

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

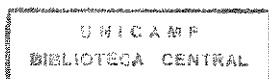
**ESTUDOS DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ETANOL
ANIDRO ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA
COM RECUPERAÇÃO DO AGENTE DE SEPARAÇÃO**

Autora: Eliana Luci Ligerio

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Agosto de 1999



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	UNICAMP
V.	Ex.
TOMBO BC	26622
PROC.	229199
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	24/10/199
N.º CPD	

CM-00136416-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

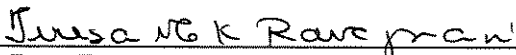
L626e Ligerio, Eliana Luci

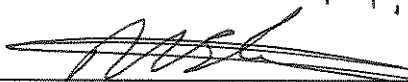
Estudos de processos de produção de etanol anidro através da destilação extrativa salina com recuperação do agente de separação. / Eliana Luci Ligerio.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

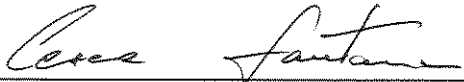
Orientadora: Teresa Massako Kakuta Ravagnani.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

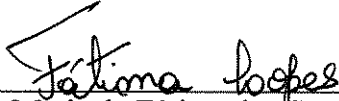
1. Destilação. 2. Álcool. 3. Separação (Tecnologia). 4. Secagem em spray. 5. Engenharia química – Simulação (Computadores). 6. Evaporadores. I. Ravagnani, Teresa Massako Kakuta. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida e aprovada em 12 de agosto de 1999 pela Banca
Examinadora constituída pelos Professores Doutores:


Profª. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani (Orientadora)

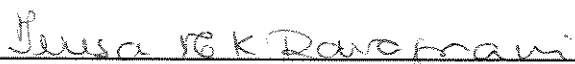

Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira


Prof. Dr. César Costapinto Santana


Profª. Dra. Maria de Fátima dos Santos Lopes


Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Eliana Luci Ligerio e aprovada pela Comissão Julgadora em 12/08/1999.



Profa. Dra. Teresa Massako Kakutã Ravagnani

Ao meu esposo

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

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

Ao meu esposo pelo carinho e compreensão.

Aos meus pais, os grandes incentivadores de minha carreira.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Aos colegas da Faculdade de Engenharia Química.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Uma técnica amplamente utilizada na produção de etanol anidro é a destilação azeotrópica com benzeno, cuja propriedade cancerígena é bastante conhecida. Um processo alternativo, ecologicamente viável, é a destilação extrativa salina. O emprego de um sal solúvel na desidratação do etanol possibilita uma redução no consumo energético, além de produzir um etanol livre do agente de separação. Uma etapa importante na produção de etanol anidro através da destilação extrativa salina é a recuperação do sal para posterior reutilização na coluna de destilação.

Dois fluxogramas de processos foram propostos para a produção de etanol anidro através da destilação extrativa com acetato de potássio, os quais diferem basicamente na etapa de produção do etanol. Em um dos processos, a alimentação aquosa diluída de etanol é submetida diretamente à destilação extrativa com acetato de potássio, sendo que a recuperação do sal é realizada num sistema de evaporação de múltiplo efeito e numa câmara de secagem "spray". No segundo processo, a alimentação de etanol é submetida à pré-concentração numa coluna de destilação sem sal e posteriormente submetida à destilação salina, sendo que a recuperação do acetato de potássio é realizada unicamente numa câmara de secagem "spray".

Os equipamentos utilizados nos processos foram simulados individualmente e conectados entre si para a simulação global da planta. A coluna extrativa salina foi calculada através do método rigoroso de Naphtali e Sandholm (1971), modificado para incluir a presença do sal na fase líquida. O sistema de evaporação de múltiplo efeito foi projetado de acordo com o modelo de Holland (1975) e o método de projeto empregado na câmara de secagem "spray" foi o proposto por Gauvin e Katta (1976).

No processo sem pré-concentração da alimentação aquosa diluída de etanol, por conter três equipamentos distintos, foram estudadas as influências dos principais parâmetros de projeto em cada um dos equipamentos. A comparação entre os dois processos propostos revelou que o processo com pré-concentração da alimentação de etanol é mais viável do ponto de vista do consumo energético do que o processo sem pré-concentração. O menor consumo de energia na produção de etanol anidro através da destilação extrativa salina frente aos processos convencionais com agentes de separação líquidos foi confirmado.

ABSTRACT

One technique has been used largely in production of anhydrous ethanol is azeotropic distillation with benzene, which carcinogenic properties are well-known. An alternative process, ecologically viable, is extractive distillation by salt effect. The use of a soluble salt in dehydration of ethanol allows a reduction in energy requirement, besides producing an ethanol free of separating agent. An important stage in the production of anhydrous ethanol by extractive distillation with salt is the salt recovery to be reused in the distillation column.

Two process flowsheets were proposed to the production of anhydrous ethanol by extractive distillation with potassium acetate, which differ basically in ethanol production stage. In one of these processes, the aqueous dilute ethanol feed is submitted directly to extractive distillation with potassium acetate and the recuperation of the salt is realized in a multiple effect evaporation system and in a spray dryer. In the other process, the ethanol feed is submitted to preconcentration in a distillation column free of salt and afterwards submitted to salt distillation and the recuperation of the potassium acetate is realized solely in a spray dryer.

The equipment utilized in the processes were simulated individually and connected among themselves in order to proceed the global simulation of the plant. The extractive column with salt was calculated through the rigorous Naphtali and Sandholm's method (1971), which was changed to include the salt presence in the phase liquid. The multiple effect evaporation system was projected according to Holland's method (1975) and the spray dryer proposed method is from Gauvin e Katta (1976).

Regarding the process without preconcentration of aqueous dilute ethanol feed, as it contains three distinct equipment, the influences of main parameters in each equipment were studied. The comparison between the two proposed processes showed that the process with preconcentration of ethanol feed is more feasible than the process without preconcentration from a requirement energy point of view. It was confirmed a lower energy requirement in the anhydrous ethanol production by extractive distillation by salt effect, when compared with conventional process using liquid separation agents.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	01
1.1 - Introdução	02
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
2.1 - Introdução	07
2.2 - Efeito Salino no Equilíbrio Líquido-Vapor	08
2.3 - Destilação Extrativa Salina da Mistura Etanol-Água	10
2.3.1 - Estudos Experimentais	11
2.3.2 - Estudos Teóricos	14
2.3.3 - Processos com Recuperação do Agente de Separação	16
2.4 - Comparação entre os Processos de Produção de Etanol Anidro em Relação ao Consumo Energético	17
2.5 - Conclusão	21
CAPÍTULO 3 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES	23
3.1 - Introdução	24
3.2 - Sistema Destilante	24
3.3 - Escolha do Sal	25
3.4 - Processos Propostos	28
3.4.1 - Processo com Alimentação Diluída de Etanol	29
3.4.2 - Processo com Alimentação Concentrada de Etanol	31

CAPÍTULO 4 - MODELAGEM DOS EQUIPAMENTOS	33
4.1 - Introdução	34
4.2 - Cálculo da Coluna de Destilação Salina	35
4.2.1 - Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Salinos	36
4.2.1.1 - Condição de Equilíbrio Termodinâmico	36
4.2.1.2 - Coeficiente de Atividade	38
4.2.1.3 - Pressão de Vapor	42
4.2.2 - Sistema de Equações	42
4.2.2.1 - Balanço de Massa por Componente	45
4.2.2.2 - Balanço de Energia	46
4.2.2.3 - Relações de Equilíbrio	48
4.2.3 - Resolução Simultânea das Equações	50
4.3 - Cálculo do Sistema de Evaporação	51
4.3.1 - Coeficiente Global de Transmissão de Calor	52
4.3.2 - Equilíbrio de Fases	53
4.3.3 - Sistema de Equações	55
4.3.4 - Resolução do Sistema de Equações	59
4.4 - Cálculo da Câmara de Secagem "Spray"	62
4.4.1 - Características da Câmara de Secagem	64
4.4.2 - Características do Atomizador	65
4.4.3 - Sistema de Equações	68
4.4.3.1 - Trajetória das Partículas	69
4.4.3.2 - Transferência de Massa e de Energia	71
4.4.3.3 - Modelo de Fluxo do Ar	73

4.4.3.3.1 - Zona do Bocal	73
4.4.3.3.2 - Zona de Livre Arraste	75
4.4.3.4 - Propriedades do Ar de Secagem	76
4.4.4 - Resolução Simultânea das Equações	78
 CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	 81
5.1 - Introdução	82
5.2 - Processo com Alimentação Diluída de Etanol	82
5.2.1 - Coluna de Destilação Salina	84
5.2.1.1 - Condições Operacionais	84
5.2.1.2 - Razão de Refluxo Ótima e Número de Estágios	86
5.2.1.3 - Influência da Temperatura da Alimentação	88
5.2.1.4 - Influência da Vazão de Sal	91
5.2.1.5 - Perfis de Composição e Temperatura	93
5.2.2 - Sistema de Evaporação	97
5.2.2.1 - Condições Operacionais	97
5.2.2.2 - Número de Efeitos e Área de Troca Térmica	98
5.2.2.3 - Influência da Pressão do Vapor d'Água	103
5.2.2.4 - Influência do Vácuo no Último Efeito	105
5.2.2.5 - Influência da Concentração Final de Sal	108
5.2.2.6 - Influência da Temperatura da Alimentação da Coluna de Destilação Salina	108
5.2.3 - Câmara de Secagem "Spray"	112
5.2.3.1 - Condições Operacionais	112

5.2.3.2 - Dimensionamento da Câmara	113
5.2.3.3 - Influência da Composição da Alimentação	115
5.2.3.4 - Influência da Temperatura da Alimentação	121
5.2.3.5 - Influência da Temperatura do Ar na Entrada	123
5.2.3.6 - Influência da Umidade do Ar na Entrada	127
5.2.3.7 - Influência da Vazão de Ar	130
5.2.3.8 - Perfil de Temperatura do Ar e Propriedades das Partículas	130
5.2.4 - Fluxograma do Processo	133
5.3 - Processo com Alimentação Concentrada de Etanol	136
5.3.1 - Coluna de Destilação Pré-concentradora	136
5.3.2 - Coluna de Destilação Salina	138
5.3.3 - Câmara de Secagem "Spray"	142
5.3.4 - Fluxograma do Processo	144
5.4 - Comparação entre os Processos	146
 CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	 148
6.1 - Conclusões	149
6.2 - Sugestões	151
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 153
 ANEXO I - COLUNA DE DESTILAÇÃO SALINA	 162
 ANEXO II - SISTEMA DE EVAPORAÇÃO	 163
 ANEXO III - CÂMARA DE SECAGEM "SPRAY"	 172

NOMENCLATURA

COLUNA DE DESTILAÇÃO SALINA

A	Parâmetro Debye-Hückel
a_{kl}	Parâmetro de interação
a_{kl}^*	Parâmetro de interação de referência
A_n	Constante da equação de Antoine para o componente volátil n
b	Parâmetro Debye-Hückel
B_n	Constante da equação de Antoine para o componente volátil n
C_n	Constante da equação de Antoine para o componente volátil n
e	Estágio arbitrário da coluna de destilação
$E_{e,n}$	Eficiência de Murphree do prato
$\underline{E}_{a(e,n)}$	Função discrepância no estágio e para o componente volátil n
F_e	Vazão molar total da alimentação de componentes voláteis
$f_{e,n}$	Vazão molar do componente volátil n na alimentação
f_n^L	Fugacidade do componente volátil n na fase líquida
f_n^V	Fugacidade do componente volátil n na fase vapor
FS_e	Vazão molar total da alimentação de sais
$fs_{e,s}$	Vazão molar do sal s na alimentação
H_e	Entalpia molar total da fase vapor
h_e	Entalpia molar total da fase líquida
$h_{f,e}$	Entalpia molar total da alimentação
I	Força iônica
$K_{e,n}$	Razão de equilíbrio

L_e	Vazão molar total dos componentes voláteis na fase líquida
$l_{e,n}$	Vazão molar do componente volátil n na fase líquida
m_i	Molalidade do íon i
M_n	Massa molecular do componente volátil n
N	Número total de estágios da coluna de destilação
n_i	Número de moles do íon i
N_{ion}	Número total de espécies iônicas
n_n	Número de moles do componente volátil n
N_{sal}	Número total de sais
N_{solv}	Número total de componentes voláteis
P	Pressão total do sistema
P_n^{sat}	Pressão de vapor do componente volátil n
Q_1	Calor fornecido ao retervedor
Q_N	Calor removido no condensador
q_k	Parâmetro de área superficial do componente k
R	Constante universal dos gases
R_R	Razão de refluxo
r_k	Parâmetro de volume do componente k
S_e^L	Vazão molar total da retirada lateral de líquido
S_e^S	Vazão molar total da retirada lateral de sal
S_e^V	Vazão molar total da retirada lateral de vapor
T	Temperatura absoluta
V_e	Vazão molar total da fase vapor
$v_{e,n}$	Vazão molar do componente volátil n na fase vapor

V_n^L	Volume molar do líquido puro n
$V_{Se,n}$	Vazão molar do sal s
$\underline{x}$	Vetor das variáveis independentes
x_n	Fração molar do componente volátil n na fase líquida
y_n	Fração molar do componente volátil n na fase vapor
z	Parâmetro UNIQUAC (equação 4.11)
z_i	Número de carga do íon i

Letras Gregas

$\delta_{ij,m}$	Parâmetro de interação
δ	Valor pré-estabelecido para convergência
ε	Resíduo
ϕ_n	Coefficiente de fugacidade do componente volátil n (equação 4.2)
ϕ_n^{sat}	Coefficiente de fugacidade do vapor saturado puro a T e P_n^{sat} (equação 4.3)
ϕ_k	Fração de volume do componente k (equação 4.12 a)
γ_n	Coefficiente de atividade do componente volátil n
v_s	Soma dos coeficientes estequiométricos dos íons para o sal
θ_k	Fração de área superficial do componente k
ψ_{kl}	Termo definido pela equação (4.14)

SISTEMA DE EVAPORAÇÃO

A	Área de troca térmica
a	Área fracional
A_v	Coefficiente para o cálculo da viscosidade da solução
B_v	Coefficiente para o cálculo da viscosidade da solução
$b(x)$	Coefficiente linear da linha de Dühring
D	Diâmetro médio do tubo
DEN	Parâmetro especificado para a cálculo da área fracional a
F	Vazão mássica da alimentação
F_i	Equação funcional do sistema de evaporação
g_i	Equação funcional do sistema de evaporação dividida por $F\lambda_o$
$H(\tau_j)$	Entalpia mássica do solvente puro no estado de vapor superaquecido
$h(T_j)$	Entalpia mássica do solvente puro no estado de líquido saturado
$h(\tau_j, x_j)$	Entalpia mássica da solução na temperatura τ_j , pressão P_j e composição x_j
$h(T_f, x_f)$	Entalpia mássica da solução de alimentação
L	Comprimento do tubo
L_j	Vazão mássica da solução que deixa o efeito j
l_j	Vazão mássica da solução expressa como uma fração da vazão F
$m(x)$	Coefficiente angular da linha de Dühring
N	Número total de efeitos
P_o	Pressão do vapor d'água
P_j	Pressão total do efeito j
T_o	Temperatura do vapor d'água
T_f	Temperatura da alimentação

T_j	Temperatura de saturação do solvente puro na pressão P_j do efeito j
U	Coefficiente global de transmissão de calor
u_j	Temperatura de saturação do solvente puro expressa como uma fração de T_o
u_j^*	Temperatura de ebulição da solução expressa como uma fração de T_o
v	Velocidade linear da solução na entrada do tubo
V_o	Vazão mássica do vapor d'água na entrada do sistema de evaporação
V_j	Vazão mássica do vapor d'água que deixa o efeito j
v_j	Vazão mássica do vapor d'água expressa como uma fração da vazão F
x_f	Fração mássica de soluto na alimentação
x_j	Fração mássica de soluto na solução que deixa o efeito j

Letras Gregas

δ	Valor pré-estabelecido para convergência
ε	Resíduo
λ_o	Calor latente de vaporização do vapor d'água de entrada
μ	Viscosidade da Solução
τ_j	Temperatura de ebulição da solução no efeito j , pressão P_j e fração mássica x_j

CÂMARA DE SECAGEM "SPRAY"

A_1	Área da seção transversal disponível para o escoamento do líquido no bocal
C_1	Constante para cálculo da velocidade tangencial do ar
C_2	Constante para cálculo da velocidade tangencial do ar
C_3	Constante para cálculo da velocidade radial do ar
C_4	Constante para cálculo da velocidade tangencial do ar
C_D	Coefficiente de arraste
c_i	Concentração instantânea de sólido na partícula
c_{in}	Concentração inicial de sólido na partícula
C_f	Capacidade calorífica da alimentação
C_{p_s}	Capacidade calorífica do sólido
C_s	Calor úmido do ar
C_w	Capacidade calorífica do vapor
D_o	Diâmetro do bocal
d_i	Diâmetro instantâneo da partícula
d_{in}	Diâmetro inicial da partícula
d_m	Diâmetro da maior partícula
D_v	Difusividade
E	Parâmetro de arraste
E_x	Quantidade evaporada até a distância axial x
F_L	Força de cisalhamento
g	Aceleração da gravidade

H	Umidade absoluta numa determinada seção transversal
H_1	Umidade absoluta do ar nas condições de entrada
H_s	Altura da câmara de secagem "spray"
H_w	Umidade de saturação
K	Parâmetro definido na equação (4.41b)
K_a	Condutividade térmica do ar
m	Massa da partícula
Me	Vazão mássica de arraste
n_i	Número de partículas da classe i
Nu	Número de Nusselt
P	Pressão na câmara de secagem "spray"
P_w	Pressão de vapor na superfície da partícula
P_1	Pressão do líquido no bocal
Pr	Número de Prandtl
q	Taxa de transferência de calor para as partículas
r	Posição radial da partícula
r_5	Parâmetro definido na equação (4.42)
R_c	Raio da seção cilíndrica
Re	Número de Reynolds
r_m	Raio da região anular
R_x	Raio da câmara em qualquer altura
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
t	Tempo

T_1	Temperatura absoluta do ar nas condições de entrada da câmara
T_2	Temperatura absoluta do ar nas condições de saída da câmara
T_a	Temperatura absoluta do ar
T_f	Temperatura absoluta da alimentação
T_p	Temperatura absoluta do produto
T_s	Temperatura absoluta da partícula
T_w	Temperatura absoluta de bulbo úmido do ar
V_o	Velocidade média do líquido que deixa o atomizador
V_{ar}	Velocidade do ar de secagem na direção radial
V_{at}	Velocidade do ar de secagem na direção tangencial
V_{av}	Velocidade do ar de secagem na direção axial
V_c	Velocidade do ar na linha central do "spray"
V_f	Velocidade do ar de secagem relativa com a partícula
V_i	Velocidade inicial da partícula
x	Distância vertical a partir do bocal
x'	Comprimento do filme líquido
V_r	Velocidade da partícula na direção radial
V_t	Velocidade da partícula na direção tangencial
V_v	Velocidade da partícula na direção axial
W_l	Vazão mássica da alimentação
W_g	Vazão mássica do ar de secagem
W_p	Vazão mássica do produto
W_w	Capacidade da câmara

Letras Gregas

λ	Calor latente de vaporização a T_w
μ_a	Viscosidade do ar
ν_a	Viscosidade cinemática do ar
θ	Metade do ângulo do filme líquido do "spray"
ρ	Massa específica da partícula
ρ_a	Massa específica do ar
ρ_{a1}	Massa específica do ar nas condições de entrada da câmara
ρ_f	Massa específica da alimentação

CAPÍTULO 1 :

INTRODUÇÃO

1.1 - INTRODUÇÃO

O etanol anidro, além de constituir a matéria-prima para a fabricação de solventes, tintas e vernizes, é utilizado como aditivo oxigenante à gasolina em substituição ao chumbo tetraetila, dando origem ao combustível denominado de "gasohol". A adição de etanol anidro não somente aumenta a octanagem da gasolina, como também elimina a emissão do poluente atmosférico altamente tóxico associado ao chumbo. Outro benefício ambiental decorrente da utilização do "gasohol" é a redução na quantidade de poluentes, tais como monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e gás carbônico, emitidos pelos veículos automotivos.

As principais fontes para obtenção do etanol são o processo fermentativo do açúcar presente no caldo de cana-de-açúcar e melaço ou do amido presente em diversos cereais e a via sintética através do etileno. Normalmente, o etanol é obtido na forma de uma solução aquosa diluída, de modo que é necessário o emprego de uma técnica de separação adequada para que praticamente toda a água seja removida do etanol.

A existência de um azeótropo na mistura etanol-água oferece uma barreira à separação completa dos componentes da mistura através da destilação convencional, sendo necessário o emprego de técnicas que a modifiquem. As principais técnicas empregadas industrialmente na separação de misturas azeotrópicas são a destilação extrativa e a destilação azeotrópica, as quais são baseadas na adição de um agente de separação líquido capaz de alterar a volatilidade relativa do sistema favoravelmente à separação.

Na produção de etanol anidro, um agente de separação líquido bastante efetivo e amplamente utilizado é o benzeno. Contudo, a sua conhecida propriedade cancerígena faz com que hajam esforços em se encontrar agentes de separação alternativos. Vários outros agentes de separação, tais como pentano, furfural, etileno glicol, tolueno, éter dietílico, são apresentados na literatura como efetivos na separação da mistura etanol-água. Entretanto, entre os vários agentes de separação líquidos possíveis de serem utilizados na desidratação do etanol, alguns apresentam ainda alguma toxicidade, enquanto outros apresentam desempenho igual ou até mesmo inferior ao do benzeno.

Deste modo, torna-se evidente a necessidade do desenvolvimento de processos alternativos para a produção de etanol anidro, os quais além de serem ecologicamente aceitáveis, devem ser energeticamente econômicos e financeiramente viáveis.

Um processo alternativo para a produção de etanol anidro capaz de satisfazer as necessidades atuais, principalmente na área de proteção ambiental, é a destilação extrativa que emprega sais solúveis como agente de separação. Estudos teóricos e experimentais demonstram que sais solúveis são capazes de alterar favoravelmente a curva de equilíbrio líquido-vapor de misturas azeotrópicas, podendo até mesmo produzir o efeito extrativo desejado em sistemas para os quais um agente de separação líquido efetivo não é conhecido.

Embora a técnica de destilação extrativa salina seja proposta desde o início deste século, sua aplicação industrial na separação de misturas azeotrópicas foi limitada pelos problemas técnicos associados à dissolução do sal e à sua posterior recristalização e pela necessidade da utilização de materiais especiais na construção dos equipamentos para evitar a corrosão (Barba e colaboradores, 1985). As propriedades superiores dos agentes de separação líquidos, quando comparados aos agentes sólidos no que diz respeito à facilidade de transporte sobre o sistema, ao grau de solubilidade na mistura a ser separada e à taxa de dissolução, também fizeram com que a destilação extrativa salina recebesse pouca atenção (Furter, 1968). Contudo, a elevada economia energética capaz de ser obtida na destilação salina decorrente do fato do agente de separação sólido não ser volatilizado e nem condensado em seu ciclo no interior da coluna de destilação é, atualmente, um fator extremamente importante, o que torna a destilação salina um processo merecedor de estudos mais elaborados.

A destilação extrativa salina é basicamente igual à destilação extrativa com agentes de separação líquidos. O sal, por ser um componente não-volátil, é introduzido no topo ou próximo do topo da coluna de destilação, normalmente junto à corrente de refluxo, para que esteja presente na fase líquida ao longo de toda a coluna. A ausência do agente de separação na fase vapor é responsável pela principal vantagem da destilação salina, que é a obtenção de um destilado completamente livre do agente de separação. Deste modo, não há a necessidade de remoção do agente de separação a partir do destilado, como no caso da destilação com agentes de separação líquidos (Furter, 1972).

Outro aspecto favorável à destilação extrativa salina é que o efeito produzido pela adição de um sal pode ser grande, e em alguns casos superior ao efeito ocasionado por agentes de separação líquidos. Isto se deve à maior intensidade da força de associação entre os íons do sal e as moléculas da mistura a ser separada, comparada à força exercida pela moléculas do agente de separação líquido. Como consequência, uma menor quantidade do agente de separação sólido é requerida para que a operação de separação seja efetuada. Na destilação extrativa com agentes de separação líquidos, a concentração do agente de separação é compreendida na faixa de 50 a 90% da fase líquida. A menor concentração do agente de separação requerida na destilação extrativa salina possibilita, conseqüentemente, uma considerável redução no diâmetro da coluna (Furter, 1972).

Na destilação extrativa, quer com agentes de separação líquidos, quer com agentes sólidos, a recuperação do agente de separação constitui uma etapa adicional à destilação. Na destilação salina, o agente de separação, por ser um componente sólido, é totalmente removido no produto de fundo da coluna, o qual é submetido a uma operação de evaporação ou secagem ao invés de uma operação de destilação como ocorre no caso de agentes de separação líquidos. O agente de separação recuperado é reintroduzido na coluna extrativa a fim de viabilizar economicamente o processo. A menor quantidade de agente de separação sólido requerida na destilação extrativa salina acarreta numa redução da capacidade de recuperação e do reciclo do agente de separação e, conseqüentemente, da energia envolvida nestas etapas.

Portanto, os vários aspectos favoráveis à utilização de agentes de separação sólidos frente aos agentes líquidos torna a destilação extrativa salina uma técnica promissora na separação de misturas azeotrópicas. Tendo em vista este fato, o objetivo deste trabalho consiste no estudo da produção de etanol anidro através da destilação extrativa salina. Para tanto, dois fluxogramas de processos distintos são propostos, os quais consideram tanto a etapa de produção de etanol quanto a etapa de recuperação do agente de separação sólido para posterior reutilização na destilação. Os equipamentos presentes em ambos os fluxogramas são modelados individualmente, permitindo que suas dimensões se tornem conhecidas, como também possibilitando a simulação global dos processos.

Uma revisão da literatura no que diz respeito ao efeito da adição de um sal sobre o equilíbrio líquido-vapor de sistemas constituídos por componentes voláteis, bem como da

aplicação da destilação extrativa salina na obtenção de etanol praticamente puro é apresentada no Capítulo 2. Um estudo comparativo do consumo energético na destilação extrativa salina da mistura etanol-água em relação às técnicas convencionais de separação também se encontra neste capítulo.

Os dois processos alternativos propostos para a produção de etanol anidro via destilação extrativa salina são apresentados detalhadamente no Capítulo 3. A escolha do sal a ser empregado na separação da mistura azeotrópica em consideração é fundamentada em dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor apresentados na literatura.

Os métodos utilizados na modelagem dos equipamentos, que constituem tanto a etapa de produção de etanol anidro quanto a etapa de recuperação do sal, presentes em ambos os fluxogramas são apresentados no Capítulo 4.

Os resultados obtidos através da simulação global dos processos, incluindo o dimensionamento dos equipamentos como também o estudo da influência dos principais parâmetros especificados no projeto, se encontram no Capítulo 5. As conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 6.

CAPÍTULO 2 :
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - INTRODUÇÃO

A destilação extrativa com agentes de separação líquidos é uma técnica amplamente estudada tanto teórica quanto experimentalmente e comumente utilizada nas indústrias para a separação de misturas azeotrópicas ou misturas cujos componentes apresentam pontos de ebulição próximos. Por outro lado, apesar do efeito da adição de um sal sobre o equilíbrio líquido-vapor ser um fenômeno conhecido por muito tempo, pouca atenção é dada a possibilidade de utilização de sais como agentes de separação na destilação extrativa.

Uma extensa revisão da literatura no que diz respeito à destilação extrativa salina é apresentada por Furter e Cook (1967) e complementada por Furter (1977). Um número substancial de patentes de processos e de estudos em plantas pilotos da destilação extrativa com sal é citado por estes autores. Contudo, a destilação extrativa salina não tem sido explorada pela indústria à extensão merecida, além da maioria dos trabalhos na área da destilação salina ter sido executada, principalmente, na antiga União Soviética, onde o significado do efeito salino e sua aplicabilidade foram bastante reconhecidos.

Os aspectos técnicos da utilização de sais dissolvidos como agentes de separação na destilação extrativa são apresentados por Furter (1968). Um destes aspectos diz respeito às possíveis formas de alimentação do sal na coluna extrativa, as quais podem ser no estado fundido, na forma de partículas sólidas ou em solução com um líquido adicional ou com um ou mais dos componentes do sistema a ser separado.

Vários tipos de agentes de separação podem ser efetivos na destilação extrativa salina, os quais compreendem, além de um único sal, uma mistura de sais ou até mesmo uma solução de um ou mais sais dissolvidos num solvente líquido adicional. Entretanto, no caso mais simples da destilação salina, o agente de separação consiste de um único sal. O mecanismo complexo, que constitui o efeito causado por tais agentes de separação sobre o equilíbrio líquido-vapor, deve ser muito bem entendido antes que o processo de destilação extrativa salina seja considerado. Deste modo, na parte inicial deste capítulo, especial atenção é dedicada ao efeito da adição de um sal sobre o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura de componentes voláteis.

Pelo fato do sistema destilante em consideração neste trabalho ser constituído pela mistura etanol-água, a revisão da literatura referente aos estudos da destilação extrativa salina é restrita a este sistema. Além disto, a mistura etanol-água é um dos sistemas que mais recebeu a atenção por parte dos pesquisadores no estudo da destilação salina. As possíveis maneiras referidas na literatura de recuperação do agente de separação sólido removido no produto de fundo da coluna extrativa salina, também, são levadas em consideração, uma vez que a reutilização do sal é de suma importância no processo.

Sendo que uma das principais vantagens da destilação extrativa com sal é a redução no consumo de energia, é apresentado um estudo comparativo do consumo energético na produção de etanol anidro através da destilação salina em relação às técnicas convencionais de separação com agentes de separação líquidos.

2.2 - EFEITO SALINO NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

O equilíbrio líquido-vapor de um sistema constituído por componentes voláteis, líquidos e miscíveis, pode sofrer grandes modificações pela adição de um sal, uma vez que a fase líquida passa a ser uma solução de eletrólito, cujo grau de dissociação depende das proporções relativas dos componentes voláteis. O efeito das partículas carregadas na fase líquida é um fenômeno complexo que compreende as interações entre todas as espécies individuais presentes no líquido, ou seja, as moléculas dos componentes voláteis e do sal não dissociado e os íons do sal, sendo que a extensão de cada interação é função das concentrações e propriedades de todos os componentes do sistema.

O estudo do efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor envolve, no caso mais simples, uma fase vapor com dois componentes em equilíbrio com uma fase líquida constituída por dois componentes voláteis e um sal dissolvido. A presença do sal pode alterar as atividades dos componentes voláteis pela formação de complexos de associação ou através de modificações estruturais na fase líquida. Geralmente, os efeitos de um sal são seletivos, ou seja, as partículas do sal tendem a atrair mais fortemente as moléculas de um componente volátil do que as moléculas do outro, tendendo formar complexos de associação preferencialmente, mas não necessariamente

apenas com este componente. Como resultado desta associação preferencial, que normalmente ocorre com o componente mais semelhante quimicamente ao sal, as volatilidades dos componentes líquidos tendem a ser reduzidas em quantidades diferentes, dependendo da seletividade do sal. Caso a associação preferencial do sal seja para com o componente menos volátil, sua volatilidade é reduzida numa maior quantidade do que a volatilidade do componente mais volátil, resultando num aumento da volatilidade relativa do sistema, com conseqüente enriquecimento do vapor no componente mais volátil. Neste caso, de acordo com os termos empregados no estudo do efeito salino, o componente mais volátil é dito ser "salted-out" pela adição do sal. De modo análogo, se o sal se associa preferencialmente com o componente mais volátil, a volatilidade relativa do sistema decresce, o que resulta num aumento da composição do componente menos volátil na fase vapor, sendo que componente mais volátil é dito ser "salted-in" pela presença do sal.

A regra empírica da teoria do efeito salino prediz que a adição de um sal ocasiona um enriquecimento da fase vapor no componente em que o sal é menos solúvel. A magnitude do efeito salino é tida, também empiricamente, como dependente tanto da quantidade de sal presente no sistema quanto da diferença de solubilidade do sal nos componentes puros. Segundo Furter (1972), várias teorias foram propostas com a finalidade de explicar o efeito salino, contudo nenhuma delas foi capaz de prever o efeito de um sal sobre o equilíbrio líquido-vapor a partir das propriedades dos componentes puros.

Várias observações experimentais tenderam a suportar como gerais a regra empírica da teoria do efeito salino, bem como os fatores que determinam a magnitude deste efeito. Contudo, Meranda e Furter (1974) relataram a existência de sistemas que apresentam comportamentos diferentes aos habitualmente observados, desafiando a validade destas generalizações. Estes autores identificaram três comportamentos anômalos distintos, os quais são denominados de Tipo 1, 2 e 3. A anomalia do Tipo 1 está relacionada ao fato de um sal causar tanto o "salting-out" quanto o "salting-in" do componente mais volátil quando a composição da fase líquida é variada, enquanto que a anomalia do Tipo 2 diz respeito ao fato do vapor ser enriquecido no componente em que o sal é mais solúvel. Na anomalia do Tipo 3, um sal apresentando uma pequena diferença de solubilidade em relação aos componentes puros é capaz de provocar um efeito relativamente grande sobre a composição da fase vapor.

A determinação experimental do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos recebeu bastante atenção por parte dos pesquisadores. Os sistemas mais estudados são aqueles constituídos por álcool-água, pelo fato de suas solubilidades serem adequadas para o estudo do efeito salino. O mais popular destes sistemas é representado pela mistura etanol-água, cujo efeito da adição de diversos sais sobre a composição do vapor em equilíbrio foi amplamente estudado. Uma revisão da literatura referente aos trabalhos publicados sobre o efeito salino no equilíbrio líquido-vapor de vários sistemas é apresentada por Furter e Cook (1967) e complementada por Furter (1977).

Em adição ao efeito salino na composição da fase vapor, a presença de um sal numa mistura de componentes voláteis pode ocasionar, também, a alteração do ponto de ebulição da solução e da solubilidade mútua entre os componentes líquidos, provocando o "salting-out" ou "salting-in" de um componente em relação ao outro.

A redução da solubilidade mútua entre os componentes voláteis causada pela adição de um sal pode ser explicada qualitativamente, de acordo com Furter (1968), através do modelo da similaridade química. O sal, ao formar complexos de associação preferencialmente com um dos componentes da mistura líquida, reduz o grau de similaridade entre os componentes voláteis. Deste modo, o componente menos atraído pelo sal é mais semelhante ao componente mais atraído do que ao complexo de associação formado, o que resulta numa diminuição da solubilidade entre os componentes líquidos. Segundo Furter (1972), o efeito da redução de solubilidade pode ser tão grande de modo a ocasionar a formação de duas fases líquidas em sistemas altamente solúveis, como por exemplo no sistema etanol-água saturado com sulfato de amônia.

2.3 - DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA DA MISTURA ETANOL-ÁGUA

Alguns processos para a produção de etanol anidro foram patenteados nas décadas de 20 e 30, principalmente na Alemanha, Estados Unidos e Grã-Bretanha, entre os quais se pode citar as patentes de Van Ruymbeke e de Gorhan. A primeira delas considera a produção de etanol absoluto através do emprego de sais, tais como cloreto de cálcio, cloreto de zinco e carbonato de

potássio, adicionados ao glicerol como agente de separação extrativo. As várias patentes de Gorhan descrevem um processo e o aparato para a produção de etanol absoluto através do emprego de nitratos, cloretos, formiatos, acetatos e propionatos adicionados à corrente de refluxo na forma fundida, sozinhos ou em misturas de dois ou três (Cook e Furter, 1967).

Uma técnica denominada de processo HLAG para a obtenção de etanol absoluto a partir de alimentações aquosas foi licenciada, por muitos anos, pela DEGUSSA na Alemanha, conforme apresentado por Furter (1972) e Furter (1977). Neste processo, o agente de separação consistia de uma mistura de sais de acetato. Cerca de 100 plantas foram construídas em diversos países no período compreendido entre as décadas de 30 e 50 para a produção de etanol usado como aditivo à gasolina. Além deste processo ter permitido a produção de etanol isento de agente de separação, proporcionou uma redução no custo de capital e no consumo energético quando comparado ao processo convencional com benzeno ou etileno glicol.

Em adição a estas aplicações industriais da destilação extrativa salina, várias publicações científicas apresentam estudos teóricos e experimentais a respeito do emprego da destilação salina na obtenção de etanol anidro. Deste modo, os trabalhos pertinentes à destilação extrativa da mistura etanol-água na presença de sais dissolvidos são apresentados de acordo com a natureza do estudo realizado, sendo que primeiramente são considerados os trabalhos experimentais e posteriormente os de caráter teórico. Em seguida, são considerados os fluxogramas de processos existentes na literatura que incluem a etapa de recuperação do sal empregado como agente de separação na destilação extrativa.

2.3.1 - ESTUDOS EXPERIMENTAIS

A possibilidade de desidratação do etanol através do emprego de sais de álcoois superiores ou de glicóis em substituição ao benzeno foi estudada por Kyrides e colaboradores (1932). Os experimentos realizados em escala laboratorial mostraram que um etanol com teor de 99% em massa pôde ser obtido através do emprego de uma mistura de etileno glicol e etileno-glicóxido de sódio como agente de separação. Contudo, um inconveniente do emprego deste sal em larga escala está relacionado à sua decomposição gradativa na presença de certos metais, a qual pode

ser minimizada através de uma operação a vácuo parcial ou através do emprego de materiais que não tenham efeito catalítico sobre a sua decomposição.

A técnica de destilação extrativa salina foi aplicada em escala piloto por Cook e Furter (1968) no fracionamento de etanol aquoso na presença de acetato de potássio como agente de separação. Os autores consideraram várias possibilidades de alimentação e dissolução do sal no refluxo líquido e optaram pela alimentação na forma de sólido granular. Para tanto, desenvolveram uma técnica de dissolução do sal no refluxo através da criação de um leito fluidizado entre o sal e o líquido de refluxo. A possibilidade de alimentação do sal na forma de solução aquosa concentrada ou de solução saturada em etanol foram descartadas, respectivamente, pela finalidade de obtenção de um destilado com baixo teor de água e pela solubilidade relativamente baixa do acetato de potássio em etanol. A introdução do sal na forma fundida, segundo os testes realizados pelos autores, mostrou-se inadequada no caso do acetato de potássio, sendo indicada para sais termicamente mais estáveis e com menor ponto de fusão comparados ao acetato de potássio. Cook e Furter foram capazes de produzir etanol anidro completamente livre do agente de separação, sendo que pequenas concentrações de acetato de potássio, cerca de 5% molar na fase líquida, foram capazes de eliminar completamente o azeótropo. Na destilação da mistura etanol-água com acetato de potássio foi observada uma considerável formação de espuma, a qual foi eliminada através da introdução no refluxo de uma pequena quantidade, da ordem de ppm, de um agente anti-espumante adequado.

A separação completa da mistura etanol-água foi alcançada por Schmitt e Vogelpohl (1983) numa planta piloto de destilação extrativa salina através da adição de acetato de potássio. Estes autores consideraram a alimentação do sal na forma fundida e incluíram a recuperação e reciclo do sal em seus experimentos. A etapa de recuperação do sal consistia de um evaporador com a finalidade de concentrar a solução proveniente do fundo da coluna extrativa, antes que esta fosse submetida à fusão. A influência da concentração de sal e da razão de refluxo sobre o número de pratos requerido para a produção de etanol anidro a partir de uma solução aquosa de etanol foi apresentada, sendo que o etanol anidro não pôde ser obtido através de concentrações de acetato de potássio no refluxo inferiores a 6%. Um resultado importante apresentado pelos autores diz respeito à eficiência de Murphree do prato, a qual decresceu de 70% para o sistema sem sal para 60% no sistema com sal. De fato, de acordo com Furter (1968), o efeito de um sal sobre a

eficiência do prato na destilação não é grande devido à pequena concentração de sal presente no sistema.

Um etanol com composição superior à composição do azeótropo etanol-água foi obtido por Barba e colaboradores (1985) numa coluna laboratorial através do emprego de cloreto de cálcio como agente de separação. O sal foi adicionado ao sistema junto à corrente de refluxo, sendo que o mecanismo de alimentação do sal consistia na saturação de parte do líquido de refluxo com cloreto de cálcio com posterior mistura ao restante do líquido de refluxo, de modo a constituir o refluxo da coluna com uma concentração constante de sal.

A desidratação da mistura etanol-água foi estudada experimentalmente por Morschbacker e Uller (1985) através da destilação extrativa com uréia. A uréia, apesar de não ser um eletrólito, é um agente sólido que apresenta inúmeras vantagens, entre as quais se pode citar a não toxicidade, o preço reduzido, a ausência de corrosão e a possibilidade do produto de fundo da destilação ser utilizado diretamente na adubação da cultura canavieira. Nos experimentos, a uréia foi introduzida à corrente de refluxo através de um mecanismo composto por um parafuso transportador com a finalidade de enviar a uréia no estado sólido para o balão de refluxo. Embora uma concentração de uréia capaz de eliminar totalmente o azeótropo etanol-água tenha sido utilizada, os autores obtiveram um destilado com 97,1% molar de etanol, ou seja, com composição superior à do azeótropo, entretanto inferior à especificação do etanol anidro, devido à pequena altura de recheio utilizada na coluna extrativa. Um problema observado nos experimentos em relação à uréia diz respeito a sua decomposição em amônia e biureto decorrente da alta temperatura e do tempo prolongado de aquecimento. Em escala industrial, este problema pode ser facilmente contornado através da remoção contínua da uréia em solução aquosa como produto de fundo da destilação e da utilização de vapor para aquecimento no refulvedor, de modo a resultar em temperaturas mais brandas.

