a) F_N$$

$$V_{a-1}^0 = V_a^0 + S_a^V - \xi_a F_N$$

$$\text{com } a = N + 2 - n \text{ e } n = 3, 4, 5, \dots, N$$

$$L_1^0 = L_2^0 - S_1^L - \xi_1 F_1 - V_1^0$$

onde: D é o destilado

R a razão de refluxo

S^L, S^V a vazão molar da retirada lateral

ξ a fração de vapor alimentada em moles

$$F_n = \sum_{i=1}^M f(n,i)$$

que são variáveis especificadas.

Para: $F^T = \sum_{n=1}^N F_n$ e $F_i^C = \sum_{n=1}^N f(n,i)$

então: $L_n^0(n,i) = \frac{F_i^C}{F^T} \times L_n^0$ (3.52)

$$V_n^0(n,i) = \frac{F_i^C}{F^T} \times V_n^0 \quad \begin{array}{l} \text{com } n = 1, 2, \dots, N \\ i = 1, 2, \dots, M \end{array}$$

O valor inicial da temperatura do estágio, será dado por:

$$T_n^0 = TB + \frac{(n-1)}{N} (TT - TB) \quad \text{com } n = 1, 2, \dots, N$$

onde: TT é a temperatura no topo da coluna e

TB a temperatura no fundo da coluna

que são também valores aproximados e especificados como sendo respectivamente a maior e a menor temperatura de ebulição dos componentes que compõem a mistura.

Para maior garantia da convergência do método, tivemos o cuidado de manter os valores de ΔX de modo a não ultra-

passar um máximo estabelecido, isto é:

$$\Delta(T_n) \leq 10 = TMAX$$

$$\Delta(l_{n,i}) \leq F_i^C \times R = FLMAX_i$$

$$\Delta(v_{n,i}) \leq F_i^C \times R = FVMAX_i$$

3.5.3 - Otimização do número de estágios

Como dissemos no início da seção, o número de estágios é uma variável especificada. Para eliminar o uso de números de estágios superior ao necessário, isto é, estágios em que a separação já não ocorre, utilizamos aqui, um método de otimização simplificado de tal modo a obter a mesma qualidade dos produtos com o número mínimo de estágios. Este método compreende em comparar a fração molar dos componentes tanto na fase vapor como no líquido, de dois estágios consecutivos, de modo a computar o número de vezes em que a diferença de frações de ambas as fases foram menores que 0,001. Subtraindo do número de estágios especificado, o número computado, obteremos assim o número mínimo de estágios. Estudos preliminares mostraram que este método é satisfatório, apesar da quase duplicação do tempo de processamento.

No apêndice (B) apresentamos o diagrama de blocos do programa que realiza o cálculo da coluna conforme metodologia descrita nas seções (3.2) a (3.5).

3.6 - COLUNA DE DESTILAÇÃO PARA ETANOL-ÁGUA - SEU CÁLCULO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

O procedimento de cálculo da coluna descrito na seção anterior (3.5) é um método geral podendo ser aplicado em qualquer condições de operação, contanto que o fator de separação da mistura em estudo seja predito corretamente.

Neste trabalho limitamos nossas análises apenas na destilação do sistema etanol-água à pressão atmosférica, cujo procedimento do cálculo e validade da predição de propriedades do equilíbrio líquido-vapor já foram apresentadas.

No início da seção (3.5.1) mencionamos que, para o cálculo da coluna seriam necessários especificar um conjunto de parâmetros de operação, como por exemplo, a razão de refluxo, as vazões das múltiplas alimentações e retiradas laterais. Esta vasta flexibilidade do cálculo resulta numa quantidade inumerável de condições de operação. Como o objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade do uso da técnica de recompressão de vapor na destilação do sistema etanol-água, vamos aplicar o cálculo nas condições conforme apresentamos a seguir:

- Uma única alimentação no estado líquido subresfriado, cuja temperatura, composição e vazão molar serão indicadas em cada configuração analisada.
- Nenhuma retirada lateral.
- A eficiência de Murphree de todos os estágios, exceto o reboiler será idêntica e igual a 70%.

- O estágio de alimentação será o mesmo para todas as configurações, pois estudos preliminares mostraram que o melhor estágio de alimentação está em torno do 6º (sendo o refeedor o 1º estágio).

Verificou-se também que se a alimentação for realizada em estágios muito superiores ao 6º resulta num aumento desnecessário do número total de pratos ou ainda obtenção de destilados com concentração inferior ao azeótropo. Por outro lado, se o estágio de alimentação for muito inferior ao 6º, obtêm-se uma alta concentração de etanol no produto de fundo. Deste modo, o prato de alimentação, neste trabalho, foi fixado como sendo o 6º estágio.

- A pressão de operação da coluna será de 760 mmHg.
- A vazão do destilado será sempre calculada previamente fazendo-se a consideração que o destilado é o etanol azeótropo e poderá conter todo o álcool alimentado. Desta forma, a vazão é encontrada pela razão entre a vazão do etanol alimentado e a fração molar do azeótropo (17), como indica a equação a seguir:

$$D = \frac{\text{vazão molar do etanol alimentado}}{0,8943}$$

Em face das condições de operação que acabamos de apresentar, os cálculos descritos anteriormente foram analisados para várias configurações realizando-se diversas combinações entre diferentes razões de refluxo, composição, temperatura e vazão de alimentação, mantendo-se dentro dos limites indicados na tabela (3.7).

Tabela (3.7) - Limite dos parâmetros das configurações

Parâmetro	Limite inferior	Limite superior
Razão de refluxo	5	30
Composição de alimentação (% etanol: % água)	1:15	15:15
Temperatura de alimentação ($^{\circ}\text{C}$)	25	75
Vazão de alimentação (mol/h)	150	4×10^7

Estes limites superiores e inferiores foram fixados conforme os valores encontrados na prática de destilação de álcool ou através de estudos preliminares do cálculo da coluna como é o caso do limite mínimo da razão de refluxo ser 5. A utilização de valores inferiores a 5, torna difícil a obtenção de destilado azeótropo, operação que foge do escopo deste trabalho que tem como objetivo, analisar o comportamento das configurações que produzem álcool azeotrópico. A diminuição para razão de refluxo inferior a 5, poderia ser compensada com aumento do número de estágios, porém estudos preliminares mostraram que mesmo com a duplicação do número de estágios, foi impossível a obtenção da composição do azeótropo.

No caso da composição e temperatura de alimentação limitamo-nos a utilizar valores que podem ser encontrados na

prática, incluindo processos em que se realiza o pré-aquecimento da alimentação com o produto de fundo.

A variação da vazão molar de alimentação também foi limitada com os dados de processos que envolvem desde mini-destilarias que produzem por base de 200ℓ de etanol/dia até grandes destilarias 120.000ℓ de etanol/dia.

Apesar de em nossos estudos restringirmos as condições de operação conforme apresentamos, verificamos existirem ainda, uma variedade muito grande de configurações da coluna de destilação. Assim sendo, foi possível realizar uma análise completa fazendo-se uma combinação adequada desses parâmetros como veremos mais adiante.

3.6.1 - Perfil de temperatura e composição ao longo da coluna

(i) Perfil de temperatura

Apresentamos na tabela (3.8) as configurações que serão analisadas nesta seção. Nesta tabela, a nomenclatura T_f , C_f e V_f são respectivamente a temperatura, composição e vazão molar total da alimentação.

Tabela (3.8) - Configurações da coluna

Configuração	R	$T_f(^{\circ}\text{C})$	C_f	$V_f(\text{mol/h})$
1	30	65	1:15	10.000
5	10	65	1:15	10.000
19	30	65	15:15	10.000
25	30	25	1:15	7.081

Como o perfil de temperatura não é influenciado pela vazão molar da alimentação, os perfis obtidos nas configurações indicados na Tabela (3.8) são apresentados nas figuras (3.3a,b,c). Podemos notar pelas figuras que há uma acentuada variação de temperatura nos primeiros 10 estágios, e ao redor do prato de alimentação ocorre uma pequena mudança de comportamento. A partir do 15º estágio a variação de temperatura entre os pratos é cerca de décimos de grau, tornando-se imperceptíveis nas figuras.

Apesar de apresentarmos os perfis de temperatura para apenas 5 configurações, resultados similares foram obtidos para as demais configurações.

(ii) Perfil de composição

De modo idêntico ao item anterior, analisamos os perfis de composição para as mesmas configurações. As figuras (3.4a e b) apresentam os perfis tanto da fase vapor como do líquido, para duas razões de refluxo e duas composições respectivamente. Os perfis de composição para diferentes temperaturas de alimentação não foram apresentados nas figuras, pois a variação do perfil é mínima neste caso.

Pelas figuras (3.4a e b) podemos notar que de modo análogo ao perfil de temperatura ocorre uma elevada variação de composição nos 10 primeiros estágios. Porém, apesar das figuras (3.3a,b e c) indicarem que não há variação de temperatura a partir do 15º estágio, pelas figuras (3.4a e b) notamos, no entanto, que há uma variação na composição, o que se deve à própria característica da curva de equilíbrio, em que a va-

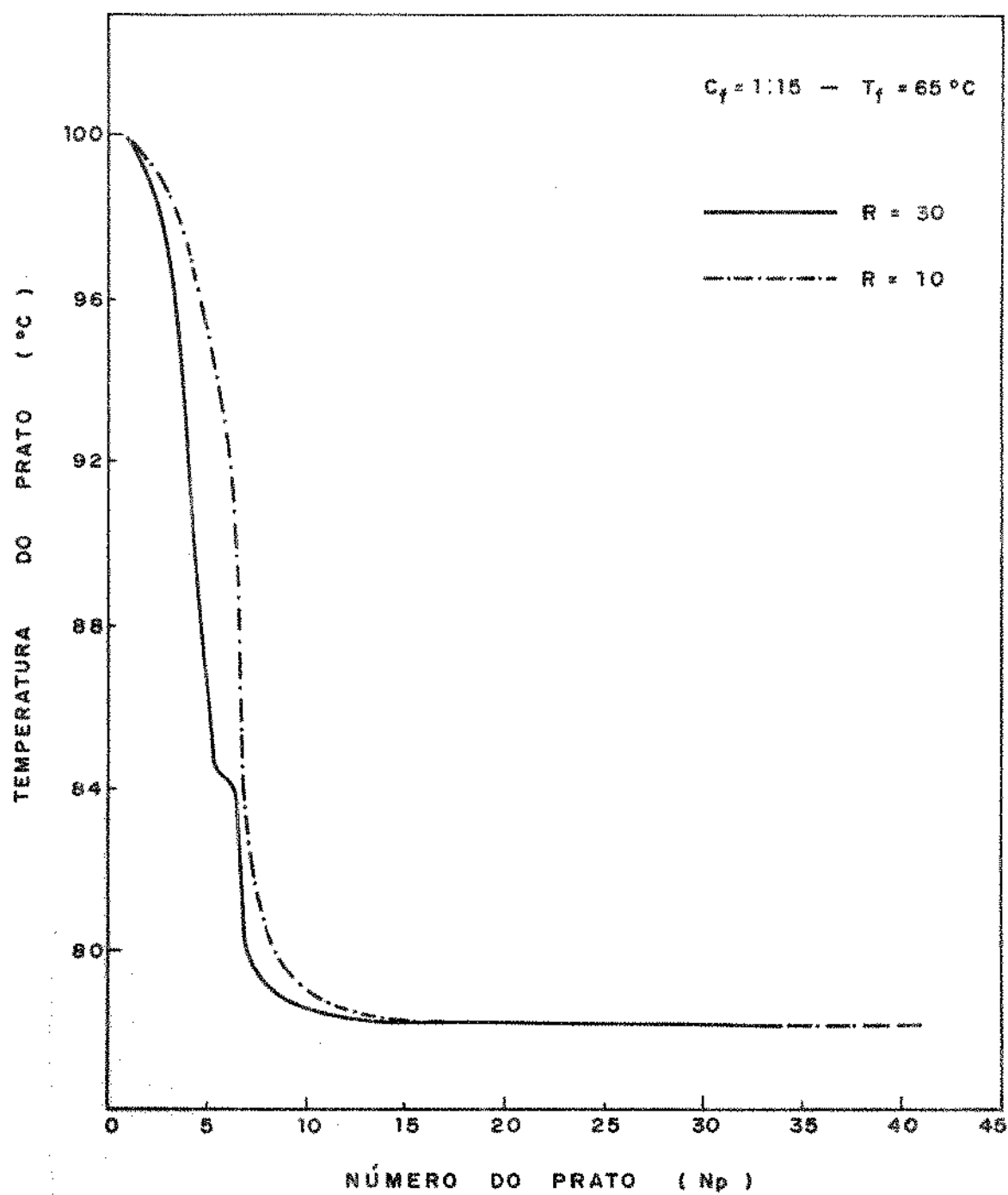


Figura (3.3a) Perfil de temperatura para duas razões de refluxo

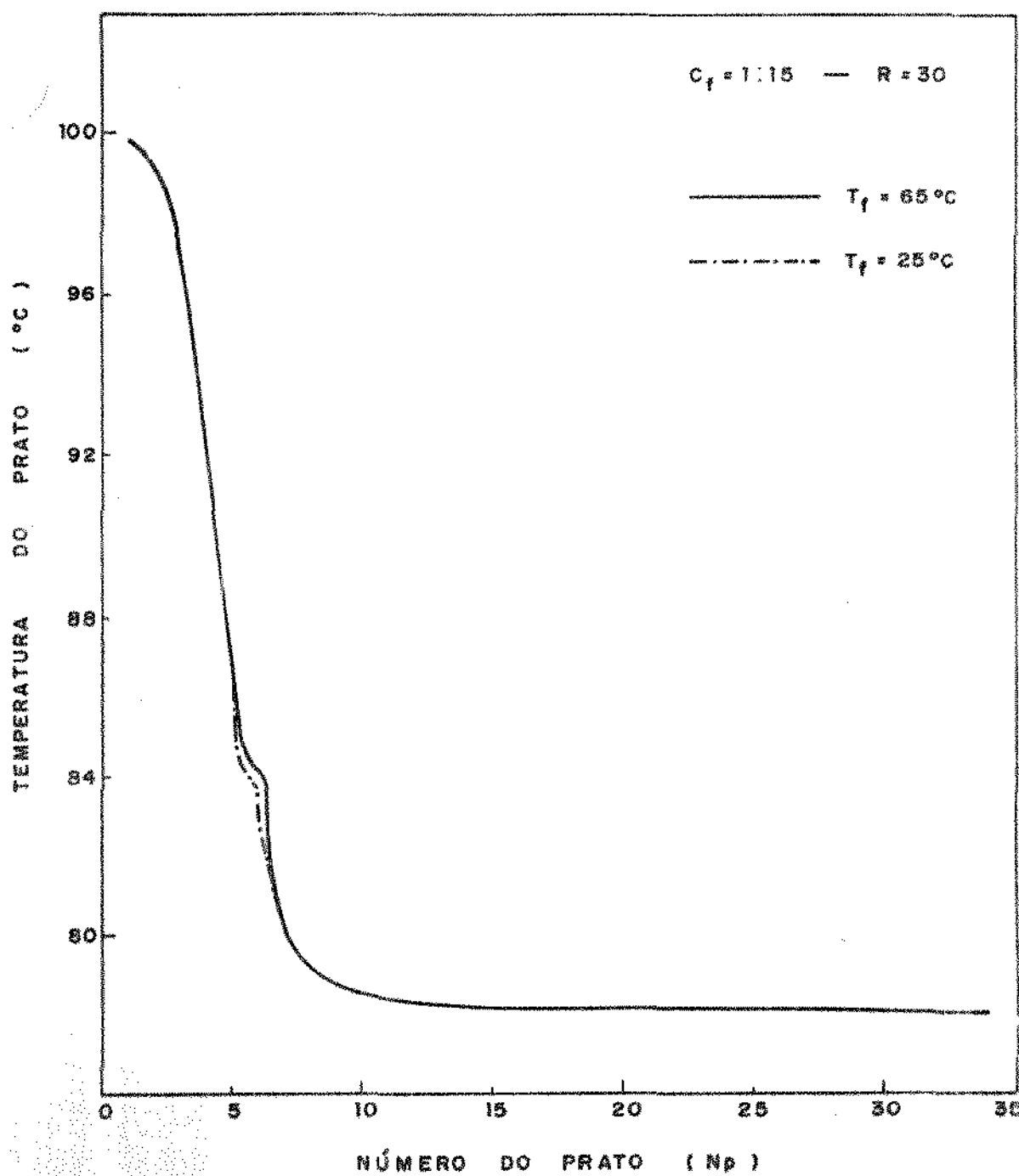


Figura (3.3 b) Perfil de temperatura para duas temperaturas de alimentação

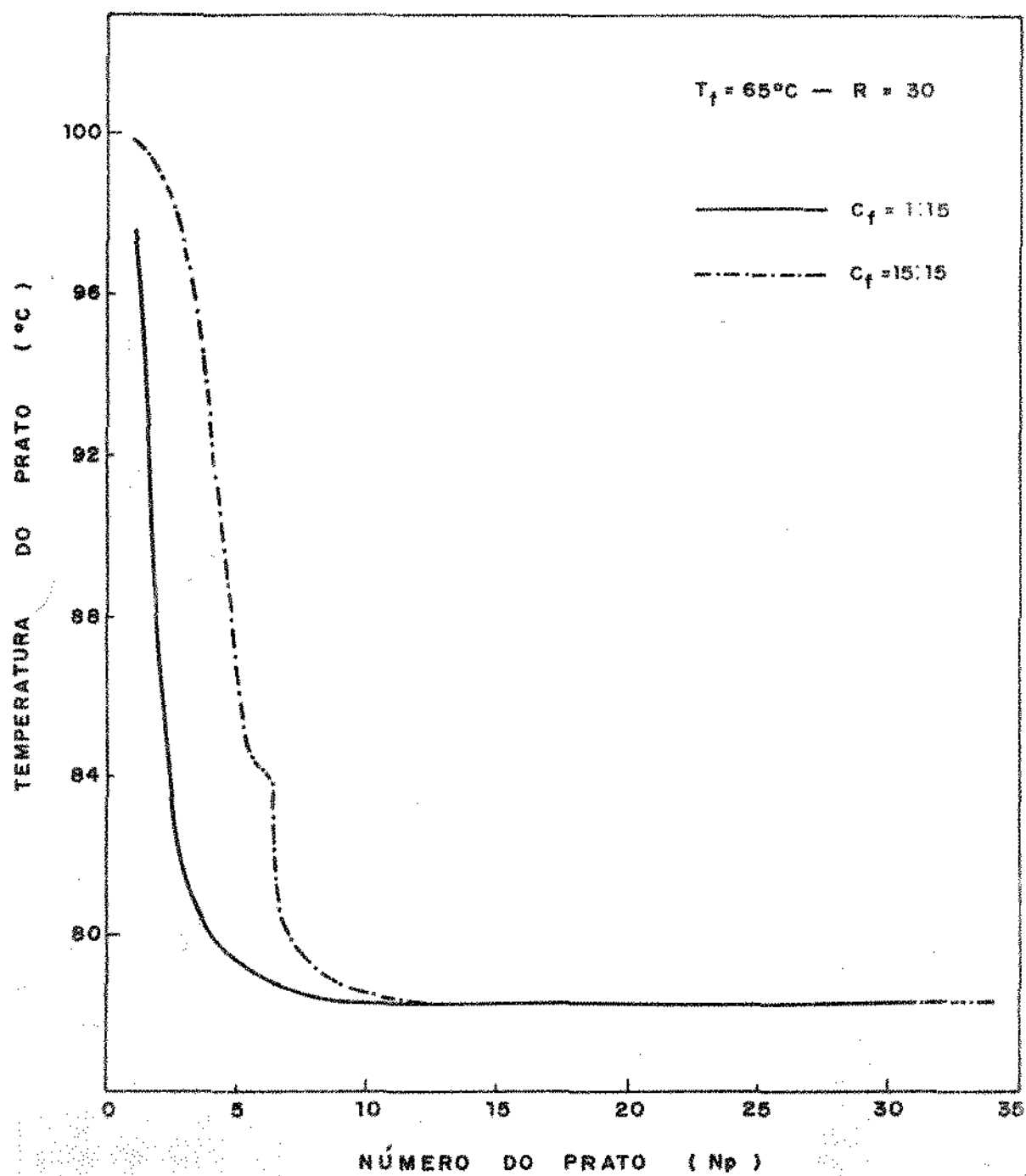


Figura (3.3 c) Perfil da temperatura para duas composições de alimentação

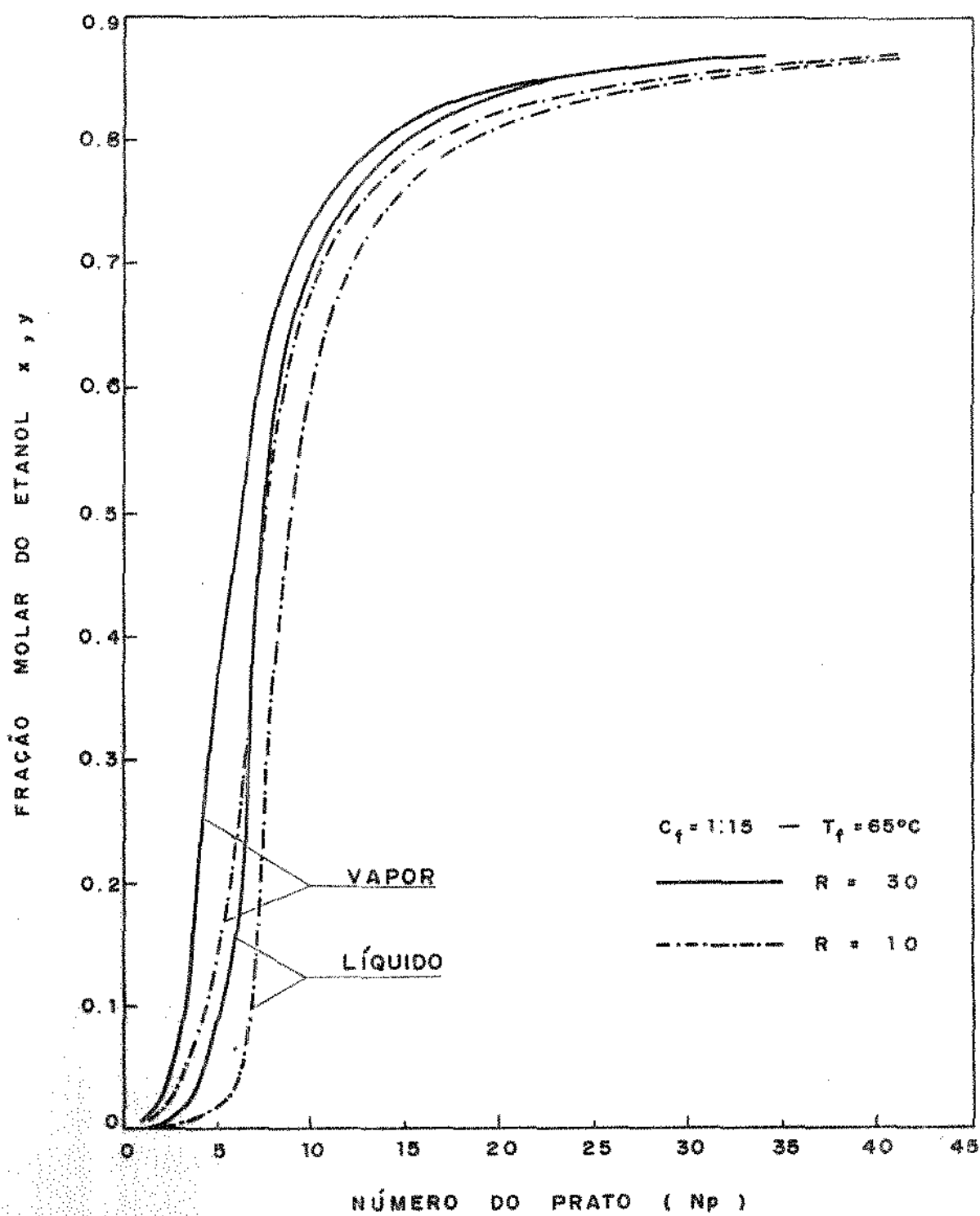


Figura (3.4a) Perfil de composição para duas razões de refluxo

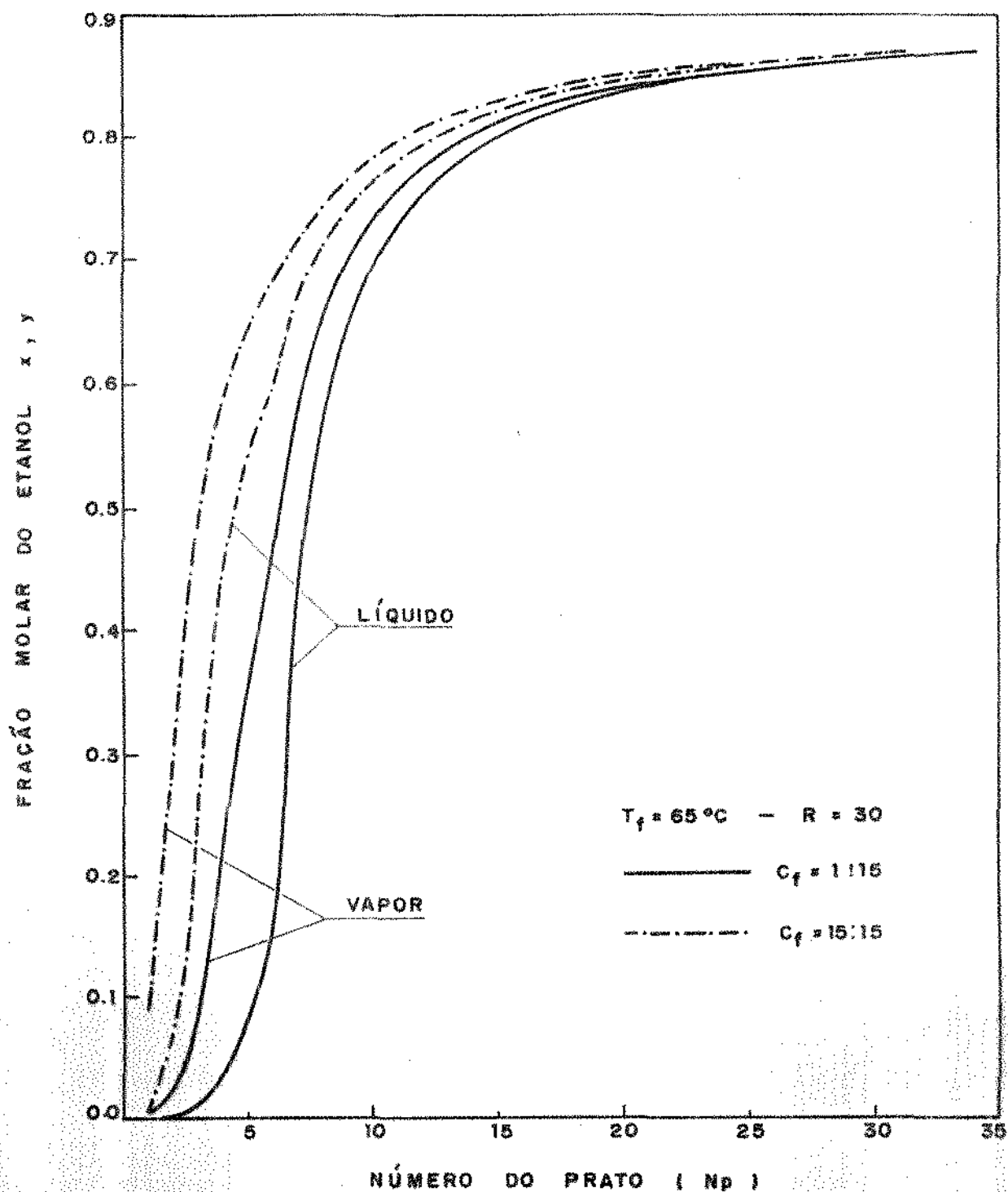


Figura (3.4 b) Perfil de concentração para duas composições de alimentação

riação da temperatura é mínima para composições superiores a 70% molar de etanol, como mostra a figura (3.1).

Perfis análogos às da figura (3.4) foram obtidos para as demais composições.

3.6.2 - Número de estágios de equilíbrio otimizados

O estudo da viabilidade da utilização da técnica de recompressão de vapor na destilação do sistema etanol-água será realizada por uma série de análises da dependência da energia recuperada com os parâmetros de operação da coluna. No entanto sabemos também que o aspecto energético bem como as dimensões do equipamento de destilação estão diretamente relacionando com as condições de operação.

Nesta seção, vamos analisar um dos aspectos fundamentais do dimensionamento da coluna, o número total de estágios, que traduz em última análise, a capacidade de separação.

Outros aspectos de dimensionamento, como por exemplo, a separação entre os pratos, a altura do vertedouro, são fatores que influenciam no desempenho de cada estágio. Desta forma, o efeito destes parâmetros de dimensionamento estão incluídos nos cálculos, em termos da eficiência dos pratos, que assumimos ser de 70%, como vimos anteriormente.

Nestas condições, na presente seção iremos apresentar a análise do efeito da composição, temperatura de alimentação e da razão de refluxo sobre o número total de pratos otimizados. A minimização do número de estágios foi realizada em todas as configurações, conforme o método descrito no item

(3.5.3).

3.6.2.1 - Efeito da temperatura de alimentação (T_f)

A fim de analisarmos o efeito da temperatura sobre o número total de estágios (incluindo o refulvedor e o condensador), os cálculos descritos, foram aplicados para várias configurações com diferentes razões de refluxo e composições de alimentação. Os resultados obtidos para a temperatura de alimentação variando de 25 a 75°C são apresentados na tabela (3.9).

Tabela (3.9) - Variação do nº de estágios com a temperatura

Configuração		$T_f (^{\circ}\text{C})$					
C_f	R	25	35	45	55	65	75
1:15	10	40	40	40	41	41	41
1:15	15	37	37	37	37	37	37
1:15	30	34	34	34	34	34	34
5:15	5	60	60	60	60	60	60
5:15	10	38	38	38	38	38	38
5:15	30	32	32	32	32	32	32
10:15	30	31	31	31	31	31	31
15:15	30	31	31	31	31	31	31

Podemos observar pela tabela (3.9) que o número de estágios não depende da temperatura de alimentação, exceto para a composição de 1:15 e usando uma razão de refluxo de 10,

tendo-se obtido neste caso uma variação de apenas um prato, o que não é significativo em face dos 40 estágios necessários para a separação desejada.

3.6.2.2 - Efeito da vazão de refluxo

Tendo-se como base, a independência do número total de estágios com a temperatura de alimentação, conforme os resultados obtidos anteriormente, a análise do efeito da razão de refluxo sobre esta quantidade foram realizados para várias configurações com uma única temperatura, porém com diferentes composições de alimentação.

Os resultados dos cálculos obtidos para configurações com temperatura de alimentação a 65°C , estão apresentados na tabela (3.10).

Tabela (3.10) - Variação do Nº de estágios com razão de refluxo.

$T_f = 65^{\circ}\text{C}$	Composição (C_f)			
R	1:15	5:15	10:15	15:15
5	-	60	60	60
10	41	38	38	37
15	37	35	34	34
20	35	34	33	33
25	34	33	32	32
30	34	32	31	31

Pela tabela (3.10) podemos observar que o efeito da razão de refluxo sobre o número total de estágios é considerável, principalmente nas faixas onde esta razão toma valores inferiores a 15. A maior variação ocorre quando aumentamos a razão de reciclo de 5 para 10, diminuindo o número de estágios em cerca de 40%. Por outro lado, no intervalo de razões entre 15 a 30, verifica-se que o número total de estágios praticamente independe da razão de refluxo, ocorrendo somente uma diminuição de apenas cerca de 10% no número total de estágios com a duplicação da razão de reciclos.

Na tabela (3.10) o número de pratos correspondentes à configuração com composição de 1:15 a $R = 5$, não é apresentada, pois neste caso, não foi possível obter um destilado azeotrópico com 60 estágios de equilíbrio. Ao analisarmos o perfil de concentração obtida nesta configuração, observamos que nos 30 últimos estágios a variação da fração molar entre os estágios era mínima, isto é, a maioria menor que 0,001 (diferença mínima entre as frações molares de dois estágios consecutivos assumidos no método de otimização - ver seção 3.5.3). Deste modo, a realização do método de otimização do número de pratos foi impossível.

3.6.2.3 - Efeito da composição de alimentação (C_f)

A análise do efeito da composição de alimentação sobre o número total de estágios será realizado de modo análogo ao item anterior, isto é, os cálculos da coluna serão aplicados para configurações que tem a mesma temperatura de alimen-

tação.

Na tabela (3.11) apresentamos os resultados para as configurações com temperatura de alimentação a 65°C , e várias razões de refluxo. Pela tabela, podemos observar que a composição de alimentação não tem influência pronunciada sobre o número total de estágios. O aumento da composição de 1:15 (2% molar) para 15:15 (23% molar) causa diminuição de apenas 4 estágios, isto é, no máximo uma variação de 13% no número total de estágios.

Tabela (3.11) - Variação do Nº de estágios com a composição

Composição	Configuração $T_f = 65^{\circ}\text{C}$			
(vol. EtOH: vol. H_2O)	R = 10	R = 15	R = 20	R = 30
1:15	41	37	35	34
5:15	38	35	34	32
10:15	38	34	33	31
15:15	37	34	33	31

3.6.3 - Análise comparativa entre a energia removida pelo condensador e requerida pelo refeedor.

A separação de destilação é energeticamente intensiva, necessitando-se de fornecer energia de vaporização no refeedor. Por outro lado, nas colunas convencionais, é requerido também uma remoção de energia do vapor de topo para condensação. Essa energia que se retira no condensador, geralmente não é aproveitada eficientemente, apesar do potencial ener

gético ser considerável.

Nesta seção vamos apresentar este aspecto energético de destilação comparando a energia removida no condensador (QC) e requerida pelo refulvador (QR) em termos da razão QR/QC, para várias configurações.

O cálculo dos termos QC e QR será realizado conforme descrevemos nas seções anteriores, respectivamente pelas equações (3.33a e b).

A razão QR/QC das configurações para diferentes composições de alimentação (C_f) e razões de refluxo (R) para a mesma vazão molar total (V_f) e temperatura (T_f) é apresentada na tabela (3.12).

Tabela (3.12) - Razão QR/QC

C_f (vol.EtOH/vol.H ₂ O)	V_f (mol/h)	T_f (°C)	QR/QC		
			R = 10	R = 20	R = 30
1:15	1×10^4	65	1,39	1,19	1,13
5:15	1×10^4	65	1,16	1,08	1,05
10:15	1×10^4	65	1,13	1,06	1,04
15:15	1×10^4	65	1,12	1,06	1,04

Os resultados apresentados na tabela (3.12) indicam que a razão QR/QC diminui com o aumento da razão de refluxo e composição da alimentação. O mesmo comportamento pode ser encontrado com as demais vazões e temperatura de alimentação como apresentamos na tabela (3.13), onde a razão QR/QC é calculada para duas composições e duas temperaturas a razão de re-

fluxo 30 e várias vazões de alimentação.

Tabela (3.13) - Razão QR/QC

C_f (vol. EtOH:vol. H ₂ O)	V_f (mol/h)	R	QR/QC	
			$T_f = 25^{\circ}\text{C}$	$T_f = 50^{\circ}\text{C}$
1:15	7×10^4	30	1,24	1,17
1:15	1×10^5	30	1,24	1,17
1:15	4×10^6	30	1,24	1,17
5:15	1×10^3	30	1,08	1,06
5:15	7×10^4	30	1,08	1,06
5:15	9×10^5	30	1,08	1,06

Por outro lado e pela tabela (3.13) podemos observar que a razão QR/QC independe da vazão de alimentação.

Para analisar a variação de QR/QC com a temperatura de alimentação, apresentamos na tabela (3.14) os resultados obtidos para configurações com mesma vazão e razão de refluxo a várias temperaturas e composições de alimentação.

Pela tabela (3.14) verifica-se que a razão QR/QC diminui com o aumento da temperatura de alimentação.

Nesta mesma tabela, apresentamos também os dois maiores valores da razão QR/QC obtidos em todas as configurações estudadas neste trabalho (ver tabela 3.7).

Deste modo, pelas tabelas (3.12, 13 e 14) podemos observar que QR é no máximo 73% e no mínimo 4% superior a QC.

Tabela (3.14) - Razão QR/QC

C_f (vol.EtOH: vol.H ₂ O)	V_f (mol/h)	R	QR/QC					
			$T_f(^{\circ}\text{C})$					
			25	35	45	55	65	75
1:15	1×10^4	30	1,24	1,21	1,19	1,16	1,13	1,10
5:15	1×10^4	30	1,08	1,07	1,06	1,06	1,05	1,04
10:15	1×10^4	30	1,05	1,05	1,05	1,05	1,04	1,04
15:15	1×10^4	30	1,05	1,05	1,04	1,04	1,04	1,04

Em sumário e em face dos resultados da tabela (3.14) verifica-se que a relação QR/QC diminui com o aumento da razão de refluxo, do teor em etanol e da temperatura da alimentação.

