UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

SIMULAÇÃO, OTIMIZAÇÃO E CONTROLE DE PROCESSOS PARA A SEPARAÇÃO DE MISTURAS NÃO IDEAIS

Cláudia Jovita Garcia Vasconcelos

Orientadora: Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Dezembro de 1999

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

IDADE BE
CHAMADA:
UNICAMP
V441s
Ex
TOMBO BC/ 40514
PROC. 278/00
C [ ] D [X]
PREÇO $11,00
DATA 15/03/00
Nº CPD

CM-00139096-1

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

Vasconcelos, Cláudia Jovita Garcia
V441s Simulação, otimização e controle de processos para a separação de misturas não ideais / Cláudia Jovita Garcia Vasconcelos.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadora: Maria Regina Wolf Maciel
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Azeotropo. 2. Álcool etílico. 3. Separação (Tecnologia). 4. Planejamento experimental. 5. Processos químicos - Termodinâmica. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Cláudia Jovita Garcia Vasconcelos e aprovada pela Comissão Julgadora em 14 de dezembro de 1999.

Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel

(Orientadora)

Dissertação de Mestrado defendida por Cláudia Jovita Garcia Vasconcelos e aprovada em 14 de dezembro de 1999 pela banca constituída pelos doutores:

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora
FEQ/UNICAMP

Dr. Carlos Eduardo Calmanovici
RHODIA BRASIL Ltda

Prof. Dr. Luiz Roberto Terron
USP

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Dedico esse trabalho aos meus pais, com muito amor,
pelo quanto eles já dedicaram suas vidas
a mim e aos meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo incentivo e, principalmente pelo apoio nas horas difíceis.

Ao meu noivo, Donizete, pela paciência e compreensão durante os períodos em que, devido ao meu trabalho, estive ausente.

À minha orientadora, professora Maria Regina, pela oportunidade de desenvolver meu trabalho da melhor forma possível, e, ainda, por ser um exemplo de profissional e ser humano, contribuindo não somente para a minha formação profissional, mas também para a minha vida pessoal.

Aos meus amigos do LDPS/LOPCA Luiz Fernando e Eduardo (Urso) pela disponibilidade e pela ajuda sempre que precisei.

E, acima de tudo, à Deus, que tem me proporcionado tantas oportunidades.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Certo dia, uma pequena abertura apareceu em um casulo, um homem sentou e observou a borboleta por várias horas, conforme ela se esforçava para fazer com que seu corpo passasse através daquele pequeno buraco. Então pareceu que ela parou de fazer qualquer progresso.Parecia que ela tinha ido o mais longe que podia.

Então o homem decidiu ajudar a borboleta, ele pegou uma tesoura e cortou o restante do casulo. A borboleta então saiu facilmente. Mas seu corpo estava inchado e ela tinha as asas amassadas. O homem continuou a observar a borboleta porque ele esperava que, a qualquer momento, as asas dela se abrissem e esticassem para serem capazes de suportar o corpo, que iria se firmar a tempo.

Nada aconteceu! Na verdade, a borboleta passou o resto da sua vida rastejando com o corpo inchado e as asas encolhidas. Ela nunca foi capaz de voar. O que o homem, em sua gentileza e vontade de ajudar, não compreendia, era que o casulo apertado e o esforço necessário à borboleta para passar através da pequena abertura era o modo com que Deus fazia com que o fluido do corpo da borboleta fosse para suas asas, de modo que ela estaria pronta para voar uma vez que estivesse livre do casulo.

Algumas vezes, o esforço é justamente o que precisamos em nossa vida. Se Deus nos permitisse passar através de nossas vidas sem quaisquer obstáculos, ele nos deixaria aleijados. Não iríamos ser tão fortes como poderíamos ter sido. Nunca poderíamos voar.

Eu pedi Força... e Deus me deu Dificuldades para me fazer forte.
Eu pedi Sabedoria... e Deus me deu Problemas para resolver.
Eu pedi Prosperidade... e Deus me deu inteligência e força para trabalhar.
Eu pedi Coragem... e Deus me deu Perigo para superar.
Eu pedi Amor... e Deus me deu pessoas com Problemas para ajudar.
Eu pedi Favores... e Deus me deu Oportunidades.
Eu não recebi nada do que pedi... Mas eu recebi tudo que precisava.

(desconhecido)

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL

RESUMO

Misturas que apresentam comportamento não-ideal são frequentemente encontradas nas indústrias de processamento. A separação dessas misturas em seus componentes puros não pode ser feita em colunas de destilação convencional, por isso são empregados outros processos que possibilitam a separação.

Neste trabalho, são estudados e comparados três processos usados para esse tipo de separação: extração líquido-líquido, destilação extrativa e destilação azeotrópica. Os três processos estudados envolvem a adição de um agente de separação (solvente). Os objetivos do trabalho são a caracterização termodinâmica de sistemas ternários, simulação e otimização dos processos e comparação quanto ao consumo de energia e estabilidade operacional. Tomou-se como caso base a produção de etanol com elevada pureza. Esse sistema é de grande interesse industrial, devido ao potencial do etanol como fonte renovável de energia, sendo usado como aditivo ou substituto completo para a gasolina. Além desta aplicação em particular, os desenvolvimentos e resultados aqui obtidos servirão de base para outras aplicações que se utilizam destes três processos, uma vez que este sistema reúne potencial para estudos de não idealidades.

Para o processo de extração líquido-líquido, o solvente é caracterizado pelo coeficiente de distribuição e solubilidade. Para os processos de destilação foi usado o conceito de superfícies de equilíbrio para caracterização termodinâmica dos sistemas ternários. Os processos foram otimizados levando-se em conta variáveis operacionais e de projeto para a minimização do consumo de energia. Para o processo de destilação azeotrópica, que apresenta o comportamento mais complexo, foi dada ênfase em aspectos como sequenciamento de colunas, metodologia para obter convergência nas simulações e otimização através de um planejamento estatístico.

Outro aspecto abordado no trabalho foi a verificação da existência de múltiplos estados estacionários em colunas de destilação azeotrópica homogêneas e heterogêneas. Ainda é discutida a simulação dinâmica e o controle para o processo de destilação extrativa.

Palavras chave: Misturas não ideais, Produção de etanol, Processos de separação, Simulação de processos, Otimização, Caracterização de sistemas.

ABSTRACT

Mixtures that present non-ideal behavior are frequently found in the processing industries. The separation of these mixtures in their pure components cannot be made in conventional distillation columns, therefore, it must be used other processes that make the separation possible.

In this work, it was studied and compared three processes used for this kind of separation: liquid-liquid extraction, extractive distillation and azeotropic distillation. These processes need a separating agent (solvent). The objectives of this work are the thermodynamic characterization of ternary systems, simulation and optimization of the processes and comparison in terms of the energy consumption and operating stability. It was taken as case study the production of pure ethanol. This system is of great industrial interest due to the potential of the etanol as a renewable source of energy, being used as addictive or complete substitute for the gasoline. Besides this application in particular, the developments and results obtained here will be useful as base for other applications that use these three processes, since this system has potential for non-ideality studies.

For the liquid-liquid extraction process, the solvent is characterized by the distribution coefficient and solubility. For the distillation processes the concept of equilibrium surfaces was used for thermodynamic characterization of the ternary systems. The processes were optimized taken into account operating and design variables to the energy consumption minimization. To the azeotropic distillation process, that presents the most complex behavior, emphasis was given to aspects as column sequences, methodology to obtain convergence in the simulations and optimization through a statistical design.

Another aspect studied in the work was the verification of the existence of multiple steady states in homogeneous and heterogeneous azeotropic distillation columns. It is still discussed the dynamic simulation and control of the extractive distillation process.

Key words: Non ideal mixtures, Etanol dehydration, Separation processes, Process simulation, Otimização, System Characterization.

SUMÁRIO

RESUMO vi

ABSTRACT vii

SUMÁRIO viii

NOMENCLATURA xiv

I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1

II. CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DE SISTEMAS E DESCRIÇÃO DE PROCESSOS 8

II.1. Introdução 8

II.2. Comportamento de misturas binárias ideais e não-ideais 8

II.3. Descrição dos processos de separação estudados 16

II.3.1. Descrição do processo de extração líquido-líquido 16

II.3.2. Descrição do processo de destilação extrativa 19

II.3.3. Descrição do processo de destilação azeotrópica heterogênea 22

II.4. Conclusões 27

III. CÁLCULOS PARA "FLASH" TRIFÁSICO, AZEÓTROPOS MULTICOMPONENTE E SUPERFÍCIES DE EQUILÍBRIO 28

III.1. Introdução 28

III.2. Cálculos "flash" trifásico 29

III.3. Cálculos de azeótropos para misturas multicomponentes 32

III.4. Superfícies de equilíbrio 34

III.4.1. Definição 34

III.4.2. Elementos que constituem as superfícies de equilíbrio 35

III.4.3. Algoritmo para confecção das superfícies de equilíbrio 42

III.5. Conclusões 44

IV. PROCEDIMENTO PARA SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS E RESULTADOS 46

IV.1. Introdução 46

IV.2. Simulação para o processo completo de extração líquido-líquido 48

IV.2.1. Extração líquido-líquido para o sistema etanol/água usando 2-etil-hexanol como solvente 48

IV.2.2. Extração líquido-líquido para o sistema etanol/água usando 3-metil-ciclohexanol como solvente 51

IV.2.3. Extração líquido-líquido para o sistema etanol/água usando diclorometano como solvente 52

IV.2.4. Extração líquido-líquido para o sistema etanol/água usando tolueno como solvente 54

IV.2.5. Comparação entre os solventes estudados para o processo de extração líquido-líquido para a desidratação do etanol 55

IV.3. Simulações para o processo completo de destilação extrativa .. 57

IV.3.1. Destilação extrativa para o sistema etanol/água usando etilenoglicol como solvente 57

IV.3.2. Destilação extrativa para o sistema etanol/água usando glicerina como solvente 63

IV.3.3. Destilação extrativa para o sistema etanol/água usando 3-metil-1-butanol como solvente 64

IV.3.4. Análise das superfícies de equilíbrio 65

IV.3.5. Comparação entre os solventes estudados para o processo de destilação extrativa para a desidratação do etanol 66

IV.4. Simulações para o processo de destilação azeotrópica 67

IV.4.1. Metodologia para simulação 67

IV.4.2. Simulação e análise de diferentes configurações de sequênciamento das colunas para o processo de destilação azeotrópica 73

IV.4.3. Destilação azeotrópica para o sistema etanol/água usando benzeno como solvente 82

IV.4.4. Destilação azeotrópica para o sistema etanol/água usando ciclohexano como solvente 83

IV.4.5. Destilação azeotrópica para o sistema etanol/água usando pentano como solvente 85

IV.4.6. Análise das superfícies de equilíbrio 86

IV.4.7. Comparação entre os solventes estudados para o processo de destilação azeotrópica para a desidratação do etanol 90

IV.4.8. Discussão para escolha do melhor processo para substituição do benzeno aplicado à desidratação do etanol.....91

IV.5. Separação com formação de azeótropo binário 93

IV.6. Conclusões 96

V. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO COMPLETO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PELO PLANEJAMENTO FATORIAL 98

V.1. Introdução 98

V.2. Metodologia para o planejamento fatorial 100

V.3. Resultados 103

V.4. Conclusões 116

VI. MÚLTIPLOS ESTADOS ESTACIONÁRIOS EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA HOMOGÊNEAS E HETEROGÊNEAS 118

VI.1. Definição 118

VI.2. Múltiplos estados estacionários em colunas de destilação azeotrópica homogêneas 119

VI.3. Múltiplos estados estacionários em colunas de destilação azeotrópica heterogêneas 129

VI.4. Conclusões 135

VII. SIMULAÇÃO DINÂMICA E ESTRATÉGIA DE CONTROLE PARA O PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA 137

VII.1. Introdução 137

VII.2. Dimensionamento dos equipamentos 138

VII.2.1. Condensador 138

VII.2.2. Refervedor 139

VII.2.3. Coluna 139

VII.3. Simulação dinâmica 140

VII.4. Estratégia de controle 141

VII.5. Sintonia dos parâmetros dos controladores 146

VII.6. Testes para a malha de controle proposta 147

VII.7. Conclusões 150

VIII. CONCLUSÕES 152

IX. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 161

ANEXO 1 - Dados de entrada para o programa de cálculos "flash" para o sistema n-hexano(1)/ n-heptano(2)/ n-octano(3) 170

ANEXO 2 – Pontos para as superfícies de equilíbrio para o sistema n-hexano(1)/ n-heptano(2)/ n-octano(3) 173

NOMENCLATURA

F : vazão molar da corrente de alimentação (kmol/h)

F_{OBJ} : Função objetivo para minimização da diferença entre as composições da fase líquida global e da fase vapor e dos pontos de bolha e orvalho.

L_2 : vazão da fase líquida 1

L_2 : Vazão da fase líquida 2

P: Pressão (atm)

R/F: Razão entre as vazões mássicas de refluxo por alimentação

R: Vazão mássica da corrente de refluxo (kG/h)

RR: Razão de refluxo molar

S/F: Razão entre as vazões molares de solvente por alimentação

S: Vazão molar de solvente

T: Temperatura (C)

TAZ: Temperatura do azeótropo (K)

T_{BUB}: Temperatura de ponto de bolha (K)

T_{DEW}: Temperatura do ponto de orvalho (K)

V : Vazão da corrente de vapor

X1: Fração molar do componente 1 na fase líquida global nas superfícies de equilíbrio

X2: Fração molar do componente 2 na fase líquida global nas superfícies de equilíbrio

X3: Fração molar do componente 3 na fase líquida global nas superfícies de equilíbrio

$x_{i,1}$: fração molar do componente i na fase líquida 1

$x_{i,2}$: Fração molar do componente i na fase líquida 2

Y1: Fração molar do componente 1 na fase vapor nas superfícies de equilíbrio

Y2: Fração molar do componente 1 na fase vapor nas superfícies de equilíbrio

Y3: Fração molar do componente 1 na fase vapor nas superfícies de equilíbrio

y_i : Fração molar do componente i na fase vapor

z_i : fração molar do componente i na corrente de alimentação

Letras Gregas:

α: Fator de separação líquido-vapor

β: Fator de separação líquido-líquido

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A separação de misturas não-ideais é um problema comum nas indústrias químicas e petroquímicas. São denominadas misturas não-ideais aquelas em que os componentes formam azeótropos ou possuem ponto de ebulição próximos e, por isso, não é possível obter os componentes puros por destilação convencional. A escolha do tipo de processo mais adequado para a separação de uma dada mistura é altamente dependente do comportamento do sistema, e esta tarefa é bastante complexa para sistemas multicomponentes. Por isso, uma metodologia para a rápida identificação de um dado sistema, principalmente das altas não-idealidades, tais como miscibilidade parcial na fase líquida e azeótropos ternários é de fundamental importância. Neste trabalho, são estudados e comparados três processos usados na separação de misturas não-ideais: destilação azeotrópica, destilação extrativa e extração líquido-líquido.

Depois de caracterizar o sistema, faz-se necessário escolher o tipo de processo de separação mais adequado. Em se tratando de misturas líquidas existem várias opções, muitas vezes competitivas entre si. Quando as misturas têm comportamento complexo, é importante estudar os processos também em relação a variáveis operacionais e de projeto. Assim sendo, os principais objetivos desse trabalho de tese são:

- Desenvolvimento de uma metodologia para caracterização de sistemas altamente não-ideais de forma abrangente, rápida e robusta. São utilizados os conceitos de superfície de equilíbrio e linhas de inversão para caracterização dos sistemas (para os processos de destilação) e coeficiente de distribuição e seletividade para o processo de extração líquido-líquido. Softwares foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/UNICAMP) para esse fim.
- Implementação dos processos completos de separação em simuladores comerciais, HYSYS (Hyprotech, Ltd) e PROII (Simulation Sciences, inc.), e simulações levando-se em conta aspectos essenciais de convergência dos processos de destilação extrativa, azeotrópica e extração líquido-líquido. O processo de destilação azeotrópica é o que apresenta maior complexidade operacional e interação entre as variáveis. Por isso, foi desenvolvida uma nova metodologia para a simulação e a otimização foi feita através de um planejamento estatístico, levando em consideração todas as variáveis que exercem influência neste processo. Para isso, variáveis de projeto e operacionais foram avaliadas, tais como o número de estágios em cada coluna, posição de entrada da corrente de alimentação e do solvente, temperatura das correntes de alimentação, posição das correntes de reciclo e razão de refluxo.
- Realização de análise comparativa e desenvolvimentos de otimização no estudo da separação etanol-água e generalização para outros sistemas azeotrópicos e/ou de baixa volatilidade relativa.
- Estudo do conceito e apresentação de resultados do fenômeno de múltiplos estados estacionários em colunas de destilação azeotrópica homogênea e heterogênea e sua relação com a estabilidade dos processos.

- Realização da simulação dinâmica, proposição de uma estratégia de controle para o processo de destilação extrativa e mostrá-lo como processo potencial para separação de misturas azeotrópicas.

Com a realização destes objetivos, pretende-se fazer desta tese conteúdo de informações importantes sobre praticamente todos os aspectos de interesse na escolha de processos, na solução de problemas operacionais e nas tomadas de decisão referentes quando a escolha puder recair em um destes três processos. Ênfases serão dadas às preocupações ambientais, econômicas (principalmente em relação ao consumo de energia) e de estabilidade dos processos.

O uso de simuladores comerciais de processos no desenvolvimento do trabalho se deve ao amplo banco de dados para propriedades físicas e parâmetros dos modelos de equilíbrio, aos algoritmos robustos para cálculo de diversas operações unitárias, possibilidade de interconexões entre diferentes equipamentos e fácil visualização de resultados. Ainda em relação aos simuladores vale ressaltar porque neste trabalho de tese foram usados dois pacotes comerciais. A versão do simulador PROII (Simulation Sciences, Inc.) utilizada foi a 3.33 de 1993. A versão usada para o HYSYS (Hyprotech Ltd.) foi 1.5.2 de 1998. O simulador PROII foi utilizado para os sistemas onde é preciso realizar cálculos de equilíbrio líquido-líquido-vapor em pratos de colunas de destilação, o que não é possível para a versão 1.5.2 do HYSYS. Sendo assim, utilizou-se o HYSYS em simulações que não envolviam equilíbrio trifásico nas colunas. A vantagem é a facilidade de visualizar resultados e maior rapidez para montar a simulação uma vez que essa versão

do HYSYS foi desenvolvida para sistema operacional Windows e a versão do PROII para DOS.

O principal caso estudo do trabalho é a desidratação do etanol. Esse sistema foi escolhido devido ao grande interesse industrial e ao potencial do etanol como fonte renovável de energia, sendo utilizado como aditivo ou substituto para a gasolina. Atualmente, grande parte das destilarias ainda fazem a separação por destilação azeotrópica com benzeno. Porém, a partir do próximo ano, o benzeno não poderá mais ser utilizado. A tendência é fazer a substituição por ciclohexano, porém nas destilarias este processo tem apresentado sérios problemas operacionais. Daí, a necessidade de um estudo para esse sistema, selecionando a alternativa mais viável para a produção de etanol anidro, tanto em termos de consumo de energia como estabilidade operacional.