O efeito da adição de sais na recuperação do etanol foi investigado experimentalmente por Martínez de la Ossa e Gálan Serrano (1991) numa coluna de destilação extrativa. Os sais estudados foram o cloreto de cálcio, o cloreto de cobalto II, o cloreto cúprico e o cloreto de sódio. Cada um destes sais foram introduzidos individualmente na coluna de destilação dissolvidos na corrente de refluxo. O refluxo com uma concentração constante de sal foi obtido através da mistura de duas correntes, ou seja, uma parcela do vapor de topo condensado e a outra parcela do

vapor de topo condensado saturado com sal. A matéria-prima utilizada nos experimentos consistia de um vinho contendo além do etanol, acetaldeído, acetatos, metanol, propanol e outros álcoois. Os autores obtiveram um etanol de alta pureza com os sais cloreto de cálcio, cloreto de cobalto II e cloreto cúprico, os quais foram capazes de quebrar o azeótropo etanol-água. O emprego de uma concentração de 17% em massa de cloreto de cálcio possibilitou a obtenção de etanol anidro. O cloreto de sódio, por não ser capaz de quebrar o azeótropo etanol-água, não possibilitou a obtenção de etanol de alta pureza, entretanto aumentou a eficiência energética da separação.

A separação da mistura etanol-água por destilação extrativa com acetato de potássio foi estudada por Vercher e colaboradores (1993) numa planta piloto com recuperação do sal através de um procedimento de fusão, com posterior dissolução do sal na corrente de refluxo. Em todos os experimentos realizados, os autores obtiveram um destilado com teor de etanol superior à composição do azeótropo etanol-água. Um aumento na pureza do etanol com o aumento da concentração de sal foi observado, sendo aconselhável operar a coluna extrativa com a máxima concentração de sal possível, a qual é limitada pela solubilidade do acetato de potássio em etanol à temperatura de ebulição. Os autores sugeriram um valor para a concentração de acetato de potássio levemente inferior ao da solubilidade em etanol a fim de garantir um efeito salino importante sem o perigo de precipitação do sal. A medida do consumo total de energia nos experimentos revelou que aproximadamente 90% da energia total foi consumida no refeedor da coluna de destilação sendo que os 10% restantes foram utilizados na evaporação da solução salina e na fusão do sal.

2.3.2 - ESTUDOS TEÓRICOS

A destilação extrativa do etanol a partir de uma solução aquosa foi simulada por Barba e colaboradores (1985) na presença de cloreto de cálcio. Para tanto, os autores propuseram um fluxograma de processo, no qual a coluna de destilação é constituída por duas seções operando a diferentes pressões. A seção inferior da coluna, operando sem sal, tem como finalidade a pré-concentração da solução aquosa de etanol a uma concentração de 50% em massa de etanol. Deste modo, uma menor carga térmica é requerida comparada àquela de uma coluna projetada para

obter um etanol com composição próxima à do azeótropo. O vapor de topo desta seção, após ter seu conteúdo energético aproveitado na etapa de recuperação do sal, é enviado para a seção superior da coluna, a qual opera a baixa pressão com o sal dissolvido na corrente de refluxo. Um destilado com teor de 99% em massa de etanol é obtido nesta seção. A solução aquosa salina proveniente da seção de desidratação é enviada para um cristalizador evaporativo e posteriormente para um sistema de secagem final. O cloreto de cálcio recuperado é reutilizado na destilação, permanecendo em ciclo fechado no processo. As principais condições operacionais das seções da coluna de destilação foram obtidas através da modelagem matemática do processo. O consumo de energia do processo foi estimado em 1.200 kcal/kg de etanol, sendo que cerca de 10% deste valor foi requerido na remoção da água para a obtenção de um cloreto de cálcio anidro para o reciclo. Os experimentos realizados por estes autores confirmaram a confiabilidade do modelo termodinâmico, do modelo da coluna de destilação e do procedimento numérico empregado na simulação da destilação extrativa do etanol com cloreto de cálcio. Contudo, detalhes dos cálculos correspondentes à recuperação do sal não foram fornecidos.

Um programa computacional para a simulação da separação de misturas azeotrópicas através da destilação extrativa salina foi desenvolvido por Galindez e Fredenslund (1987). O modelo matemático utilizado no cálculo da coluna de destilação salina é uma extensão do método de Naphtali e Sandholm (1971), com a suposição de fluxo molar constante e a predição do equilíbrio líquido-vapor do sistema salino pelo modelo de Sander e colaboradores (1986). Os autores observaram uma excelente concordância entre os resultados provenientes da simulação e os dados experimentais publicados sobre a destilação extrativa da mistura etanol-água na presença de acetato de potássio.

A destilação extrativa salina da mistura etanol-água foi simulada por Céspedes Jiménez (1995) admitindo-se a adição de três sais distintos, acetato de potássio, cloreto de cálcio e cloreto de lítio. A coluna de destilação salina foi modelada através do mesmo método considerado por Galindez e Fredenslund (1987), porém sem a suposição de fluxo molar constante. As principais características do processo de destilação extrativa salina foram levantadas, sendo que as vantagens do emprego de agentes de separação sólidos foram confirmadas, tanto em relação ao consumo específico de energia e ao consumo do agente de separação quanto ao número de

estágios requerido para a obtenção de etanol com composição superior à do azeótropo etanol-água.

2.3.3 - PROCESSOS COM RECUPERAÇÃO DO AGENTE DE SEPARAÇÃO

Em adição aos trabalhos experimentais de Schmitt e Vogelpohl (1983) e de Vercher e colaboradores (1993), que consideraram a recuperação do sal com posterior reciclo à coluna extrativa no estado fundido, um número muito pequeno de fluxogramas de processos para a separação de misturas azeotrópicas através da destilação extrativa salina, incluindo a etapa de recuperação do sal, foram propostos na literatura. Praticamente todos os fluxogramas existentes limitam-se à separação da mistura etanol-água.

Dois fluxogramas distintos para a produção de etanol anidro foram propostos por Morschbacker e Uller (1985). Em ambos os processos, a etapa de produção do etanol consiste de uma coluna de destilação operando na ausência do agente de separação e de uma coluna de destilação extrativa, a qual utiliza a uréia como agente desidratante. A diferença fundamental entre os processos está relacionada ao destino do produto de fundo da coluna de destilação extrativa. Em um dos processos, que considera a produção de 100% de etanol anidro, a uréia removida no fundo da coluna extrativa é recuperada através de um sistema de evaporação em duplo efeito, retornando à coluna no estado fundido. No outro processo, que admite a produção de 50% de álcool hidratado e 50% de álcool anidro, a uréia utilizada na destilação não é submetida à recuperação, sendo que sua solução aquosa é armazenada para posteriormente ser utilizada como fertilizante na lavoura de cana-de-açúcar. O processo com recuperação e reutilização da uréia mostrou ser vantajoso comparado aos processos convencionais de desidratação do etanol.

Conforme apresentado anteriormente, Barba e colaboradores (1985) propuseram um fluxograma de processo para a produção de etanol com composição superior à do azeótropo através da destilação extrativa salina, no qual a recuperação do sal é realizada num cristalizador evaporativo e num sistema de secagem final.

Ao classificarem os processos de destilação extrativa salina em três tipos distintos, Galindez e Fredenslund (1987) apresentaram um fluxograma de processo para a separação da mistura álcool-água. Neste processo, a solução salina proveniente do fundo da coluna de destilação é submetida a uma operação de evaporação e de secagem, de modo que o sal recuperado é reciclado para o topo da coluna extrativa, sendo dissolvido na corrente de refluxo no estado sólido e praticamente puro. Os outros dois tipos de processos consideram a presença de um evaporador no ciclo do sal, cuja circulação se dá na forma de solução.

A possibilidade de produção de etanol anidro com a adição de acetato de potássio foi, também, considerada por Gunn e Njenga (1992). Os autores propuseram um fluxograma de processo que admite tanto a destilação extrativa salina quanto a recuperação e reutilização do sal. Uma única coluna de destilação é empregada na obtenção de etanol anidro, sendo que o sal, no estado sólido, é dissolvido até a saturação no líquido de refluxo da coluna. A fase líquida no interior da coluna, contendo o acetato de potássio dissolvido, é desviada acima do ponto de alimentação da solução aquosa de etanol e enviada para a etapa de recuperação do sal, a qual consiste de um evaporador e um "spray dryer" para a secagem completa do sal. Pelo fato da fase líquida ser retirada antes da alimentação da mistura a ser separada, evita-se a diluição da solução salina, de modo que a recuperação do sal requer uma menor quantidade de energia comparada à recuperação a partir do produto de fundo da coluna de destilação extrativa.

2.4 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO EM RELAÇÃO AO CONSUMO ENERGÉTICO

As técnicas usualmente utilizadas na separação de misturas azeotrópicas, tal como a mistura etanol-água, são a destilação azeotrópica e a destilação extrativa, as quais diferem no tipo de agente de separação líquido empregado. Na destilação azeotrópica, o agente de separação é um componente relativamente volátil capaz de formar azeótropos com um ou mais dos componentes da mistura a ser separada, sendo normalmente removido no produto de topo da coluna de destilação. Na destilação extrativa, o agente de separação, também denominado de agente extrativo, é um componente relativamente não-volátil comparado aos componentes a serem separados, sendo removido como produto de fundo da coluna de destilação.

Outra técnica freqüentemente utilizada na separação de misturas azeotrópicas é a destilação com mudança de pressão, a qual se aplica a sistemas cujas composições do azeótropo variam substancialmente com a pressão. No caso do sistema etanol-água, Black (1980) e Gunn e Njenga (1992) observaram que o azeótropo desaparece a pressões inferiores a aproximadamente 0,11 atm, sendo possível explorar esta propriedade na separação completa da mistura etanol-água.

Independentemente da técnica de destilação considerada, um elevado consumo energético é requerido na operação de desidratação do etanol a partir da solução aquosa proveniente da fermentação. A possibilidade de redução deste consumo de energia é um dos atrativos da destilação extrativa salina. O baixo consumo energético na obtenção de etanol anidro via destilação extrativa salina comparado às técnicas convencionais está ilustrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Consumo de Energia nos Diversos Processos de Produção de Etanol Anidro

Processo de Destilação	Agente de Separação	Consumo Energético (kJ/kg etanol)	Faixa de Concentração (% massa etanol)	Referência Bibliográfica
Extrativa	Cloreto de Cálcio	5.020	7,5 - 99	1
	Etileno Glicol	34.100	6,4 - 100	2
	Gasolina	10.260	6,4 - "Gasohol"	2
Azeotrópica	Pentano	10.910	6,4 - 100	2
	Benzeno	12.250	6,4 - 100	2
	Éter Dietílico	13.670	6,4 - 99,99	2
Baixa Pressão	—	12.840	6,4 - 98	2

(1) Barba e colaboradores (1985)

(2) Black (1980)

Em adição à destilação extrativa com cloreto de cálcio, que apresenta o menor consumo energético em relação aos demais processos ilustrados na Tabela 2.1, a destilação extrativa com gasolina e a destilação azeotrópica com pentano são, dos processos convencionais, os que requerem uma menor quantidade de energia. Contudo, a destilação extrativa com gasolina é limitada à produção de "gasohol", não podendo ser utilizada na produção de etanol anidro.

O menor consumo de energia na desidratação do etanol através da destilação extrativa salina foi confirmado, também, por Schmitt (1979) ao comparar a destilação extrativa com acetato de potássio com a destilação azeotrópica com benzeno.

O elevado consumo de energia nos processos de separação de misturas azeotrópicas pode ser reduzido através de procedimentos de otimização e integração energética dos fluxogramas de processos. De fato, os processos de produção de etanol anidro submetidos à otimização e integração energética apresentam uma considerável redução na exigência de energia conforme ilustra a Tabela 2.2. Em adição aos dados da Tabela 2.2, Hutahaeen e colaboradores (1995) apresentaram a destilação azeotrópica com pentano e 2 metil pentano como superior à destilação azeotrópica com benzeno em termos do consumo de energia, nos processos integrados termicamente.

O processo de destilação extrativa com benzeno otimizado por Ryan e Doherty (1989), ao admitir uma alimentação com teor de etanol igual ao do processo de Black (1980), ou seja, com 6,4% em massa de etanol, apresenta um consumo específico de energia 24% menor que o processo sem otimização. No caso da destilação extrativa com etileno glicol estudada por Knapp e Doherty (1990), a integração térmica do processo otimizado é responsável por uma redução de 65% no consumo específico de energia em relação ao processo sem integração.

O consumo energético dos diversos processos empregados na produção de etanol anidro, conforme apresentado nas Tabelas 2.1 e 2.2, deixa claro que a destilação extrativa salina é superior aos processos convencionais submetidos ou não à otimização e integração térmica. A única exceção se faz em relação à destilação extrativa com etileno glicol otimizada e integrada termicamente, cujo consumo de energia é inferior ao da destilação extrativa com cloreto de cálcio não otimizada. Contudo, pelo fato do sal ser um componente não-volátil, a energia requerida no refeedor da coluna extrativa salina é inferior àquela requerida na presença de agentes de

separação líquidos e voláteis, como o caso do etileno glicol. Sendo assim, o processo de destilação extrativa salina quando submetido a um procedimento de otimização pode ser competitivo em relação ao processo com etileno glicol.

Tabela 2.2 – Consumo de Energia nos Processos de Produção de Etanol Anidro Otimizados e Integrados Termicamente

Processo de Destilação	Consumo Energético (kJ/kg etanol)	Faixa de Concentração (% massa etanol)	Referência Bibliográfica
Extrativa com Etileno Glicol Otimizada	8.920	10 - 99,92	Knight e Doherty (1989)
Extrativa com Etileno Glicol Otimizada	7.670	10 - 99,92	Knapp e Doherty (1990)
Extrativa com Etileno Glicol Otimizada e Integrada Termicamente	2.700	10 - 99,92	Knapp e Doherty (1990)
Azeotrópica com Benzeno Otimizada	8.200	10 - 99,92	Ryan e Doherty (1989)
Mudança de Pressão e Adição de Acetona Integrada Termicamente	7.500	10 - 99,92	Knapp e Doherty (1992)

2.5 - CONCLUSÃO

Na literatura muitos estudos são disponíveis a respeito do efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água, sendo que diversos sais são capazes de deslocar ou até mesmo eliminar completamente o azeótropo. Contudo, a possibilidade de utilização de agentes de separação salinos na destilação extrativa da mistura etanol-água, ou de qualquer outro sistema azeotrópico, ainda requer mais estudos.

A maioria dos estudos realizados sobre a produção de etanol anidro via destilação extrativa salina considera apenas a etapa de destilação, mostrando que é possível a obtenção de um etanol de alta pureza através do emprego de sais adequados, sem considerar, contudo, a etapa de recuperação do sal. Dos estudos experimentais que visaram a obtenção de etanol anidro, apenas dois consideraram a recuperação do sal para posterior reutilização na coluna de destilação extrativa. Do mesmo modo, o número de fluxogramas de processos apresentando procedimentos alternativos para a recuperação do sal é bastante limitado. Mais escasso ainda, são os trabalhos que consideram a simulação global do processo, sendo que apenas a coluna de destilação extrativa salina tem sido objeto de simulação. O sal mais utilizado em todos estes estudos foi o acetato de potássio, que é capaz de eliminar o azeótropo etanol-água quando presente em pequenas concentrações na fase líquida da coluna extrativa.

Contudo, apesar de ser pouco considerada, a destilação extrativa salina tem-se mostrado superior à destilação com agentes de separação líquidos, tanto no que diz respeito à obtenção de um destilado isento do agente de separação, quanto ao menor consumo de energia e à menor quantidade de agente de separação requerida para produção do efeito desejado.

Em adição à economia energética que pode ser obtida na destilação extrativa salina, a crescente preocupação na área de proteção ambiental nas plantas de produção de etanol anidro torna o emprego da destilação com efeito salino na separação da mistura etanol-água atrativo, visto a possibilidade de substituição de agentes de separação líquidos tóxicos, tal como o benzeno, por agentes sólidos ecologicamente aceitáveis.

Deste modo, é de grande interesse o estudo de processos alternativos para a produção de etanol anidro através da adição de sais como agentes de separação. Embora o conhecimento das

principais características da coluna extrativa salina seja de fundamental importância na obtenção de etanol anidro, o estudo da etapa de recuperação do sal não deixa de ser menos importante, uma vez que esta etapa é responsável pela viabilidade econômica do processo, permitindo que o sal permaneça em circuito fechado, sem a necessidade de ser alimentado continuamente. A simulação global do processo de produção de etanol anidro faz com que estas duas etapas se tornem bastante conhecidas.

CAPÍTULO 3 :
CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

3.1 - INTRODUÇÃO

O sucesso da destilação extrativa salina na produção de etanol anidro está diretamente relacionado ao sal admitido no sistema. Um sal adequado deve ser capaz de eliminar ou deslocar favoravelmente o azeótropo etanol-água. Deste modo, o primeiro passo no estudo da produção de etanol anidro através da destilação extrativa salina é a escolha do sal.

O sal, uma vez utilizado na coluna de destilação, é submetido à etapa de recuperação e reintroduzido na coluna a fim tornar o processo economicamente viável. O sal recuperado deve possuir o menor teor de água possível, de modo que sua realimentação na coluna de destilação junto ao refluxo não altere a pureza do destilado. Assim, o passo seguinte no estudo da produção de etanol anidro consiste no estabelecimento de como a recuperação do sal é realizada.

Neste trabalho, dois processos distintos para a produção de etanol anidro são propostos, os quais diferem basicamente no modo com que a produção de etanol é realizada, ou seja, na presença ou não de uma coluna de destilação pré-concentradora. A maneira proposta para a recuperação do sal consiste no emprego de um sistema de evaporação, caso seja necessário pré-concentrar a solução salina a ser recuperada, e uma câmara de secagem "spray" para a secagem completa do sal. Os processos propostos, bem como as considerações a respeito do sistema destilante e da escolha do sal, são apresentados a seguir.

3.2 – SISTEMA DESTILANTE

No Brasil, a principal via de obtenção de etanol é a fermentação do caldo de cana-de-açúcar. O produto desta fermentação, denominado de vinho, é constituído por diversas substâncias nos estados sólido, líquido e gasoso. Os sólidos correspondem basicamente aos açúcares fermentados, sais minerais e células de leveduras. O principal componente gasoso é o dióxido de carbono dissolvido. A parte líquida do vinho consiste praticamente de uma solução aquosa diluída de etanol, uma vez que demais álcoois, aldeídos, ácidos e ésteres estão presentes em pequenas quantidades.

De todas as impurezas contidas no etanol, a mais significativa em termos de sua purificação é a água, que além de estar presente em grande quantidade, forma com o etanol um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição à composição de 88,7% molar de etanol. Deste modo, para efeito de simplificação, o sistema destilante é considerado como sendo constituído apenas por uma solução aquosa diluída de etanol.

A presença do azeótropo a alta concentração de etanol, oferecendo uma barreira à separação completa dos componentes da mistura, justifica o emprego de um agente de separação que possibilite a obtenção de etanol praticamente puro. Na destilação extrativa salina, o agente de separação é um sal solúvel.

3.3 – ESCOLHA DO SAL

O primeiro passo no estudo da destilação extrativa salina da mistura etanol-água é a escolha de um sal capaz de alterar favoravelmente o equilíbrio líquido-vapor do sistema. Esta tarefa é relativamente fácil devido ao grande número de sais apresentados na literatura, que ocasionam o desaparecimento do azeótropo etanol-água à pressão atmosférica.

Embora o equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água com diferentes sais seja bastante conhecido, a maioria dos estudos é restrita às soluções saturadas com sal. Esta condição não corresponde à concentração de sal no interior de uma coluna de destilação salina, cujo valor permanece constante de prato a prato em cada seção da coluna. Contudo, a partir do conhecimento do efeito salino à saturação, o efeito a concentrações constantes e inferiores à saturação pode ser calculado através da equação de efeito salino apresentada por Meranda e Furter (1971). Os vários sais que adicionados ao sistema etanol-água eliminam completamente o azeótropo à pressão atmosférica estão listados na Tabela 3.1.

A escolha de um sal adequado para a destilação extrativa salina não se limita apenas à capacidade de quebra do azeótropo. Vários outros fatores devem ser levados em consideração, tais como toxicidade, facilidade de manipulação, propriedades resultantes do sistema e disponibilidade no mercado. Assim sendo, é necessário um estudo mais aprofundado de cada sal a fim de se determinar qual é o mais adequado para o sistema em estudo.

Tabela 3.1 – Sais que eliminam completamente o azeótropo etanol-água

SAL	CONCENTRAÇÃO	REFERÊNCIA
Acetato de Potássio	Saturada	Costa Novella e Moragues (1952)
	Saturada	Meranda e Furter (1966)
	2,5 a 15% molar	Zemp (1989)
	6 a 10% molar	Vercher e Colab. (1991)
Acetato de Sódio	Saturada	Meranda e Furter (1971)
Brometo de Estrôncio	Saturada	Galan e Colab. (1980)
Cloreto de Cálcio	16,7% em massa	Nishi (1975)
Cloreto de Cobalto II	Saturada	Alvarez Gonzalez e Colab. (1979)
	Saturada	Jaques e Galan (1980)
Cloreto Cúprico	Saturada	Costa Novella e Moragues (1952)
	Saturada	Meranda e Furter (1974)
Cloreto de Lítio	Saturada	Rius Miró e Colab. (1957 II)
Iodeto de Potássio	Saturada	Meranda e Furter (1972)
Iodeto de Sódio	Saturada	Rius Miró e Colab. (1957 II)
	Saturada	Meranda e Furter (1972)
Nitrato de Cálcio	Saturada	Rius Miró e Colab. (1960)
	5 a 85% em massa	Rius Miró e Colab. (1962)

Uma análise mais detalhada do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água com iodeto de potássio e com cloreto cúprico elimina a possibilidade de utilização destes sais. Com relação ao iodeto de potássio existem contradições a respeito de sua capacidade de eliminar o azeótropo. Segundo Meranda e Furter (1972), o iodeto de potássio elimina completamente o azeótropo, enquanto que de acordo com Rius Miró e Colaboradores (1957 II), este sal apenas provoca o seu deslocamento. O cloreto cúprico, por sua vez, apresenta comportamento anômalo dos tipos 2 e 3, ou seja, enriquecimento do vapor no componente em que o sal é mais solúvel e alteração substancial da composição do vapor apesar da pequena diferença de solubilidade nos dois componentes voláteis.

A utilização dos sais iodeto de sódio e cloreto de lítio é descartada de imediato, uma vez que a exposição prolongada a estes sais pode levar a distúrbios reprodutivos. O emprego dos sais cloreto de cobalto II, cloreto de cálcio e brometo de estrôncio é também descartado, entretanto por motivos diferentes aos citados anteriormente. As soluções concentradas de cloreto de cobalto II são coloridas, viscosas e de difícil trabalho (Jaques e Galan, 1980). O cloreto de cálcio, por ser altamente higroscópico, apresenta grandes dificuldades de manipulação. Com relação ao brometo de estrôncio, não há a disponibilidade de sua compra no mercado.

Deste modo, restam apenas três sais que podem ser empregados no sistema etanol-água, isto é, o acetato de sódio, o acetato de potássio e o nitrato de cálcio. O acetato de potássio ao ser comparado com o acetato de sódio é mais solúvel no sistema etanol-água e apresenta um maior efeito sobre o sistema (Meranda e Furter, 1971). Apesar do acetato de sódio ter um custo levemente inferior ao do acetato de potássio, o fato de ser menos efetivo que o acetato potássio faz com que sua aplicação não seja considerada. Os sais acetato de potássio e nitrato de cálcio, a princípio, apresentam as mesmas vantagens, ou seja, o conhecimento das curvas de equilíbrio líquido-vapor a várias concentrações constantes de sal, sendo que pequenas quantidades de sal eliminam completamente o azeótropo: 5% em massa para o nitrato de cálcio e 2,5% molar para o acetato de potássio. Contudo, após um estudo detalhado, opta-se pelo acetato de potássio, uma vez que a viscosidade de soluções de nitrato de cálcio em misturas de etanol e água, segundo Rius Miró e colaboradores (1960), é muito elevada, sobretudo a baixas concentrações de etanol.

O efeito do acetato de potássio sobre a curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água está ilustrado na Figura 3.1. O forte "salting-out" do etanol, isto é, o elevado enriquecimento

da fase vapor em etanol é atribuído à combinação da alta solubilidade do acetato de potássio no sistema e da grande diferença de solubilidade em água e etanol puros.

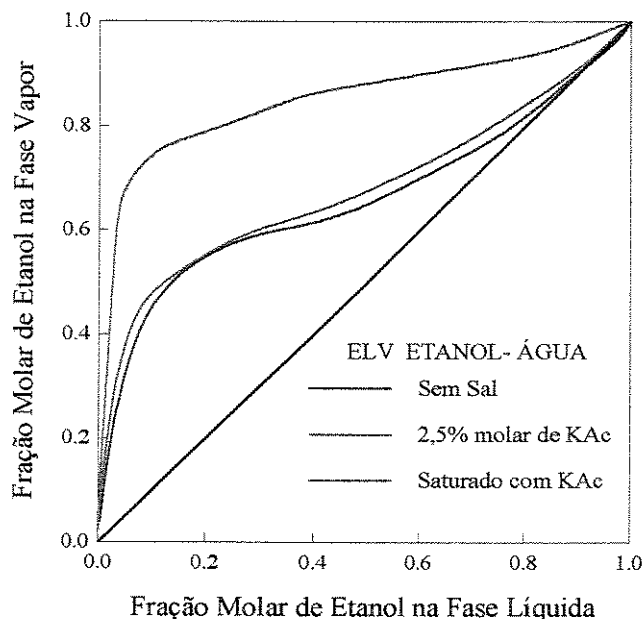


Figura 3.1 - Equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-acetato de potássio

Ref.: Sem sal e com 2,5% molar - Zemp (1989) e saturado - Schmitt (1979)

3.4 - PROCESSOS PROPOSTOS

A produção de etanol anidro através da técnica de destilação extrativa salina consiste de duas etapas distintas: a etapa de produção de etanol e a etapa de recuperação do sal. Na primeira etapa do processo, como o próprio nome diz, a solução aquosa diluída de etanol, proveniente da fermentação, é submetida à destilação extrativa salina a fim de produzir o etanol com a especificação desejada. O sal adicionado à coluna de destilação é submetido à etapa de recuperação, na qual é realizada sua secagem completa. O sal recuperado é então reintroduzido na coluna de destilação, de modo que adições extras de sal somente são necessárias para compensar as possíveis perdas que possam ocorrer durante o processo.

Neste trabalho, os dois processos propostos para a produção de etanol anidro são denominados, de acordo com a concentração da solução aquosa de etanol na alimentação da coluna de destilação salina, Processo com Alimentação Diluída de Etanol e Processo com Alimentação Concentrada de Etanol.

3.4.1 - PROCESSO COM ALIMENTAÇÃO DILUÍDA DE ETANOL

Neste processo, a produção do etanol anidro é realizada numa única coluna de destilação, a qual opera na presença de um sal, no caso o acetato de potássio. A etapa de recuperação do sal consiste de um sistema de evaporação de múltiplo efeito e de uma câmara de secagem "spray". O fluxograma do processo é apresentado na Figura 3.2.

A alimentação aquosa diluída de etanol é introduzida diretamente na coluna de destilação salina. O sal, sendo um componente não-volátil e devendo estar presente em toda a coluna de destilação, é introduzido na corrente de refluxo, onde é dissolvido antes de ser alimentado na coluna. O produto de topo da coluna de destilação salina consiste de etanol anidro isento do agente de separação, enquanto toda a água e todo o sal introduzidos na coluna são removidos como produto de fundo.

A solução aquosa diluída de acetato de potássio proveniente da coluna de destilação salina é enviada para a etapa de recuperação do sal, a qual consiste de um sistema de evaporação de múltiplo efeito e de uma câmara de secagem "spray". Estes equipamentos são adequados para a produção de um sal com o menor teor de água possível. Primeiramente, a solução aquosa salina é submetida ao sistema de evaporação, cuja finalidade é evaporar a maior parte da água presente na solução, uma vez que o processo de evaporação é de menor custo que a secagem "spray". A solução concentrada de sal é enviada para a câmara de secagem "spray", onde ocorre a secagem final do sal, o qual é reciclado completamente no estado sólido para a coluna de destilação salina.

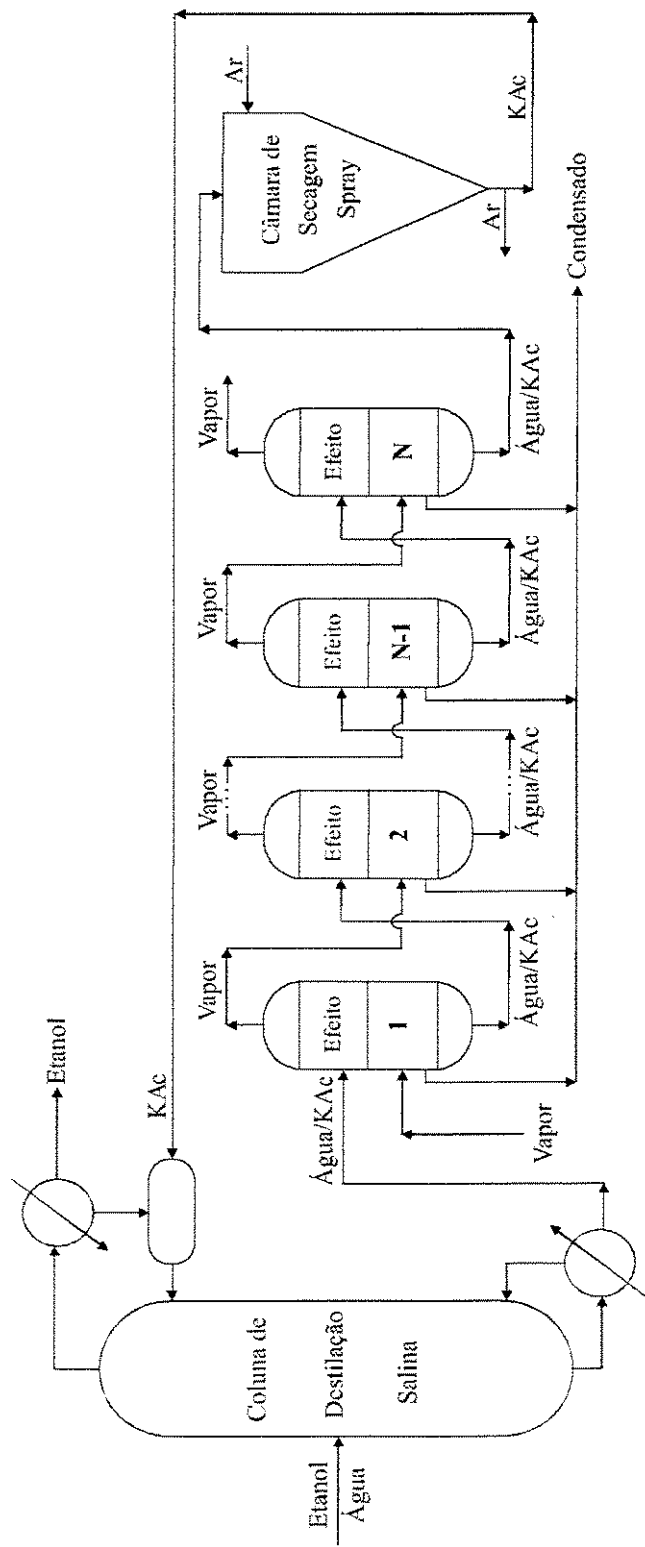


Figura 3.2 - Processo com Alimentação Diluída de Etanol

A escolha da câmara de secagem "spray" para efetuar a secagem final do acetato de potássio se deve às várias vantagens deste equipamento, entre as quais se pode citar: a possibilidade de secagem de grande quantidade de material em operação contínua, a aplicabilidade a materiais sensíveis ao calor devido à rápida secagem e conseqüente curta exposição a altas temperaturas, a redução dos problemas de corrosão e aderência, a possibilidade de um controle efetivo das qualidades e propriedades do produto, a compatibilidade da eficiência de secagem com a eficiência de outros tipos de secadores diretos (Mujundar, 1987, Nonhebel e Moss, 1971).

3.4.2 - PROCESSO COM ALIMENTAÇÃO CONCENTRADA DE ETANOL

A segunda maneira alternativa proposta para a produção de etanol anidro através da destilação extrativa salina consiste no emprego de duas colunas de destilação na etapa de produção de etanol anidro: uma coluna de destilação pré-concentradora e uma coluna de destilação salina. A Figura 3.3 apresenta o fluxograma deste processo incluindo a etapa de recuperação do sal.

Na coluna de destilação pré-concentradora, a qual opera na ausência de sal, ocorre a pré-concentração da alimentação aquosa diluída de etanol. Uma grande quantidade de água é removida como produto de fundo e uma mistura de etanol-água com composição próxima à do azeótropo é obtida como destilado. A solução aquosa concentrada em etanol proveniente da coluna pré-concentradora é então enviada para a coluna de destilação salina. Como conseqüência da redução do teor de água na alimentação da coluna salina, uma solução aquosa concentrada em acetato de potássio é obtida como produto de fundo, o qual é enviado para a etapa de recuperação do sal.

Na etapa de recuperação do sal, diferente do fluxograma apresentado na Figura 3.2, não há a necessidade do emprego do sistema de evaporação, uma vez que a solução aquosa proveniente da etapa de produção de etanol já está concentrada em sal. Assim, a secagem final do sal é realizada unicamente na câmara de secagem "spray". Do mesmo modo que no processo anterior,

o acetato de potássio é reciclado no estado sólido para a coluna de destilação salina e misturado à corrente de refluxo.

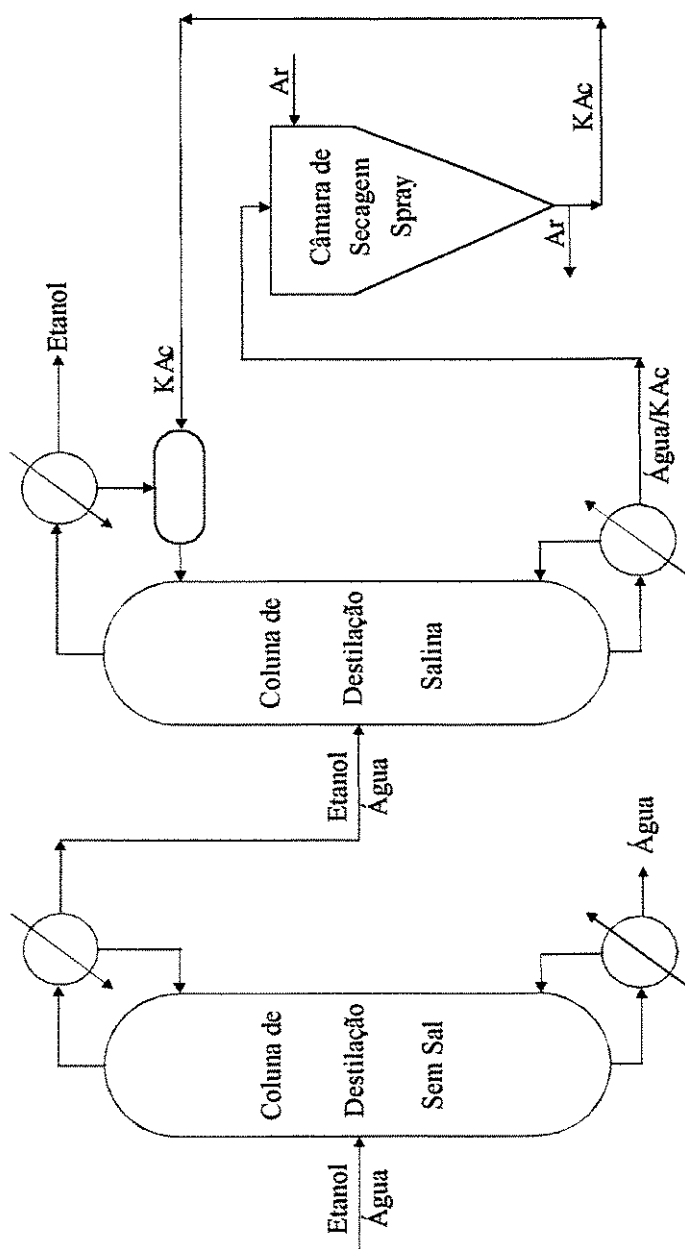


Figura 3.3 - Processo com Alimentação Concentrada de Etanol

CAPÍTULO 4 :
MODELAGEM DOS EQUIPAMENTOS

4.1 - INTRODUÇÃO

No estudo dos processos alternativos para a produção de etanol anidro é necessário que cada um dos equipamentos presentes nas etapas de produção de etanol e de recuperação do sal seja modelado individualmente.

Deste modo, primeiramente é apresentado o método empregado no cálculo rigoroso das colunas de destilação. A modelagem da coluna de destilação salina é basicamente igual a de uma coluna de destilação convencional, sendo necessário levar em consideração a presença de um sal dissolvido na fase líquida. Além disto, o fato do sal estar presente na coluna de destilação requer o emprego de um modelo adequado para a predição do equilíbrio líquido-vapor do sistema eletrolítico.

Em seguida, é apresentado o método de cálculo empregado no projeto do sistema de evaporação de múltiplo efeito presente no Processo com Alimentação Diluída de Etanol. Do mesmo modo que na coluna de destilação salina, é necessária a predição do equilíbrio de fases da solução aquosa salina submetida à evaporação. Em adição, é necessária, também, a estimativa do coeficiente global de transmissão de calor em cada efeito do sistema de evaporação.

Finalmente, é apresentada a modelagem da câmara de secagem "spray" empregada na secagem final do acetato de potássio em ambos os processos propostos. O projeto da câmara de secagem "spray" está diretamente relacionado ao tipo de atomizador utilizado, o qual determina a distribuição de tamanho de partículas, e às características da câmara no que diz respeito à sua geometria e ao modelo de fluxo do gás de secagem.

A linguagem de programação utilizada na elaboração dos programas computacionais para a simulação dos equipamentos é o Fortran.

4.2 - CÁLCULO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO SALINA

O cálculo preciso de uma coluna de destilação, que opere na presença ou não de um agente de separação, consiste na determinação rigorosa da temperatura em cada estágio, das vazões e composições das fases líquida e vapor ao longo da coluna e da taxa de transferência de calor envolvida na operação. Estas variáveis tornam-se conhecidas através da resolução das equações de balanço de massa e de energia e das relações de equilíbrio, sendo necessário o emprego de um método adequado capaz de agrupar e resolver as equações simultaneamente.

Neste trabalho, em ambos os processos propostos para a produção de etanol anidro, a coluna de destilação salina, operando em estado estacionário, é calculada através do método rigoroso proposto por Naphtali e Sandholm (1971) com as devidas modificações para considerar a presença de sais na fase líquida. As principais vantagens deste método estão relacionadas à flexibilidade, sendo que várias alimentações e retiradas laterais de produtos podem ser admitidas, bem como as condições no refeedor e condensador podem ser especificadas, à possibilidade de consideração de soluções não-ideais e de eficiências de Murphree do prato e à rápida convergência quando a solução é aproximada. Além destes fatores, Galindez e Fredenslund (1987) aplicaram com sucesso, no cálculo de colunas de destilação salina, uma extensão do método de Naphtali e Sandholm com a suposição de fluxo molar constante.

No cálculo da coluna de destilação salina é de suma importância a predição do equilíbrio líquido-vapor do sistema constituído por eletrólito, uma vez que a adição de um sal a uma solução de dois líquidos em ebulição pode ocasionar alterações na composição da fase vapor em equilíbrio, no ponto de ebulição da solução e na solubilidade mútua dos dois líquidos. Muitos modelos termodinâmicos confiáveis são disponíveis atualmente para a predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas não-eletrolíticos. Contudo, para misturas eletrolíticas, o número de modelos é relativamente pequeno, sendo que métodos úteis para a predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos apareceram apenas a partir dos anos 70 e 80.

Na destilação salina da mistura etanol-água, a predição do equilíbrio líquido-vapor na presença do acetato de potássio é realizada através do modelo proposto por Sander e colaboradores (1986). De acordo com estes autores, este modelo é capaz de representar com boa precisão a alteração da composição da fase vapor devido à adição de sais na fase líquida de

misturas constituídas por álcool e água. Além disto, o modelo considera que as interações entre os componentes da mistura são íon-específicas, o que significa que uma dada interação cátion-componente volátil é independente do ânion ao qual o cátion está associado, possibilitando que um grande número de sais seja estudado a partir de uma pequena lista de parâmetros de grupo. Em adição, Galindez e Fredenslund (1987) tiveram sucesso ao predizer o equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água-acetato de potássio através do modelo de Sander e colaboradores. Outro fator atrativo com relação a este modelo para predição do equilíbrio líquido-vapor é a facilidade de implementação computacional devido à estrutura relativamente simples associada aos modelos de composição local.

4.2.1 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS SALINOS

4.2.1.1 - CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

A condição para que uma mistura líquida com um ou mais sais dissolvidos a uma dada temperatura T e pressão P esteja em equilíbrio termodinâmico com uma mistura vapor à mesma temperatura e pressão é dada pela isofugacidade para os componentes voláteis, ou seja:

$$f_n^V = f_n^L \quad n = 1, 2, \dots, N_{\text{solv}} \quad (4.1)$$

onde N_{solv} é o número total de componentes voláteis.

Os sais, por serem componentes não-voláteis, permanecendo inteiramente dissolvidos na fase líquida, não são levados em consideração no critério de isofugacidade. A presença dos sais no sistema é representada matematicamente através da fugacidade dos componentes voláteis na fase líquida.