3.6.4 - Parâmetros que influenciam a energia requerida no re-fervedor.

Uma vez que o objetivo é o estudo da técnica de compressão de vapor em colunas de destilação, o conhecimento preciso da energia requerida no re-fervedor em várias situações operacionais deverá ser realizado.

Nesta seção, estudaremos o efeito da vazão, composição e temperatura de alimentação e razão de refluxo sobre a energia requerida no re-fervedor.

3.6.4.1 - Efeito da vazão de alimentação (V_f)

O cálculo da energia requerida é realizada para várias configurações da coluna. Os resultados obtidos para duas composições de alimentação a duas razões de refluxo são apresentadas na figura (3.5a), e na figura (3.5b) para a configuração com composição de 1:15 e razão de refluxo 30 a duas temperaturas.

Pelas figuras (3.5a e b) podemos observar que a energia requerida, QR , é diretamente dependente da vazão de alimentação qualquer que seja a sua configuração, isto é, obedece às equações do tipo:

$$QR = a V_f \text{ ou}$$

$$\ln QR = \ln a + \ln V_f$$

onde: a é uma constante e

V_f a vazão total de alimentação

Nestas condições, para todas as configurações, o coeficiente angular deve ser o mesmo e igual à unidade. Por outro lado, o coeficiente linear a varia com as condições operacionais e depende portanto da concentração, temperatura de alimentação e razão de refluxo.

Estes resultados mostram-se coerentes na medida em que a vazão molar da alimentação só influi no diâmetro da coluna, considerando não haver perdas de energia pela parede da coluna.

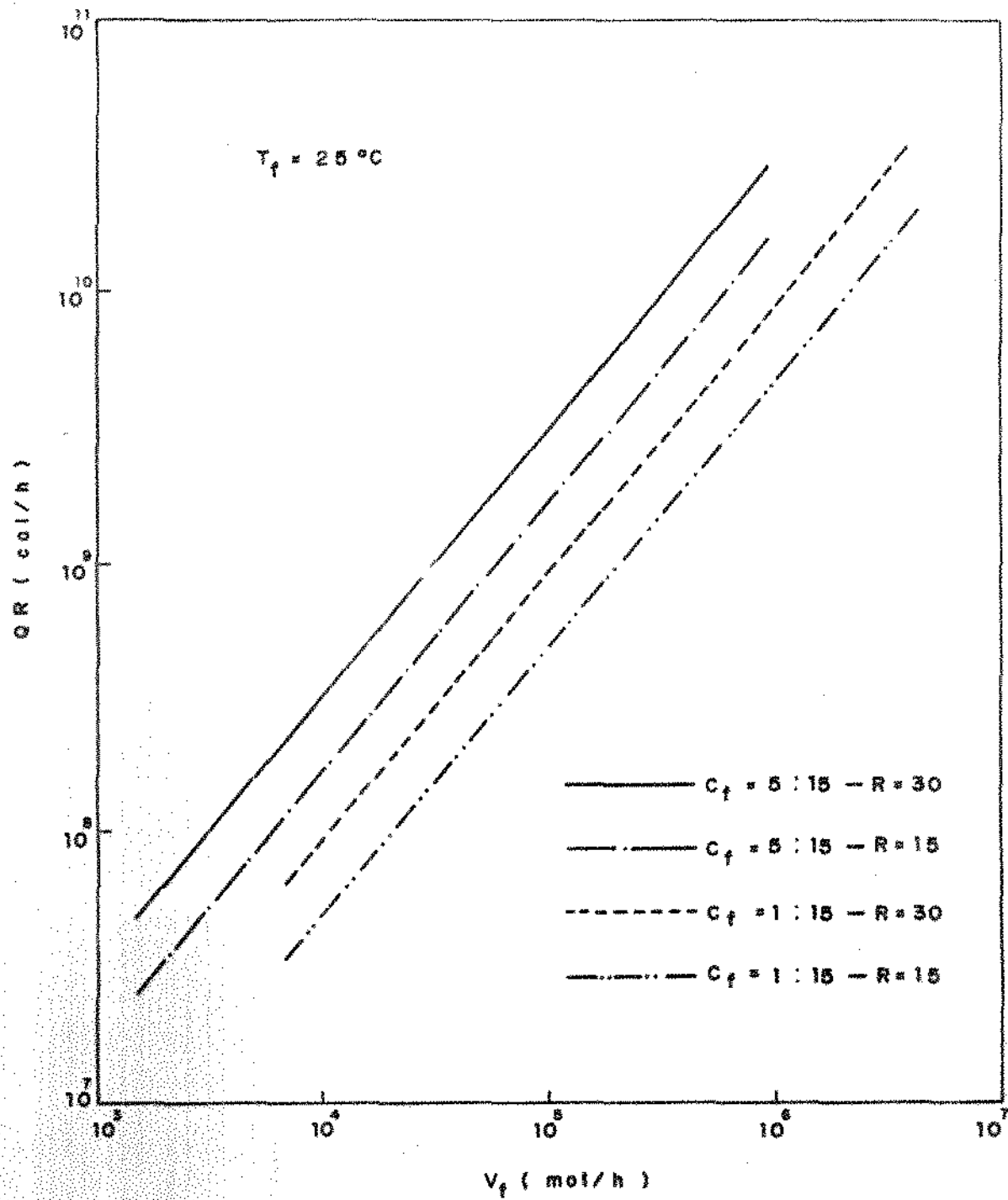


Figura (3.5 a) Energia requerida pelo refeedor

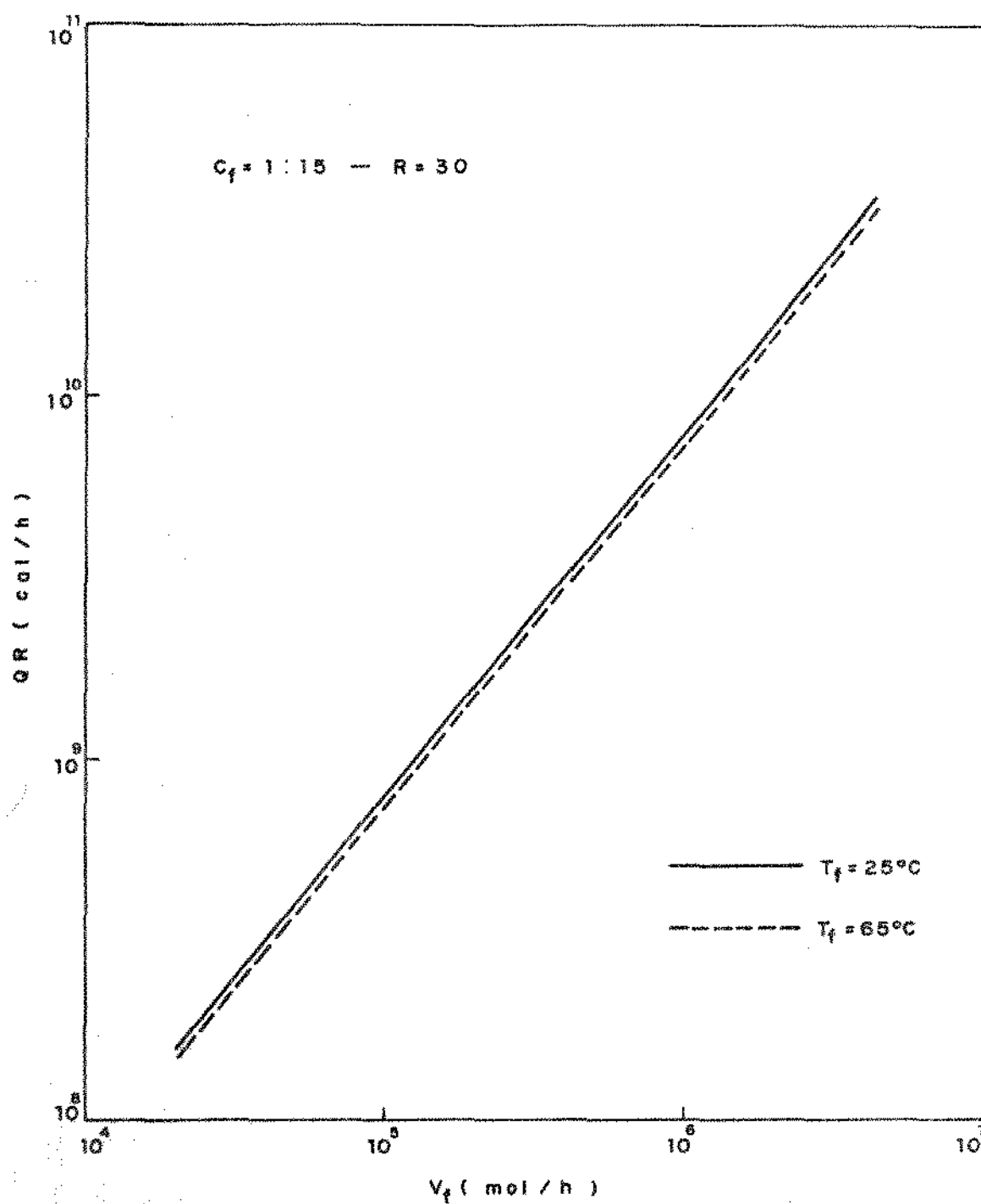


Figura (3.5 b) Energia requerida pelo referedor

3.6.4.2 - Efeito da temperatura de alimentação (T_f)

A fim de analisar a dependência da energia requerida no refeedor (QR) com a temperatura de alimentação, os cálculos da coluna foram aplicados para várias configurações. Na figura (3.6) apresentamos os resultados obtidos para três composições de alimentação e duas razões de refluxos, para uma vazão de 1×10^4 mol/h de alimentação.

Pela figura (3.6) podemos observar que o efeito da temperatura de alimentação sobre a energia requerida no refeedor é função da composição de alimentação e da razão de refluxo. Para configurações com igual composição e razão de refluxo, a energia requerida diminui com o aumento da temperatura de alimentação. Pelos resultados apresentados verifica-se que o aumento da temperatura de 25 para 75°C , para a composição de 15:15, resultou numa queda da energia de 1,3% a $R = 30$ e 5% a $R = 10$. Por outro lado, para a mesma variação de temperatura, para a alimentação de 1:15, obteve-se uma diminuição cerca de 12,5% a $R = 30$ e 24% a $R = 10$.

Mediante a esses resultados, apresentamos uma análise comparativa entre o calor sensível referente ao aquecimento da alimentação de 25 a 75°C e a energia requerida pelo refeedor para as composições de 1:15 e 15:15.

Para a vazão molar de 1×10^4 mol/h, o fluxo de energia devido ao calor sensível é de $1,1 \times 10^7$ cal/h, e QR num valor de $7,9 \times 10^7$ cal/h, para a composição de 15:15 e razão de refluxo de 30, isto é, a energia necessária para o aquecimento de 25 a 75°C é apenas 1,4% de QR. Por outro lado, no caso

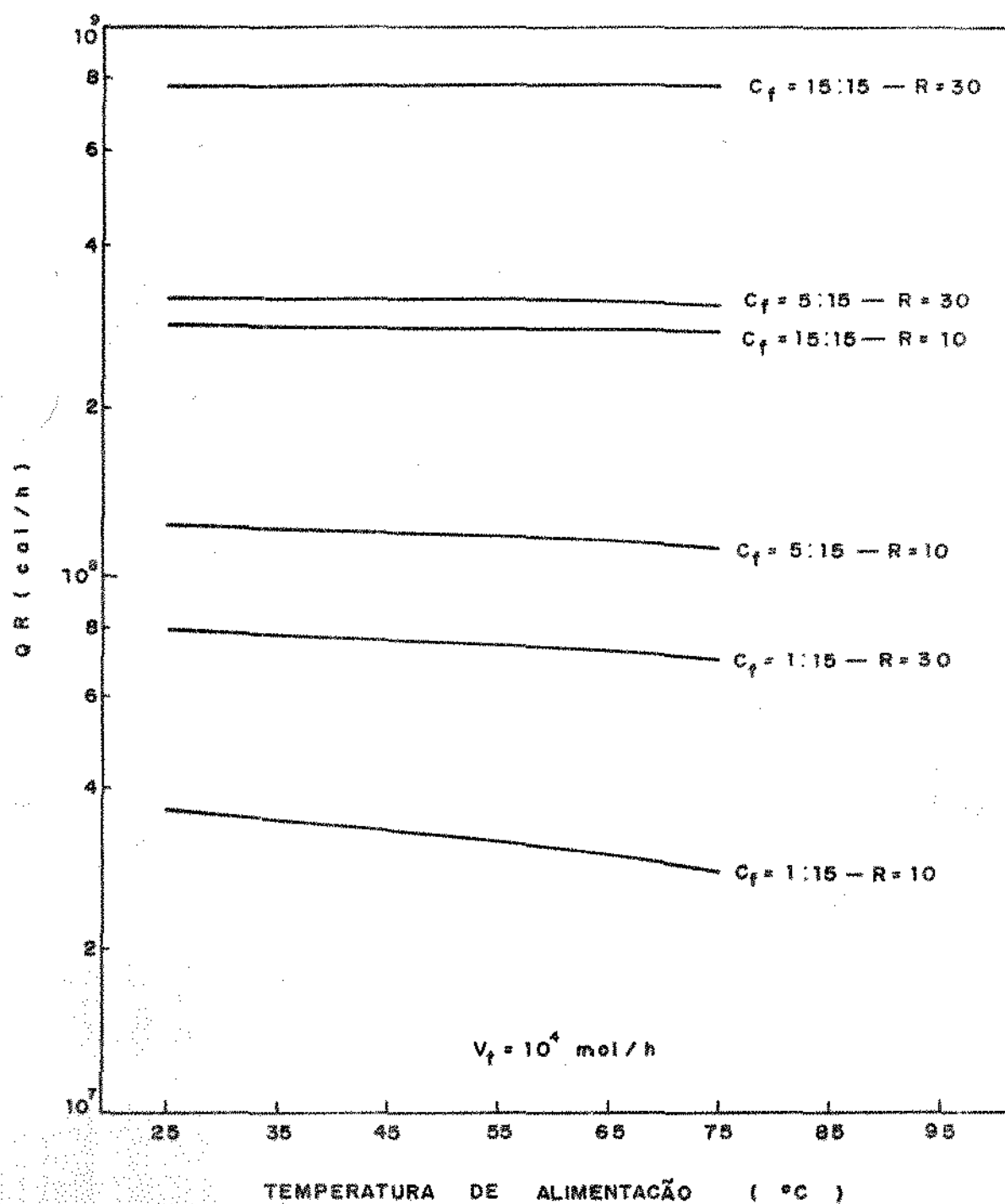


Figura (3.6) Energia requerida pelo refervedor

da composição de 1:15 à mesma razão de refluxo, o fluxo é de $9,8 \times 10^6$ cal/h, sendo QR 80×10^6 cal/h, pelo que o fluxo de energia para aquecimento é nestas condições 12,3% de QR.

Notemos no entanto que os valores relativos apresentados nos indicam tendências de variação, pois o calor sensível é função somente das características (temperatura e composição) da alimentação, e QR varia também com a razão de refluxo.

Deste modo, o efeito da temperatura de alimentação sobre a energia requerida pelo refulvedor, depende do percentual que o fluxo de energia devido ao calor sensível representa sobre a energia a ser fornecida no refulvedor.

3.6.4.3 - Efeito da razão de refluxo (R)

No item anterior, na figura (3.6), apresentamos o efeito da temperatura de alimentação sobre a energia requerida no refulvedor para várias composições de alimentação e duas razões de refluxo. Na análise dos resultados, indicamos que este efeito depende não só da composição da alimentação como também da razão de refluxo. Pela figura (3.6) pode-se observar que a energia requerida no refulvedor é influenciada pela razão de refluxo de modo considerável.

A fim de analisar este efeito, realizaremos vários cálculos, cujos resultados para a vazão molar total de 1×10^4 mol/h e temperatura de alimentação de 65°C estão apresentados na figura (3.7) para quatro composições. Como se pode observar pela figura, o efeito da razão de refluxo sobre a energia a fornecer no refulvedor é considerável. Um aumento na razão

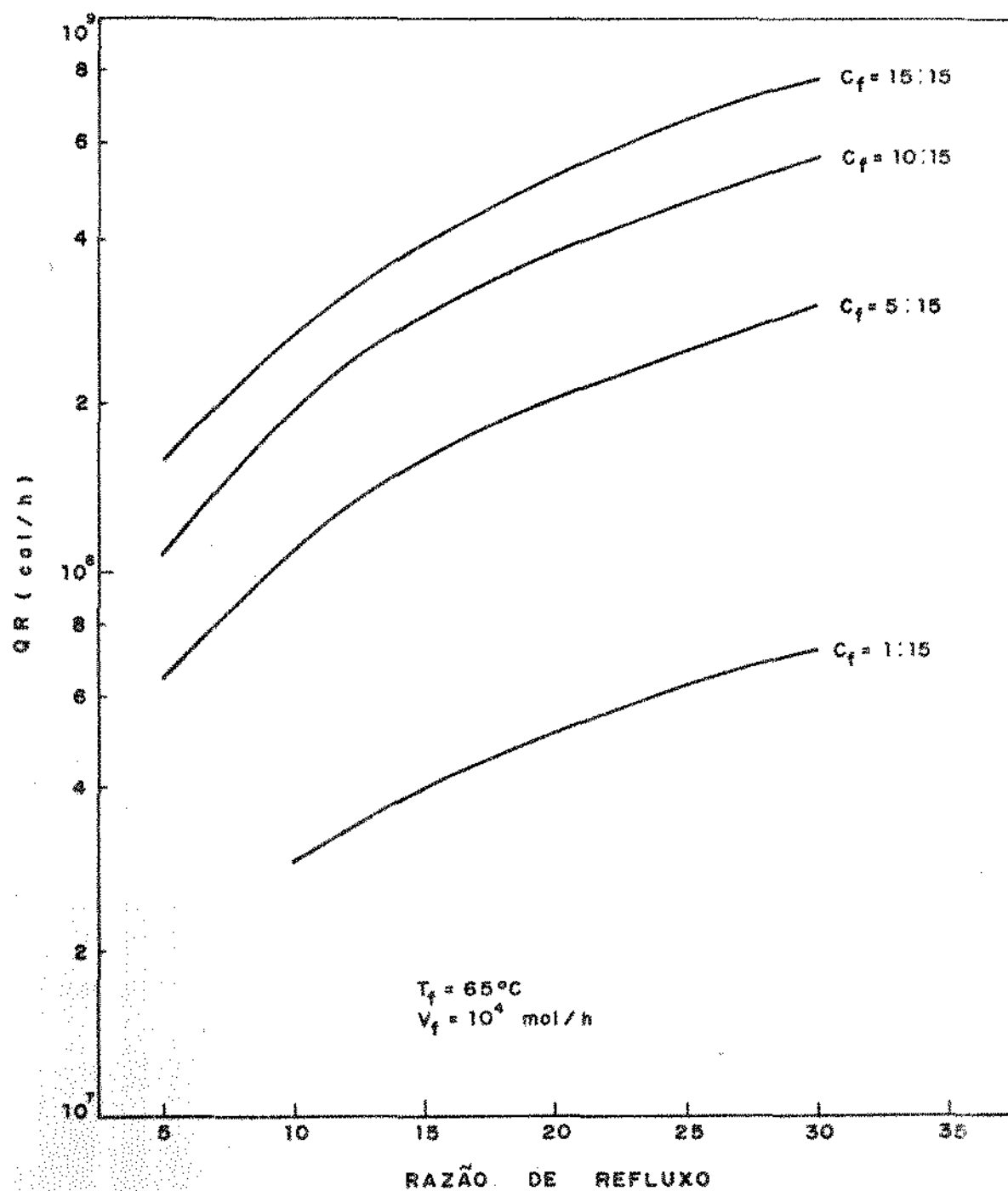


Figura (3.7) Energia requerida pelo reboiler

de refluxo de 5 para 30, exige uma elevação de quase cinco vezes da energia requerida pelo refulvedor para as composições de alimentação de 5:15 a 15:15. Na figura (3.7) não apresentamos o resultado da configuração de 1:15 a $R = 5$, uma vez que, neste caso, não obtivemos um destilado azeótropo conforme citamos anteriormente. No entanto, a análise realizada, também se enquadra a esta configuração, verificando-se um aumento cerca de 2,5 vezes na energia requerida, quando elevamos a razão de refluxo de 10 para 30.

3.6.4.4 - Efeito da composição de alimentação (C_f)

Neste item, analisaremos o efeito da composição de alimentação sobre a energia requerida no refulvedor. A fim de analisar este aspecto, apresentamos na figura (3.8a) os resultados para configurações com temperatura de alimentação a 25 e 65°C, e razão de refluxo de 10 e 30 respectivamente, a uma vazão molar total de alimentação de 1×10^4 mol/h. Pela figura podemos observar que a composição influi de modo considerável na energia necessária no refulvedor, QR, uma vez que um aumento na composição de alimentação de 1:15 a 15:15, resulta uma elevação de 8 a 10 vezes em QR.

Esses resultados parecem ser contraditórios, uma vez que, numa primeira análise, nos levam a pensar que para soluções menos concentradas em etanol, tendo uma quantidade de água superior ao álcool e sendo a entalpia de vaporização da água maior que a do álcool, necessitaríamos consequentemente, de fluxos de energia mais elevados. Porém, esta contradição pode

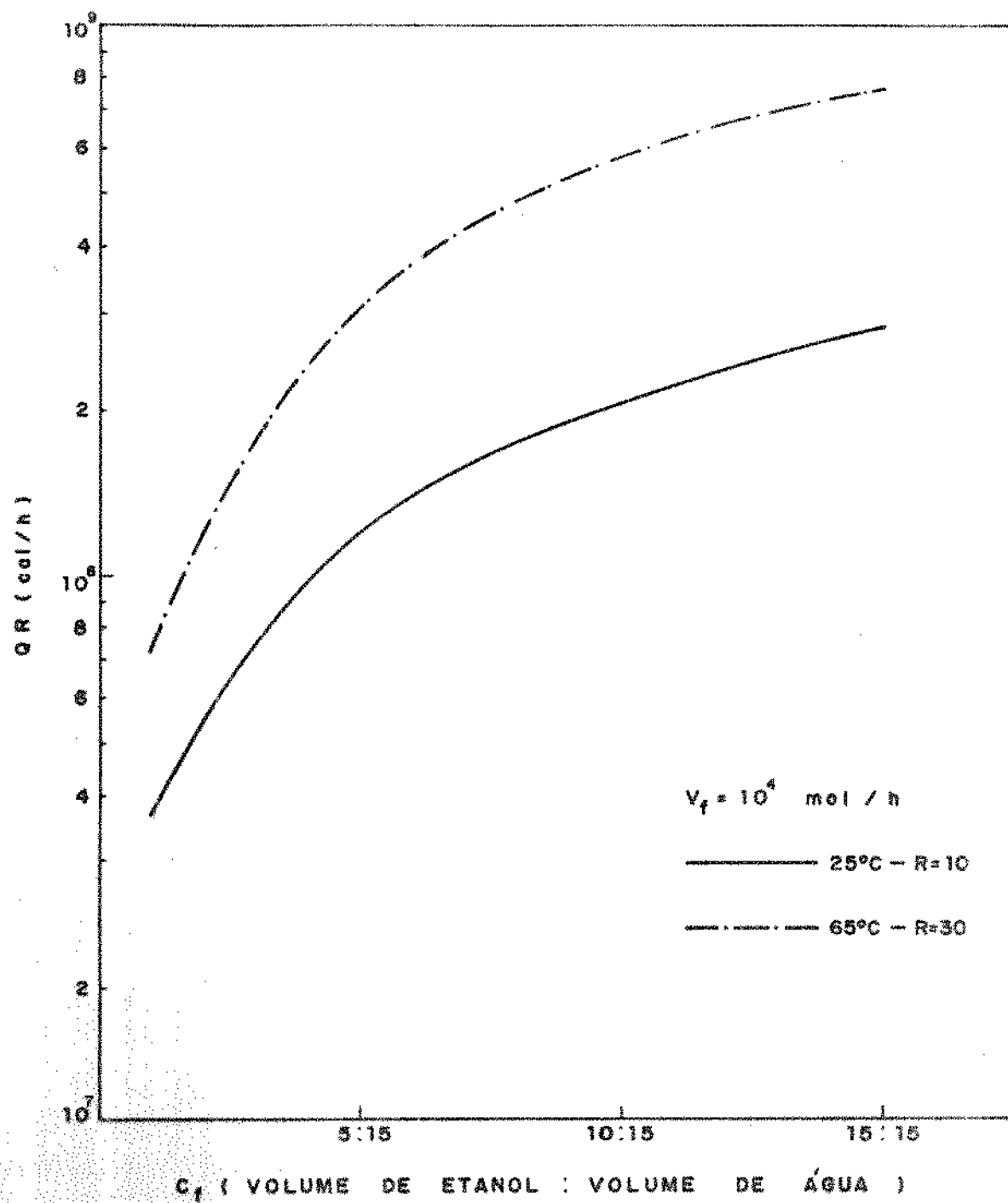


Figura (3.8 a) Energia requerida pelo reservador

ser elucidada através da análise da energia requerida em função da vazão do azeótropo produzida. Uma vez que as vazões de alimentação de todas as configurações referidas na figura (3.8a) são mantidas constantes a quantidade de azeótropo produzida é menor para alimentações com menor teor de etanol, pelo que, haverá conseqüentemente uma diminuição no fluxo de energia requerido no refulvador.

A fim de confirmar este aspecto de análise, apresentamos na figura (3.8b) os resultados de QR, em termos da vazão molar do azeótropo produzido, para as composições de alimentação de 1:15 e 5:15 a temperatura de 25°C e razão de refluxo de 30. Como se pode observar, para obtenção da mesma quantidade de azeótropo, necessitamos fornecer maior energia no refulvador nas alimentações com concentração de etanol menores.

3.7 - CONCLUSÕES

Neste capítulo, apresentamos vários métodos de predição de propriedades termodinâmicas, com a finalidade de determinar os fatores de separação nas condições de equilíbrio líquido-vapor. Os resultados mostraram que estes métodos são de plena confiabilidade quando aplicados no sistema etanol-água.

A facilidade no cálculo de propriedades termodinâmicas do sistema de destilação através destes métodos, permitiu o desenvolvimento de um programa computacional para o cálculo rigoroso de colunas de destilação. O programa desenvolvido permite o cálculo de colunas em diversas condições operacionais. A flexibilidade do programa nos possibilitou realizar uma análise

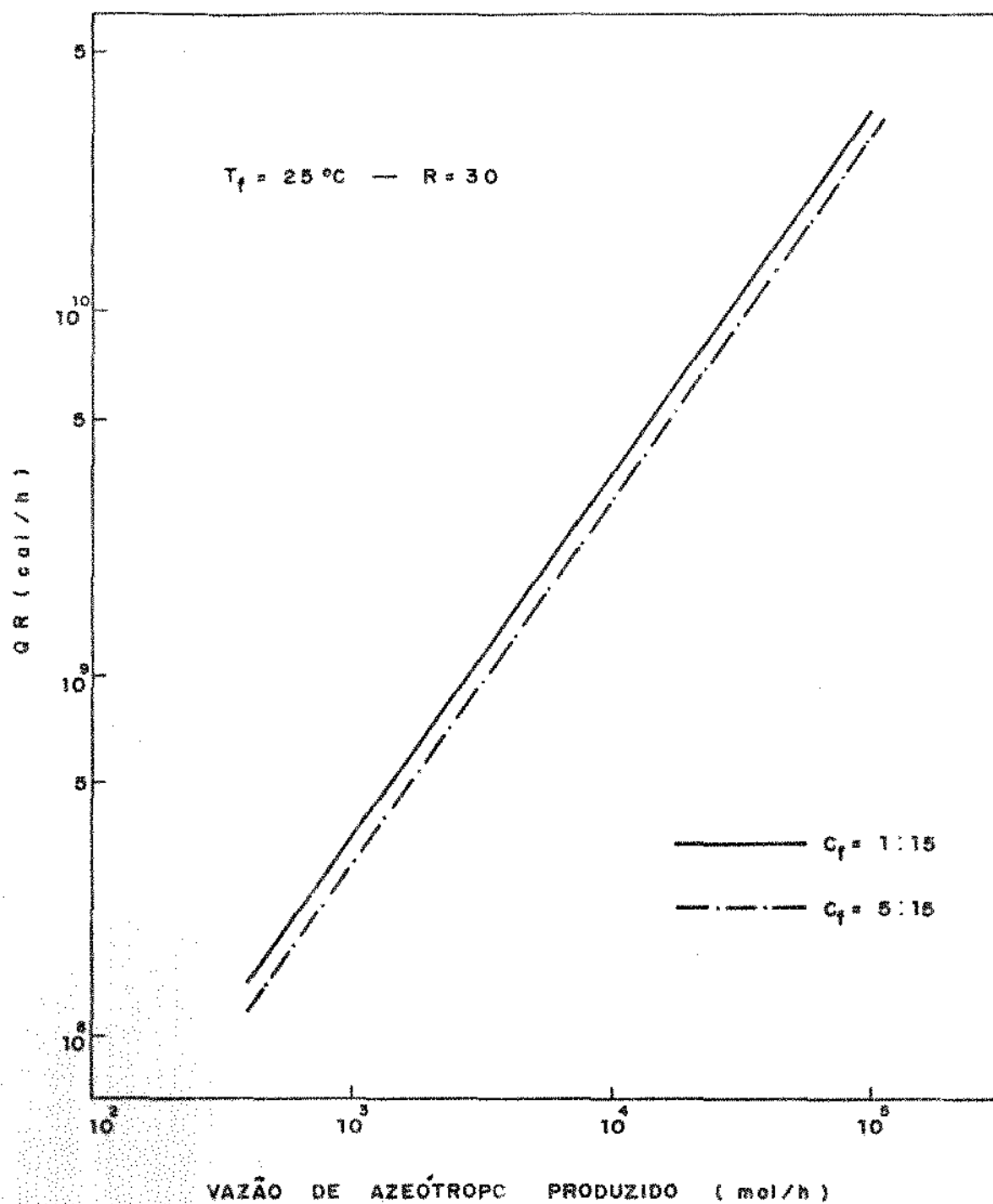


Figura (3.8 b) Energia requerida pelo refervedor

lise completa do comportamento da coluna.

Os resultados obtidos, tanto no aspecto de dimensionamento como energético, mostraram ser coerentes com a prática de destilação.

Desta forma, foi possível verificar que na maioria dos casos estudados, o vapor que sai do topo da coluna tem um potencial energético muito grande, uma vez que, a energia removida no condensador é comparável com a requerida pelo referedor.

Assim sendo, uma modificação no processo de destilação convencional poderá ser viável, a fim de aproveitar este potencial. Esta modificação permitirá diminuir ou até eliminar o uso de vapor que fornece a energia requerida pelo referedor tornando-se a operação de destilação mais econômica. Este objetivo pode ser alcançado em alguns casos, com a utilização da técnica de recompressão de vapor.

A viabilidade da aplicação desta técnica será estudada exaustivamente nos capítulos subsequentes.

4. RECOMPRESSÃO DE VAPOR

4.1 - INTRODUÇÃO

O princípio da técnica de recompressão de vapor é baseada na bomba de calor, o qual é um dispositivo que retira energia de uma fonte fria através do trabalho de um agente externo e a transfere para uma fonte quente. A recompressão de vapor é a aplicação deste dispositivo em colunas de destilação convencional. Deste modo, podemos utilizar o vapor do topo (recompressão direta) ou um fluido auxiliar (recompressão indireta) como fonte fria e por meio de um compressor, trabalho é fornecido ao sistema a fim de transferir a energia para fonte quente, vaporizando o líquido do fundo da coluna.

A aplicação deste tipo de processo é viável, no entanto do ponto de vista econômico, a sua utilização depende de muitos fatores, dentre os quais temos o mistura que se deseja separar e as condições operacionais da coluna.

Na literatura não se encontra um estudo exaustivo da aplicação da recompressão de vapor. Os poucos trabalhos publicados utilizam-na em situações simples e o comportamento do sistema é considerado como ideal.

Neste capítulo, será estudada e analisada cuidadosamente a viabilidade de utilização da técnica de recompressão de vapor para o sistema etanol-água. Serão apresentados o procedimento do cálculo da potência do compressor, bem como a análise dos efeitos que a vazão, temperatura e composição da alimentação, razão de refluxo, eficiência do compressor e a quantidade de nitrogênio introduzido no ciclo de recompressão, tem sobre a pressão e temperatura na saída do compressor, a

temperatura na saída do refulvedor e a energia recuperada (economia).

É importante enfatizar que não pertencerão ao objetivo deste trabalho, o dimensionamento dos trocadores de calor bem como do expensor necessários.

4.2 - TIPOS DE RECOMPRESSÃO DE VAPOR

A técnica de recompressão de vapor nos permite recuperar a energia que normalmente se dissipa no condensador através da utilização de um compressor. Dentre esta técnica, existem vários tipos de arranjos que descreveremos a seguir.

4.2.1 - Recompressão indireta

Este tipo de arranjo, consiste em utilizar um fluido auxiliar que transfere a energia dissipada no condensador para o refulvedor. A figura (4.1) apresenta um esquema deste tipo de recompressão.

A vantagem do uso desta alternativa para recuperar energia, é a aplicação da técnica de compressão muito bem conhecida, no processo de destilação. Por outro lado, em muitos casos, a razão de compressão do fluido auxiliar é tão grande que o gasto de energia para compressão é maior que o requerido no refulvedor, tornando desvantajosa a aplicação desta técnica em relação à destilação convencional. Desta forma, nem sempre dispomos de fluidos auxiliares, convenientes, que nos permitam recuperar energia de uma forma econômica.

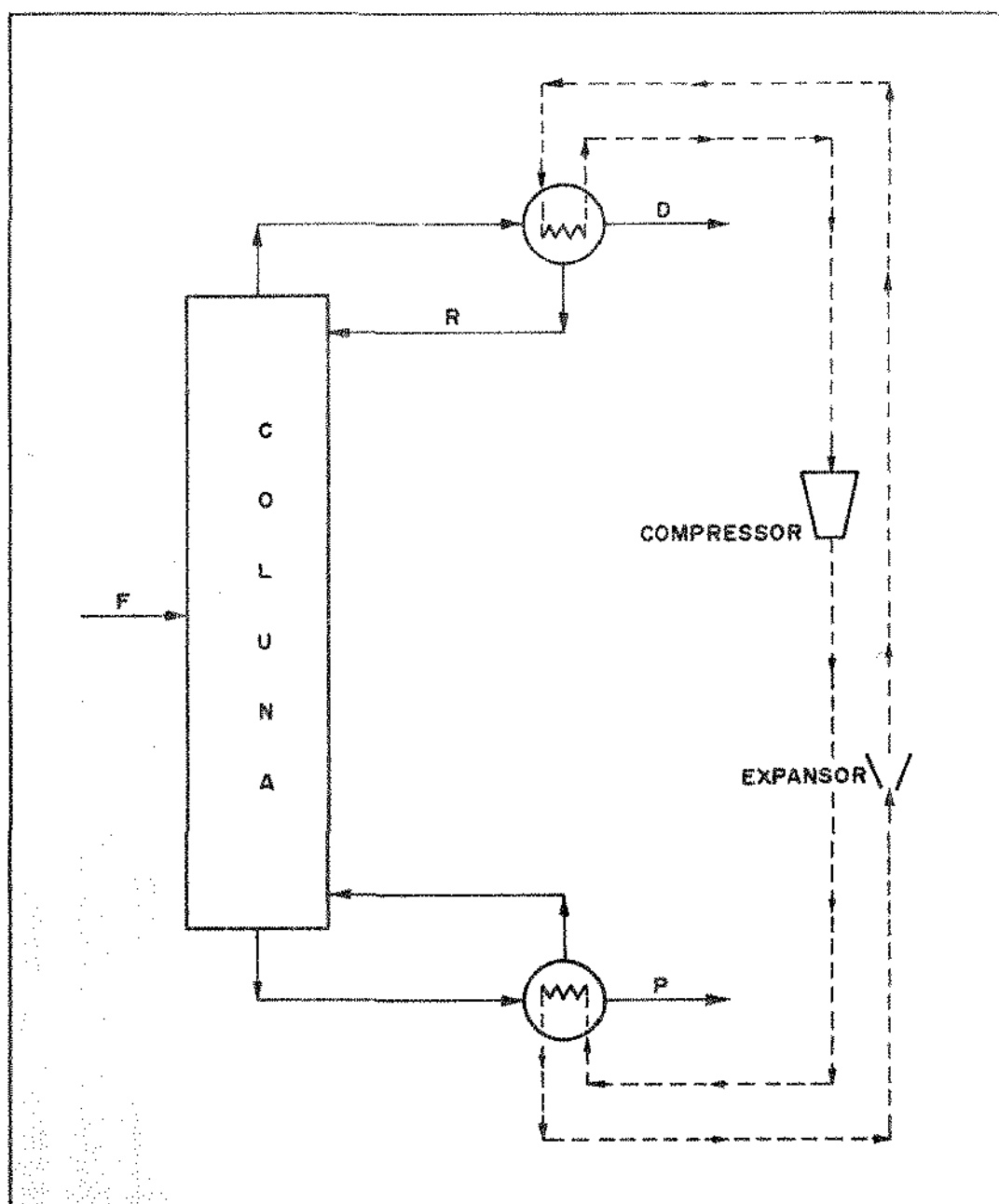


Figura (4.1) Recompressão indireta de vapor

4.2.2 - Recompressão direta

Neste tipo de arranjo, o vapor que sai do topo da coluna é comprimido e utilizado diretamente no refulvedor, visando substituir o vapor d'água, como mostra a figura (4.2).