Além disso, esta separação é um excelente exemplo de mistura não ideal, a qual, salvaguardando todas as particularidades inerentes a cada sistema, pode vir a representar a grande maioria dos sistemas não ideais existentes. Entenda-se, aqui, que foram gerados diversos tipos de sistemas ao se escolher os três processos para estudo: destilação azeotrópica e extrativa e extração líquido-líquido, visto que, com a adição de solventes, formam-se distintos sistemas termodinâmicos. Outros sistemas não-ideais, tais como aqueles envolvendo reação química, presença de eletrólitos, presença de moléculas com diferentes tamanhos e aqueles com solventes supercríticos são os que não estariam sendo, a priori, considerados nesta tese. São assuntos de outra tese em andamento. Uma, no entanto, complementa a outra.

Organização da tese

A tese foi organizada em 9 capítulos. O capítulo I faz a introdução ao assunto e apresenta os objetivos e organização da tese. O capítulo II apresenta uma revisão de conceitos que são fundamentais no decorrer do trabalho: comportamento de misturas binárias ideais e não-ideais e descrição dos processos estudados a partir de exemplos encontrados na literatura.

No terceiro capítulo, são apresentados três programas que foram usados no decorrer da tese. O primeiro programa apresentado é usado para cálculos "flash" trifásico, o segundo, para cálculo de azeótropos em misturas multicomponentes e o terceiro para cálculo dos pontos que geram as superfícies de equilíbrio e linhas de inversão. Todos esses programas foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), sendo que os dois primeiros foram desenvolvidos em conjunto com outras teses e o último foi feito neste trabalho. Também neste capítulo, é apresentado o conceito de superfícies de equilíbrio, que serão usadas para a caracterização dos sistemas ternários.

No capítulo IV, são apresentados os resultados das simulações para os processos estudados. Para o processo de extração líquido-líquido são usados dois fluxogramas diferentes que permitem a desidratação de etanol a partir de soluções diluídas. Para a destilação extrativa, os solventes usados extraem a água da alimentação e, por isso, são viáveis para soluções concentradas. Foi feita uma análise paramétrica para verificação do efeito de variáveis como

razão de refluxo, temperatura e vazão do solvente no consumo de energia. Para o processo de destilação azeotrópica, foram propostas diferentes configurações de sequenciamento de colunas para a desidratação do etanol e também foi estudado o sistema fenol/água, que pode ser separado a partir da adição de tolueno formando azeótropo binário e não ternário como é, frequentemente, encontrado na literatura. Devido à complexidade do processo de destilação azeotrópica e à dificuldade de obter convergência, foi feita a descrição do procedimento usado para a simulação. Assim como para o processo de destilação extrativa, a corrente de alimentação é concentrada. No final do capítulo é feita uma comparação entre os processos estudados para a desidratação do etanol em termos de condições da corrente de alimentação e consumo de energia. Isto nunca foi apresentado na literatura e merece destaque para a devida escolha de um desses processos.

No capítulo V é feito um estudo sobre a otimização do processo de destilação azeotrópica pelo planejamento fatorial. Essa técnica tem sido utilizada com sucesso em trabalhos experimentais para processos onde existe interação entre as variáveis. Neste trabalho, o objetivo é a minimização do consumo de energia, tendo como restrições a pureza dos produtos e a recuperação de etanol. A importância desse capítulo não está relacionada apenas com o consumo de energia, mas também com o conhecimento do efeito das variáveis no processo como um todo.

No capítulo VI são apresentados os conceitos e cálculos de múltiplos estados estacionários em colunas de destilação azeotrópica homogêneas e heterogêneas e como isso influencia na estabilidade operacional e controle dos

processos. Este estudo envolve a reprodução de dados experimentais, simulações e análises para os casos estudados.

No capítulo VII é feita a simulação dinâmica para o processo de destilação extrativa aplicado à desidratação do etanol usando etilenoglicol como solvente. A partir do conhecimento do funcionamento da coluna e da simulação dinâmica, foi possível propor uma estratégia de controle eficiente para manter o processo na região de operação desejada frente a possíveis perturbações. O controle foi feito com controladores PI e o esquema é simples, eficiente e permite controlar o processo no ponto ótimo de operação, ao contrário do que pode ser visto em alguns trabalhos publicados.

No capítulo VIII são apresentadas as conclusões gerais, sugestões para desenvolvimentos futuros e trabalhos publicados.

No capítulo IX são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas no trabalho.

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DE SISTEMAS E DESCRIÇÃO DE PROCESSOS

II.1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo, é apresentada uma revisão dos diagramas de equilíbrio usados para caracterização termodinâmica de misturas binárias e apresentação de alguns exemplos encontrados na literatura para os processos em estudo (extração líquido-líquido, destilação extrativa e destilação azeotrópica), além de uma revisão dos principais trabalhos consultados no decorrer deste trabalho de tese. Vale ressaltar que somente será feita uma descrição do comportamento de misturas, mas não é objetivo do trabalho entrar em detalhes sobre a teoria do equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido ou líquido-líquido-vapor, que pode ser encontrada em livros clássicos e em artigos publicados. A intenção é aplicar os conceitos tanto em cálculos de processo, como na caracterização de sistemas.

II.2 - COMPORTAMENTO DE MISTURAS BINÁRIAS IDEAIS E NÃO-IDEAIS

As misturas líquidas com comportamento ideal seguem a lei de Raoult, que determina que para uma solução ideal, a pressão parcial de cada

componente da mistura a uma determinada temperatura é igual ao produto entre a pressão de vapor do componente puro a esta temperatura e a fração molar deste componente na mistura. Considerando-se uma mistura binária entre os componentes genéricos A e B, as pressões parciais de cada componente na mistura e a pressão total do sistema são calculados pelas Equações II.1 e II.2.

$$p_A^* = p_A * x_A \qquad p_B^* = p_B * x_B \tag{II.1}$$

$$p_t = p_A^* + p_B^* = p_A * x_A + p_B(1 - x_A) \tag{II.2}$$

onde:

p_A^*, p_B^* = Pressão parcial dos componentes A e B na mistura, respectivamente

p_A, p_B = Pressão de vapor dos componentes A e B, respectivamente

p_t = Pressão total do sistema

x_A = Fração molar do componente A na mistura

x_B = Fração molar do componente B na mistura

Para misturas com comportamento ideal, a diferença de volatilidade entre os componentes é suficiente para que a adição de calor possibilite a separação através do processo de destilação convencional. É o caso da mistura hexano(1)/heptano(2) à pressão de 1 atm. A Figura II.1 (a) mostra o diagrama de equilíbrio líquido-vapor (XY) para essa mistura à pressão atmosférica, enquanto na Figura II.1 (b) é mostrado o diagrama de temperatura (TXY) para

o mesmo sistema. Na Figura II.1 (b), a curva superior (em vermelho) corresponde à curva de ponto de orvalho e a curva inferior (em azul) à curva ponto de bolha. Os pontos da curva de ponto de bolha correspondem ao estado de líquido saturado, e todos os pontos abaixo dessa curva estão no estado de líquido subresfriado. Analogamente, a curva de ponto de orvalho corresponde aos pontos para o estado de vapor saturado, enquanto os pontos acima dessa curva correspondem a vapor superaquecido. Qualquer ponto entre as duas curvas apresenta líquido + vapor. Em sistemas com comportamento ideal, se a mistura for líquido, líquido + vapor ou vapor, a separação dos componentes pode ser feita por uma coluna de destilação convencional, que tem como agente de separação a adição de calor e como princípio da separação a diferença de volatilidade entre os componentes.

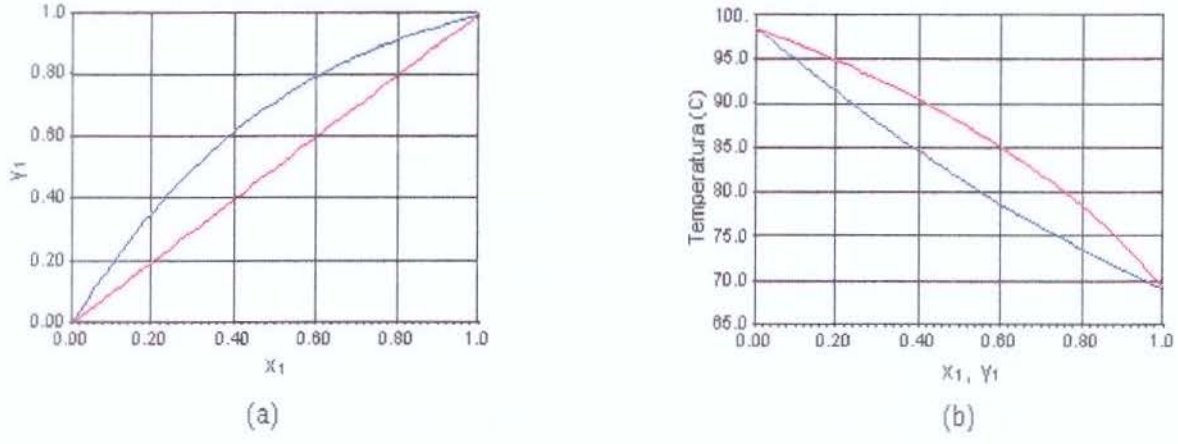


Figura II.1 – (a) Diagrama de equilíbrio líquido-vapor (XY); (b) Diagrama de temperatura (TXY) para a mistura n-hexano(1)/n-heptano(2) a 1 atm.

Este e todos os outros diagramas de equilíbrio binários deste capítulo foram feitos usando o simulador HYSYS. As variáveis e x_1, y_1 são as frações

molares nas fases líquida e vapor, respectivamente, para o componente mais volátil.

Uma curva importante para a interpretação dos diagramas de equilíbrio binários é a linha da diagonal, em vermelho na Figura II.1 (a). Essa linha corresponde aos valores onde a composição na fase líquida é igual à composição na fase vapor ($x_1 = y_1$). Além disso, representa o limite inferior para as retas de operação das colunas, ao se usar o método de McCabe-Thiele (Treybal, 1981).

Existem casos em que a curva de equilíbrio fica muito próxima à linha da diagonal, devido à baixa volatilidade relativa entre os componentes, ou mesmo cruza esta linha, quando existe um ponto de azeotropia no sistema. Em ambos os casos as misturas são classificadas como não-ideais.

A formação de azeótropos ocorre quando a pressão total do sistema é maior (desvio positivo em relação a idealidade) ou menor (desvio negativo em relação a idealidade) do que o valor calculado pela equação II.2. Quando o desvio é positivo, ocorre a formação de azeótropos de mínimo ponto de ebulição e quando o desvio é negativo, forma-se azeótropos de máximo ponto de ebulição. Uma explicação detalhada sobre o assunto pode ser encontrada em Henley e Seader (1981). Neste trabalho será considerado apenas o comportamento de misturas com essas características (volatilidade relativa próxima ou ponto de azeotropia). A seguir são citados alguns exemplos de misturas não ideais. Nesse ponto vale lembrar a importância do modelo

termodinâmico para o cálculo do equilíbrio para misturas não ideais. Em todos os diagramas a seguir utilizou-se o modelo NRTL para a representação da fase líquida. Uma discussão sobre o uso de modelos de atividade para cálculo de não-idealidade na fase líquida é encontrada em livros básicos de termidinâmica, como por exemplo Smith e Van Ness, 1987 e Sandler, 1989.

Na Figura II.2 (a) é mostrado o diagrama XY para o sistema n-heptano(1)/tolueno(2) a 1 atm. Neste caso, a não idealidade ocorre devido à baixa volatilidade relativa (a curva de equilíbrio fica próxima à linha diagonal). Na Figura II.2 (b) é mostrado o diagrama de equilíbrio para o sistema 2-propanol(1)/ciclohexano (2) a 1 atm. Neste caso observa-se a formação de azeótropo no ponto onde a curva de equilíbrio corta a linha da diagonal.

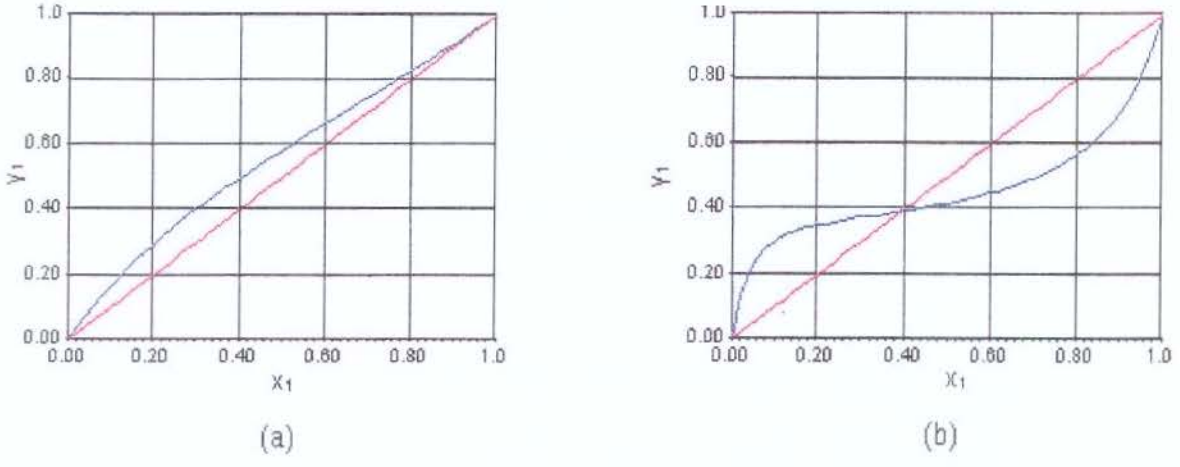


Figura II.2 – (a) Sistema n-heptano(1)/tolueno(2) a 1 atm, volatilidade relativa próxima de 1; (b) Sistema 2-propanol/ciclohexano a 1 atm, formação de azeótropo.

Um mistura azeotrópica ocorre quando a composição da fase líquida é igual a composição da fase vapor para um determinado ponto da curva de equilíbrio, como foi mostrado na Figura II.2 (b). Considerando o diagrama TXY para essa mistura (Figura II.3) observa-se que a temperatura de ponto de bolha do azeótropo é igual à temperatura do ponto de orvalho e corresponde ao menor valor do diagrama. Para estes sistemas, o azeótropo é denominado azeótropo de mínimo ponto de ebulição.

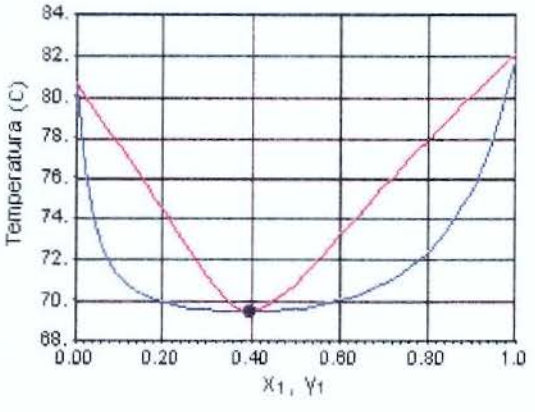


Figura II.3 – Diagrama TXY para o sistema 2-propanol(1)/ciclohexano(2) a 1 atm: mínimo ponto de ebulição.

As Figuras II.4 (a) e (b) representam os diagramas de equilíbrio XY e TXY para a mistura acetona(1)/clorofórmio(2) a 1 atm, respectivamente. Neste caso, a temperatura do azeótropo é a maior dentro do sistema, e neste caso, o azeótropo é dito de máximo ponto de ebulição.

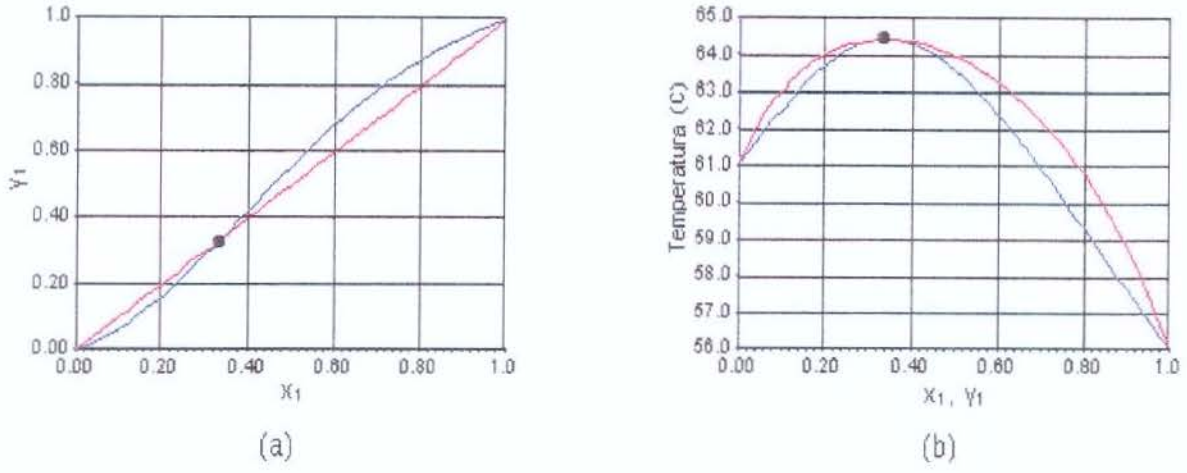


Figura II.4 (a) - Diagrama XY; (b) Diagrama TXY para o sistema acetona(1)/clorofórmio(2) a 1 atm

Em alguns casos, a mistura apresenta alto desvio positivo em relação à idealidade, isso faz que os componentes não sejam completamente solúveis na fase líquida (miscibilidade parcial), ou seja, para determinadas condições de pressão e temperatura ocorre uma separação na fase líquida e o sistema pode apresentar até três fases: a fase vapor mais duas fases líquidas, sendo cada uma delas rica em um dos componentes da alimentação. Um exemplo é a mistura de água e benzeno. Os diagramas de equilíbrio XY e TXY para o sistema benzeno(1)/água(2) a 1 atm são apresentados na Figura II.5. Em ambas as figuras observa-se um ponto de azeótropo e um patamar que define a região de formação de duas fases líquidas. Para este sistema o patamar é extenso, ocupando quase todo o diagrama. Este comportamento é comum para sistemas contendo água e hidrocarbonetos. Existem também sistemas onde a região de separação de fases não é tão acentuada. É o caso do sistema Isobutanol(1)/água(2), (Treybal, 1981).

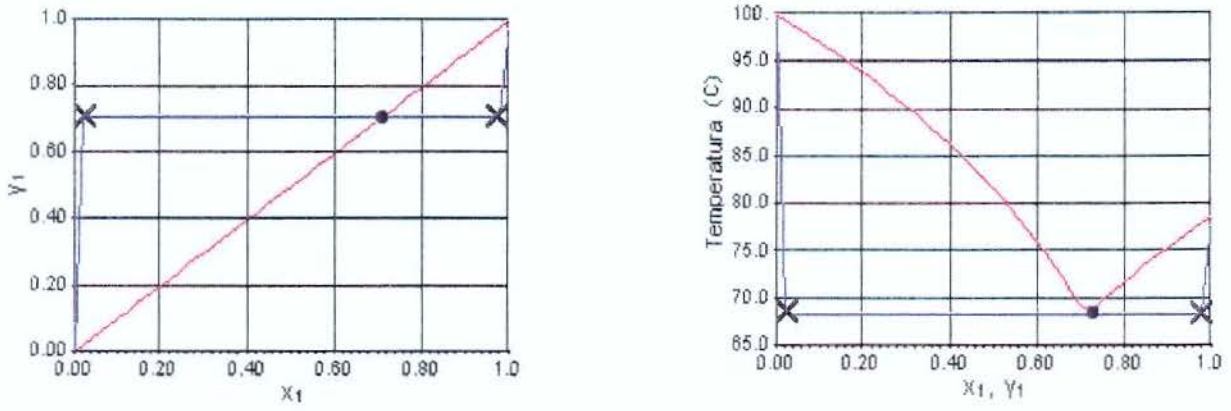


Figura II.5 - (a) Diagrama XY; (b) Diagrama TXY para o sistema benzeno(1)/água(2) a 1 atm.