A condição de equilíbrio termodinâmico, equação (4.1), pode ser melhor representada ao considerar as expressões para as fugacidades nas fases líquida e vapor. A fugacidade de um componente volátil "n" na fase vapor é expressa em termos do coeficiente de fugacidade, ϕ , através da equação:

$$f_n^V = y_n \phi_n P \quad (4.2)$$

A fugacidade de um componente volátil n na fase líquida, por sua vez, está relacionada ao coeficiente de atividade, γ , de acordo com a expressão:

$$f_n^L = x_n \gamma_n P_n^{\text{sat}} \phi_n^{\text{sat}} \exp \int_{P_n^{\text{sat}}}^P \frac{V_n^L}{RT} dP \quad (4.3)$$

O termo exponencial na equação (4.3) é denominado de fator de correção de Poynting. Para estar em concordância com o modelo de Sander e colaboradores (1986), este fator é negligenciado e a fase vapor é admitida como sendo ideal, o que corresponde a considerar os coeficientes de fugacidade iguais a unidade. Deste modo, a substituição das equações (4.2) e (4.3) na condição de equilíbrio termodinâmico, equação (4.1), resulta em:

$$y_n P = x_n \gamma_n P_n^{\text{sat}} \quad (4.4)$$

Pelo fato do modelo de Sander e colaboradores (1986) apresentar como suposição básica a dissociação completa dos sais na mistura de componentes voláteis, a fração molar do componente volátil " n " na fase líquida é calculada em base de total dissociação do sal, ou seja:

$$x_n = \frac{n_n}{\sum_{m=1}^{N_{\text{solv}}} n_m + \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} n_i} \quad (4.5)$$

onde N_{ion} é o número total de espécies iônicas e os índices " m " e " i " compreendem, respectivamente, todos os componentes voláteis e todos os íons.

Portanto, a predição do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água-acetato de potássio resume-se ao cálculo do coeficiente de atividade e da pressão de vapor dos componentes voláteis.

4.2.1.2 - COEFICIENTE DE ATIVIDADE

De acordo com o modelo proposto por Sander e colaboradores (1986), a expressão para o coeficiente de atividade dos componentes voláteis resulta da soma de dois termos, isto é, um termo do tipo Debye-Hückel e o modelo UNIQUAC modificado:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{\text{DH}} + \ln \gamma_n^{\text{UNIQUAC}} \quad (4.6)$$

O modelo UNIQUAC original é um modelo de composição local, cuja expressão para o coeficiente de atividade contém duas contribuições: uma combinatorial devido às diferenças na forma e no tamanho das moléculas e outra residual devido às interações energéticas. Deste modo, o coeficiente de atividade dos componentes voláteis pode ser expresso por:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{\text{DH}} + \ln \gamma_n^{\text{C}} + \ln \gamma_n^{\text{R}} \quad (4.7)$$

O termo do tipo Debye-Hückel considera as interações de longo alcance entre os íons, sendo expresso por:

$$\ln \gamma_n^{\text{DH}} = M_n \frac{2A}{b^3} \left[1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (4.8)$$

onde M_n é a massa molecular do componente volátil "n" em kilogramas por mol.

O modelo de Sander e colaboradores (1986) simplifica o termo do tipo Debye-Hückel admitindo os parâmetros A e b como constantes e iguais a $2 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$ e $1,5 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$, respectivamente.

A força iônica, I, é expressa em função da molalidade do íon, m_i , e do número de carga do íon, z_i :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{ion}} m_i z_i^2 \quad (4.9)$$

A molalidade do íon, por sua vez, é obtida através da seguinte equação:

$$m_i = \frac{n_i}{\sum_{m=1}^{N_{solv}} n_m M_m} \quad (4.10)$$

O termo do coeficiente de atividade referente ao modelo UNIQUAC modificado considera as interações íon-componente volátil e componente volátil-componente volátil. A possibilidade do modelo UNIQUAC original ser inadequado para sistemas altamente não-ideais com fortes interações é contornada pelo modelo de Sander e colaboradores (1986) através da introdução de parâmetros de interação dependentes da concentração.

O termo combinatorial no modelo de Sander e colaboradores não sofre alterações, permanecendo igual à sua formulação original:

$$\ln \gamma_n^C = \ln \frac{\phi_n}{x_n} + 1 - \frac{\phi_n}{x_n} - \frac{1}{2} z q_n \left(\ln \frac{\phi_n}{\theta_n} + 1 - \frac{\phi_n}{\theta_n} \right) \quad (4.11)$$

onde $z = 10$.

A fração de volume, ϕ_n , a fração de área superficial, θ_n , são, respectivamente, dadas por:

$$\phi_n = \frac{x_n r_n}{\sum_{k=1}^{N_{solv} + N_{ion}} x_k r_k} \quad (4.12a)$$

$$\theta_n = \frac{x_n q_n}{\sum_{k=1}^{N_{solv} + N_{ion}} x_k q_k} \quad (4.12b)$$

onde r_n e q_n são denominados, respectivamente, de parâmetro de volume e parâmetro de área superficial do componente "n".

A contribuição residual para o cálculo do coeficiente de atividade do componente volátil no sistema salino é expresso por:

$$\ln \gamma_n^R = q_n \left[1 - \ln \left(\sum_{k=1}^{N_{\text{solv}}+N_{\text{ion}}} \theta_k \psi_{kn} \right) - \sum_{l=1}^{N_{\text{solv}}+N_{\text{ion}}} \frac{\theta_l \psi_{nl}}{\sum_{k=1}^{N_{\text{solv}}+N_{\text{ion}}} \theta_k \psi_{kl}} \right] -$$

$$2 \frac{q_n}{T} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{solv}}} \theta_i^2 \theta_m \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} \delta_{ij,m} \theta_j \left(\frac{\psi_{mi}}{\sum_{k=1}^{N_{\text{solv}}+N_{\text{ion}}} \theta_k \psi_{ki}} + \frac{\psi_{im}}{\sum_{k=1}^{N_{\text{solv}}+N_{\text{ion}}} \theta_k \psi_{km}} \right) \quad (4.13)$$

onde $\delta_{ij,m}$ é o parâmetro de interação, sendo que $\delta_{ij,m} = \delta_{ji,m}$ e θ é obtido através da equação (4.12b).

O termo ψ_{kl} é expresso por:

$$\psi_{kl} = \exp \left(-\frac{a_{kl}}{T} \right) \quad (4.14)$$

onde a_{kl} é o parâmetro de interação entre a espécie "k" e a espécie "l" expresso em Kelvin.

O parâmetro de interação entre o íon "i" e o componente volátil "m", a_{im} , no qual Sander e colaboradores (1986) introduziram a dependência da concentração, é dado por:

$$a_{im} = a_{im}^* + \theta_i \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} \delta_{ij,m} \theta_j \quad (4.15a)$$

$$a_{mi} = a_{mi}^* + \theta_i \sum_{j=i}^{N_{ion}} \delta_{ij,m} \theta_j \quad (4.15b)$$

onde a_{im}^* e a_{mi}^* são parâmetros de interação referência.

Os parâmetros de interação componente volátil-componente volátil, a_{nm} , e íon-íon, a_{ij} , são iguais aos respectivos parâmetros de interação referência, ou seja:

$$a_{nm} = a_{nm}^* \quad (4.16a)$$

$$a_{ij} = a_{ij}^* \quad (4.16b)$$

Os parâmetros do modelo foram estimados por Sander e colaboradores (1986) tomando-se como base dados experimentais do efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor de um único componente volátil e de dois componentes voláteis. Os valores dos parâmetros requeridos para o predição do equilíbrio líquido-vapor do sistema constituído por etanol, água e acetato de potássio, o qual está dissociado nos íons acetato e potássio, são apresentados no Anexo I.

A validade do modelo de Sander e colaboradores (1986) para sais com estequiometria 1:1, que é o caso do acetato de potássio, corresponde à concentração máxima de sal de 10 mol/kg. A partir desta concentração máxima obtém-se os limites de validade do modelo de 31% molar na região rica em etanol e de 15% molar na região com alto teor de água.

Para sistemas sem sal, que é o caso da mistura etanol-água submetida à destilação na coluna de destilação pré-concentradora do Processo com Alimentação Concentrada de Etanol, o coeficiente de atividade dos componentes voláteis é dado pela equação UNIQUAC convencional.

4.2.1.3 - PRESSÃO DE VAPOR

Na predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos, equação (4.4), além do cálculo do coeficiente de atividade, é necessário que a pressão de vapor de cada componente volátil seja determinada.

As pressões de vapor dos componentes voláteis puros, ou seja, do etanol e da água, são preditas através da equação de Antoine:

$$\log P_n^{\text{sat}} = A_n - \frac{B_n}{T + C_n} \quad (4.17)$$

Os valores das constantes de Antoine para o etanol e a água se encontram no Anexo I.

4.2.2 - SISTEMA DE EQUAÇÕES

O método de Naphtali e Sandholm (1971), utilizado no cálculo rigoroso da coluna de destilação salina, foi originalmente desenvolvido para sistemas constituídos unicamente por componentes voláteis. Para estes sistemas, a elaboração de um programa computacional para o cálculo de colunas de destilação multicomponente foi realizada por Fredenslund e colaboradores (1977). As alterações necessárias para considerar a presença de eletrólitos na fase líquida da coluna de destilação salina foi apresentada por Céspedes Jiménez (1995).

Do mesmo modo que no programa original de Fredenslund e colaboradores (1977), o cálculo da coluna de destilação salina requer que os seguintes parâmetros sejam especificados:

- Número total de estágios
- Eficiência de cada estágio
- Estágios nos quais estão localizadas as alimentações e retiradas laterais
- Composição, vazão molar e estado térmico das alimentações

- Vazão molar e fase das retiradas laterais
- Vazão molar do destilado
- Pressão de operação da coluna
- Razão de refluxo

A Figura 4.1 ilustra esquematicamente a configuração da coluna de destilação salina empregada na produção de etanol anidro. O retervedor e o condensador parcial são considerados como sendo os estágios 1 e N, respectivamente.

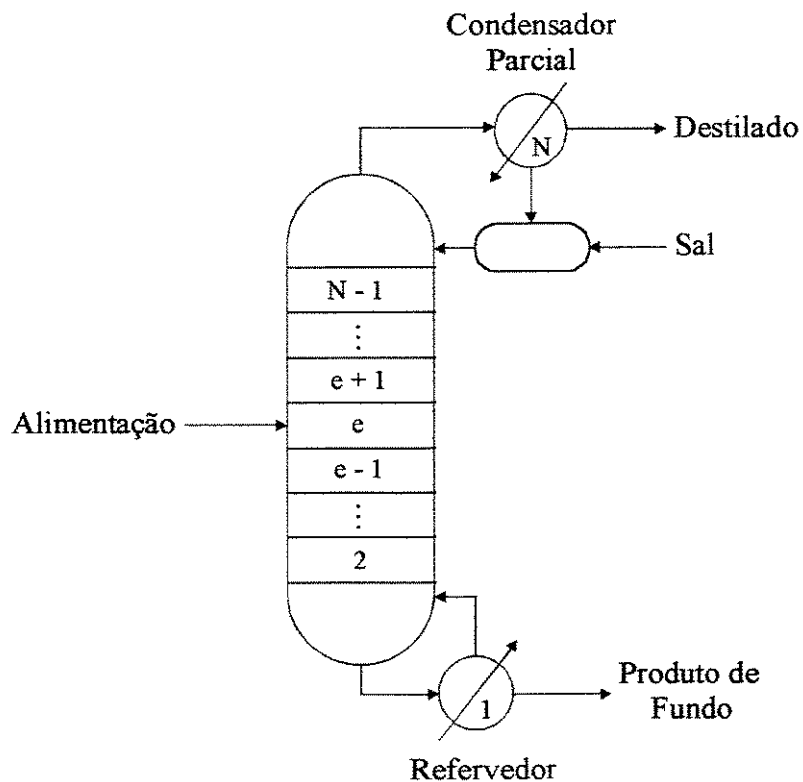


Figura 4.1 - Configuração da coluna de destilação salina

Embora na Figura 4.1 estejam representadas uma única alimentação do sistema destilante e uma única alimentação de sal, o modelo para o cálculo da coluna de destilação salina admite múltiplos estágios de alimentação de componentes voláteis e de sais. Do mesmo modo, várias

retiradas laterais de produto são possíveis. É importante notar que as retiradas laterais de sal estão condicionadas às retiradas laterais de líquido.

No modelo de Naphtali e Sandholm (1971), as equações de balanço de massa e de energia e as relações de equilíbrio são escritas para cada componente e em cada estágio. Na coluna de destilação salina, devido ao fato de um ou mais sais estarem totalmente dissolvidos na fase líquida e não participarem do processo de transferência de massa, as equações de balanço e de equilíbrio de fases são escritas apenas para os componentes voláteis. Os sais empregados na destilação, cujas vazões de alimentação são valores especificados, tem seus fluxos, em cada estágio ao longo da coluna, determinados através de um simples balanço de massa aplicado aos componentes não-voláteis.

Um estágio arbitrário da coluna de destilação salina, incluindo as alimentações de componentes voláteis e de sais e as retiradas laterais de líquido e vapor, está representado na Figura 4.2. As equações de balanço de massa e de energia e as relações de equilíbrio são escritas segundo a nomenclatura apresentada para este estágio.

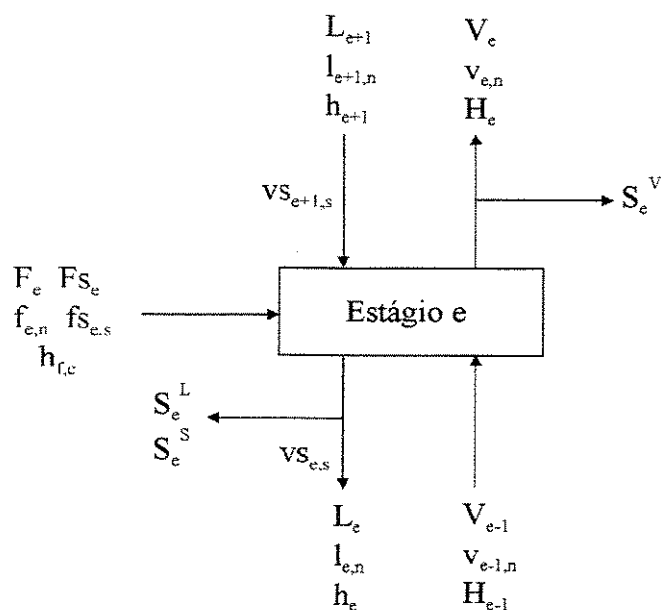


Figura 4.2 - Estágio arbitrário da coluna de destilação salina

4.2.2.1 - BALANÇO DE MASSA POR COMPONENTE

As equações de balanço de massa para os componentes voláteis, as quais não são alteradas pela presença dos sais, são expressas por:

- Estágio $e = 1$ (Refrervedor)

$$F_{I(1,n)} = \left(1 + \frac{S_1^L}{L_1}\right) l_{1,n} + \left(1 + \frac{S_1^V}{V_1}\right) v_{1,n} - l_{2,n} - f_{1,n} = 0 \quad (4.18a)$$

- Estágios $e = 2, 3, \dots, N-1$

$$F_{I(e,n)} = \left(1 + \frac{S_e^L}{L_e}\right) l_{e,n} + \left(1 + \frac{S_e^V}{V_e}\right) v_{e,n} - v_{e-1,n} - l_{e+1,n} - f_{e,n} = 0 \quad (4.18b)$$

- Estágio $e = N$ (Condensador Parcial)

$$F_{I(N,n)} = \left(1 + \frac{S_N^L}{L_N}\right) l_{N,n} + \left(1 + \frac{S_N^V}{V_N}\right) v_{N,n} - v_{N-1,n} - f_{N,n} = 0 \quad (4.18c)$$

As equações (4.18) aplicadas a todos os componentes voláteis, N_{solv} , em todos os estágios da coluna de destilação, N , constituem um total de NN_{solv} equações de balanço de massa.

Os sais, os quais não são considerados no sistema de equações para o cálculo da coluna salina, tem suas vazões expressas por:

- Estágios $e = 1, 2, \dots, N-1$

$$vs_{e,s} = (vs_{e+1,s} + fs_{e,s}) \left(\frac{L_e}{L_e + S_e^L} \right) \quad (4.19a)$$

- Estágio $e = N$

$$vs_{N,s} = fs_{N,s} \left(\frac{L_N}{L_N + S_N^L} \right) \quad (4.19b)$$

As equações (4.19) são aplicadas a todos os sais presentes na coluna de destilação salina.

4.2.2.2 - BALANÇO DE ENERGIA

As equações de balanço de energia para os componentes voláteis são baseadas nas entalpias totais das alimentações e das fases líquida e vapor. A presença de sais na coluna de destilação não provoca alterações na entalpia da fase vapor. Por outro lado, os sais, estando totalmente dissolvidos no líquido, contribuem para a sua entalpia total. Contudo, a contribuição dos sais no balanço de energia é pequena comparada à contribuição dos componentes voláteis, uma vez que os sais não são vaporizados e nem condensados em seus ciclos ao longo da coluna de destilação.

No sistema em consideração, em adição à pequena contribuição do sal no balanço de energia, a capacidade calorífica do acetato de potássio é muito menor que a capacidade calorífica do etanol e da água, de modo que a presença do sal pode ser desprezada no cálculo da entalpia do líquido. Conseqüentemente, as equações de balanço de energia para os componentes voláteis permanecem iguais às do modelo original sem sal.

As equações de balanço de energia para os componentes voláteis presentes na coluna de destilação salina são expressas por:

- Estágio $e = 1$ (Refrervedor)

$$F_{2(1)} = \sum_{n=1}^{N_{solv}} l_{1,n} - \sum_{e=1}^N \sum_{n=1}^{N_{solv}} f_{e,n} + V_N + \sum_{e=1}^N (S_e^L + S_e^V) = 0 \quad (4.20a)$$

- Estágios $e = 2, 3, \dots, N-1$

$$F_{2(e)} = \left(1 + \frac{S_e^L}{L_e}\right) h_e + \left(1 + \frac{S_e^V}{V_e}\right) H_e - H_{e-1} - h_{e+1} - h_{f,e} = 0 \quad (4.20b)$$

- Estágio $e = N$ (Condensador Parcial)

$$F_{2(N)} = \sum_{n=1}^{N_{solv}} l_{N,n} - R_R V_N = 0 \quad (4.20c)$$

As equações (4.20) constituem um total de N equações independentes.

As equações de balanço de energia no refrervedor e condensador são substituídas, respectivamente, pelas equações de balanço de massa (4.20a) e (4.20c), uma vez que o calor fornecido ao refrervedor e o calor removido no condensador não são variáveis especificadas. Deste modo, as equações de balanço de energia nestes estágios são empregadas no cálculo dos fluxos de calor associados à destilação:

- Calor fornecido ao refrervedor

$$Q_1 = \left(1 + \frac{S_1^L}{L_1}\right) h_1 + \left(1 + \frac{S_1^V}{V_1}\right) H_1 - h_2 - h_{f,1} \quad (4.21a)$$

- Calor removido no condensador

$$Q_N = - \left(1 + \frac{S_N^L}{L_N} \right) h_N - \left(1 + \frac{S_N^V}{V_N} \right) H_N + H_{N-1} + h_{f,N} \quad (4.21b)$$

Conforme ilustra as equações (4.20) e (4.21), a aplicação das equações de balanço de energia requer o conhecimento das entalpias das fases líquida e vapor de entrada e de saída e das alimentações em cada estágio. As expressões para o cálculo destas entalpias se encontram no Anexo I.

4.2.2.3 - RELAÇÕES DE EQUILÍBRIO

As fases líquida e vapor que saem de um dado estágio da coluna de destilação, no caso ideal, estão em equilíbrio termodinâmico. Na prática, estágios ideais geralmente não são obtidos, sendo necessária a consideração da eficiência do prato nos cálculos da coluna.

A expressão utilizada no cálculo da eficiência de cada estágio é a definida por Murphree:

$$E_{e,n} = \frac{y_{e,n} - y_{e-1,n}}{K_{e,n} x_{e,n} - y_{e-1,n}} \quad (4.22)$$

A eficiência de Murphree pode variar de acordo com os componentes num determinado estágio da coluna de destilação. Contudo, as eficiências de Murphree do prato para todos os componentes voláteis são admitidas como sendo idênticas. No caso específico do refeedor, o qual é considerado um estágio ideal, a eficiência de Murphree é igual a 1 para todos os componentes.

A razão de equilíbrio, $K_{e,n}$, é expressa a partir da condição de equilíbrio termodinâmico, equação (4.4):

$$K_{e,n} = \frac{y_{e,n}}{x_{e,n}} = \frac{\gamma_n P_n^{\text{sat}}}{P} \quad (4.23)$$

Em sistemas salinos, a fração molar do componente volátil "n" na fase vapor, num determinado estágio, continua sendo expressa por:

$$y_{e,n} = \frac{V_{e,n}}{V_e} \quad (4.24)$$

Na fase líquida, contudo, a presença de sais deve ser levada em consideração no cálculo da fração molar dos componentes voláteis. Admitindo-se que os sais estão totalmente dissociados na fase líquida, a fração molar dos componentes voláteis num determinado estágio, expressa em termos da vazão dos sais e dos componentes voláteis, é dada por:

$$x_{e,n} = \frac{l_{e,n}}{L_e + \sum_{s=1}^{N_{\text{sal}}} v_s v_{s,e,s}} \quad (4.25)$$

onde N_{sal} é o número total de sais e v_s é a soma dos coeficientes estequiométricos dos íons para o sal s.

A substituição das equações (4.24) e (4.25) na expressão para a razão de equilíbrio, equação (4.23), permite que a eficiência de Murphree do prato, equação (4.22), seja rearranjada para produzir as relações de equilíbrio para os componentes voláteis:

• Estágios $e = 1, 2, \dots, N$

$$F_{3(e,n)} = E_{e,n} K_{e,n} V_e \frac{l_{e,n}}{L_e + \sum_{s=1}^{N_{\text{sal}}} v_s v_{s,e,s}} + (1 - E_{e,n}) v_{e-1,n} \frac{V_e}{V_{e-1}} - v_{e,n} = 0 \quad (4.26)$$

As relações de equilíbrio, equação (4.26), constituem um total de NN_{solv} equações independentes.

Na coluna de destilação sem sal empregada no Processo com Alimentação Concentrada de Etanol, as expressões para as relações de equilíbrio são idênticas àquelas apresentadas por Fredenslund e colaboradores (1977).

4.2.3 - RESOLUÇÃO SIMULTÂNEA DAS EQUAÇÕES

As equações de balanço de massa para os componentes voláteis, as equações de balanço de energia e as relações de equilíbrio constituem um total de $N(2N_{\text{solv}}+1)$ equações algébricas não-lineares, as quais são resolvidas através do método generalizado de Newton-Raphson, considerando a convergência simultânea de todas as variáveis independentes, ou seja, as vazões de cada componente volátil na fase líquida e na fase vapor e a temperatura em cada estágio. Detalhes sobre a resolução do sistema podem ser encontrados em Fredenslund e colaboradores (1977) e Céspedes Jiménez (1995).

Um aspecto associado ao método iterativo de Newton-Raphson é a necessidade de um critério de parada para a finalização dos cálculos. No caso da coluna de destilação, a convergência é alcançada quando o resíduo ε é menor ou igual a um valor pré-estabelecido δ :

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{N(2N_{\text{solv}}+1)} \Delta x_i^2 \leq \delta \quad (4.27)$$

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

4.3 - CÁLCULO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO

A recuperação do sal empregado na destilação extrativa do Processo com Alimentação Diluída de Etanol é iniciada pela evaporação da solução aquosa salina, obtida como produto de fundo da destilação, numa operação em múltiplo efeito. Deste modo, torna-se necessário o cálculo simultâneo de vários evaporadores acoplados em série.

Nos sistemas de evaporação de múltiplo efeito, os métodos comuns de alimentação da solução a ser evaporada consistem na alimentação direta, na qual o líquido de alimentação escoar no mesmo sentido do vapor d'água e na alimentação inversa, na qual o líquido de alimentação e o vapor escoam em sentidos contrários. A alimentação direta é preferida do ponto de vista do uso de um potencial, sendo que a solução flui espontaneamente de efeito a efeito, simplificando a operação. A alimentação inversa é adequada no caso de líquidos muito viscosos. Neste trabalho, optou-se pela forma de alimentação direta por não requerer bombas para o transporte da solução entre os efeitos e pelo fato da alimentação de cada efeito entrar com temperatura maior que a do efeito seguinte diminuindo o consumo de vapor.

O projeto de um sistema de evaporação constituído por um determinado número de efeitos consiste na determinação da área de transferência de calor de cada efeito e do consumo de vapor d'água requerido para efetuar a separação desejada, a um dado conjunto de condições operacionais em estado estacionário.

Um método adequado para o projeto de sistemas de evaporação de múltiplo efeito, operando em estado estacionário, é o proposto por Holland (1975). Este método se aplica a evaporadores com alimentação direta e apresenta como principal característica a consideração da elevação do ponto de ebulição da solução em relação ao ponto de ebulição do solvente puro. Outro ponto favorável a este modelo é o fato da entalpia do líquido ser admitida como função não apenas da temperatura, mas também da composição.

Segundo o método de Holland (1975), para cada efeito do sistema de evaporação são escritas quatro equações, ou seja, o balanço de entalpia, a taxa de transferência de calor, o equilíbrio de fases e o balanço de massa. A única exceção diz respeito ao último efeito, para o

qual são escritas apenas as equações de balanço de entalpia e de transferência de calor pelo fato da pressão e composição deste efeito serem valores especificados.

Deste modo, o emprego do método de Holland no projeto de um sistema de evaporação de múltiplo efeito tem como ponto de partida a determinação do coeficiente global de transmissão de calor de cada efeito, o qual é requerido nas equações de transferência de calor e a predição do equilíbrio de fases da solução a ser evaporada.

4.3.1 - COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSMISSÃO DE CALOR

O coeficiente global de transmissão de calor está diretamente relacionado ao tipo de evaporador considerado e à solução a ser evaporada. Na maioria dos tipos de evaporadores existentes, este coeficiente é fortemente dependente da diferença de temperatura entre a solução em ebulição e o vapor d'água que fornece a energia necessária para a evaporação.

O tipo de evaporador adequado para a evaporação de soluções salinas é o evaporador com circulação forçada, no qual a solução a ser evaporada escoia no interior de tubos através do auxílio de uma bomba de circulação. A alta velocidade estabelecida através da bomba faz com que o depósito de material salino no interior dos tubos não seja excessivo (Kern, 1987). Os tubos de um evaporador podem estar dispostos na horizontal ou na vertical. No sistema em consideração, os evaporadores são de tubos verticais.

O cálculo do coeficiente global de transmissão de calor em evaporadores com tubos verticais e circulação forçada é obtido através da correlação empírica proposta por Fragen e Badger (1936):

$$U = \frac{490 D^{0.57} v^{3.6/L}}{\mu^{0.25} \Delta t^{0.1}} \quad \text{Btu/h ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F} \quad (4.28)$$

onde v é velocidade linear da solução na entrada dos tubos expressa em ft/s, μ é a viscosidade da solução na unidade de lb/h ft, D é o diâmetro médio do tubo em in, L é o comprimento do tubo

em ft e Δt é a diferença de temperatura entre o vapor d'água saturado e a solução a ser evaporada expresso em °F.

A equação (4.28) é aplicada com sucesso a evaporadores com tubos verticais de vários comprimentos e diâmetros. No caso em consideração, os evaporadores são constituídos por tubos com 12 ft (3,66 m) de comprimento e 1 in ($2,54 \cdot 10^{-2}$ m) de diâmetro externo com 11 BWG, o que corresponde a um diâmetro médio de 0,88 in ($2,24 \cdot 10^{-2}$ m).

De acordo com Perry e Chilton (1973), a velocidade do líquido na entrada dos tubos é cerca de 4 ft/s (1,22 m/s) em evaporadores de soluções salinas com tubos de cobre ou latão.

A viscosidade da solução aquosa de acetato de potássio, requerida para a estimativa do coeficiente global de transmissão de calor, é admitida como uma função do inverso da temperatura absoluta de ebulição da solução, sendo, de acordo com Reid e colaboradores (1987), expressa por:

$$\ln \mu = A_v + \frac{B_v}{\tau} \quad (4.29)$$

onde τ é a temperatura da solução que no sistema de evaporação está em ebulição.

Os coeficientes angular e linear da equação (4.29) são determinados a partir do ajuste de dados experimentais de viscosidade, apresentados em Lobo e Quaresma (1989), para a solução aquosa de acetato de potássio em função da temperatura para diversas concentrações da solução. As expressões para a determinação destes coeficientes em termos da fração mássica de acetato de potássio na solução são apresentadas no Anexo II.

4.3.2 - EQUILÍBRIO DE FASES

De acordo com o método de Holland (1975), uma das equações a ser escrita para cada efeito do sistema de evaporação é a relação de equilíbrio de fases. Para muitas soluções aquosas, como no caso da solução aquosa de acetato de potássio, a relação de equilíbrio obedece a regra de

Dühring, ou seja, a temperatura de ebulição da solução é uma função linear da temperatura de ebulição da água pura. Para cada concentração de sal na solução existe uma linha de Dühring específica, cuja expressão é dada por:

$$\tau = m(x) T + b(x) \quad (4.30)$$

onde τ e T são, respectivamente, as temperaturas de ebulição da solução e da água pura.

Para o sistema água-acetato de potássio, as linhas de Dühring são obtidas através da aplicação do modelo de Sander e colaboradores (1986) para a predição da temperatura de ebulição da solução.

A Figura 4.3 ilustra as linhas de Dühring para a solução aquosa de acetato de potássio. Cada reta no gráfico corresponde a um valor de concentração de sal, a qual é variada de 5 a 80% em massa de acetato de potássio. Por outro lado, os pontos na reta correspondem a pressões distintas, cujos valores estão compreendidos na faixa de 10 a 5.000 mm Hg (0,013 a 6,58 atm).

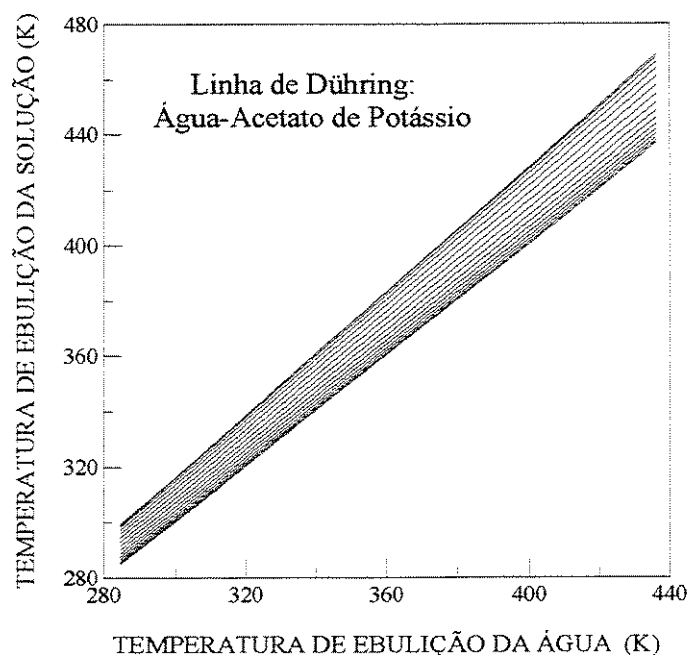


Figura 4.3 - Linhas de Dühring para o sistema água-acetato de potássio

Os coeficientes da linha de Dühring, equação (4.30), são determinados em função do ajuste dos valores dos coeficientes angulares e lineares das retas presentes na Figura 4.3 em função da fração mássica de acetato de potássio na solução. As expressões para o cálculo destes coeficientes se encontram no Anexo II.

4.3.3 - SISTEMA DE EQUAÇÕES

Além da determinação do coeficiente de transmissão de calor em cada efeito e do equilíbrio de fases da solução a ser evaporada, o cálculo do sistema de evaporação através do método de Holland (1975), admitindo-se a igualdade entre as áreas de troca térmica dos efeitos, requer que os seguintes parâmetros sejam especificados:

- Temperatura, vazão e fração mássica da alimentação
- Pressão do vapor d'água
- Pressão de operação do último efeito
- Fração mássica da solução concentrada de saída no último efeito

A Figura 4.4 ilustra esquematicamente a configuração do sistema de evaporação de múltiplo efeito com alimentação direta, empregado na pré-concentração da solução aquosa de acetato de potássio no Processo com Alimentação Diluída de Etanol.

Embora na Figura 4.4 esteja representado um número arbitrário de efeitos, existe um limite máximo para o número de efeitos devido às perdas de calor existentes no sistema, sendo que durante a operação ocorre uma redução na quantidade de vaporização entre os efeitos sucessivos pelo fato dos rejeitos carregarem calor sensível (Kern, 1987).

No método de Holland (1975), o conjunto de equações para um sistema de evaporação com N efeitos, de acordo com a nomenclatura apresentada na Figura 4.4, é dado por:

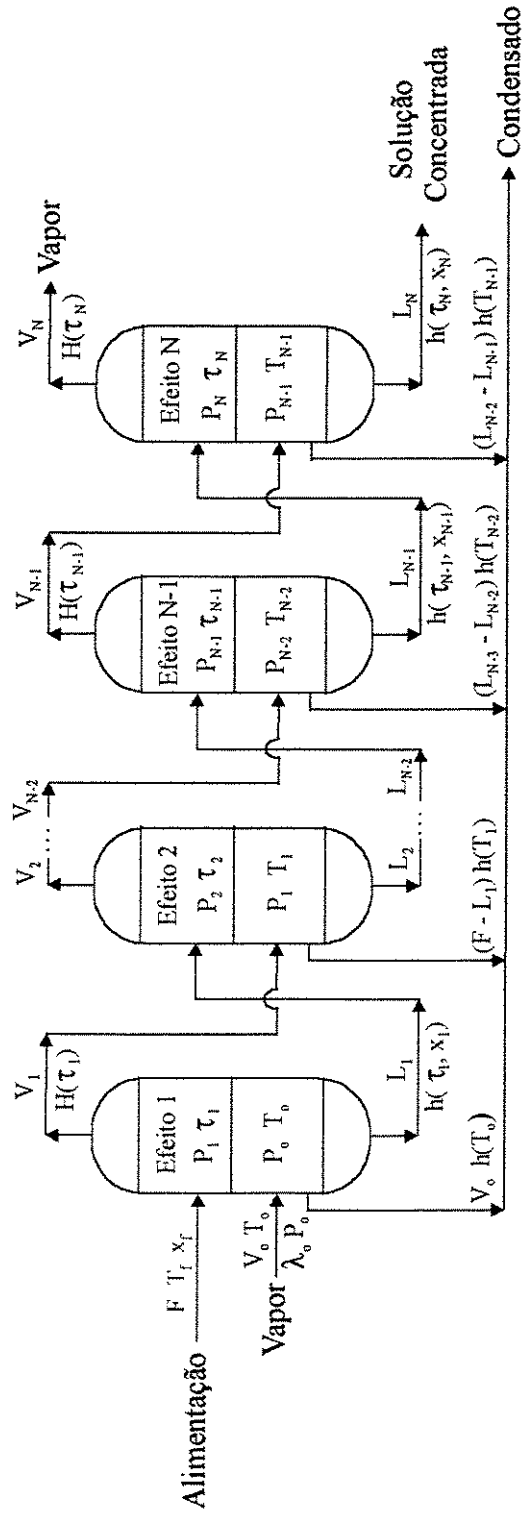


Figura 4.4 - Configuração do sistema de evaporação de múltiplo efeito

• Efeito 1

Balanço de entalpia:

$$F_1 = F [h(T_f, x_f) - h(\tau_1, x_1)] + V_o \lambda_o - (F - L_1) [H(\tau_1) - h(\tau_1, x_1)] \quad (4.31a)$$

Taxa de transferência de calor:

$$F_2 = U_1 A (T_o - \tau_1) - V_o \lambda_o \quad (4.31b)$$

Equilíbrio de fases:

$$F_3 = m(x_1) T_1 + b(x_1) - \tau_1 \quad (4.31c)$$

Balanço de massa:

$$F_4 = F x_f - L_1 x_1 \quad (4.31d)$$

• Efeito 2

Balanço de entalpia:

$$F_5 = L_1 [h(\tau_1, x_1) - h(\tau_2, x_2)] + (F_1 - L_1) [H(\tau_1) - h(T_1)] - (L_1 - L_2) [H(\tau_2) - h(\tau_2, x_2)] \quad (4.32a)$$

Taxa de transferência de calor:

$$F_6 = U_2 A (T_1 - \tau_2) - (F - L_1) [H(\tau_1) - h(T_1)] \quad (4.32b)$$

Equilíbrio de fases:

$$F_7 = m(x_2) T_2 + b(x_2) - \tau_2 \quad (4.32c)$$

Balanço de massa:

$$F_8 = F x_f - L_2 x_2 \quad (4.32d)$$

• Efeito 3

Balanço de entalpia:

$$F_9 = L_2 [h(\tau_2, x_2) - h(\tau_3, x_3)] + (L_1 - L_2) [H(\tau_2) - h(T_2)] - (L_2 - L_3) [H(\tau_3) - h(\tau_3, x_3)] \quad (4.33a)$$

Taxa de transferência de calor:

$$F_{10} = U_3 A (T_2 - \tau_3) - (L_1 - L_2) [H(\tau_2) - h(T_2)] \quad (4.33b)$$

Equilíbrio de fases:

$$F_{11} = m(x_3) T_3 + b(x_3) - \tau_3 \quad (4.33c)$$

Balanço de massa:

$$F_{12} = F x_f - L_3 x_3 \quad (4.33d)$$

• Efeito N

Balanço de entalpia:

$$F_{4N-3} = L_{N-1} [h(\tau_{N-1}, x_{N-1}) - h(\tau_N, x_N)] + (L_{N-2} - L_{N-1}) [H(\tau_{N-1}) - h(T_{N-1})] - (L_{N-1} - L_N) [H(\tau_N) - h(\tau_N, x_N)] \quad (4.34a)$$

Taxa de transferência de calor:

$$F_{4N-2} = U_N A (T_{N-1} - \tau_N) - (L_{N-2} - L_{N-1}) [H(\tau_{N-1}) - h(T_{N-1})] \quad (4.34b)$$

Deste modo, para um sistema de evaporação com N efeitos há um total de $4N-2$ equações algébricas não-lineares que devem ser resolvidas simultaneamente. Como resultado, além da determinação da área troca térmica de cada efeito e da vazão mássica do vapor d'água, tornam-se conhecidas, para cada efeito, a pressão, as temperaturas de ebulição do solvente puro e da solução, a vazão e a fração mássica da solução concentrada.

Conforme indicam as equações (4.31) a (4.34), o cálculo do sistema de evaporação de múltiplo efeito requer a avaliação das entalpias da solução aquosa de acetato de potássio, da água saturada e do vapor d'água superaquecido, bem como o conhecimento do calor latente de vaporização do vapor nas condições de entrada do sistema de evaporação. As expressões utilizadas para a predição destas propriedades são apresentadas no Anexo II.

4.3.4 - RESOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES

O sistema de equações constituído pelas equações (4.31) a (4.34) é submetido a um procedimento de escalonamento antes de ser resolvido simultaneamente. Este procedimento visa a redução da magnitude dos termos que aparecem nas equações, uma vez que nos cálculos computacionais é desejável que os termos apresentem valores próximos da unidade.

A metodologia de escalonamento proposta por Holland (1975) consiste nas seguintes considerações:

- Todas as equações são divididas por $F\lambda_o$:

$$g_i = \frac{F_i}{F \lambda_o} \quad (4.35a)$$

- As vazões de líquido e vapor são expressas em termos da vazão da alimentação:

$$L_j = l_j F \quad e \quad V_j = v_j F \quad (4.35b)$$

- As temperaturas são expressas em termos da temperatura do vapor d'água na alimentação:

$$T_j = u_j T_o \quad e \quad \tau_j = u_j^* T_o \quad (4.35c)$$

- A área de troca térmica de cada efeito é expressa em termos da vazão de alimentação:

$$A = \frac{a F}{DEN} \quad (4.35d)$$

onde DEN tem seu valor especificado de acordo com as condições operacionais do sistema de evaporação.

De acordo com o modelo de Holland (1975), as equações do sistema de evaporação de múltiplo efeito são resolvidas simultaneamente através do método generalizado de Newton-Raphson. Contudo, Zain e Kumar (1996), ao simularem um sistema de evaporação com 3 efeitos para concentração da soda cáustica, tiveram problemas de convergência com relação ao método de Newton-Raphson. Com a finalidade de redução dos problemas relacionados à convergência, a resolução do sistema de equações, neste trabalho, é realizada através do método de Broyden, o qual é uma modificação do método de Newton-Raphson.

A principal diferença do método de Broyden em relação ao método generalizado de Newton-Raphson consiste no fato de que o Jacobiano é avaliado uma única vez, sendo que em iterações subseqüentes são apenas realizadas correções na matriz inversa do Jacobiano. O algoritmo do método de Broyden é apresentado por Raman (1985).

De modo análogo ao método de Newton-Raphson, o método de Broyden requer a atribuição de valores iniciais para as variáveis independentes. Para o conjunto de equações submetido ao procedimento de escalonamento em consideração, é conveniente assumir que os valores iniciais das variáveis independentes são próximos ou iguais a 1. O valor atribuído ao parâmetro DEN, equação (4.35d), além de estar associado às condições operacionais do sistema de evaporação, depende do número de efeitos presentes no sistema. Durante as simulações do sistema de evaporação do Processo com Alimentação Diluída de Etanol, o valor do parâmetro DEN é admitido ora como sendo igual a 10^5 , ora como 10^6 , de modo a permitir a convergência do método de Broyden.

A convergência do método de Broyden é alcançada quando o resíduo ε é menor que um valor pré-estabelecido δ :

$$\varepsilon = \sum_{j=1}^{4N-2} F_j^2(x^{i+1}) < \delta \quad (4.36)$$

onde o valor de δ é admitido como sendo 10^{-5} .

4.4 - CÁLCULO DA CÂMARA DE SECAGEM "SPRAY"

O projeto de uma câmara de secagem "spray" consiste na determinação das dimensões da câmara e da quantidade de gás de secagem, usualmente o ar, requerida para que a operação de secagem das partículas geradas pelo "spray" seja efetuada.