A vantagem deste método em relação ao arranjo de recompressão indireta é a substituição do fluido auxiliar pelo vapor do topo da coluna eliminando o uso do condensador, além do que, neste processo, a razão de compressão requerida é menor que na recompressão indireta, tornando o processo mais econômico. No entanto, a aplicação da recompressão indireta permitirá sempre a eliminação do vapor d'água no refulvedor, ao contrário do que sucede no caso da recompressão direta em que, dependendo das condições operacionais da coluna, nem sempre será possível realizar essa substituição.

4.2.3 - Outros tipos

Encontramos ainda outros arranjos que são variações dos dois tipos anteriores descritos e estão apresentados nas figuras (4.3a,b e c).

Na figura (4.3a) apresentamos um arranjo em que se inclui na técnica de recompressão direta do vapor, uma operação de pré-aquecimento da alimentação, utilizando o fluido comprimido que sai do refulvedor. A aplicação desta alternativa de recompressão poderá ser vantajosa, relativamente à recompressão simples, dependendo do estado térmico da alimentação F e do potencial energético do fluido comprimido. É conveniente lembrar que este fluido, depois de pré-aquecer a ali-

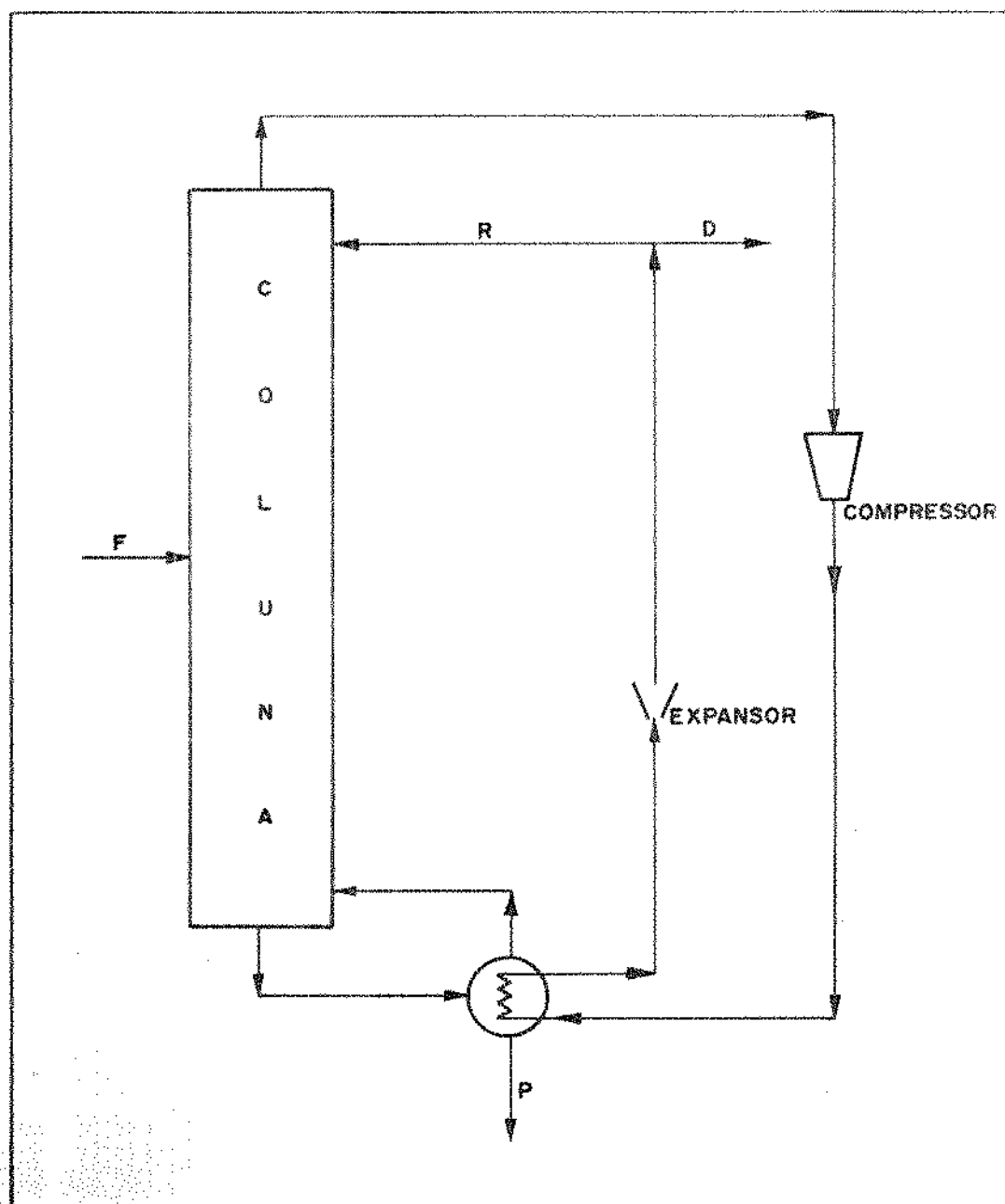


Figura (4.2) Recompressão direta de vapor

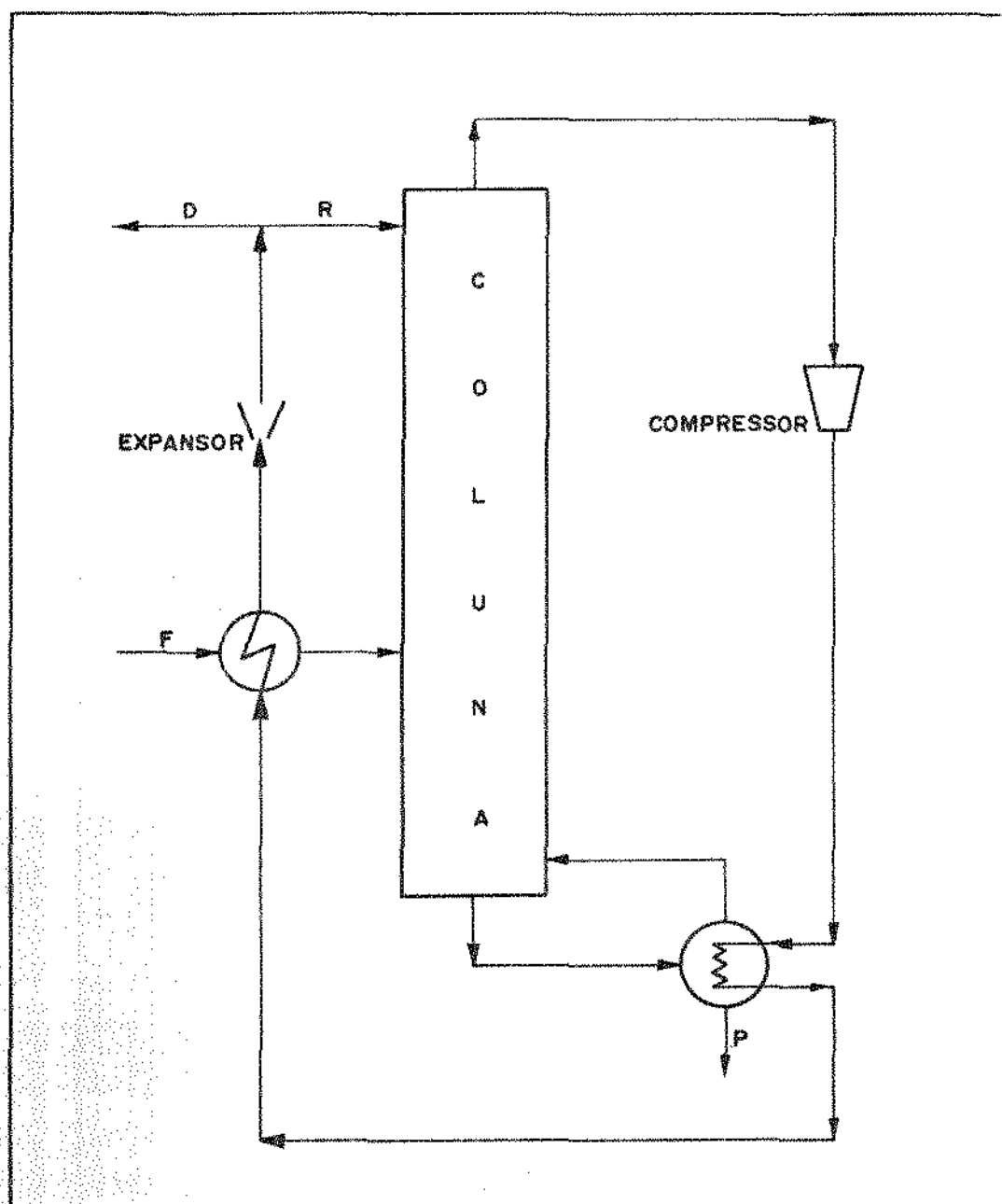


Figura (4.3 a) Recompressão direta com pré-aquecimento da alimentação

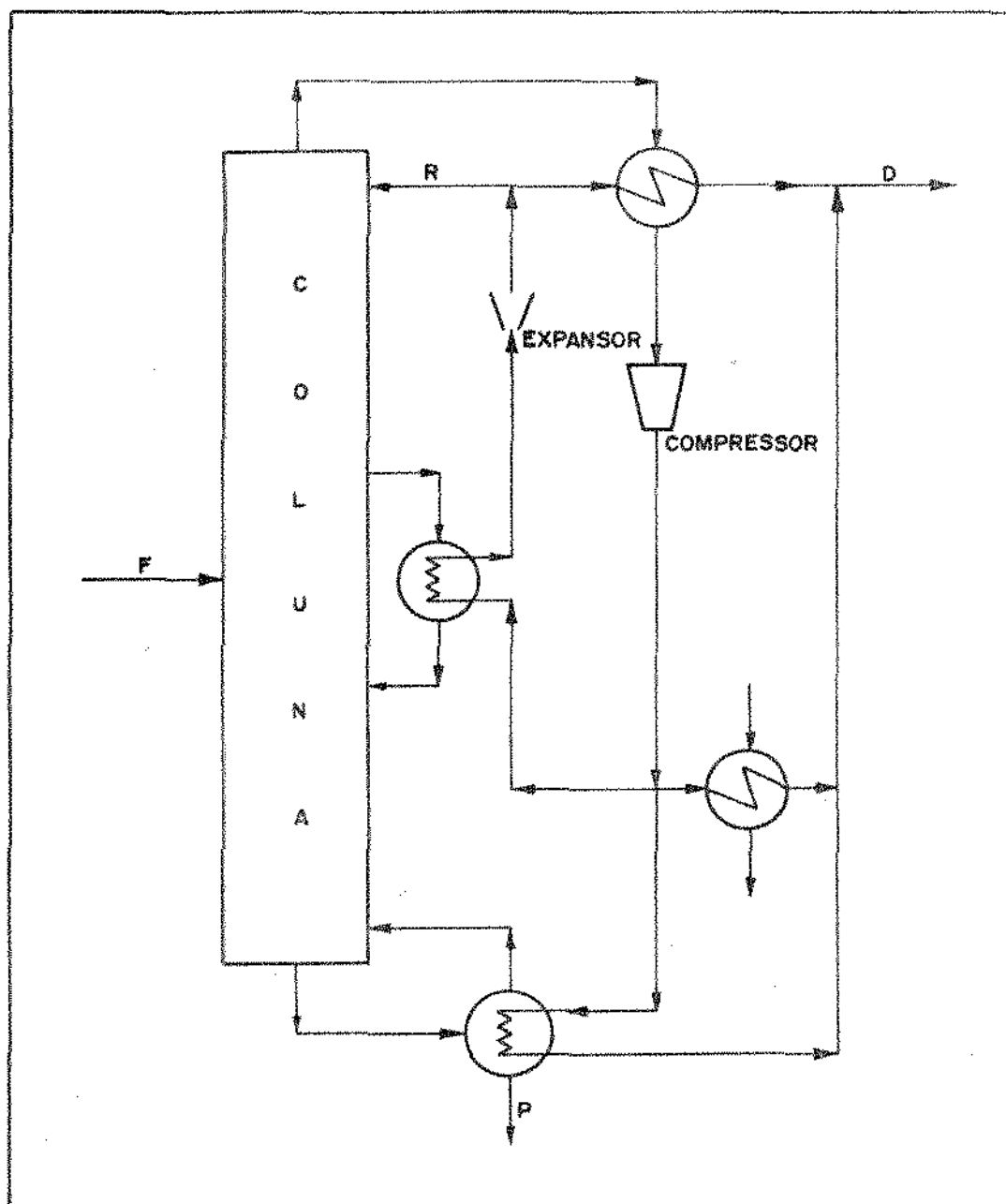


Figura (4.3 b) Recompressão direta com condensador e reboiler intermediários

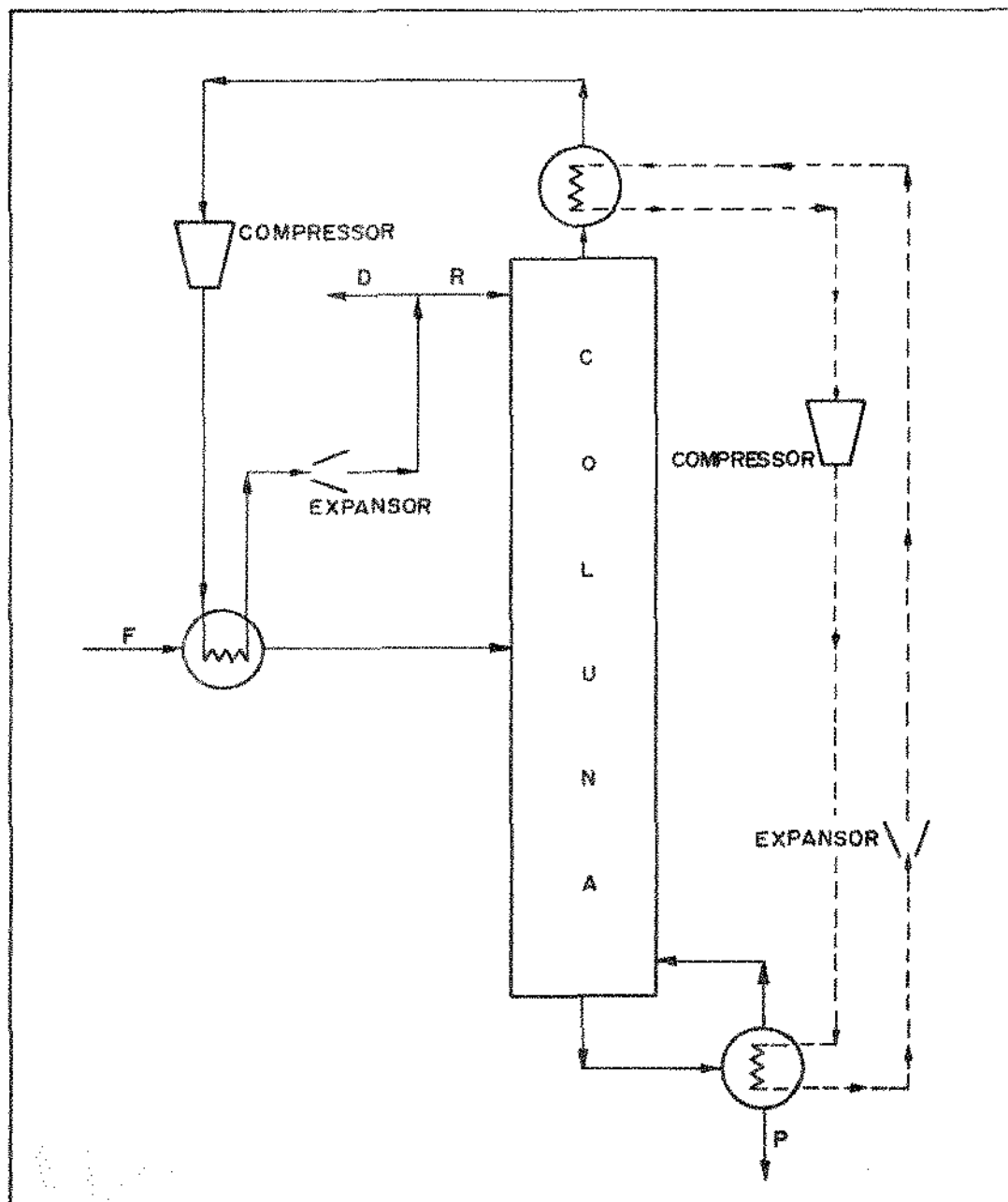


Figura (4.3 c) Recompressão mista

mentação, deverá sofrer uma expansão para retornar à coluna como refluxo em condições muito próximas ao líquido saturado.

A figura (4.3b) mostra um arranjo que realiza uma combinação de processos alternativos para recuperação de energia: a técnica de recompressão de vapor e a utilização de condensadores e refeedores intermediários. A aplicação deste tipo de arranjo requer um controle muito sofisticado.

O fluxograma de um outro tipo de recompressão é apresentado na figura (4.3c). Como se pode notar, este arranjo é uma combinação da recompressão direta e indireta de vapor, com algumas modificações: o vapor de topo é comprimido para pré-aquecer a alimentação e um fluido auxiliar é utilizado para fornecer a energia requerida no refeedor.

4.2.4 - Conclusão

Neste trabalho, decidimos restringir nossos estudos a recompressão direta de vapor, por ser a mais promissora, uma vez que este arranjo não exige modificações substanciais nos processos, nem controles muito sofisticados. Por outro lado, Mostafa (8), analisando a viabilidade termodinâmica da recompressão direta, concluiu que para sistemas em que o vapor que sai do topo da coluna tem uma alta entalpia de vaporização e apresentam um pequeno gradiente de temperatura ao longo da coluna, geralmente a técnica de recompressão direta é economicamente viável, e inviável quando o sistema tem o comportamento oposto ao caso acima.

O sistema que vamos analisar, etanol-água, não se en-

quadra a nenhum dos dois casos acima, uma vez que o vapor que sai do topo da coluna tem um alto calor latente de vaporização, cerca de 8000 cal/mol, além de que a coluna de destilação apresenta também um gradiente de temperatura considerável, cerca de 20°C. Nestas condições, neste trabalho o estudo será realizado de modo exaustivo, a fim de se analisar com confiabilidade os resultados obtidos.

4.3 - APLICAÇÃO DA RECOMPRESSÃO DE VAPOR NA COLUNA DE DESTILAÇÃO

Nesta seção apresentaremos o procedimento do cálculo da recompressão, utilizando os dados da coluna de destilação obtidos no capítulo 3.

4.3.1 - Utilização do cálculo da coluna de destilação

A figura (4.4) nos mostra a fluxograma de uma coluna convencional (a) e de uma coluna com recompressão direta de vapor (b).

Como se pode notar, nesta técnica de recompressão de vapor ocorre a eliminação do condensador parcial, que corresponde ao último estágio de equilíbrio. Dado que a temperatura do topo da coluna, T_A , é menor que a do refulvador (estágio 1), T_1 , terá de ser realizada uma compressão do vapor de topo de P_A para P_B , a fim de se obter uma temperatura à saída do compressor, T_B , maior que a do refulvador T_1 .

Esse aumento de pressão e conseqüentemente da temperatura deverá ser realizado de modo a que o vapor do topo da

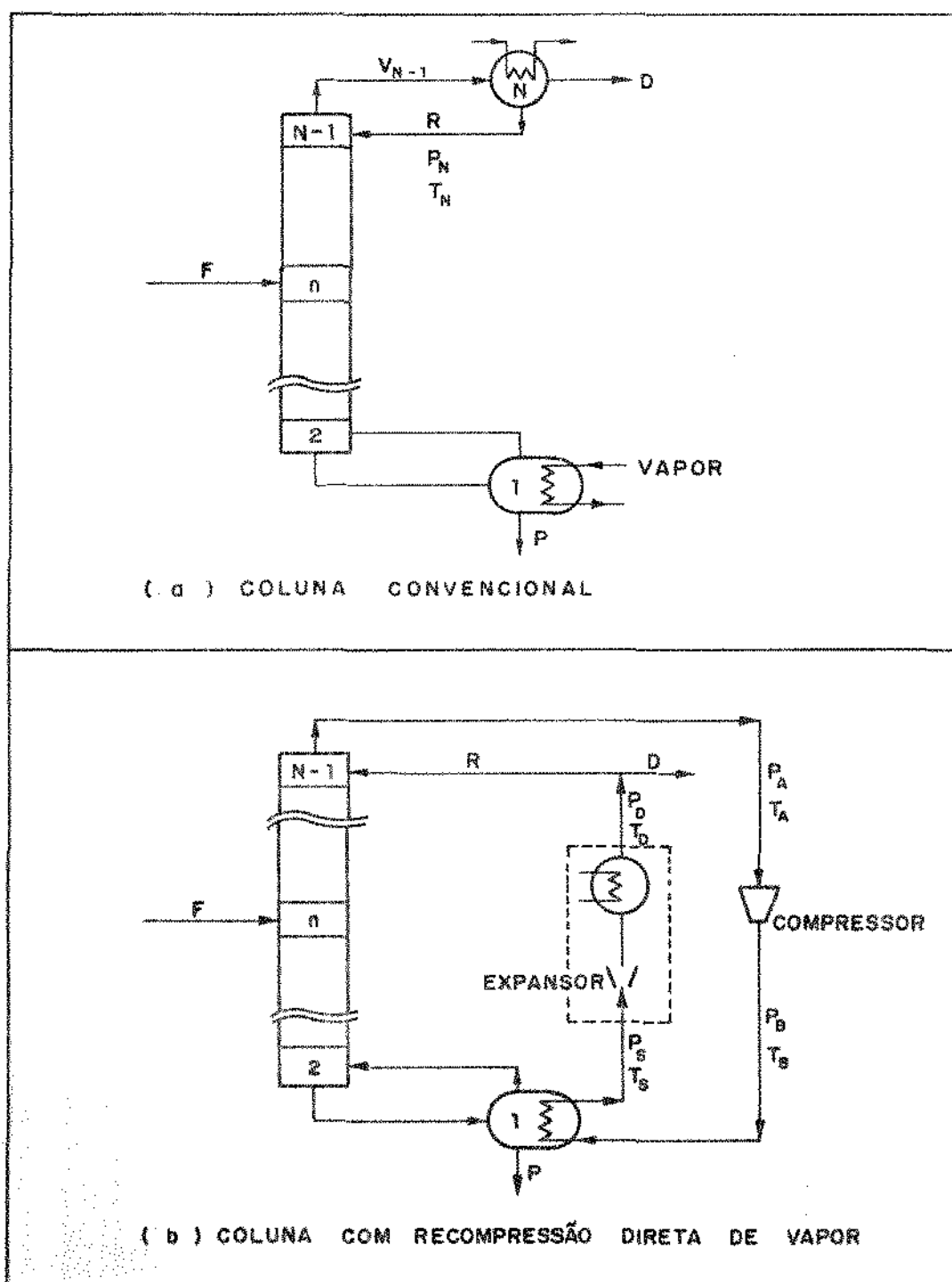


Figura (4.4) Coluna de destilação

coluna comprimido, forneça toda (ou parte) da energia requerida no refulvedor, isto é, eliminando (ou diminuindo) o uso de vapor d'água no refulvedor

O vapor do topo na saída do refulvedor, poderá se encontrar no estado líquido ou vapor ou ainda como mistura líquido-vapor. Em qualquer condição estará com uma temperatura T_s maior ou igual a temperatura do refulvedor T_1 e com uma pressão P_s igual a P_3 , na saída do compressor, supondo não haver queda de pressão no refulvedor. Para que esse fluido possa retornar à coluna, como refluxo, terá de passar por um expensor a fim de reduzir a pressão na saída do refulvedor, P_s , para valor idêntico ao da operação da coluna. Na saída do expensor, poderá ainda, haver a necessidade de resfriamento e/ou condensação de modo a obter um líquido com temperatura, T_D , igual a T_N , do último estágio da coluna convencional e em condições muito próximas ao líquido saturado. O conjunto expensor-resfriador, que na figura (4.4b) está envolto por linhas tracejadas, será discutido com mais detalhe nas próximas seções.

Pelo exposto acima, o comportamento da coluna com recompressão de vapor é similar ao convencional. Deste modo, os dados operacionais serão idênticos a menos de três pontos:

- 1) O número total de estágios é de $N-1$
- 2) O destilado é um líquido
- 3) A composição de V_{N-1} e R são idênticos

Deste modo, se na coluna convencional, a composição

de V_{N-1} e L_N ($L_N = R$), forem aproximadamente iguais, podemos utilizar o cálculo e os dados obtidos da coluna, conforme mostramos no capítulo 3, para o estudo da recompressão de vapor.

Analisando os resultados de todas as configurações, encontramos uma diferença menor que 0,001 nas frações molares entre V_{N-1} e R , e portanto, a utilização direta dos resultados obtidos da coluna convencional, nos cálculos da recompressão é possível, em face as condições acima analisadas.

4.3.2 - Introdução de N_2 no ciclo de recompressão

Um gás inerte pode ser introduzido no ciclo de recompressão, como mostra o fluxograma da figura (4.5). Neste, o nitrogênio é comprimido juntamente com o vapor que sai do topo da coluna e é alimentado no refulvador, onde fornece o calor sensível. Como o N_2 é um gás não condensável, a separação de N_2 ocorre quando o vapor de topo condensa totalmente, e isto poderá se realizar tanto no refulvador como no condensador situado após o expensor, possibilitando a formação de um ciclo fechado de N_2 .

A introdução de N_2 no ciclo de recompressão tem várias finalidades:

- 1) Aproveitar o calor sensível nas configurações em que a vazão de vapor no topo da coluna é pequena, podendo não ser suficiente para fornecer toda a energia requerida pelo refulvador.
- 2) Diminuir a razão de compressão e temperatura na saída do compressor, facilitando a operação.

3) Quando a quantidade de nitrogênio é muito superior ao do vapor de topo, o processo se assemelha muito com a recompressão indireta. Deste modo, nos permite fazer uma análise desta técnica utilizando N_2 como fluido auxiliar.

Desta forma, com a finalidade de estudar a dependência das condições operacionais do compressor, bem como a recuperação de energia obtida, vamos variar a quantidade de N_2 a introduzir no ciclo de recompressão, desde 0 a 400% da vazão molar do vapor de topo, isto é, a composição da mistura gasosa a ser comprimido será de 0 a 80% molar de nitrogênio. Portanto, a vazão molar total na entrada do compressor será:

$$W = \text{vazão do azeótropo} + \text{vazão de } N_2 =$$

$$= V_{N-1} + \frac{(\% N_2)}{100} \times V_{N-1}$$

Notemos no entanto, que a introdução de N_2 no ciclo de recompressão, poderá exigir um aumento nas áreas dos trocadores de calor, pois na presença de um gás não condensável, o processo de transferência de calor é acompanhada também pela transferência de massa por difusão de vapor condensável através do gás inerte. Porém, este aumento, poderá em parte ser compensado pela elevação do número de Reynolds, decorrente à introdução de N_2 , o que causará por sua vez diminuição da área de troca térmica. Estes aspectos, como já foi citado, não serão abordados neste trabalho, pois o dimensionamento dos trocadores e do expensor não serão realizados.

A análise do efeito causados pela introdução de N_2

no ciclo de recompressão serão realizados nas próximas seções, no que diz respeito às características do compressor e condições operacionais.

4.4 - CÁLCULO DO COMPRESSOR

A aplicação da técnica de recompressão de vapor, tem a finalidade de aproveitar o potencial energético do vapor de topo da coluna.

Na recompressão direta, o vapor que sai do topo da coluna é utilizado para fornecer a energia requerida no refervedor. No entanto, a temperatura do vapor de topo é menor que do líquido do fundo da coluna. Desta forma, a utilização do compressor tem o objetivo de aumentar a temperatura do vapor com a elevação da sua pressão.

A operação do compressor pode se realizar isotérmica, adiabática ou politropicamente.

O comportamento isotérmico faz com que a temperatura do gás se mantenha constante durante a compressão, utilizando-se resfriadores intermediários, tornando-se inviável a aplicação deste tipo de compressor para a nossa finalidade.

Nestas condições, na recompressão de vapor a utilização de compressores que operam adiabaticamente é a mais indicada. No entanto, esta operação, sendo um comportamento ideal nem sempre poderá ser realizada pelos compressores. A maioria dos compressores tem um comportamento real denominado politrópico, o qual corresponde a uma operação próxima à do comportamento adiabático.

Conforme descrito acima, e a fim de realizar um estudo que mais se aproxima da prática de destilação com recompressão, os cálculos serão realizados considerando o comportamento do compressor como sendo politrópico.

4.4.1 - Potência do compressor politrópico

O conhecimento da potência requerida pelo compressor é de fundamental importância, uma vez que se deseja calcular a recuperação da energia obtida em diversas condições de operação. Para a aplicação da técnica de recompressão de vapor ser viável, a relação da energia gasta pelo compressor e a requerida no refulvedor em colunas convencionais deverá ser menor que a unidade. Descreveremos a seguir, o procedimento para o cálculo da potência do compressor.

Num processo de compressão contínua, a relação existente entre a pressão absoluta P e o volume V é expressa pela equação:

$$PV^n = \text{constante} \quad (4.1)$$

em que: $n=1$, para compressão isotérmica e

$$n=K = \frac{C_p}{C_v} \quad \text{para compressão adiabática}$$

onde: C_p é o calor específico à pressão constante

C_v o calor específico à volume constante

e: $n > K$ para compressão politrópica

A fim de melhor representar o comportamento do compressor politrópico, define-se (18) a eficiência politrópica

como sendo uma medida do afastamento do seu comportamento em relação à operação adiabática, isto é:

$$\eta_{pol} = \frac{\frac{K - 1}{K}}{\frac{n - 1}{n}} \quad (4.2)$$

Mediante o exposto acima, a potência de um compressor politrópico pode ser expressa pela seguinte equação:

$$H_c = W \times \left[\frac{Z_s + Z_d}{2} \right] \times R \times T_s \times \left[\frac{r_c^{\frac{n-1}{n}} - 1}{\frac{n-1}{n}} \right] \times \frac{1}{\eta_{pol}} \quad (4.3)$$

onde: W é a vazão molar total (mol/h)

Z o fator de compressibilidade da mistura gasosa

T a temperatura absoluta (K)

R a constante universal dos gases (cal/mol K)

r_c a razão de compressão = $\frac{P_d}{P_s}$

H_c a potência do compressor politrópico (cal/h)

subscrito s: sucção

d: descarga

Para um cálculo preciso da potência do compressor, o valor de n a ser utilizado na equação (4.3) deve ser encontrado nas condições médias de operação entre a sucção e a descarga do compressor. Desta forma, neste trabalho, o parâmetro n

será determinado, assumindo como sendo a média entre os valores a entrada e a saída do equipamento, isto é:

$$n_{\text{utilizado}} = \frac{n_{\text{sucção}} + n_{\text{descarga}}}{2}$$

em que $n_{\text{sucção}}$ e n_{descarga} poderão ser calculados através da equação (4.3), uma vez estabelecida a eficiência politrópica do compressor. De acordo com a literatura (18,19), a maioria dos compressores operando normalmente, apresentam eficiências em torno de 72%. No entanto, Dandizer e Baumer (1), encontraram em seus experimentos de recompressão de vapor, eficiências de 40%. Assim sendo, com o objetivo de analisar o efeito da eficiência politrópica sobre as variáveis de recompressão, o cálculo será realizado com duas eficiências politrópicas: 40 e 72%. Fazendo-se uma análise na equação (4.3) podemos observar que a potência requerida pelo compressor é maior para menores eficiências politrópicas.

No cálculo da potência requerida através da equação (4.3) não são considerados demais perdas de energia que diminuem o rendimento, tais como perdas nas engrenagens, mancais e vedações.

4.4.2 - Temperatura de saída do compressor

A força motriz de uma transferência de calor através de um trocador de calor é o gradiente de temperatura existente entre os fluidos frio e quente. No cálculo da coluna de destilação, apresentamos um procedimento que nos permitiu de-

terminar, além de muitas outras variáveis, a temperatura de todos os estágios. Deste modo, sabendo-se a temperatura do fluido frio (refervedor), resta-nos conhecer a temperatura do vapor que sai do compressor (fluido quente), uma vez que, esta determina a energia que se transfere para o fervedor. No entanto, este estado térmico em que se encontra o vapor de topo comprimido, deverá ser tal que permita fornecer toda energia requerida no fervedor.

A temperatura do vapor na saída do compressor pode ser encontrada a partir da equação (4.1), obtendo-se:

$$T_d = T_s \left[\frac{P_d}{P_s} \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad (4.4)$$

onde: subscrito d: descarga

s: sucção

T temperatura absoluta

P pressão absoluta

A equação (4.4) nos permite determinar a temperatura de descarga de um compressor politrópico uma vez conhecida a pressão de saída P_d . Porém, como se pode ver, o expoente $(n-1)/n$ é função da razão de calores específicos K (ver equação 4.2), a qual depende também da temperatura e pressão da saída do gás, dado que este deve ser calculado nas condições médias entre a sucção e descarga do compressor. Deste modo, a determinação da temperatura de saída T_d será realizada por uma série de cálculos iterativos. É importante lembrar ainda que os calores específicos C_p e C_v são propriedades da mistura

gasosa, cujas predições serão apresentadas posteriormente.

Pela equação (4.4) pode-se notar também que quanto menor a eficiência politrópica, maior é a temperatura do vapor na saída do compressor. Assim sendo, o gradiente de temperatura entre o fluido frio e quente se eleva, e consequentemente a energia transferida para o refulvedor aumenta. Nestas condições, a utilização de um compressor com menor eficiência poderá parecer vantajosa, uma vez que se obtem maior disponibilidade de energia para recuperá-la no refulvedor. No entanto, este fato requer um aumento da potência e assim concluímos que as vantagens de obter níveis mais elevados de temperatura não totalmente eliminados.

4.5 - OPERAÇÃO DO REFERVEDOR

No processo de recompressão direta, o vapor de topo comprimido é alimentado no refulvedor, onde a condensação poderá ou não ocorrer. Essa variação de comportamento no que diz respeito ao aproveitamento do calor latente de condensação é devido a uma série de restrições impostas nas condições operacionais do refulvedor em virtude da grande diversificação de configurações da coluna de destilação.

Na seção anterior apresentamos a equação (4.4) que calcula a temperatura na descarga do compressor uma vez conhecida a pressão de saída. Mencionamos também que o vapor comprimido, deve fornecer toda a energia requerida no refulvedor. Deste modo, vamos apresentar o seguinte procedimento e as restrições para o cálculo da pressão e temperatura na saída do

compressor.

A figura (4.6) apresenta parte de um fluxograma da coluna de destilação com recompressão de vapor.

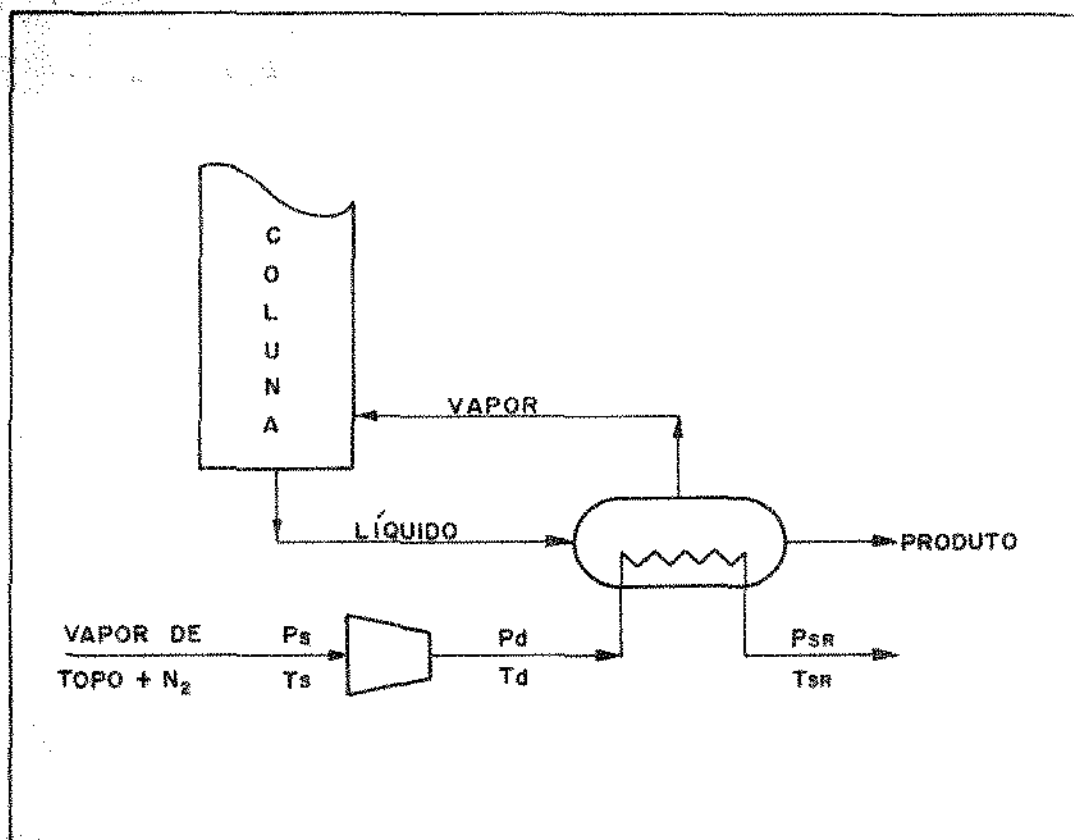


Figura (4.6) Parte do fluxograma de recompressão

P: pressão T: temperatura

Subscrito: s - sucção d - descarga

sr - saída do reboiler

As seguintes suposições devem ser realizadas durante os cálculos:

- 1) Não existe perda de pressão no refulvedor, isto é, a operação do refulvedor é isobárica e portanto de acordo com a nomenclatura indicada na figura (4.6), $P_d = P_{SR}$.
- 2) O calor latente só será aproveitado se a temperatura de condensação à pressão P_d , for no mínimo 50°C e máximo 100°C acima da temperatura do refulvedor T_1 .