A formação de patamar no diagrama de equilíbrio mostra que, para diferentes valores de composição da fase líquida global, o valor da composição na fase vapor permanece constante. A Tabela II.1 mostra a separação de fases para o azeótropo benzeno(1)/água(2) a 1 atm. Nestas condições, a temperatura de ebulição do azeótropo é 68,33°C. Todos os cálculos foram feitos no simulador HYSYS.

Tabela II.1 – Composição das fases líquidas para o azeótropo benzeno(1)/água(2) a 1 atm.

	Composição do azeótropo	Composição da Fase líquida 1	Composição da Fase líquida 2
Benzeno	0,7100	0,9999	0,0008
Água	0,2900	0,0001	0,9992

Para misturas que apresentam comportamento não ideal é muito difícil ou impossível (quando ocorre formação de azeótropos) obter os componentes com elevada pureza através do processo de destilação convencional. Para a separação dessas misturas são usados processos como: destilação azeotrópica, destilação extrativa, destilação com reação química, processos com membranas, extração líquido-líquido, entre outros. Torna-se, então, importante fazer a caracterização de sistemas para a orientação da escolha de processos de separação. É claro que esta escolha depende de outros fatores, mas um dos mais importantes itens a ser analisado é o comportamento dos sistemas.

II.3 - DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO ESTUDADOS

II.3.1 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A extração líquido-líquido é um processo de transferência de massa no qual uma corrente de alimentação é introduzida na coluna extratora em contracorrente com um solvente específico, que deve extrair preferencialmente um ou mais dos componentes da alimentação. O solvente mais o que foi extraído da alimentação é denominado *extrato*, e, a corrente pobre em solvente, a qual contém os componentes da alimentação que não foram extraídos é denominada *rafinado*. A representação geral para uma coluna de extração é mostrada na Figura II.6.

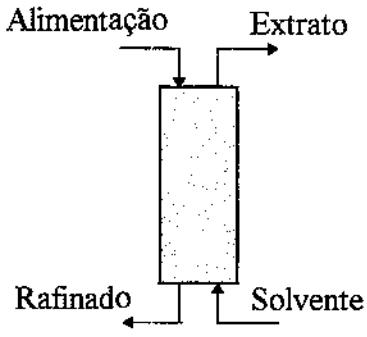


Figura II.6 - Coluna de extração líquido-líquido.

Existem dois parâmetros importantes para a seleção de um bom solvente para a operação da coluna de extração líquido-líquido: o coeficiente de distribuição (kd) e a seletividade (α). O coeficiente de distribuição representa a razão entre a fração mássica do componente que se deseja separar na corrente de extrato pela fração mássica desse componente no rafinado. Isso significa que, quanto maior o valor de kd para um determinado solvente, menor será a sua taxa de circulação no processo. A seletividade é calculada como a razão entre os coeficientes de distribuição do componente desejado e do componente retirado no rafinado, ou seja, ela representa a capacidade do solvente em extrair preferencialmente apenas um dos componentes. Assim, um bom solvente deve ter valores altos tanto para o coeficiente de distribuição como para a seletividade.

O processo completo para a extração líquido-líquido envolve, além da coluna extratora, outras operações para tratamento do extrato e do rafinado, principalmente ao se levar em conta minimização de geração de efluentes. O

extrato é tratado a fim de se separar o solvente do componente desejado extraído da alimentação. A separação entre solvente/produto também funciona como uma restrição na escolha do solvente. Isto é, além do coeficiente de distribuição e seletividade é necessário observar a facilidade com que o solvente é separado do produto. Já o rafinado deverá ser tratado se houver algum componente tóxico ou alta concentração de solvente, o que pode ser feito em uma coluna de desorção, destilação convencional ou qualquer outro processo que permita a purificação dessa corrente.

Para a separação do sistema fenol/água usando tolueno como solvente, o processo completo de extração líquido-líquido é representado pela Figura II.7 (King, 1980).

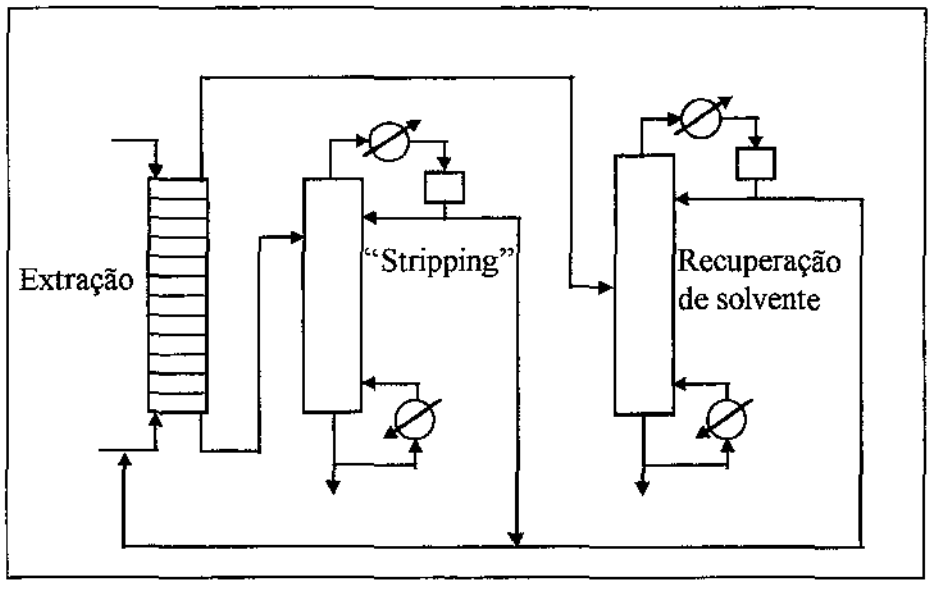


Figura II.7 - Fluxograma para o processo completo de extração líquido-líquido para o sistema fenol/água usando tolueno como solvente.

Nesse processo, o extrato, contendo basicamente fenol e tolueno segue para uma coluna de destilação convencional, onde estes componentes são separados, sendo que o fenol é o produto final e o tolueno é resfriado e reciclado para a coluna de extração. O rafinado contém água e traços de fenol e tolueno. Essa corrente segue para uma coluna de "stripping" (ou dessorção) onde a quantidade dos contaminantes deve ser reduzida a níveis aceitáveis.

Cusack (1991a, 1991b e 1991c) apresenta uma revisão para os processos de extração líquido-líquido, desde os conceitos básicos e tipos de extratores até as principais aplicações, dentre elas o tratamento de água residual. Uma outra aplicação discutida na literatura para este processo é a extração de ácido acético a partir de soluções aquosas (Sayar et al, 1991).

II.3.2 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Assim como no processo de extração líquido-líquido, a destilação azeotrópica homogênea envolve a adição de um terceiro componente (solvente). Neste caso, os componentes são miscíveis entre si e o objetivo da adição do solvente é alterar a volatilidade relativa dos componentes da mistura inicial para que se possa proceder a separação. Para os casos em que o ponto de ebulição do solvente é superior ao ponto de ebulição dos componentes da mistura original a ser separada, o processo é denominado destilação extrativa.

Para o processo de destilação extrativa, a alimentação do solvente é feita no topo da coluna principal. Devido ao alto ponto de ebulição (comparado

aos componentes da alimentação), o solvente desce para a base da coluna "arrastando" um dos componentes, enquanto o outro componente sai puro no topo da coluna. O produto de fundo, rico em solvente, segue para uma coluna de destilação convencional, onde o solvente é recuperado e reciclado para a coluna extrativa e o componente extraído é retirado como produto de topo.

Um exemplo de destilação extrativa é a separação de tolueno e isooctano usando fenol como solvente. O esquema de separação é mostrado na Figura II.8 e foi descrito por Treybal (1981).

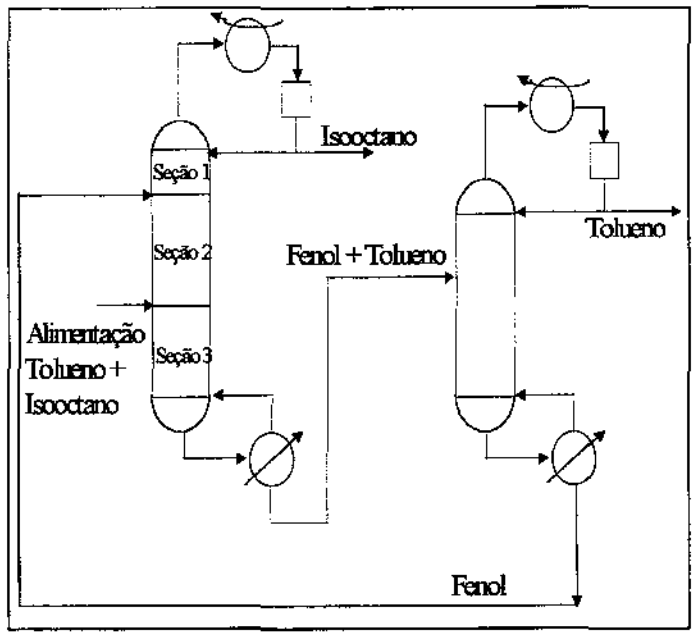


Figura II.8 - Fluxograma para o processo de destilação extrativa (Treybal, 1981).

Nesse exemplo, o isooctano e o tolueno apresentam volatilidades relativas próximas e, portanto, torna-se difícil realizar a separação. Com a introdução de fenol no sistema, a volatilidade relativa do isooctano aumenta e

ele sai pelo topo da coluna extrativa. A corrente de fundo, contendo basicamente tolueno e fenol, segue para uma coluna de destilação convencional onde o fenol é recuperado e retorna para a primeira coluna.

Conforme pode ser observado na Figura II.8, a coluna extrativa apresenta três seções de separação:

Seção 1 (retificação): Corresponde aos estágios localizados acima da alimentação do solvente. Sua função é remover o solvente do produto de topo.

Seção 2 (extrativa): Estágios situados entre o prato de entrada do solvente e da alimentação. Ocorre a separação dos componentes da mistura binária inicial, sendo que um deles é "arrastado" pelo solvente.

Seção 3 ("stripping" ou dessorção): Estágios sutuados abaixo da alimentação. O componente leve é removido do produto de fundo.

Para a escolha de um bom solvente devem ser considerados aspectos comuns a todos os processos que envolvem adição de um novo componente: baixo custo, baixa corrosividade, baixa toxidade e facilidade de ser obtido. Além disso, para a destilação extrativa, deve ter afinidade seletiva com um dos componentes da alimentação, alto ponto de ebulição (como já foi explicado) e deve ser facilmente separado do componente extraído.

Todos esses aspectos mais o comportamento termodinâmico complexo faz com que as colunas de destilação azeotrópica homogêneas sejam alvo de estudo em muitos aspectos diferentes. Algumas referências importantes são:

Lee e Pahl estudam o comportamento do equilíbrio líquido-vapor para diferentes compostos que são possíveis solventes para a desidratação do etanol pelo processo de destilação extrativa. Knight e Doherty (1989) apresentam um algoritmo para otimização de colunas de destilação azeotrópicas homogêneas. Laroche et al (1992a e 1992b) estuda o comportamento dessas colunas em relação ao tipo de solvente, perfis de composição, mapas de curvas residuais e destaca as principais diferenças em relação a colunas convencionais. Meirelles (1992) mostra resultados experimentais e de simulação para o processo de destilação extrativa aplicado à produção de etanol anidro. Bekiaris (1993) apresenta um estudo sobre a existência de múltiplos estados estacionários considerando os mapas de curvas residuais e resultados de simulações. Guttinger et al (1997) apresenta resultados experimentais para múltiplos estados estacionários. Jacobsen et al (1991) e Dorn (1998) discutem técnicas de controle para esse processo. Neste trabalho, o controle para o processo de destilação extrativa do sistema etanol água usando etilenoglicol como solvente é discutido no capítulo VII.

II.3.3 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA HETEROGÊNEA

Para a separação de uma mistura binária não-ideal através do processo de destilação azeotrópica, assim como ocorre na extração líquido-líquido e na destilação extrativa, é necessário adicionar um terceiro componente para viabilizar a separação. Esse componente forma um novo azeótropo com um ou mais dos componentes da alimentação do mesmo tipo do azeótropo binário da mistura a ser separada (de mínimo ou de máximo). O azeótropo formado com

a adição do solvente quebra o azeótropo binário original e deve ser heterogêneo, ou seja, deve haver a separação de fases líquidas em um decantador. Devido a esses aspectos (formação de um novo azeótropo, miscibilidade parcial e a presença do decantador, onde as fases líquidas são separadas e seguem para diferentes colunas), o processo de destilação azeotrópica heterogênea apresenta comportamento complexo e instável, o que dificulta a sua simulação.

Um exemplo de destilação azeotrópica heterogênea é a separação do sistema etanol/água usando hidrocarbonetos como solvente. Um exemplo para esse processo é mostrado na Figura II.9. Essa configuração foi usada por Cairns e Furzer (1990) e o componente usado como agente de separação é o isooctano. Etanol e água formam um azeótropo de mínimo ponto de ebulição com composição molar de aproximadamente 89% de etanol e 11% de água. O isooctano adicionado à mistura de etanol e água proveniente da alimentação (composição azeotrópica) forma um azeótropo ternário de mínimo ponto de ebulição que é retirado como vapor no topo da coluna azeotrópica. Esse azeótropo é condensado e segue para um decantador onde as fases líquidas são separadas. A fase pobre em solvente segue para uma coluna de destilação convencional onde água é retirada como produto de fundo e o produto de topo contendo etanol, isooctano e água retorna para a coluna azeotrópica. A fase rica em solvente (fase orgânica) retorna para a coluna azeotrópica junto com uma corrente de reposição do solvente (que repõe eventuais perdas nos produtos das colunas) e uma corrente de reciclo proveniente da coluna de desidratação.

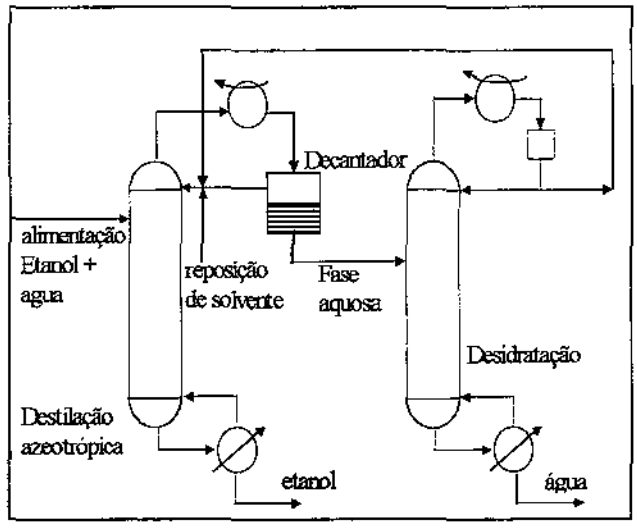


Figura II.9 - Fluxograma para o processo de destilação azeotrópicapara a separação entre etanol e água usando isooctano como solvente (Cairns e Furzer, 1990).

Na tabela II.2 são mostrados os pontos de ebulição para os azeótropos no sistema etanol/água/isooctano a 1 atm. Os pontos de ebulição para os componentes a 1 atm são:

etanol = 78°C,

isooctano = 99,79 °C

água = 100 °C

Observa-se que o azeótropo ternário tem o menor ponto de ebulição entre os azeótropos e os componentes puros.

Tabela II.2 – Pontos de ebulição para o sistema etanol/água/isooctano a 1 atm (Cairns e Furzer, 1990).

Azeótropo	**Ponto de ebulição (°C)**
Etanol/água	78,40
Etanol/isooctano	71,45
Água/isooctano	79,74
Etanol/água/isooctano	69,05

A tabela II.3 mostra a separação de fases para o azeótropo ternário heterogêneo, que ocorre no decantador.

Tabela II.3 – Separação de fases para o azeótropo etanol/água/isooctano a 1 atm e 69,05°C (Cairns e Furzer, 1990)

	Fase líquida global	Fase aquosa	Fase orgânica
Etanol	0,4584	0,6567	0,1077
Água	0,1786	0,2764	0,0056
Isooctano	0,3630	0,0669	0,8867

O processo de destilação azeotrópica heterogênea foi usado pela primeira vez no início do século para obtenção de álcool anidro (Young, 1902)

através da adição de benzeno e, desde então, vem sendo utilizado na separação de misturas não ideais. Dentre os processos estudados, este é o mais complexo, uma vez que envolve formação de azeótropo entre o solvente e um ou mais componentes da mistura a ser separada e ainda apresenta separação de fases. Na literatura são encontrados trabalhos para diferentes aspectos deste processo. Dois sistemas que são muito estudados devido a importância industrial são o sistema etanol/água e isopropanol/água. Outros exemplos de interesse industrial são discutidos por Black (1982). Prokopakis e Seider (1983) é um trabalho clássico no estudo de colunas de destilação azeotrópica. Nele é feita uma análise das condições operacionais que viabilizam a obtenção de etanol anidro a partir da adição de benzeno. Furzer (1985) faz um estudo sobre a influência da formação de duas fases líquidas (no interior da coluna azeotrópica) na eficiência dos pratos. Kovach III e Seider (1987) apresentam resultados experimentais e simulações para o processo de desidratação do 2-butanol. Kingsley e Lucia (1988) apresentam um algoritmo desenvolvido para a otimização do processo de destilação azeotrópica heterogênea. Widagdo e Seider (1996) apresentam uma revisão geral sobre o processo de destilação azeotrópica, destacando algoritmos para cálculos de azeótropos e mapas de curvas residuais, regras para seleção de solventes, estudo teórico sobre múltiplos estados estacionários e simulação dinâmica. Bekiaris et al (1996) estuda a existência de múltiplos estados estacionários em colunas heterogêneas através de mapas de curvas residuais e resultados obtidos por simulações. O controle para essas colunas tem tido destaque na literatura desde o início da década até os dias atuais. Os principais trabalhos consultados para o controle de colunas azeotrópicas heterogêneas foram: Bozenhardt (1988), Wong et al

(1991), Rovaglio et al (1992, 1993 e 1995), Muller e Marquardt (1997) e Chien et al (1999).

II.4 - CONCLUSÕES

Neste capítulo foi feita uma revisão geral de conhecimentos básicos para o trabalho. A primeira parte foi a descrição do comportamento termodinâmico de sistemas binários: misturas ideais e não ideais, azeótropos e miscibilidade parcial. A segunda parte foi a descrição dos processos de separação estudados no decorrer da tese: extração líquido-líquido, destilação extrativa e destilação azeotrópica. Foram apresentados alguns exemplos citados na literatura.

Como foi explicado, os processos em estudo neste trabalho de tese envolvem no mínimo três componentes: uma mistura binária não-ideal mais o solvente para possibilitar a separação. Desse modo, torna-se necessária uma metodologia para caracterização de sistemas ternários que possibilite a visualização do comportamento da mistura inicial com o solvente. Este ponto será discutido no próximo capítulo.

CAPÍTULO III

CÁLCULOS PARA "FLASH" TRIFÁSICO, AZEÓTROPOS MULTICOMPONENTE E SUPERFÍCIES DE EQUILÍBRIO

III.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são apresentados três programas usados no decorrer da tese. O primeiro é usado para cálculos "flash" trifásico, o segundo calcula azeótropos homogêneos e heterogêneos para misturas multicomponentes e o terceiro gera as superfícies de equilíbrio e linhas de inversão para sistemas ternários.