Uma revisão dos modelos disponíveis na literatura para o projeto e interpretação do desempenho de câmaras de secagem "spray" é realizada por Crowe em Mujundar (1980), sendo que os diversos modelos são classificados de acordo com a geometria e o tratamento de acoplamento entre as fases.

De acordo com a geometria, os modelos são divididos em unidimensional, quasi-unidimensional e assimétrico. Os modelos unidimensionais consideram que as propriedades variam em apenas uma única direção, normalmente a direção axial. Além disto, a área da seção transversal é admitida como constante e as propriedades através de cada seção são assumidas como uniformes. Os modelos quasi-unidimensionais permitem variações na área da seção transversal, mas ainda consideram as propriedades numa dada seção como sendo uniformes. Nos modelos assimétricos, as propriedades variam tanto na direção axial, quanto na direção radial.

Com relação ao acoplamento entre as fases, os modelos são classificados em "one-way coupling" e "two-way coupling". Os modelos do tipo "one-way coupling" consideram apenas o efeito do gás de secagem sobre as partículas, sem levar em consideração o efeito das partículas sobre o gás, apresentando como séria deficiência a negligência do acoplamento térmico. Já nos modelos "two-way coupling", além do efeito do gás sobre as partículas, é considerado o efeito das partículas sobre o gás.

Dentre os vários modelos disponíveis para a representação da secagem "spray", os mais adequados são o modelo quasi-unidimensional de Gauvin e Katta (1976) e o modelo assimétrico de Crowe e colaboradores (1977). Segundo Crowe em Mujundar (1980), o modelo de Gauvin e Katta apesar de requerer o conhecimento da velocidade do gás de secagem ao longo da câmara, captura a essência do processo físico, enquanto que o modelo de Crowe e colaboradores considera a partícula como fonte de massa, "momentum" e energia para a fase gasosa, constituindo um modelo mais geral capaz de incluir todos os fenômenos de acoplamento.

Embora o modelo de Crowe e colaboradores (1977) seja conceitualmente mais rigoroso que o modelo de Gauvin e Katta (1976), sua aplicação ao movimento tridimensional é extremamente complexa e requer o conhecimento de parâmetros obtidos experimentalmente. Além disto, na secagem "spray" o carregamento da fase condensada é tão baixo, de modo que os efeitos de acoplamento são negligenciavelmente pequenos (Gauvin e Katta, 1976).

Deste modo, o projeto da câmara de secagem "spray" empregada na secagem do acetato de potássio, em ambos os processos considerados para a produção de etanol anidro, é realizado através do modelo de Gauvin e Katta (1976). Neste modelo, as partículas em evaporação são acopladas ao gás de secagem através das relações de transferência de massa e de calor em suas trajetórias tridimensionais.

O modelo de Gauvin e Katta (1976) combina os princípios fundamentais da mecânica dos fluidos e dos fenômenos de transportes com evidências experimentais e apresenta como principais considerações a suposição da condição de superfície saturada e a negligência do período de secagem à taxa decrescente, resultando numa temperatura constante na superfície das partículas. O modelo, por ser do tipo quasi-unidimensional, não leva em consideração os gradientes de temperatura e de umidade do ar de secagem na direção radial, de modo que estas variáveis permanecem uniformes numa dada seção transversal.

No projeto de uma câmara de secagem "spray" é de fundamental importância o critério de projeto adotado. Gauvin e Katta (1976) utilizam como critério de projeto o fato da maior partícula do "spray" inicial estar seca antes de atingir a parede da câmara. Deste modo, evita-se um problema inerente à operação de secagem "spray", ou seja, o depósito de material molhado na parede da câmara, o qual é indesejável por afetar a qualidade do produto e por requerer paradas freqüentes para limpeza.

Os principais parâmetros de projeto da câmara de secagem "spray" através do modelo de Gauvin e Katta (1976) são:

- Tipo de atomizador
- Distribuição de tamanho de partículas

- Diâmetro da maior partícula
- Propriedades físicas e características de secagem da alimentação
- Modelo de fluxo do gás de secagem
- Taxas de transferência de massa e de calor

Dos parâmetros acima, o tipo de atomizador e o modelo de fluxo de gás de secagem influenciam diretamente no movimento das partículas no interior da câmara de secagem. O modelo de fluxo do gás de secagem, por sua vez, depende das características da câmara de secagem, cujo formato deve ser compatível ao tipo de atomizador empregado.

4.4.1 - CARACTERÍSTICAS DA CÂMARA DE SECAGEM

A Figura 4.5 apresenta esquematicamente as características da câmara de secagem "spray" empregada na secagem do acetato de potássio.

A câmara em consideração apresenta um formato cilíndrico na parte superior e um formato cônico na parte inferior. A parte cilíndrica, na qual é admitida a igualdade entre a altura e o raio, contribui em $1/3$ para a altura total da câmara, o que equivale a admitir que a altura da seção cônica é igual ao dobro da altura da parte cilíndrica.

O gás de secagem utilizado é o ar, o qual é introduzido tangencialmente através de um único fluxo na parte cilíndrica da câmara e próximo ao topo. Deste modo, o sistema de contato ar-partículas no interior da câmara é do tipo concorrente, sendo que as partículas e o ar escoam descendentemente ao longo da câmara de secagem "spray". Este tipo de sistema de contato é adequado para os casos em que a temperatura final do produto deve ser inferior à temperatura do ar de secagem na saída da câmara.

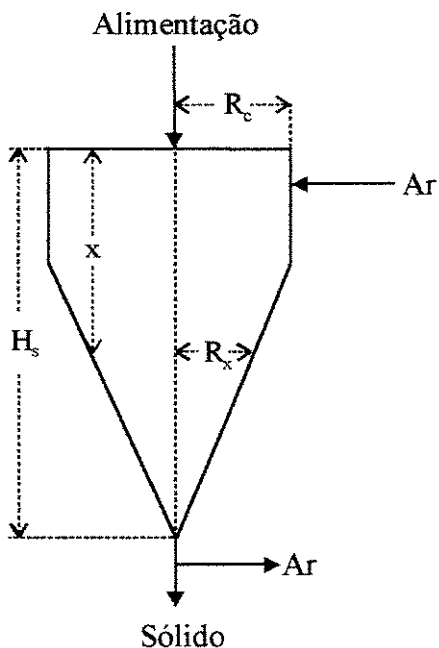


Figura 4.5 - Configuração da câmara de secagem "spray"

4.4.2 - CARACTERÍSTICAS DO ATOMIZADOR

A atomização é a etapa mais importante no processo de secagem "spray", sendo que o atomizador determina a distribuição inicial de tamanho de partículas e, conseqüentemente, determina o tamanho final do produto. Em adição, a distribuição de tamanho de partículas constitui a base do projeto da câmara de secagem "spray".

Os diversos tipos de atomizadores são classificados de acordo com a forma de energia aplicada ao seio do líquido para a formação das partículas do "spray". As formas de energia mais comuns são a energia cinética, centrífuga e de pressão (Masters, 1972).

A escolha do atomizador para uma determinada operação de secagem está relacionada tanto às características desejadas do produto, quanto às características da solução de alimentação. De acordo com Gauvin e Katta (1976), os tipos de atomizadores mais utilizados são o atomizador de disco centrífugo que é empregado para altas capacidades por ser flexível e de fácil manutenção, o

atomizador pneumático que é utilizado para baixas capacidades devido ao alto custo do ar comprimido e à baixa eficiência, e o atomizador à pressão que é adequado para soluções altamente viscosas.

O atomizador empregado na câmara de secagem "spray" em consideração é um atomizador à pressão centrífugo. Este tipo de atomizador tem como princípio a conversão da energia de pressão dentro do seio do líquido em energia cinética de finos filmes de líquido que se movem. Estes filmes sofrem um colapso sob a influência das propriedades físicas do líquido e pelo efeito do atrito com o meio no qual são descarregados. A conversão da energia de pressão em energia cinética é realizada de tal maneira que o movimento resultante do líquido é rotatório. A pressão aplicada ao líquido força sua saída pelo orifício do atomizador, enquanto que a rotação imposta resulta na formação de um "spray" cônico quando o líquido deixa o orifício (Masters, 1972).

O "spray" cônico formado pelo atomizador à pressão centrífugo é simétrico em relação ao eixo do bocal e pode ser do tipo oco ou sólido. No "spray" cônico oco, a maioria das partículas está concentrada na extremidade do cone, enquanto que no "spray" cônico sólido a maioria das partículas está localizada na parte central do cone. A principal característica do "spray" cônico oco é a presença de um núcleo de ar no centro do orifício do bocal, o qual é resultado da rotação do líquido dentro do bocal. Na descarga do orifício do bocal, o "spray" cônico apresenta um ângulo claramente definido, o qual decresce e torna-se menos definido à medida que o orifício é afastado em virtude da influência do ar ambiente.

Maiores detalhes sobre o princípio de funcionamento de um atomizador à pressão centrífugo, bem como as características de sua construção podem ser obtidos em Masters (1972).

O "spray" formado pelo atomizador à pressão centrífugo empregado no projeto da câmara de secagem "spray" possui as características apresentadas por Gauvin e Katta (1976). A Tabela 4.1 ilustra as especificações do atomizador, enquanto que a distribuição de tamanho de partículas, sem considerar a partícula de 50 μm presente na distribuição de tamanho apresentada por Gauvin e Katta (1976), está representada na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Especificações do atomizador à pressão centrífugo

Pressão de operação	689,5 N/cm ²
Diâmetro do bocal	0,476 cm
Velocidade do líquido no bocal	169 m/s
Ângulo do "spray"	60°

Tabela 4.2 - Distribuição de tamanho de partículas

Número da Partícula	Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo (%)
1	80	7,3
2	110	18
3	140	33
4	170	51
5	200	67
6	230	81
7	260	93
8	290	100

Todo equipamento de atomização apresenta esporadicamente partículas com diâmetros maiores que os apresentados na distribuição de tamanho de partículas, sendo que a quantidade destas partículas é desprezível comparada às demais. Contudo, a maior partícula é de fundamental importância no projeto da câmara de secagem "spray", desde que a ocorrência de depósito de material molhado na parede da câmara está intimamente relacionada a esta classe de partículas. Apesar de não aparecer na distribuição de tamanho de partículas, o diâmetro da maior partícula pode ser obtido através do emprego de métodos adequados para a sua determinação. Para a distribuição de tamanho de partículas apresentada na Tabela 4.2, o diâmetro da maior partícula é igual a 350 μm . Este valor foi determinado por Gauvin e Katta (1976) através do método de Mugele e Evans (1951). De acordo com este método, o diâmetro da maior partícula é obtido por um procedimento de tentativa e erro, no qual determina-se o melhor ajuste da curva $\ln[d_i / (d_m - d_i)]$ "versus" o volume acumulativo em porcentagem.

As características do "spray" formado pelo atomizador à pressão centrífugo requer uma câmara de secagem alta com diâmetro moderado. A geometria da câmara apresentada na Figura 4.5 satisfaz esta exigência.

4.4.3 - SISTEMA DE EQUAÇÕES

O emprego do modelo proposto por Gauvin e Katta (1976) para o projeto da câmara de secagem "spray" requer, além do conhecimento das especificações do atomizador, da distribuição de tamanho de partículas e do diâmetro da maior partícula, as especificações dos seguintes parâmetros:

- Vazão, composição e temperatura da alimentação
- Vazão do ar de secagem
- Temperatura e umidade do ar na entrada da câmara
- Temperatura de bulbo úmido do ar

- Dimensões iniciais da câmara

De acordo com o modelo de Gauvin e Katta (1976), as equações do movimento tridimensional das partículas nos campos centrífugo e gravitacional são resolvidas simultaneamente com as equações de transferência de massa e de calor, com o modelo tridimensional de fluxo do ar e com as propriedades instantâneas do ar de secagem.

4.4.3.1 - TRAJETÓRIA DAS PARTÍCULAS

As equações do movimento de uma partícula do "spray" nas direções tangencial, radial e axial são expressas, respectivamente, por:

$$\frac{dV_t}{dt} = -\frac{V_t V_r}{r} - \frac{3 C_D \rho_a V_r}{4 d_i \rho} (V_t - V_{at}) \quad (4.37a)$$

$$\frac{dV_r}{dt} = \frac{V_t^2}{r} - \frac{3 C_D \rho_a V_r}{4 d_i \rho} (V_r - V_{ar}) + \frac{F_L}{m} \quad (4.37b)$$

$$\frac{dV_v}{dt} = g - \frac{3 C_D \rho_a V_r}{4 d_i \rho} (V_v - V_{av}) \quad (4.37c)$$

onde o índice "a" refere-se ao ar de secagem e "m" é a massa da partícula de uma determinada classe.

A velocidade denotada por V_f que aparece nas equações (4.37) representa a velocidade do ar de secagem relativa com a partícula sendo expressa por:

$$V_f^2 = (V_t - V_{at})^2 + (V_v - V_{av})^2 + (V_r - V_{ar})^2 \quad (4.38)$$

O diâmetro instantâneo de uma determinada partícula, d_i , é obtido, com a suposição de que as partículas são densas, através da seguinte equação:

$$d_i = d_{in} \left(\frac{\rho_{in} c_{in}}{\rho_i c_i} \right)^{0,33} \quad (4.39)$$

onde os índices "i" e "in" referem-se aos valores instantâneos e iniciais, respectivamente, para uma determinada classe de partículas e "c" representa a concentração de sólido na partícula em porcentagem. A expressão para o cálculo da massa específica das partículas, ρ , se encontra no Anexo III.

O coeficiente de arraste, C_D , é determinado através das equações propostas por Beard e Pruppacher (1969), as quais, segundo Gauvin e Katta (1976), são as mais corretas:

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad Re < 0,2 \quad (4.40a)$$

$$C_D = \frac{24}{Re} (1,0 + 0,11 Re^{0,99}) \quad 0,2 < Re < 2 \quad (4.40b)$$

$$C_D = \frac{24}{Re} (1,0 + 0,11 Re^{0,81}) \quad 2 < Re < 21 \quad (4.40c)$$

$$C_D = \frac{24}{Re} (1,0 + 0,189 Re^{0,632}) \quad 21 < Re < 200 \quad (4.40d)$$

$$C_D = \frac{10}{Re^{0,5}} \quad 200 < Re < 500 \quad (4.40e)$$

$$C_D = 0,44 \quad Re > 500 \quad (4.40f)$$

A força F_L presente na equação (4.37b) representa as forças de cisalhamento que agem sobre a partícula em movimento. A estimativa desta força é realizada através da equação proposta por Saffman (1965):

$$F_L = 20,25 \rho_a d_i^2 \left(\frac{V_a}{K} \right) K V_f \quad (4.41a)$$

com:

$$K = 1,4 V_{av} \left(\frac{r}{r_s^2} \right) \quad (4.41b)$$

sendo que r_s para o "spray" com ângulo de 60° é denotado por:

$$r_s = 0,268 x \quad (4.42)$$

onde r_s é expresso em cm.

4.4.3.2 - TRANSFERÊNCIA DE MASSA E DE ENERGIA

As equações que representam a transferência simultânea de massa e de calor entre as partículas e o ar de secagem são expressas, respectivamente, por:

$$\frac{dm_i}{dt_i} = \pi D_v \rho_a Sh d_i n_i (H_w - H) \quad (4.43a)$$

$$\frac{dq_i}{dt_i} = \pi K_a Nu d_i n_i (T_a - T_s) \quad (4.43b)$$

onde m_i e q_i correspondem, respectivamente, à massa e ao fluxo de calor associado a todas as partículas de uma determinada classe i .

Pelo fato da secagem ser considerada ocorrer apenas no período de secagem à taxa constante, a temperatura da partícula, T_s , é igual à temperatura de bulbo úmido do ar, T_w , nas condições de entrada da câmara de secagem "spray". O procedimento de cálculo da temperatura de bulbo úmido do ar se encontra no Anexo III.

A umidade de saturação é obtida através da seguinte expressão:

$$H_w = \frac{18}{29} \frac{P_w}{P - P_w} \quad (4.44)$$

Os coeficientes globais de transferência de massa e de calor para partículas esféricas são dados, respectivamente, por:

$$Sh = 2,0 + 0,6 (Re)^{0,5} (Sc)^{0,33} \quad (4.45a)$$

$$Nu = 2,0 + 0,6 (Re)^{0,5} (Pr)^{0,33} \quad (4.45b)$$

No caso da secagem "spray", os números adimensionais de Reynolds, Schmidt e Prandtl são expressos por:

$$Re = \frac{d_i V_f \rho_a}{\mu_a} \quad (4.46a)$$

$$Sc = \frac{\mu_a}{D_v \rho_a} \quad (4.46b)$$

$$Pr = \frac{C_s \mu_a}{K_a} \quad (4.46c)$$

A maneira pela qual as estimativas das propriedades físicas do ar de secagem são realizadas se encontra no Anexo III.

4.4.3.3 - MODELO DE FLUXO DO AR

O modelo de fluxo do ar no interior da câmara de secagem "spray" está relacionado às características da câmara. Para a câmara de secagem com a geometria e o tipo de contato entre as fases apresentados na Figura 4.5, Gauvin e Katta (1976) fornecem equações experimentais para o modelo de fluxo de ar.

Neste tipo de câmara, o perfil de velocidade do ar depende da zona em que a partícula se encontra, a qual pode ser a zona do bocal ou a zona de livre arraste. A zona do bocal corresponde à região percorrida pelas partículas desde a saída do atomizador até o ponto em que as partículas passam a ser arrastadas pelo ar de secagem. Nesta zona, as partículas são fortemente influenciadas pelo bocal de atomização e desaceleram a partir de suas altas velocidades iniciais. A zona de livre arraste, por sua vez, representa a região em que as partículas são livremente arrastadas pelo ar de secagem, sem serem influenciadas pelo bocal de atomização.

4.4.3.3.1 - ZONA DO BOCAL

As componentes tangencial, radial e axial da velocidade do ar de secagem na zona do bocal são, respectivamente, expressas por:

$$V_{at} = 320 \text{ cm/s} \quad (4.47a)$$

$$V_{ar} = 0 \quad (4.47b)$$

$$V_{av} = V_c \exp \left[-0,692 \left(\frac{r}{r_s} \right)^2 \right] \quad (4.47c)$$

onde o valor de V_{at} está relacionado às características do orifício para a entrada lateral de ar na câmara e r_s é obtido através da equação (4.42).

O termo V_c na equação (4.49c) é denominado de velocidade do ar na linha central do "spray" e expresso por:

$$V_c = 3,2 V_o \frac{D_o}{x} \quad (4.48a)$$

com:

$$V_o = \frac{W_1}{\rho_f A_1} \quad (4.48b)$$

onde V_o é a velocidade média do líquido que deixa o atomizador. A expressão para o cálculo da massa específica da alimentação, ρ_f , se encontra no Anexo III.

A área da seção transversal disponível para o escoamento do líquido no bocal, A_1 , admitindo-se que o raio do núcleo de ar no centro do bocal é igual à metade do raio do bocal, é dada por:

$$A_1 = \pi \left[\left(\frac{D_o}{2} \right)^2 - \left(\frac{D_o}{4} \right)^2 \right] \quad (4.49)$$

O término da zona do bocal, de acordo com Gauvin e colaboradores (1975), é determinado através da igualdade entre a vazão do ar de secagem e a vazão mássica de arraste, cuja correlação é apresentada por Benatt e Eisenklan (1969):

$$Me = E \left[(x - x') \sqrt{W_1 V_o \rho_s} \right] \quad (4.50a)$$

onde:

$$x' = 0,5 + 1,66 \left(\frac{W_1}{\rho_f \sqrt{P_1}} \right)^{0,5} \cos \theta \quad (4.50b)$$

O parâmetro de arraste, E , é expresso por:

$$E = 0,96 \frac{\tan \theta}{\sqrt{\cos \theta}} \quad (4.51)$$

4.4.3.3.2 - ZONA DE LIVRE ARRASTE

As componentes radial e axial da velocidade do ar de secagem na zona de livre arraste são, respectivamente, expressas por:

$$V_{ar} = 0 \quad (4.52a)$$

$$V_{av} = C_3 \left(\frac{r}{R_x} \right)^{2,5} \quad (4.52b)$$

onde R_x representa o raio da câmara em qualquer distância axial x . Nas seções cilíndrica e cônica, R_x é obtido, respectivamente, por:

$$R_x = R_c \quad (4.53a)$$

$$R_x = 1,469 R_c - 0,469 x \quad (4.53b)$$

A constante C_3 é uma função da distância axial, sendo denotada por:

$$C_3 = 2,25 \frac{W_g}{(\rho_{a1} \pi R_x^2)} \quad (4.54)$$

Com relação à componente tangencial da velocidade do ar, a câmara de secagem é dividida em duas regiões distintas, ou seja, uma região central e uma região anular. A transição entre estas duas regiões é determinada através do raio da região anular, o qual é calculado através da seguinte equação:

$$r_m = R_x - 0,05 R_c \quad (4.55)$$

Deste modo, as equações para a componente tangencial da velocidade do ar nas regiões central e anular são expressas, respectivamente, por:

$$V_{at} = C_1 \left(\frac{r}{R_x} \right)^{0,5} \quad (4.56a)$$

$$V_{at} = C_2 (R_x - r) \quad (4.56b)$$

com:

$$C_2 = 61 \frac{C_4}{R_c} \quad (4.56c)$$

onde a constante C_4 é igual a 80 cm/s.

A constante C_1 é uma função da distância axial a partir do topo da câmara. Gauvin e Katta (1976) apresentam os valores de C_1 em função da distância axial adimensional, x/H_s .

4.4.3.4 - PROPRIEDADES DO AR DE SECAGEM

A temperatura do ar na saída da câmara de secagem "spray" é estimada através do balanço de energia global sobre a câmara:

$$T_2 = \frac{W_g C_s T_1 - W_w \lambda + W_w C_w T_w - W_l C_f (T_w - T_f) - W_p C_{p_s} (T_p - T_w)}{(W_w C_w + W_g C_s)} \quad (4.57)$$

onde W_w representa a capacidade da câmara, ou seja, a quantidade total de água evaporada.

No interior da câmara, a temperatura do ar de secagem na zona do bocal é obtida a partir do balanço de energia nesta zona:

$$T_a = \frac{M_e C_s T_l - E_x \lambda + E_x C_w T_w - W_l C_f (T_w - T_f) - (W_l - E_x) C_{p_s} (T_s - T_w)}{(E_x C_w + M_e C_s)} \quad (4.58)$$

onde E_x é a quantidade de evaporação até a distância axial x .

Na zona de livre arraste, a temperatura do ar é obtida através do balanço de energia nesta zona:

$$T_a = \frac{W_g C_s T_l - E_x \lambda + E_x C_w T_w - W_l C_f (T_w - T_f) - (W_l - E_x) C_{p_s} (T_p - T_w)}{(E_x C_w + W_g C_s)} \quad (4.59)$$

É importante ressaltar que nas equações (4.57), (4.58) e (4.59) a perda de calor para o ambiente foi desprezada.

A estimativa do calor úmido do ar, C_s , das capacidades caloríficas do vapor, C_w , da alimentação, C_f , e do sólido, C_{p_s} , bem como do calor latente de vaporização, λ , se encontra no Anexo III.

O cálculo da umidade do ar de secagem também está relacionado à zona em que a partícula se encontra. Na zona do bocal, a umidade média do ar numa dada seção transversal é determinada em função da vazão mássica de arraste e da taxa de evaporação:

$$H = \frac{E_x}{M_e} + H_l \quad (4.60)$$

Na zona de livre arraste, a umidade média do ar é obtida a partir da vazão do ar e da taxa de evaporação:

$$H = \frac{E_x}{W_g} + H_1 \quad (4.61)$$

4.4.4 - RESOLUÇÃO SIMULTÂNEA DAS EQUAÇÕES

As equações do movimento tridimensional das partículas, equações (4.37), e as equações de transferência de massa e calor, equações (4.43), constituem um conjunto de equações diferenciais ordinárias, cuja resolução é obtida através do método de Euler.

O procedimento de resolução de equações diferenciais através do método de Euler consiste em especificar um incremento para a variável independente, o qual é denominado de passo, avaliar a derivada da função no início do intervalo de integração, i , e calcular a variável dependente no final do intervalo de integração, $i+1$. Este método, apesar de simples, é adequado para a resolução do sistema em consideração devido às altas velocidades das partículas, o que requer um pequeno passo de integração.

As variáveis independentes no sistema de equações diferenciais em consideração são a distância axial e o tempo. Segundo Katta e Gauvin (1975) e Gauvin e Katta (1976), um mesmo passo na direção axial e um passo variável no tempo são usados para todas as classes de partículas presentes na câmara de secagem. Isto significa que todas as partículas estão sempre presentes num mesmo plano perpendicular ao eixo da câmara.

Deste modo, o procedimento de cálculo consiste, inicialmente, em especificar um incremento de tempo para a menor partícula do "spray". Na câmara de secagem em estudo para a menor partícula, cujo diâmetro é de 80 μm , o incremento de tempo é fixado em 10^{-3}s . A resolução do sistema de equações para esta partícula possibilita a obtenção da distância axial percorrida no incremento de tempo estabelecido. A partir da distância axial percorrida pela menor partícula, é determinado o incremento de tempo para as demais partículas, de modo que elas percorram a mesma distância axial percorrida pela menor partícula.

A posição radial inicial das partículas é assumida estar em progressão aritmética a partir do centro até a extremidade do "spray", onde está localizada a maior partícula. A Tabela 4.3 ilustra a

posição radial inicial das partículas do "spray" para um plano correspondente a 20 cm a partir da saída do bocal.

Tabela 4.3 - Posição radial inicial das partículas

Diâmetro da Partícula (µm)	Posição Radial Inicial (cm)
80	1,44
110	2,89
140	4,33
170	5,77
200	7,22
230	8,66
260	10,10
290	11,55
350	14,43

A velocidade inicial do ar de secagem é calculada através das equações (4.47) para a zona do bocal. Com relação às partículas, suas velocidades iniciais são calculadas através da expressão fornecida por Gauvin e Katta (1976):

$$V_i = 2,0 d_i + 600 \quad (4.62)$$

onde V_i é expressa em cm/s.

As componentes da velocidade inicial, V_i , são obtidas em função do ângulo, θ , ou seja:

$$V_t = 0 \quad (4.63a)$$

$$V_v = V_i \cos \theta \quad (4.63b)$$

$$V_r = V_i \sin \theta \quad (4.63c)$$

O critério de parada utilizado na resolução do sistema de equações corresponde ao critério de projeto, o qual considera que a maior partícula do "spray", ou seja, a partícula com diâmetro de 350 μm está seca ao atingir a parede da câmara. Embora a máxima concentração de sólido numa determinada partícula seja limitada pela concentração de equilíbrio com o ar à saída da câmara, as partículas do "spray" são admitidas como secas quando suas concentrações de sólido são iguais a 100% em massa.

CAPÍTULO 5 :
RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - INTRODUÇÃO

O estudo da produção de etanol anidro através da destilação extrativa salina é apresentado em duas etapas de acordo com os processos propostos. Na primeira etapa, é analisado o processo denominado de Processo com Alimentação Diluída de Etanol. Na segunda etapa, por sua vez, é considerada a possibilidade de produção de etanol anidro através do Processo com Alimentação Concentrada de Etanol.

Os equipamentos, presentes em qualquer um destes dois processos, são calculados individualmente e conectados entre si para a simulação global da planta. Deste modo, as dimensões dos equipamentos, tanto na etapa de produção de etanol quanto na etapa de recuperação do sal, tornam-se conhecidas, juntamente com as correntes associadas.

Um estudo detalhado de cada equipamento no que diz respeito à influência dos principais parâmetros especificados no projeto é apresentado para o Processo com Alimentação Diluída de Etanol. A razão para se ater a este processo especificamente é a presença de dois equipamentos distintos na etapa de recuperação do sal, ou seja, o sistema de evaporação de múltiplo efeito e a câmara de secagem "spray".

5.2 - PROCESSO COM ALIMENTAÇÃO DILUÍDA DE ETANOL

Conforme proposto no fluxograma da Figura 3.2, o Processo com Alimentação Diluída de Etanol é constituído por uma coluna de destilação salina na etapa de produção de etanol anidro e por um sistema de evaporação de múltiplo efeito associado a uma câmara de secagem "spray" na etapa de recuperação do sal. A alimentação aquosa diluída de etanol proveniente da fermentação não sofre nenhum aquecimento preliminar antes de ser submetida à destilação. Pelas características do processo, de que todo o sal recuperado é reintroduzido na coluna de destilação, é possível que cada equipamento seja estudado separadamente dos demais.

Na coluna de destilação salina é determinada inicialmente a razão de refluxo mínima com a finalidade de calcular o refluxo ótimo para a sua operação. Assim, é possível especificar o

número de estágios requerido para a produção de etanol anidro na coluna operando à razão de refluxo ótima. Os parâmetros, cuja influência sobre a coluna de destilação salina é analisada, são:

- Temperatura da alimentação
- Vazão de sal

No projeto do sistema de evaporação, além do cálculo da área de troca térmica de cada efeito e da vazão do vapor d'água requeridos para a tarefa especificada, é determinado o número de efeitos adequado para constituir o sistema. Os parâmetros, cuja influência sobre o projeto do sistema de evaporação é analisada, são os que se seguem:

- Pressão do vapor d'água
- Vácuo no último efeito
- Concentração final de sal
- Temperatura da alimentação da coluna de destilação salina

Com relação à câmara de secagem "spray" são determinados o tamanho da câmara e a vazão do ar de secagem requeridos para a secagem completa do acetato de potássio. Os parâmetros, cuja influência sobre o projeto da câmara de secagem "spray" é analisada, estão listados a seguir:

- Composição da alimentação
- Temperatura da alimentação
- Temperatura do ar na entrada
- Umidade do ar na entrada
- Vazão do ar

5.2.1 - COLUNA DE DESTILAÇÃO SALINA

5.2.1.1 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS

No Processo com Alimentação Diluída de Etanol, a solução aquosa de etanol, proveniente da fermentação do caldo de cana-de-açúcar, é diretamente introduzida na coluna de destilação salina, a qual opera à pressão atmosférica. O etanol anidro é obtido como destilado e uma solução aquosa de acetato de potássio é removida como produto de fundo, de modo que não há retiradas laterais de produto durante a operação de destilação.

O produto da fermentação usualmente possui um teor de etanol que varia de 6,5 a 11% de álcool por volume, ou seja, 2,1 a 3,7% molar (Shreve, 1977) e uma temperatura compreendida na faixa de 26 a 35°C (Lima e colaboradores, 1975), a qual é adequada para a produção industrial de etanol. Deste modo, considera-se que alimentação da coluna em estudo possui um teor de 2,4% molar de etanol, o que corresponde a aproximadamente 6% em massa de etanol, e uma temperatura de 30°C. A vazão desta alimentação é fixada em 2.000 kmol/h (37.344 kg/h).

O etanol anidro a ser produzido via destilação extrativa salina tem seu teor especificado em 98,9% molar (99,6% em massa). Este valor está de acordo com a Portaria N° 23 do Departamento Nacional de Combustíveis de 29/01/91, a qual estabelece que o álcool anidro deve possuir um teor alcoólico de 99,3° INPM (99,5 GL ou 98,4% molar). Considerando a especificação do etanol de 98,9% molar e a vazão de alimentação da coluna de destilação salina de 2.000 kmol/h, a vazão do destilado é fixada em 48,5 kmol/h, correspondendo a uma produção anual de 9.573 toneladas de etanol anidro.

O acetato de potássio, introduzido na coluna de destilação junto ao refluxo, tem sua vazão máxima determinada em função da fração molar de sal resultante no interior da coluna, a qual deve satisfazer a solubilidade deste sal em etanol e água puros em ebulição e os limites de aplicabilidade do modelo termodinâmico de Sander e colaboradores (1986), empregado na predição do equilíbrio líquido-vapor. As solubilidades do acetato de potássio e as limitações impostas pelo modelo no sistema etanol-água-acetato de potássio estão apresentadas na Tabela 5.1. De acordo com estes dados, o fator determinante no estabelecimento da vazão máxima de sal a ser admitida na coluna é a solubilidade do acetato de potássio em etanol anidro. Fixando-se a

composição de sal no refluxo em 10% molar, tem-se a garantia de que não há a precipitação do sal ao longo da coluna salina, além de se estar respeitando as restrições impostas pelo modelo. Deste modo, na coluna de destilação salina com alimentação diluída de etanol, a vazão máxima de sal é uma função da razão de refluxo da coluna e da vazão do destilado.

Tabela 5.1 - Limites para a determinação da fração molar de acetato de potássio no refluxo

ACETATO DE POTÁSSIO	
Solubilidade em etanol anidro (Meranda e Furter, 1966)	10% molar
Solubilidade em água pura (Meranda e Furter, 1966)	50% molar
Concentração máxima em solução rica em etanol	31% molar
Concentração máxima em solução rica em água	15% molar

Uma outra consideração operacional referente à coluna de destilação salina é o fato da eficiência de Murphree do prato ser igual a 60% para o sistema etanol-água-acetato de potássio, e não 70% como é considerada na destilação da mistura etanol-água sem sal. Este valor de eficiência está fundamentado nos resultados experimentais obtidos por Schmitt e Vogelpohl (1983) para o sistema em estudo.

Para um melhor entendimento dos estudos realizados na coluna de destilação salina do processo de produção de etanol anidro com alimentação diluída, os valores de vazão, composição e temperatura associados à coluna estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Condições operacionais da coluna de destilação salina

COLUNA DE DESTILAÇÃO SALINA		
ALIMENTAÇÃO	Componentes	Etanol/Água
	Vazão	2.000 kmol/h
	Composição	2,4% molar de etanol
	Temperatura	30°C
DESTILADO	Vazão	48,5 kmol/h
	Composição	98,9% molar de etanol
VARIÁVEIS OPERACIONAIS	Eficiência	60%
	Pressão	1 atm

5.2.1.2 - RAZÃO DE REFLUXO ÓTIMA E NÚMERO DE ESTÁGIOS

No projeto da coluna de destilação salina com as especificações apresentadas na Tabela 5.2, várias combinações de razão de refluxo e de número de estágios podem levar à separação desejada. Os valores de razão de refluxo devem estar compreendidos entre dois extremos: o refluxo total que corresponde a um número mínimo de estágios, contudo sem a produção de destilado, e o refluxo mínimo que corresponde à menor razão de refluxo capaz de produzir o destilado com a especificação desejada. Teoricamente, o número de estágios de uma coluna de destilação operando à razão de refluxo mínima é infinito.

No caso em estudo, a razão de refluxo mínima é determinada aumentando-se o número de estágios da coluna até a obtenção de um valor invariável de razão de refluxo. Esta variação do número de estágios com a razão de refluxo está ilustrada na Figura 5.1, mostrando que a razão de refluxo mínima da coluna de destilação salina é igual a 2,1. Na realidade, o refluxo mínimo está

relacionado a um número finito de estágios e indica que uma razão de refluxo abaixo de seu valor resulta num teor do destilado inferior ao desejado.

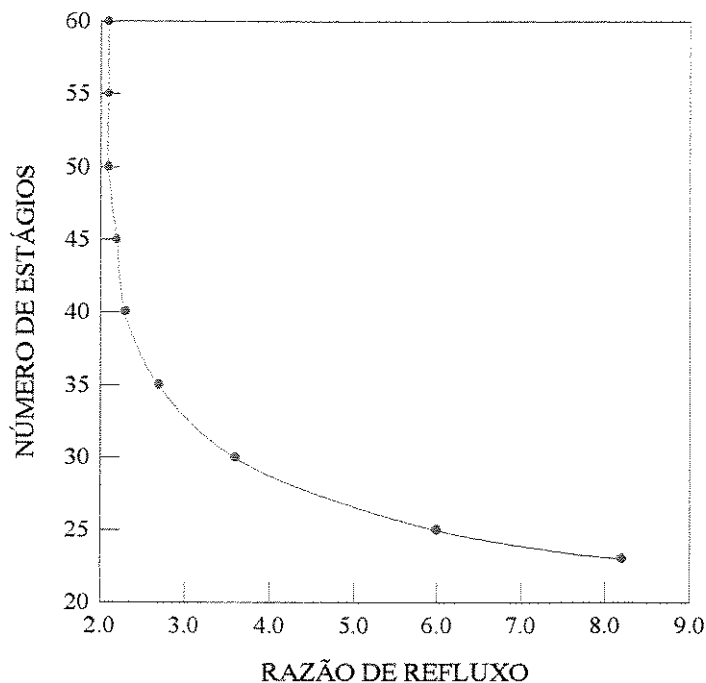


Figura 5.1 - Determinação da razão de refluxo mínima

A Figura 5.1, além de indicar o refluxo mínimo, mostra os vários valores de razão de refluxo que podem levar a produção de etanol 98,9% molar. Contudo, o projeto econômico da coluna de destilação requer a determinação da razão de refluxo em que a combinação do custo de capital, proporcional ao número de estágios e do custo operacional, relacionado à razão de refluxo, seja mínima. Este custo total mínimo ocorre numa razão de refluxo denominada de ótima, a qual está compreendida na faixa de 1,1 a 1,3 vezes a razão de refluxo mínima. Considerando um aumento de 20% em relação ao refluxo mínimo de 2,1, a razão de refluxo ótima da coluna de destilação salina é igual a 2,5.

Uma vez determinada a razão de refluxo ótima, são determinados o melhor estágio para introdução da alimentação aquosa de etanol e o número total de estágios necessário para a produção do etanol anidro na coluna de destilação salina operando a refluxo ótimo. Tais valores,

juntamente com a vazão máxima de acetato de potássio admitida na coluna, estão apresentados na Tabela 5.3.

Na escolha do estágio adequado para a introdução da solução aquosa a ser separada, observa-se que ao aumentar o número do estágio de alimentação a partir do refeedor, o teor de etanol no destilado cresce, atingindo o valor máximo de 98,9% molar no melhor estágio de alimentação, a partir do qual começa a decrescer. A Tabela 5.4 ilustra este comportamento, mostrando que para a coluna em consideração a alimentação pode ser introduzida ao redor do estágio 18.

5.2.1.3 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DA ALIMENTAÇÃO

Conforme citado anteriormente, a alimentação da coluna de destilação salina, sendo proveniente da fermentação, está à temperatura de 30°C. O pré-aquecimento desta alimentação através do calor disponível no produto de fundo da coluna de destilação é uma prática comum nas plantas industriais de produção de etanol anidro. Tendo em vista este fato, o estudo da influência da temperatura da alimentação da solução aquosa diluída de etanol no cálculo da coluna de destilação salina é de fundamental importância. O efeito do aumento da temperatura de alimentação de 30°C ao estado de líquido saturado (94,4°C) sobre as principais variáveis da coluna de destilação salina está ilustrado na Tabela 5.5.

O aumento da temperatura da solução alimentada na coluna de destilação salina ocasiona um aumento na razão de refluxo mínima, e por consequência um aumento no refluxo ótimo, a fim de manter os mesmos níveis da razão de refluxo interna. Deste modo, a produção de etanol 98,9% molar se torna mais difícil à medida que a alimentação é aquecida.

Como resultado do aumento da razão de refluxo, há um aumento na quantidade de acetato de potássio que deve ser adicionada à coluna para manter a produção do etanol anidro com a especificação desejada. É importante ressaltar que o aumento na vazão máxima de sal deve resultar numa composição de 10% molar de sal na corrente de refluxo.

Tabela 5.3 - Resultados do projeto da coluna de destilação salina

COLUNA DE DESTILAÇÃO SALINA	
Razão de refluxo mínima	2,1
Razão de refluxo ótima	2,5
Número de estágios	37
Estágio de alimentação	18
Vazão de sal	13,47 kmol/h
Calor no Refervedor	$0,4176 \cdot 10^7$ kcal/h

Tabela 5.4 - Escolha do estágio de alimentação da solução aquosa diluída de etanol

NÚMERO DO ESTÁGIO DE ALIMENTAÇÃO	TEOR DE ETANOL NO DESTILADO (% MOLAR)
16	98,8
17	98,9
18	98,9
19	98,8

Tabela 5.5 - Influência da temperatura da alimentação aquosa diluída de etanol

T alim. (° C)	Refluxo Mínimo	Refluxo Ótimo	Sal (kmol/h)	Nº de Estágios	Estágio Alim	Q_R 10⁷ (kcal/h)	Q_C 10⁷ (kcal/h)
30	2,1	2,5	13,47	37	18	0,4176	0,1159
50	2,5	3,0	16,17	37	19	0,3670	0,1390
70	3,2	3,8	20,48	37	20	0,3305	0,1760
94,4	4,3	5,2	28,02	36	20	0,3058	0,2407

Por outro lado, o número de estágios requerido na coluna de destilação operando à razão de refluxo ótima permanece praticamente invariável com o aumento da temperatura da alimentação. Portanto, conclui-se que o número de estágios requerido na coluna de destilação salina, operando com alimentação líquida diluída de etanol e refluxo ótimo, independe do estado térmico da alimentação. A variação observada no estágio adequado para introdução da alimentação não é significativa, estando dentro dos limites aceitáveis para a mudança do estágio de alimentação sem que haja variação na composição do destilado.

Considerando a quantidade de energia envolvida na destilação extrativa salina, o aumento observado na razão de refluxo poderia levar a se pensar num aumento do consumo de energia no refeedor à medida que a temperatura da alimentação é aumentada. Contudo, o calor requerido no refeedor diminui a partir do momento que a solução de alimentação é aquecida. Isto se explica pelo fato de que quanto mais elevada a temperatura da alimentação, menor é a quantidade de energia fornecida pelo refeedor para levar a alimentação ao estado de líquido saturado. Por outro lado, conforme o esperado, o calor envolvido no condensador aumenta com o aumento da razão de refluxo.