O aproveitamento do calor latente de condensação só será viável quando existe uma diferença de temperatura entre o fluido frio e quente. Quanto maior a diferença mais eficiente será o processo de transferência de calor.

A temperatura do refulvedor (fluido frio) é aproximadamente 100°C , uma vez que se deseja que o produto de fundo tenha um baixo teor em etanol. Em todas as condições de operação da coluna estudadas no capítulo anterior, obtivemos um produto com composição molar de etanol entre 0,1 a 0,9%, sendo a temperatura do refulvedor respectivamente de $99,8$ a $97,5^{\circ}\text{C}$. Neste trabalho supomos que a diferença entre a temperatura em que a condensação ocorre e a do refulvedor seja de no mínimo 50°C a fim do calor latente ser utilizado eficientemente.

Portanto, a temperatura de condensação deve ser no mínimo de $147,5^{\circ}\text{C}$, correspondente à obtenção de um produto de fundo 0,9% molar de álcool.

A restrição que limita a máxima diferença entre as temperaturas em 100°C , é devido à diminuição da entalpia de condensação com o aumento da temperatura. O calor latente do azeótropo etanol-água (20) é igual a zero a uma temperatura de $248,2^{\circ}\text{C}$ (ponto crítico), sendo neste caso, a diferença de temperatura de 148°C entre o fluido quente e frio. Desta forma, fixamos a temperatura máxima de condensação como sendo 200°C , uma vez que engloba a faixa de temperatura em que a entalpia de condensação tem um valor significativo, além do que, é conveniente operar um processo longe do ponto crítico devido à estabilidade do sistema.

- 3) Toda energia requerida no refulvador será fornecida pelo vapor de topo e pelo nitrogênio, caso exista.

Esta restrição significa que a pressão P_d e a temperatura T_d do vapor de topo na saída do compressor deverão assumir valores de modo a fornecer toda energia requerida no refulvador, eliminando completamente o vapor d'água utilizado no refulvador. É conveniente lembrar que a substituição parcial do vapor d'água requer dois refulvadores para transferir energia necessária, dado que, parte do vapor de topo produz o destilado e o restante o refluxo e portanto com alta concentração de etanol.

- 4) A temperatura do fluido que sai do refulvador (T_{SR}) deve ser no mínimo igual à T_1 .

Uma vez que o vapor de topo comprimido é o fluido quente, a sua temperatura na saída do trocador não deve ser de modo algum menor que a temperatura do fluido frio.

5) A eficiência de troca térmica no refeedor é de 100%.

Consideramos que o refeedor opera adiabaticamente, isto é, não há perda de energia. Assim sendo, toda a energia fornecida pelo fluido quente é recebida pelo fluido frio.

Das restrições acima mencionadas, apenas o item (2), permite uma flexibilidade nos cálculos para adaptar às diversas condições de operação da coluna de destilação. Uma vez que a temperatura de condensação (T_{cond}), pode ser no mínimo 50 e no máximo 100°C acima da temperatura do refeedor (T_1), podemos fixar a faixa da pressão de saída do compressor (P_d) como sendo igual a pressão de vaporização (P_{vap}) à temperatura (T_{cond}), isto é:

$$\begin{aligned} T_1 + 50 &\leq T_{\text{cond}} \leq T_1 + 100 \\ P_{\text{vap}} (T_1 + 50) &\leq P_d \leq P_{\text{vap}} (T_1 + 100) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Desta forma, dependendo das condições operacionais da coluna, o fluido na saída do refeedor pode ser:

a) Mistura de vapor saturado ou superaquecido e gás N_2 .

Esta situação ocorre quando o calor sensível (ou parte deste) já é suficiente para fornecer toda energia requerida pelo refeedor (QR). Uma vez fixado a pressão de saída do compressor (P_d), a temperatura T_d , é determinada, conforme apresentamos na equação (4.4). Deste modo, o calor sensível do vapor de topo resultante da variação de temperatura de T_d a T_{cond} , poderá ser superior à energia requerida pelo refeedor, não havendo a necessidade da conden-

sação do vapor. Neste caso tem-se:

$$QR \leq W \int_{T_{\text{cond}}}^{T_d} C_p^V dT = W \overline{C_p^V} (T_d - T_{\text{cond}}) \quad (4.6a)$$

onde: $\overline{C_p^V}$ é o calor específico molar médio da mistura à pressão P_d

W a vazão molar total

b) Mistura do líquido saturado ou líquido-vapor e gás N_2 .

Esta condição se encontra quando ocorre o aproveitamento do calor sensível do vapor e o calor latente ou parte deste, quando o fluido na saída do refulvador é uma mistura de líquido e vapor à temperatura T_{cond} . Deste modo, tem-se :

$$QR \leq W \overline{C_p^V} (T_d - T_{\text{cond}}) + V_{N-1} \Delta H_{\text{vap}} (T_{\text{cond}}) \quad (4.6b)$$

onde: $\Delta H_{\text{vap}} (T_{\text{cond}})$ é a entalpia de vaporização da mistura a temperatura T_{cond}

V_{N-1} é a vazão do azeótropo

c) Mistura de líquido subresfriado e gás N_2 .

Neste caso, tem-se o aproveitamento do calor sensível do líquido condensado, e do gás não condensável (nitrogênio). Desta forma encontramos:

$$QR \leq W \overline{C_p^V} (T_d - T_{\text{cond}}) + V_{N-1} H_{\text{vap}} (T_{\text{cond}}) + V_{N-1} \overline{C_p^L} (T_{\text{cond}} - T_1) + (W - V_{N-1}) \overline{C_p^G} (T_{\text{cond}} - T_1) \quad (4.6c)$$

onde: $\overline{C_p^L}$ é o calor específico molar médio do azeótropo condensado à pressão P_d

$\overline{C_p^G}$ é o calor específico molar médio do gás não condensável à pressão P_d

T_1 é a temperatura do refeedor

É conveniente lembrar que nas equações (4.6a, b e c) as variáveis T_{cond} e P_d assumem valores conforme apresentamos em (4.5). No entanto, poderão ocorrer, dependendo das condições operacionais da coluna, casos em que a energia requerida (QR) é maior que a energia total do vapor do topo possível de transferir, sendo esta energia dada pelo termo à direita da equação (4.6c). Nestas condições, não é possível a aplicação da técnica de recompressão com substituição total do vapor d'água. A sua utilização requer um sistema de aquecimento adicional para que o vapor d'água forneça a energia restante requerida no refeedor.

Mediante a descrição realizada nos itens (a) a (c), apesar de P_d e T_d serem dependentes entre si, poderão existir uma ou mais combinações de P_d e T_d para uma única condição de operação da coluna, com a mesma quantidade de nitrogênio e eficiência do compressor, que satisfaçam todas as restrições de (1) a (5) anteriormente mencionadas. Neste trabalho, realizamos um procedimento de cálculo da recompressão de modo a minimizar a razão de compressão, dado que, quanto menor a razão, mais fácil se torna a operação do compressor. Desta forma, a combinação ideal entre P_d e T_d será aquela que apresen-

ta a menor pressão de saída, uma vez que a pressão de entrada é fixa e idêntica à da operação da coluna.

4.6 - RECUPERAÇÃO DE ENERGIA

Uma vez determinada a melhor combinação da pressão e temperatura de saída do compressor para uma dada condição de operação da coluna e do refulvedor, podemos calcular a potência requerida pelo compressor (H_c) conforme apresentamos na seção (4.4.1).

Para a operação de uma coluna de destilação convencional, necessitamos fornecer uma energia igual a QR por meio da utilização de vapor d'água no refulvedor. No caso da coluna com recompressão de vapor, a operação é realizada, alimentando-se no compressor, através da energia elétrica equivalente a H_c , uma vez que, o vapor de topo comprimido fornecerá toda a energia requerida no refulvedor. Desta forma, a fim de comparar ambos os processos, definimos a energia recuperada, E, como sendo o quociente da diferença entre a energia requerida pela destilação convencional e pela destilação com recompressão de vapor sobre a energia requerida pelo convencional, ou seja:

$$E(\%) = \frac{QR - H_c}{QR} \times 100 \quad (4.7)$$

Podemos dizer que a utilização da técnica de recompressão é vantajosa em relação ao convencional, quando a energia recuperada, E, assumir valores positivos e não nulos.

No apêndice (C) apresentamos o diagrama de blocos do programa que realiza o cálculo da recompressão conforme o procedimento descrito nas seções anteriores.

4.7 - PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES

Nas seções anteriores, descrevemos um procedimento para o cálculo da recompressão de vapor em colunas de destilação. A aplicação da metodologia apresentada, necessita de valores de propriedades termodinâmicas, tais como os calores específicos, entalpia de vaporização e pressão de vapor. Na presente seção vamos mostrar os métodos de predição dessas propriedades para o sistema etanol-água-nitrogênio.

4.7.1 - Calor específico molar a pressão constante do gás (C_p^V)

Os valores de calores específicos a pressão constante são requisitados durante o procedimento do cálculo da recompressão em diversas seções.

- (i) Na determinação de potência requerida pelo compressor através da utilização da equação (4.3) em que, valores da razão entre calores específicos a pressão e volume constantes devem ser encontrados nas condições de pressão e temperatura na entrada e saída do compressor.
- (ii) Na aplicação do método iterativo para o cálculo da temperatura de saída do compressor por intermédio da equação (4.4).
- (iii) No cálculo do calor sensível a ser fornecido pelo vapor comprimido no refulvador, conforme apresentamos nas equa

ções (4.6a, b e c).

Pelo exposto acima, a predição do calor específico molar a pressão constante deverá ser realizada de forma flexível que nos permita encontrar valores de C_p^V da mistura gasosa a diversas pressões e temperatura. Nestas condições, a seguinte equação pode ser escrita através das relações termodinâmicas para um componente i:

$$C_{p_i}^V(T, P_2) = C_{p_i}^V(T, P_1) - T \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial^2 v_i}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (4.8)$$

onde: v_i é o volume molar do componente i.

No caso em que a pressão P_1 for suficientemente baixa, a equação (4.8) se torna:

$$C_{p_i}^V(\text{real}) = C_{p_i}^V(\text{ideal}) - T \int_0^{P_2} \left(\frac{\partial^2 v_i}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (4.9)$$

O volume molar v_i poderá ser relacionado com a temperatura por uma equação de estado. Na literatura encontram-se diversas relações P-V-T que exprimem de modo preciso o comportamento das substâncias a uma determinada faixa de pressão e temperatura. A fim de identificar as condições de operação do compressor e do refervedor, realizamos uma série de estudos preliminares, e verificamos que na saída do compressor a pressão atinge no máximo um valor de 10 atm. Desta forma, escolhemos a equação virial truncada no segundo termo, como equação de estado, para predizer o calor específico molar a

pressão contante, além do que, a aplicação desta equação, se torna conveniente, uma vez que, no capítulo 3, já apresentamos o método de Hayden O'Connell generalizado (12) que prediz os segundos coeficientes viriais puros. Assim sendo, podemos escrever:

$$P v_i = RT + B_i P \quad e$$

$$\left(\frac{\partial^2 v_i}{\partial T^2 P} \right) = \frac{d^2 B_i}{dT^2} \quad (4.10)$$

Substituindo a equação (4.10) em (4.9) e desenvolvendo a integração encontramos:

$$C_{p_i}^V (\text{real}) = C_{p_i}^V (\text{ideal}) - TP \left(\frac{d^2 B_i}{dT^2} \right) \quad (4.11)$$

No apêndice (A) apresentamos as equações que predizem o segundo coeficiente virial. Através dessas equações podemos encontrar a segunda derivada total de B em relação a T analiticamente conforme indicamos no apêndice (D).

O calor específico $C_p^V(\text{ideal})$ do componente i puro, pode ser convenientemente expressa por um polinômio do tipo:

$$C_{p_i}^V (\text{ideal}) = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad (4.12)$$

onde as constantes A_i , B_i , C_i e D_i são facilmente disponíveis na literatura. Na tabela (4.1) apresentamos os seus valores para os componentes da mistura em estudo (etanol-água - nitrogênio) obtidos da referência (11), em que a aplicação da

equação (4.12) é realizada com temperatura em Kelvin, obtendo-se $C_{p_i}^V$ (ideal) em (cal/mol K).

Tabela 4.1 - Constantes para o cálculo de C_p^V (ideal)

Componente	Etanol	Água	Nitrogênio
A	2,153	7,701	7,440
B	$5,113 \times 10^{-2}$	$4,595 \times 10^{-4}$	$-0,324 \times 10^{-2}$
C	$-2,004 \times 10^{-5}$	$2,521 \times 10^{-6}$	$6,400 \times 10^{-6}$
D	$0,328 \times 10^{-9}$	$-0,859 \times 10^{-9}$	$-2,79 \times 10^{-9}$

A fim de verificar o método de predição descrito, seria conveniente comparar os valores de calor específico do componente puro com os obtidos pelo procedimento aplicado às pressões moderadas, no entanto, estes valores não são disponíveis na literatura. Desta forma os resultados de calores específicos preditos para o etanol são comparados com os valores obtidos das referências (20,21) apenas para a pressão de 750 mmHg, conforme apresentamos na tabela (4.2).

Como se pode verificar pela tabela (4.2), o método de predição apresentado nos fornece resultados satisfatórios, para as temperaturas mais elevadas. No entanto, o mesmo não é obtido para temperaturas próximas da saturação, em que os calores específicos preditos diferem consideravelmente quando comparados com os da literatura. Contudo, a utilização deste método para predizer os calores específicos, resultará numa

maior aproximação dos valores reais do que quando calculado considerando-se como sendo gás ideal, C_p^V (ideal).

Tabela 4.2 - Calor específico do etanol a 750 mmHg

T (°C)	C_p (ideal) (cal/mol K)	C_p (real) - lit (cal/mol K)	C_p (real)- calc (cal/mol K)	erro (%)
81	17,76	26,20	19,64	-25,0
90	18,09	22,22	19,66	-11,5
100	18,45	20,72	19,70	- 4,9
100	18,45	18,61	19,70	5,8
110	18,81	20,29	19,84	- 2,2
121	19,21	20,23	20,04	- 0,9
132	19,60	20,33	20,28	- 0,2
144	20,01	20,55	20,57	0,1
155	20,39	20,83	20,86	0,1
164	20,70	21,03	21,11	0,4

Desta forma, uma vez determinado o calor específico de cada componente, podemos calcular o valor do calor específico da mistura, supondo não existir efeito de mistura na fase gasosa, isto é, solução ideal. Portanto temos:

$$C_p^V \text{ mistura (real)} = \sum_{i=1}^M y_i C_{p_i}^V \text{ (real)} \quad (4.13)$$

onde y_i é a fração molar dos componentes na fase gasosa.

A aplicação do procedimento descrito, nos permite de terminar facilmente o calor específico da mistura em diversas

condições de operação do compressor e refervedor.

4.7.2 - Pressão de vapor do azeótropo etanol-água

O cálculo da pressão de operação do refervedor, para o caso em que o vapor de topo condensa, requer valores da pressão de vapor do azeótropo etanol-água.

Estes valores são disponíveis nas referências (13,20) e foram ajustados conforme o polinômio abaixo.

$$P_{\text{vap}} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (4.14)$$

onde T é a temperatura de ebulição em $^{\circ}\text{C}$ e

P_{vap} é a pressão de vapor em atm.

Os coeficientes do polinômio foram ajustados conforme o método de mínimos quadrados e estão apresentados na tabela (4.3). Com a utilização destas constantes na equação (4.14) nos permite predizer a pressão de vaporização do azeótropo com erro médio de 1,3% e máximo de 3,3% quando comparados com os valores indicados nas referências (13,20).

Tabela 4.3 - Constantes para a equação (4.14)

A =	59,85
B =	21,00
C =	- 1,796
D =	$0,7426 \times 10^{-1}$
E =	$- 0,1086 \times 10^{-2}$

Estas constantes são válidas para uma faixa de temperatura de ebulição de 78 a 200°C, equivalente às pressões de 0,96 a 29,6 atm respectivamente.

4.7.3 - Entalpia de vaporização do azeótropo

A determinação da energia fornecida pela condensação do vapor de topo comprimido, conforme indicamos nas equações (4.6b e c), requer o conhecimento dos valores de entalpia de vaporização do azeótropo etanol-água. De modo análogo ao do item anterior, os valores de entalpia de vaporização (20) são ajustados pelo método dos mínimos quadrados, através do polinômio:

$$\Delta H_{\text{vap}} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (4.15)$$

onde: T é a temperatura do ponto de bolha, em °C

ΔH_{vap} a entalpia de vaporização do azeótropo em cal/mol

Na tabela (4.4) apresentamos os valores dos coeficientes da equação (4.15), válidos para a faixa de temperatura do ponto de bolha de 50 a 230°C.

Tabela 4.4 - Constantes para a equação (4.15)

A =	10206,0
B =	12,89
C =	- 0,3362
D =	0,1788x10 ⁻²
E =	- 0,4710x10 ⁻⁵

A aplicação das constantes indicadas na tabela (4.4) nos permite calcular a entalpia de vaporização do azeótropo etanol-água com erro médio de 0,12% e máximo de 0,20% quando comparados com os valores obtidos da referência (20).

4.7.4 - Calor específico a pressão constante do líquido

Para o cálculo do calor sensível fornecido pelo vapor de topo condensado, são necessários valores de calor específico do azeótropo líquido. No entanto, estes dados não são disponíveis na literatura. Assim sendo, admitindo-se que a pressão não influencia de modo considerável as propriedades de um líquido, e ainda, que o calor específico do azeótropo etanol-água não difere substancialmente do etanol puro, utilizamos nos nossos cálculos valores de calor específico molar do etanol nas condições de líquido saturado. Estes valores obtidos da referência (20) são ajustados segundo o polinômio:

$$C_p^L = A + BT + CT^2 \quad (4.16)$$

onde: T é a temperatura em $^{\circ}\text{C}$ e

C_p^L o calor específico molar do etanol em cal/mol K

Os coeficientes da equação (4.16) ajustados conforme o método dos mínimos quadrados estão apresentados na tabela (4.5). Estas constantes são válidas para uma faixa de temperatura de 50 a 140 $^{\circ}\text{C}$.

A aplicação das constantes da tabela (4.5) na equação (4.16) nos permite prever o calor específico no líquido com erro médio de 0,17% e máximo de 0,31% quando comparados

com os valores indicados na referência (20).

Tabela 4.5 - Constantes para a equação (4.16).

A	=	25,43
B	=	$0,5429 \times 10^{-1}$
C	=	$0,5401 \times 10^{-3}$

No entanto, valores de calores específicos a temperaturas superiores a 140°C seriam necessários, na faixa de 140 a 200°C , uma vez que conforme descrevemos anteriormente a temperatura de condensação deve ser no máximo de 200°C . Porém estes valores não são disponíveis na literatura. Contudo na seção (4.7.1) indicamos que a operação do refulvador será no máximo de 10 atm. Nestas condições, a temperatura de condensação (a 10 atm) será no máximo de 153°C , que não difere de modo considerável com o extremo máximo (140°C) da validade das constantes apresentadas na tabela (4.5). Desta forma, supondo que a extrapolação dos valores de calores específicos até a temperatura de 153°C não causam erros consideráveis, admitimos que a equação (4.16) e as constantes da tabela (4.5) sejam válidos para a faixa de 50 a 153°C .

Esta máxima pressão de operação (10 atm) e temperatura de condensação (153°C) que obtivemos de uma série de estudos prévios mostram-se satisfatórios, conforme apresentaremos os resultados da recompressão nas seções subsequentes.

4.7.5 - Calor específico a volume constante do gás (C_v)

O cálculo da potência ou da temperatura de saída do compressor, requer valores de calores específicos a volume constante. Por motivos análogos aos citados na seção (4.7.1) a predição de C_v deverá ser flexível de modo a nos permitir determinar o calor específico em qualquer condição de operação do compressor.

Pelas relações termodinâmicas, podemos escrever a seguinte equação:

$$C_{v_i}(\text{real}) = C_{v_i}(\text{ideal}) - T \int_{\infty}^{v_i} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2 v} \right) dv_i \quad (4.17)$$

Utilizando a equação virial de estado truncada no 2º termo para relacionar a pressão com temperatura, encontramos:

$$p = \frac{RT}{(v_i - B_i)} \quad (4.18)$$

então a equação (4.17) se torna:

$$C_{v_i}(\text{real}) = C_{v_i}(\text{ideal}) + T \left[\frac{RT}{(v_i - B_i)} \left(\frac{d^2 B_i}{dT^2} \right) + \frac{RT}{(v_i - B_i)^2} \left(\frac{dB_i}{dT} \right)^2 + \frac{2R}{(v_i - B_i)} \left(\frac{dB_i}{dT} \right) \right] \quad (4.19)$$

onde: $C_{v_i}(\text{real})$ é o calor específico real molar do componente i .

O calor específico ideal C_{v_i} (ideal) pode ser relacionado com C_{p_i} (ideal) através da equação:

$$C_{v_i}(\text{ideal}) = C_{p_i}(\text{ideal}) - R \quad (4.20)$$

O termo C_{p_i} (ideal) será calculado segundo a equação (4.13) apresentado na seção (4.7.1).

As derivadas totais do segundo coeficiente virial em relação a temperatura da equação (4.19) podem ser obtidos analiticamente das equações de predição de Hayden O'Connell (12) e estão apresentadas no apêndice (D).

Pelo exposto acima, o calor específico a volume constante da mistura gasosa poderá ser calculado supondo solução ideal, isto é, não existe o efeito de mistura. Desta forma, tem-se:

$$C_{v \text{ mistura (real)}} = \sum_{i=1}^M y_i C_{v_i}(\text{real}) \quad (4.21)$$

onde: y_i é a fração molar do componente i na mistura gasosa.

A fim de verificar o método de predição descrito, seria conveniente comparar os valores de calores específicos a volume constante obtidos pela predição com os indicados pela literatura. No entanto, estes valores não são disponíveis em publicação. Entretanto pela referência (17) se verifica que a diferença entre C_p e C_v se tornam maiores do que R à medida que o comportamento dos gases se afasta do ideal.

Assim sendo, na tabela (4.6) são apresentados valores da razão de compressão r_c e a diferença entre os calores específicos médios ($C_{p_m} - C_{v_m}$) a várias composições do gás comprimido. Nesta tabela C_{p_m} e C_{v_m} representam respectivamente a média dos calores específicos entre a sucção e a descarga do compressor, isto é:

$$C_{p_m} = \frac{(C_{p_s} + C_{p_d})}{2}$$

$$C_{v_m} = \frac{(C_{v_s} + C_{v_d})}{2}$$

onde: o subscrito s denomina sucção e d descarga.

$$e: \quad r_c = \frac{P_d}{P_s}$$

Como a pressão de operação da coluna de destilação é 1 atm então $P_s = 1$ atm.

Pela tabela (4.6) podemos verificar que para a mesma composição, a diferença ($C_{p_m} - C_{v_m}$) se afasta de R com o aumento da razão de compressão, apresentando um comportamento coerente ao previsto por (17), uma vez que, a elevação de r_c resulta num afastamento da idealidade.

Desta forma, admitimos válido o procedimento para o cálculo do calor específico C_v através da equação (4.19).

Tabela 4.6 - Dados de $(C_{p_m} - C_{v_m})$ obtidos

$$R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

Composição			r_c	$C_{p_m} - C_{v_m}$ (cal/mol K)
y_{etanol}	$y_{\text{água}}$	$y_{\text{nitrogênio}}$		
0,865	0,135	0,0	7,25	3,84
			7,41	3,84
			8,43	3,84
			8,79	4,10
			8,99	4,10
			9,15	4,10
0,432	0,068	0,50	4,13	2,91
			4,95	2,91
			6,03	2,91
			8,79	3,01
			9,15	3,01
0,173	0,027	0,80	2,19	2,37
			2,48	2,37
			4,62	2,39
			7,14	2,39

4.7.6 - Fator de compressibilidade (Z)

Valores do fator de compressibilidade são requeridos para o cálculo da potência do compressor.

A medida em que a equação virial de estado é utilizada com frequência neste trabalho, o fator de compressibilidade-

de será calculado conforme a seguinte equação:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

onde o segundo coeficiente virial da mistura B será determinado conforme o método de Hayden O'Connell (12) descrito no apêndice (A).

4.8 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISES DOS RESULTADOS

Nesta seção vamos apresentar os resultados obtidos da aplicação da técnica de recompressão de vapor em colunas de destilação, conforme o procedimento descrito anteriormente. Estes resultados nos fornecerão informações sobre as condições operacionais do compressor e do refulvador, bem como da energia recuperada. A análise da dependência destas variáveis com razão de refluxo, temperatura e composição da alimentação, quantidade de nitrogênio introduzido no ciclo de recompressão e eficiência politrópica do compressor serão também apresentadas.

4.8.1 - Pressão de descarga do compressor (P_d)

A pressão de descarga do compressor, P_d , é um parâmetro fundamental no dimensionamento do compressor e do refulvador.

Nas seções anteriores, alguns dos métodos de predição de propriedades termodinâmicas, basearam-se na suposição de que a pressão de saída atinge valores de no máximo 10 atm, per

mitindo-nos a aplicação da equação virial para representar o comportamento P-V-T do sistema.

Desta forma, o conhecimento da pressão de saída torna-se essencial não só para o aspecto de dimensionamento, como também para a confiabilidade do método aplicado para a predição destas propriedades.

4.8.1.1 - Efeito da temperatura de alimentação (T_f)

Para melhor analisarmos o efeito causado pela temperatura de alimentação, vamos manter constantes a eficiência do compressor e quantidade de N_2 introduzido (% N_2) em todas as configurações de operação da recompressão.

A figura (4.7a) apresenta os resultados obtidos para três temperaturas de alimentação para valores de eficiência politrópica de 40 e 72% utilizando diversas quantidades de N_2 . Estes valores correspondem aos casos em que a composição de alimentação de 1:15 e razão de refluxo de 30. Nesta figura, as operações que apresentam valores de pressão de descarga igual a 9,15 atm, são correspondentes aos casos em que ocorre a condensação do vapor comprimido no refulvedor. Este valor de P_d , se identifica com a pressão de vapor do azeótropo etanol-água a temperatura de condensação.

Pela figura (4.7a) podemos verificar que a temperatura de alimentação não tem um efeito significativo na pressão de saída do compressor. Para a eficiência politrópica de 72%, na faixa de 0 a 200% de N_2 introduzido, observa-se a mesma pressão de descarga para as temperaturas de alimentação de 25

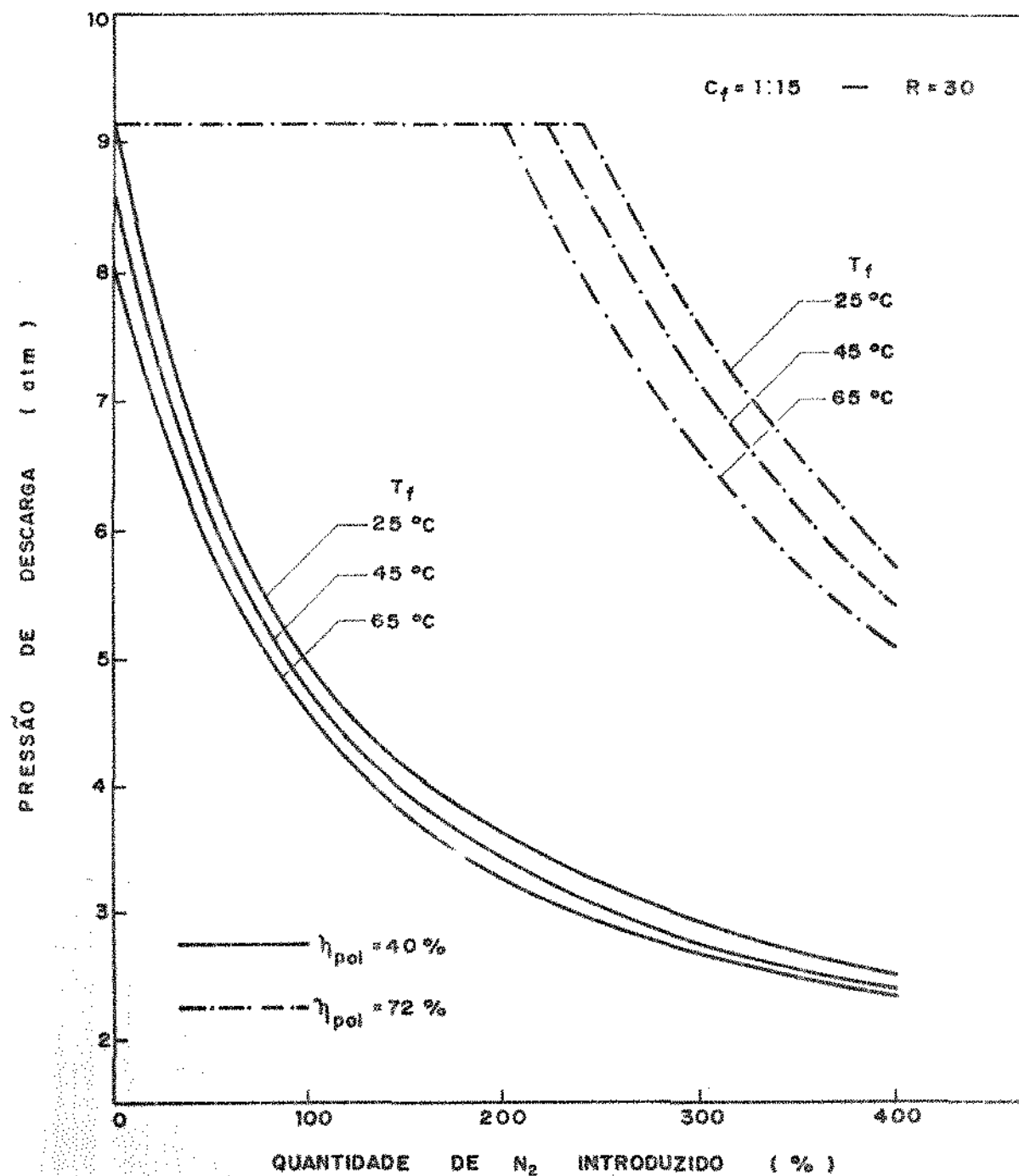


Figura (4.7a) Pressão de descarga

a 65°C. No entanto, nos demais casos, obtiveram-se menores pressões de saída correspondendo às maiores temperaturas de alimentação. Nesta situação, um aumento de T_f de 25 a 65°C resulta numa diminuição de no máximo 1 atm na pressão de descarga. Este comportamento se deve à pequena diminuição da energia requerida no refulvador com a elevação da temperatura de alimentação.

Podemos notar também pela figura (4.7a), que a dependência da pressão de saída do compressor com a temperatura de alimentação diminui com o aumento da quantidade de N_2 introduzido.

Apesar da figura (4.7a) apresentar apenas os resultados para a composição de 1:15 e razão de refluxo 30, comportamentos análogos são obtidos para as demais condições de operação, como se poderá verificar na tabela (4.7) onde estão apresentados valores de pressão de saída para várias configurações.

Pela tabela (4.7) podemos observar que o efeito da temperatura de alimentação sobre a pressão de descarga do compressor, se torna maior para menores razões de refluxo, como se pode notar na configuração de 1:15 e $R=10$. Nestas condições de operação, verifica-se que a 400% de N_2 , um aumento na temperatura de alimentação de 25 a 65°C, significa numa diminuição de cerca de 2 atm a uma eficiência de 72%, comparados com cerca de 0,5 atm obtidos a $R=30$.

No entanto, para as configurações com composição de 15:15, o efeito da temperatura de alimentação sobre a pressão

Tabela 4.7 - Pressões de saída em atm para várias configurações

Configuração	$C_f = 1:15 \quad - \quad R = 10$				$C_f = 15:15 \quad - \quad R = 10$				$C_f = 15:15 \quad - \quad R = 30$			
$\eta_{pol}(\%)$	40		72		40		72		40		72	
$T_f(^{\circ}C)$												
$\% N_2$	25	65	25	65	25	65	25	65	25	65	25	65
0	9,15*	9,15*	9,15*	9,15*	7,70	7,28	8,59*	8,59*	7,30	7,30	8,61*	8,61*
100	6,95	5,24	9,15*	9,15*	4,38	4,14	8,59*	8,59*	4,15	4,15	8,61*	8,61*
200	4,68	3,74	9,15*	9,15*	3,14	3,06	8,59*	8,36	3,06	3,06	8,38	8,15
300	3,74	3,00	9,15*	8,20	2,60	2,53	6,15	5,98	2,53	2,53	6,00	5,83
400	3,08	2,62	8,43	6,21	2,26	2,26	4,91	4,64	2,20	2,20	4,65	4,65

* Sistemas em que a condensação ocorre

de saída é mínima tanto para os casos de $R=10$ como de $R=30$.

De um modo geral podemos verificar que a dependência da pressão de descarga com a temperatura diminui com o aumento da razão de refluxo e composição da alimentação.

4.8.1.2 - Efeito da composição de alimentação (C_f)

O efeito da composição de alimentação sobre a pressão de saída é analisada mantendo-se constantes a eficiência do compressor e quantidade de N_2 introduzido no ciclo de recompressão, da mesma forma que o item anterior.

Na figura (4.7b) apresentamos os resultados obtidos para três composições de alimentação a eficiências politrópicas de 40 e 72% em diversas quantidades de N_2 introduzido. Estes valores dizem respeito para configurações com temperatura de alimentação de 65°C e razão de refluxo de 30.

As pressões de descarga que se mantiveram constantes na faixa de 0 a 200% de N_2 quando a eficiência politrópica é de 72% correspondem às operações em que ocorre a condensação do vapor comprimido. A variação da pressão nesta faixa se deve à diferença de composição no produto de fundo que altera a temperatura do refulvedor (19 estágio) e consequentemente a pressão de operação.

A tabela (4.8) apresenta os valores da temperatura do refulvedor e pressão de vapor em função da composição de alimentação, à temperatura de 65°C e razão de refluxo 30, que incluem as mesmas configurações indicadas na figura (4.7b).