Os programas para cálculos "flash" e azeótropos fazem parte de um software desenvolvido por Perioto e Luz Junior (1997) no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS)/UNICAMP com a colaboração deste trabalho de tese. O programa faz cálculos "flash" trifásico para misturas de até cinco componentes e calcula também todos os azeótropos para os componentes a uma dada pressão, desde os azeótropos binários até os de ordem superior. Além disso, calcula as temperaturas de pontos de bolha e orvalho e composição de fases para os sistemas que apresentam miscibilidade parcial. Perioto (1998) mostra o algoritmo do programa e apresenta a descrição completa dos métodos matemáticos utilizados na sua elaboração. O programa para cálculo dos pontos das superfícies de equilíbrio e linhas de inversão foi

desenvolvido neste trabalho e utiliza como base o programa para cálculos "flash".

Neste capítulo, é feita uma breve discussão desses programas e são apresentadas as superfícies de equilíbrio e seus elementos cujos conceitos e desenvolvimentos da teoria e matemáticos foram desenvolvidos por Maciel (1989).

Além de serem usados na caracterização de sistemas, os programas foram usados em outros pontos da tese:

- FLASH trifásico: fornece uma estimativa inicial para a fase orgânica na simulação de colunas de destilação azeotrópica, facilitando a convergência.
- Cálculo de azeótropos em sistemas multicomponente: indica se o solvente pode ou não ser usado para o processo de destilação extrativa ou azeotrópica através de informações como, se ocorre formação de azeótropo ternário ou miscibilidade parcial e, ainda, pelo cálculo da separação de fases, pode-se fazer uma comparação inicial do desempenho entre dois possíveis solventes para o processo de destilação azeotrópica.
- Superfícies de equilíbrio: são usadas na caracterização dos solventes utilizados nas simulações para os processos de destilação extrativa e azeotrópica.

III.2 – CÁLCULOS "FLASH" TRIFÁSICO

O esquema para "flash" trifásico é mostrado na Figura III.1. Neste caso, um flash isotérmico isobárico onde a vazão e composição da corrente de alimentação são conhecidas e as correntes de produto (fase vapor mais duas fases líquidas) são calculadas.

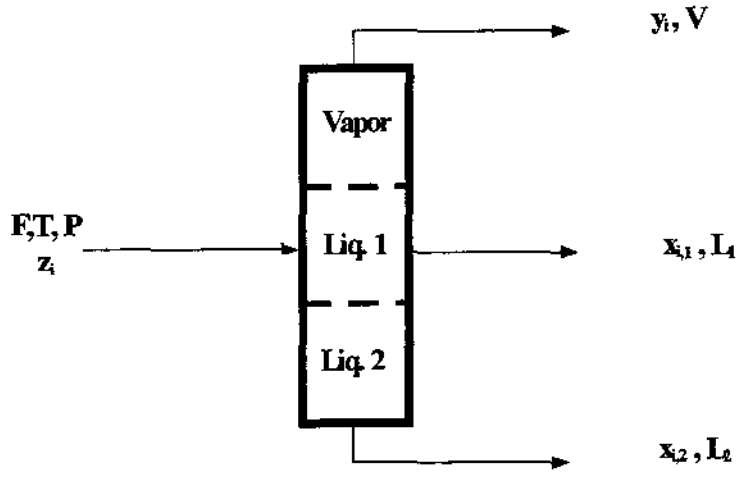


Figura III.1 - Esquema para o "flash" trifásico.

Onde:

F : vazão da corrente de alimentação

z_i : composição da corrente de alimentação

L_2 : vazão da fase líquida 1

$x_{i,1}$: composição do componente i na fase líquida 1

L_2 : vazão da fase líquida 2

$x_{i,2}$: composição do componente i na fase líquida 2

V : vazão da corrente de vapor

y_i : composição do componente i na fase vapor

O problema do separador simples multifásico pode ser solucionado por duas técnicas distintas:

- pela condição de igualdade de fugacidades para cada componente em cada fase;
- pela minimização da energia livre de Gibbs.

O programa utiliza a primeira técnica, uma vez que os procedimentos baseados na minimização da energia livre de Gibbs são mais complexos e existe a possibilidade de ocorrência de mínimos locais, que não representam fisicamente a resposta correta. Os fatores de separação líquido-vapor (α) e líquido-líquido (β) são definidos de acordo com Nelson (1987) e Andrade (1991) e são mostrados nas equações III.1 e III.2.

$$\alpha = \frac{V}{F} \qquad \text{(III.1)}$$

$$\beta = \frac{L_1}{L_1 + L_2} \qquad \text{(III.2)}$$

A tabela III.1 apresenta uma comparação entre resultados fornecidos pelo programa com os resultados encontrados na literatura para um cálculo "flash" de uma mistura de etanol, benzeno e água a uma temperatura de 25°C e pressão de 1 atm. O desvio entre os valores experimentais e calculados pelo programa é pequeno. Nesse caso foi usada equação NRTL para cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida. Os parâmetros de equilíbrio foram retirados do simulador PRO/II. Novamente vale lembrar que os cálculos de equilíbrio de fases são altamente dependente dos parâmetros de equilíbrio.

Tabela III.1 - Comparação entre resultados experimentais e obtidos pelo programa para "flash" do sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3) a 25°C e 1 atm.

Componente	z_i	$x_{i,1}^{(1)}$	$x_{i,1}$	$x_{i,2}^{(1)}$	$x_{i,2}$	$y_i^{(1)}$	y_i
Etanol	0,2300	0,2245	0,2245	0,0966	0,0965	0,2599	0,2599
Benzeno	0,2700	0,0042	0,0042	0,8902	0,8903	0,5398	0,5399
Água	0,5000	0,7712	0,7712	0,0132	0,0132	0,2002	0,2002

(1) HENLEY e ROSEN (1969)

III.3 – CÁLCULO DE AZEÓTROPOS PARA MISTURAS MULTICOMPONENTES

O cálculo de azeótropos envolve algoritmos complexos principalmente quando se trata de azeótropos heterogêneos e para misturas com três ou mais

componentes. Para o desenvolvimento deste trabalho é importante uma metodologia confiável para o cálculo de azeótropos em misturas multicomponentes e composição das fases líquidas, no caso de azeótropos heterogêneos, visto que a escolha de um solvente adequado para cada de processo de separação está diretamente relacionada com a maneira que esse solvente atua na mistura original.

Quando a mistura forma azeótropo, a fração molar de cada componente na fase líquida (x_i) é igual à fração molar desse componente na fase vapor (y_i). No cálculo de azeótropos, utilizou-se a minimização da diferença entre as composições da fase líquida global e da fase vapor e dos pontos de bolha (T_{BUB}) e orvalho (T_{DEW}). A função objetivo (F_{OBJ}) que representa esse método é dada na equação (III.3). A minimização da função objetivo foi feita usando-se o método SQP (Sequential Quadratic Programming) descrito por Bartholomev-Biggs (1972).

$$F_{OBJ} = \min\left[\sum_{i=1}^{c}(y_i - x_i) + (T_{DEW} - T_{BUB})\right] \qquad \text{(III.3)}$$

Conforme será detalhado no capítulo IV, a escolha do solvente para o processo de destilação azeotrópica depende da formação de um azeótropo heterogêneo e a separação de fases é uma fator importante no consumo global de energia. Já para o processo de destilação extrativa, é importante que solvente escolhido não forme azeótropo ternário com os componentes da alimentação ou binário com o componente extraído. Por isso é necessário que seja usado um programa confiável para executar estes cálculos. Deles depende

toda a análise preliminar que é feita antes de efetuar as simulações dos processos. Para teste do programa, foram realizados alguns cálculos e comparados com valores encontrados na literatura. Um exemplo para cálculo de azeótropo ternário heterogêneo é apresentado na Tabela III.2. Novamente utilizou-se o sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3) (com os mesmos parâmetros de equilíbrio usados para o cálculo "flash" à pressão de 1 atm).

Tabela III.2 - Comparação entre os valores da literatura e calculados pelo programa para os azeótropos binários e ternário para o sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3)

	Programa desenvolvido				Pham e Doherty[1]			
	x_1	x_2	x_3	T_{az}	x_1	x_2	x_3	T_{az}
(1)+(2)	0,4506	0,5494	-	341,49	0,4487	0,5513	-	341,49
(1)+(3)	0,9000	-	0,0999	351,24	0,8938	-	0,1062	351,31
(2)+(3)	-	0,7007	0,2993	342,51	-	0,6998	0,3002	342,44
(1)+(2)+(3)	0,2734	0,5219	0,2047	337,43	0,2738	0,5217	0,2045	337,41

[1] Pham e Doherty(1990).

T_{az} é a temperatura do azeótropo em K.

Além do algoritmo desenvolvido por Perioto, algumas outras referências sobre o cálculo de azeótropos ternários são: Nelson (1987), Barrufet e Liu (1995), Bunz et al (1991), Eckert e Kubicek (1997), Tolsma e Barton (1998).

III.4 – SUPERFÍCIES DE EQUILÍBRIO

III.4.1 - DEFINIÇÃO

O conceito de superfícies de equilíbrio foi desenvolvido por Maciel em 1989 (Maciel, 1989). A finalidade é a geração de superfícies que representam o equilíbrio líquido-(líquido)-vapor de sistemas ternários em analogia aos diagramas XY de sistemas binários. Esta metodologia desenvolvida para representação de misturas multicomponentes é de grande utilidade para a análise prévia do uso de um determinado componente como solvente para processos de destilação extrativa ou azeotrópica. Uma das etapas desse trabalho é estabelecer uma relação entre as características dos elementos dessas superfícies e o desempenho do solvente usado no processo.

Nas superfícies de equilíbrio, o componente 1 é o mais volátil, o componente 2 é o intermediário em termos de volatilidade e o componente 3 é o menos volátil. As frações molares na fase líquida representam as variáveis independentes e as frações molares na fase vapor, as variáveis dependentes. Desse modo, podem ser construídas três superfícies para um sistema ternário: $x_1x_2y_1$, $x_2x_3y_2$, $x_3x_2y_3$. Neste caso, x_1, x_2 e x_3 representam a fração molar na fase líquida dos componentes 1, 2 e 3 e y_1, y_2 e y_3 a fração molar na fase vapor dos componentes 1, 2 e 3.

III.4.2 – ELEMENTOS QUE CONSTITUEM AS SUPERFÍCIES DE EQUILÍBRIO

Existem dois elementos importantes identificados nas superfícies de equilíbrio: o plano da diagonal e a Linha de inversão. No diagrama de McCabe-Thiele (Treybal, 1981), para sistemas binários, a linha da diagonal ($x_i = y_i$) é uma referência útil, que marca um limite inferior para as linhas de operação possíveis; o limite superior é marcado pelo equilíbrio termodinâmico, que depende da pressão. O elemento correspondente à linha da diagonal, para um sistema ternário, é um plano gerado por:

$$x_i = y_i \qquad \forall x_j \qquad 0 \le x_j \le 1 - x_i - x_k$$

$$\forall x_j \qquad 0 \le x_j \le 1 - x_i - x_k$$

$$i \in \{ 1, 2, 3 \}$$

$$j \in \{ 1, 2, 3 \}$$

$$k \in \{ 1, 2, 3 \}$$

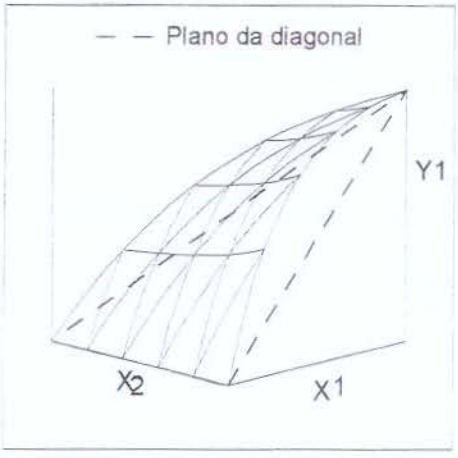
As equações acima definem três diferentes planos, um para cada uma das variáveis independentes do sistema (y_1, y_2 e y_3). A linha de inversão corresponde aos pontos onde a fração molar na fase líquida é igual à fração molar na fase vapor para o componente 2 ($x_2 = y_2$). Para sistemas ideais, o formato da linha de inversão é a uma reta. Já para outros sistemas esse formato varia de acordo com as características do solvente, adequando-o ou não para sua aplicação em destilação azeotrópica ou extrativa. Um dos objetivos deste

trabalho é estabelecer uma relação entre o formato desta linha e o desempenho do solvente. Para sistemas não-ideais, além da linha de inversão, existem as linhas de não-idealidade. Elas estão presentes nas superfícies y_1 e y_3 e correspondem aos pontos onde $x_1 = y_1$ e $x_3 = y_3$. O ponto onde ocorre a formação de azeótropo ternário não pode ser verificado em uma única superfície, como ocorre em sistemas binários. Como existem 3 componentes, o ponto de azeótropo deve ter $x_1 = y_1$, $x_2 = y_2$ e, consequentemente, $x_3 = y_3$. Sendo assim, são necessárias pelo menos duas superfícies para a identificação gráfica da presença de um azeótropo ternário no sistema.

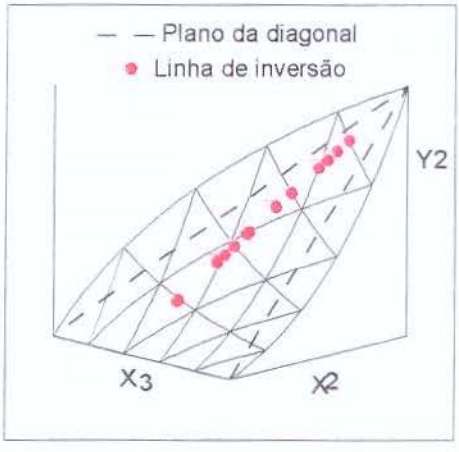
Quando as superfícies apresentam curvaturas lisas, sem vales, inflexões ou formação de patamar, não existe a presença de não idealidade no sistema. É o caso do sistema n-hexano(1)/n-heptano(2)/n-octano(3). As superfícies de equilíbrio para este sistema são mostradas nas Figuras III.2 (a), (b) e (c). Na superfície y_2 observa-se que o formato da linha de inversão é uma reta, o que não ocorre para sistemas com comportamento não ideal.

As Superfícies de Equilíbrio permitem a caracterização termodinâmica do sistema. É possível identificar se há formação de duas fases líquidas, sua composição, e se existe azeótropo ternário. Com essas informações é possível avaliar se um componente serve ou não como solvente para o processo de destilação extrativa ou azeotrópica.

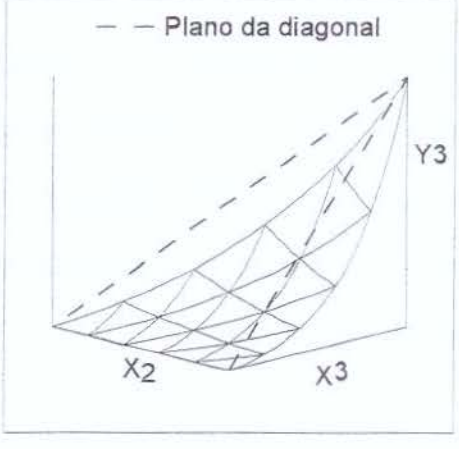
Os anexos 1 e 2 mostram os dados de entrada para o programa e os pontos para confecção dessas superfícies.



(a)



(b)



(c)

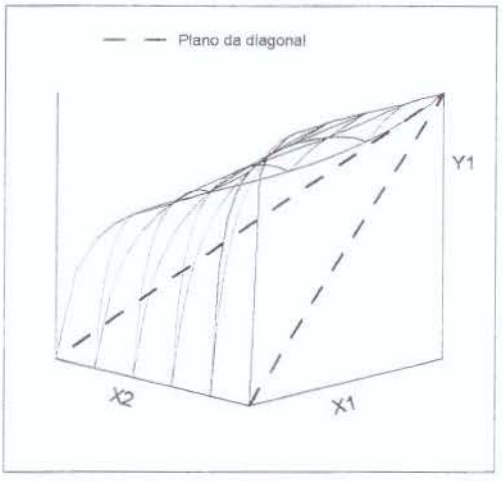
Figura III.2 - Superfícies de equilíbrio para o sistema n-hexano(1)/n-heptano(2)/n-octano(3) a 1 atm; (a) Superfície y_1; (b) Superfície y_2; (c) Superfície y_3 à pressão de 1 atm.

Nas Figuras III.3 e III.4 são apresentadas algumas superfícies para sistemas sistemas não ideais. Como já foi mencionado, o principal caso de estudo é a desidratação do etanol. Foram feitas as superfícies para o sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3), sendo que o benzeno é um solvente típico para a destilação azeotrópica, e etanol(1)/água(2)/etilenoglicol(3),sendo o etilenoglicol um solvente próprio para a destilação extrativa.

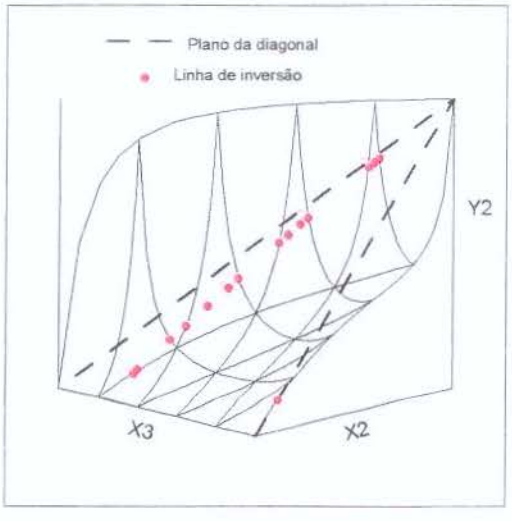
Na Figura III.3 são mostradas as superfícies para o sistema etanol(1)/água(2)/etilenoglicol(3). Como nesse caso o comportamento dos componentes não é ideal, as superfícies apresentam inflexões que caracterizam as interações binárias e ternárias. Por exemplo, na superfície y_1 pode-se observar a formação do azeótropo binário etanol/água na face posterior da superfície. Nota-se que, como para o sistema anterior, a superfície y_1 está totalmente localizada acima do plano da diagonal e a superfície y_3 está abaixo do plano.

Na Figura III.4 são mostradas as superfícies para o sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3). Para esse sistema pode-se observar nas três superfícies a região onde ocorre a miscibilidade parcial. Ainda observa-se que tanto a superfície y_1 como y_3 cortam o plano da diagonal, o que indica a presença de azeótropo ternário no sistema.

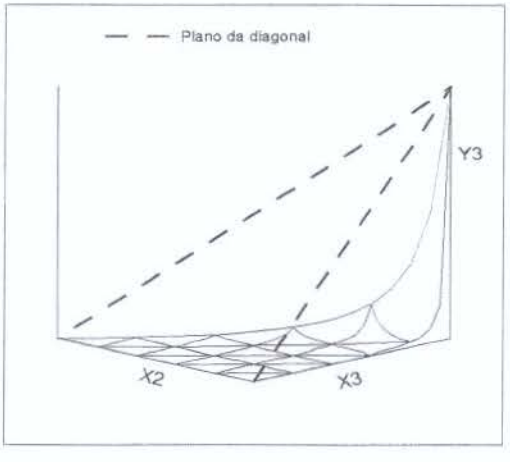
Uma explicação detalhada de como ler as superfícies, verificar a presença e a composição de azeótropos ternários e a aplicação em diversos sistema industriais foi o estudo realizado por Martini (1995).