Embora o aumento da temperatura da alimentação resulte numa diminuição da quantidade de energia requerida no refeedor, o pré-aquecimento da alimentação da coluna de destilação salina, a qual se encontra originalmente à 30°C, é viável economicamente somente quando existe

uma corrente quente disponível no processo para efetuar tal aquecimento. A possibilidade de utilização do calor disponível no produto de fundo da coluna de destilação salina é descartada de imediato no processo em consideração, pelo fato deste produto de fundo ser enviado para o sistema de evaporação, o que torna inviável o seu resfriamento.

Outro fator contrário ao pré-aquecimento da solução aquosa diluída de etanol é o aumento no consumo de acetato de potássio para a produção do etanol anidro com a especificação desejada. Este aumento faz com que uma maior quantidade de sal seja submetida à etapa de recuperação. Além disto, com o aumento na temperatura da alimentação, maiores são os valores das razões de refluxo requeridas na coluna de destilação, sendo necessária a construção de colunas com maiores diâmetros. Deste modo, no processo proposto, a temperatura da solução alimentada na coluna de destilação salina não é submetida ao pré-aquecimento.

5.2.1.4 - INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE SAL

Um fator importante na operação da coluna de destilação salina é a sensibilidade do destilado em relação a variações na quantidade de acetato de potássio adicionada ao refluxo. A Figura 5.2 mostra que a fração molar de sal resultante no refluxo não pode estar abaixo de 10% molar, uma vez que o etanol produzido está fora da especificação desejada, ou seja, 98,9% molar.

Nos casos em que ocorre uma diminuição na vazão de sal é necessário um aumento no número de estágios da coluna a fim de manter invariável a pureza do destilado. Na coluna de destilação em estudo, a cada redução de 4% na fração de molar de acetato de potássio no refluxo é necessário o acréscimo de 1 estágio na coluna para a produção de etanol 98,9% molar.

O efeito da variação da vazão de acetato de potássio sobre a quantidade de energia requerida no refeedor da coluna de destilação salina é apresentado na Tabela 5.6. O aumento da quantidade de sal dissolvida no refluxo provoca um pequeno aumento no calor do refeedor, o qual é resultante do aumento da temperatura de ebulição da solução.

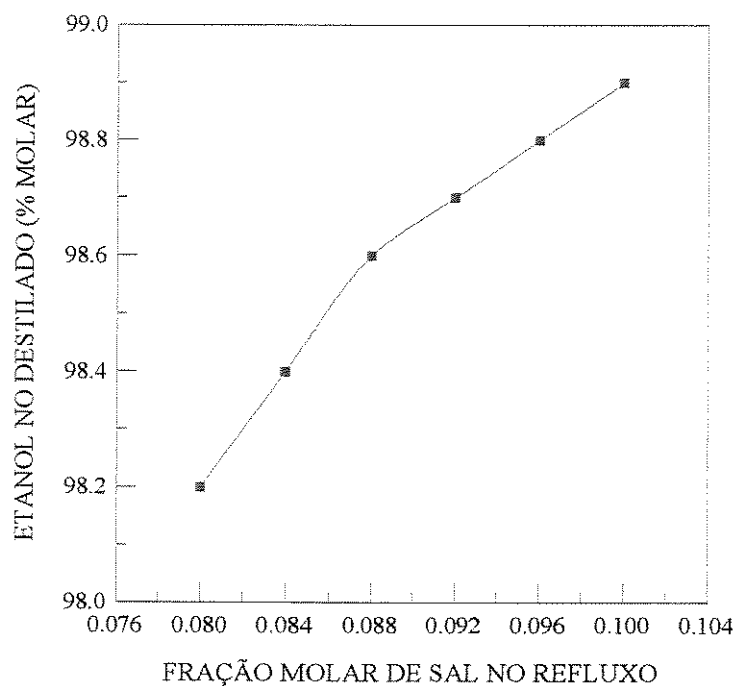


Figura 5.2 - Influência da composição de acetato de potássio no refluxo

Tabela 5.6 - Influência da composição de acetato de potássio no refluxo

ACETATO DE POTÁSSIO NO REFLUXO (% Molar)	CALOR NO REFERVEDOR 10^7 (kcal/h)
10	0,4176
9	0,4172
8	0,4169
7	0,4164
6	0,4160
5	0,4155

5.2.1.5 - PERFIS DE COMPOSIÇÃO E TEMPERATURA

Para completar o estudo da coluna de destilação salina com as características apresentadas nas Tabela 5.2 e 5.3, são considerados os perfis de composição das fases líquida e vapor, bem como o perfil de temperatura estabelecidos em seu interior.

O perfil de composição do acetato de potássio na coluna de destilação salina está representado na Figura 5.3.

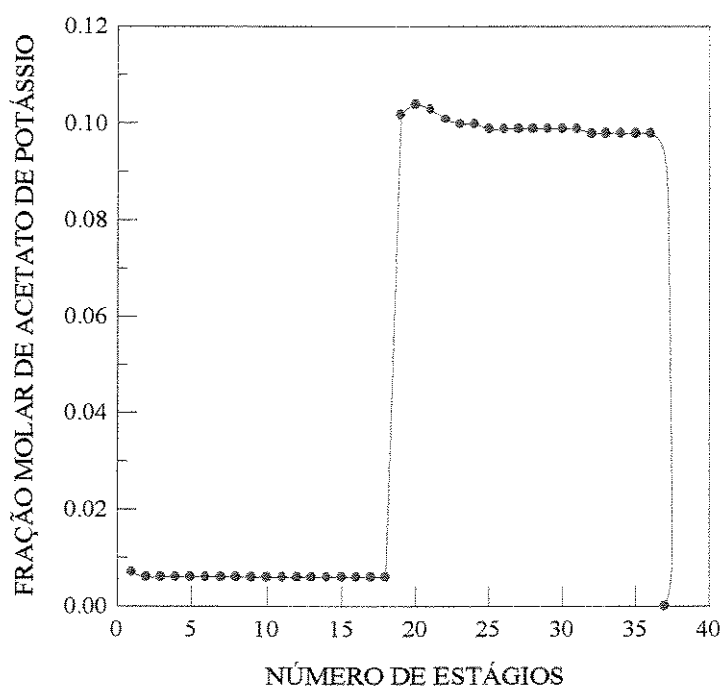


Figura 5.3 - Perfil de composição do acetato de potássio

De acordo com o esperado, a composição do sal permanece praticamente constante nas duas seções da coluna de destilação. Na seção de esgotamento, a fração molar do acetato de potássio se mantém num valor baixo devido à grande quantidade de solução aquosa introduzida na coluna. Como consequência, o efeito salino nesta região não é significativo, sendo necessário um elevado número de estágios para que o produto de fundo seja isento de etanol. Na seção de enriquecimento, em virtude da baixa vazão da fase líquida, a composição do acetato de potássio é

maior do que na seção de esgotamento, resultando num intenso efeito salino. Conforme ilustra a Figura 5.3, a fração molar de sal é nula no último estágio da coluna salina, ou seja, no condensador, uma vez que sua introdução se faz junto à corrente de refluxo.

Os perfis de composição do etanol e da água nas fases líquida e vapor estão ilustrados nas Figuras 5.4(a) e (b), respectivamente. O etanol, por ser o componente mais volátil da mistura, está presente em pequena quantidade nos estágios próximos ao refeedor. Contudo, à medida que o topo da coluna é aproximado, sua composição aumenta, atingindo o valor especificado para o etanol produzido. O comportamento inverso é observado para a água, que representa o componente líquido com menor volatilidade. A descontinuidade que ocorre no perfil de composição do etanol na fase líquida no estágio acima do estágio de alimentação é consequência da introdução da alimentação aquosa diluída de etanol. Contudo, a composição do etanol na fase vapor é pouco influenciada pela introdução da solução de alimentação.

A influência da alta vazão da alimentação aquosa de etanol também se faz presente no perfil de temperatura da coluna de destilação salina, conforme indica a Figura 5.5. A descontinuidade no perfil de temperatura a partir do estágio de alimentação é decorrente do grande aumento ocorrido na fração molar do sal ao se passar da seção de esgotamento para a seção de enriquecimento, conforme pôde ser visto na Figura 5.3. Esta descontinuidade está relacionada ao fato da alimentação ser introduzida num estágio abaixo de um estágio com pequena vazão de etanol. A Figura 5.5 mostra que as temperaturas resultantes no fundo e no topo da coluna estão próximas aos valores das temperaturas de ebulição da água e etanol puros respectivamente, de modo que a presença do sal não aumenta significativamente a temperatura nos estágios da coluna. Conforme o esperado, o valor da temperatura diminui sensivelmente a partir do refeedor, como consequência da redução do teor de água presente nos estágios subsequentes da coluna.

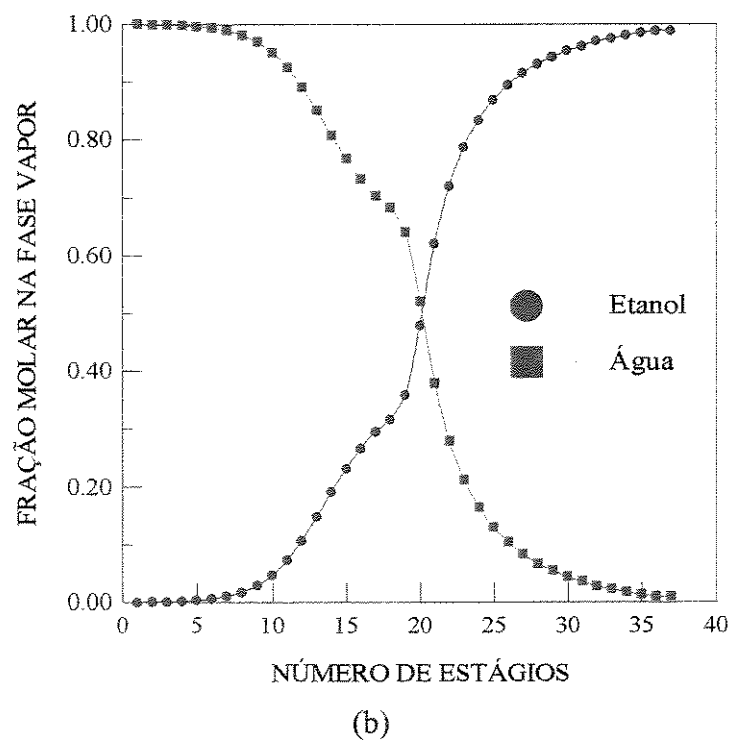
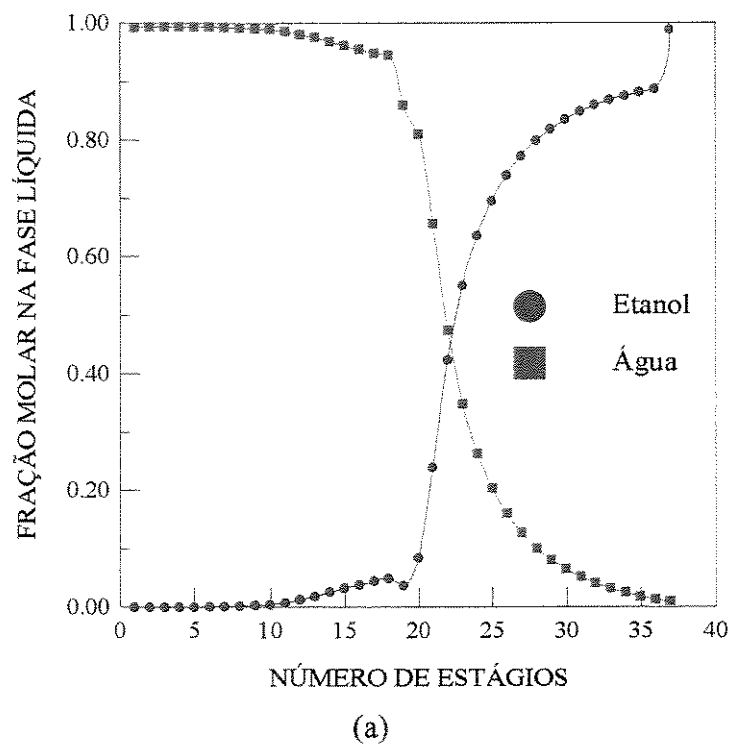


Figura 5.4 - Perfil de composição dos componentes voláteis:
(a) Fase líquida (b) Fase vapor

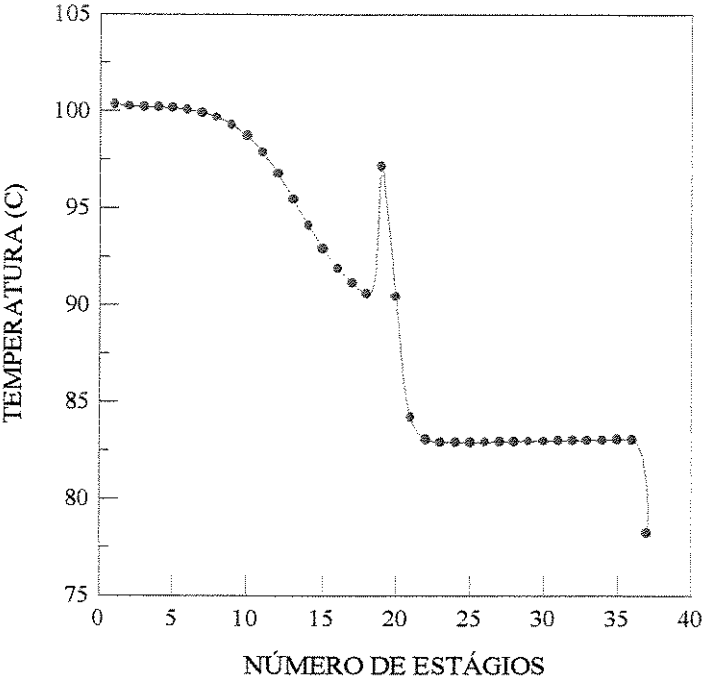


Figura 5.5 - Perfil de temperatura

5.2.2 - SISTEMA DE EVAPORAÇÃO

5.2.2.1 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS

O produto de fundo da coluna de destilação salina, constituído basicamente por uma solução aquosa diluída de acetato de potássio, é enviado para a etapa de recuperação do sal, conforme indica o fluxograma da Figura 3.2. A recuperação do acetato de potássio é iniciada no sistema de evaporação de múltiplo efeito, cuja finalidade é a pré-concentração da solução aquosa salina.

De acordo com as condições operacionais estabelecidas na coluna de destilação salina, a solução aquosa de acetato de potássio alimentada no sistema de evaporação possui uma composição de 3,6% em massa de sal. O nível de pré-concentração a ser atingido por esta solução está intimamente relacionado à solubilidade do acetato de potássio em água. Um valor aceitável e admitido, neste trabalho, para a concentração da solução salina na saída do sistema de evaporação é 60% em massa de acetato de potássio.

Considerando o princípio de funcionamento do sistema de evaporação de múltiplo efeito, os valores da pressão do vapor d'água admitido no sistema e do vácuo estabelecido no último efeito são de grande importância na realização de seu projeto. A princípio, o vapor d'água utilizado no sistema de evaporação tem uma pressão de 10 atm e o último efeito do sistema é operado a um vácuo de 80 mmHg (0,11 atm).

As características da solução alimentada no sistema de evaporação de múltiplo efeito, bem com as variáveis que devem ser especificadas para que seu projeto seja realizado, estão apresentadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Condições operacionais do sistema de evaporação de múltiplo efeito

SISTEMA DE EVAPORAÇÃO		
ALIMENTAÇÃO	Componentes	Água/Acetato de potássio
	Vazão	36.450 kg/h
	Composição	3,6% em massa de sal
	Temperatura	100,3°C
VAPOR D'ÁGUA	Pressão	10 atm
VÁCUO	Pressão	80 mmHg
SOLUÇÃO FINAL	Componentes	Água/Acetato de potássio
	Composição	60% em massa de sal

5.2.2.2 - NÚMERO DE EFEITOS E ÁREA DE TROCA TÉRMICA

No sistema de evaporação, de modo análogo à relação existente entre o número de estágios e os custos de capital e operacional numa coluna de destilação, o aumento do número de efeitos reduz o custo operacional, resultado de uma diminuição no consumo de vapor d'água, mas em contrapartida eleva o custo de capital. Esta relação de custos limita o número de efeitos que pode ser empregado no sistema de evaporação. Outro fator importante que restringe o aumento do número de efeitos, mantendo-se invariáveis a pressão do vapor d'água e o vácuo no último efeito, é a exigência de um potencial de temperatura suficiente para a transmissão de calor entre o vapor de um efeito e a solução em ebulição do efeito seguinte.

No projeto do sistema de evaporação de múltiplo efeito, a área de transferência de calor de cada efeito e o consumo de vapor d'água requeridos para a evaporação da solução são determinados. A relativa flexibilidade do sistema em relação ao número de efeitos leva a várias

configurações possíveis de projeto. Deste modo, o sistema de evaporação com as condições operacionais apresentadas na Tabela 5.7 é projetado admitindo-se diferentes números de efeitos. As relações existentes entre o número de efeitos e a área de troca térmica e o consumo de vapor d'água estão apresentadas nas Figuras 5.6(a) e (b), respectivamente.

A área de troca térmica, conforme indica a Figura 5.6(a), mostra-se bastante elevada quando a operação de evaporação é realizada num único efeito. Contudo, quando a evaporação se dá num sistema de duplo efeito, há uma queda abrupta no valor da área de troca térmica requerida em cada efeito. O emprego de um número de efeitos superior a 2, reduz, ainda mais, a área de troca térmica requerida nos efeitos. Entretanto, esta redução de área se torna cada vez menor, de modo que no projeto do sistema de evaporação com 6 ou mais efeitos, a área de troca térmica permanece praticamente constante. Portanto, com relação à área de troca térmica, existe um limite para o aumento do número de efeitos, a partir do qual não ocorre a redução de área. Além disso, um elevado número de efeitos aumenta, em muito, o custo de capital para realização da evaporação.

Do mesmo modo que ocorre com a área de troca térmica, a Figura 5.6(b) mostra que há uma redução acentuada no consumo de vapor d'água quando a operação de evaporação deixa de ser realizada em um único efeito e passa a ser realizada num sistema de duplo efeito. A redução que ocorre no consumo de vapor também é significativa quando o número de efeitos é aumentado de 2 para 3 e de 3 para 4. Contudo, o emprego de sistemas de evaporação com 5 ou mais efeitos não resulta em grandes diminuições no consumo de vapor, podendo-se observar que a quantidade de vapor requerida tende para um valor constante. Deste modo, o aumento excessivo do número de efeitos acarreta apenas no aumento do custo de capital, enquanto que o custo relacionado ao consumo de vapor permanece praticamente invariável.

Levando-se em consideração as várias combinações de área de troca térmica e de consumo de vapor d'água para os diferentes números de efeitos apresentadas na Figura 5.6, opta-se por realizar a evaporação da solução de acetato de potássio em um sistema de evaporação com 4 efeitos. As principais variáveis obtidas no projeto do sistema de evaporação empregado na recuperação do acetato de potássio estão apresentadas na Tabela 5.8.

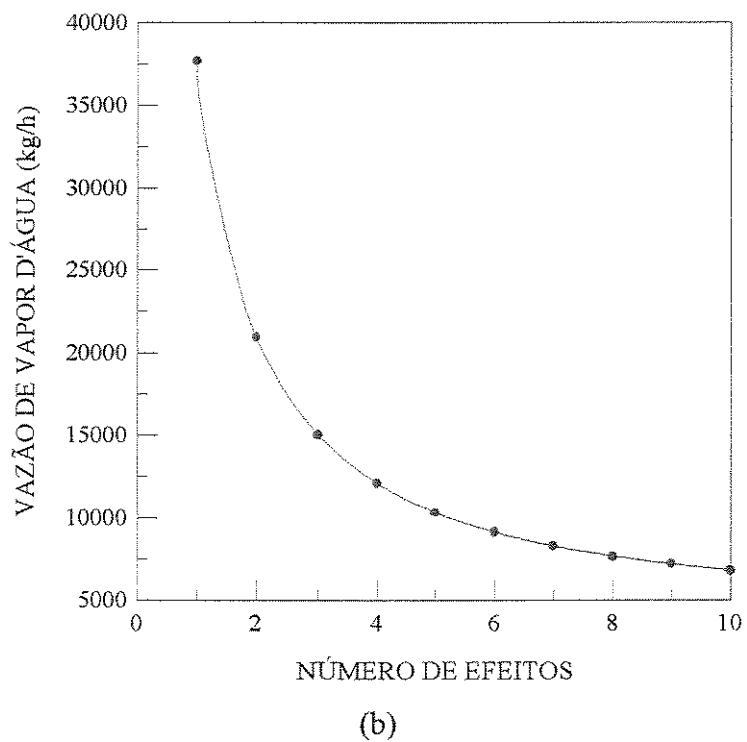
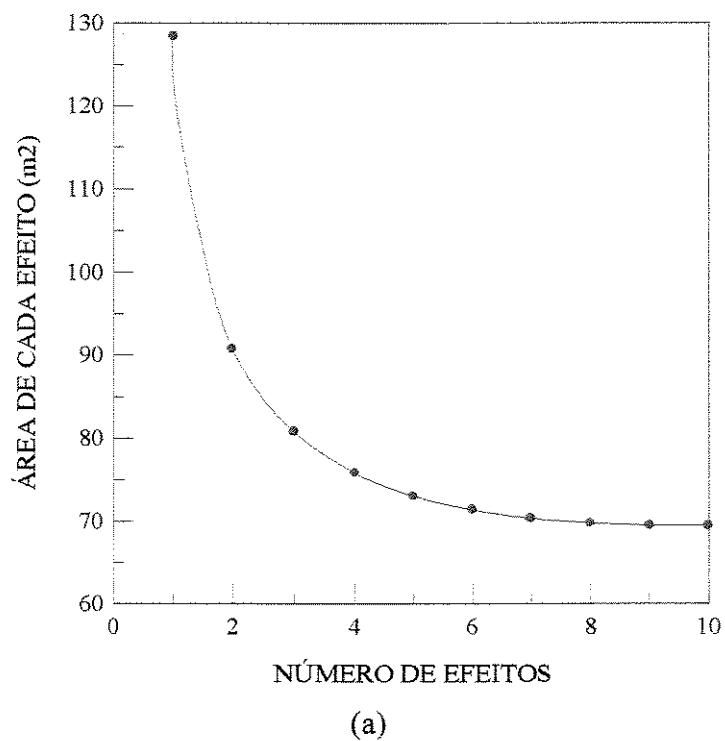


Figura 5.6 - Influência do número de efeitos no projeto do sistema de evaporação:

(a) Área de troca térmica (b) Consumo de vapor d'água

Tabela 5.8 - Resultados do projeto do sistema de evaporação

SISTEMA DE EVAPORAÇÃO	
Número de efeitos	4
Área de cada efeito	76 m ²
Vazão do vapor d'água	12.095 kg/h
Calor total	1,8639 10 ⁷ kcal/h

No projeto do sistema de evaporação, simultaneamente ao cálculo da área de troca térmica e da vazão de vapor d'água, tornam-se conhecidos, em cada efeito, a pressão de operação, as temperaturas de ebulição da água pura e da solução salina, a vazão e composição da solução de saída. A Tabela 5.9 apresenta estas variáveis para o sistema de evaporação com 4 efeitos.

Tabela 5.9 - Sistema de evaporação com 4 efeitos

Número do Efeito	Pressão de Operação (mmHg)	Temp. de Ebulição da Água (K)	Temp. de Ebulição da Solução (K)	Vazão da Solução (kg/h)	% em Massa de Acetato de Potássio
1	3.937	426,8	428,5	29.021	4,5
2	2.354	408,2	409,8	20.711	6,3
3	1.134	384,8	386,2	11.712	11,2
4	80	320,3	335,5	2.187	60,0

Os dados da Tabela 5.9 mostram que a queda de pressão entre os efeitos sucessivos garante um diferencial de temperatura entre o vapor de um efeito e a solução a ser evaporada no efeito seguinte. O aumento da temperatura de ebulição da solução aquosa de acetato de potássio em relação à temperatura de ebulição da água pura é mais significativo nos efeitos com menor pressão de operação. Analogamente, as maiores diferenças nos níveis de concentração da solução salina são observadas nos últimos efeitos.

A influência de alterações no número de efeitos do sistema de evaporação sobre as pressões e, conseqüentemente, sobre as temperaturas estabelecidas em cada efeito, pode ser observada através dos dados apresentados na Tabela 5.10 para o sistema com 3 efeitos. Ao comparar os valores da Tabela 5.10 com os da Tabela 5.9 para o sistema com 4 efeitos, observa-se que à medida que o número de efeitos é aumentado, a pressão em cada efeito correspondente também é aumentada, ou seja, no sistema de evaporação com 4 efeitos, as pressões no primeiro e segundo efeitos são maiores do que as respectivas pressões no sistema com 3 efeitos. Este aumento de pressão em efeitos correspondentes vem a compensar o aumento do número de efeitos, de modo a garantir o estabelecimento de um diferencial de temperatura suficiente para a transferência de calor.

Tabela 5.10 - Sistema de evaporação com 3 efeitos

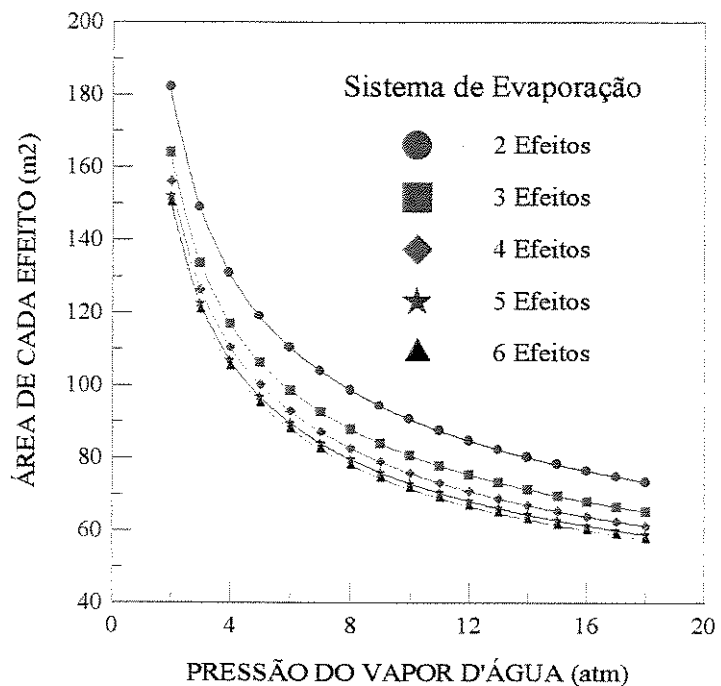
Número do Efeito	Pressão de Operação (mmHg)	Temp. de Ebulição da Água (K)	Temp. de Ebulição da Solução (K)
1	3.416	421,5	423,2
2	1.582	395,1	396,6
3	80	320,3	335,5

5.2.2.3 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DO VAPOR D'ÁGUA

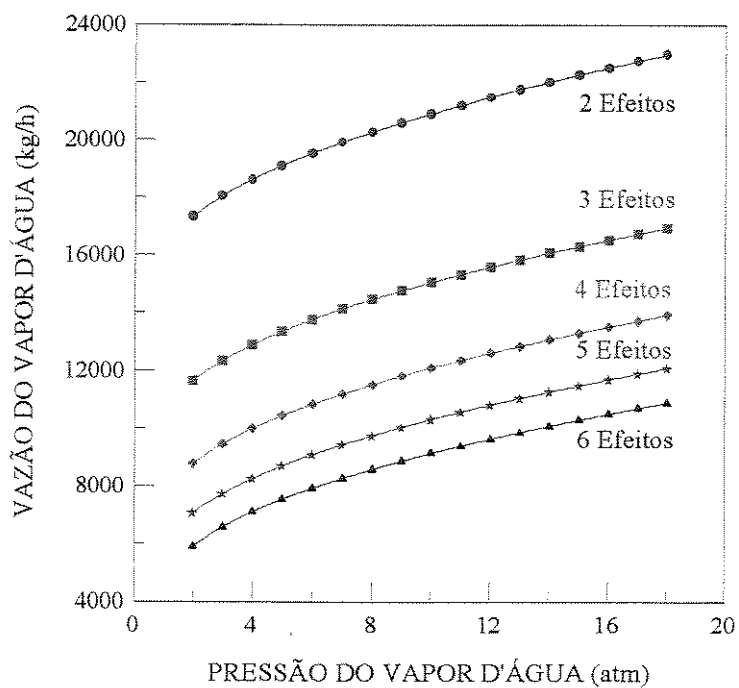
O custo operacional de um sistema de evaporação de múltiplo efeito está diretamente relacionado ao consumo do vapor d'água requerido para efetuar a tarefa determinada. Quanto maior a pressão do vapor d'água, maior é o custo para sua produção. Em adição, quanto maior a pressão do vapor d'água, maior é a espessura requerida nas paredes do equipamento para evitar a ocorrência de vazamentos, acarretando num aumento do custo de capital do sistema de evaporação.

Deste modo, o conhecimento das alterações no projeto de um sistema de evaporação de múltiplo efeito mediante variações ocorridas na pressão do vapor d'água é de fundamental importância numa análise econômica do sistema. Para o sistema de evaporação com as características da Tabela 5.7, o efeito da variação da pressão do vapor d'água sobre o seu consumo e sobre a área de troca térmica de cada efeito é apresentado nas Figuras 5.7(a) e (b), respectivamente. Visando um conhecimento mais amplo desta influência, a variação do número de efeitos do sistema de evaporação também é considerada.

A Figura 5.7(a) mostra que, independentemente do número de efeitos empregado, a área de troca térmica de cada efeito diminui à medida que a pressão do vapor d'água é aumentada acima de 2 atm. Este comportamento decorre do fato de que quanto maior a pressão do vapor, maior é a diferença de temperatura estabelecida entre os efeitos, e conseqüentemente menor a área de troca térmica necessária para efetuar a separação. Uma análise mais detalhada da Figura 5.7(a) revela que para valores de pressão do vapor d'água compreendidos entre 2 e 6 atm aproximadamente, um pequeno aumento no valor da pressão resulta numa grande redução da área de troca térmica. É nesta faixa de pressão que os maiores valores de área são observados. O aumento da pressão do vapor d'água acima de 6 atm torna as reduções no valor da área cada vez menores, até o momento em que estas reduções deixam de ser significativas. Esta relativa insensibilidade do valor da área de troca térmica com o aumento da pressão do vapor é notada a altas pressões, ou seja, acima de 12 atm.



(a)



(b)

Figura 5.7 - Influência da pressão do vapor d'água:
(a) Área de troca térmica (b) Consumo de vapor d'água

A quantidade de vapor d'água requerida na evaporação, diferente do ocorrido com a área de troca térmica, aumenta com o aumento da pressão do vapor d'água, conforme ilustra a Figura 5.7(b). Este comportamento é facilmente explicado pela diminuição do calor latente de vaporização da água com o aumento de sua temperatura de ebulição. Para compensar esta redução na quantidade de energia disponível, um aumento no consumo de vapor d'água faz-se necessário.

Assim, levando-se em consideração apenas o consumo do vapor d'água, o emprego de um vapor a baixa pressão parece ser a solução adequada para o sistema de evaporação qualquer que seja o número de efeitos. Em contrapartida, nos casos em que a pressão do vapor d'água é baixa, a área de troca térmica torna-se excessivamente elevada. Deste modo, existe um valor ótimo de pressão do vapor d'água, o qual resulta numa combinação econômica de área de troca térmica e de consumo de vapor d'água.

Com relação ao aumento do número de efeitos no sistema de evaporação, as Figuras 5.7(a) e (b) mostram que tanto a área de troca térmica quanto o consumo de vapor d'água apresentam comportamentos análogos, ou seja, para um dado valor de pressão do vapor d'água, o aumento do número de efeitos provoca reduções na área de troca térmica e no consumo de vapor d'água. Estas reduções são mais acentuadas ao se passar de um sistema de evaporação de 2 efeitos para um sistema de 3 efeitos, tornando-se cada vez menores à medida que o número de efeitos é aumentado. Observa-se que no sistema de evaporação, independentemente do vapor d'água utilizado, o aumento do número de efeitos de 4 para 6 produz áreas de troca térmica praticamente iguais. Portanto, a partir do ponto de vista da área de cada efeito é aconselhável o emprego de um sistema de evaporação com 4 efeitos.

5.2.2.4 - INFLUÊNCIA DO VÁCUO NO ÚLTIMO EFEITO

O emprego do vácuo no último efeito do sistema de evaporação é de fundamental importância no estabelecimento da força motriz para a transferência de calor entre o vapor d'água e a solução a ser evaporada. Quanto maior o vácuo no último efeito, maior é a diferença de temperatura estabelecida entre os efeitos e por conseguinte, maior é o gradiente de temperatura

disponível para efetuar a evaporação. Em contrapartida, o estabelecimento de um alto vácuo acarreta em elevados custos operacionais e de capital. Conseqüentemente, o conhecimento das relações existentes entre o vácuo no último efeito e as variáveis de projeto do sistema de evaporação torna-se necessário na realização de uma análise econômica da operação.

Para o sistema de evaporação com as condições operacionais da Tabela 5.7, a influência do vácuo estabelecido no último efeito sobre as variáveis de projeto, ou seja, a área de troca térmica e o consumo de vapor d'água é apresentada na Figura 5.8. Paralelamente às alterações no valor do vácuo, é ilustrado o comportamento do sistema mediante variações no número de efeitos de evaporação.

A Figura 5.8(a) mostra que, conforme o esperado, com a diminuição do vácuo no último efeito, há um aumento na área de troca térmica de cada efeito. Este aumento de área é necessário para compensar o decréscimo da diferença de temperatura entre os efeitos. Deste modo, enquanto o aumento do vácuo, por um lado, requer um elevado custo para a sua produção, por outro lado, reduz o custo de capital associado à área de troca térmica.

A quantidade de vapor d'água requerida no sistema de evaporação, diferente do ocorrido com a área de troca térmica, é muito pouco influenciada pela redução do vácuo no último efeito, conforme indica a Figura 5.8(b). Pode-se considerar que o consumo de vapor d'água permanece praticamente constante com o aumento da pressão no último efeito.

Com relação ao número de efeitos empregado no sistema de evaporação, as Figuras 5.8(a) e (b) mostram que tanto a área de troca térmica quanto o consumo de vapor d'água diminuem quando efeitos são acrescentados ao sistema. Contudo, a influência do vácuo estabelecido no último efeito sobre o projeto do sistema de evaporação torna-se cada vez menor à medida que o número de efeitos é aumentado.

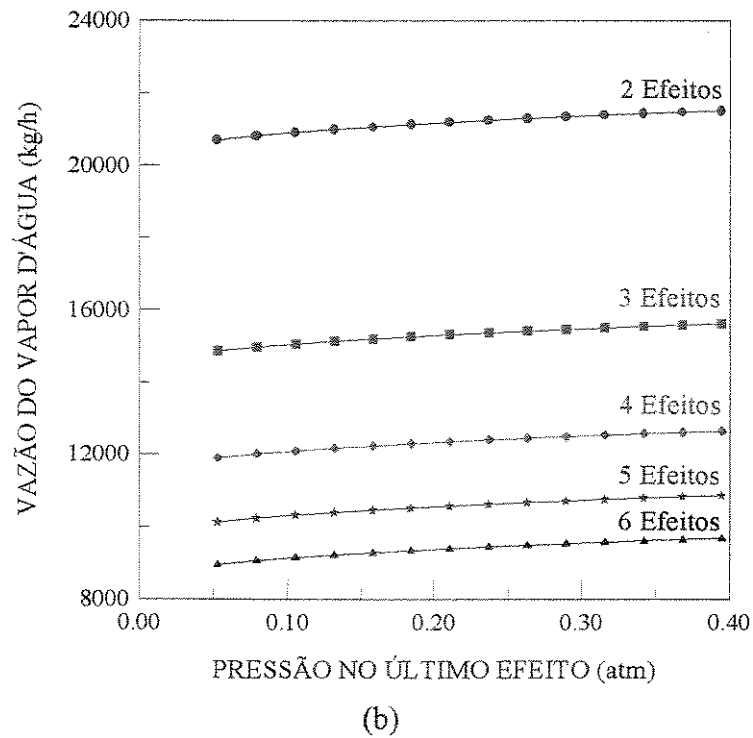
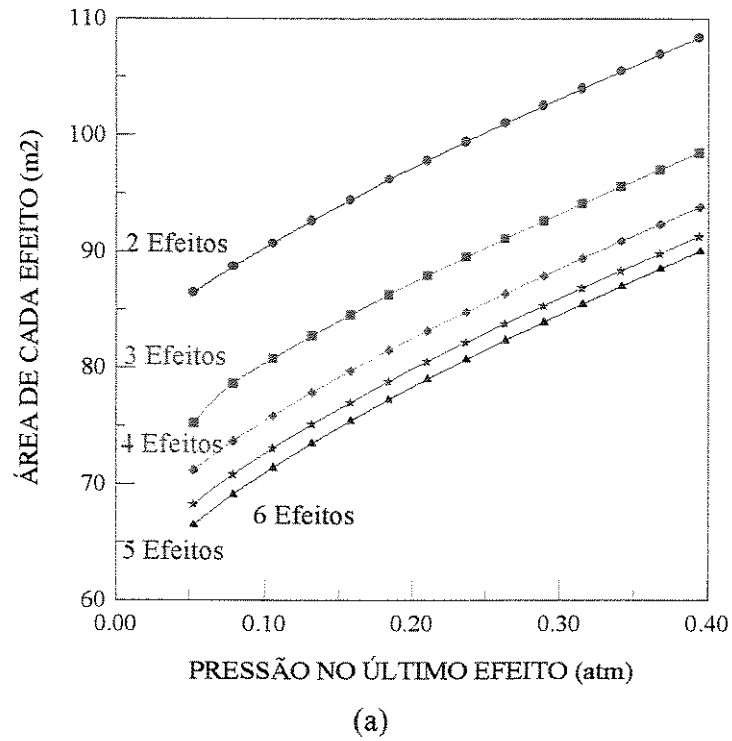


Figura 5.8 - Influência da pressão no último efeito:
(a) Área de troca térmica (b) Consumo de vapor d'água

5.2.2.5 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO FINAL DE SAL

Outro fator determinante no projeto do sistema de evaporação é o nível de concentração que deve ser atingido pela solução submetida à evaporação. É óbvio que quanto maior a concentração final da solução, maiores são os valores de área de troca térmica e de consumo de vapor d'água necessários para efetuar a evaporação desejada.

O efeito da exigência de diferentes valores finais de concentração da solução de acetato de potássio sobre o projeto do sistema de evaporação, com as especificações da Tabela 5.7, é ilustrado na Figura 5.9. Na faixa de concentração analisada, o aumento do teor de acetato de potássio na saída do sistema de evaporação faz com que o aumento de área, Figura 5.9(a), seja maior que o aumento do consumo de vapor d'água, Figura 5.9(b). Em outras palavras, a área de troca térmica é mais fortemente influenciada pela concentração final de sal do que a quantidade total de vapor d'água requerida para efetuar a evaporação. Com relação à variação do número de efeitos do sistema de evaporação, observa-se que para uma determinada concentração de acetato de potássio, as reduções de área e de consumo de vapor tornam-se cada vez menores à medida que o número de efeitos é sucessivamente aumentado. Outro fator importante mostrado pela Figura 5.9(a) é que na região de baixa concentração de acetato de potássio, a redução no valor da área de troca térmica com o aumento do número de efeitos é inferior à observada na região de alta concentração de sal.

5.2.2.6 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DA ALIMENTAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO SALINA

A solução submetida à evaporação no processo de produção de etanol anidro com alimentação diluída é, de acordo com fluxograma da Figura 3.2, o produto de fundo da coluna de destilação salina. Conseqüentemente, as características da solução alimentada no sistema de evaporação estão intimamente relacionadas às condições operacionais da coluna de destilação.