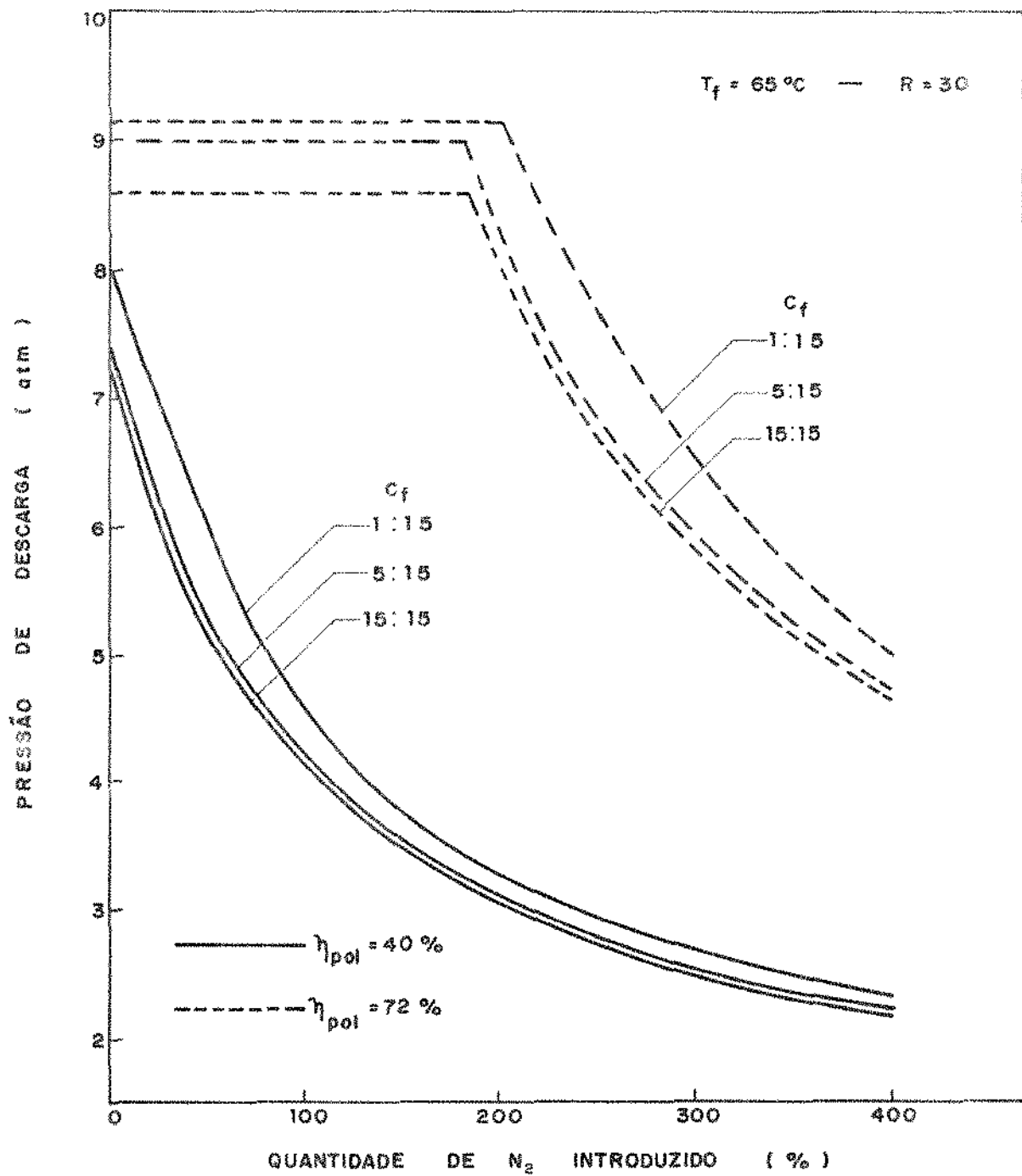


Figura (4.7 b) Pressão de descarga

Tabela 4.8 - Característica de operação do refeedor

C_f (vol EtOH: vol H ₂ O)	Composição do produto de fundo (% mol)	Temperatura do refeedor (°C)	Pressão de vapor (atm)
1:15	0,1	99,8	9,15
5:15	0,3	99,1	8,99
10:15	0,6	98,3	8,79
15:15	0,9	97,6	8,61

Pela figura (4.7b) podemos observar que para os casos em que não há condensação, e portanto não existe nenhuma restrição na pressão de operação, obtivemos para as composições mais elevadas em álcool na alimentação menores pressões de descarga. Este fato se deve à elevação da vazão molar do vapor de topo com aumento do teor alcoólico na alimentação, apesar de se obter também maiores valores de energia requerida no refeedor (QR). A tabela (4.9) apresenta os valores da vazão molar do vapor de topo (V_{N-1}) e de QR para as várias composições, relativas a temperatura de alimentação de 65°C e razão de refluxo 30, que incluem as condições de operação das configurações indicadas na figura (4.7b).

Comportamento análogos aos da figura (4.7b) ocorrem às demais configurações como se pode verificar pela tabela (4.10) em que estão apresentados os resultados de pressão de saída para diversas condições de operação.

Tabela 4.9 - Dados de operação da coluna

Composição da alimentação (vol EtOH: vol H ₂ O)	Vazão molar do vapor de topo (mol/h)	Energia (QR) requerida (cal/h)
1:15	$7,0 \times 10^3$	$7,2 \times 10^7$
5:15	$3,2 \times 10^4$	$3,1 \times 10^8$
10:15	$5,9 \times 10^4$	$5,7 \times 10^8$
15:15	$8,1 \times 10^4$	$7,8 \times 10^8$

Pela figura (4.7b) e tabela (4.10) podemos verificar que o efeito da composição da alimentação sobre a pressão de saída é maior para razões de refluxos menores. Para a eficiência politrópica de 72% e temperatura de alimentação de 65°C a 400% de N₂ introduzido, um aumento da composição de 1:15 para 15:15 resulta numa diminuição de 0,4 atm a R=30, comparados com 1,6 atm obtidos a R=10.

Podemos observar também pela tabela (4.10), que o efeito da composição na pressão de descarga se torna maior quando diminuimos a temperatura de alimentação. Na condição de $\eta_{pol} = 72\%$ e 400% de N₂ introduzido, observa-se que o aumento da composição de 1:15 para 15:15, resulta numa queda na pressão de 1,6 atm a $T_f = 65^\circ\text{C}$ e 3,5 atm a $T_f = 25^\circ\text{C}$, a R = 10.

Desta forma, podemos verificar de um modo geral que a dependência da pressão de descarga do compressor com a composição é maior para valores de temperatura de alimentação e razão de refluxo.

Tabela 4.10 - Pressão de saída em atm para diversas configurações

Configuração		$T_f = 65^{\circ}\text{C} - R = 10$				$T_f = 25^{\circ}\text{C} - R = 10$				$T_f = 25^{\circ}\text{C} - R = 30$			
$\eta_{pol}(\%)$		40		72		40		72		40		72	
% N_2	C_f	1:15	15:15	1:15	15:15	1:15	15:15	1:15	15:15	1:15	15:15	15:15	15:15
0		9,15*	7,28	9,15*	8,59*	9,15*	7,70	9,15*	8,59*	9,15*	7,30	9,15*	8,61*
100		5,24	4,14	9,15*	8,59*	6,95	4,38	9,15*	8,59*	4,95	4,15	9,15*	8,61*
200		3,74	3,06	9,15*	8,36	4,68	3,14	9,15*	8,59*	3,64	3,06	9,15*	8,38
300		3,00	2,53	8,20	5,98	3,64	2,60	9,15*	6,15	2,92	2,53	7,55	6,00
400		2,62	2,26	6,21	4,64	3,08	2,26	8,43	4,91	2,48	2,20	5,70	4,65

* Sistemas em que a condensação ocorre

4.8.1.3 - Efeito da razão de refluxo

A fim de analisar o efeito da razão de refluxo sobre a pressão de saída do compressor, apresentamos na figura (4.7c) os resultados para três razões de refluxo, a eficiência politrópica de 40 a 72% em diversas quantidades de N_2 introduzido. Todos os valores são referentes às operações com composição de 1:15 e temperatura de $65^{\circ}C$ na alimentação.

Nas configurações em que se obtêm pressões de saída iguais a 9,15 atm, são correspondentes aos casos em que ocorre a condensação do vapor comprimido no refulvedor.

Pela figura (4.7c) podemos verificar que a intensidade do efeito causado pela razão de refluxo sobre a pressão de descarga depende da eficiência do compressor e da quantidade de N_2 introduzido.

Para a eficiência politrópica de 72% e na faixa de 0 a 200% de N_2 , não houve influência da razão de refluxo sobre a pressão de descarga. No entanto, nos demais casos, obtiveram-se níveis mais elevados de pressão para as menores razões de refluxo. Isto se deve ao aumento da vazão molar do vapor de topo com a elevação da razão de refluxo, apesar da energia requerida no refulvedor ser também maior. A tabela (4.11) apresenta estes valores obtidos da coluna de destilação para configurações com composição de 1:15 e temperatura de $65^{\circ}C$ de alimentação.

Pela figura (4.7c) podemos verificar que um aumento na razão de refluxo de 10 para 30 resulta uma queda na pressão de saída no máximo de 2 atm, à eficiência politrópica de

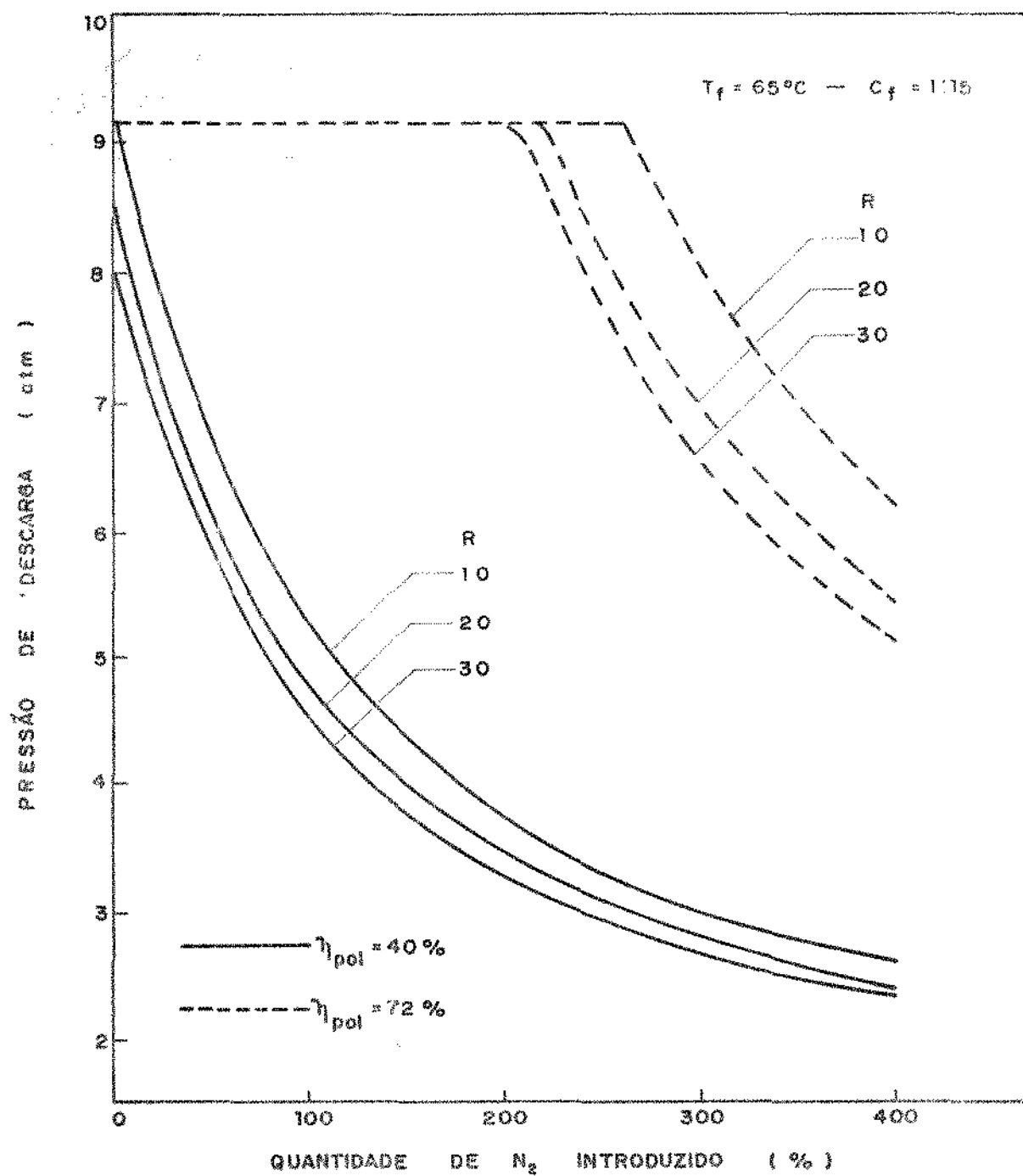


Figura (4.7c) Pressão de descarga

72% enquanto que diminui no máximo de 1 atm a eficiência de 40%.

Tabela 4.11 - Resultados da operação da coluna

Razão de refluxo	Energia requerida (cal/h)	Vazão molar do topo (mol/h)
10	$0,30 \times 10^8$	$2,4 \times 10^3$
20	$0,51 \times 10^8$	$4,7 \times 10^3$
30	$0,72 \times 10^8$	$7,0 \times 10^3$

Podemos observar também que o efeito da razão de refluxo sobre a pressão de descarga diminui com a elevação da quantidade de N_2 .

Apesar da figura (4.7c) apresentar resultados apenas para configurações com composição de 1:15 e temperatura de 65°C , comportamentos análogos são obtidos nas demais condições de operação, como mostra a tabela (4.12).

A partir da tabela (4.12), verificamos que o efeito da razão de refluxo sobre a pressão de descarga se torna mais acentuado com a diminuição da temperatura de alimentação. Para a composição de 1:15, a elevação da razão de refluxo de 10 para 30, a 400% de N_2 e eficiência de 72%, resulta numa queda cerca de 1 atm a temperatura de 65°C , quando comparados com 3 atm obtidos a 25°C .

Podemos observar ainda pela tabela (4.12) que a de-

Tabela 4.12 - Pressão de saída em atm para diversas configurações

Configuração		$C_f = 1:15 \text{ — } T_f = 25^{\circ}\text{C}$				$C_f = 15:15 \text{ — } T_f = 65^{\circ}\text{C}$				$C_f = 15:15 \text{ — } T_f = 25^{\circ}\text{C}$			
$\eta_{pol}(\%)$		40		72		40		72		40		72	
$\% N_2$	R	10	30	10	30	10	30	10	30	10	30	10	30
0		9,15*	9,15*	9,15*	9,15*	7,28	7,30	8,59*	8,61*	7,70	7,30	8,59*	8,61*
100		6,95	4,95	9,15*	9,15*	4,14	4,15	8,59*	8,61*	4,38	4,15	8,59*	8,61*
200		4,68	3,64	9,15*	9,15*	3,06	3,06	8,36	8,15	3,14	3,06	8,59*	8,38*
300		3,64	2,92	9,15*	7,55	2,53	2,53	5,98	5,83	2,60	2,52	6,15	6,00
400		3,08	2,48	8,43	5,70	2,26	2,20	4,64	4,65	2,26	2,20	4,91	4,65

* Sistemas em que a condensação ocorre

pendência da pressão de saída com a razão de refluxo não é significativa para a composição de alimentação de 15:15.

Pelo exposto acima, podemos verificar que de um modo geral, o efeito da razão de refluxo sobre a pressão de descarga diminui com a elevação da composição e temperatura da alimentação.

4.8.1.4 - Efeito da eficiência politrópica do compressor

$$(n_{pol})$$

A análise do efeito da eficiência politrópica sobre a pressão de saída do compressor será realizada mediante aos resultados já apresentados nas seções anteriores.

Pelas figuras (4.7a, b e c) podemos verificar que a intensidade do efeito causado pela eficiência politrópica sobre a pressão de descarga depende consideravelmente da quantidade de N_2 introduzido no ciclo de recompressão. A elevação da eficiência de 40 para 72% resulta de um modo geral, em todas as configurações, numa variação de pressão de cerca de 1 atm a 0% de N_2 , aumentando rapidamente com o teor em N_2 , atingindo uma máxima variação a 200%, em que se obtém nessas condições, um aumento na pressão de cerca de 6 atm. A partir desta quantidade de N_2 , a variação torna-se menor até 400% de N_2 , onde se verifica uma elevação na pressão de cerca de 3 atm.

Esta diferença de intensidade ocorre devido ao modo de operação do refulvedor, isto é, das características físicas do fluido comprimido que sai do refulvedor. Pelas figuras (4.7a, b e c) podemos verificar que a eficiência de 40% o

fluido que sai do refulvedor é totalmente vapor, ou seja, não houve o aproveitamento do calor latente de condensação. Exceção a este comportamento ocorre para configurações com composição de alimentação de 1:15 com baixo valor de temperatura e/ou razão de refluxo, condições em que se verifica a coincidência nos valores da pressão de saída para eficiências de 40 e 72%.

Deste modo, podemos escrever como regra geral, que a eficiência de 40% ocorre apenas o aproveitamento do calor sensível do vapor, enquanto que a 72% ocorre também a utilização do calor latente para os casos em que a quantidade de N_2 adicionado seja de até 200%. Sempre que o teor em N_2 for superior a 200% ocorrerá somente o aproveitamento do calor sensível do vapor.

Pelas figuras (4.7a, b e c) podemos observar também que mesmo para os casos em que a condensação não ocorre, níveis de pressões de descarga mais elevados são encontrados a eficiência de 72%. Isto se deve à obtenção de menores temperaturas de descarga para maiores eficiências quando se mantém a mesma pressão de saída. Assim sendo, a fim de compensar esta queda de temperatura, exige-se maiores níveis de pressão a eficiência de 72% que a 40%.

4.8.1.5 - Efeito da quantidade de N_2 introduzido

Nas seções anteriores apresentamos os resultados obtidos quando a quantidade de N_2 introduzido variou de 0 a 400% para diversas condições de operação. Desta forma, a aná-

lise da dependência da pressão de descarga com a quantidade de N_2 adicionado será realizada mediante os resultados indicados nas figuras (4.7a, b e c) e tabelas (4.7, 10 e 12).

Pelas figuras (4.7a, b e c) podemos verificar que a intensidade do efeito causado pela quantidade de N_2 introduzido na pressão de descarga é função da eficiência politrópica do compressor. O aumento da quantidade de N_2 de 0 a 200%, não causa nenhuma variação na pressão de saída quando a eficiência politrópica é de 72%, no entanto, resulta numa queda de cerca de 5 atm quando a eficiência é de 40%. Desta forma, podemos observar que existe um efeito da quantidade de N_2 sobre a pressão quando não ocorre a condensação do vapor de topo no refulvador. Pelo exposto, podemos verificar que um aumento na quantidade de N_2 de 200 a 400% resulta numa queda na pressão de saída cerca de 3 atm à eficiência de 72% e cerca de 1 atm à 40%.

Assim sendo, podemos concluir que com a elevação da quantidade de N_2 no ciclo de recompressão de 0 a 400% se obtém a diminuição da pressão de saída entre 0,5 a 5 atm para eficiência de 72% e entre 5 e 6,5 atm quando a eficiência politrópica é de 40%.

4.8.2 - Temperatura de saída do compressor (T_d)

A temperatura de saída do compressor é também um dos fatores fundamentais no dimensionamento do compressor, principalmente no que diz respeito à escolha do material de construção. Desta forma, apresentaremos os resultados da temperatura de descarga nas várias condições de operação da recompressão

e a sua dependência com parâmetros tais como temperatura e composição da alimentação, razão de refluxo, quantidade de N_2 introduzido no ciclo de recompressão e eficiência politrópica do compressor.

Na seção anterior foi analisada detalhadamente a pressão de saída do compressor em função dos parâmetros acima indicados. A temperatura de descarga é consequência direta dos níveis de pressão de descarga e de calores específicos. Assim sendo, nesta seção, a discussão será baseada na equação (4.4):

$$T_d = T_s \left(\frac{P_d}{P_s} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (4.4)$$

onde:
$$\frac{n-1}{n} = \frac{C_{p_m} - C_{v_m}}{C_{p_m} \eta_{pol}}$$

Os calores específicos C_{p_m} e C_{v_m} são obtidos calculando-se a média dos seus valores entre a sucção e descarga do compressor.

4.8.2.1 - Efeito da temperatura de alimentação (T_f)

A análise do efeito da temperatura de alimentação sobre a temperatura de descarga será realizada mantendo-se constantes a quantidade de N_2 introduzido e a eficiência politrópica do compressor.

Os resultados da temperatura de descarga para configurações com composição de alimentação de 1:15 e $R = 30$ estão apresentadas na figura (4.8a) a três temperaturas de alimentação e duas eficiências politrópicas.

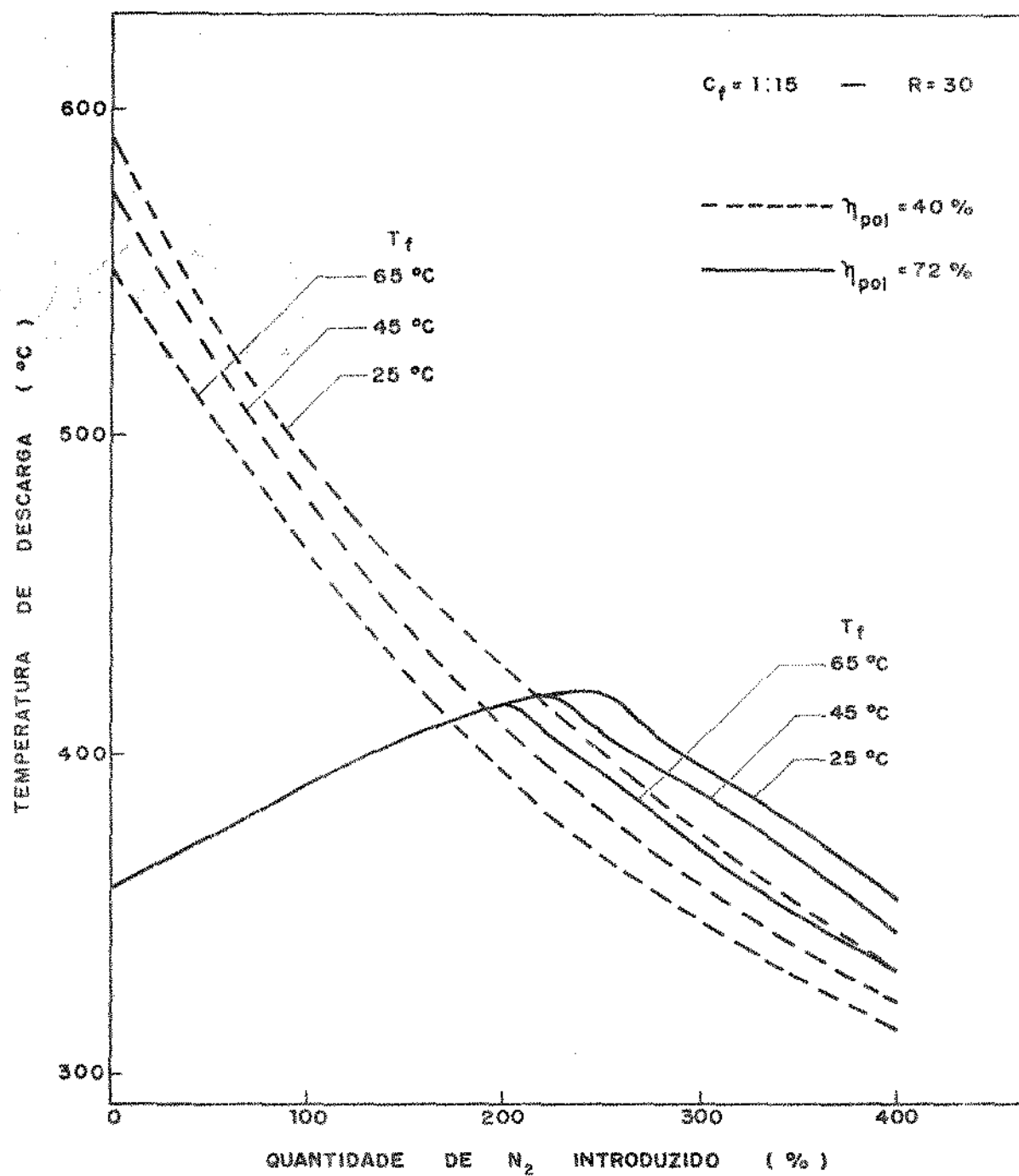


Figura (4.8 a) Temperatura de descarga

Pela figura (4.8a) podemos verificar que a temperatura de alimentação da coluna de destilação (T_f) não tem um efeito considerável sobre a temperatura de descarga do compressor (T_d). Um aumento de 25 para 65°C em T_f resulta numa diminuição no máximo de 10% em T_d para sistemas em que há apenas o aproveitamento do calor sensível no refeedor. No caso das operações de recompressão na faixa de 0 a 200% de N_2 a eficiência politrópica de 72%, o efeito da temperatura de alimentação sobre T_d é nulo. Este comportamento se deve às configurações em que a condensação do vapor no refeedor continua ocorrendo, mesmo com o aumento de T_f .

Resultados análogos aos da figura (4.8a) são obtidos para as demais composições de alimentação e razões de refluxo, conforme apresentamos na tabela (4.13).

Pela tabela (4.13) podemos observar que a configuração de 1:15 e $R = 10$ apresenta um ponto de máximo em ambas as eficiências politrópicas, de modo similar a obtida pela operação de 1:15 e $R = 30$ indicada na figura (4.8a) para a eficiência de 72%. Este comportamento será devidamente esclarecido nas próximas seções. Pode-se verificar também que a intensidade do efeito da temperatura de alimentação sobre a temperatura de descarga aumenta com a diminuição da razão de refluxo e da composição de alimentação. A elevação da temperatura T_f de 25 para 65°C, resulta numa queda de T_d de 90°C, correspondente a 18%, na configuração de 1:15 e $R = 10$, e de apenas 4% para a operação de 15:15 e $R = 10$.

Em relação à análise dos termos da equação (4.4), verificamos que a pressão de descarga diminui à medida que a

Tabela 4.13 - Temperatura de saída do compressor ($^{\circ}\text{C}$)

Configurações		$C_f = 1:15 - R = 10$				$C_f = 15:15 - R = 10$				$C_f = 15:15 - R = 30$			
$\eta_{pol}(\%)$		40		72		40		72		40		72	
% N_2	$T_f(^{\circ}\text{C})$	25	65	25	65	25	65	25	65	25	65	25	65
0		590*	590*	357*	357*	543	528	348*	348*	528	528	349*	349*
100		598	507	391*	391*	454	437	381*	381*	438	438	381*	381*
200		512	437	415*	415*	382	374	404*	399	375	375	400	395
300		449	384	433	412	337	329	359	354	330	330	354	349
400		405	349	430	370	302	302	326	316	294	294	317	317

* Sistemas em que a condensação ocorre

temperatura de alimentação aumenta, conforme verificamos na seção anterior. Entretanto a variação do expoente $(\frac{n-1}{n})$ é imprevisível, uma vez que tanto o termo $(C_{p_m} - C_{v_m})$ como C_{p_m} diminuem com a pressão (se aproxima da idealidade - vide seção (4.7)).

Assim sendo, a obtenção de menores temperaturas e pressões de descarga para temperaturas de alimentação mais elevada, significa que o expoente $(\frac{n-1}{n})$ não sofre uma influência considerável da temperatura T_f . Este resultado pode ser confirmado pela tabela (4.14), em que estão apresentados valores de $(\frac{n-1}{n})$, P_d e T_d a temperatura de alimentação de 25 e 65°C para duas configurações.

Tabela 4.14 - Termos da equação (4.4)

Configuração	η_{pol} (%)	N_2 (%)	P_d (atm)		$\frac{n-1}{n}$		$T_d(^{\circ}C)$	
			25	65	25	65	25	65
$C_f = 1:15$ $R = 30$	40	100	4,95	4,55	0,485	0,490	490	464
		300	2,92	2,69	0,571	0,490	375	349
		400	2,48	2,35	0,598	0,602	332	315
	72	300	7,55	6,57	0,319	0,322	396	371
		400	5,70	5,09	0,333	0,335	354	333
$C_f = 15:15$ $R = 10$	40	0	7,70	7,28	0,413	0,415	543	528
		200	3,14	3,06	0,545	0,547	382	374
		400	2,26	2,26	0,605	0,605	302	302
	72	300	6,15	5,98	0,323	0,324	359	354
		400	4,91	4,64	0,336	0,337	326	316

4.8.2.2 - Efeito da composição de alimentação (C_f)

A análise do efeito da composição de alimentação sobre a temperatura de descarga do compressor será realizada de modo análogo ao do item anterior.

Na figura (4.8b) apresentamos os resultados obtidos para as operações com $R = 30$ e temperatura de alimentação de 65°C , a três composições e duas eficiências politrópicas.

Pela figura podemos observar que a composição da alimentação não tem um efeito considerável sobre a temperatura T_d . Verifica-se uma queda de no máximo 7% na temperatura de descarga com o aumento da composição de 1:15 para 15:15.

Apesar da figura (4.8b) apresentarem resultados apenas para $R = 30$ e $T_f = 65^\circ\text{C}$, comportamentos análogos são obtidos para as demais operações, como mostra a tabela (4.15).

Como se verifica na tabela (4.15), a intensidade do efeito da composição da alimentação sobre a temperatura de descarga é fortemente dependente da razão de refluxo e da temperatura de alimentação. Para operações com menores razões de refluxos ou temperatura de alimentação, o efeito da composição de alimentação sobre T_d é considerável. Obtêm-se uma queda de no máximo 17% para configurações com $R = 10$ e $T_f = 65^\circ\text{C}$ e de 14% para $R = 30$ e $T_f = 25^\circ\text{C}$ correspondente ao aumento do teor alcoólico de 1:15 para 15:15 na alimentação. No entanto, para as operações em que se tem menores valores para ambos os parâmetros (R e T_f), a composição da alimentação tem uma forte influência na temperatura de descarga, em que se obtêm uma variação de 34% em T_d com a alteração da composição

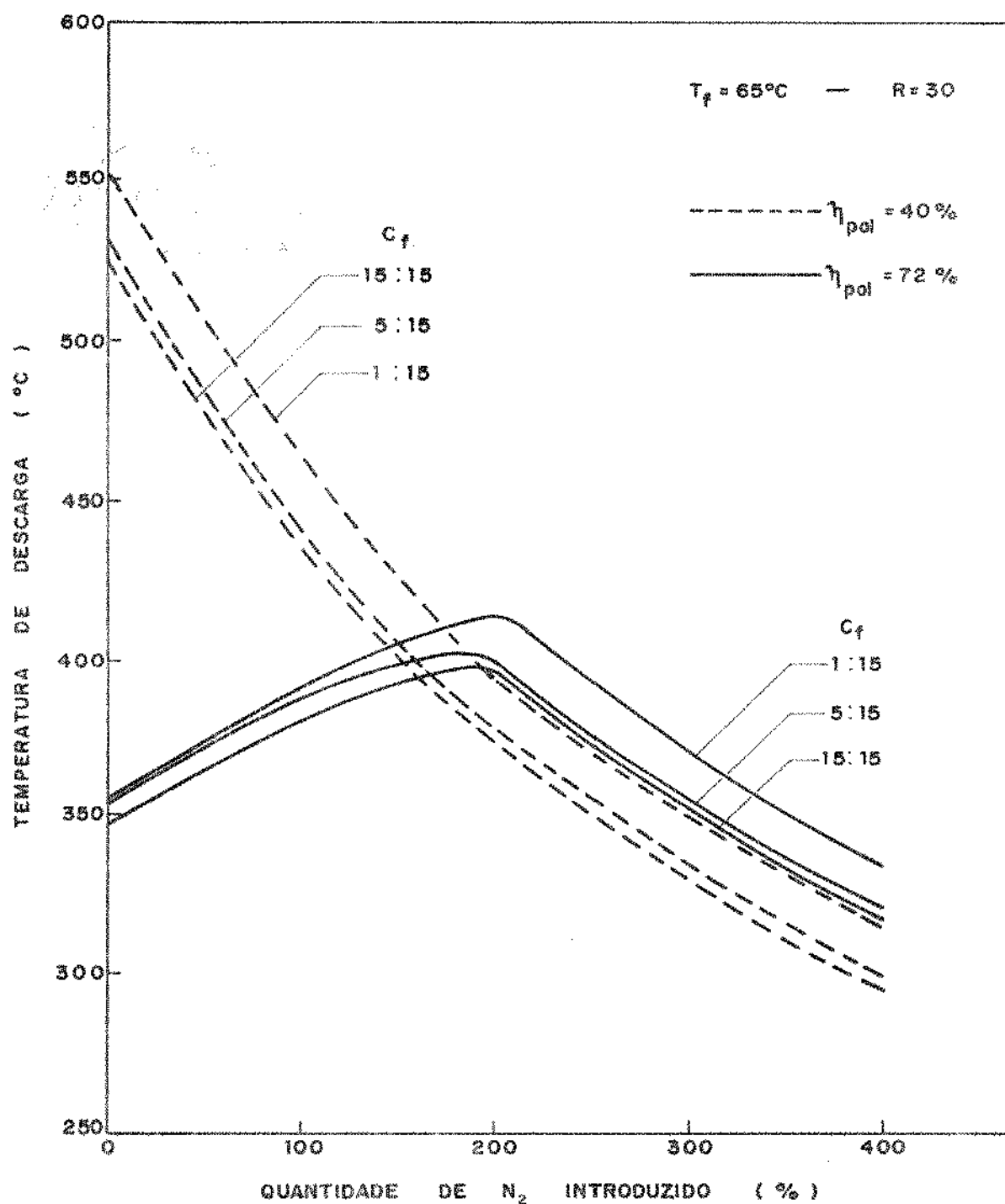


Figura (4.8 b) Temperatura de descarga

Tabela 4.15 - Temperatura de descarga do compressor ($^{\circ}\text{C}$)

Configurações	$T_f = 65^{\circ}\text{C} - R = 10$				$T_f = 25^{\circ}\text{C} - R = 10$				$T_f = 25^{\circ}\text{C} - R = 30$			
$\eta_{pol} (\%)$	40		72		40		72		40		72	
$\% \text{ N}_2 \backslash C_f$	1:15	15:15	1:15	15:15	1:15	15:15	1:15	15:15	1:15	15:15	1:15	15:15
0	590*	528	357*	348*	590*	543	357*	348*	589	528	357*	349*
100	507	437	391*	381*	598	454	391*	381*	490	438	391*	381*
200	437	374	415*	399	512	382	415*	404*	428	375	415*	400
300	384	329	412	354	449	337	433*	359	375	330	396	354
400	349	302	370	316	405	302	430	326	332	294	354	317

* Operações em que a condensação ocorre

de etanol de 1:15 a 15:15 na alimentação, para a operação de $R = 10$ e $T_f = 25^{\circ}\text{C}$.

No que diz respeito aos termos da equação (4.4) podemos observar que tanto a temperatura como a pressão de descarga do compressor diminuem com a elevação do teor alcoólico da alimentação. Desta forma, o expoente $(\frac{n-1}{n})$ deve ter o mesmo comportamento verificado no item anterior. A tabela (4.16) apresenta os resultados de P_d , $(\frac{n-1}{n})$ e T_d para diversas operações, em que se observa a pequena variação do expoente com a composição da alimentação.

Pelo exposto, pode-se observar como regra geral, que o efeito da composição de alimentação sobre a temperatura de descarga diminui com o aumento da razão de refluxo e temperatura de alimentação.

4.8.2.3 - Efeito da razão de refluxo

A fim de analisar o efeito da razão de refluxo sobre a temperatura de descarga, apresentamos na figura (4.8c) os resultados obtidos para operações com composição de 1:15 e temperatura de 65°C na alimentação, para três razões de refluxos a duas eficiências politrônicas.

Pela figura podemos verificar que a influência da razão de refluxo sobre T_d é considerável. A variação de temperatura de descarga está em torno de 40°C , correspondendo a uma queda de no máximo 13% com o aumento da razão de refluxo de 10 para 30.

Tabela 4.16 - Termos da equação (4.4) para C_f de 1:15 e 15:15

Configuração	η_{pol} (%)	N_2 (%)	P_d (atm)		$\frac{n-1}{n}$		$T_d(^{\circ}C)$	
			1:15	15:15	1:15	15:15	1:15	15:15
65 $^{\circ}C$, R = 30	40	0	7,98	7,30	0,411	0,415	552	528
		200	3,26	3,06	0,542	0,546	393	375
		400	2,35	2,20	0,602	0,606	314	294
	72	300	6,57	5,83	0,322	0,324	371	349
		400	5,09	4,65	0,335	0,337	333	317
65 $^{\circ}C$, R = 10	40	100	5,24	4,14	0,482	0,495	507	437
		300	3,00	2,53	0,570	0,582	384	329
	72	300	8,20	5,98	0,317	0,324	412	354
		400	6,21	4,64	0,331	0,337	370	316
25 $^{\circ}C$, R = 10	40	100	6,95	4,38	0,469	0,492	598	454
		300	3,64	2,60	0,558	0,580	449	337
	72	400	8,43	4,91	0,325	0,336	430	326
25 $^{\circ}C$, R = 30	40	100	4,95	4,15	0,485	0,495	490	438
		300	2,92	2,53	0,571	0,581	375	330
	72	300	7,55	6,00	0,319	0,324	396	354
		400	5,70	4,65	0,333	0,337	354	317

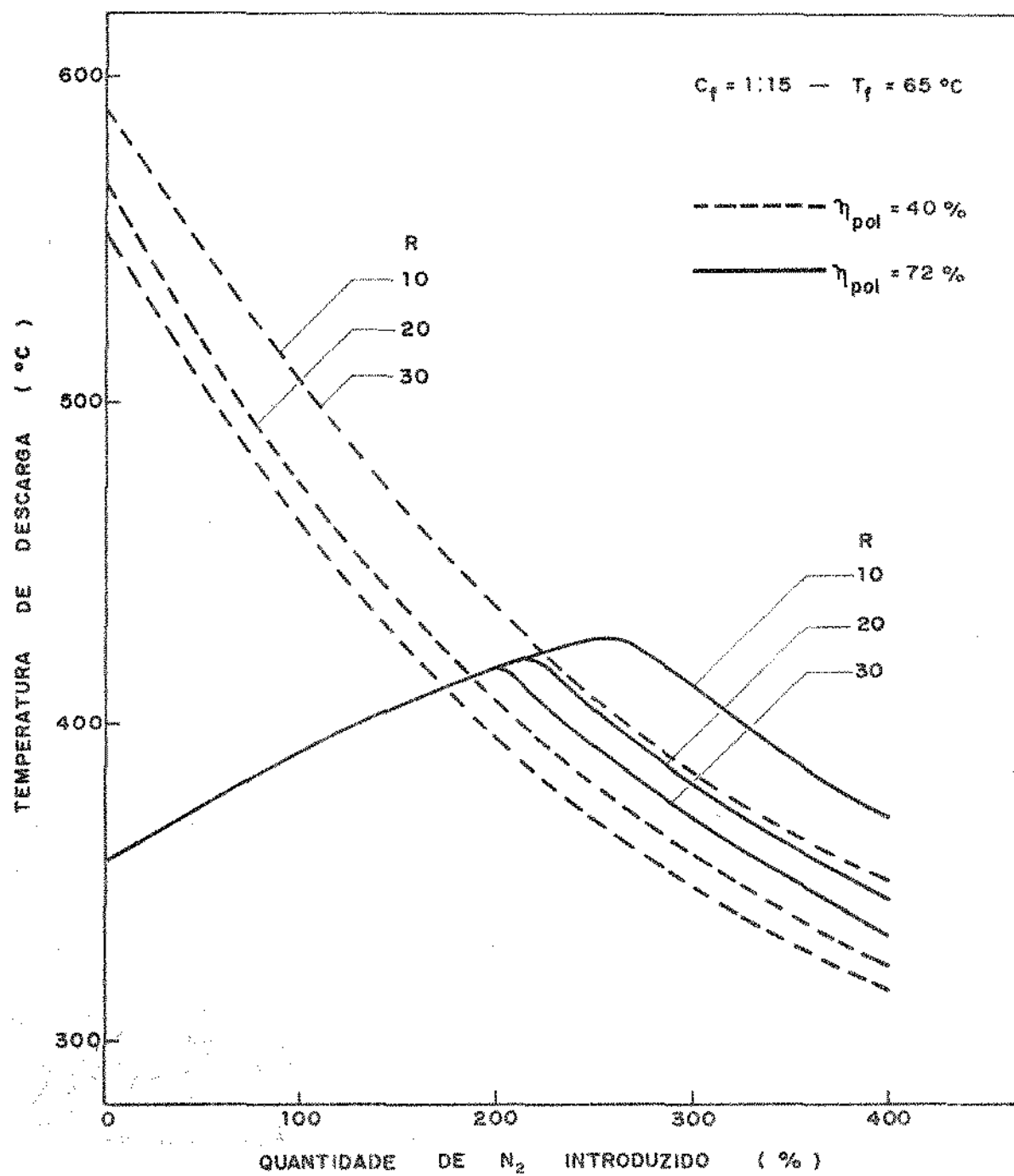


Figura (4.8 c) Temperatura de descarga

Resultados análogos aos da figura (4.8c) são obtidos para as demais operações, como se pode verificar pela tabela (4.17).