(a)

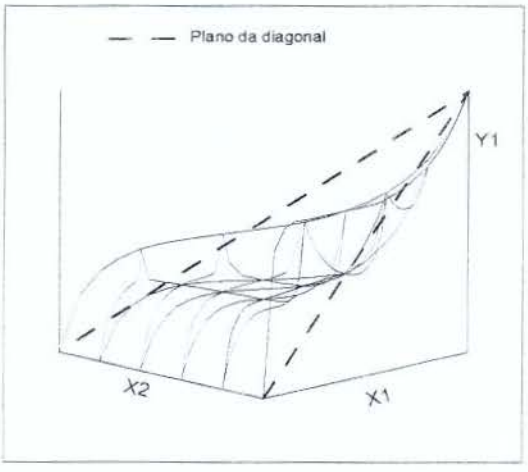


(b)

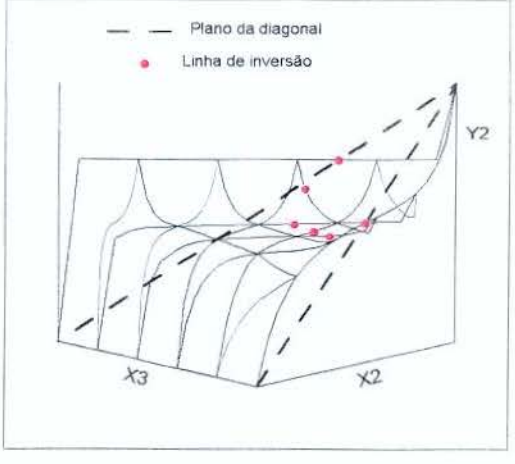


(c)

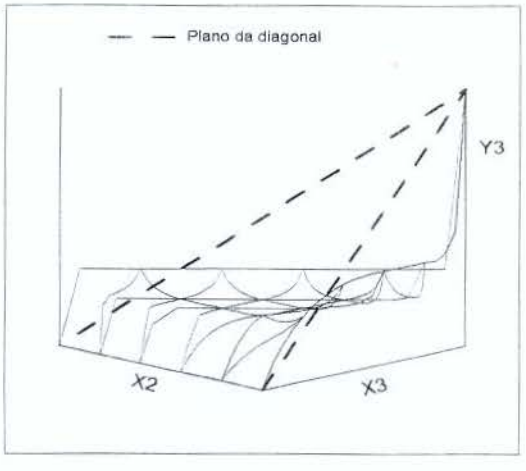
Figura III.3 - Superfícies de equilíbrio para o sistema etanol(1)/água(2)/etilenoglicol(3) a 1 atm.



(a)



(b)



(c)

Figura III.4 - Superfícies de equilíbrio para o sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3) a 1 atm

III.4.3 - ALGORITMO PARA CONFECÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE EQUILÍBRIO

Para confecção das superfícies fixa-se o valor de x_1 e variam-se os valores de x_2 e x_3 dentro do intervalo possível. Depois o valor de x_2 é fixo e os valores de x_1 e x_3 variam, e, por último, o valor de x_3 é fixo e variam-se os valores de x_1 e x_2, conforme mostrado a seguir.

$x_1 = 0 \Rightarrow x_2 = 0 \rightarrow x_2 = 1 \Rightarrow x_3 = 1 - x_1 - x_2$

$x_1 = 0{,}2 \Rightarrow x_2 = 0 \rightarrow x_2 = 0{,}8 \Rightarrow x_3 = 1 - x_1 - x_2$

$x_1 = 0{,}4 \Rightarrow x_2 = 0 \rightarrow x_2 = 0{,}6 \Rightarrow x_3 = 1 - x_1 - x_2$

$x_1 = 0{,}6 \Rightarrow x_2 = 0 \rightarrow x_2 = 0{,}4 \Rightarrow x_3 = 1 - x_1 - x_2$

$x_1 = 0{,}8 \Rightarrow x_2 = 0 \rightarrow x_2 = 0{,}2 \Rightarrow x_3 = 1 - x_1 - x_2$

$x_2 = 0 \Rightarrow x_1 = 0 \rightarrow x_1 = 1 \Rightarrow x_3 = 1 - x_1 - x_2$

$x_2 = 0{,}2 \Rightarrow x_1 = 0 \rightarrow x_1 = 0{,}8 \Rightarrow x_3 = 1 - x_1 - x_2$

$x_2 = 0{,}4 \Rightarrow x_1 = 0 \rightarrow x_1 = 0{,}6 \Rightarrow x_3 = 1 - x_1 - x_2$

$x_2 = 0{,}6 \Rightarrow x_1 = 0 \rightarrow x_1 = 0{,}4 \Rightarrow x_3 = 1 - x_1 - x_2$

$x_2 = 0{,}8 \Rightarrow x_1 = 0 \rightarrow x_1 = 0{,}2 \Rightarrow x_3 = 1 - x_1 - x_2$

$x_3 = 0 \Rightarrow x_2 = 0 \rightarrow x_2 = 1 \Rightarrow x_1 = 1 - x_3 - x_2$

$x_3 = 0{,}2 \Rightarrow x_2 = 0 \rightarrow x_2 = 0{,}8 \Rightarrow x_1 = 1 - x_3 - x_2$

$x_3 = 0,4 \Rightarrow x_2 = 0 \rightarrow x_2 = 0,6 \Rightarrow x_1 = 1 - x_3 - x_2$

$x_3 = 0,6 \Rightarrow x_2 = 0 \rightarrow x_2 = 0,4 \Rightarrow x_1 = 1 - x_3 - x_2$

$x_3 = 0,8 \Rightarrow x_2 = 0 \rightarrow x_2 = 0,2 \Rightarrow x_1 = 1 - x_3 - x_2$

Para cada valor de x_i fixo, a variação de x_j e x_k é feita dividindo-se o intervalo em 20 pontos. Assim, tem-se 100 pontos para x_1, 100 pontos para x_2 e 100 pontos para x_3, totalizando 300 pontos necessários para confecção das superfícies.

Cada ponto é obtido a partir de um cálculo "flash". Martini (1995) confeccionou superfícies de equilíbrio através de simulador comercial, o que não é uma tarefa fácil, devido ao tempo gasto no cálculo dos "flashes", o número e o tamanho dos arquivos de saída gerados pelo simulador e ainda as dificuldades de convergência, principalmente nos sistemas onde ocorre miscibilidade parcial. As linhas de inversão e de não-idealidade eram calculadas por um processo de tentativa e erro. Devido a todos esses problemas, a confecção de superfícies para um dado sistema levavam cerca de dois dias.

Neste trabalho, foi feito um programa em linguagem FORTRAN para calcular iterativamente os pontos para confecção das superfícies usando as subrotinas para cálculo de "flash" trifásico desenvolvidas por Perioto e Luz Júnior, 1997. Com o programa, os cálculos dos pontos para gerar as superfícies e seus elementos são feitos rapidamente.

Para o cálculo da linha de inversão, o programa seleciona os pontos onde ocorre a inversão de x_2 e y_2 ($x_2 < y_2 \rightarrow x_2 > y_2$ ou $x_2 > y_2 \rightarrow x_2 < y_2$) e calcula os pontos onde $|x_2 - y_2|$ seja menor que uma tolerância estabelecida pelo usuário. Usa-se o mesmo procedimento para cálculo das linhas de não-idealidade dos componentes 1 e 3.

III.5 - CONCLUSÕES

Neste capítulo foram apresentados conceitos básicos dos programas utilizados para cálculos "flash" e azeótropos em misturas multicomponentes e a estrutura para cálculo das superfícies de equilíbrio e linhas de inversão. Além da utilidade destes cálculos nesta tese, essa etapa dá continuidade a outros trabalhos desenvolvidos no laboratório: Martini (1995) e Perioto (1998).

O uso das superfícies de equilíbrio para verificação do comportamento termodinâmico de sistemas ternários permite uma visualização global dos equilíbrios líquido-vapor (ELV) e líquido-líquido-vapor (ELLV) para misturas multicomponentes. Além disso, as superfícies y_1 e y_2 mais o plano da diagonal e a linha de inversão formam um conjunto de elementos para caracterização de sistemas. Esta representação supera todas as limitações da representação triangular convencional (planar), apresentada no DECHEMA (Gmehling et al, 1981).

As superfícies de equilíbrio podem ser aplicadas para sistemas ideais e não ideais e permite facilmente observar se existem azeótropos binários e ternários, se ocorre formação de duas fases líquidas e, neste caso, qual a extensão do patamar, se há ou não volatilidade relativa próxima. Todos esses aspectos são de extrema importância na escolha de um solvente para os processos de destilação extrativa e azeotrópica, conforme será explicado.

CAPÍTULO IV

PROCEDIMENTOS PARA A SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS E RESULTADOS

IV.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são apresentados resultados de simulações em estado estacionário para os processos em estudo. O principal caso estudado foi a separação entre etanol e água. Somente para o processo de destilação azeotrópica utilizou-se outro sistema (separação entre fenol e água) para exemplificar a separação com formação de azeótropo binário heterogêneo, o que não é uma operação comum, já que na literatura as referências são feitas para formação de azeótropos ternários.

O primeiro processo a ser estudado é a extração líquido-líquido. Foram propostos diferentes solventes para efetuar a desidratação do etanol, sendo que a sequência das colunas para o processo completo depende das características do solvente. Vale ressaltar que existem alguns trabalhos publicados para o cálculo do coeficiente de distribuição e seletividade para a extração do etanol (Roddy, 1981), Munson e King, 1984), mas em termos de proposta de sequenciamento de colunas para o processo completo foram encontradas apenas duas referências (Ruiz, 1987 e 1988). Nestes trabalhos, os cálculos foram realizados a partir de métodos gráficos e muitas aproximações, ou seja,

não foi feito um cálculo rigoroso para o processo e também não existem plantas que utilizam o processo de extração líquido-líquido para desidratação do etanol em operação. Desta maneira, não existem trabalhos para comparação como foi feito para as destilações extrativa e azeotrópica.

A seguir, estudou-se o processo de destilação extrativa utilizando-se diferentes solventes para se obter a desidratação do etanol. Além de consumo de energia foram discutidos aspectos de viabilidade operacional, como é o caso da glicerina, que apesar de apresentar baixo consumo de energia tem alta viscosidade, o que pode levar a dificuldades operacionais. Também foi feita uma análise paramétrica para se estudar o efeito da temperatura e vazão do solvente no consumo de energia, uma vez que ambas as variáveis têm interação com a razão de refluxo mínima para obter a separação desejada.

Por último, estudou-se o processo de destilação azeotrópica. Como já foi dito anteriormente, este processo é o mais complexo e o que apresenta maior dificuldade de convergência nas simulações. Por isso, foi feito um detalhamento na metodologia para a simulação do processo completo e também foram estudados pontos importantes como o sequenciamento de colunas, configurações com menor consumo de energia, análise da formação de duas fases líquidas considerando as posições de entrada das correntes de reciclo e, ainda, a separação com formação de azeótropo heterogêneo binário para o sistema fenol/água.

No final do capítulo foi feita a comparação destes três processos para a separação do sistema etanol/água em termos de viabilidade operacional (relacionada às condições da corrente de alimentação) e consumo de energia. É importante lembrar que em todos as colunas o número de estágio se refere a estágios ideais. Não foi considerada a eficiência para cálculo do número de estágios reais.

IV.2 – SIMULAÇÃO PARA O PROCESSO COMPLETO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

IV.2.1 – EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O SISTEMA ETANOL/ÁGUA USANDO 2-ETIL HEXANOL COMO SOLVENTE

O fluxograma para o processo completo de extração líquido-líquido do sistema etanol/água usando 2-etil hexanol como solvente é mostrado na Figura IV.1. Esse esquema de separação foi proposto por Ruiz et al (1987).

A alimentação contendo etanol e água (Alim) entra no topo da coluna de extração (ELL) e a corrente de solvente (S_ELL) entra na base do extrator a 25°C. O rafinado contém água quase pura (fração molar igual a, no mínimo, 0,9999) e o extrato contém solvente, etanol e água. O extrato passa por um trocador de calor, é aquecido até temperatura próxima ao seu ponto de ebulição e segue para a primeira coluna de destilação (coluna extrativa). Nessa coluna,

outra corrente contendo o solvente (S_Ext) é alimentada no topo; esse solvente arrasta etanol para a base da coluna. O produto de topo (Etanol+água), contém toda a água proveniente do extrato, parte do etanol e pequena quantidade de solvente. O produto de fundo da coluna extrativa contém etanol e solvente, que são separados na coluna de recuperação. Como pode ser observado, nesse processo o mesmo solvente serve como agente de separação no extrator e em uma coluna que funciona como uma coluna de destilação extrativa e ainda apresenta separação de fases no condensador (fase 1 e fase 2).

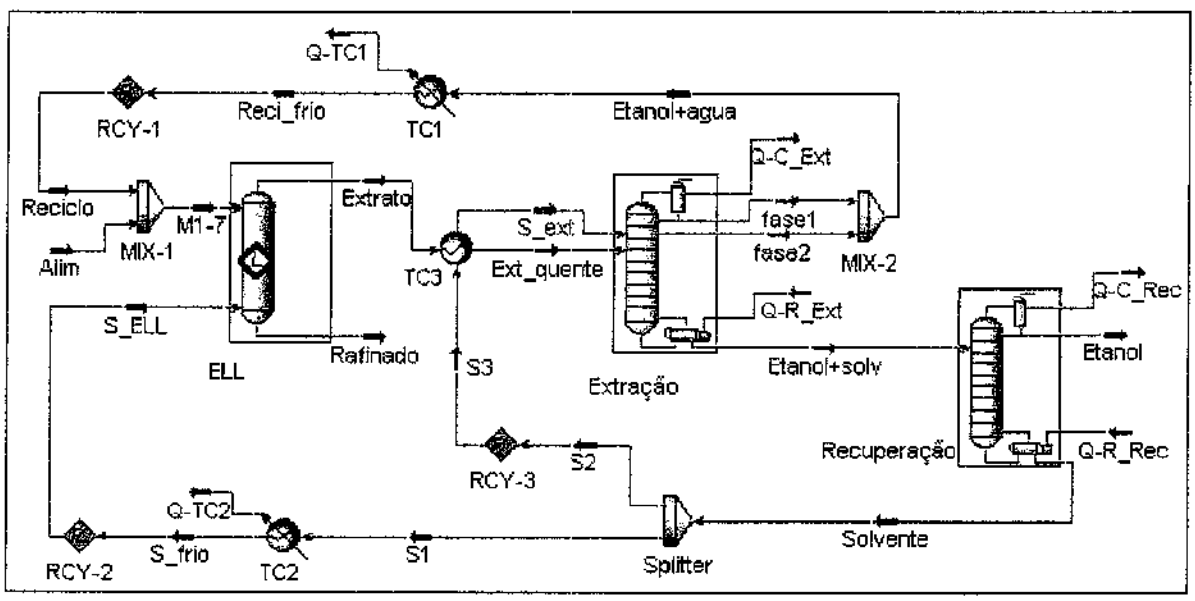


Figura IV.1 - Fluxograma para o processo completo de extração líquido-líquido do sistema etanol água usando 2-etil-hexanol como solvente (Ruiz, 1987)

Este esquema possibilita obter etanol anidro a partir de uma solução diluída com composição mássica de 10% em etanol (aproximadamente a composição obtida na fermentação) ou 4% em fração molar. As principais referências consultadas sobre aplicações gerais do processo de extração

líquido-líquido e também para o sistema etanol/água foram: Roddy (1981), Munson e King (1984), Mitchell et al (1987), Ruiz et al (1987 e 1988), Zhang e Hill (1991), Sayar et al (1991), Jassal et al (1994), Maciel e Martins (1996) e Cusack (1996).

Os parâmetros para simulação das colunas do fluxograma são descritos a seguir. Todos os equipamentos e correntes estão a pressão atmosférica, ou seja, não foi considerada queda de pressão nas colunas e trocadores.

- Extrator: 5 estágios.

- Coluna extrativa:
  - 24 estágios, condensador e refervedor
  - Alimentação de solvente: estágio 1
  - Alimentação da corrente de extrato: estágio 6
  - Especificações: Razão de refluxo igual a 1 e fração molar de água no fundo menor que 0,0001.

- Coluna de recuperação:
  - 9 estágios, condensador e refervedor
  - Alimentação: estágio 5
  - Especificações: Razão de refluxo igual a 1 e fração molar de etanol 0,9999.

Vazão da corrente de alimentação: 2135 kmol/h

Fração molar de etanol na corrente de alimentação (Alim): 0,0416 ou 10%em massa (deseja-se obter aproximadamente 89 kmol/h de etanol anidro)

Consumo de energia total = consumo na coluna extrativa + consumo na coluna de recuperação

Consumo de energia total = $1,667 \times 10^7$ kJ/h + $0,722 \times 10^7$ kJ/h

Consumo de energia total = $2,389 \times 10^7$ kJ/h

IV.2.2 – EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O SISTEMA ETANOL/ÁGUA USANDO 3-METIL-CICLOHEXANOL COMO SOLVENTE

O esquema de separação segue o fluxograma mostrado no item anterior (Figura IV.1). Utilizando-se os mesmos parâmetros (número de estágios e especificações) para as colunas, obteve-se os resultados listados abaixo:

Consumo de energia total = consumo na coluna extrativa + consumo na coluna de recuperação

Consumo de energia total = $1,610 \times 10^7$ kJ/h + $0,653 \times 10^7$ kJ/h

Consumo de energia total = $2,263 \times 10^7$ kJ/h

IV.2.3 – EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O SISTEMA ETANOL/ÁGUA USANDO DICLOROMETANO COMO SOLVENTE

O fluxograma para o processo é mostrado na Figura IV.2. O esquema de separação foi proposto por Ruiz et al (1988). A principal diferença em relação ao processo com 2-etil-hexanol e 3-metil-ciclohexanol é que, neste caso, o solvente tem ponto de ebulição inferior ao do etanol.

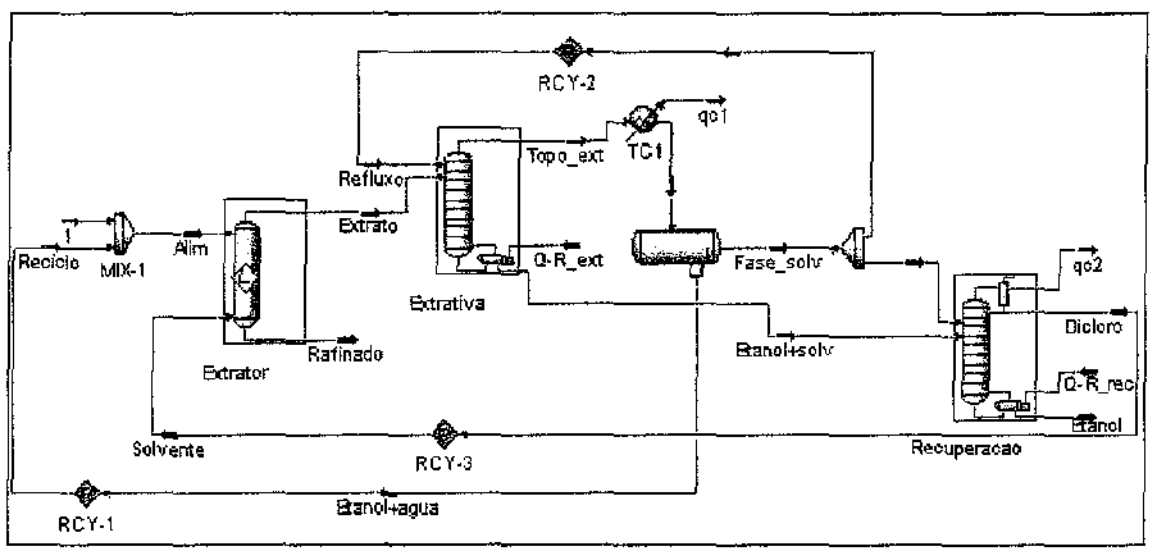


Figura IV.2 - Fluxograma para o processo completo de extração líquido-líquido do sistema etanol água usando diclorometano como solvente (Ruiz, 1988)

A alimentação contendo etanol e água entra no topo da coluna de extração (Extrator) e a corrente de solvente entra na base do extrator a 25°C. O rafinado contém água quase pura e o extrato contém solvente, etanol e água. O

extrato entra na coluna extrativa junto com o refluxo da fase orgânica (rica em solvente) que é separada em um decantador. O produto de topo é separado em uma fase orgânica (refluxo) e uma fase aquosa que retorna ao extrator. O produto de fundo segue para a coluna de recuperação onde o diclometano é separado do etanol. Os parâmetros para simulação dos equipamentos são descritos a seguir.