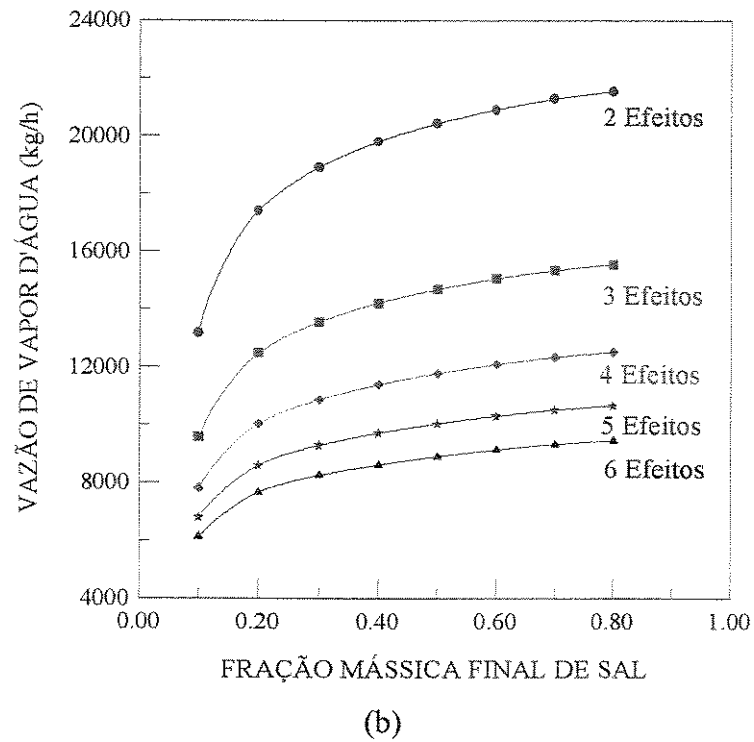
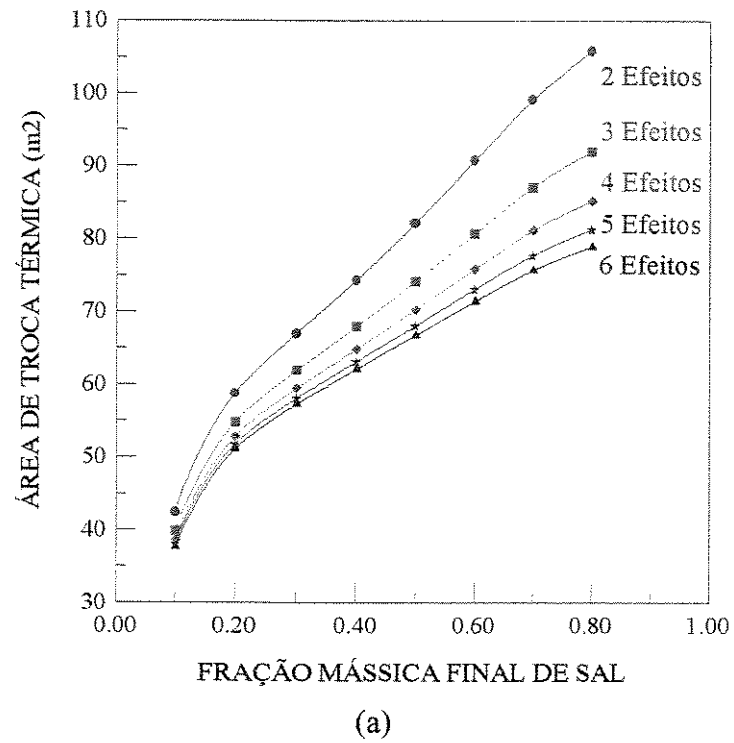


Figura 5.9 - Influência da concentração final de acetato de potássio:

(a) Área de troca térmica (b) Consumo de vapor d'água

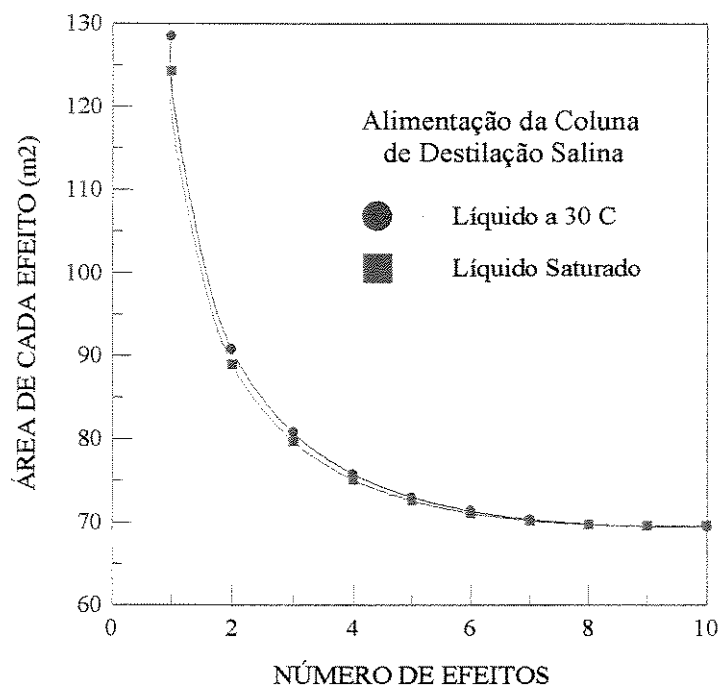
Conforme citado anteriormente, o pré-aquecimento da alimentação da coluna de destilação é uma prática comum na produção de etanol anidro. O limite máximo de aquecimento da solução aquosa diluída de etanol, de modo a mantê-la no estado líquido, é a obtenção da temperatura de saturação. Deste modo, torna-se interessante o conhecimento das alterações sofridas no projeto do sistema de evaporação quando a alimentação da coluna salina é aquecida à temperatura de saturação.

As características do produto de fundo da coluna de destilação salina, com as especificações da Tabela 5.2, quando a sua alimentação se encontra no estado de líquido saturado estão apresentadas na Tabela 5.11.

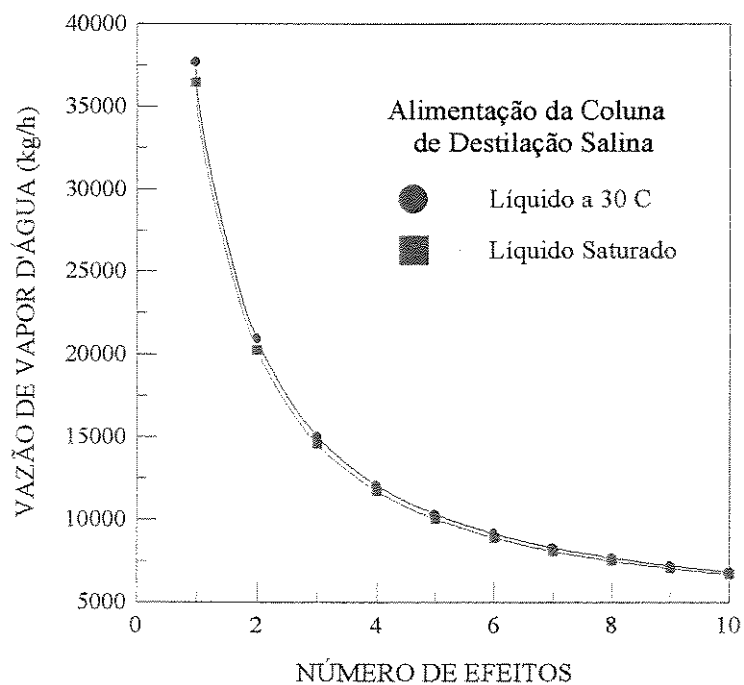
Tabela 5.11 - Produto de fundo da coluna de destilação salina com alimentação no estado de líquido saturado

COLUNA DE DESTILAÇÃO SALINA		
PRODUTO DE FUNDO	Componentes	Água/Acetato de Potássio
	Vazão	37.877 kg/h
	Composição	7,3% em massa de sal
	Temperatura	100,8°C

O resultado da alimentação deste produto de fundo no projeto do sistema de evaporação, operando com vapor d'água a 10 atm e vácuo de 80 mmHg é apresentado nas Figuras 5.10(a) e (b). O aumento da concentração de acetato de potássio na alimentação do sistema de evaporação de 3,6 para 7,3% em massa praticamente não altera a área de troca térmica e o consumo de vapor d'água requeridos na produção de uma solução com concentração final de 60% em massa de acetato de potássio.



(a)



(b)

Figura 5.10 - Influência da temperatura da alimentação da coluna de destilação salina:

(a) Área de troca térmica (b) Consumo de vapor d'água

5.2.3 - CÂMARA DE SECAGEM "SPRAY"

5.2.3.1 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Na produção de etanol anidro através do Processo com Alimentação Diluída de Etanol, a recuperação do acetato de potássio é finalizada na câmara de secagem "spray". A alimentação da câmara de secagem, de acordo com o fluxograma da Figura 3.2, corresponde à solução de saída do sistema de evaporação. Deste modo, a alimentação da câmara de secagem "spray" tem sua vazão e concentração estabelecidas pelo nível de pré-concentração admitido no sistema de evaporação. A temperatura desta alimentação depende exclusivamente da pressão de operação do último efeito. No processo em consideração, a solução aquosa com 60% em massa de acetato de potássio constitui a saída do sistema de evaporação, cujo vácuo no último efeito é 80 mmHg.

De acordo com o princípio de funcionamento da câmara de secagem "spray", a solução de alimentação, após ser convertida à forma de um "spray", entra em contato com uma quantidade considerável de ar quente, a fim de que o líquido presente nas partículas seja rapidamente evaporado. Normalmente, o valor da temperatura do ar é limitado na entrada ou saída da câmara com a finalidade de evitar problemas como combustão, explosão e instabilidade térmica.

Na câmara de secagem "spray" em estudo, a qual opera à pressão atmosférica, o ar atmosférico com umidade absoluta de 0,005 é aquecido à temperatura de 650 K antes de ser introduzido na câmara, uma vez que é desejável realizar a operação com uma temperatura relativamente alta do ar. Nesta condição, a temperatura de bulbo úmido do ar é 331,8 K, a qual corresponde à temperatura das partículas durante a secagem, uma vez que o período de secagem à taxa decrescente é negligenciado. O valor da temperatura do ar na saída da câmara é fixado em 420 K, o qual é suficientemente baixo de modo a não acarretar problemas ao acetato de potássio seco. Além disto, elevadas temperaturas do ar na saída da câmara levam a um desperdício de energia. Com relação à temperatura do produto na saída da câmara, é admitido que seu valor é aproximadamente igual à média entre a temperatura de bulbo úmido e a temperatura do ar na saída da câmara.

A Tabela 5.12 apresenta, de maneira resumida, as condições operacionais da câmara de secagem "spray" empregada na secagem completa do acetato de potássio.

Tabela 5.12 - Condições operacionais da câmara de secagem "spray"

CÂMARA DE SECAGEM "SPRAY"		
ALIMENTAÇÃO	Componentes	Água/Acetato de potássio
	Vazão	2.187 kg/h
	Composição	60% em massa de sal
	Temperatura	335,5 K
AR DE SECAGEM	Umidade na entrada	0,005
	Temperatura na entrada	650 K
	Temperatura na saída	420 K
	Temp. de bulbo úmido	331,8 K
PRODUTO	Componente	Acetato de potássio
	Vazão	1.312 kg/h
	Temperatura	Média entre 420 e 331,8 K

5.2.3.2 - DIMENSIONAMENTO DA CÂMARA

O projeto da câmara de secagem "spray" está diretamente relacionado ao tipo de atomizador utilizado, sendo a atomização a etapa mais importante na operação de secagem "spray". O atomizador determina o tamanho das partículas produzidas no "spray", como também as suas trajetórias e velocidades. O tamanho das partículas estabelece a área disponível para a transferência de calor e conseqüentemente determina a taxa de secagem. As trajetórias das partículas, de modo especial a trajetória da maior partícula, são determinantes no dimensionamento da câmara de secagem "spray", uma vez que as partículas devem estar secas ao

entrarem em contato com a parede da câmara, evitando o depósito de material molhado. Desta forma, o formato da câmara de secagem "spray" deve ser compatível com o ângulo do "spray" formado pelo atomizador.

O dimensionamento da câmara de secagem "spray", cujas condições operacionais estão indicadas na Tabela 5.12, é realizado admitindo-se como critério de projeto o fato da maior partícula estar totalmente seca ao colidir com a parede da câmara. Este critério é super conservativo, o que leva a uma câmara com dimensões superiores às realmente requeridas. Como resultado do projeto, além da determinação do diâmetro e da altura total da câmara, torna-se conhecido o valor da vazão de ar requerida para efetuar a secagem. A Tabela 5.13 ilustra as principais variáveis determinadas após o projeto da câmara de secagem "spray".

Tabela 5.13- Resultados do projeto da câmara de secagem "spray"

CÂMARA DE SECAGEM "SPRAY"		
DIMENSÃO	Raio da seção cilíndrica	2,2 m
	Altura da seção cilíndrica	2,2 m
	Altura total	6,6 m
MAIOR PARTÍCULA	Posição axial final	3,3 m
	Posição radial final	1,7 m
TÉRMINO DA ZONA DO BOCAL		1,4 m
CALOR TOTAL ENVOLVIDO		3,9035 10^5 kcal/h
VAZÃO DO AR DE SECAGEM		9.522 kg/h

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.13, observa-se que a maior partícula apresenta um deslocamento axial maior do seu deslocamento na direção radial. Este

comportamento está relacionado ao tipo de atomizador utilizado e justifica o emprego de uma câmara alta com um valor moderado de diâmetro. Na câmara em questão, é admitida a igualdade entre o raio e a altura da seção cilíndrica, enquanto que a seção cônica possui o dobro da altura da seção cilíndrica. Devido às características do "spray" e da câmara de secagem, a posição radial final da maior partícula é quem determina as dimensões da câmara. Isto pode ser visto através dos valores apresentados na Tabela 5.13, em que a altura total da câmara é muito maior que a distância axial percorrida pela maior partícula, sendo que o choque desta partícula com a parede da câmara ocorre na seção cônica. Deste modo, esta altura elevada garante que a maior partícula ao colidir com a parede da câmara, ou seja, no final de sua trajetória radial esteja completamente seca.

Outra informação contida na Tabela 5.13 mostra que o término da zona do bocal ocorre na parte cilíndrica da câmara. Para o sistema em consideração, 94,8% da quantidade de água inicial é evaporada na zona do bocal. Deste modo, fica claro que na câmara de secagem "spray", a maior parte da evaporação ocorre na zona do bocal, confirmando a importância desta zona no projeto da câmara.

O tempo de secagem das partículas que constituem o "spray" da câmara de secagem está ilustrado na Figura 5.11. De acordo com o esperado, observa-se que com o aumento do diâmetro das partículas, há um aumento no tempo de secagem, ou seja, as partículas menores secam mais rápido, enquanto que as partículas maiores levam mais tempo para estarem completamente secas. O tempo que as partículas permanecem no interior da câmara está, também, relacionado às condições do ar de secagem. É importante notar que as maiores partículas, ao mesmo tempo que estão associadas a elevados tempos de secagem, estão associadas a maiores distâncias percorridas.

5.2.3.3 - INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA ALIMENTAÇÃO

Conforme citado anteriormente, as características da alimentação da câmara de secagem "spray" estão relacionadas ao nível de concentração admitido no sistema de evaporação e à pressão de operação do último efeito. Assim, mantendo-se o vácuo no último efeito do sistema de

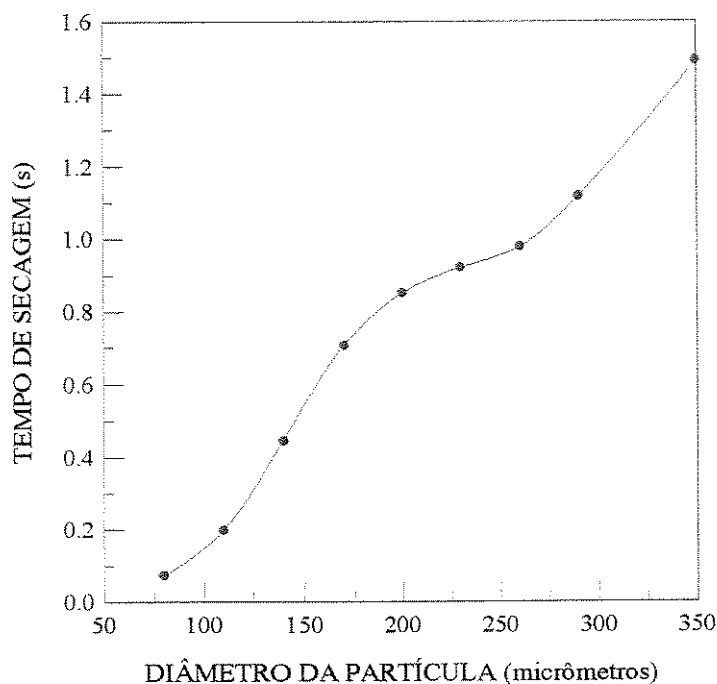
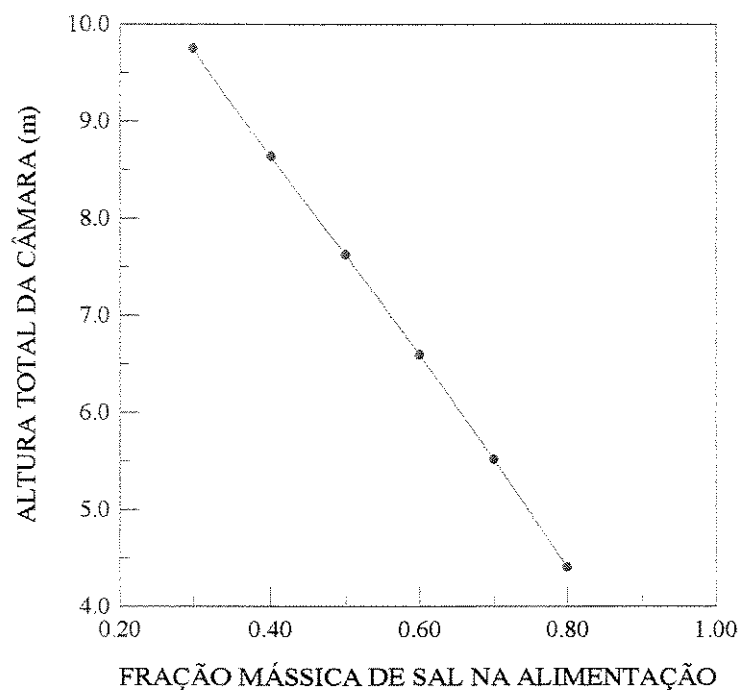


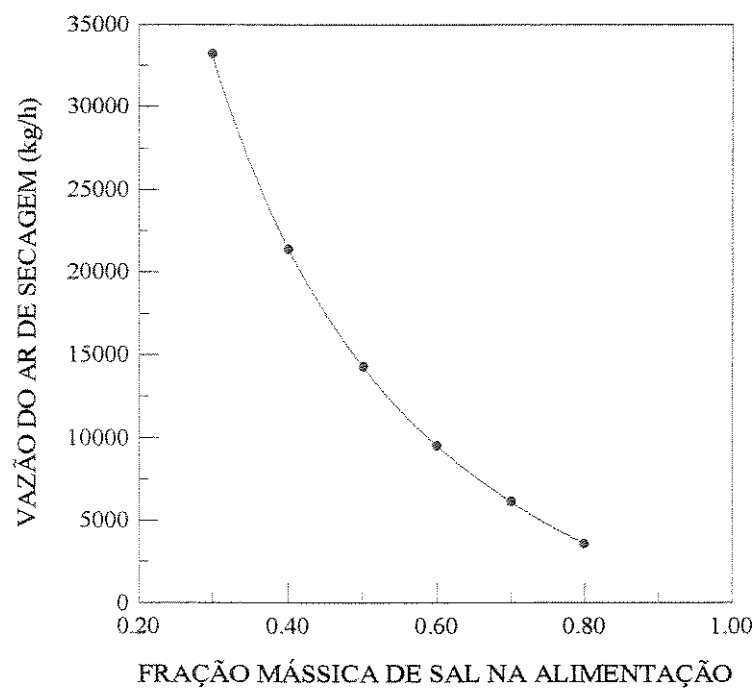
Figura 5.11 - Tempo de secagem das partículas

evaporação em 80 mmHg, a temperatura da alimentação na câmara é fixada em 335,5 K. Para esta condição de temperatura de alimentação é estudada a influência do nível de pré-concentração no sistema de evaporação sobre as dimensões da câmara, bem como sobre a vazão do ar de secagem necessária. É importante ressaltar que o ar de secagem continua à temperatura inicial de 650 K e umidade absoluta de 0,005. Para efeito de comparação entre as diversas concentrações de acetato de potássio consideradas, o valor da temperatura do ar na saída da câmara é mantido a 420 K.

Uma consequência imediata do aumento do nível de pré-concentração da solução aquosa de acetato de potássio no sistema de evaporação é a redução da vazão da solução alimentada na câmara de secagem "spray". Assim, um aumento de fração mássica de sal corresponde a uma diminuição da vazão de alimentação. O efeito de diferentes concentrações de acetato de potássio na saída do sistema de evaporação sobre o projeto da câmara de secagem "spray" está ilustrado na Figura 5.12.



(a)



(b)

Figura 5.12 - Influência da composição de acetato de potássio na alimentação:

(a) Dimensionamento da câmara (b) Vazão do ar de secagem

Na Figura 5.12(a) observa-se que o aumento no nível de pré-concentração da solução salina de alimentação resulta em câmaras com menores dimensões. Isto é óbvio, uma vez que quanto maior a concentração inicial da solução e conseqüentemente menor sua vazão, menor é a quantidade de água a ser evaporada. Deste modo, menores são as distâncias axial e radial percorridas pela maior partícula até a secagem final. No caso específico da solução de alimentação com concentração na faixa de 30 a 40% em massa de acetato de potássio, a altura da câmara de secagem "spray" mostra-se elevada. Em concentrações superiores a 40% em massa, a câmara torna-se mais baixa. Do ponto de vista do sistema de evaporação, à medida que soluções mais concentradas em acetato de potássio são requeridas, maiores são as áreas de troca térmica e os consumos de vapor d'água, uma vez que o estado de solução saturada é aproximado. Deste modo, tanto o projeto do sistema de evaporação quanto o projeto da câmara de secagem "spray" mostram que uma concentração de 60% em massa de acetato de potássio na saída do sistema de evaporação resulta em equipamentos de dimensões aceitáveis.

Com relação à vazão do ar de secagem, a Figura 5.12(b) ilustra, como era de se esperar, que com o aumento no nível de pré-concentração da solução na saída do sistema de evaporação, há uma redução na quantidade de ar requerida para a secagem completa do sólido. Observa-se que o consumo de ar cai abruptamente quando a concentração da alimentação varia de 30 a 50% em massa de acetato de potássio. Para concentrações superiores a 50% em massa, a redução na vazão de ar torna-se menos intensa. De modo análogo à Figura 5.12(a), um nível de pré-concentração de 60% em massa de acetato de potássio no sistema de evaporação resulta num valor do consumo do ar de secagem aceitável. É importante notar que quanto maior a vazão do ar de secagem, maior é o consumo de energia requerido em seu aquecimento.

Em adição à Figura 5.12(a), a Figura 5.13 mostra a facilidade de secagem do acetato de potássio a altas concentrações da alimentação através da redução do tempo de secagem das partículas. Assim, quanto maior a concentração inicial da solução, menor é o tempo que cada partícula leva para estar completamente seca. Além disto, à medida que a solução de alimentação se torna mais concentrada em acetato de potássio, menor é a diferença entre os tempos de secagem da maior e da menor partícula.

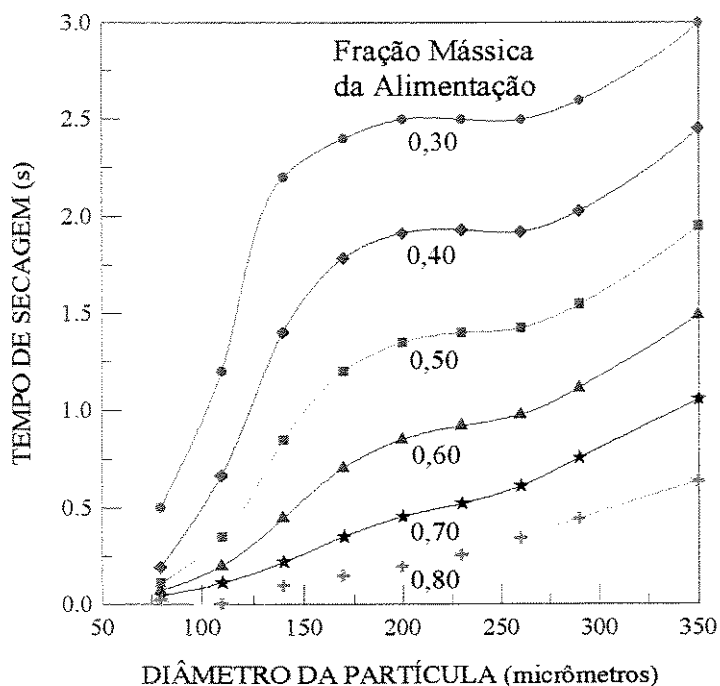


Figura 5.13 - Influência da composição da alimentação sobre o tempo de secagem

As alterações da concentração e conseqüentemente da vazão da solução de saída do sistema de evaporação refletem diretamente na quantidade de energia envolvida na secagem do sólido na câmara "spray". A Figura 5.14 mostra que à medida que a alimentação se torna mais concentrada em acetato de potássio, menor é a quantidade de energia envolvida no processo, já que menor é a quantidade de água a ser evaporada. Analogamente à vazão do ar de secagem, o fluxo de calor cai abruptamente quando a concentração da alimentação é aumentada de 30 para 30% em massa de sal, sendo que em concentrações superiores a 50% a redução no fluxo de calor é menos intensa.

A Tabela 5.14 ilustra o fato de que o término da zona do bocal ocorre em alturas cada vez menores a partir do topo da câmara à medida que a concentração da alimentação se eleva. Deste modo, em alimentações diluídas, as partículas percorrem uma maior distância axial até que a igualdade entre as vazões do ar de secagem e do arraste, a qual determina o término da zona do bocal, seja alcançada. Este fato está associado à elevada vazão do ar de secagem e a grande quantidade de água a ser evaporada em alimentações diluídas. Os dados da Tabela 5.14 confirmam que, independentemente da concentração da alimentação, a maior parte da evaporação da solução ocorre na zona do bocal.

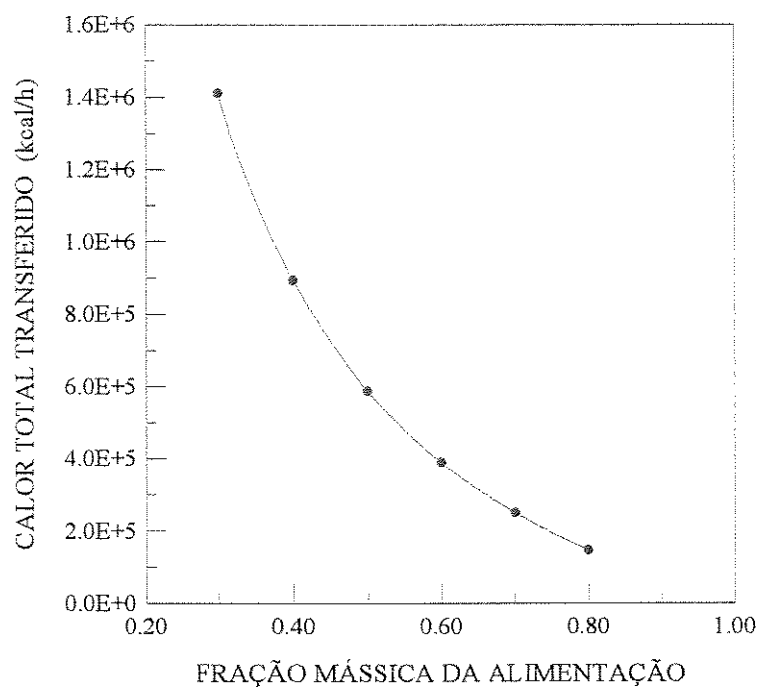


Figura 5.14 - Influência da composição da alimentação sobre o fluxo de calor

Tabela 5.14 - Influência da concentração de alimentação sobre a zona do bocal

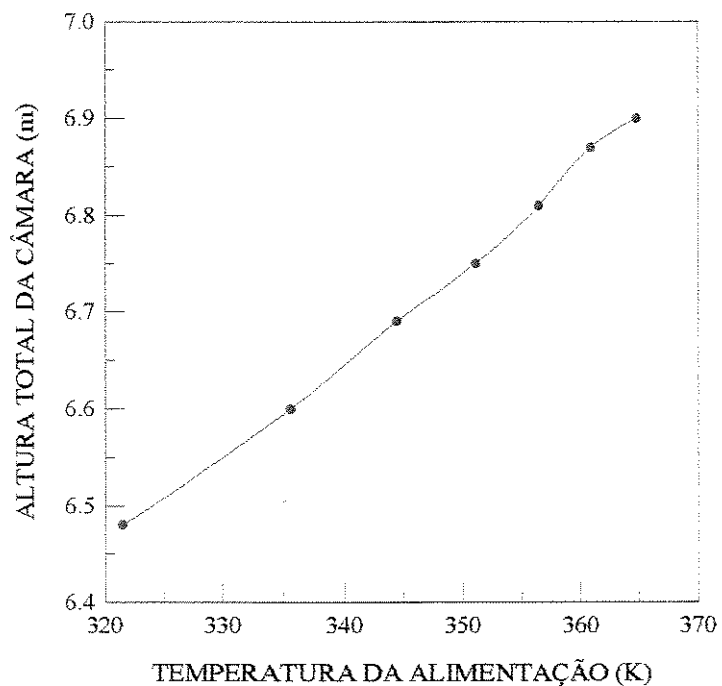
Sal na Alimentação (% em massa)	Término da Zona do Bocal (m)	% de Água Evaporada
30	2,2	97,9
40	1,9	97,1
50	1,7	96,2
60	1,4	94,8
70	1,1	91,8
80	0,7	84,3

5.2.3.4 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DA ALIMENTAÇÃO

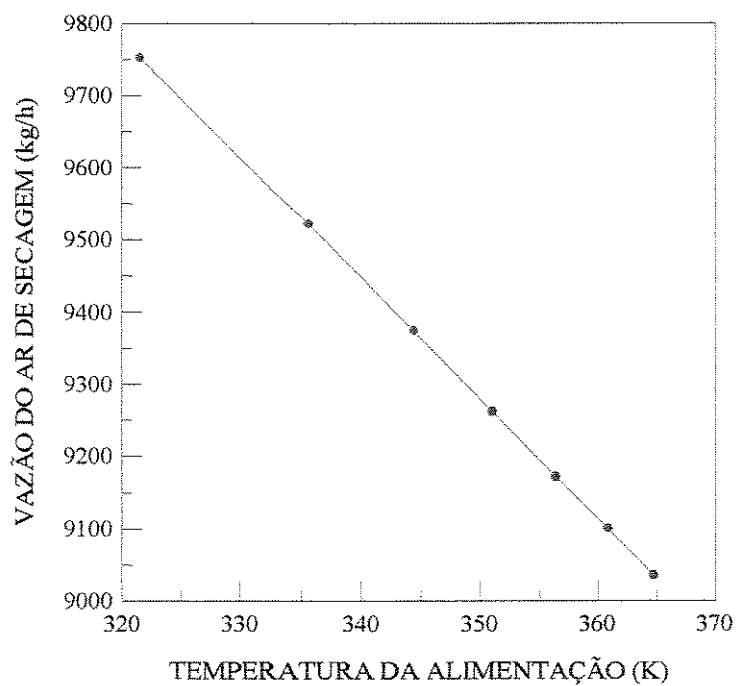
O fato da alimentação da câmara de secagem "spray" estar diretamente associada ao sistema de evaporação faz com que alterações no valor do vácuo estabelecido no último efeito resultem em alimentações com diferentes temperaturas. Deste modo, torna-se necessário o conhecimento do comportamento da câmara de secagem "spray" mediante alterações na temperatura de sua alimentação.

Com a finalidade de analisar o efeito da temperatura da alimentação sobre o projeto da câmara de secagem "spray" com as características da Tabela 5.12, o vácuo no último efeito do sistema de evaporação é variado de 40 a 280 mmHg, o que equivale a uma variação de temperatura de 322 a 365 K. As condições do ar de secagem na entrada e saída da câmara permanecem inalteradas.

A influência da temperatura da alimentação sobre o projeto da câmara de secagem "spray" está apresentada na Figura 5.15. De acordo com a Figura 5.15(a), a variação da temperatura da alimentação não provoca alterações significativas no dimensionamento da câmara de secagem. Analogamente, a vazão do ar de secagem, também, é pouco afetada pela temperatura da alimentação, conforme indica a Figura 5.15(b). Contudo, ao contrário do que ocorre com a altura total da câmara, o aumento da temperatura da alimentação provoca reduções, ainda que pequenas, na vazão do ar de secagem. Este comportamento está relacionado à temperatura das partículas no interior da câmara de secagem, a qual é igual à temperatura de bulbo úmido do ar. Nos casos em que a temperatura da alimentação é inferior à temperatura de bulbo úmido, é necessário o aquecimento das partículas, o qual é realizado às custas de um aumento na vazão do ar de secagem, de modo a manter a temperatura do ar na saída da câmara inalterada. Para as temperaturas da alimentação superiores à temperatura de bulbo úmido, ocorre um resfriamento inicial das partículas, contribuindo para uma pequena redução no consumo de ar. Assim, esta redução de vazão é compensada por um aumento nas dimensões da câmara de modo a garantir que toda água seja removida das partículas.



(a)



(b)

Figura 5.15 - Influência da temperatura da alimentação:
(a) Dimensionamento da câmara (b) Vazão do ar de secagem

A Figura 5.16, em confirmação à Figura 5.15(a), mostra que a influência da temperatura da alimentação sobre o tempo de secagem das partículas é muito pequena, resultando em pequenas alterações nas dimensões da câmara. Observa-se que para as partículas com diâmetros compreendidos entre 80 e 230 μm , os tempos de secagem permanecem inalterados com o aumento da temperatura da alimentação. Contudo, os tempos de secagem das partículas maiores apresentam um pequeno acréscimo com o aumento da temperatura da alimentação. Isto se deve ao fato das temperaturas de entrada e saída do ar de secagem permanecerem inalteradas, enquanto que o valor de sua vazão é reduzido, o que exige que as partículas permaneçam por mais tempo no interior da câmara até a secagem completa.

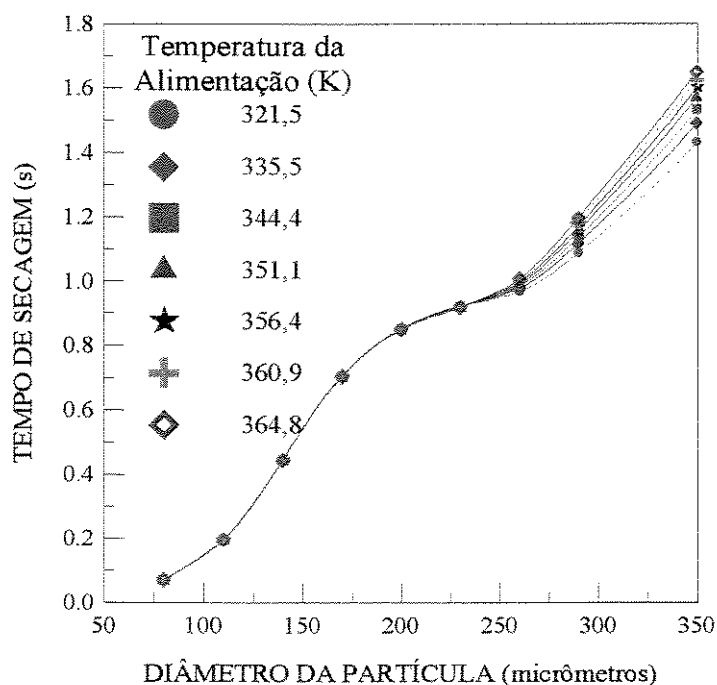


Figura 5.16 - Influência da temperatura da alimentação sobre o tempo de secagem

5.2.3.5 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO AR NA ENTRADA

Outro caso estudado diz respeito à influência da temperatura de entrada do ar de secagem sobre a câmara de secagem "spray", mantendo-se fixos os valores de sua umidade e vazão. Esta situação simula o caso em que uma determinada vazão de ar com sua respectiva umidade não é

aquecida até a temperatura desejada, ou o que é mais difícil, é aquecida além da temperatura estipulada.

Os valores de temperatura, vazão e concentração da solução salina submetida à secagem são aqueles apresentados na Tabela 5.12. Os valores da umidade absoluta e da vazão do ar na entrada são mantidos em 0,005 e 9.522 kg/h, respectivamente. Deste modo, a temperatura do ar na saída da câmara de secagem passa a ser uma variável calculada.

Uma consideração adicional relacionada ao ar de secagem é o fato de sua temperatura de bulbo úmido ser função da temperatura de bulbo seco e da umidade nas condições de entrada da câmara. Desde modo, é necessária a reavaliação da temperatura de bulbo úmido a cada variação da temperatura do ar. A Figura 5.17 apresenta os valores da temperatura de bulbo úmido correspondentes ao aumento da temperatura do ar na entrada da câmara de 550 para 800 K. Observa-se que o valor da temperatura de bulbo úmido é pouco influenciada pela grande variação considerada na temperatura de bulbo seco.

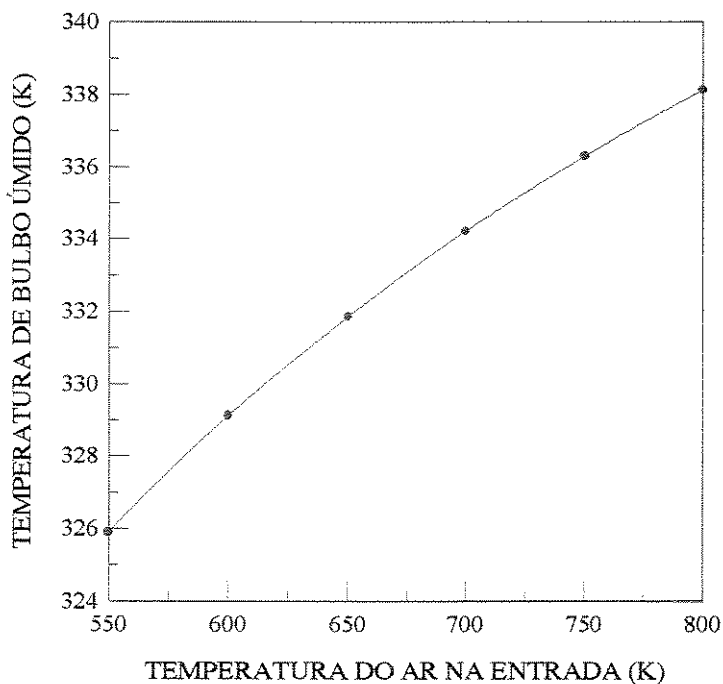
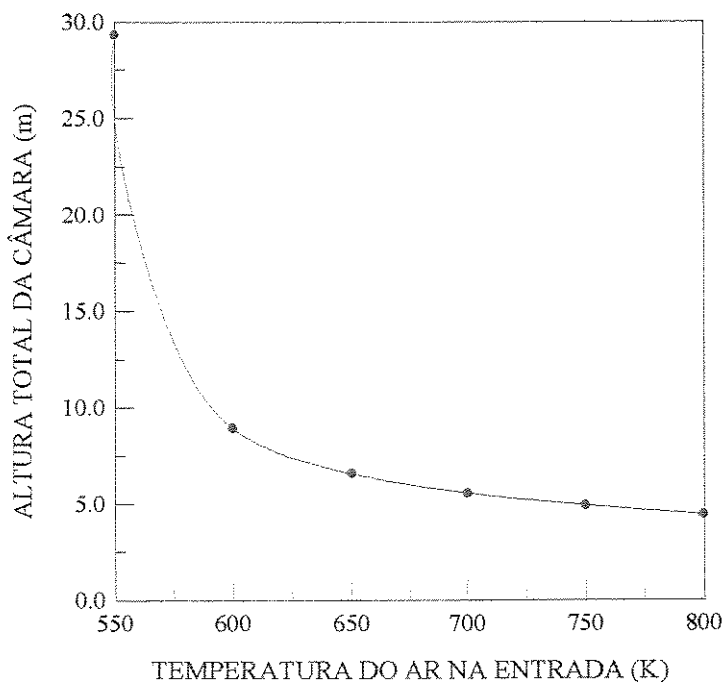


Figura 5.17 - Temperatura de bulbo úmido do ar de secagem

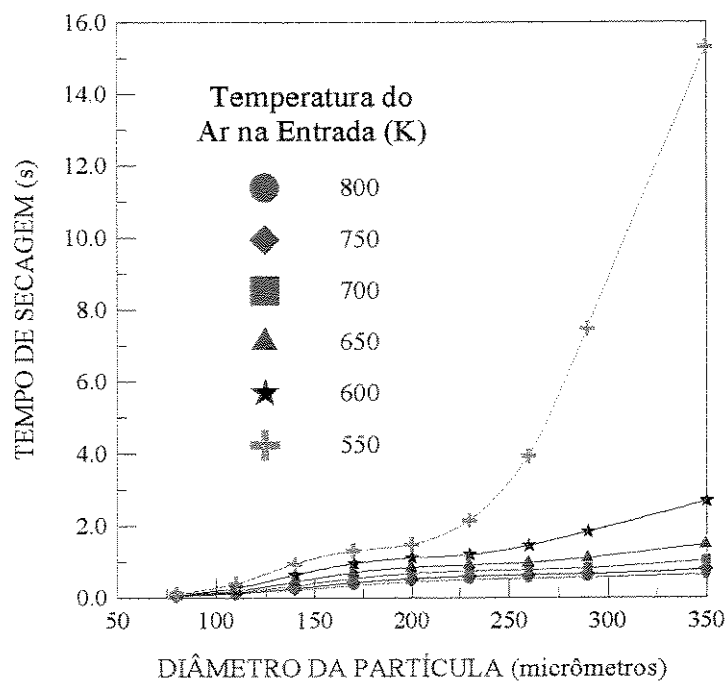
O efeito do variação da temperatura do ar na entrada da câmara de secagem "spray" sobre o dimensionamento da câmara e o tempo de secagem das partículas está ilustrado nas Figuras 5.18(a) e (b), respectivamente. A quantidade de água a ser removida da solução de alimentação até a secagem completa do sólido independe da temperatura em que o ar se encontra. Deste modo, quando a temperatura do ar na entrada da câmara é aumentada, mantendo-se constante sua vazão, maior é a quantidade de energia, na forma de calor, disponível para efetuar a evaporação. Este aumento na disponibilidade de energia faz com que as partículas sejam secas mais rapidamente como indica a Figura 5.18(b). As partículas, por sua vez, permanecendo menos tempo no interior da câmara, percorrem menores distâncias axial e radial, resultando numa câmara de secagem com menores dimensões, o que pode ser observado através da Figura 5.18(a).

Observando-se mais atentamente os gráficos da Figura 5.18, fica claro que temperaturas do ar de entrada inferiores a 650 K fazem com que o tempo de secagem da maior partícula seja excessivamente elevado, resultando em câmaras muito altas. Contudo, o emprego de um ar de secagem com temperatura superior a 650 K não causa grandes reduções no tamanho da câmara. Assim, o aumento no consumo de energia para o aquecimento do ar acima desta temperatura não é compensado pela redução nas dimensões da câmara. O aumento da temperatura do ar na entrada da câmara resulta num aumento de sua temperatura de saída, uma vez que a quantidade de água a ser evaporada permanece constante. A Figura 5.19 ilustra a relação existente entre a temperatura do ar na entrada e saída da câmara.