Pela tabela (4.17) podemos observar que o efeito da razão de refluxo sobre a temperatura de descarga é dependente da composição da alimentação. A influência da razão de refluxo é pequena para as operações cuja composição de alimentação é de 15:15. Neste caso, obtém-se uma diminuição na temperatura de descarga no máximo de 4% a $T_f = 25^{\circ}\text{C}$, para a elevação na razão de refluxo de 10 para 30. No entanto para as configurações com composição de etanol de 1:15, verifica-se uma queda de 52% de $T_f = 25^{\circ}\text{C}$ para a mesma variação da razão de refluxo.

Desta forma, podemos concluir que o efeito da razão de refluxo sobre a temperatura de descarga aumenta com a diminuição da composição de etanol e temperatura da alimentação.

Analisando-se os termos da equação (4.4), verifica-se que o comportamento de pressão e da temperatura de descarga é análogo aos obtidos nos dois itens anteriores. Assim sendo, apresentamos na tabela (4.18) os resultados de P_d , $(\frac{n-1}{n})$ e T_d para diversas condições de operação.

4.8.2.4 - Efeito da eficiência politrópica (η_{pol})

A análise do efeito da eficiência politrópica sobre a temperatura de descarga, será realizada mediante aos resultados apresentados nas figuras (4.8a, b e c) e tabelas (4.13, 15 e 17).

Tabela 4.17 - Temperatura de descarga em °C

Configurações		$C_f = 1:15 - T_f = 25^{\circ}\text{C}$				$C_f = 15:15 - T_f = 65^{\circ}\text{C}$				$C_f = 15:15 - T_f = 25^{\circ}\text{C}$			
$\eta_{pol} (\%)$		40		72		40		72		40		72	
$\% N_2$	R	10	30	10	30	10	30	10	30	10	30	10	30
0		590*	589*	357*	357*	528	528	348*	349*	543	528	348*	349*
100		598	490	391*	391*	437	438	381*	381*	454	438	381*	381*
200		512	428	415*	415*	374	375	399	395	382	375	404*	400
300		449	375	433*	396	329	330	354	349	337	330	359	354
400		405	332	430	354	302	294	316	317	302	294	326	317

* Sistemas em que a condensação ocorre

Tabela 4.18 - Termos da equação (4.4) para R de 10 e 30

Configuração	η_{pol} (%)	N_2 (%)	P_d (atm)		$\frac{n-1}{n}$		T_d (°C)	
			10	30	10	30	10	30
1:15, 65°C	40	100	5,24	4,55	0,482	0,490	507	464
		300	3,00	2,69	0,570	0,577	384	349
	72	300	8,20	6,57	0,317	0,322	412	371
		400	6,21	5,09	0,331	0,335	370	333
1:15, 25°C	40	100	6,95	4,95	0,469	0,485	598	490
		300	3,64	2,92	0,558	0,571	449	375
	72	400	8,43	5,70	0,325	0,333	430	354
15:15, 65°C	40	100	4,14	4,15	0,495	0,495	437	438
		300	2,53	2,53	0,582	0,581	329	330
	72	300	5,98	5,83	0,324	0,324	354	349
		400	4,64	4,65	0,337	0,337	316	317
15:15, 25°C	40	100	4,38	4,15	0,492	0,495	454	438
		300	2,60	2,53	0,580	0,581	337	330
	72	300	6,15	6,00	0,323	0,324	359	354
		400	4,91	4,65	0,336	0,337	326	317

Pelas figuras, podemos observar que a intensidade do efeito da eficiência politrônica sobre T_d é fortemente dependente da quantidade de N_2 introduzido no ciclo de recompressão.

A tabela (4.19) mostra o efeito causado pela eficiência politrônica na temperatura de descarga a várias quantidades de N_2 para algumas configurações. Nesta, o efeito é representado pela diferença relativa conforme a equação:

$$d(\%) = \frac{T_d(40\%) - T_d(72\%)}{T_d(72\%)} \times 100$$

onde: T_d (i %) é a temperatura de descarga do compressor em $^{\circ}\text{C}$ a eficiência de i % (i = 40 ou 72)

Tabela 4.19 - Desvio (%)

C_f (vol EtOH: vol H_2O)	1:15				15:15			
	30		10		30		10	
T_f ($^{\circ}\text{C}$)	25	65	25	65	25	65	25	65
% N_2								
0	64	53	65	65	56	52	51	51
100	26	19	53	30	19	15	15	15
200	4	-6	23	5	-5	-6	-6	-5
300	-5	-5	4	-7	-6	-7	-7	-5
400	-8	-6	-6	-6	-7	-4	-10	-7

Pela tabela (4.19) pode-se verificar que o efeito da eficiência politrópica sobre a temperatura de descarga é considerável na faixa de 0 a 100% de N_2 introduzido. No entanto, esta influência torna-se menos acentuada para quantidades de 300 a 400% de N_2 . Pode-se notar ainda que há uma inversão do comportamento, isto é, a temperatura de descarga a eficiência de 40% é maior que a 72% na faixa de 0 a 100% de N_2 , tornando-se iguais a medida que a quantidade de N_2 adicionado aumenta. Esta igualdade das temperaturas é obtida com porcentagens de N_2 entre 150 a 350%. Já a 400% de N_2 , a temperatura de descarga a eficiência de 40% é menor que a de 72%.

Desta forma, analisando-se os termos da equação (4.4), o expoente $\left(\frac{n-1}{n}\right)$ deverá ser bem distinto para ambas as eficiências politrópicas, uma vez que este termo é dependente de η_{pol} :

$$\frac{n-1}{n} = \frac{C_{p_m} - C_{v_m}}{C_{p_m} \eta_{pol}}$$

Na tabela (4.20) apresentamos os valores de $\left(\frac{n-1}{n}\right)$ para ambas eficiências nas diversas operações de recompressão.

4.8.2.5 - Efeito da quantidade de N_2 introduzido

A análise deste item será realizada utilizando-se os resultados indicados nas figuras (4.8a, b e c) e tabelas (4.13, 15 e 17) apresentados nas seções anteriores.

Pelas figuras e tabelas acima mencionadas, podemos verificar a existência de pontos de máximo na temperatura de

Tabela 4.20 - Termos da equação (4.4) a n_{pol} de 40 e 72%

Configuração	% N ₂	$\frac{n-1}{n}$	
		40%	72%
C _f = 1:15 R = 30 T _f = 65°C	0	0,411	0,264
	200	0,542	0,288
	400	0,602	0,304
C _f = 15:15 R = 30 T _f = 65°C	0	0,415	0,265
	200	0,546	0,306
	400	0,606	0,337
C _f = 1:15 R = 10 T _f = 25°C	0	0,406	0,264
	200	0,521	0,304
	400	0,584	0,325
C _f = 10:15 R = 5 T _f = 65°C	0	0,413	0,265
	200	0,544	0,305
	400	0,605	0,336

descarga a uma dada quantidade de N_2 . Este máximo delimita os casos em que a condensação do vapor de topo ocorre no referidor, das operações em que sô hã o aproveitamento do calor sensível. Assim sendo, a intensidade do efeito da quantidade de N_2 adicionado sobre a temperatura de descarga, depende fortemente da eficiência politrôpica. Este fato é verificado a medida que, nas operações de recompressão com eficiência politrôpica de 40%, dificilmente a condensação ocorre. No entanto a 72% hã sempre o aproveitamento do calor latente na faixa de 0 a 100% de N_2 , podendo haver condensação, em alguns casos, até a 300% de N_2 .

Desta forma, observou-se que a maior diferença relativa da temperatura de descarga obtida na faixa de 0 a 400% de N_2 é de 80 e 30%, respectivamente para eficiências politrôpicas de 40 e 72%.

Na seção (4.8.1), verificou-se que a pressão de descarga manteve-se constante com a quantidade de N_2 na faixa em que a condensação ocorre e diminui no caso em que sô hã o aproveitamento do calor sensível do gás comprimido. Analisando os termos da equação (4.4), verifica-se que o valor do expoente $(\frac{n-1}{n})$ aumenta com a quantidade de N_2 , conforme constatamos anteriormente pelas tabelas (4.14, 16 e 20). Portanto, a temperatura de descarga deve aumentar na faixa de N_2 em que a pressão se mantém constante. Por outro lado, para quantidades de N_2 em que se tem a queda da pressão, a temperatura também diminuí nesta faixa. Neste caso, verifica-se que o efeito da elevação do expoente $(\frac{n-1}{n})$ não é considerável em relação à queda da pressão de descarga. Pelo exposto, pode-se constatar

a presença dos pontos de máximo para operações de recompressão em que a condensação ocorre a uma dada faixa de N_2 . A tabela (4.21) apresenta os valores dos termos P_d , $(\frac{n-1}{n})$ e T_d para a configuração com composição de 1:15, $R = 30$, temperatura de alimentação de 65°C e eficiência politrônica de 72%.

Tabela 4.21 - Termos da equação (4.4)

% N_2	0	100	200	300	400
$P_d(\text{atm})$	9,15	9,15	9,15	6,57	5,09
$\frac{n-1}{n} (-)$	0,264	0,288	0,304	0,322	0,335
$T_d (^\circ\text{C})$	357	391	415	371	333

4.8.3 - Temperatura de saída do refervedor (T_{SR})

No procedimento dos cálculos, verificamos na seção (4.3.1) a necessidade de um expensor na saída do refervedor, uma vez que, parte do vapor de topo deverá retornar à coluna como refluxo à pressão de operação, conforme apresentamos o fluxograma na figura (4.5).

Nesta seção, iremos analisar a temperatura do fluido à saída do refervedor, de modo a verificar se após a expansão, o fluido tem condições de retornar à coluna sem requisitar energia adicional que deverá ser considerada no cálculo da recuperação de energia.

As figuras(4.9a, b e c) apresentam os resultados da temperatura do fluido à saída do refervedor em função da quantidade de N_2 introduzido, a duas eficiências politrônicas pa-

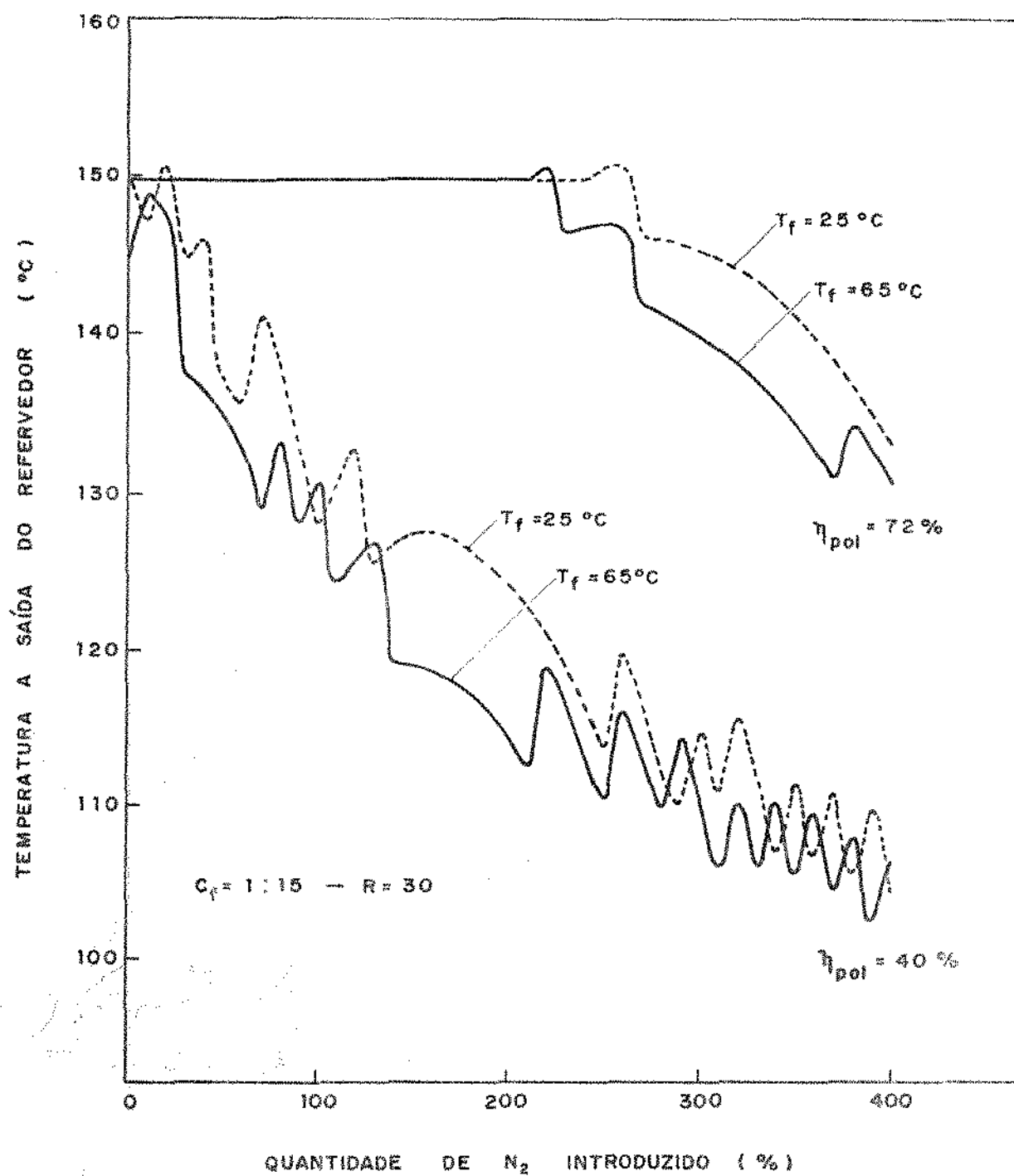


Figura (4.9a) Temperatura a saída do refervedor

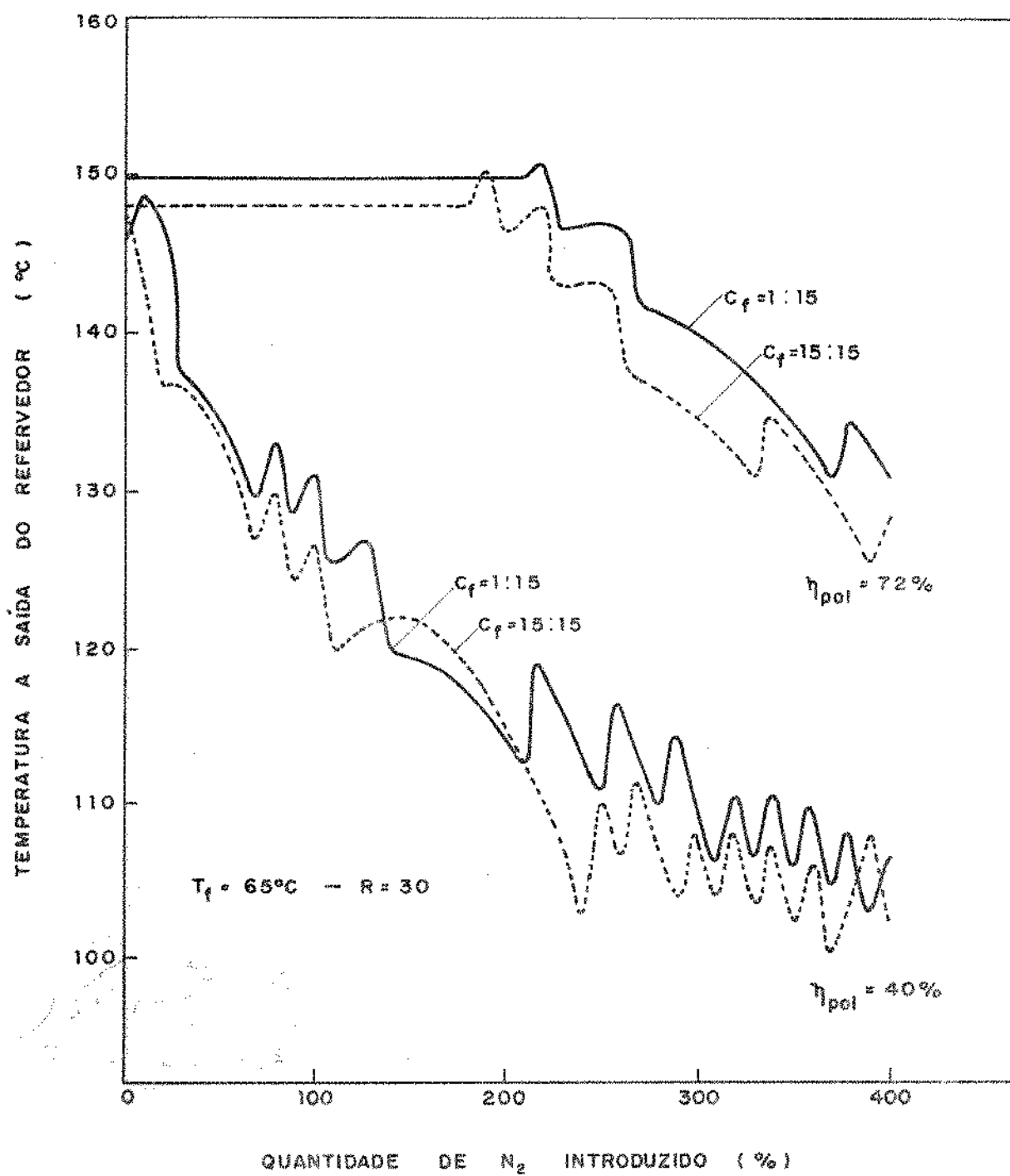


Figura (4.9 b) Temperatura a saída do refrervedor

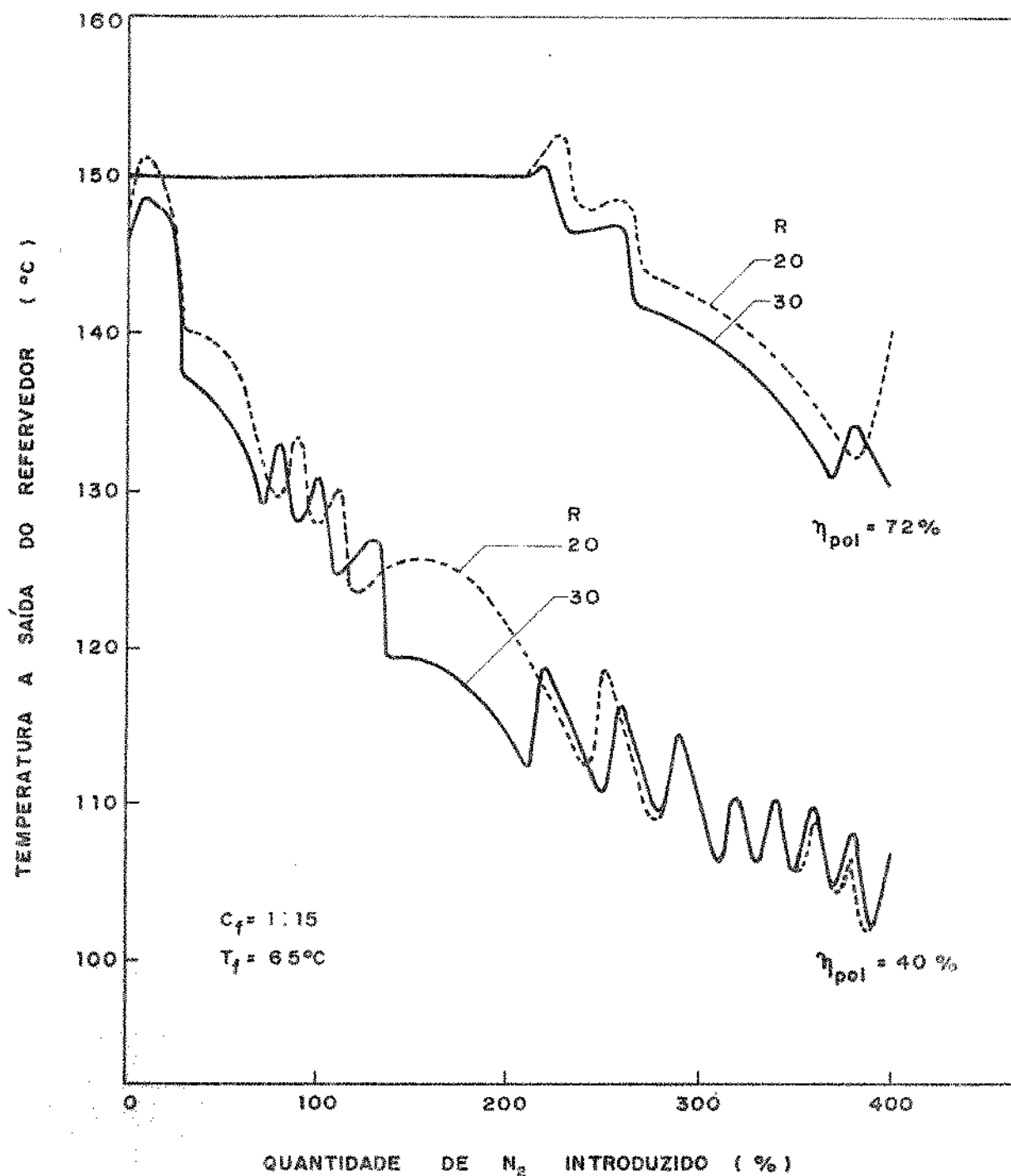


Figura (4.9 c) Temperatura a saída do refrigerador

ra diversas condições de operação de recompressão. Pelas figuras, verificamos que quando não ocorre a condensação do vapor comprimido no refulvador, obtêm-se curvas oscilatórias. Este comportamento se deve à realização da minimização da pressão de saída do compressor durante a realização dos cálculos.

A temperatura do fluido à saída do refulvador compreende uma faixa de 120 a 150°C a pressões entre 4 a 9,2 atm a eficiência politrópica de 72% e de 100 a 150°C a pressões entre 2 a 9 atm a eficiência de 40%. No entanto, em todas as operações, a temperatura do fluido deve ser no mínimo igual à temperatura de vaporização do produto do fundo da coluna, que foi denominada de temperatura do primeiro estágio, T_1 .

Se considerarmos o processo de expansão como sendo adiabático, aplicando-se a equação da conservação de energia no expensor, pode-se verificar que esta transformação deve ser também isoentálpica.

A realização deste balanço, requer valores de entalpia em função da pressão, temperatura e da relação do número de moles existentes na fase líquida e vapor. Estes dados podem ser obtidos através do diagrama de Mollier do sistema azeótropo etanol-água e N_2 . No entanto tal diagrama não é disponível na literatura. Deste modo, supondo que o efeito da mistura do azeótropo e N_2 sejam desprezáveis, podemos analisar a condição do fluido à saída do expensor, determinando-se separadamente a entalpia do azeótropo e do N_2 .

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_{AZ - N_2}^{saída} - H_{AZ - N_2}^{entrada} = 0 \\ &= (H_{AZ} + H_{N_2})_{saída} - (H_{AZ} + H_{N_2})_{saída} = 0\end{aligned}$$

Porém, na literatura encontram-se somente valores da entalpia do azeótropo em condições de saturação. Estes dados são disponíveis na referência (20) e são apresentados na tabela (4.22) juntamente com os valores para o etanol puro, às várias pressões e temperaturas.

Tabela 4.22 - Entalpia do etanol puro e azeótropo

Sistema	Etanol Puro			Azeótropo Etanol-Água		
T (°C)	Entalpia (J/g)			P _{sat} (bar)	Entalpia (J/g)	
	Pressão (bar)				Vapor	Líquido
	1	5	10		Sat	Sat
70	178,4	178,8	179,2	0,729	1153,5	178,4
80	1170,2	208,5	208,9	1,086	1168,5	208,5
90	1189,0	239,5	239,9	1,588	1184,0	239,5
100	1207,9	271,7	272,1	2,26	1198,7	271,7
110	1225,9	305,2	305,6	3,15	1212,1	305,2
120	1244,7	340,0	340,0	4,29	1225,5	340,0
130	1263,6	1241,8	376,0	5,75	1236,4	376,0
140	1283,2	1264,8	413,2	7,53	1247,2	413,2
150	1302,9	1287,0	1253,9	9,78	1256,0	451,8
160	1323,0	1308,8	1283,2	12,56	1264,4	491,5
170	1343,5	1330,6	1310,0	15,8	1271,1	533,0
180	1364,1	1352,3	1334,8	19,6	1275,3	576,5
190	1385,0	1374,1	1358,6	24,0	1273,2	622,6
200	1406,3	1395,9	1382,1	29,4	1269,0	630,6

Pela tabela (4.22) podemos verificar que a entalpia do etanol puro não difere significativamente do azeótropo.

Os valores da entalpia do N_2 obtidos da referência (20) são apresentados na tabela (4.23) a várias pressões e temperaturas.

Tabela 4.23 - Entalpia em (J/g) do N_2 gasoso

T (°C)	P(bar)			
	1	2	3	4
76,85	363,3	363,1	363,7	361,9
101,85	389,3	389,3	388,8	388,3
126,85	415,4	415,3	415,0	414,5
151,85	441,6	441,5	441,2	440,8
176,85	467,8	467,7	467,5	467,2
201,85	494,1	494,0	493,9	493,6

Nesta tabela, podemos observar que a entalpia específica do N_2 gasoso não depende da pressão.

Pelo exposto, a análise da condição do fluido a saída do expensor será realizada tomando-se como base somente os dados de entalpia do etanol puro.

Conforme verificamos anteriormente, em todas as configurações estudadas, a pressão a entrada do expensor é de no máximo 9,15 atm. Analisando sobre esta condição, a qual é a mais severa das operações, podemos observar os três seguintes

casos, dependendo do estado físico e da temperatura do fluido à entrada do expensor.

- 1) Se o fluido à entrada do expensor for uma mistura de vapor e gás N_2 a uma temperatura entre 150 e 200°C, na saída deste, tem-se uma mistura de vapor e gás N_2 a uma temperatura na faixa de 120 a 190°C.
- 2) Se o fluido à entrada for uma mistura de líquido-vapor e gás N_2 , então o fluido à saída do expensor encontra-se como mistura de líquido-vapor e gás N_2 ou vapor e gás N_2 a uma temperatura superior à da saturação do vapor.
- 3) Se o fluido for uma mistura de líquido e gás N_2 a uma temperatura entre 100 e 140°C, tem-se à saída do expensor uma mistura líquido-vapor e gás N_2 .

Desta forma, verificamos que o fluido à saída do expensor deve ainda ser resfriado e/ou condensado para retornar à coluna, isto é, tem-se ainda em todas as configurações analisadas, uma energia disponível que pode ser utilizada de várias formas. Um destes processos de aproveitamento da energia excedente é a realização de um pré-aquecimento da alimentação como mostra o fluxograma da figura (4.3a).

É importante observar, que no cálculo da energia recuperada, E , conforme indicada pela equação (4.7), não é computada esta energia disponível.

4.8.4 - Energia recuperada (E)

A fim de se analisar a viabilidade da utilização da técnica de recompressão de vapor para o sistema etanol-água,

os resultados da energia recuperada serão apresentados a várias condições de operação. A dependência da energia recuperada, E , com os parâmetros de operação tais como vazão, temperatura e composição e composição da alimentação, razão de refluxo, quantidade de N_2 introduzido no ciclo de recompressão e eficiência politrópica do compressor, serão apresentadas.

4.8.4.1 - Efeito da vazão de alimentação (V_f)

Nas seções anteriores, verificamos que a energia requerida pelo refulvador (QR) é linearmente dependente da vazão molar da alimentação (V_f), considerando-se que não há perdas de energia para o meio ambiente. A energia requerida pelo compressor (H_c) apresenta um comportamento idêntico. Desta forma, a energia recuperada, E , independe da vazão molar total da alimentação e portanto da capacidade de produção de álcool da destilaria.

4.8.4.2 - Efeito da temperatura de alimentação (T_f)

A fim de analisarmos o efeito da temperatura de alimentação sobre a energia recuperada, a quantidade de N_2 será mantida constante e igual a 0 %.

Na figura (4.10a e b) apresentamos os resultados da energia recuperada para eficiências politrópicas de 40 e 72% respectivamente para três composições e a diversas razões de refluxo. Pelas figuras, podemos verificar que a intensidade do efeito causado pela temperatura de alimentação sobre energia recuperada depende da composição da alimentação.

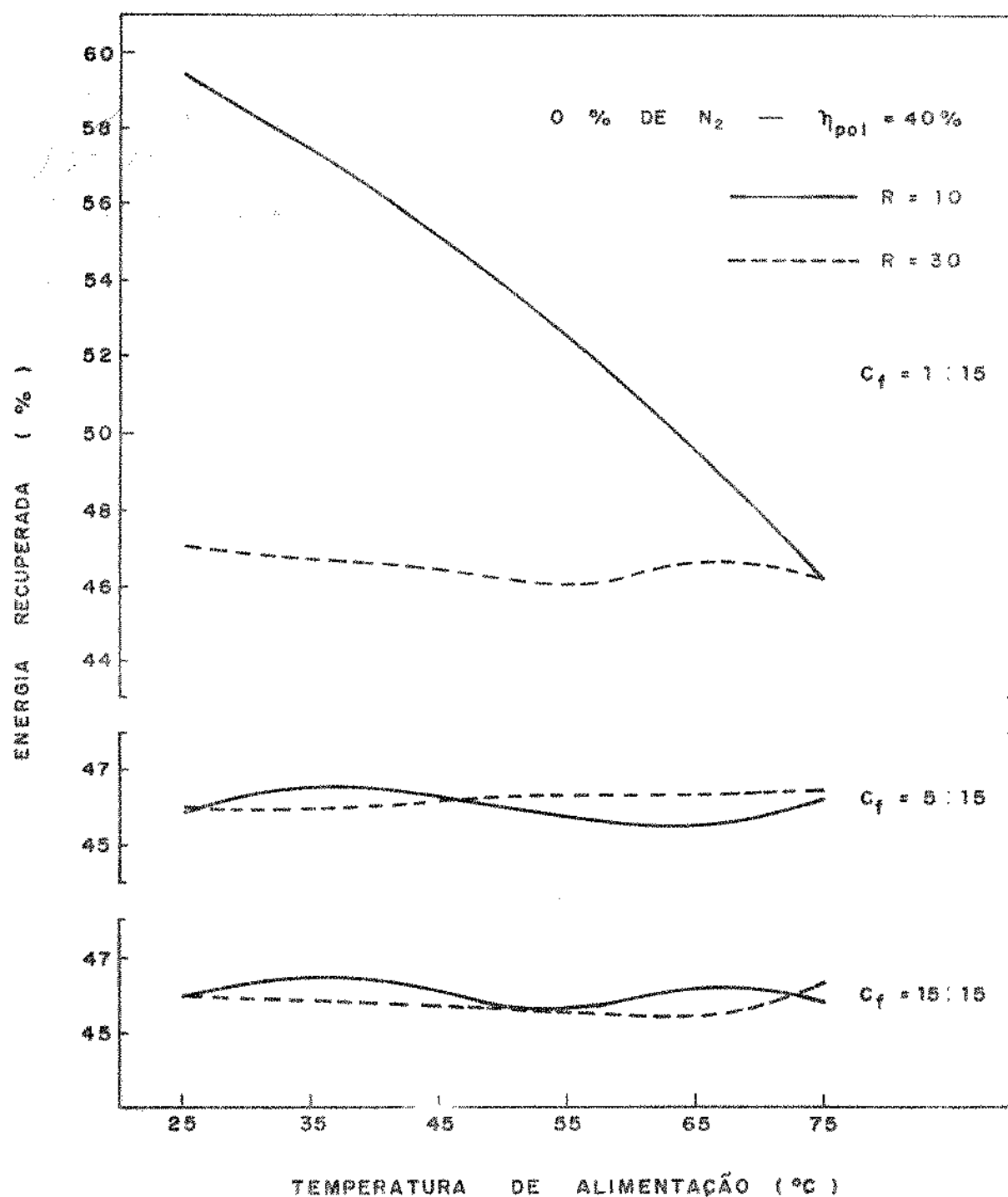


Figura (4.10 a) Percentagem da energia recuperada

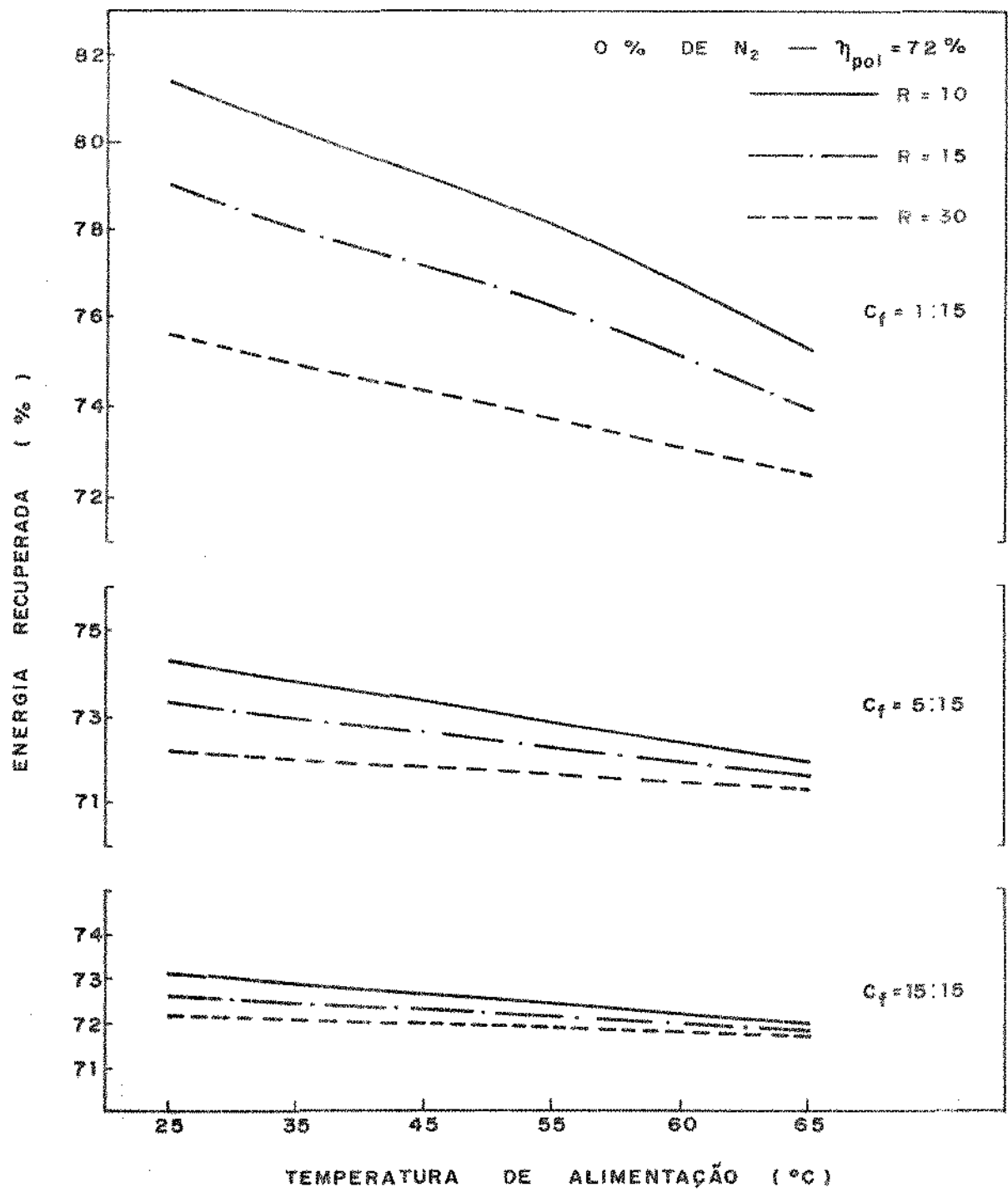


Figura (4.10b) Percentagem da energia recuperada

O efeito da temperatura de alimentação sobre a energia recuperada é considerável para a composição de 1:15 na alimentação. A diminuição da temperatura de 75 para 25°C resulta num aumento na energia recuperada de 29 e 32% respectivamente para eficiências politrópicas de 40 e 72% sendo $R = 10$. No entanto, o mesmo comportamento não é observado nos casos em que o teor em álcool na alimentação é mais elevado, onde a temperatura não tem influência sobre a energia recuperada.