- Extrator: 10 estágios.

- Coluna extrativa:
  - 20 estágios, condensador e refervedor
  - Alimentação de solvente: estágio 1
  - Alimentação da corrente de extrato: estágio 5
  - Especificação: Fração molar de água no fundo menor que 0,002.

- Coluna de recuperação:
  - 25 estágios, condensador e refervedor
  - Alimentação Etanol+solv: estágio 5
  - Alimentação solvente: estágio 10
  - Especificações: Razão de refluxo igual a 2 e fração molar de etanol 0,999 (não foi possível chegar a 0,9999 de pureza como foi feito para o 2-etil-hexanol e 3-metil-ciclohexanol).

Consumo de energia total = consumo na coluna extrativa + consumo na coluna de recuperação

Consumo de energia total = 4,701 x 10^7 kJ/h + 7,083 x10^7 kJ/h

Consumo de energia total = 11,784 x10^7 kJ/h

IV.2.4 – EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O SISTEMA ETANOL/ÁGUA USANDO TOLUENO COMO SOLVENTE

No caso do tolueno, foi feita a simulação apenas para a coluna de extração. Observou-se que grande parte do etanol foi arrastada na corrente de rafinado (Tabela IV.1). Com isso, seria necessário fazer o tratamento da corrente de rafinado aumentando o número de equipamentos e quantidade de energia consumida no processo, tornando-o inviável. O esquema da coluna extratora é mostrada na Figura IV.3.

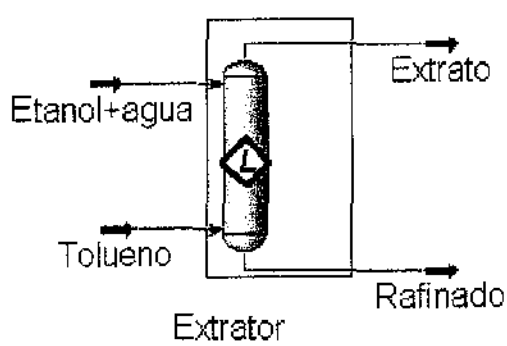


Figura IV.3 – Coluna de extração líquido-líquido para o sistema etanol/água usando tolueno como solvente.

Tabela IV.1 – Condições das correntes de entrada e saída das correntes para a coluna de extração usando tolueno como solvente

	Etanol+agua	Tolueno	Extrato	Rafinado
Temperatura (C)	25,00	25,00	25,02	25,02
Pressão (atm)	1,0	1,0	1,0	1,0
Vazão (kmol/h)	2135	2000	2042	2093
Fração molar (Etanol)	0,0416	0,0000	0,0205	0,0225
Fração molar (Água)	0,9584	0,0000	0,0005	0,9773
Fração molar (Tolueno)	0,0000	1,0000	0,9790	0,0003

IV.2.5 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SOLVENTES ESTUDADOS PARA O PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA A DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

Foram estudados quatro solventes para a extração do etanol a partir de soluções diluídas: 2-etil-hexanol, 3-metil-ciclohexanol, diclorometano e tolueno.

Observou-se que, em relação ao extrator, o tolueno apresenta uma ótima seletividade, mas um coeficiente de distribuição ruim. Isso pode ser facilmente verificado pelos resultados apresentados na Tabela IV.1. No extrato, a fração molar de água é pequena, assim como a fração de tolueno no rafinado

(alta seletividade). Por outro lado, a fração molar de etanol é bem próxima para as duas correntes de saída. Como as vazões são próximas, tem-se que praticamente metade do etanol da alimentação vai para o extrato e metade para o rafinado (baixo coeficiente de distribuição). Vale lembrar que o coeficiente de distribuição e seletividade variam com a temperatura, pressão e composição da alimentação. Para os demais solventes, todos apresentaram alto coeficiente de distribuição. O rafinado para os três casos é constituído basicamente de água. Porém, eles, além de extraírem o etanol, levam também uma parte da água da alimentação (baixa seletividade). Com isso, torna-se necessário o estudo de uma alternativa viável para efetuar a separação em cada caso. As configurações variam de acordo com as características do solvente, principalmente em termos da seletividade (quanto de água vai para a corrente de extrato), afinidade entre solvente e etanol e região de miscibilidade parcial da mistura ternária. Por isso, foram utilizados dois esquemas diferentes. A tabela IV.2 apresenta o consumo de energia para os solventes testados.

Tabela IV.2 - Consumo de energia para os processos de extração líquido-líquido para a desidratação do etanol

	2-etil-hexanol	3-metil-ciclohexanol	Diclorometano
E1	16,6661	16,1039	47,01
E2	7,2157	6,5317	70,83
Et	23,8818	22,6956	117,84

Onde:

E1 = consumo de energia na coluna extrativa (10^6 kJ/h)

E2 = consumo de energia na coluna de recuperação (10^6 kJ/h)

Et = consumo total de energia (10^6 kJ/h)

Observa-se que o consumo de energia para o diclorometano é muito maior do que para os outros solventes e, como já foi mencionado, não foi possível chegar à pureza desejada. O que apresentou menor consumo de energia foi o 3-metil-ciclohexanol.

IV.3 - SIMULAÇÕES PARA O PROCESSO COMPLETO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA

IV.3.2 – DESTILAÇÃO EXTRATIVA PARA O SISTEMA ETANOL/ÁGUA USANDO ETILENOGLICOL COMO SOLVENTE

O processo completo de destilação extrativa envolve a coluna extrativa e a coluna de recuperação do solvente. A Figura IV.4 mostra um esquema geral para este processo, aplicado à separação do sistema etanol/água onde a água é extraída pelo solvente e o etanol é retirado como produto de topo na coluna extrativa.

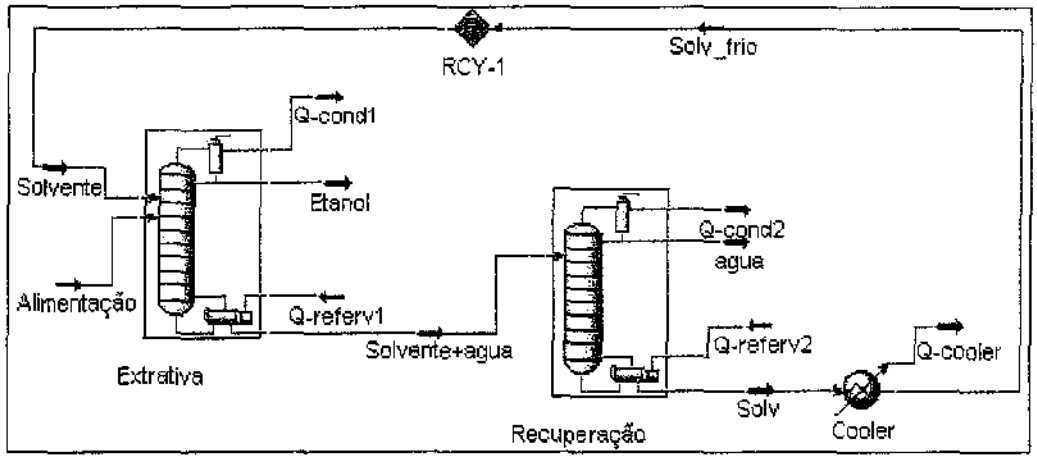


Figura IV.4. Fluxograma para o processo de destilação extrativa.

Neste trabalho, foi avaliado o efeito do subresfriamento da corrente de solvente que retorna da coluna de recuperação. Sabe-se que o subresfriamento permite trabalhar com razão de refluxo menor, mas em contrapartida quanto menor a temperatura da corrente de solvente que entra na coluna, maior deve ser a energia fornecida para evitar que o produto de fundo tenha etanol. Além disso, aumenta o custo fixo, já que envolve um trocador de calor a mais no processo. As simulações foram feitas no simulador HYSYS.

Foram testados como solvente o etilenoglicol (PE = 197°C), a glicerina (PE =280°C) e o 3-metil-1-butanol (PE = 135°C). A alimentação é líquido saturado, com composição próxima à do azeótropo binário (89% etanol e 11% água em base molar). O solvente alimentado no topo da coluna extrativa altera a volatilidade relativa dos componentes da mistura permitindo a separação. Os três solventes utilizados tem alto ponto de ebulição e arrastam a água para a base da coluna, e o objetivo é obter etanol com alta pureza no topo da coluna

extrativa. Na coluna de recuperação do solvente, a água é retirada no topo e o solvente na base.

Seguindo o fluxograma apresentado na Figura IV.4, foram feitas simulações para obter a separação entre etanol e água usando etilenoglicol como solvente. As condições para a corrente de alimentação e dados para simulação das colunas são apresentados a seguir.

Alimentação:

- Líquido saturado a 1,0 atm
- Vazão = 100 kmol/h
- Fração molar de etanol = 0,8900

Coluna extrativa:

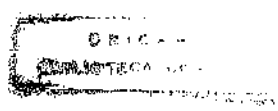
- Número de estágios = 30
- Vazão de solvente = 150 kmol/h (Razão S/F = 1,5)
- Posição de entrada do solvente = estágio 5
- Posição de alimentação = estágio 20
- Especificações : Razão de refluxo igual a 2 e vazão de etanol 89 kmol/h

Coluna de recuperação:

- Número de estágios = 10
- Posição de alimentação = estágio 5
- Especificações : Razão de refluxo igual a 1 e pureza da corrente de água igual a 0,9999 (fração molar).

Temperatura de entrada do solvente x consumo de energia na coluna

Para avaliar como o consumo de energia no refervedor da coluna extrativa varia com a temperatura do solvente, foi feita uma análise paramétrica no HYSYS. Inicialmente, foi estipulada a vazão de solvente igual a 1,5 vezes a vazão de alimentação (150 kmol/h). Depois de obter perfis iniciais de temperatura e composição na coluna, tomou-se como especificações a composição e vazão da corrente de etanol deixando a razão de refluxo livre. Variou-se a temperatura da corrente de solvente entre 80°C e 197°C (aproximadamente a temperatura de ebulição do etilenoglicol puro). Verificou-se que o consumo de energia total (coluna extrativa + coluna de recuperação) diminui com o aumento da temperatura. Vale ressaltar que é importante ter o perfil inicial com a razão de refluxo fixa e no mínimo valor possível. Assim, quando ela deixa de ser especificada, o valor será calculado com base no perfil inicial, dando pequenos incrementos de modo que o perfil obtido com as novas especificações, continue com o mínimo refluxo requerido para efetuar a separação. A Figura IV.5 mostra o efeito da temperatura de entrada do solvente no consumo de energia da coluna extrativa.



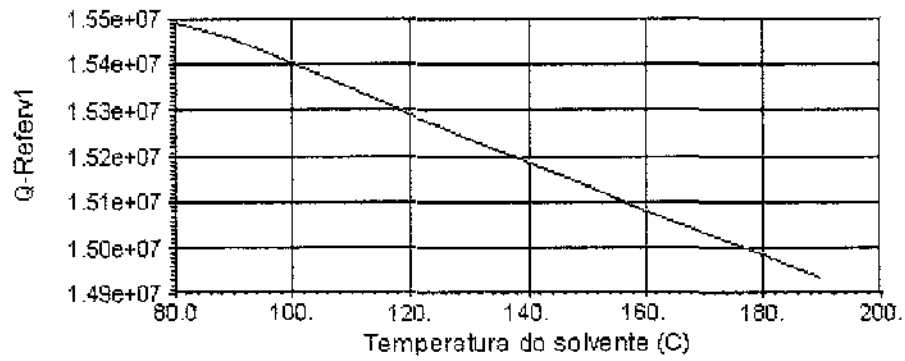


Figura IV.5 – Efeito da variação da temperatura de entrada do solvente no consumo de energia da coluna extrativa em kJ/h.

A variação no consumo de energia é cerca de 3,87% quando passa de 80°C para 197°C. Para as simulações posteriores utilizou-se o solvente na temperatura de líquido saturado porque, além do menor custo energético, tem-se um trocador de calor a menos na planta.

Vazão de solvente x consumo de energia na coluna extrativa

Para otimizar a vazão de solvente utilizou-se o mesmo procedimento descrito acima para a temperatura. Inicialmente, quanto maior a vazão de solvente, menor o refluxo requerido para efetuar a separação. Diminuindo a vazão de solvente o consumo de energia no refervedor diminui até um ponto de mínimo a partir do qual a diminuição da vazão implica em um aumento grande do refluxo para que a separação seja possível, aumentando o consumo de energia devido ao alto refluxo. A Figura IV.6 ilustra essa variação. O ponto ótimo é 90 kmol/h de solvente, razão S/F igual a 0,90.

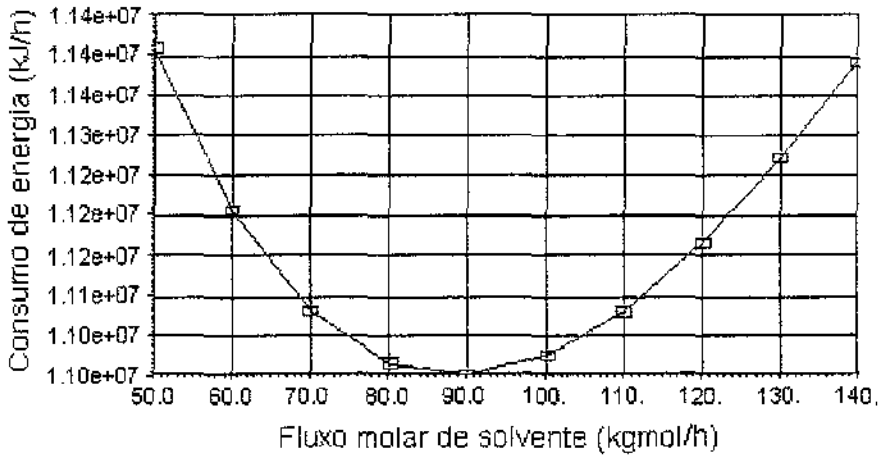


Figura IV.6 – Variação do consumo de energia no refervedor da coluna extrativa com a vazão do solvente.

Com os valores ótimos para a vazão e temperatura do solvente (90 kmol/h e líquido saturado) foi feita a simulação para o processo completo de destilação extrativa e calculado o consumo total de energia.

Consumo total de energia = consumo na coluna extrativa + consumo na coluna de recuperação

Consumo total de energia = 9,303 x10^6 kJ/h + 1,697 x10^6 kJ/h

Consumo total de energia = 1,100 x10^7 kJ/h

IV.3.3 – DESTILAÇÃO EXTRATIVA PARA O SISTEMA ETANOL/ÁGUA USANDO GLICERINA COMO SOLVENTE

Outro solvente comercialmente conhecido para a desidratação do etanol através de destilação extrativa é a glicerina. Nas simulações foi usado o número de estágios para as colunas do sistema etanol/água/etilenoglicol. E mesmas especificações de pureza e vazão das correntes de produto.

- Coluna extrativa:
  - Número de estágios = 30
  - Vazão de solvente (otimizada) = 50 kmol/h
  - Temperatura do solvente = líquido saturado (aproximadamente 287°C)
  - Posição de entrada do solvente = estágio 8
  - Posição de alimentação = estágio 18
  - Razão de refluxo calculada = 1,2
  - Especificações: produto de topo com vazão de 89 kmol/h e fração molar de etanol igual a 0,9999

- Coluna de recuperação:
  - Número de estágios = 10
  - Razão de refluxo = 1,0
  - Posição de alimentação = estágio 5

Consumo de energia total = consumo na coluna extrativa + consumo na coluna de recuperação

Consumo de energia total = 6,060 x10^6 +2,397 x10^6

Consumo de energia total = 8,457 x10^6 kJ/h

IV.3.2 – DESTILAÇÃO EXTRATIVA PARA O SISTEMA ETANOL/ÁGUA USANDO 3-METIL-1-BUTANOL COMO SOLVENTE

Para o 3-metil-1-butanol não foi possível obter o etanol anidro. Ou seja, ele não é um solvente adequado para o processo destilação extrativa para a separação etanol/água. Mesmo usando condições como 50 estágios na coluna extrativa, S/F=5 e RR=10, a máxima pureza de etanol obtida no produto de topo foi de 0,9665, o que implica em perda de etanol de 2,97 kmol/h.

IV.3.4 – ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE EQUILÍBRIO

A Figura IV.7 representa a superfície de equilíbrio em y_2 para o sistema etanol(1)/água(2)/etilenoglicol(3) e a Figura IV.8 representa a superfície de equilíbrio y2 para o sistema etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol.

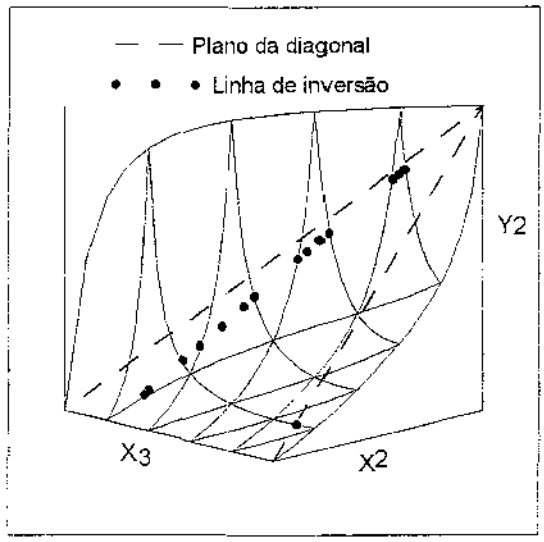


Figura IV.6 - Superfície de equilíbrio y_2 para o sistema etanol(1)/água(2)/etilenoglicol(3) a 1 atm.

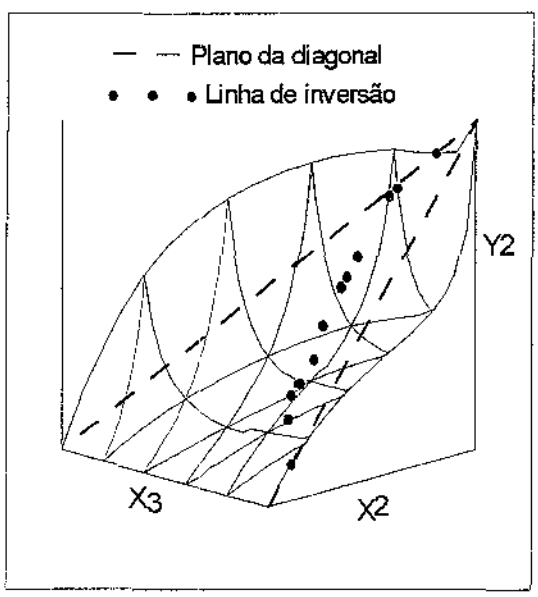


Figura IV.7 - Superfície de equilíbrio y_2 para o sistema etanol(1)/água(2)/3-metil-1-butanol(3).