Um fator importante que restringe a temperatura do ar de secagem a ser utilizado na câmara de secagem "spray" é a sensibilidade do produto a altas temperaturas. Na câmara de secagem "spray", o produto fica sujeito a duas diferentes temperaturas: a temperatura de bulbo úmido do ar durante a secagem e a temperatura do ar na saída da câmara. Deste modo, estes valores resultantes de temperatura devem ser devidamente analisados no projeto da câmara de secagem "spray". No caso da secagem do acetato de potássio, este cuidado foi levado em consideração. De acordo com dados disponíveis na literatura, a fusão do acetato de potássio ocorre a 565 K (Vercher e colaboradores, 1993) e sua decomposição numa atmosfera de ar inicia-se a 613 K (Gábor e Pöpl, 1977). Na faixa de temperatura do ar de secagem considerada, 550 a 800 K, a temperatura de bulbo úmido do ar varia de 326 a 338 K aproximadamente, não oferecendo riscos de degradação do sal. Do mesmo modo, a temperatura do ar na saída da câmara não oferece



(a)



(b)

Figura 5.18 - Influência da temperatura do ar na entrada da câmara:

(a) Dimensionamento da câmara (b) Tempo de secagem

riscos ao produto, uma vez que seu valor máximo é de aproximadamente 550 K para uma alimentação com 800 K. Contudo, é aconselhável, do ponto de vista da exposição do material à alta temperatura, que este valor de temperatura de saída do ar seja evitado, uma vez que se aproxima da temperatura de fusão do sal.

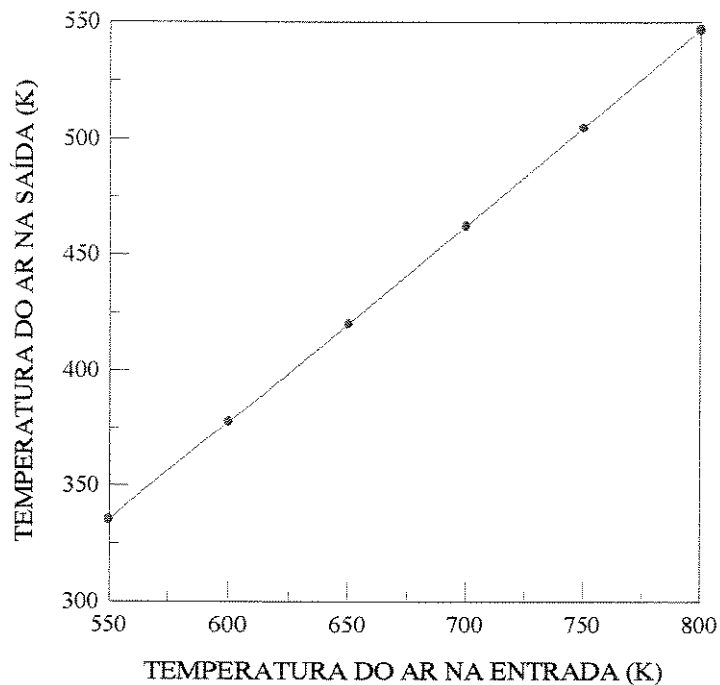


Figura 5.19 - Influência da temperatura do ar na entrada da câmara sobre sua temperatura de saída

5.2.3.6 – INFLUÊNCIA DA UMIDADE DO AR NA ENTRADA

Outro fator que merece especial atenção no desempenho da câmara de secagem "spray" é a umidade do ar de secagem. O calor que o ar a alta temperatura fornece às partículas do "spray" não é suficiente, por si só, para promover uma secagem satisfatória. A remoção do líquido presente nas partículas depende, também, da umidade do ar nas suas vizinhanças. Deste modo, para manter altas taxas de secagem é necessário que o ar esteja suficientemente quente e com baixa umidade.

Uma situação que pode ocorrer freqüentemente durante a operação de uma câmara de secagem "spray", é a alteração da umidade do ar de secagem, ainda que sua vazão e temperatura permaneçam invariáveis. Para simular esta situação na câmara de secagem "spray" com as características da alimentação apresentadas na Tabela 5.12, a umidade absoluta do ar é variada de 0,001 a 0,018. A variação da umidade do ar é restrita pela umidade de saturação à temperatura ambiente, a qual corresponde a temperatura do ar antes de ser aquecido. Os valores da temperatura do ar na entrada da câmara e sua respectiva vazão continuam inalterados.

Como foi dito anteriormente, a temperatura de bulbo úmido do ar é função da temperatura de bulbo seco e da umidade. Assim, a variação da umidade do ar provoca alterações na temperatura de bulbo úmido, a qual está representada na Figura 5.20 para a faixa de umidade considerada. Observa-se que a variação de umidade não acarreta variações significativas na temperatura de bulbo úmido.

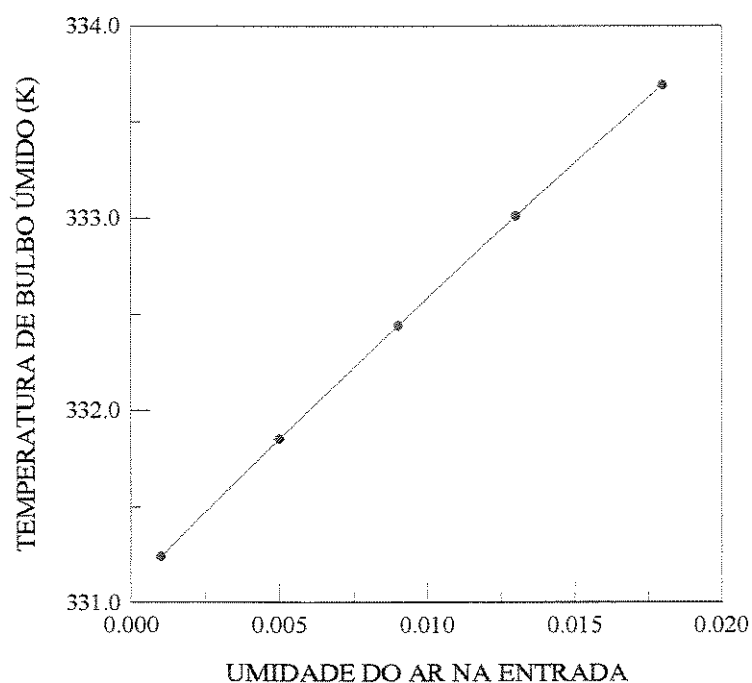


Figura 5.20 - Temperatura de bulbo úmido do ar de secagem

Considerando a influência da umidade do ar sobre o projeto da câmara de secagem "spray", a Figura 5.21 mostra que o tempo de secagem das partículas é muito pouco influenciado pelo aumento da umidade do ar. Conseqüentemente, alterações significativas não ocorrem no tamanho da câmara de secagem, sendo que os cálculos de dimensionamento da câmara na faixa de umidade considerada mostram que a altura total da câmara permanece praticamente constante.

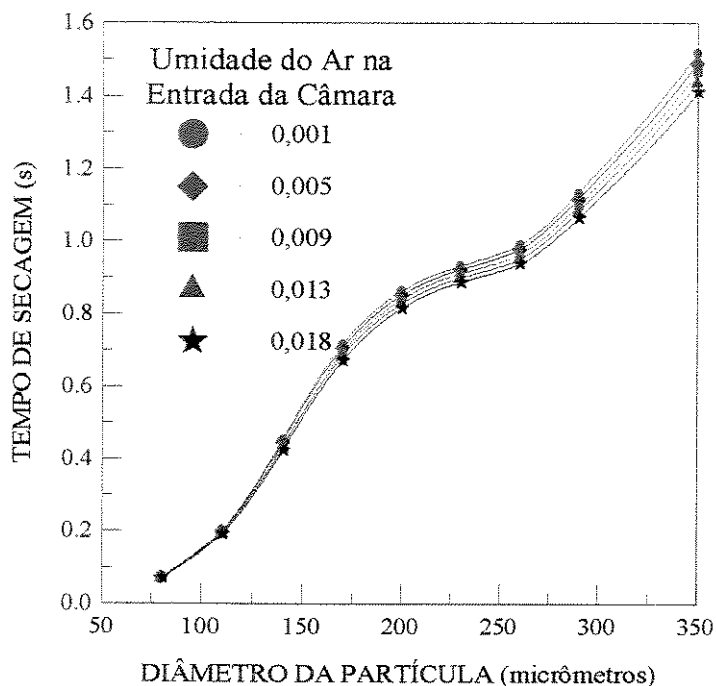


Figura 5.21 - Influência da umidade do ar no tempo de secagem

Uma análise minuciosa da Figura 5.21 mostra uma leve diminuição no tempo de secagem das partículas com o aumento da umidade do ar. O esperado era que o aumento da umidade tornasse a secagem do sólido mais difícil. Contudo, o pequeno aumento ocorrido na temperatura da partícula, ou seja, na temperatura de bulbo úmido, prevalece sobre o efeito do aumento da umidade do ar. Deste modo, a secagem de uma partícula com maior temperatura num ar, cuja vazão e temperatura inicial são fixas, ocorre mais facilmente. A temperatura de saída do ar, também, é muito pouco influenciada pelo aumento de umidade considerado, sendo que seus valores estão compreendidos em torno de 419 e 425 K.

5.2.3.7 – INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE AR

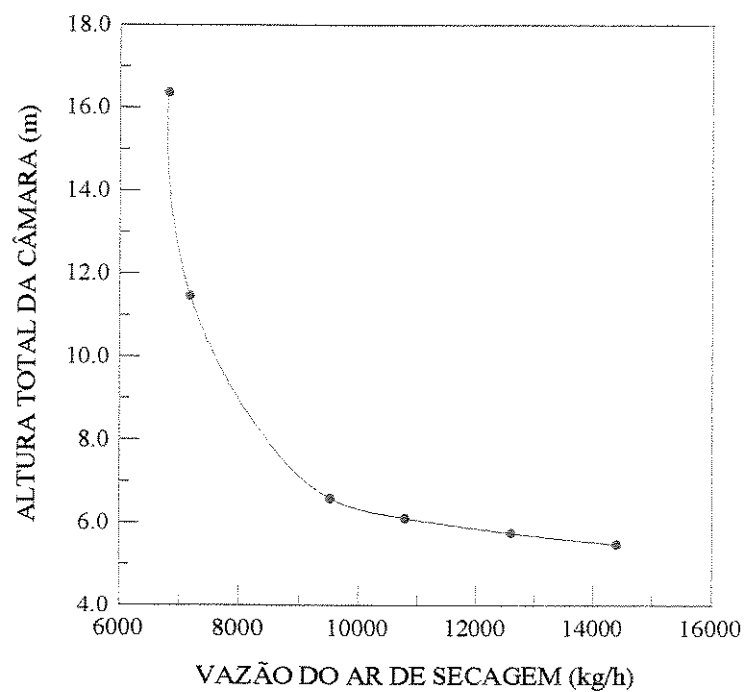
Para completar o estudo da influência do ar de secagem sobre a câmara de secagem "spray" é considerado o caso em que sua vazão sofre variações, enquanto sua temperatura e umidade na entrada da câmara permanecem inalteradas. As condições da solução de alimentação continuam iguais àsquelas da Tabela 5.12.

As Figuras 5.22(a) e (b) mostram que a secagem completa do sólido se torna mais difícil à medida que a vazão de ar diminui, sendo que um maior tempo de secagem e conseqüentemente um maior tamanho de câmara são requeridos. Pode-se concluir que é inviável a redução da vazão de ar abaixo de 9.522 kg/h, uma vez que o tamanho da câmara e o tempo de secagem da maior partícula se tornam excessivos pelo fato da temperatura do ar na saída, conforme ilustra a Figura 5.23, se aproximar da temperatura da partícula, reduzindo a diferença de temperatura para a transferência de calor.

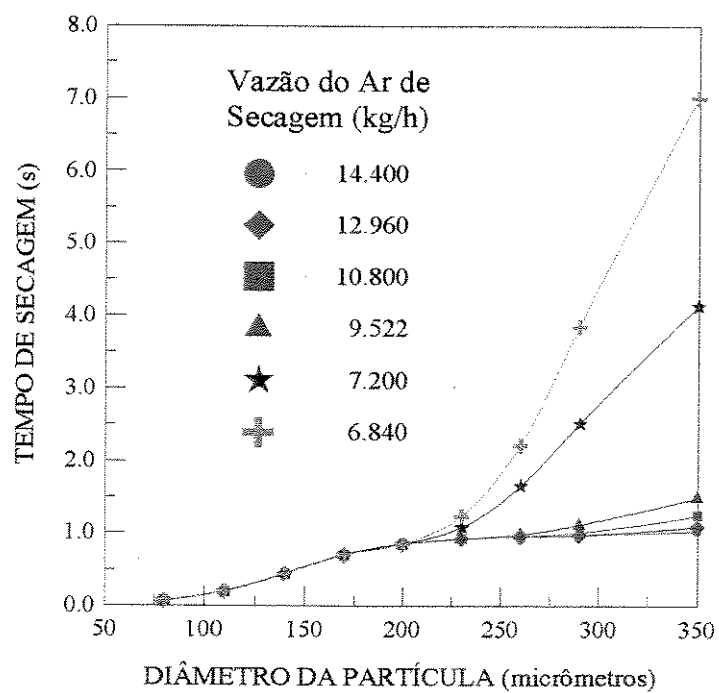
5.2.3.8 – PERFIL DE TEMPERATURA DO AR E PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS

Finalizando a análise da câmara de secagem "spray" empregada no Processo com Alimentação Diluída de Etanol são considerados o comportamento da temperatura do ar no interior da câmara, bem como as alterações de concentração e diâmetro das partículas durante a secagem.

Para a câmara de secagem "spray" com as condições operacionais indicadas na Tabela 5.12, a variação de temperatura do ar na distância axial a partir do topo da câmara está representada na Figura 5.24. É importante ressaltar que o perfil de temperatura do ar obtido é similar ao perfil de temperatura do ar apresentado por Gauvin e Katta (1976) na secagem do nitrato de sódio. O comportamento da temperatura do ar observado está diretamente relacionado à zona em que o ar se encontra, isto é, a zona do bocal ou a zona de livre arraste. Para a câmara em consideração, a zona do bocal termina a uma distância de 1,4 m a partir do topo da câmara. Assim, inicialmente a temperatura do ar sofre uma queda abrupta em seu valor, devido à pequena quantidade de ar que entra no interior do "spray" a fim de realizar a transferência de calor e massa. À medida que as



(a)



(b)

Figura 5.22 - Influência da vazão do ar de secagem:
(a) Dimensionamento da câmara (b) Tempo de secagem

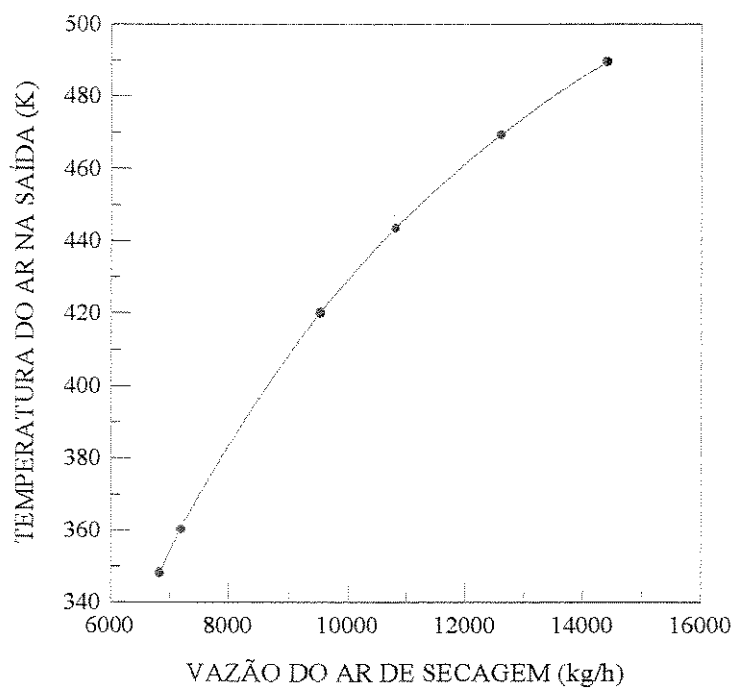


Figura 5.23 - Influência da vazão do ar de secagem sobre sua temperatura de saída

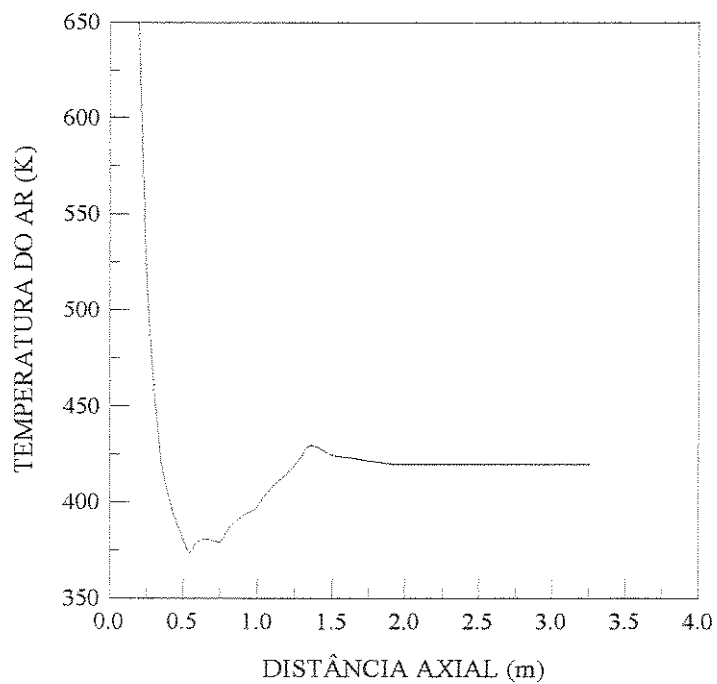


Figura 5.24 - Perfil de temperatura do ar de secagem

partículas do "spray" se deslocam para baixo na câmara, a quantidade de ar que entra em contato com o "spray" aumenta, aumentando a temperatura do ar até o final da zona do bocal, quando todo ar passa a entrar em contato com as partículas. A partir deste ponto, inicia-se a zona de livre arraste, na qual apenas uma pequena parcela da solução resta para ser evaporada, de modo que a temperatura do ar sofre um pequeno decréscimo, atingindo um valor que permanece constante até a saída da câmara.

As variações ocorridas, durante o tempo de secagem, nas concentrações e nos diâmetros das quatro maiores partículas estão apresentadas nas Figuras 5.25(a) e (b), respectivamente. Observa-se que para as partículas maiores, as taxas de variação da concentração são inferiores às das partículas menores.

Com relação à temperatura das partículas no final da operação de secagem, é observado que as maiores partículas apresentam temperaturas próximas à temperatura do ar de secagem na saída da câmara, enquanto que as menores partículas possuem temperaturas próximas à temperatura de bulbo úmido do ar. Este fato confirma a suposição da temperatura do produto ser considerada igual à média entre a temperatura do ar na saída da câmara e a temperatura de bulbo úmido.

5.2.4 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO

O fluxograma do Processo com Alimentação Diluída de Etanol, incluindo os valores de vazão, composição e temperatura de todas as correntes associadas às etapas de produção de etanol anidro e de recuperação do acetato de potássio, está representado na Figura 5.26.

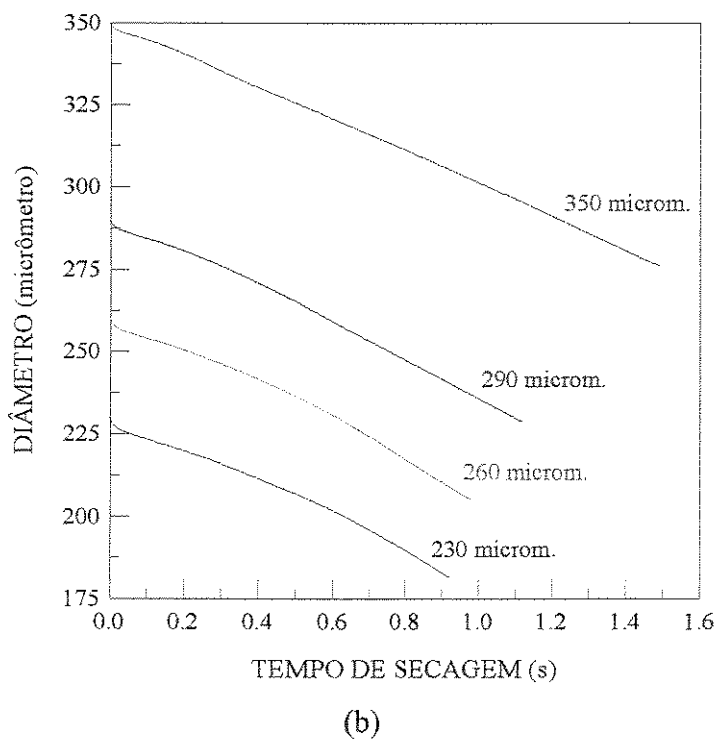
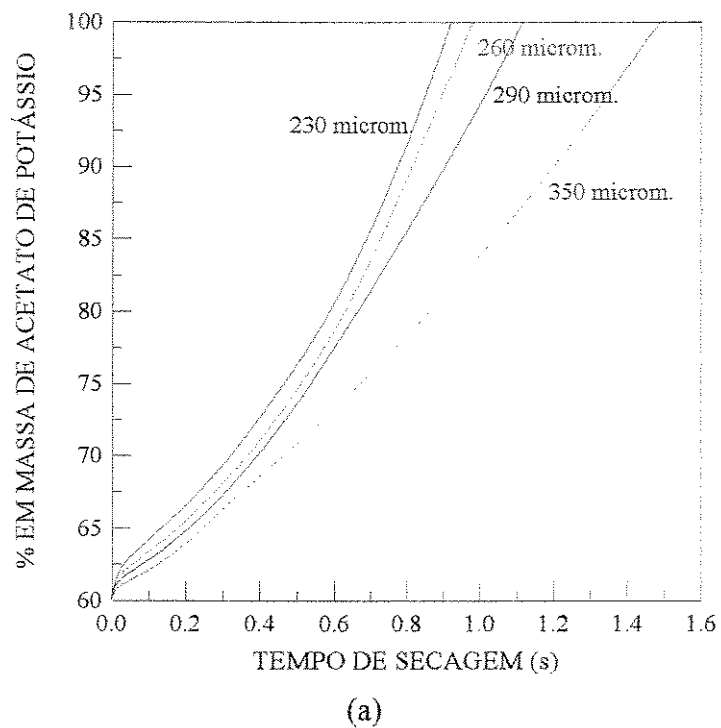


Figura 5.25 - Propriedades das quatro maiores partículas durante a secagem:

(a) Concentração (b) Diâmetro

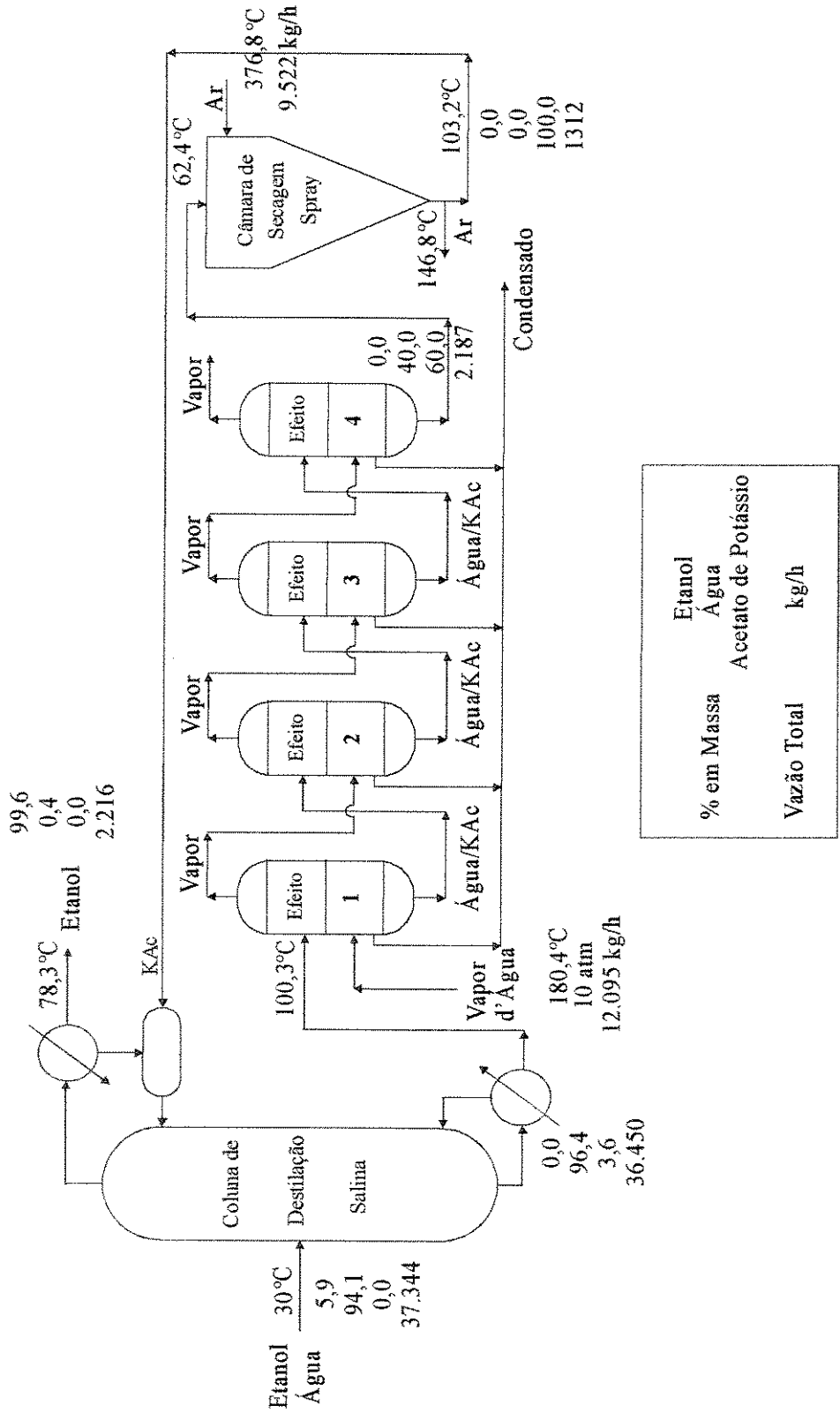


Figura 5.26 - Processo com Alimentação Diluída de Etanol

5.3 - PROCESSO COM ALIMENTAÇÃO CONCENTRADA DE ETANOL

Uma possibilidade a ser analisada na produção de etanol anidro via destilação extrativa salina é o emprego de uma coluna de destilação, operando sem sal, com a finalidade de remover uma grande parte da água presente na alimentação aquosa diluída de etanol, conforme proposto no fluxograma da Figura 3.3.

A alimentação de uma solução concentrada de etanol na coluna de destilação salina faz com que uma menor quantidade de acetato de potássio seja requerida para a obtenção do etanol anidro com a especificação desejada. Conseqüentemente, o produto de fundo da coluna de destilação salina, o qual é enviado para a etapa de recuperação do sal, consiste de uma solução aquosa concentrada em acetato de potássio. O fato desta solução salina estar previamente concentrada elimina a necessidade de um sistema de evaporação de múltiplo efeito na etapa de recuperação do sal. Deste modo, a recuperação do acetato de potássio é realizada unicamente na câmara de secagem "spray".

No estudo deste processo alternativo de produção de etanol anidro através da destilação extrativa salina, os equipamentos também são calculados individualmente e posteriormente conectados entre si para a simulação global da planta. De modo análogo ao processo anterior, na etapa de produção de etanol são determinados o número de estágios e a razão de refluxo requeridos em cada coluna de destilação e na etapa de recuperação do sal são determinados o tamanho da câmara de secagem "spray" e a vazão de ar requerida para a secagem completa do acetato de potássio.

5.3.1 -COLUNA DE DESTILAÇÃO PRÉ-CONCENTRADORA

O primeiro equipamento a ser estudado no Processo com Alimentação Concentrada de Etanol é a coluna de destilação pré-concentradora, a qual opera na ausência de sal e à pressão atmosférica. De modo análogo ao processo anterior, a alimentação desta coluna é a solução aquosa diluída de etanol, proveniente da fermentação do caldo de cana-de-açúcar, com um teor de etanol de 2,4% molar, temperatura de 30°C e vazão de 2.000 kmol/h.

A pureza do destilado produzido pela coluna de destilação pré-concentradora é limitada pela composição do azeótropo etanol-água, a qual corresponde ao maior grau de separação possível de ser alcançado na ausência de um agente de separação. Para evitar o emprego de um elevado número de estágios nesta coluna, o teor de etanol no destilado é fixado em 60% molar, de modo que sua vazão é mantida no valor de 80 kmol/h.

Ao contrário da coluna de destilação salina, a eficiência de Murphree do prato na separação da mistura etanol-água na ausência de sal é admitida como sendo igual a 70%. As condições operacionais da coluna de destilação pré-concentradora são apresentadas na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 - Condições operacionais da coluna de destilação pré-concentradora

COLUNA DE DESTILAÇÃO PRÉ-CONCENTRADORA		
ALIMENTAÇÃO	Componentes	Etanol/Água
	Vazão	2.000 kmol/h
	Composição	2,4% molar de etanol
	Temperatura	30°C
DESTILADO	Vazão	80 kmol/h
	Composição	60% molar de etanol
VARIÁVEIS OPERACIONAIS	Eficiência	70%
	Pressão	1 atm

Os cálculos da coluna de destilação pré-concentradora são realizados admitindo-se a operação a refluxo ótimo de modo que a soma dos custos operacionais e de capital seja minimizada. Sendo que, o refluxo ótimo é função da razão de refluxo mínima, a primeira etapa no estudo desta coluna é a determinação do refluxo mínimo.

A razão de refluxo mínima requerida na coluna de destilação pré-concentradora é determinada, conforme citado anteriormente, aumentando-se o número de estágios até a obtenção de um valor invariável de razão de refluxo. A Figura 5.27 mostra a razão de refluxo mínima e as várias combinações de razão de refluxo e número de estágios que levam à produção do destilado com a especificação desejada. Os resultados do projeto da coluna pré-concentradora operando a refluxo ótimo, o qual é admitido como sendo 20% superior ao refluxo mínimo, estão apresentados na Tabela 5.16.

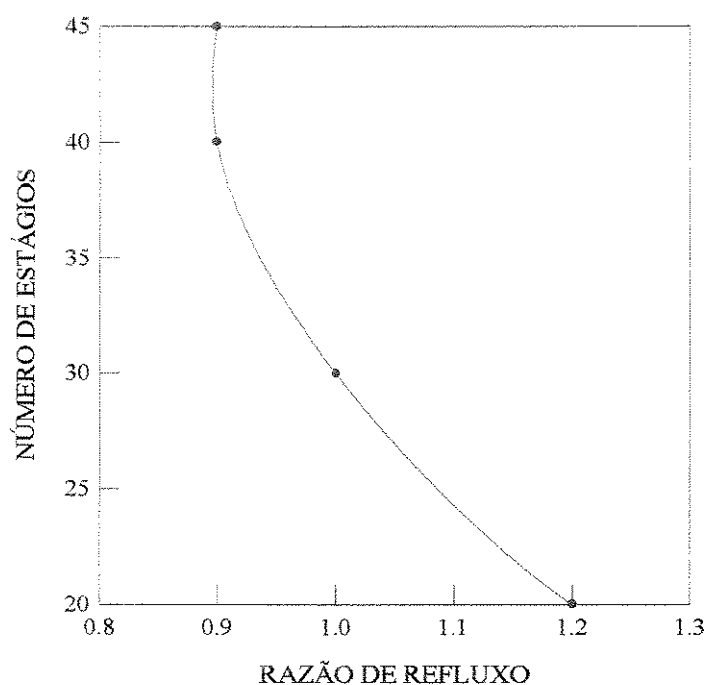


Figura 5.27 - Determinação da razão de refluxo mínima

5.3.2 - COLUNA DE DESTILAÇÃO SALINA

A alimentação da coluna de destilação salina é o destilado obtido na coluna pré-concentradora. Pelo fato da coluna de destilação sem sal operar com um condensador parcial, a alimentação da coluna salina se encontra no estado de vapor saturado. O teor do etanol anidro produzido é mantido em 98,9% molar, resultando na vazão de destilado de 48,5 kmol/h. As condições operacionais da coluna de destilação salina estão resumidas na Tabela 5.17.

Tabela 5.16 - Resultados do projeto da coluna de destilação pré-concentradora

COLUNA PRÉ-CONCENTRADORA	
Razão de refluxo mínima	0,9
Razão de refluxo ótima	1,1
Número de estágios	22
Estágio de alimentação	17
Calor no refeedor	$0,4165 \cdot 10^7$ kcal/h

Tabela 5.17 - Condições operacionais da coluna de destilação salina

COLUNA DE DESTILAÇÃO SALINA		
ALIMENTAÇÃO	Componentes	Etanol/Água
	Vazão	80 kmol/h
	Composição	60% molar de etanol
	Temperatura	80,3°C
DESTILADO	Vazão	48,5 kmol/h
	Composição	98,9% molar de etanol
VARIÁVEIS OPERACIONAIS	Eficiência	60%
	Pressão	1 atm

No cálculo da coluna de destilação salina em consideração é necessário uma especial atenção em relação à quantidade de acetato de potássio adicionada ao sistema. No caso da alimentação diluída de etanol, a grande quantidade de água presente no fundo da coluna salina garante uma baixa concentração de sal, a qual é inferior ao valor de 10% molar imposto pela solubilidade do acetato de potássio em etanol anidro. Conseqüentemente, os limites impostos na Tabela 5.1 para o fundo da coluna são respeitados sem nenhuma preocupação. Contudo, no caso da alimentação concentrada de etanol, a pequena quantidade de água no interior da coluna pode resultar em concentrações de acetato de potássio que excedam aos limites impostos para o fundo da coluna. Deste modo, a quantidade de sal adicionada à coluna de destilação salina, operando com alimentação concentrada de etanol, é limitada tanto pela solubilidade do acetato de potássio em etanol anidro quanto pelos limites de solubilidade e de validade do modelo de predição do equilíbrio líquido-vapor na região rica em água.

A Tabela 5.18 apresenta várias combinações de razão de refluxo e número de estágios da coluna de destilação salina para a produção de etanol 98,9% molar. As vazões do sal, as quais são calculadas admitindo-se um teor de 10% molar de acetato de potássio refluxo, são apresentadas juntamente com as frações molares de acetato de potássio resultantes no fundo da coluna.

Tabela 5.18 - Condições na coluna de destilação salina para obtenção de etanol anidro

Número de Estágios	Razão de Refluxo	Estágio de Alimentação	Sal (kmol/h)	Sal no Fundo (Fr. Molar)	T no Fundo (°C)
35	1,2	5	6,47	0,170	115,4
40	1,1	5	5,93	0,158	114,2
45	1,1	8	5,93	0,158	114,9

Em todos os casos apresentados na Tabela 5.18, o emprego de uma vazão de acetato de potássio que resulte num teor de 10% molar de acetato de potássio no topo da coluna elimina, a possibilidade de precipitação do sal na região rica em etanol. Com relação à fração molar de acetato de potássio no fundo da coluna de destilação, observa-se que em todas as situações seu valor se mantém inferior à solubilidade máxima deste sal em água pura, ou seja, 50% molar. Deste modo, há a garantia, também, de que não há precipitação do sal na região da coluna rica em água. Contudo, o limite de aplicabilidade do modelo de predição do equilíbrio líquido-vapor é excedido no fundo da coluna em todos os casos, uma vez que a fração molar de acetato de potássio é levemente superior a 0,15. O fato do limite do modelo ser excedido pode levar a resultados não coincidentes com a realidade. Levando isto em consideração, na Tabela 5.18 estão apresentados os valores das temperaturas resultantes no refeedor da coluna de destilação salina, os quais são comparados com os dados experimentais de Zemp (1989). Segundo este autor, para uma concentração de 15% molar de acetato de potássio em água pura, a temperatura de ebulição da solução é igual a 106,3°C. Deste modo, a diferença de temperatura entre os valores preditos e o valor experimental é perfeitamente aceitável.

Uma observação a ser feita com relação às colunas de destilação da Tabela 5.18 é que o emprego de razões de refluxo inferiores às apresentadas, de modo a garantir o limite do modelo no fundo da coluna, resulta em destilados com teores de etanol inferiores a 98,9% molar.

A razão de refluxo mínima para a coluna de destilação salina em consideração, conforme indica a Tabela 5.18, é igual a 1,1. A operação da coluna à razão de refluxo ótima de 1,3 com uma vazão de acetato de potássio de 5,6 kmol/h, a qual satisfaz o limite do modelo na região rica em água, requer 50 estágios de separação para a produção do etanol anidro com a especificação desejada. Este elevado número de estágios não justifica a operação da coluna a refluxo ótimo. As características da coluna de destilação salina admitida no Processo com Alimentação Concentrada de Etanol estão indicadas na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 - Resultados da coluna de destilação salina

COLUNA DE DESTILAÇÃO SALINA	
Razão de refluxo	1,2
Número de estágios	35
Estágio de alimentação	5
Vazão de sal	6,47 kmol/h
Calor no refeedor	$0,2642 \cdot 10^6$ kcal/h

5.3.3 - CÂMARA DE SECAGEM "SPRAY"

No Processo com Alimentação Concentrada de Etanol, o produto de fundo da coluna de destilação salina, o qual consiste de uma solução aquosa concentrada de acetato de potássio, é enviado para a câmara de secagem "spray". O ar de secagem admitido na câmara apresenta as mesmas condições iniciais e finais consideradas no projeto da câmara de secagem "spray" do Processo com Alimentação Diluída de Etanol. As condições operacionais da câmara de secagem "spray" em consideração estão ilustradas na Tabela 5.20. A concentração de 52,8% em massa de acetato de potássio no produto de fundo da coluna de destilação salina confirma que não há a necessidade do emprego do sistema de evaporação de múltiplo efeito para concentração da solução antes de sua introdução na câmara de secagem "spray".

A Tabela 5.21 apresenta as dimensões da câmara de secagem "spray", bem como a vazão de ar requerida para a secagem completa do acetato de potássio utilizado na etapa de produção de etanol anidro.

Tabela 5.20 - Condições operacionais da câmara de secagem "spray"

CÂMARA DE SECAGEM "SPRAY"		
ALIMENTAÇÃO	Componentes	Água/Acetato de potássio
	Vazão	1.203 kg/h
	Composição	52,8% em massa de sal
	Temperatura	388,6 K
AR DE SECAGEM	Umidade na entrada	0,005
	Temperatura na entrada	650 K
	Temperatura na saída	420 K
	Temp. de bulbo úmido	331,8 K
PRODUTO	Componente	Acetato de potássio
	Vazão	635 kg/h
	Temperatura	Média entre 420 e 331,8 K

Tabela 5.21- Resultados do projeto da câmara de secagem "spray"

CÂMARA DE SECAGEM "SPRAY"		
DIMENSÃO	Raio da seção cilíndrica	2,6 m
	Altura da seção cilíndrica	2,6 m
	Altura total	7,8 m
MAIOR PARTÍCULA	Posição axial final	4,0 m
	Posição radial final	1,9 m
TÉRMINO DA ZONA DO BOCAL		1,4 m
CALOR TOTAL ENVOLVIDO		4,7836 10^5 kcal/h
VAZÃO DO AR DE SECAGEM		5.609 kg/h

5.3.4 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO

O fluxograma do Processo com Alimentação Concentrada de Etanol, incluindo os valores de vazão, composição e temperatura de todas as correntes associadas às etapas de produção de etanol anidro e de recuperação do acetato de potássio, está representado na Figura 5.28.

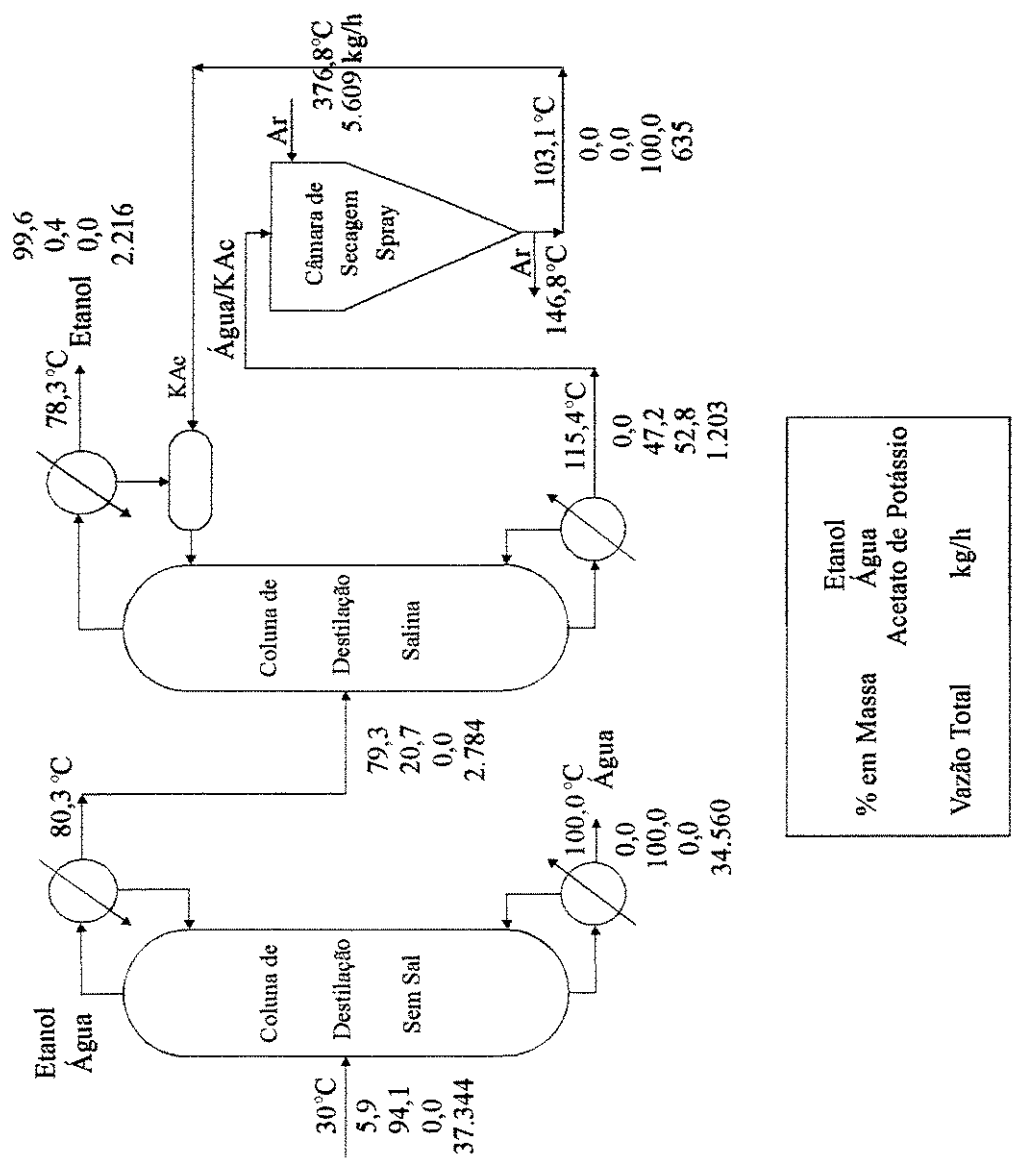


Figura 5.28 - Processo com Alimentação Concentrada de Etanol

5.4 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS

A diferença fundamental entre os dois processos alternativos para a produção de etanol anidro através da destilação extrativa salina consiste no fato da alimentação aquosa diluída de etanol ser ou não submetida à pré-concentração.