Pela figura (4.10a) obtiveram-se curvas oscilatórias a diversas condições de operação. Este comportamento se deve à variação da relação (H_c/QR) no cálculo da energia recuperada. A tabela (4.24) apresenta os valores de H_c , QR e E para a operação de 5:15, $R = 20$ a 0% N_2 e eficiência politrópica de 40%. Pela tabela podemos observar que tanto QR como H_c são fracamente decrescentes com o aumento da temperatura de alimentação. No entanto, o fato desse decréscimo ocorrer de modo diferente, resulta numa oscilação da relação (H_c/QR) e consequentemente da energia recuperada E .

Tabela 4.24 - Valores de QR , H_c e E

T_f (°C)	$QR \times 10^{-9}$ (cal/h)	$H_c \times 10^{-9}$ (cal/h)	E (%)
25	0,2216	0,120	45,91
35	0,2196	0,118	46,43
45	0,2177	0,118	45,94
55	0,2157	0,115	46,98
65	0,2137	0,115	45,98
75	0,2117	0,115	45,47

Apesar das figuras (4.10a e b) indicarem resultados apenas a 0% de N_2 , comportamentos análogos são obtidos aos de mais teores de N_2 , conforme se pode observar na tabela (4.25), em que apresentamos os valores da energia recuperada para a operação de 1:15, $R = 10$ a eficiência politrópica de 72%.

Tabela 4.25 - Valores de energia recuperada (%)

$T_f(^{\circ}C)$ \ % N_2	0	100	200	300	400
25	81,39	60,69	39,40	17,75	1,03
35	80,42	58,64	36,24	13,46	1,23
45	79,34	56,37	32,73	8,60	-0,47
55	78,13	53,83	28,81	4,96	-0,47
65	76,78	50,97	24,41	4,10	-0,57
75	75,25	47,74	19,42	4,81	-0,81

Pela tabela podemos observar que o efeito da temperatura sobre a energia recuperada aumenta com a quantidade de N_2 introduzido no ciclo de recompressão. A diminuição da temperatura de alimentação de 75° para $25^{\circ}C$ resulta numa elevação de 8,2 e 103,0% respectivamente para 0 e 200% de N_2 .

A obtenção de valores negativos da energia recuperada significa que a energia gasta para comprimir os gases é maior que a fornecida no refrervador. Nestas condições, a utilização da técnica de recompressão de vapor torna-se inviável.

Na tabela (4.26) apresentamos os valores de QR e H_c obtidos para a operação de 1:15, $R = 10$ a eficiência politrôpi

ca de 72%, cujos valores de E estão indicadas na tabela (4.25).

Tabela 4.26 - Valores de QR e H_c

T_f ($^{\circ}\text{C}$)	$QR \times 10^{-7}$ (cal/h)	$H_c \times 10^{-7}$ (cal/h)				
		Quantidade de N_2 introduzido (%)				
		0	100	200	300	400
25	3,71	0,69	1,46	2,25	3,05	3,67
35	3,53	0,69	1,46	2,25	3,05	3,48
45	3,34	0,69	1,46	2,25	3,05	3,36
55	3,16	0,69	1,46	2,25	3,00	3,17
65	2,97	0,69	1,46	2,25	2,85	2,99
75	2,79	0,69	1,46	2,25	2,66	2,81

4.8.4.3 - Efeito da composição de alimentação (C_f)

A figura (4.11) apresenta os resultados da energia recuperada a várias composições de alimentação, para operações com temperatura de alimentação de 65°C a 0% de N_2 introduzido, a três razões de refluxos e duas eficiências politrônicas. Pela figura podemos verificar que o efeito da composição sobre a energia recuperada existe de forma considerável apenas na faixa de composição 1:15 a 5:15. Este comportamento se deve à diferença entre a composição volumétrica e a molar.

A tabela (4.27) apresenta a relação existente entre as diversas formas de expressar a composição nesta mistura.

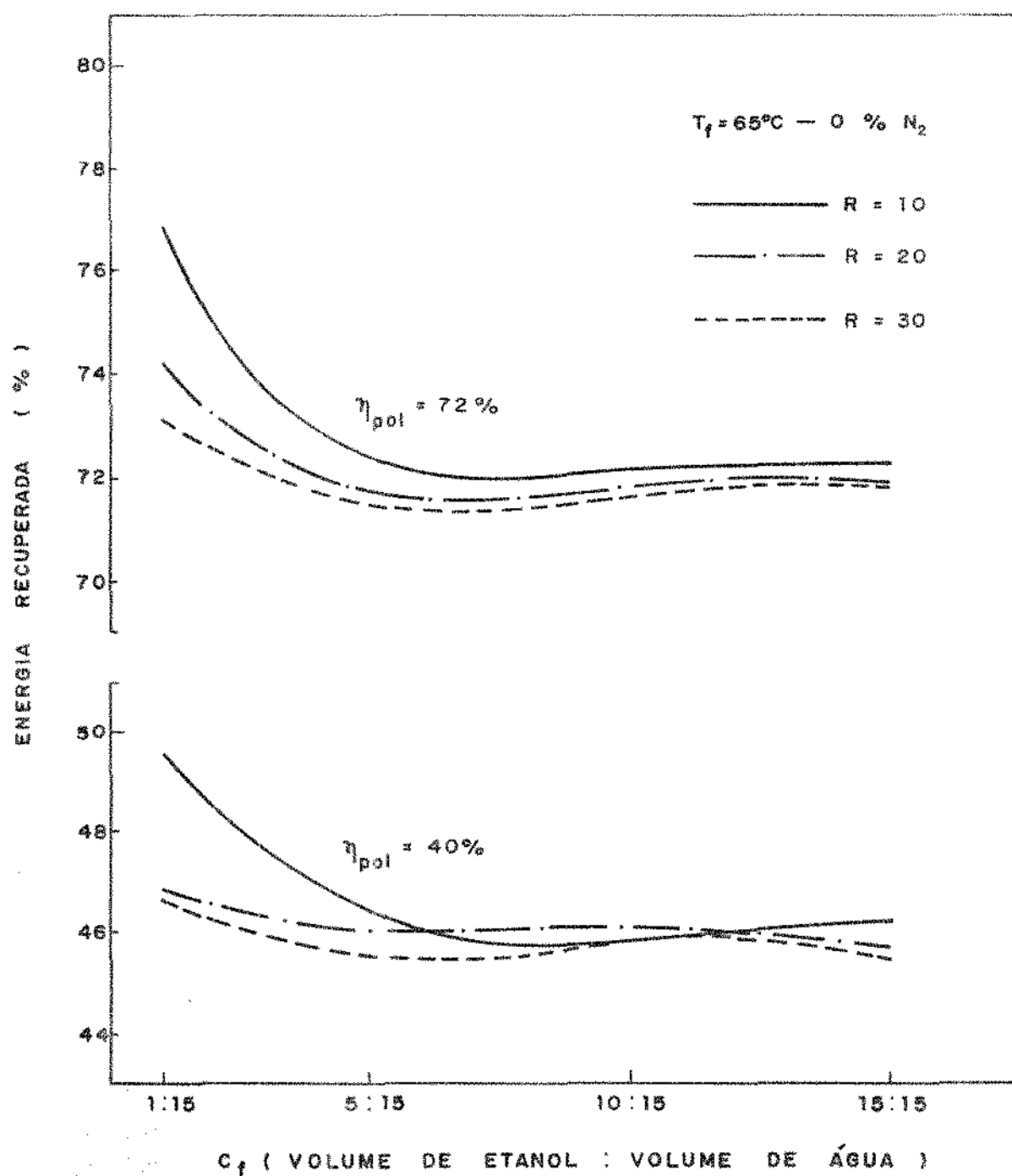


Figura (4.11) Percentagem da energia recuperada

Tabela 4.27 - Relação entre composição volumétrica e molar

Composição volumétrica		Composição molar
(vol EtOH: vol H ₂ O)	(% vol EtOH)	(% mol etanol)
1:15	6,25	2,01
5:15	25,00	9,33
10:15	40,00	17,06
15:15	50,00	23,57

Pela tabela (4.27) podemos observar que apesar da variação da composição volumétrica ser uniforme, o mesmo não ocorre com a molar. O aumento da concentração de 1:15 a 15:15, significa numa elevação no teor molar alcoólico de 4,64 vezes, ao passo que a variação de 5:15 para 15:15, resulta num aumento apenas de 2,53 vezes na composição molar do etanol.

Comportamentos análogos aos da figura (4.11) são obtidos para as demais operações como mostra a tabela (4.28) em que apresentamos os resultados para a eficiência politrópica de 72% e $R = 10$, a duas temperaturas de alimentação.

4.8.4.4 - Efeito da razão de refluxo (R)

Nas figuras (4.12a e b) apresentamos os resultados obtidos para a operação com composição de alimentação de 1:15 respectivamente para a temperatura de 25 e 65°C na alimentação. Os valores da energia recuperada estão indicados para diversos teores de N₂ e a duas eficiências politrópicas.

Tabela 4.28 - Energia recuperada (%) a $R = 10$

Configuração		$T_f = 65^{\circ}\text{C}$					$T_f = 25^{\circ}\text{C}$
C_f	$\% \text{ N}_2$	0	100	200	300	400	0
	1:15	76,78	50,97	24,41	4,10	-0,57	81,80
	5:15	72,46	41,86	11,85	3,95	-0,19	74,25
	10:15	72,12	41,16	10,82	3,09	-0,86	73,00
	15:15	72,24	41,45	11,29	3,85	0,18	73,10

Pelas figuras (4.12) podemos observar que o efeito da razão de refluxo sobre a energia recuperada é considerável apenas na faixa de 0 a 300% de N_2 quando a eficiência politrópica é de 72%.

As figuras (4.13a e b) apresentam os resultados respectivamente para as composições de alimentação de 5:15 e 15:15, à temperatura T_f de 65°C . Nestas figuras podemos observar que não existe o efeito da razão de refluxo sobre a energia recuperada a qualquer condição de operação.

4.8.4.5 - Efeito da eficiência politrópica (η_{pol})

A análise do efeito da eficiência politrópica sobre a energia recuperada será realizada baseando-se nos resultados indicados nas figuras (4.11 a 13).

Pelas figuras pode-se observar que a eficiência politrópica influencia de modo intensivo a energia recuperada na

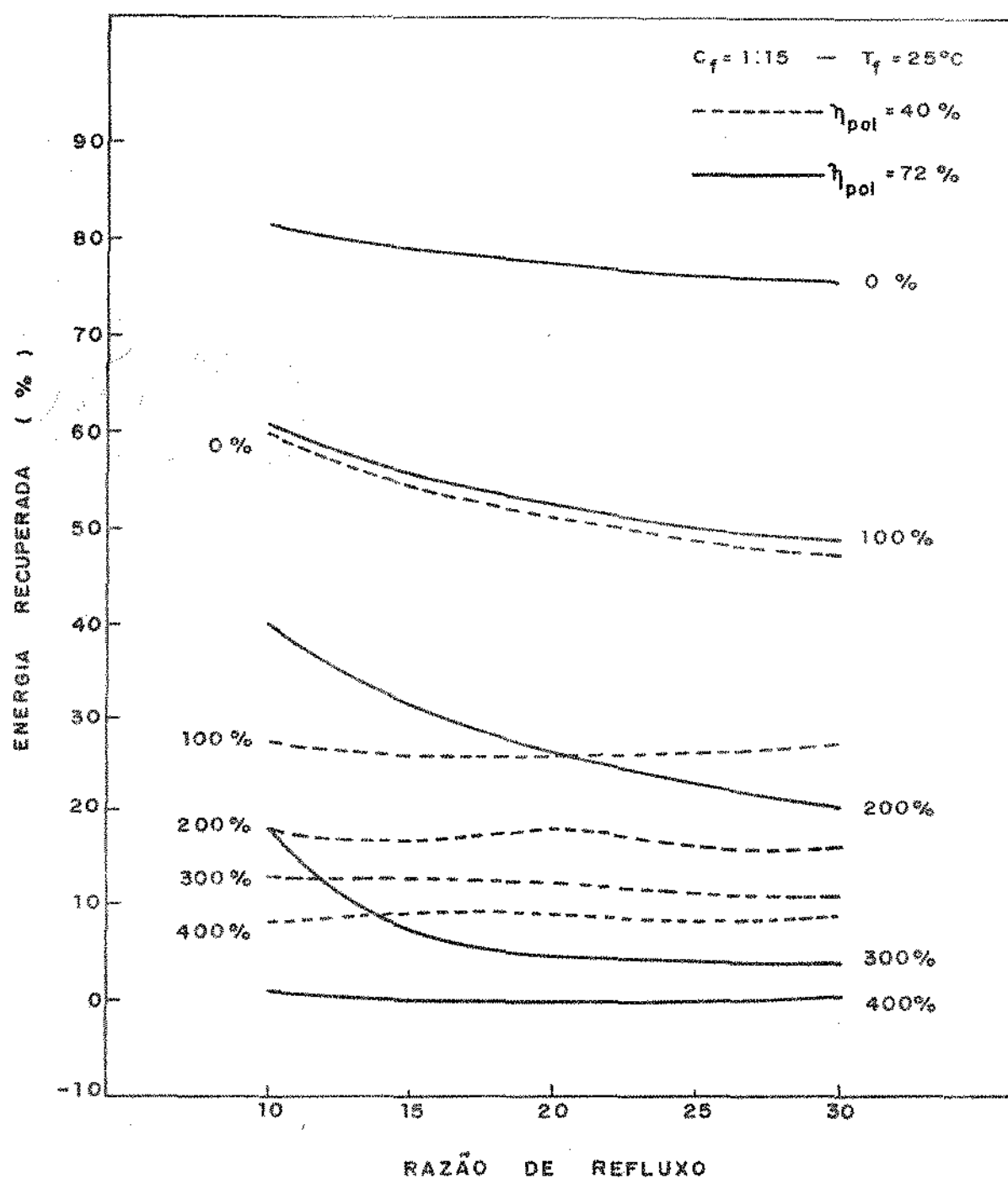


Figura (4.12 a) Percentagem da energia recuperada

Parâmetro : Quantidade de N_2 introduzido

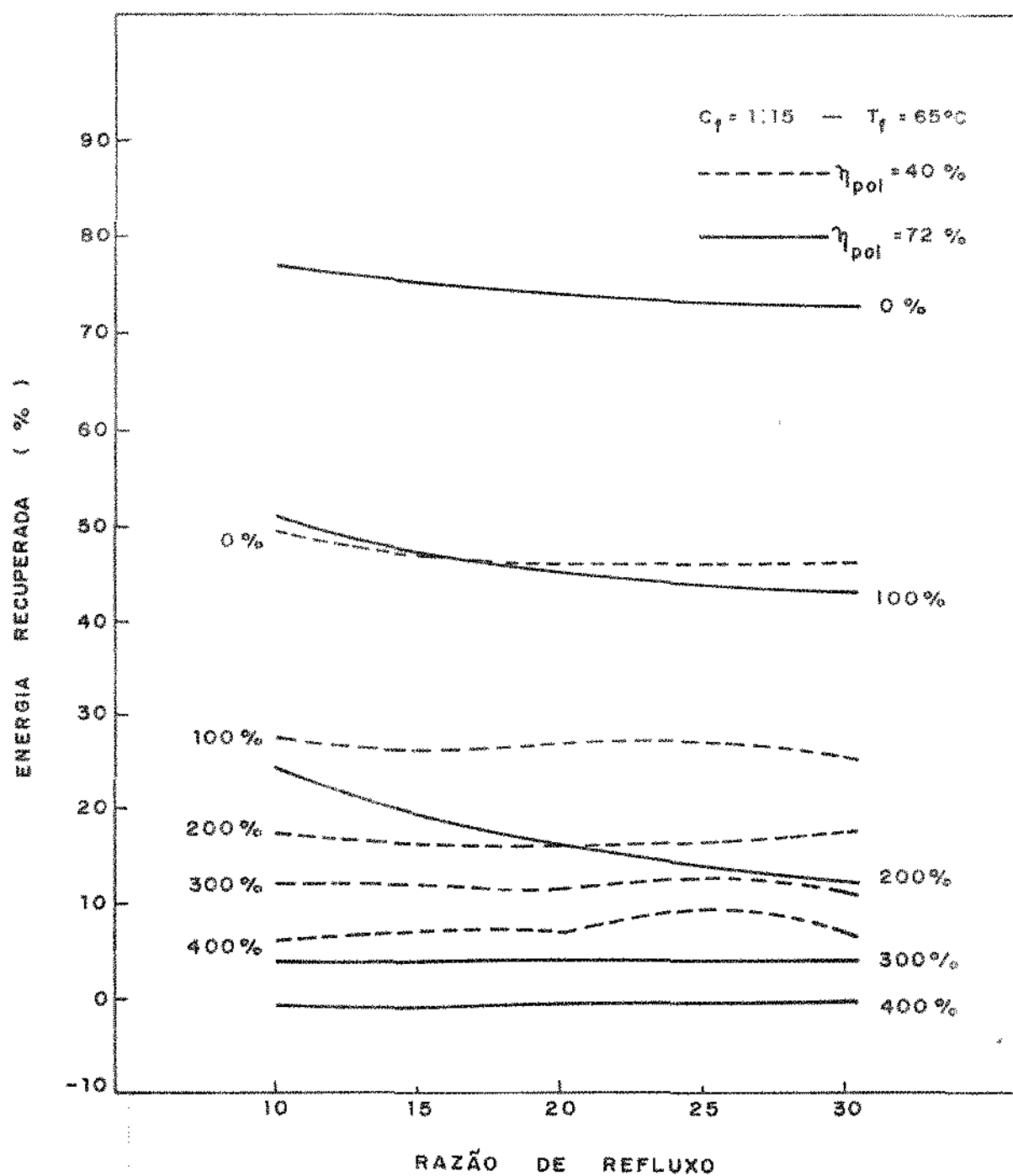


Figura (4.12 b) Percentagem da energia recuperada

Parâmetro : Quantidade de N_2 introduzido

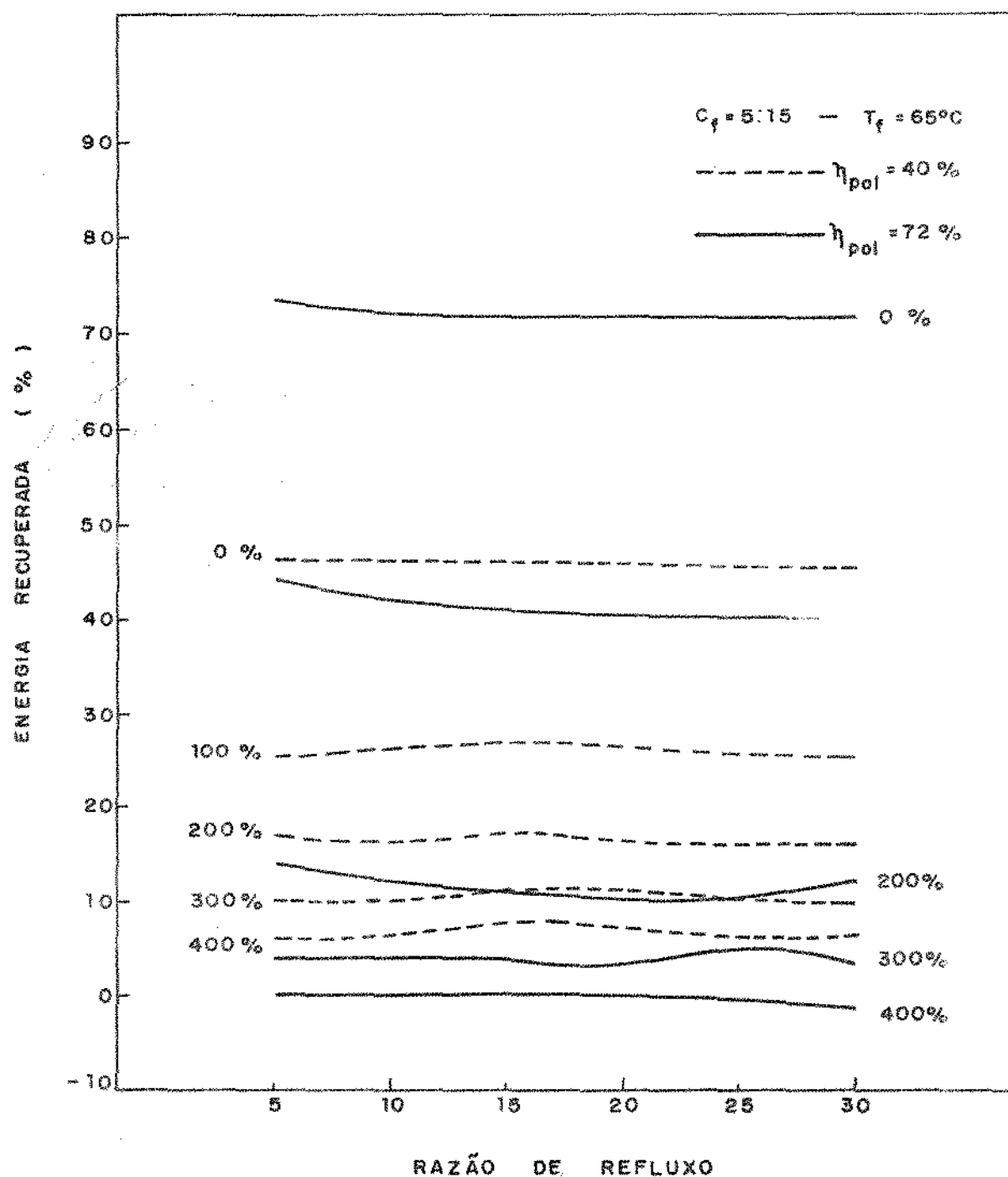


Figura (4.13 a) Percentagem da energia recuperada

Parâmetro : Quantidade de N_2 introduzido

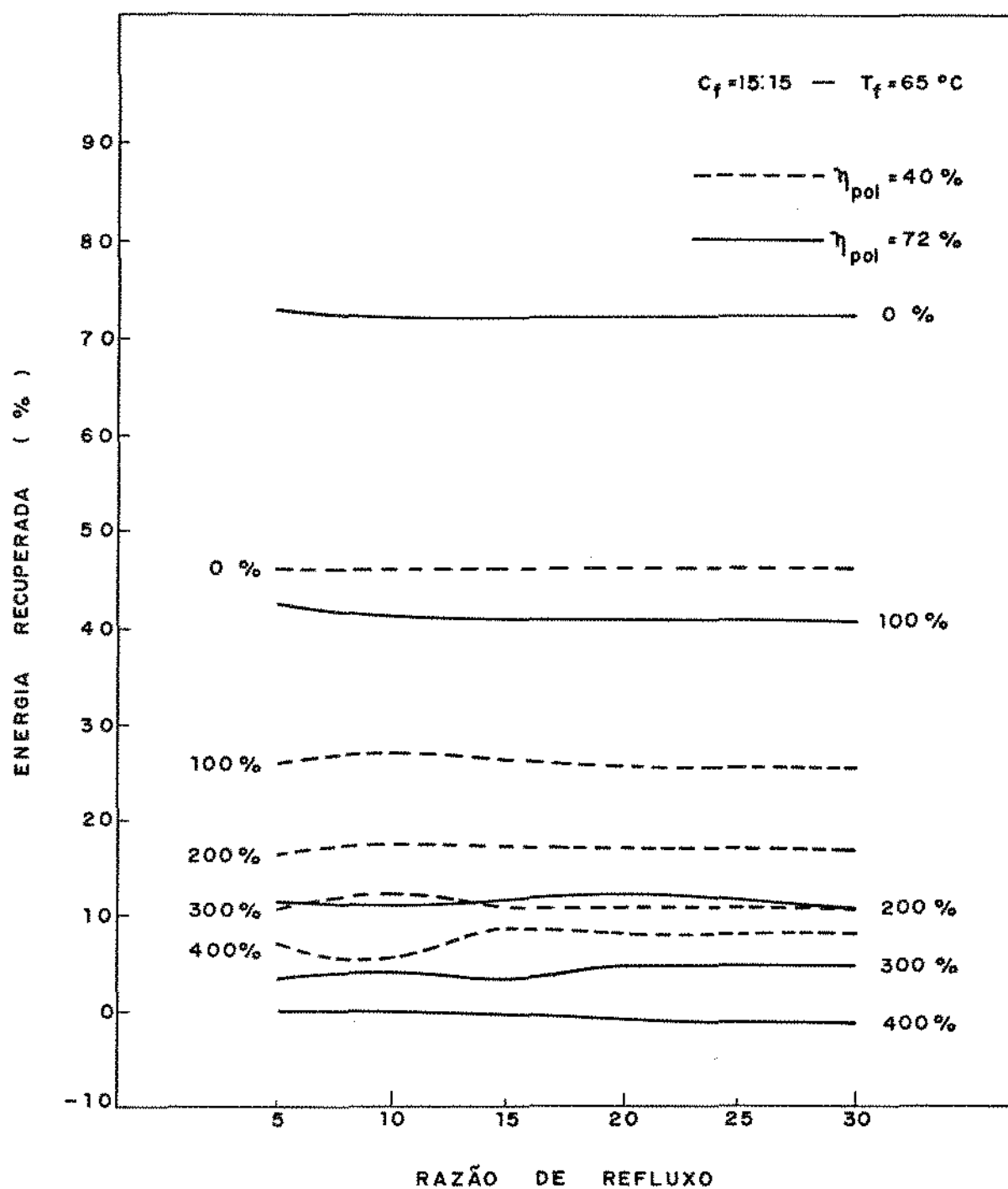


Figura (4.13 b) Percentagem da energia recuperada
 Parâmetro : Quantidade de N_2 introduzido

faixa de 0 a 100% de N_2 introduzido. Neste intervalo, o aumento da eficiência politrópica de 40 para 72% pode significar uma elevação de até 100% na energia recuperada. No entanto é importante observar que nesta faixa (0 - 100% de N_2) a energia recuperada à eficiência de 72% é sempre maior que a 40%. Porém, já no intervalo de 300-400% de N_2 , o mesmo comportamento não é obtido, isto é, a energia recuperada à eficiência de 40% é superior à de 72%. Para operações com 200% de N_2 não podemos caracterizar um comportamento geral.

4.8.4.6 - Efeito da quantidade de N_2 introduzido (% N_2)

A análise desta seção será realizada baseando-se nos resultados apresentados nas figuras (4.12 e 13).

Pelas figuras podemos observar que a quantidade de N_2 introduzido influencia de modo intensivo a energia recuperada. A uma quantidade de 0% de N_2 obtêm-se, à eficiência politrópica de 72%, valores de recuperação de energia cerca de 70 a 80%. No entanto, a 400% de N_2 não se tem a vantagem de utilizar a técnica da recompressão. A energia recuperada é em torno de 0%, atingindo em alguns casos valores negativos.

Nas operações com eficiência politrópica de 40% o efeito da introdução de N_2 é menor que a 72%, porém, a sua influência permanece considerável. Nestas condições, a energia recuperada é cerca de 50 e 5% respectivamente para 0 e 400% de N_2 .

Pelas figuras, podemos observar que para quantidades de N_2 superiores a 200%, a utilização da técnica de recompres

são não é vantajosa em relação a convencional, qualquer que seja a eficiência politrópica do compressor.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Um estudo completo de uma coluna de destilação convencional foi detalhadamente realizado no capítulo 3. A análise dos resultados apresentados neste capítulo, mostraram ser coerentes com a prática de destilação, tanto no aspecto de dimensionamento como energético da coluna. Verificou-se que apesar da técnica de recompressão direta de vapor não ser primordialmente indicada para sistemas que apresentam alto gradiente de temperatura ao longo da coluna, como é no caso do etanol-água, os resultados obtidos indicam que esta aplicação pode ser viável para a destilação em diversas condições de operação.

Assim sendo, apresentamos no capítulo 4, o procedimento bem como alguns métodos para predição de propriedades termodinâmicas necessários para o cálculo da recompressão.

A facilidade e a flexibilidade da aplicação desses métodos de predição, nos permitiu o desenvolvimento de programas computacionais que possibilitaram uma análise exaustiva da recompressão de vapor, a várias condições de operação.

Os resultados obtidos mostraram que o desempenho do método de minimização da razão de compressão nas operações de recompressão foi satisfatório, uma vez que, a pressão de descarga do compressor encontra-se na faixa de 2 a 10 atm, que são níveis de fácil operação do compressor. Pela análise dos resultados verificamos que a pressão de descarga aumenta com a eficiência politrópica do compressor e com a diminuição da composição e temperatura de alimentação, da razão de refluxo e da quantidade de N_2 introduzido no ciclo de recompressão.

A análise do percentual de energia recuperada, E , nos indica que a aplicação da técnica de recompressão direta de vapor poderá ser viável em todas as condições de operação da coluna estudadas para quantidades de N_2 inferiores a 200%, uma vez que, nestas condições, obtiveram-se valores de E positivos.

A aplicação da técnica mostra ser bastante promissora utilizando-se apenas o vapor de topo (0% de N_2), dado que se tem valores de E em torno de 70 a 80%, quando a eficiência politrópica do compressor é de 72%.

Observou-se também, que o percentual da energia recuperada (E), independe da vazão de alimentação e portanto da capacidade de produção de etanol da destilaria. Este resultado favorece a aplicação da técnica de recompressão para grandes destilarias, uma vez que neste caso, o custo dos equipamentos de recompressão em relação ao da instalação é relativamente menor do que para as mini-destilarias.

Verificou-se ainda que a recuperação de energia aumenta com a eficiência politrópica e com a diminuição da temperatura e composição da alimentação, da razão de refluxo e da quantidade de N_2 introduzido no ciclo de recompressão.

A análise dos resultados indica que a eficiência politrópica e a quantidade de N_2 adicionado, são os dois parâmetros que mais influenciam a recuperação de energia. No entanto, a eficiência politrópica tem um efeito considerável sobre a energia recuperada apenas na faixa de 0 a 100% de N_2 introduzido. Nestas condições, a redução da eficiência de 72 para

40% significa numa queda em valores absolutos da energia recuperada de 30 e 15% respectivamente para a quantidade de 0 e 100% de N_2 introduzido.

Em relação aos demais parâmetros, observou-se que o efeito da temperatura e da razão de refluxo sobre a energia recuperada só é considerável quando o teor alcoólico da alimentação for baixo, como no caso da composição volumétrica de 1:15. Nota-se ainda, que em qualquer condição de operação, para alcançar uma variação considerável na recuperação de energia, através da alteração da composição da alimentação, só se rá possível fazendo-se a modificação no teor alcoólico na faixa de 1:15 a 5:15.

Pela análise dos resultados apresentados, verificamos que as condições de operação que se obtém maior recuperação de energia dentre os casos estudados, são as configurações que operam com menores valores de temperatura e composição de alimentação, da razão de refluxo e da quantidade de N_2 adicionado e de alta eficiência politrópica. No entanto, nestas condições, obtém-se temperaturas do gás de descarga do compressor na ordem de 600°C . Desta forma, o equipamento de compressão deverá ser projetado de tal modo a fornecer tanto a resistência mecânica como a térmica. Pelo trabalho realizado por Dandizer e Baumer (1), os compressores indicados para serem utilizados na técnica de recompressão de vapor são do tipo turbo-compressores.

Mediante ao exposto acima, concluímos que a utilização da técnica de recompressão direta de vapor para a desti-

lação do sistema etanol-água é muito promissor. No entanto estudos de outras alternativas que também prometem alcançar economia de energia devem ser realizados.

Deste modo, como sugestão aos futuros trabalhos, o estudo exaustivo dentro da mesma técnica, porém com outros arranjos poderá ser realizado, como por exemplo, a recompressão direta com pré-aquecimento da alimentação, recompressão com condensador e refulvador intermediário, ou ainda recompressão indireta, conforme apresentamos no capítulo 4.

Contudo, realizamos neste trabalho, um estudo adicional introduzindo-se um gás inerte (N_2) no ciclo de recompressão. As operações com alta quantidade de N_2 adicionado (400% de N_2) se aproximam muito das condições da técnica de recompressão indireta utilizando-se como fluido auxiliar o gás nitrogênio. Verificamos que nestas condições, a aplicação da técnica não é vantajosa em relação a destilação convencional. Assim sendo, sugerimos que o estudo da recompressão indireta deverá ser realizada, escolhendo-se outros fluidos auxiliares com características mais adequadas que o nitrogênio.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Predição dos segundos coeficientes viriais através do método de Hayden e O'Connell generalizado.

Segundo este método, os segundos coeficientes viriais B_{ij} puros ($i = j$) ou cruzados ($i \neq j$) são dados pela soma de duas contribuições: relativas às forças físicas B_{ij}^F e às forças químicas B_{ij}^D :

$$B_{ij} = B_{ij}^F + B_{ij}^D \quad (A.1)$$

onde a dependência da temperatura são correlacionados pelas equações:

$$B_{ij}^F = b_{oij} \left(0,94 - \frac{1,47}{T_{ij}^{*1}} - \frac{0,85}{T_{ij}^{*2}} + \frac{1,015}{T_{ij}^{*3}} \right) - b_{oij} \mu_{ij}^{*1} \left(0,74 - \frac{3,0}{T_{ij}^{*1}} + \frac{2,1}{T_{ij}^{*2}} + \frac{2,1}{T_{ij}^{*3}} \right) \quad (A.2)$$

$$B_{ij}^D = b_{oij} A_{ij} \exp \left(\frac{\Delta h_{ij}}{T_{ij}^*} \right) + b_{oij} E_{ij} \left[1 - \exp \left(-\frac{1500 \eta_{ij}}{T} \right) \right] \quad (A.3)$$

onde: $T_{ij}^* = \frac{T}{(\epsilon_{ij}/K)}$; $\frac{1}{T_{ij}^{*1}} = \frac{1}{T_{ij}^*} - 1,6 \omega_{ij}$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_{ij}^* = \mu_{ij}^* \quad \text{para } \mu_{ij}^* < 0,04 \\ \\ = 0 \quad \text{para } 0,04 \leq \mu_{ij}^* < 0,25 \\ \\ = \mu_{ij}^* - 0,25 \quad \text{para } \mu_{ij}^* \geq 0,25 \end{array} \right.$$

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

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

$$\mu_{ij} = \frac{7243,8 \mu_i \mu_j}{(\epsilon_{ij}/K) \sigma_{ij}^3}$$

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

onde: T = temperatura (K)

(ϵ_{ij}/K) = energia característica para interação
i-j (K)

σ_{ij} = tamanho da molécula ($\text{\AA}$)

μ_i = momento dipolar do componente i (Debye)

η_{ij} = parâmetro de associação (i=j) ou parâmetro de
solvatação (i≠j)

ω_{ij} = fator acêntrico apolar

Para i=j os parâmetros (ϵ_{ii}/K) , σ_{ii} e ω_{ii} são pre-
ditos pelas propriedades dos componentes puros:

$$\omega_{ii} = 0,006026 R_{D_i} + 0,02096 R_{D_i}^2 - 0,001366 R_{D_i}^3$$

$$(\epsilon_{ii}/K) = (\epsilon_{ii}/K)' \left[1 - \xi C_1 \left[1 - \frac{\xi (1+C_1)}{2} \right] \right]$$

$$\sigma_{ii} = \sigma_{ii}' (1 + \xi C_2)^{1/3}$$

onde: $(\epsilon_{ii}/K)' = T_{c_i} \left[0,748 + 0,91 \omega_{ii} - \frac{0,40 \eta_{ii}}{2+20 \omega_{ii}} \right]$

$$\sigma_{ii}' = (2,44 - \omega_{ii}) (1,0133 T_{c_i}/P_{c_i})^{1/3}$$

$$\left[\begin{array}{l} \xi = 0 \text{ para } \mu_i < 1,45 \text{ ou} \\ \xi = \frac{1,7941 \times 10^7 \mu_i^4}{(2,882 - \frac{1,882 \omega_{ii}}{0,03 + \omega_{ii}}) T_{c_i} \sigma_{ii}'^6 (\epsilon_{ii}/K)'} \text{ para } \mu_i \geq 1,45 \end{array} \right.$$

$$C_1 = \frac{16 + 400 \omega_{ii}}{10 + 400 \omega_{ii}}$$

$$C_2 = \frac{1}{10 + 400 \omega_{ii}}$$

em que: T_{c_i} = Temperatura crítica do componente i (K)

P_{c_i} = Pressão crítica do componente i (bars)

R_{D_i} = Raio médio de giro do componente i ($\text{\AA}$)

Os parâmetros cruzados (ϵ_{ij}/K) , σ_{ij} e ω_{ij} com $i \neq j$ são calculados usando regras de mistura dos parâmetros dos

componentes puros.