O formato da linha de inversão é diferente para os dois sistemas. Isso indica que o formato da linha de inversão que caracteriza o solvente apropriado para a destilação extrativa é o formato de L, ocupando praticamente todo o plano da diagonal, como no caso do etilenoglicol. Alguns exemplos sobre a relação entre o formato das linhas de inversão com o desempenho do solvente foram citados por Martini (1995), porém não havia simulações ou dados práticos que confirmassem as hipóteses.

IV.3.5 – COMPARAÇÃO ENTRE OS SOLVENTES ESTUDADOS PARA O PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA PARA A DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

Para o processo de destilação extrativa, foram considerados como solvente o etilenoglicol, a glicerina e o 3-metil-1-butanol. Dentre estes, apenas os dois primeiros conseguiram realizar com sucesso a separação (obter etanol anidro como produto com recuperação de aproximadamente 100%). A glicerina apresentou menor consumo de energia, porém, como é um componente muito viscoso, pode levar a dificuldades operacionais. Por isso apenas o etilenoglicol será considerado para comparação com os outros processos processo.

Em relação aos resultados obtidos para o processo de extração líquido-líquido, já é possível destacar uma diferença entre eles: o processo de destilação extrativa, com os solventes estudados, é viável para casos em que a alimentação é concentrada em etanol. Para soluções diluídas, seria necessário

pesquisar um solvente que apresentasse afinidade com o etanol, e não com a água. Não existe na literatura nenhum trabalho considerando essa possibilidade. E para a extração líquido-líquido, como já foi dito anteriormente, os solventes só conseguiram efetuar a separação em soluções diluídas.

IV.4 – SIMULAÇÕES PARA O PROCESSO COMPLETO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA

IV.4.1 - METODOLOGIA PARA A SIMULAÇÃO

Os simuladores comerciais são atualmente muito utilizados nas indústrias e nas universidades, devido à facilidade para obter de dados de equilíbrio, propriedades físicas de substâncias e conexão entre diferentes operações unitárias. Neste trabalho, as simulações do processo completo de destilação azeotrópica heterogênea foram realizadas inicialmente empregando-se o simulador comercial PRO/II (Simulation Sciences Inc., 1993), e em alguns casos, onde já havia sido verificado que não havia formação de duas fases líquidas nos pratos internos da coluna de destilação azeotrópica, utilizou-se o simulador HYSYS (Hyprotech, Ltd).

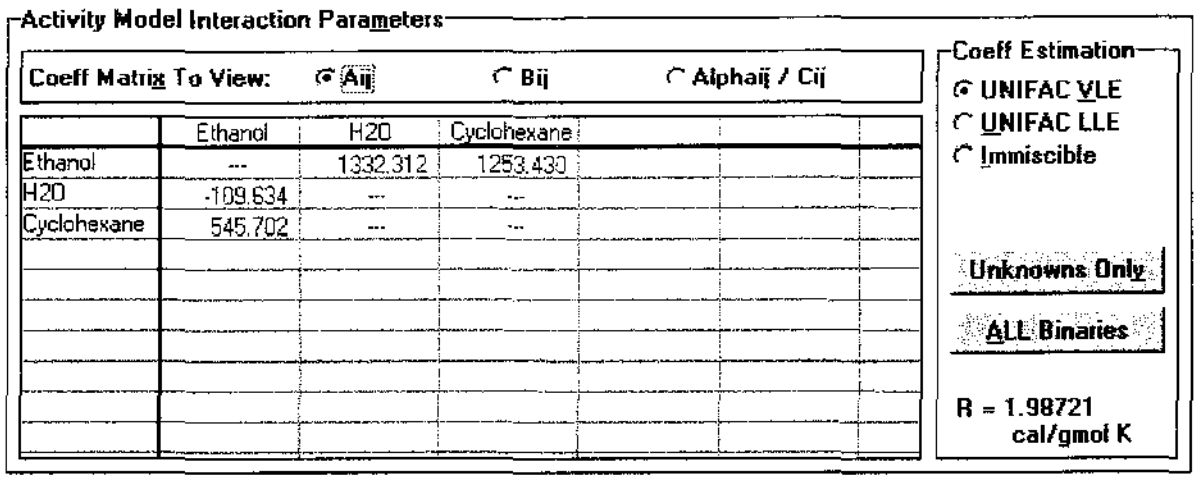
Para realizar a montagem do modelo do processo em um simulador comercial, a primeira etapa é a escolha do modelo termodinâmico adequado. Para representação de processos que envolvem misturas com não-idealidade na

fase líquida, como é o caso dos processos em estudo neste trabalho, é necessário utilizar um modelo de atividade (NRTL ou UNIQUAC normalmente apresentam bons resultados). Para que o modelo represente bem o comportamento da mistura, são necessários bons parâmetros de interação entre os componentes. Estes parâmetros são obtidos a partir de regressões de dados experimentais. Antes de iniciar a simulação do processo é importante verificar se o modelo escolhido e os parâmetros de interação do banco de dados do simulador representam bem o sistema.

Um maneira simples para avaliar os dados de equilíbrio é a partir da construção dos digramas binários e superfícies de equilíbrio. Quando ocorrem distorções e existem pontos fora do contorno das curvas de equilíbrio, os parâmetros não são confiáveis.

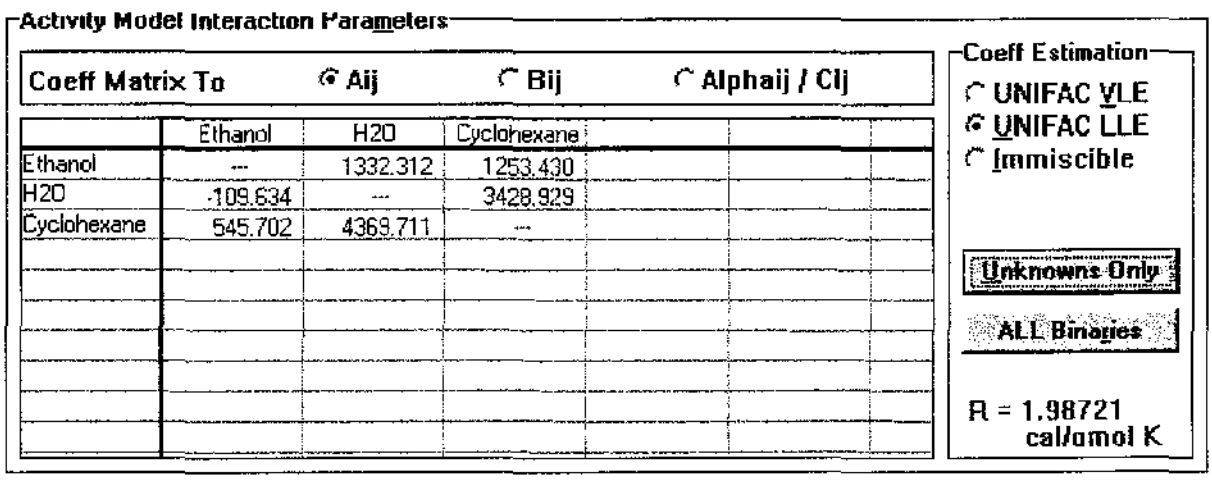
Quando o banco de dados do simulador não possui os parâmetros para um determinado par, é possível fazer a estimativa através do método UNIFAC, que faz a predição de parâmetros através de cálculos de contribuição de grupos das estruturas moleculares dos componentes. As Figuras IV.8 e IV.9 mostram um exemplo de predição de dados de equilíbrio para o sistema etanol/ciclohexano/água. Essa predição pode ser feita tomando-se como base o equilíbrio-líquido-vapor (ELV) ou equilíbrio-líquido-líquido (ELL), quando o par apresenta forte miscibilidade parcial. Vale lembrar que o método de contribuição de grupos muitas vezes pode não levar a bons resultados, isso porque normalmente estes métodos são desenvolvidos levando-se em conta moléculas simples. Portanto, deve-se tomar cuidado para fazer uso dessas predições. Quando existem dados disponíveis na literatura, pode-se fazer uma

regressão e obter parâmetros confiáveis. Vale lembrar que antes de se fazer uma regressão de dados experimentais, deve ser verificado se eles foram obtidos para a faixa de temperatura e pressão nas quais o processo está operando.



	Ethanol	H2O	Cyclohexane
Ethanol	---	1332.312	1253.430
H2O	-109.634	---	---
Cyclohexane	545.702	---	---

Figura IV.8 – Dados de equilíbrio para o sistema etanol/água/ciclohexano no banco de dados do simulador de processos HYSYS.



	Ethanol	H2O	Cyclohexane
Ethanol	---	1332.312	1253.430
H2O	-109.634	---	3428.929
Cyclohexane	545.702	4369.711	---

Figura IV.9 – Parâmetros de equilíbrio do par ciclohexano/água preditos pelo método UNIFAC.

Concluída a escolha do pacote termodinâmico e avaliação dos dados de equilíbrio, o próximo passo é definição das correntes de alimentação e estimativas iniciais para as correntes de reciclo. A partir daí são instaladas as operações unitárias. Um ponto importante na simulação de colunas de destilação em simuladores de processos é o algoritmo a ser utilizado para os cálculos. Principalmente para cálculo de colunas onde o equilíbrio é mais complexo, como as colunas de destilação extrativa e azeotrópica que tem presença de azeótropo. Tanto o simulador PRO/II como o HYSYS apresentam diferentes algoritmos, que servem para situações específicas. Um fator presente nos dois simuladores e que tem interferência direta no cálculo dessas colunas, é o "damping factor" (fator de amortecimento). Esse parâmetro controla o tamanho do passo dado na iterações. Para colunas de destilação convencionais, por exemplo, o valor padrão igual a 1 é adequado. Porém, para sistemas não ideais, algumas vezes os valores calculados para as especificações e para o balanço de energia estão dentro da tolerância permitida, mas os erros no equilíbrio divergem ou ficam oscilando impedindo que seja obtida convergência da simulação. Nesses casos é aconselhável usar um valor entre 0,25 e 0,5.

O simulador comercial de processos PRO/II (versão 3.33, 1993) permite verificar a presença de duas fases líquidas nos pratos interiores da coluna azeotrópica. Para evitar perda de tempo nos cálculos, utiliza-se o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) apenas em uma parte da coluna, onde existe uma probabilidade maior de haver formação de duas fases líquidas. Normalmente isso ocorre nos pratos superiores da coluna, onde existe uma concentração maior do solvente. No restante da coluna utiliza-se o ELV. A

versão do simulador HYSYS que foi usada no decorrer da tese (versão 1.5.2) não permite verificação de duas fases líquidas nos pratos interiores da coluna. Por isso, utilizou-se o HYSYS depois de se estabelecer uma configuração que não apresentasse formação de duas fases líquidas nos pratos.

O esquema geral para a simulação do processo de destilação azeotrópica é mostrado na Figura IV.10.

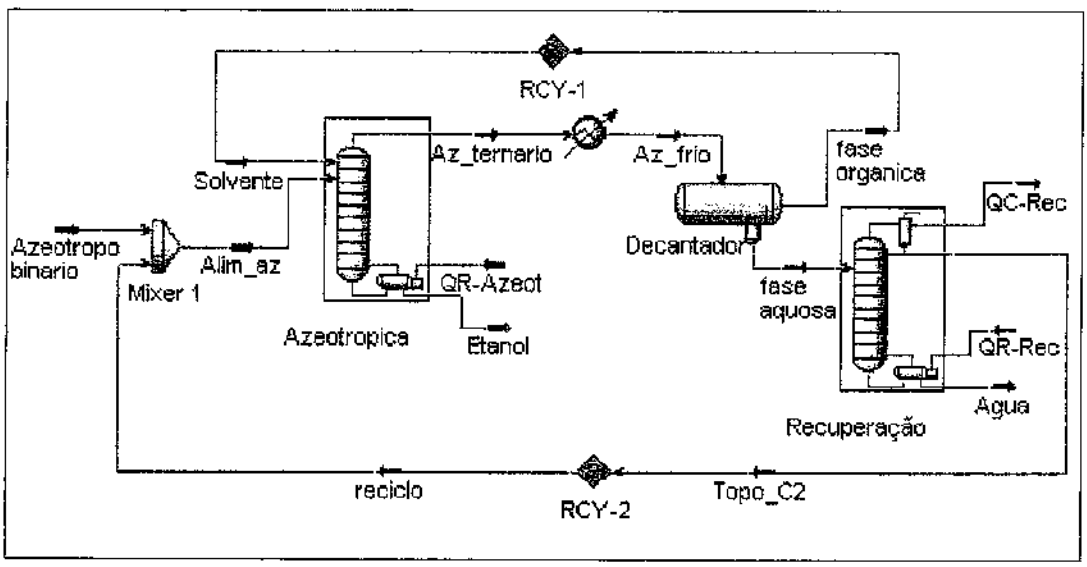


Figura IV.10 – Fluxograma para o processo de destilação azeotrópica usado para simulação da desidratação do etanol

Para casos em que não sejam conhecidas estimativas iniciais para as correntes de reciclo, principalmente para a composição da fase orgânica que retorna como refluxo para a coluna azeotrópica, foi desenvolvida uma metodologia que possibilita a simulação da coluna. A metodologia desenvolvida consiste dos seguintes passos:

- Inicialmente considerar a composição da corrente de refluxo como solvente puro;

- Tomar a média aritmética das composições da estimativa inicial (solvente puro) e da corrente de saída do decantador como a próxima estimativa. Repetir esse passo até que as vazões e composições da estimativa e do valor calculado estejam próximas;

- Instalar a corrente de reciclo, que corresponde à linha tracejada na Figura IV.12);

- Proceder a simulação da coluna de recuperação, retirando água pura como produto de fundo. A composição do produto de topo é uma estimativa para a corrente de reciclo, que só nesse ponto deve ser colocada na simulação. Fazer o mesmo procedimento que foi usado para ajustar a corrente de refluxo (tomando médias aritméticas) até obter valores suficientemente próximos para fechar o reciclo.

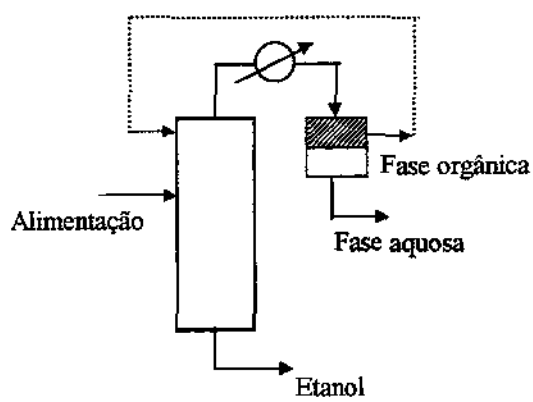


Figura IV.11 - Coluna de destilação azeotrópica mais decantador.

O algoritmo desenvolvido para o cálculo de azeótropos (Capítulo III) fornece a estimativa inicial da composição da fase orgânica. Essa estimativa

facilita a convergência da coluna azeotrópica, que ainda tem outros pontos a serem ajustados: número de pratos, posição de alimentação e as vazões das correntes de reciclo (da fase orgânica, que retorna do decantador e da corrente de topo da coluna de recuperação do solvente).

IV.4.2 - SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE SEQUENCIAMENTO DAS COLUNAS PARA O PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA

Nesse item do trabalho, serão discutidos dois aspectos do processo de destilação azeotrópica:

1. Sequenciamento das colunas que leva ao menor consumo de energia
2. a manipulação das variáveis dentro do processo com o objetivo de evitar a formação de duas fases líquidas nos pratos interiores da coluna azeotrópica.

Foram testadas quatro configurações diferentes para o sequenciamento de colunas para a desidratação do etanol (Figuras IV.12 a IV.15). Com exceção da configuração 1, que envolve três colunas, as demais configurações são constituídas de uma coluna para a destilação azeotrópica mais uma coluna de recuperação do solvente. A diferença entre elas é a posição onde a corrente que retorna da coluna de recuperação entra na coluna azeotrópica. A maioria dos trabalhos de simulação de processos de destilação azeotrópica são feitos

apenas considerando a coluna principal, o que impede a verificação das interações entre as variáveis do processo completo.

Outro ponto que diferencia as simulações realizadas neste trabalho com aquelas geralmente apresentadas na literatura, é que normalmente a maioria dos trabalhos tem como especificação a formação do azeótropo ternário no topo da coluna azeotrópica. Para atingir essa especificação, é necessário recircular parte da fase aquosa junto com a fase orgânica que deixa o decantador. Essa configuração não foi apresentada visto que este é um artifício para obter exatamente a composição do azeótropo ternário no topo da coluna. Nas simulações realizadas neste trabalho, tomou-se como especificação a pureza e recuperação do etanol e com isso observou-se que a composição do produto de topo não precisa ser exatamente do azeótropo ternário. Em todas as configurações estudadas o produto de topo apresentou fração molar de água menor do que a do azeótropo e a separação foi perfeitamente possível. Além disso, causa a formação de duas fases líquidas nos pratos.

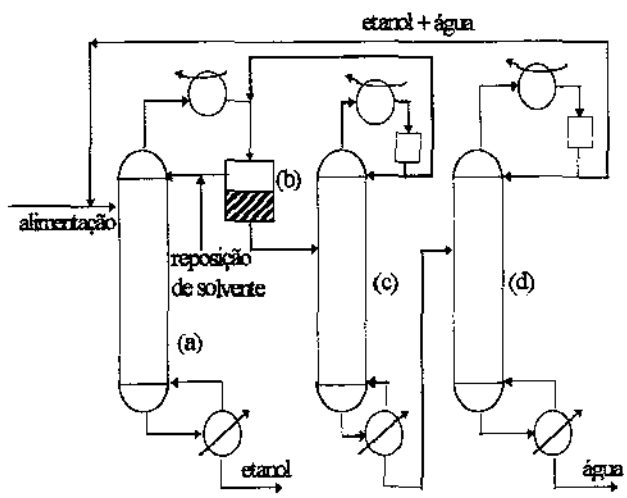


Figura IV.12 - Configuração 1: sequenciamento em três colunas.

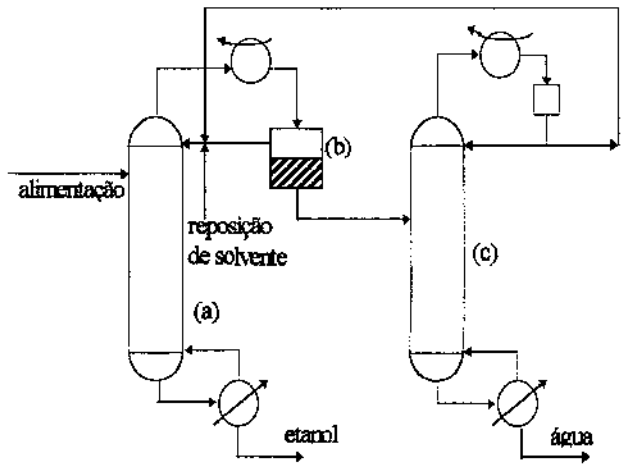


Figura IV.13 - Configuração 2: posição de alimentação do reciclo junto com a fase orgânica e a reposição de solvente, (Black, 1980).