Na etapa de produção de etanol anidro, o Processo com Alimentação Diluída de Etanol emprega uma única coluna de destilação salina com 37 estágios e refluxo ótimo de 2,5 na produção de etanol 98,9% molar. Por outro lado, no Processo com Alimentação Concentrada de Etanol, na produção do etanol anidro são empregadas duas colunas de destilação: uma coluna sem sal com 22 estágios e refluxo ótimo de 1,1 e uma coluna de destilação salina com 35 estágios e refluxo de 1,2. A quantidade de sal requerida no processo sem pré-concentração da alimentação é de 13,47 kmol/h contra 6,47 kmol/h no processo com pré-coluna. As menores razões de refluxo e a menor quantidade de sal requeridas no Processo com Alimentação Concentrada de Etanol resultam em colunas com diâmetros inferiores àquela empregada no Processo com Alimentação Diluída de Etanol.

Com relação ao consumo de energia na etapa de produção de etanol no processo sem pré-concentração da alimentação diluída de etanol, a coluna extrativa salina é responsável por todo o consumo de energia. No processo com pré-concentração da alimentação, a coluna pré-concentradora consome a maior parte de energia na etapa de produção de etanol, sendo que uma parcela de apenas 6% do consumo de energia é utilizada na coluna de destilação salina. A comparação entre as etapas de produção de etanol dos dois processos mostra que o Processo com Alimentação Concentrada de Etanol apresenta um aumento de aproximadamente 6% no consumo de energia em relação ao Processo com Alimentação Diluída de Etanol.

A presença ou não da coluna de destilação pré-concentradora na etapa de produção de etanol reflete diretamente na maneira com que a recuperação do sal é realizada. No Processo com Alimentação Diluída de Etanol, o produto de fundo da coluna de destilação salina, por constituir uma solução aquosa diluída de acetato de potássio com 3,6% em massa de sal, é submetida a um sistema de evaporação com 4 efeitos para a pré-concentração da solução a 60% em massa de sal. A solução concentrada é então enviada para a câmara de secagem "spray". No Processo com Alimentação Concentrada de Etanol, por outro lado, a solução aquosa de acetato de potássio a ser

enviada para a recuperação apresenta um teor de 52,8% em massa de sal, eliminando a necessidade da pré-concentração no sistema de evaporação.

Ao considerar o consumo de energia na recuperação do acetato de potássio, observa-se que o Processo com Alimentação Diluída de Etanol consome $1,9029 \cdot 10^7$ kcal/h, sendo que apenas $3,9035 \cdot 10^5$ kcal/h são requeridos na câmara de secagem "spray". Em contrapartida, no Processo com Alimentação Concentrada de Etanol, o consumo de energia na etapa de recuperação do sal é referente apenas à câmara de secagem "spray" e igual a $4,7836 \cdot 10^5$ kcal/h.

Em adição ao menor consumo de energia na etapa de recuperação do acetato de potássio no Processo com Alimentação Concentrada de Etanol, a menor vazão da solução salina alimentada na câmara de secagem "spray" resulta numa redução de 59% no consumo de ar de secagem comparado ao Processo com Alimentação Diluída de Etanol.

Deste modo, o elevado consumo de energia no sistema de evaporação do Processo com Alimentação Diluída de Etanol torna inviável a ausência de uma coluna de destilação sem sal para a pré-concentração da alimentação aquosa diluída de etanol. De fato, o consumo de energia na recuperação do sal no Processo com Alimentação Diluída de Etanol representa 82% do consumo total de energia no processo, sendo que no Processo com Alimentação Concentrada de Etanol apenas 9,7 % da energia total é empregada na recuperação do sal.

CAPÍTULO 6 :
CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 - CONCLUSÕES

O emprego do acetato de potássio como agente extrativo na produção de etanol anidro, a partir de uma solução aquosa diluída de etanol proveniente da fermentação, mostrou ser uma alternativa efetiva em substituição aos agentes de separação líquidos altamente tóxicos, como o benzeno. Sob este aspecto, a destilação extrativa salina é capaz de satisfazer as necessidades atuais na área de proteção ambiental.

A produção de etanol anidro através da destilação extrativa salina com acetato de potássio apresentou um consumo específico de energia inferior ao dos processos convencionais com agentes de separação líquidos. A economia energética, que pode ser obtida com a adição de um agente de separação sólido, torna a destilação extrativa salina um processo altamente promissor para a separação do azeótropo etanol-água, ou de qualquer outro sistema azeotrópico.

O fato de pequenas quantidades de acetato de potássio terem sido suficientes para a produção do etanol anidro confirma mais uma das vantagens da destilação extrativa salina comparada à destilação com agentes líquidos. O baixo consumo específico do agente de separação sólido possibilita o emprego de colunas de destilação com diâmetros reduzidos, além de acarretar uma redução na capacidade de recuperação e do reciclo do agente de separação, com menor consumo de energia nestas etapas.

O teor do etanol produzido através da destilação extrativa com acetato de potássio mostrou ser bastante sensível à pequenas reduções na quantidade de sal adicionada ao refluxo. Um fator imprescindível na determinação da quantidade de sal adicionada ao sistema destilante é o limite de solubilidade do sal nos componentes puros em ebulição, de modo a evitar a precipitação do sal ao longo da coluna de destilação.

Das duas possibilidades de produção de etanol anidro consideradas, ou seja, na presença ou não de uma coluna de destilação para pré-concentrar a alimentação aquosa diluída de etanol, o processo com pré-coluna apresentou um menor consumo de acetato de potássio pelo fato da alimentação da coluna extrativa salina estar concentrada em etanol. Contudo, o consumo de energia na etapa de produção de etanol anidro nestes dois processos diferiu em apenas 6%, sendo que o processo com pré-coluna apresentou o maior consumo energético.

A presença ou não da coluna de destilação pré-concentradora da solução aquosa diluída de etanol refletiu diretamente na maneira com que a recuperação do acetato de potássio foi realizada. A ausência da coluna de destilação sem sal para pré-concentração da alimentação fez com que o produto de fundo da coluna extrativa salina se tornasse uma solução aquosa diluída de sal, sendo necessário um sistema de evaporação de múltiplo para pré-concentrar a solução salina a ser enviada para a secagem final na câmara de secagem "spray". Por outro lado, na presença da coluna de destilação pré-concentradora, o produto de fundo da coluna extrativa, por ser uma solução concentrada de acetato de potássio, eliminou a necessidade do emprego de um sistema de evaporação, possibilitando a recuperação completa do sal unicamente na câmara de secagem "spray".

Pelo fato do processo sem pré-concentração da alimentação conter dois equipamentos distintos na etapa de recuperação do sal, foi realizado um estudo do comportamento do sistema de evaporação e da câmara de secagem "spray". O estudo do sistema de evaporação de múltiplo efeito mostrou que o aumento do número de efeitos ou o aumento da pressão do vapor d'água possibilitou uma redução na área de troca térmica de cada efeito. Contudo, o aumento da concentração da solução salina de saída ou o aumento da pressão no último efeito resultou no aumento da área de troca térmica dos efeitos. O consumo do vapor d'água aumentou com o aumento da pressão do vapor, mas diminuiu com o aumento do número de efeitos. Em contrapartida, a vazão do vapor d'água foi pouco influenciada pelo vácuo do último efeito do sistema de evaporação.

No estudo da câmara de secagem "spray", o critério de projeto adotado considera que a maior partícula está totalmente seca ao atingir a parede da câmara. Este critério é super conservativo, o que leva a uma câmara com dimensões superiores às realmente requeridas. As maiores partículas do "spray", além de apresentarem os maiores tempos de secagem, apresentaram as maiores distâncias percorridas, sendo determinantes no dimensionamento da câmara. Assim, pelo critério de projeto considerado, quando a maior partícula estava seca e colidia com a parede da câmara, todas as demais partículas já estavam previamente secas. Na secagem das partículas de acetato de potássio, a maior parte da evaporação ocorreu na zona do bocal, confirmando a importância desta zona no projeto da câmara de secagem "spray".

A análise dos principais parâmetros operacionais da câmara de secagem "spray" mostrou que a altura total da câmara e a vazão do ar de secagem foram pouco influenciados pela temperatura da alimentação de acetato de potássio a ser seca. O emprego de um ar de secagem na entrada da câmara com temperatura inferior a 650 K fez com o tempo de secagem da maior partícula se tornasse excessivamente elevado, requerendo uma elevada altura da câmara. Por outro lado, variações na umidade do ar na entrada da câmara não provocaram alterações significativas no tamanho da câmara de secagem "spray", na faixa de umidade estudada.

Com relação ao consumo de energia na etapa de recuperação do acetato de potássio, a comparação entre os dois processos propostos, ou seja, com ou sem a pré-concentração da solução aquosa de acetato de potássio no sistema de evaporação de múltiplo efeito, revelou um elevado consumo de energia no sistema de evaporação frente à câmara de secagem "spray". Assim, a pré-concentração da solução salina a ser recuperada no sistema de evaporação mostrou ser inviável do ponto de vista energético. A melhor alternativa foi a pré-concentração da alimentação aquosa diluída de etanol numa coluna de destilação sem sal, a qual requer um menor consumo de energia e elimina a necessidade de um sistema de evaporação de múltiplo efeito na etapa de recuperação do sal.

6.2 -SUGESTÕES

Os poucos fluxogramas de processo que consideram a destilação extrativa salina com a recuperação do sal não foram submetidos a técnicas de seqüenciamento e de otimização, tal como tem sido feito para os processos com agentes de separação líquidos. A otimização energética é um aspecto a ser estudado nos fluxogramas de processos propostos para a produção de etanol anidro. Uma possibilidade a ser considerada é o reciclo do ar de secagem na câmara de secagem "spray", uma vez que este sai relativamente quente da câmara, sendo necessário uma menor quantidade de energia para o seu aquecimento à temperatura requerida na entrada da câmara.

Antes dos processos propostos serem submetidos à otimização seriam interessantes estudos mais amplos em relação à caracterização da câmara de secagem "spray" quanto ao tipo de bocal

utilizado e a distribuição de tamanho de partículas. Poderia-se tentar encontrar condições que reduzissem o tamanho da câmara de secagem "spray".

Outro aspecto que pode ser estudado na recuperação do sal é a possibilidade de utilização de um secador "flash" ou de um secador pneumático em substituição à câmara de secagem "spray".

O estudo, em escala piloto, de colunas de destilação com agentes de separação salinos foi apresentado por alguns autores na literatura. Contudo, pouco foi considerado a respeito da etapa de recuperação do sal. Um aspecto interessante no estudo dos processos de produção de etanol anidro seria a construção de plantas pilotos que incluíssem tanto a etapa de destilação extrativa salina quanto a etapa de recuperação da sal.

A maioria dos trabalhos na área da destilação extrativa salina da mistura etanol-água considera a possibilidade de produção do etanol anidro através do emprego de um sal adequado. Entretanto, existe uma deficiência de estudos a respeito das características hidrodinâmicas, tais como eficiência do prato e "hold-up", de colunas de destilação operando com sais. O conhecimento destas características é de suma importância no projeto de colunas extrativas salinas para a produção de etanol anidro.

Uma das dificuldades da destilação extrativa com sal reside na maneira com que o sal é alimentado e transportado através do sistema. O emprego da destilação extrativa salina em larga escala requer que técnicas adequadas de alimentação e transporte do sal sejam desenvolvidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alvarez Gonzalez, J. R.; Galan Serrano, M. A.; Matilla Vicente, M. C., "Efecto Salino en el Equilibrio Liquido-Vapor: Sistema Etanol-Agua-Cloruro Cobaltoso", *Anales de Quimica*, 75, 82-84, 1979

Barba, D.; Brandini, V.; Di Giacomo, G., "Hyperazeotropic Ethanol Salted-out by Extractive Distillation. Theoretical Evalution and Experimental Check", *Chemical Engineering Science*, 40(12), 2287-2292, 1985

Beard, K. V.; Pruppacher, H. R., "A Determination of the Terminal Velocity and Drag of Small Water Drops by Means of a Wind Tunnel", *Journal of the Atmospheric Sciences*, 26, 1066-1072, 1969

Benatt, F. G. S.; Eisenklam, P., "Gaseous Entrainment into Axisymmetric Liquid Sprays", *Journal of the Institute of Fuel*, 309-315, 1969

Black, C., "Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Process for Ethanol and Gasohol", *Chemical Engineering Progress*, Setembro, 78-85, 1980

Céspedes Jiménez, A. P., "Modelagem e Simulação de Colunas de Destilação Extrativa Salina", Tese de Mestrado, Unicamp, Campinas, 1995

Cook, R. A.; Furter, W. F., "Extractive Distillation Employing a Dissolved Salt as Separating Agent", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 46, Abril, 119-123, 1968

Costa Novella, E.; Moragues Tarrasó, J., "Destilacion Modificada de Mezclas Liquidas Binarias. II. Efecto Salino en el Equilibrio Vapor-Liquido del Sistema Etanol-Agua", *Anales de Física y Química*, (6), 441-448, 1952

Crowe, C. T.; Sharma, M. P.; Stock, D. E., "The Particle-Source-In Cell (PSI-CELL) Model for Gas-Droplet Flows", *Journal of Fluids Engineering*, 99(2), Junho, 325-332, 1977

Fragen N.; Badger, W. L., "Heat-Transfer Coefficients in Vertical-Tube Forced-Circulation Evaporators", *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(5), 534-537

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

Furter, W. F., "Salt Effect in Distillation: A Literature Review II", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 55(3), 229-239, 1977

Furter, W. F., "Extractive Distillation by Salt Effect", *Advances in Chemistry Series*, 115, 35-45, 1972

Furter, W. F., "Salt Effect in Distillation: A Technical Review", *The Chemical Engineer*, (219), Junho, 173-177, 1968

Furter, W. F.; Cook, R. A., "Salt Effect in Distillation: A Literature Review", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 10, 23-36, 1967

Gábor, M.; Pöpl, L., "Thermoanalytical Investigations in Different Controlled Atmospheres", *Journal of Thermal Analyses*, 11, 231-240, 1977

Galan, M. A.; Labrador, M. D.; Álvarez, J. R., "Salt Effect in Liquid-Vapor Equilibrium: Ethanol-Water System Saturated with Strontium Bromide, Barium Nitrate, and Strontium Nitrate", *Journal of Chemical Engineering Data*, 25(1), 7-9, 1980

Galindez, H. R.; Fredenslund, A., "Distillation Using Salt Effects", *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, 1(104), A397-A411, 1987

Gauvin, W. H.; Katta, S., "Basic Concepts of Spray Dryer Design", *AIChE Journal*, 22(4), 713-724, 1976

Gauvin, W. H.; Katta, S.; Knelman, F. H., "Drop Trajectory Predictions and Their Importance in the Design of Spray Dryers", *International Journal Multiphase Flow*, 1, 793-816, 1975

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

Gunn, D. J.; Njenga, H. N.; "Separation of Anhydrous Ethanol from Aqueous Solution by Alternatives Estrategies", *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, 2(128), B263-B268, 1992

Holland, C. D.; "Fundamentals and Modeling of Separation Processes - Absorption, Distillation, Evaporation and Extraction", *Printice Hall Inc, Englewood Cliffs, New Jersey*, 1975

Hutahaeen, L. S.; Shen, W-H; Van Brunt, V., "Heat Integrated Ethanol Dehydration Flowsheets", *Separation Science and Technology*, 30(7-9), 1867-1882, 1995

Jaques, D.; Galan, M. A.; "Isobaric LVE Data Which Appear to Contradict the Gibbs-Knovolov Theorem", *Chemical Engineering Science*, 35, 1803-1804, 1980

Katta, S.; Gauvin, W. H., "Some Fundamental Aspects of Spray Drying", *AIChE Journal*, 21(1), 143-152, 1975

Kern, D. Q., "Processos de Transmissão de Calor", *Editora Guanabara, Rio de Janeiro*, 1987

Knapp, J.P.; Doherty, M. F., "A New Pressure -Swing-Distillation Process for Separating Homogeneous Azeotropic Mixtures", *Industrial Engineering Chemical Research*, 31(1), 346-357, 1992

Knapp, J. P.; Doherty, M. F., "Thermal Integration of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences", *AIChE Journal*, 36(7), 969-984, 1990

Knight, J. R.; Doherty, M. F., "Optimal Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences", *Industrial Engineering Chemical Research*, 28(5), 564-572, 1989

Kreith, F., "Princípios da Transmissão de Calor", Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1977

Kyrides, L. P.; Carswell, T. S.; Pfeifer, C. E.; Wobus, R. S., "Dehydration of Alcohols with Alkali Metal Alcoholates", *Industrial and Engineering Chemistry*, 24(7), 795-797, 1932

Lide, D. R., "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press Inc., USA, Edição 71, 1990-1991

Lima, U. A.; Aquarone, E.; Borzani, W., "Biotecnologia - Tecnologia das Fermentações", Volume 1, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1975

Lobo, V. M. M.; Quaresma, J. L., "Handbook of Eletrolyte Solutions", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989

Martínez de la Ossa, E.; Galán Serrano, M. A., "Salt Effect on the Composition of Alcohols Obtained from Wine by Extractive Distillation", *American Journal of Enology and Viticulture*, 42(3), 252-254, 1991

Masters, K., "Spray Drying - An Introduction to Principles Operational Practice and Applications", Leonard Hill Books, London, 1972

McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriot, P., "Unit Opreations of Chemical Engineering", McGraw-Hill International Editions, Singapore, 1985

Meranda, D.; Furter, W. F., "Salt Effects on Vapor-Liquid Equilibrium: Some Anomalies", *AIChE Journal*, 20(1), 103-108, 1974

Meranda, D.; Furter, W. F., "Vapor-Liquid Equilibrium in Alcohol-Water Systems Containing Dissolved Halide Salts and Salt Mixtures", *AIChE Journal*, 18(1), 111-116, 1972

Meranda, D.; Furter, W. F., "Vapor-Liquid Equilibrium in Alcohol-Water Systems Containing Dissolved Acetate Salts", *AIChE Journal*, 17(1), 38-42, 1971

Meranda, D.; Furter, W. F., "Vapor-Liquid Equilibrium Data for System: Ethanol-Water Saturated with Potassium Acetate", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Outubro, 298-300, 1966

Morschbacker, A. L. R. C.; Uller, A. M. C., "Utilização da Uréia na Desidratação de Etanol por Destilação Extrativa", *Revista Brasileira de Engenharia*, 3(1), 83-97, 1985

Mugele, R. A.; Evans, H.D., "Droplet Size Distribution in Sprays", *Industrial and Engineering Chemistry*, 43(6), 1317-1324, 1951

Mujumdar, A., S.; "Handbook of Industrial Drying", Marcel Dekker Inc., New York, 1987

Mujumdar, A., S.; "Advances in Drying", Volume 1, Hemisphere Publishing Corporation - Mc Graw Hill International Book, Washington D.C., 1980

Naphtali, L. M.; Sandholm, D. P., "Multicomponent Separation Calculations by Linearization", *AIChE Journal*, 17(1), 148-153, 1971

Nishi, Y., "Vapor-Liquid Equilibrium Relations for the System Accompanied by Hypothetical Chemical Reaction Containing Salt", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 8(3), 187-191, 1975

Nonhebel, G.; Moss, A. A. H., "Drying of Solids in the Chemical Industry", Butherworths, London, 1971

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

Raman, R., "Chemical Process Computations", Elsevier Applied Science Publishers, London, 1985

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

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

Rius Miró, A.; De La Gándara, J. L. O.; Alvarez Gozález, J. R., "Efecto Salino en el Diagrama de Equilibrio Liquido-Vapor del Sistema Etanol-Agua: VI. Sal: Nitrato de Cálcico", Anales de Física y Química, 58B, 145-158, 1962

Rius Miró, A.; Alvarez Gozález, J. R.; Uriarte Hueda, A., "Efecto Salino en el Diagrama de Equilibrio Liquido-Vapor del Sistema Etanol-Agua: IV. Sales: Cloruro Bórico y Nitrato Cálcico", Anales de Física y Química, 56B, 629-636, 1960

Rius Miró, A.; De La Gándara, J. L. O.; Alvarez Gozález, J. R., "Efecto Salino en el Diagrama de Equilibrio Liquido-Vapor del Sistema Etanol-Agua: II. Sales Solubles en el Etanol y en el Agua", Anales de Física y Química, 53B, 185-194, 1957

Ryan, P. J.; Doherty, M. F., "Design/Optimization of Ternary Heterogeneous Azeotropic Distillation Sequences", AIChE Journal, 35(10), 1592-1601, 1989

Saffman, P. G., "The Lift on a Small Sphere in a Slow Shear Flow", *Journal of Fluid Mechanics*, 22(2), 385-400, 1965

Sander, B.; Fredenslund A.; Rasmussen, P.; "Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems using an Extended Uniquac Equation", *Chemical Engineering Science*, 41(5), 1171-1183, 1986

Schmitt, D.; Vogelpohl, A.; "Distillation of Ethanol-Water Solutions in the Presence of Potassium Acetate", *Separation Science and Technology*, 18(6), 547-554, 1983

Schmitt, D., "Der Einfluss von Salzen auf das Dampf- Flüssigkeitsgleichgewicht Binaerer Stoffgemische und Rektifikation Azeotroper Gemische bei Zugabe von Salzen", *Tese de Doutorado*, Universidade de Karlsruhe, 1979

Shreve, R. N.; Brink, J. A., "Indústrias de Processos Químicos", Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1977

Treybal, R. E., "Mass-Transfer Operations", McGraw-Hill International Editions, London, 1981

Vercher, E.; Muñoz, A.; Martinez-Andreu, A., "Destilacion Extrativa de Efecto Salino - Retificacion en Planta Piloto de Mezclas Etanol-Agua", *Ingenieria Quimica*, 25, 67-71, 1993

Vercher, E.; Muñoz, A.; Martinez-Andreu, A., "Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Ethanol-Water-Potassium Acetate and Ethanol-Water-(Potassium Acetate/Sodium Acetate) Systems", *Journal of Chemical and Engineering*, 36(3), 274-277, 1991

Zain, O. S.; Kumar, S., "Simulation of a Multiple Effect Evaporator for Concentrating Caustic Soda Solution - Computational Aspects", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 29(5), 889-893, 1996

Zemp, R. J., "Desenvolvimento de um Ebulliômetro com Recirculação de Ambas as Fases para o Estudo do Equilíbrio Líquido-vapor de Sistemas Salinos", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 1989

ANEXO I :

COLUNA DE DESTILAÇÃO SALINA

I.1 - PARAMÊTROS PARA PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Os parâmetros do modelo de Sander e colaboradores (1986) para a predição do coeficiente de atividade dos componentes voláteis no sistema constituído por etanol, água e acetato de potássio estão listados nas tabelas a seguir:

Tabela I.1 - Parâmetros UNIQUAC de volume e área superficial

Parâmetro	Etanol	Água	K ⁺	CH ₃ COO ⁻
r	2,1055	0,92	3,0	2,05
q	1,9720	1,40	3,0	1,90

Tabela I.2 - Parâmetros de interação referência a_{kl}^* (Kelvin)

	Etanol	Água	K ⁺	CH ₃ COO ⁻
Etanol	0,0	-14,5	146,4	107,2
Água	162,4	0,0	458,4	-143,8
K⁺	424,5	-220,7	0,0	-41,0
CH₃COO⁻	619,5	-416,6	531,9	0,0

Tabela I.3 - Parâmetros de interação $\delta_{ij,m}$ (Kelvin)

	CH₃COO⁻	
	Etanol	Água
K⁺	4282	1618

Os parâmetros para a predição do coeficiente de atividade na coluna de destilação sem sal do Processo com Alimentação Concentrada de Etanol são aqueles fornecidos pelo modelo UNIQUAC original.

I.2 - CONSTANTES DE ANTOINE

Os valores das constantes de Antoine para o etanol e a água, com a pressão de vapor em mmHg e a temperatura expressa em Celsius, estão listados na Tabela I.4

Tabela I.4 - Constantes de Antoine

Componente	A_n	B_n	C_n
Etanol	8,11220	1592,864	226,184
Água	8,07131	1730,63	233,426

Ref: Gmehling e colaboradores (1981)

L3 - ENTALPIAS

A entalpia molar total de uma mistura líquida ou gasosa é expressa por:

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

onde: H - entalpia molar total da mistura

H^{EX} - entalpia molar excesso

H_i - entalpia molar do componente i puro

x_i - fração molar do componente i

M - número total de componentes

Fase Líquida:

A entalpia molar de um líquido puro i, h_i , a pressão constante, é expressa por:

$$h_i(T, P) = h_i(T_o, P) + \int_{T_o}^T C_{p_i}^L(T, P) dT \quad (I.2)$$

onde: $h_i(T_o, P)$ - entalpia molar do líquido puro i na pressão P e temperatura de referência T_o

$C_{p_i}^L$ - capacidade calorífica a pressão constante do líquido puro i

Admitindo que $C_{p_i}^L$ é constante na faixa de temperatura compreendida entre T e T_o e que $h_i(T_o, P)$ é nula, a substituição da equação (I.2) na equação (I.1) resulta em:

$$h(T, P, x_i) = \sum_{i=1}^M x_i C_{p_i}^L(T, P)(T - T_o) + h^{EX} \quad (I.3)$$

Considerando a entalpia molar excesso na fase líquida desprezível comparada à entalpia molar total da mistura ideal, a entalpia molar total da fase líquida é expressa por:

$$h(T, P, x_i) = \sum_{i=1}^M x_i C_{p_i}^L(T, P)(T - T_o) \quad (I.4)$$

No cálculo da entalpia da fase líquida na coluna de destilação, a temperatura de referência, T_o , é admitida como sendo a temperatura de ebulição do componente mais volátil e a capacidade calorífica do líquido puro, $C_{p_i}^L$, é avaliada nesta temperatura de referência.

Fase Vapor:

A entalpia molar de um gás puro i , H_i , é expressa por:

$$H_i(T, P) = \Delta H_{vap}(T_o, P) + C_{p_i}^V(T, P)(T - T_o) \quad (I.5)$$

onde: ΔH_{vap} - calor latente de vaporização do componente i puro na temperatura de referência T_o

$C_{p_i}^V$ - capacidade calorífica a pressão constante do vapor puro i

Considerando a fase vapor como uma mistura ideal, de modo que a entalpia molar excesso seja nula, a combinação das equações (I.5) e (I.1) permite a avaliação da entalpia molar total da fase vapor:

$$H(T, P, y_i) = \sum_{i=1}^M y_i \left[\Delta H_{vap}(T_o, P) + C_{p_i}^V(T, P)(T - T_o) \right] \quad (I.6)$$

Os valores das capacidades caloríficas a pressão constante para gases, $C_{p_i}^V$, também são avaliados na temperatura de referência T_o .

Para o sistema etanol-água, as capacidades caloríficas a pressão constante do líquido e do vapor puros e o calor latente de vaporização, avaliados na temperatura de referência de 80°C, estão apresentados na Tabela I.5.

Tabela I.5 - Capacidades caloríficas a pressão constante e calor latente de vaporização

Componente	$C_{p_i}^L$ (cal/mol°C)	$C_{p_i}^V$ (cal/mol°C)	ΔH_{vap} (cal/mol)
Etanol	37,904	18,676	9397,8
Água	18,0	8,705	9927,0

Ref: Fredenslund e colaboradores (1977)

ANEXO II:
SISTEMA DE EVAPORAÇÃO

II.1 - VISCOSIDADE

Os coeficientes para o cálculo da viscosidade da solução aquosa de acetato de potássio através da equação (4.39) são expressos por:

$$A_v = -13,4483 + 2,01769x + 0,106657x^2 - 0,92473x^3 - 11,0564x^4 \quad (\text{II } 1a)$$

$$B_v = 1913,2 + 310,785x - 1602,31x^2 + 5542,04x^3 \quad (\text{II } 1b)$$

onde: x - fração mássica de acetato de potássio na solução

As expressões (II.1) são válidas para a temperatura e a viscosidade da solução expressas em Kelvin e N/sm^2 , respectivamente.

II.2 - LINHA DE DÜHRING

Os coeficientes da Linha de Dühring, equação (4.30), para o sistema água-acetato de potássio são dados por:

$$m(x) = 1,00517 - 0,0401712x + 0,385502x^2 - 0,186357x^3 \quad (\text{II } 2a)$$

$$b(x) = -0,509133 - 1,43759x - 8,00979x^2 - 27,5841x^3 \quad (\text{II } 2b)$$

onde: x - fração mássica de acetato de potássio na solução

As expressões (II.2) se aplicam para as temperaturas expressas em Kelvin.

II.3 - ENTALPIAS

No cálculo do sistema de evaporação é necessário a avaliação das entalpias mássicas da solução aquosa de acetato de potássio, do solvente puro no estado de líquido saturado e do solvente puro no estado de vapor superaquecido.

Solução Aquosa de Acetato de Potássio:

O cálculo da entalpia da solução aquosa de acetato de potássio é realizado através da equação (I.4), expressa em unidade de energia por massa, sendo que o sal é tratado como se fosse um componente líquido.

Líquido Saturado:

A entalpia do solvente puro no estado de líquido saturado é dada pela equação (I.4) aplicada à água pura e expressa em unidade de energia por massa.

Vapor Superaquecido:

A entalpia do vapor superaquecido, o qual se encontra à temperatura τ , é avaliada através da equação (I.6) aplicada ao vapor d'água e expressa em unidade de energia por massa.

As capacidades caloríficas e o calor latente de vaporização requeridos para o cálculo das entalpias presentes nas equações do sistema de evaporação, equações (4.31) a (4.34), são avaliadas na temperatura de referência, T_0 , de 100°C. A Tabela II.1 apresenta as capacidades caloríficas para a água e o acetato de potássio. A expressão para o cálculo da capacidade calorífica do vapor, bem como o valor do calor latente de vaporização da água são dados por:

$$C_{p_{\text{vap}}} = 7,701 + 4,595 \cdot 10^{-4} T + 2,521 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,859 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (\text{II.3})$$

onde: T - temperatura em Kelvin

$C_{p_{\text{vap}}}$ - capacidade calorífica do vapor expressa em cal/mol K

Ref.: Reid e colaboradores (1977)

$$\Delta H_{\text{vap}} = 9703,21 \text{ cal/mol} \quad (\text{II.4})$$

Ref.: McCabe e colaboradores (1985)

Tabela II.1 - Capacidades caloríficas a pressão constante

Componente	Cp (cal/mol K)	Referência
Água	18,1	Perry e Chilton (1973)
Acetato de Potássio	3,7	Lide (1990-1991)

II.4 - CALOR LATENTE DE VAPORIZAÇÃO DO VAPOR D'ÁGUA

O calor latente de vaporização do vapor d'água nas condições de entrada do sistema de evaporação, λ_o , é obtido através da relação de Watson apresentada por Reid e colaboradores (1987):

$$\lambda_2 = \lambda_1 \left(\frac{1 - Tr_2}{1 - Tr_1} \right)^{0,375} \quad (\text{II.5})$$

onde Tr é a temperatura reduzida e os índices 1 e 2 referem-se às temperaturas 1 e 2, respectivamente.

ANEXO III :
CÂMARA DE SECAGEM "SPRAY"

III.1 - PROPRIEDADES DO SÓLIDO, DAS PARTÍCULAS E DA ALIMENTAÇÃO

Massa Específica:

A massa específica do sólido, ou seja, do acetato de potássio, ρ_s , é igual a:

$$\rho_s = 1,57 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{III } 1)$$

Ref: Lide (1990-1991)

As massas específicas da alimentação aquosa de acetato de potássio, ρ_f , e das partículas, ρ , são avaliadas através da seguinte expressão:

$$\rho = \frac{1}{\frac{x}{\rho_s} + \frac{1-x}{\rho_{\text{água}}}} \quad (\text{III } 2)$$

onde: x - fração mássica de acetato de potássio na alimentação ou na partícula

$$\rho_{\text{água}} = 1 \text{ g/cm}^3$$

Capacidade Calorífica:

A capacidade calorífica do sólido, C_{p_s} é igual a:

$$C_{p_s} = 3,7 \text{ cal/mol}^\circ\text{C} \quad (\text{III } 3)$$

Ref: Lide (1990-1991)

A capacidade calorífica da solução de alimentação, C_f é dada por:

$$C_f = C_{p_s} x + C_{p_{\text{água}}} (1 - x) \quad (\text{III } 4)$$

onde: $C_{p_{\text{água}}} = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

III.2 - PROPRIEDADES DO AR ÚMIDO

Massa Específica:

A massa específica do ar úmido, ou seja, da mistura gasosa constituída por ar e vapor d'água, ρ_a , é dada por:

$$\rho_a = \frac{y_{\text{ar}} \rho_{\text{ar}} M_{\text{ar}} + y_{\text{vap}} \rho_{\text{vap}} M_{\text{vap}}}{(y_{\text{ar}} M_{\text{ar}} + y_{\text{vap}} M_{\text{vap}})} \quad (\text{III.5a})$$

onde M_{ar} e M_{vap} são as massas específicas do ar e do vapor d'água:

$$M_{\text{ar}} = 29 \quad M_{\text{vap}} = 18 \quad (\text{III.5b})$$

As massas específicas do ar, ρ_{ar} , e do vapor d'água, ρ_{vap} , são obtidas a partir do ajuste de dados de massa específica em função da temperatura fornecido por Kreith (1977). As expressões para o cálculo da massa específica destes componentes são:

$$\rho_{\text{ar}} = 0,00388144 - 1,77721 \cdot 10^{-5} T + 4,41077 \cdot 10^{-8} T^2 - 6,49552 \cdot 10^{-11} T^3 + 5,82189 \cdot 10^{-14} T^4 - 3,10866 \cdot 10^{-17} T^5 + 9,06632 \cdot 10^{-21} T^6 - 1,1091 \cdot 10^{-24} T^7 \quad (\text{III.6a})$$

$$\rho_{\text{vap}} = 0,00202613 - 7,38013 \cdot 10^{-6} T + 1,39375 \cdot 10^{-8} T^2 - 1,48697 \cdot 10^{-11} T^3 + 9,02558 \cdot 10^{-15} T^4 - 2,90282 \cdot 10^{-18} T^5 + 3,83476 \cdot 10^{-22} T^6 \quad (\text{III.6b})$$

onde a massa específica é expressa em g/cm^3 e a temperatura em Kelvin.

Viscosidade:

A viscosidade do ar úmido é obtida através do método de Wilke apresentado por Reid e Colaboradores (1987):

$$\mu_a = \frac{y_{ar} \mu_{ar}}{y_{ar} + y_{vap} \phi_{arvap}} + \frac{y_{vap} \mu_{vap}}{y_{vap} + y_{ar} \phi_{vapar}} \quad (III.7a)$$

com:

$$\phi_{arvap} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_{ar}}{\mu_{vap}} \right)^{1/2} \left(M_{vap} / M_{ar} \right)^{1/4} \right]^2}{\left\{ 8 \left[1 + \left(\frac{M_{ar}}{M_{vap}} \right) \right] \right\}^{1/2}} \quad (III.7b)$$

$$\phi_{vapar} = \phi_{arvap} \frac{\mu_{vap}}{\mu_{ar}} \frac{M_{ar}}{M_{vap}} \quad (III.7c)$$

A viscosidades dos componentes puros, μ_{ar} e μ_{vap} , são obtidas através do ajuste de dados de viscosidade em função da temperatura fornecidos por Kreith (1977). As viscosidades em função da temperatura são expressas por:

$$\mu_{ar} = -2,51306 \cdot 10^{-6} + 8,94326 \cdot 10^{-8} T - 7,14375 \cdot 10^{-11} T^2 - 1,97555 \cdot 10^{-15} T^3 + 6,56717 \cdot 10^{-17} T^4 - 4,69163 \cdot 10^{-20} T^5 + 9,92523 \cdot 10^{-24} T^6 \quad (III.8a)$$

$$\mu_{vap} = 2,12079 \cdot 10^{-5} - 1,33526 \cdot 10^{-7} T + 5,04104 \cdot 10^{-10} T^2 - 7,22614 \cdot 10^{-13} T^3 + 5,31056 \cdot 10^{-16} T^4 - 1,93843 \cdot 10^{-19} T^5 + 2,77824 \cdot 10^{-23} T^6 \quad (III.8b)$$

onde a viscosidade é expressa em Ns/m^2 e a temperatura em Kelvin.

Viscosidade Cinemática:

A viscosidade cinemática do ar úmido é obtida através da relação:

$$\nu_a = \frac{\mu_a}{\rho_a} \quad (\text{III.9})$$

onde ρ_a e μ_a são calculados através das equações (III.5) e (III.7), respectivamente.

Condutividade Térmica:

O cálculo da condutividade térmica do ar úmido é realizado através do método de Mason e Saxena apresentado por Reid e colaboradores (1987):

$$K_a = \frac{y_{ar} K_{ar}}{y_{ar} + y_{vap} \phi_{arvap}} + \frac{y_{vap} K_{vap}}{y_{vap} + y_{ar} \phi_{arvap}} \quad (\text{III.10})$$

onde as expressões para ϕ_{arvap} e ϕ_{vapar} são aquelas apresentadas nas equações (III.7b) e (III.7c), respectivamente.

As condutividades térmicas dos componentes puros, K_{ar} e K_{vap} , são obtidas através do ajuste de dados fornecidos por Kreith (1977) em função da temperatura. As condutividades térmicas são dadas por:

$$K_{ar} = -0,0065577 + 0,000152122 T - 2,10451 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,21238 \cdot 10^{-10} T^3 - 1,11698 \cdot 10^{-13} T^4 + 2,05318 \cdot 10^{-17} T^5 \quad (\text{III.11a})$$

$$K_{vap} = -0,0323462 + 0,000286998 T - 6,20024 \cdot 10^{-7} T^2 + 9,3964 \cdot 10^{-10} T^3 - 7,22176 \cdot 10^{-13} T^4 + 2,79165 \cdot 10^{-16} T^5 - 4,30456 \cdot 10^{-20} T^6 \quad (\text{III.11b})$$

onde a condutividade térmica é expressa em J/msK e a temperatura em Kelvin.

Calor Úmido:

O calor úmido do ar de acordo com Treybal (1981) é dado por:

$$C_s = 1005 + 1884 H \quad (\text{III } 12)$$

onde o calor úmido é expresso em J/kg°C e H é a umidade absoluta.

Difusividade:

A difusividade para o sistema gasoso constituído por ar e vapor d'água é obtido através da correlação empírica de Fuller apresentada por Reid e colaboradores (1987):

$$D_v = \frac{0,00143 T^{1,75}}{P M_{arvap}^{1/2} \left[(v)_{ar}^{1/3} + (v)_{vap}^{1/3} \right]^2} \quad (\text{III } 13a)$$

com:

$$M_{arvap} = 2 \left[\frac{1}{M_{ar}} + \frac{1}{M_{vap}} \right]^{-1} \quad (\text{III } 13b)$$

onde: D_v - difusividade em cm^2/s

T - temperatura em Kelvin

P - pressão em bar

M_{ar} , M_{vap} - peso molecular em g/mol

$(v)_{vap} = 13,1$ e $(v)_{ar} = 19,7$

III.3 - PROPRIEDADES DO VAPOR D'ÁGUA

A capacidade calorífica do vapor d'água, C_w , é avaliada na temperatura de bulbo úmido do ar através da equação (II.3).

O calor latente de vaporização da água, λ , é avaliado na temperatura de bulbo úmido do ar através da equação (II.5).

III.4 - TEMPERATURA DE BULBO ÚMIDO

O cálculo iterativo da temperatura de bulbo úmido do ar de secagem nas condições de entrada da câmara de secagem "spray" é realizado através da equação apresentada por Treybal (1981):

$$T_g - T_w = \frac{\lambda_w (H_w - H)}{C_s} \quad (\text{III.14})$$

onde: T_g - temperatura de bulbo seco

T_w - temperatura de bulbo úmido

λ_w - calor latente de vaporização a T_w obtido pela equação (II.5)

C_s - calor úmido do ar obtido pela equação (III.12)

H - umidade absoluta do ar a T_g

H_w - umidade de saturação a T_w obtido pela equação (4.44)