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} (\omega_{ii} + \omega_{jj})$$

$$(\varepsilon_{ij}/K)' = (\varepsilon_{ij}/K)' (1 + \xi' C_1')$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}' (1 - \xi' C_2)$$

$$(\varepsilon_{ij}/K)' = 0,70 \left[(\varepsilon_{ii}/K) (\varepsilon_{jj}/K) \right]^{1/2} +$$

$$+ \frac{0,6}{\left[1/(\varepsilon_{ii}/K) + 1/(\varepsilon_{jj}/K) \right]}$$

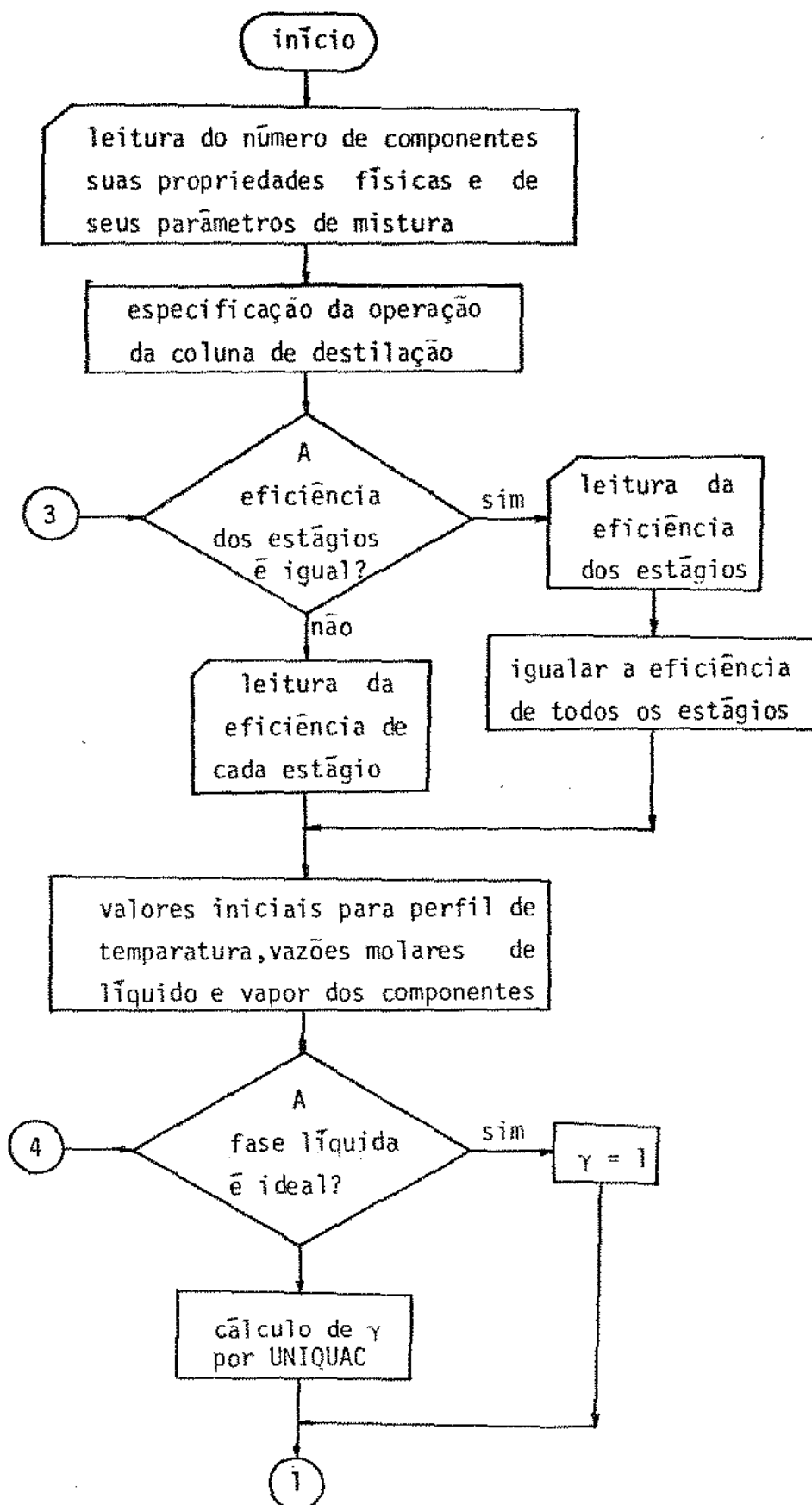
$$\sigma_{ij}' = (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^{1/2}$$

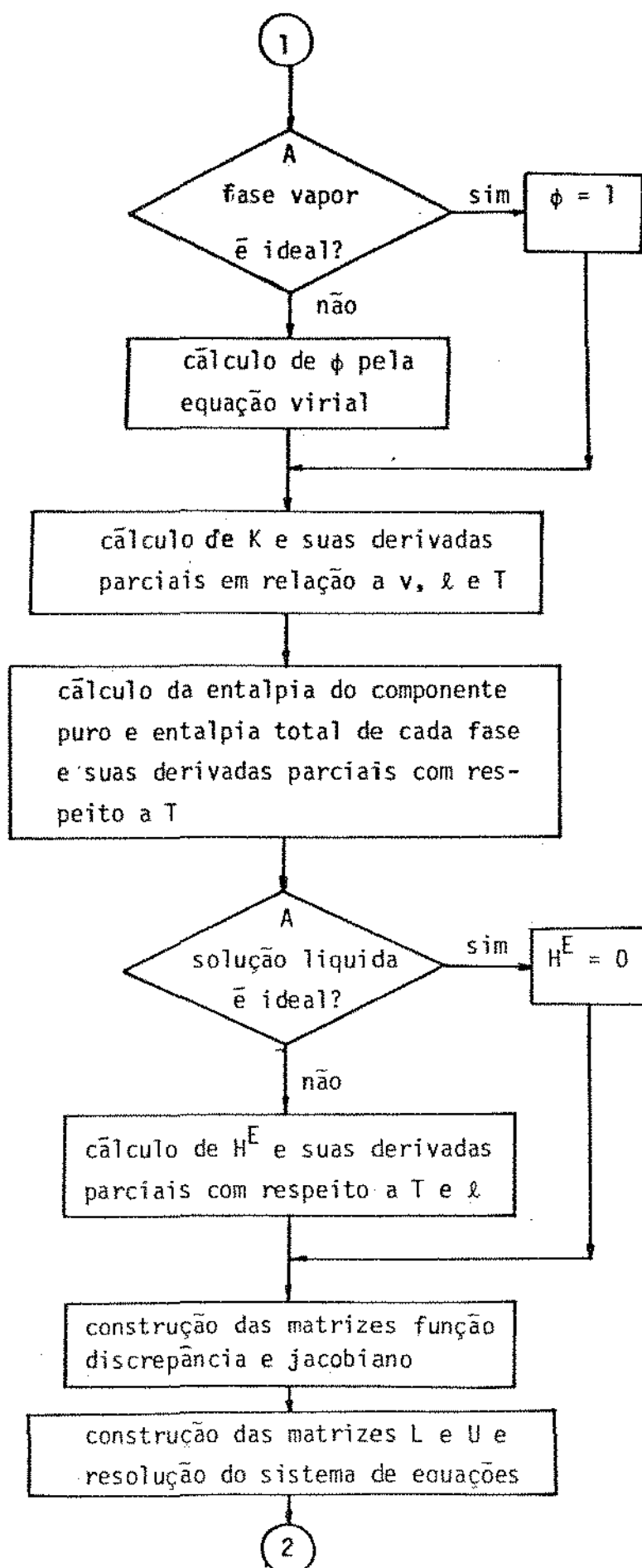
$$\left[\begin{array}{l} \text{ou:} \\ \xi' = \frac{\mu_i^2 (\varepsilon_{jj}/K)^{2/3} \sigma_{jj}^4}{(\varepsilon_{ij}/K)' \sigma_{ij}'^6} \quad \text{para } \mu_i \geq 2 \text{ e } \mu_j = 0 \\ \text{ou:} \\ \xi' = \frac{\mu_j^2 (\varepsilon_{ii}/K)^{2/3} \sigma_{ii}^4}{(\varepsilon_{ij}/K)' \sigma_{ij}'^6} \quad \text{para } \mu_j \geq 2 \text{ e } \mu_i = 0 \\ \text{ou:} \\ \xi' = 0 \text{ para todos os outros valores de } \mu_i \text{ e } \mu_j \end{array} \right.$$

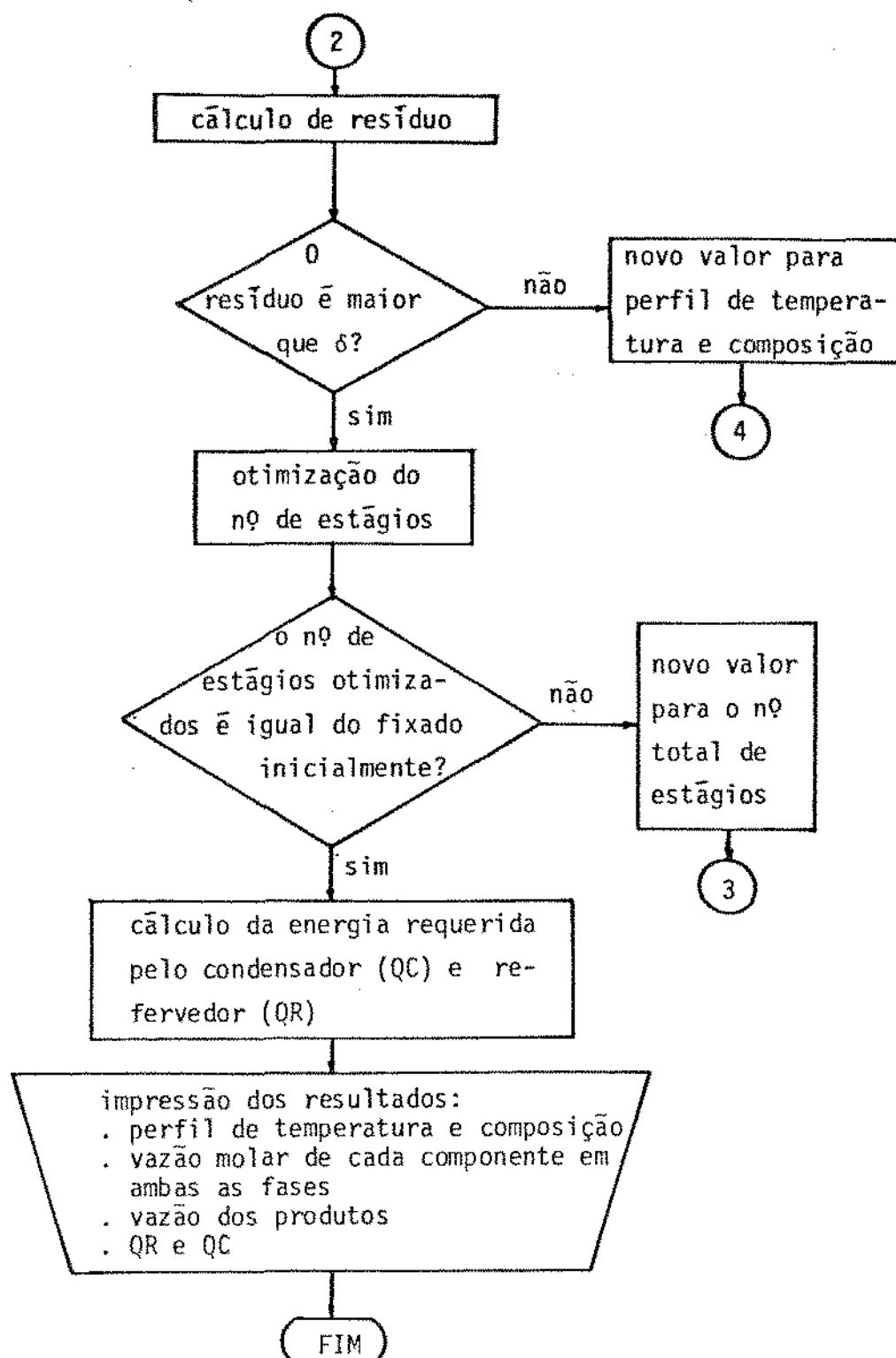
$$C_1' = \frac{16 + 400 \omega_{ij}}{10 + 400 \omega_{ij}}$$

$$C_2' = \frac{3}{10 + 400 \omega_{ij}}$$

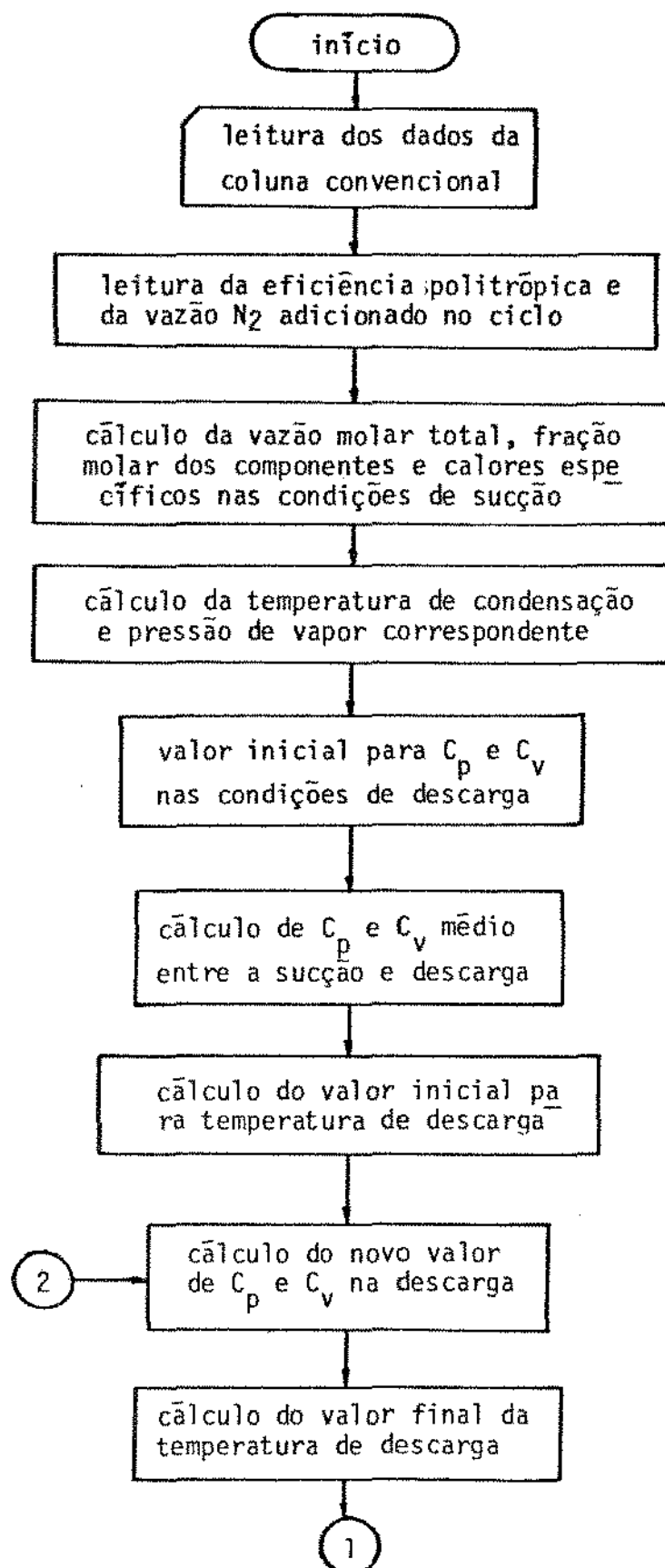
APÊNDICE B

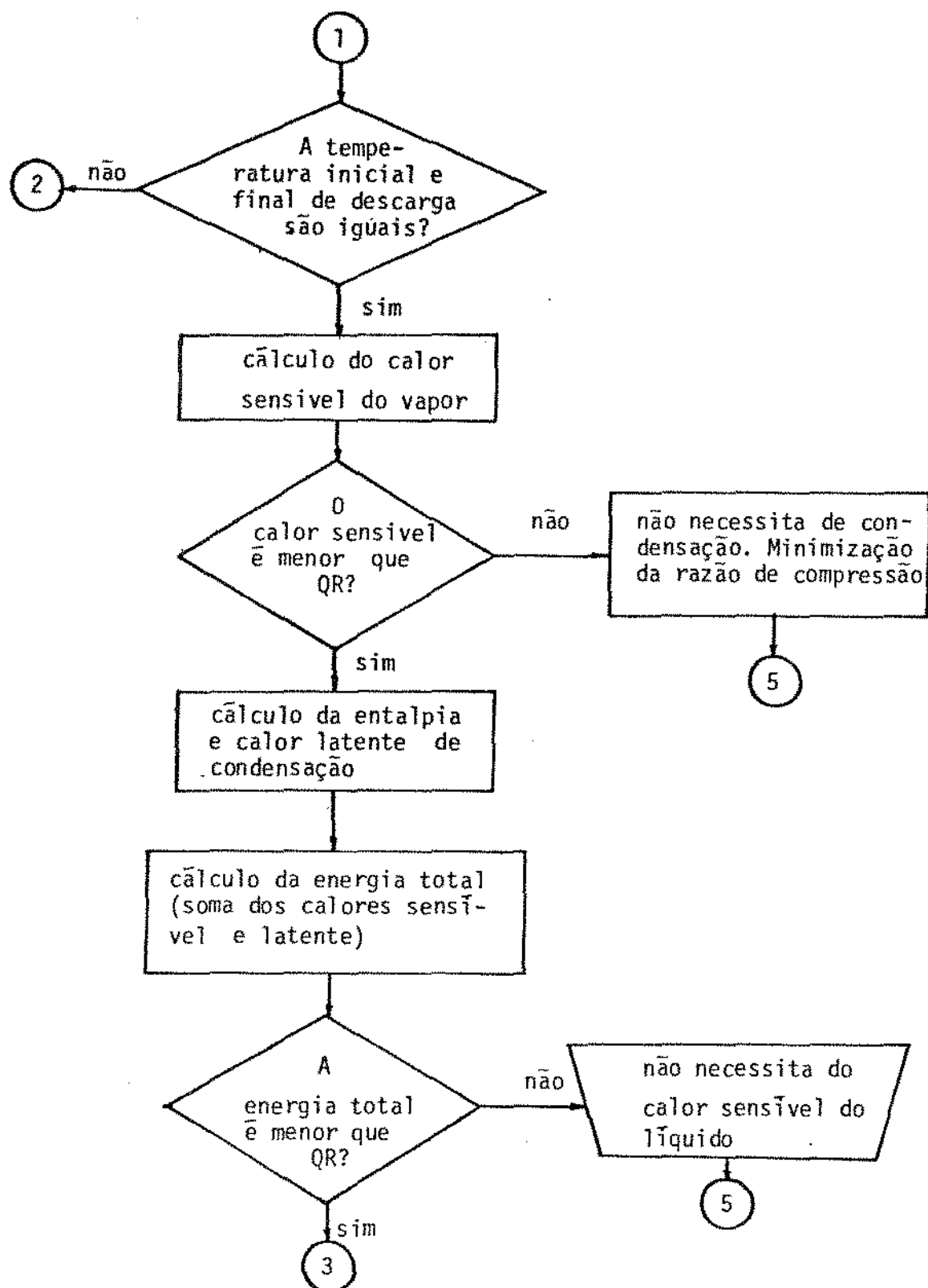


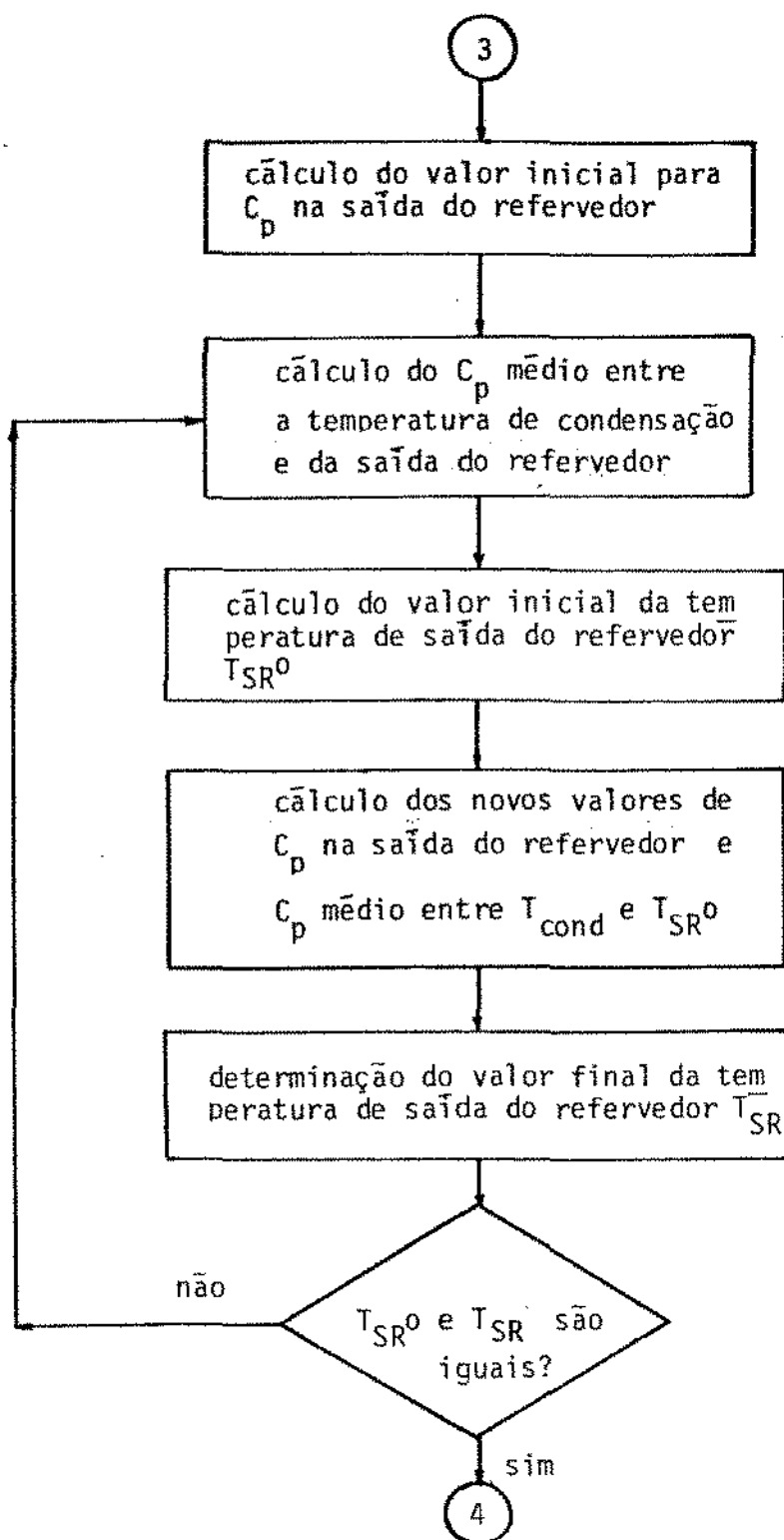


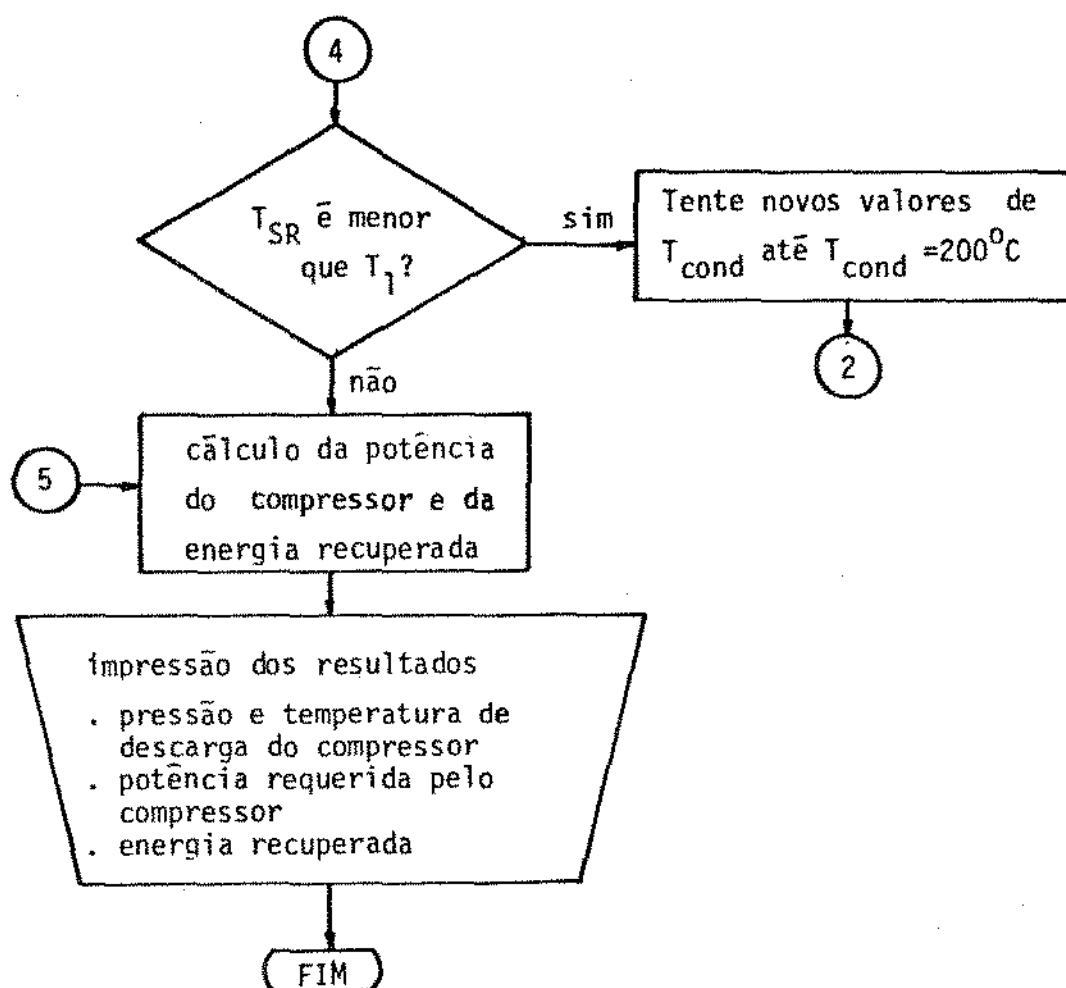


APÊNDICE C









APÊNDICE D

Derivadas totais de B em relação a T.

$$B = B_F^n + B_F^p + (B_D^m + B_D^b) + B_C$$

$$\frac{dB}{dT} = \frac{dB_F^n}{dT} + \frac{dB_F^p}{dT} + \frac{d}{dT} (B_D^m + B_D^b) + \frac{dB_C}{dT} \quad e$$

$$\frac{d^2B}{dT^2} = \frac{d^2B_F^n}{dT^2} + \frac{d^2B_F^p}{dT^2} + \frac{d^2}{dT^2} (B_D^m + B_D^b) + \frac{d^2B_C}{dT^2}$$

$$\begin{aligned} \frac{dB_F^n}{dT} = b_0 \left(\frac{\epsilon/K}{T^2} \right) & \left[1,47 + 0,85 \times 2 \left(\frac{\epsilon/K}{T} - 1,6 \omega \right) - \right. \\ & \left. - 1,015 \times 3 \left(\frac{\epsilon/K}{T} - 1,6 \omega \right)^2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2B_F^n}{dT^2} = b_0 \left(\frac{\epsilon/K}{T^2} \right)^2 & \left[- 0,85 \times 2 + 1,015 \times 6 \left(\frac{\epsilon/K}{T} - 1,6 \omega \right) \right] - \\ & - 2 b_0 \left(\frac{\epsilon/K}{T^3} \right) \left[1,47 + 0,85 \times 2 \left(\frac{\epsilon/K}{T} - 1,6 \omega \right) - \right. \\ & \left. - 1,015 \times 3 \left(\frac{\epsilon/K}{T} - 1,6 \omega \right)^2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dB_F^p}{dT} = - b_0 \mu^{*1} \left(\frac{\epsilon/K}{T^2} \right) & \left[3,0 - 2,1 \times 2 \left(\frac{\epsilon/K}{T} - 1,6 \omega \right) - \right. \\ & \left. - 2,1 \times 3 \times \left(\frac{\epsilon/K}{T} - 1,6 \omega \right)^2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 B_F^p}{dT^2} = & - b_0 \mu^{*'} \left(\frac{\epsilon/K}{T^2} \right)^2 \left[2,1 \times 2 + 2,1 \times 6 \left(\frac{\epsilon/K}{T} - 1,6 \omega \right) \right] + \\ & + 2 b_0 \mu^{*'} \left(\frac{\epsilon/K}{T^3} \right) \left[3,0 - 2,1 \times 2 \left(\frac{\epsilon/K}{T} - 1,6 \omega \right) - \right. \\ & \left. - 2,1 \times 3 \left(\frac{\epsilon/K}{T} - 1,6 \omega \right)^2 \right] \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dT} (B_D^m + B_D^b) = - \frac{b_0 A (\epsilon/K) \Delta h}{T^2} \exp \left(\frac{\epsilon/K \Delta h}{T} \right)$$

$$\frac{d^2}{dT^2} (B_D^m + B_D^b) = \frac{b_0 A}{T^3} (\epsilon/K) \Delta h \left(\frac{\epsilon/K \Delta h}{T} + 2 \right) \exp \left(\frac{\epsilon/K \Delta h}{T} \right)$$

$$\frac{dB_C}{dT} = b_0 E \left[\frac{1500 \eta}{T^2} \exp \left(\frac{1500 \eta}{T} \right) \right]$$

$$\frac{d^2 B_C}{dT^2} = \frac{1500 \eta b_0 E}{T^3} \left[- \frac{1500 \eta}{T} - 2 \right] \exp \left(\frac{1500 \eta}{T} \right)$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Dandizer, R. ; Baumer, W.
I. Chem. E. Symposium Series No 56, 4.1/15 (1979)
- (2) Freshwater, D.C
Trans. Inst. Chem. Eng. , 29, 149 (1951)
- (3) Petterson, W.C. ; Wells, T.A.
Chem. Eng., 26, 78 (1977)
- (4) Null, H.R.
Chem. Eng. Prog., July, 58, (1976)
- (5) Mix, T.W.; Dweck, J.S. ; Weimberg, M.; Armstrong, R. C.
Chem. Eng. Prog, April, 49 (1978)
- (6) Rush Jr., F.E.
Chem. Eng. Prog., July, 44 (1980)
- (7) Fitzmorris , R.E. ; Mah, R.S.H.
AIChE Journal, 26 , 265 (1980)
- (8) Mostafa, Handi A.
Can. J. Chem. Eng., 59 , 487 (1981)
- (9) Fredenslund, A. ; Gmehling, J. ; Rasmussem, P.
"Vapour-liquid equilibria using UNIFAC a group
contribution method" Elsevier Scientific Publishing
Company - (1977)
- (10) Prausnitz, J. ; Anderson, T.; Greens, E., Eckert , C.;
Hsieh , R. ; O'Connell, J.
"Computer calculations for multicomponent vapour-liquid
and liquid-liquid equilibria"
Prentice - Hall International Series - (1980)
- (11) Reid, R. C.; Prausnitz, J.; Sherwood, T.K.
"The properties of gases and liquids"
McGraw-Hill - 3th edition

- (12) Hayden, J.G. ; O'Connell ; J.P.
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 14 , 221, (1975)
- (13) Gmehling , J. , Onken, U.
"Vapour-liquid Equilibrium Data Collection"
Dechema Chemistry Data Series - vol. 1 - Part 1 (1977)
- (14) Naphtali, L.M., Sandholm, D.P.
AIChE Journal, 17, 148, (1971)
- (15) Isaacson , C.; Keller, H.B.
"Analysis of Numerical Methods"
John Wiley (1966)
- (16) Dahlquist , G. ; Björck, A.
"Numerical Methods"
Prentice Hall Series in Automatic Computation (1979)
- (17) Perry, R.H. ; Chilton, C.H.
"Chemical Engineers Handbook"
McGraw-Hill - 5th edition
- (18) Neerken , R.F.
Chem. Eng., 20 , 79 (1975)
- (19) Ludwig , E.E.
"Applied Process Design for Chemical and Petrochemical
plants"
Gulf Publishing Company - (1964)
- (20) Vargaftik, N.B.
"Tables of thermophysical properties of liquid and
gases"
John Wiley & Sons, 2nd edition
- (21) Wilhoit , R.C. ; Zwolinski, B.J.
J. Phys. Chem. Ref. Data - 2 , suppl 1 , 1.55 (1973)

NOMENCLATURA

LETRAS ROMANAS

A_a, B_a, C_a = matriz composta de derivadas das funções discrepâncias do estágio a em relação às variáveis do estágio $a-1, a, a+1$ respectivamente.

B = segundo coeficiente virial

B_{ij} = segundo coeficiente virial cruzado

C_f = composição de alimentação (vol.EtOH: vol.H₂O)

C_p, C_v = calor específico a pressão (p) e volume (v) constante

C_p^L, C_p^V = calor específico médio a pressão constante do líquido (L) e vapor (V)

C_{p_m}, C_{v_m} = média dos calores específicos a pressão (p_m) e a volume (v_m) constante entre a sucção e descarga

D = destilado

E = energia recuperada

$F_K(n,i)$ = função discrepância do componente i , no estágio n do tipo K

F_n = vazão molar total alimentado no prato n

f_i^0, f_i^S = fugacidade do componente i no estado de referência (0) ou na saturação (S)

f_i^V, f_i^L = fugacidade do componente i na fase vapor (V) ou líquido (L)

$f_{n,i}$ = vazão molar do componente i alimentado no prato n

H = entalpia molar total da fase vapor

H_c = potência do compressor

H_i^0 = entalpia de vaporização do componente i à temperatura t_0

H_n^V, H_n^L = entalpia total da fase vapor (V) e da parte ideal da fase líquida (L) do estágio n

h = entalpia molar total da fase líquida

h^E = entalpia de excesso molar da fase líquida

h_i = entalpia molar do componente i puro líquido

K = razão de calores específicos - expoente adiabático

K_i = razão de equilíbrio de fases

L_n = vazão molar total do líquido no estágio n

$l_{n,i}$ = vazão molar de líquido do componente i , no estágio n

M = número total de componentes

N = número total de estágios

P = pressão absoluta do sistema

$P_{c,i}$ = pressão crítica do componente i

P_i^S = pressão de saturação do componente i

QC = energia retirada do condensador

QR = energia requerida pelo refeedor

q_i = área molecular de Van der Waals (UNIQUAC)

R = constante universal dos gases ou razão de refluxo

$R_{D,i}$ = raio médio de giro do componente i

r_c = razão de compressão

r_i = volume molecular de Van der Waals (UNIQUAC)

S_n^L, S_n^V = vazão molar da retirada lateral líquida (L) ou vapor (V) no estágio n

T = temperatura absoluta do sistema

T_1 = temperatura do refervedor (fluido frio)

T_{c_i} = temperatura crítica do componente i

T_f = temperatura de alimentação

T_s, T_d = temperatura na sucção (s) e descarga (d)

T_{SR} = temperatura de saída do fluido quente do refervedor

t_0 = temperatura de referência

V = volume total do sistema

V_f = vazão molar de alimentação

V_n = vazão molar total de vapor no estágio n

v = volume molar

$\bar{v}_i$ = volume parcial molar do componente i

$v_{n,i}$ = vazão molar de vapor do componente i, estágio n

W = vazão molar total alimentado no compressor

x_i = fração molar do componente i na fase líquida

y_i = fração molar do componente i na fase vapor

Z = fator de compressibilidade

LETRAS GREGAS

γ_i = coeficiente de atividade do componente i

δ = desvio

ΔU_{jk} = parâmetro binário do modelo UNIQUAC

η_{ij} = parâmetro de associação (i=j) ou dissociação (i≠j)

η_n = eficiência de Murphree do estágio n

η_{pol} = eficiência politrópica do compressor

μ_i = momento dipolar do componente i

ξ = fração o o número de moles de vapor na alimentação

τ = resíduo definido por (3.43)

ϕ_i = coeficiente de fugacidade do componente i