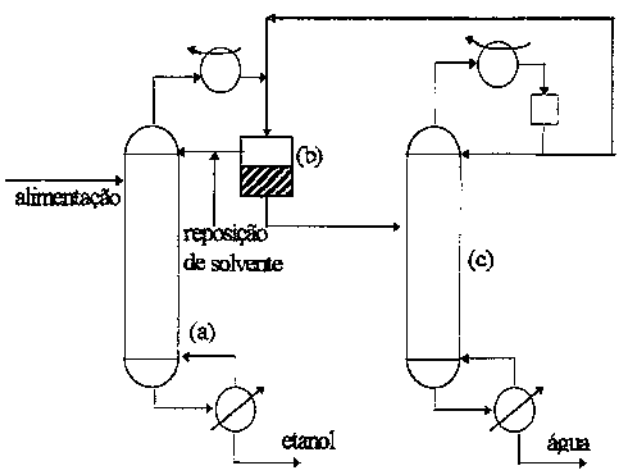


Figura IV.14 - Configuração 3: posição de alimentação do reciclo no decantador, (Kovach e Seider, 1987 e Prokopakis e Seider, 1983).

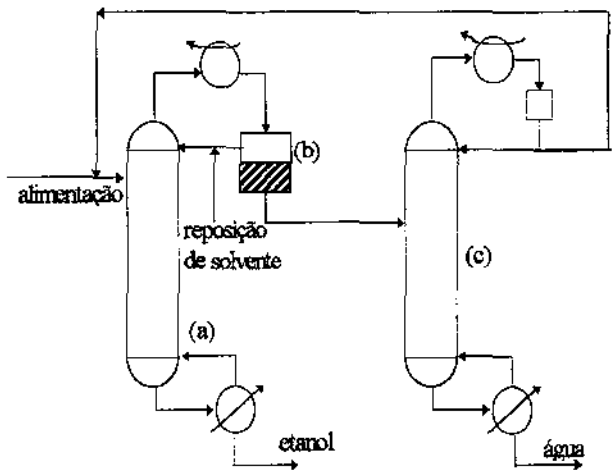


Figura IV.15 - Configuração 4: posição de alimentação do reciclo junto com a alimentação: proposta neste trabalho.

Para testar essas configurações, foram feitas simulações do sistema etanol/água usando benzeno como solvente. Em todas as simulações, a alimentação é líquido saturado contendo 89% de etanol e 11% de água, em base molar. Especificou-se a fração molar de etanol na base da coluna azeotrópica e de água na coluna de recuperação em 0,9999. As simulações foram feitas no simulador PRO/II.

O número de estágios de cada coluna foi fixo em 30 estágios para a coluna azeotrópica e 10 estágios para a coluna de recuperação. O número de estágios da coluna é uma variável importante na otimização de processos de destilação. Para colunas convencionais, existe um número mínimo de estágios para efetuar a separação, aumentando o número de estágios, o consumo de energia diminui até um ponto, a partir do qual não causa mais efeito. Para colunas azeotrópicas e extrativas muitas vezes o aumento do número de

estágios torna a separação inviável. A posição de alimentação não apresentou importância significativa no consumo de energia, mas é fundamental para obter convergência.

Descrição das configurações

Configuração 1: A alimentação entra na coluna azeotrópica (a) onde o etanol anidro é retirado como produto de fundo e o produto de topo contendo etanol, água e benzeno é condensado e resfriado seguindo para o decantador (b) onde ocorre a separação das fases. A fase orgânica retorna à coluna azeotrópica e a fase aquosa segue para a coluna (c). Na coluna (c) todo o benzeno é recuperado no topo e o produto de fundo contém apenas etanol e água. Na coluna (d) ocorre a desidratação. A água é retirada e o produto de topo (com a mesma composição da alimentação) retorna para a coluna (a).

Configuração 2: Para essa seqüência, existem apenas duas colunas. A alimentação entra na coluna azeotrópica (a), que funciona da mesma forma que no caso anterior. A diferença é que a coluna (c) retira água da fase aquosa e recicla todo o benzeno e o etanol (junto com uma certa quantidade de água) como produto de topo. O que diferencia essa configuração das demais seqüências com duas colunas é a posição do reciclo que deixa o topo da coluna (c). Nesse caso, o reciclo retorna para a coluna azeotrópica junto com a corrente da fase orgânica proveniente do decantador e a corrente de reposição do solvente.

Configuração 3: Essa configuração tem basicamente o mesmo esquema de funcionamento da configuração anterior. A diferença entre elas, como já foi dito, está na posição do reciclo proveniente da coluna de desidratação (c). Aqui, o reciclo retorna para dentro do decantador junto com o produto de topo da coluna (a), conforme mostra a figura IV.14.

Configuração 4: O sequenciamento mostrado na Figura IV.15 também consiste de duas colunas e foi proposto neste trabalho. Nesse caso, o reciclo proveniente da coluna de desidratação (c) retorna para a coluna azeotrópica junto com a alimentação. Essa escolha foi feita devido à composição dessa corrente ser rica em etanol como a alimentação. A quantidade de solvente é pequena em relação à quantidade de etanol e água, e, por isso, não causa grande perturbação dentro da coluna.

A comparação entre essas configurações foi feita levando-se em consideração a formação de duas fases líquidas nos pratos internos da coluna azeotrópica e o consumo total de energia do processo. A Tabela IV.3 mostra o consumo de energia para quatro tipos de sequenciamento de colunas analisados.

No caso da seqüência 1, além do maior custo energético, a presença de três colunas leva a um maior custo de manutenção da planta. Da mesma forma, analisando a configuração 3, observa-se que além do alto consumo de energia, o tamanho do decantador deve ser maior.

Tabela IV.3 - Consumo global de energia para as configurações estudadas de acordo com as Figuras IV.12 a IV.15.

configuração	Energia (10^6kJ/h)
1	13,918
2	12,918
3	13,172
4	12,440

Observa-se que o menor consumo de energia foi observado para a configuração 4, o que ocorre devido à posição da corrente de reciclo. Como esta corrente tem composição próxima à da alimentação (Tabela IV.4), a perturbação causada é menor, deixando o processo mais estável.

Tabela IV.4 - Composições molares da alimentação e da corrente de reciclo para a configuração 4.

	Alimentação	Reciclo
Etanol	0,8900	0,7644
Água	0,1100	0,1674
Benzeno	0,0000	0,0682

Na Figura IV.16 é mostrado o diagrama triangular, ilustrando a composição prato-a-prato para a configuração 4. A curva binodal foi construída para a temperatura de 50°C. No condensador (prato 1) a composição está na região de duas fases líquidas, já para o prato 2 (primeiro prato da coluna) a composição está próxima à curva binodal, na região de uma fase líquida. No último prato da coluna (refervedor) a composição é praticamente etanol puro. Para a configuração 4 não houve formação de duas fases nos pratos da coluna. Para as configurações 1e 3 foi possível evitar a miscibilidade parcial manipulando-se a posição de alimentação. Para a configuração 2, foi preciso variar a posição de alimentação e ainda dividir a corrente de refluxo (fase orgânica) entre os pratos 2 e 3 para que não houvesse formação de duas fases na coluna, ou seja, é a configuração mais instável para o sistema estudado.

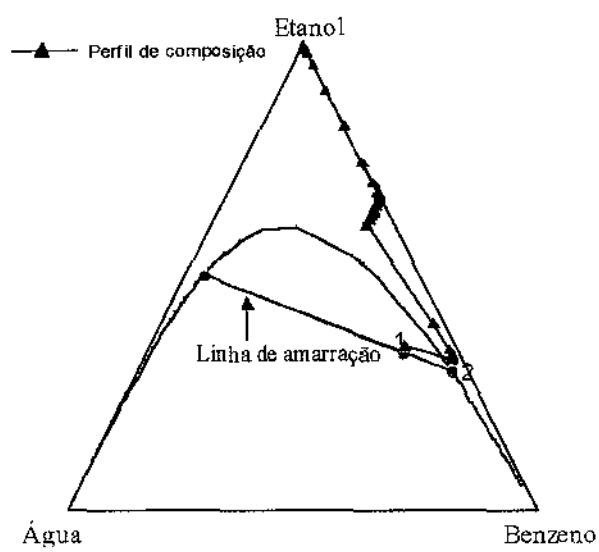


Figura IV.16 - Diagrama triangular para a configuração 4.

IV.4.3 - DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA O SISTEMA ETANOL/ÁGUA USANDO BENZENO COMO SOLVENTE

Esse sistema foi discutido no item anterior em termos de configuração do processo. Para comparação com outros solventes serão usados os resultados para o esquema de colunas mostrado na Figura IV.11, que corresponde a configuração 4. Como já foi verificado que para essa configuração não há formação de duas fases líquidas nos pratos internos da coluna, as simulações foram feitas no HYSYS. Porém, foi necessário utilizar os dados de equilíbrio do simulador PRO/II uma vez que, com os dados do HYSYS, não foi possível reproduzir resultados da literatura e as superfícies de equilíbrio construídas com estes dados apresentaram muitas distorções.

- Coluna azeotrópica:
  - Número de estágios = 30
  - Posição de alimentação = estágio 6
  - Especificação : Fração molar de etanol no produto de fundo 0,9999

- Coluna de recuperação:
  - Número de estágios = 10
  - Posição de alimentação = estágio 5

- Especificações : Relação de refluxo igual a 1 e pureza da corrente de água igual a 0,9999 (fração molar).

Consumo de energia = Consumo na coluna azeotrópica + consumo na coluna de recuperação

Consumo de energia = 1,068 x 10^7 kJ/h + 1,874 x 10^7 kJ/h = 1,255 x10^7 kJ/h

IV.4.4 – DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA O SISTEMA ETANOL/ÁGUA USANDO CICLOHEXANO COMO SOLVENTE

As simulações foram feitas de acordo com o fluxograma da Figura IV.10, o mesmo usado para o benzeno. Nesse caso foi verificado que os dados de equilíbrio do HYSYS (estimando os parâmetros para o binário água/ciclohexano pelo método UNIFAC) estavam bons, uma vez que permitiam reproduzir resultados da literatura, como a separação de fases para o azeótropo ternário em Eckert e Kubícek (1996) e as superfícies de equilíbrio foram construídas sem maiores problemas.

- Coluna azeotrópica:
  - Número de estágios = 30
  - Posição de alimentação = estágio 6
  - Especificação : Fração molar de etanol no produto de fundo 0,9999

- Coluna de recuperação:
  - Número de estágios = 16
  - Posição de alimentação = estágio 8
  - Especificações : Relação de refluxo igual a 1 e pureza da corrente de água igual a 0,9999 (fração molar).

Consumo de energia = Consumo na coluna azeotrópica + consumo na coluna de recuperação

Consumo de energia = 1,172 x 10^7 kJ/h + 1,095 x 10^7 kJ/h = 2,267 x10^7 kJ/h

Através dos resultados das simulações, observa-se que o benzeno necessita de menor consumo de energia para efetuar a separação. Porém, a partir do próximo ano as indústrias brasileiras não poderão mais utilizar esse solvente, devido a restrições ambientais. Por isso atualmente existe um grande interesse em obter um novo processo que permita realizar a separação com um consumo de energia próximo ou menor do que o processo utilizando benzeno. Algumas destilarias passaram a usar o ciclohexano, mas como foi verificado nas simulações, o consumo de energia é maior. Essa diferença pode ser explicada devido a diferença no equilíbrio líquido-líquido no decantador, conforme é mostrado na Tabela IV.5. No caso do ciclohexano, a fase aquosa contém mais etanol do que água. Como toda a água proveniente da alimentação deverá ser retirada nessa corrente, quanto mais rica em água, menor será a vazão, como ocorre quando é usado o benzeno. Por outro lado, se a corrente é

pobre em água maior será essa vazão e, consequentemente, o tamanho do decantador também será maior, é o caso do ciclohexano.

Tabela IV.5 – Equilíbrio no decantador para benzeno e ciclohexano a 50°C.

	Fase Orgânica		Fase Aquosa	
	Benzeno	Ciclohexano	Benzeno	Ciclohexano
Etanol	0,3358	0,0768	0,4834	0,6766
Água	0,0517	0,0015	0,4773	0,2122
Solvente	0,6126	0,9217	0,0394	0,1112

Vazão da fase orgânica para o processo utilizando o benzeno: 266,4 kmol/h

Vazão da fase orgânica para o processo utilizando o ciclohexano: 173,2 kmol/h

Vazão da fase aquosa para o processo utilizando o benzeno: 33,86 kmol/h

Vazão da fase aquosa para o processo utilizando o ciclohexano: 160,3 kmol/h

IV.4.5 - DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA O SISTEMA ETANOL/ÁGUA USANDO PENTANO COMO SOLVENTE

Por último, foi testado o pentano como agente de arraste. Neste caso também foi usado o fluxograma da Figura IV.10. Inicialmente, com a coluna azeotrópica operando à pressão atmosférica, não foi possível realizar a

separação. Devido ao baixo ponto de ebulição do pentano, havia apenas traços do solvente nos pratos abaixo da entrada da fase orgânica, ou seja, não havia contato suficiente com os componentes da alimentação para formação do azeótropo ternário. Este problema foi resolvido aumentando-se a pressão de operação para 5 atm. Em relação ao equilíbrio no decantador, observa-se que para o pentano a fase aquosa contém mais água do que etanol (Tabela IV.6). Como já foi discutido, este é um fator favorável devido ao menor consumo energético na coluna de recuperação.

Tabela IV.6 - Composição da fase aquosa para benzeno (a 50 °C e 1 atm) e pentano (a 30°C 5 atm).

	Benzeno	Pentano
Etanol	0,4834	0,3778
Água	0,4773	0,5836
Solvente	0,0394	0,0385

IV.4.6 - SUPERFÍCIES DE EQUILÍBRIO

As Figuras IV.17 e IV.18 mostram as superfícies de equilíbrio y_2 para os sistemas etanol(1)/benzeno(2)/água(3) e etanol(1)/ciclohexano(2)/água(3),

respectivamente. O formato da linha de inversão para cada um desses sistemas é um semi-círculo na parte superior do plano da diagonal.

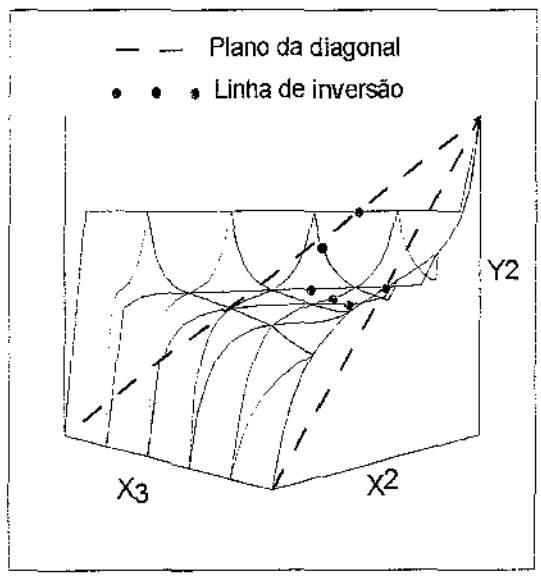


Figura IV.17 - Superfície de equilíbrio y_2 para etanol(1)/benzeno(2)/água(3) a 1 atm.

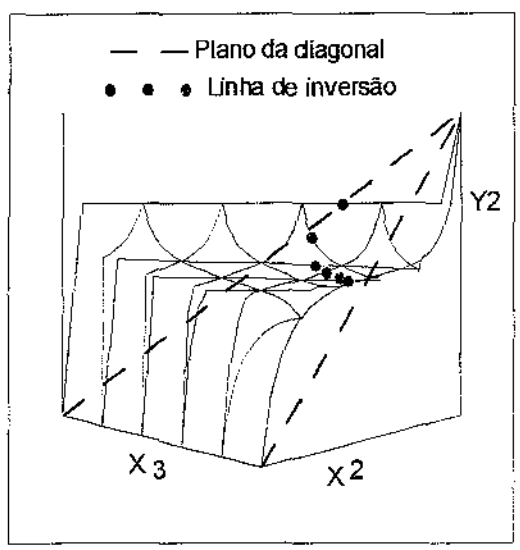


Figura IV.18 - Superfície de equilíbrio y_2 para o sistema etanol(1)/ciclohexano(2)/água(3) a 1 atm.

Para o sistema pentano(1)/ etanol(2)/água(3), observa-se que para 1 atm a linha de inversão fica na parte inferior do plano da diagonal (Figura IV.20). Para 5 atm ocorre um deslocamento da linha de inversão (Figura IV.21).

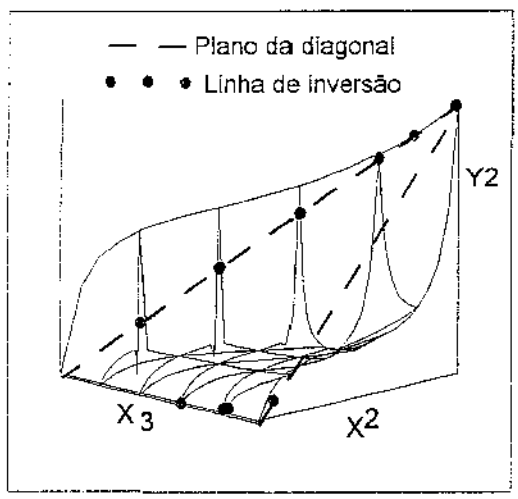


Figura IV.19 - Superfície de equilíbrio y_2 para pentano(1)/ etanol(2)/água(3) a 1 atm.

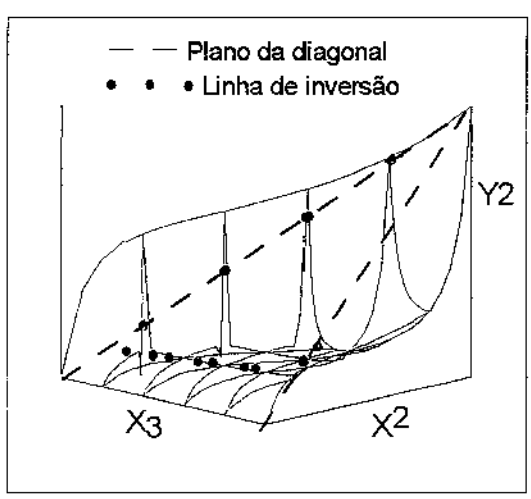


Figura IV.20 - Superfície de equilíbrio y_2 para pentano(1)/ etanol(2)/água(3) a 5 atm.

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL

Observou-se que o aumento da pressão provoca um deslocamento da linha de inversão do sistema para a parte superior do plano da diagonal. Aumentando-se mais a pressão do sistema, o deslocamento não aumenta consideravelmente. Convém salientar que esta análise da linha de inversão é para caracterizar o desempenho do solvente na coluna principal, pois é aí que o solvente vai modificar os coeficientes de atividade dos componentes da alimentação. Essa informação é primordial para escolha do solvente. No entanto, como o processo completo envolve ainda o decantador e a coluna de recuperação, é necessário fazer uma análise destes equipamentos. O fato de o pentano só possibilitar a separação a alta pressão é um ponto desfavorável para o processo, visto que seria necessário uma coluna mais resistente e uso de compressores.

IV.4.8 - COMPARAÇÃO ENTRE OS SOLVENTES ESTUDADOS PARA O PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA A DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

Os solventes estudados para a desidratação do etanol foram o benzeno, ciclohexano e pentano. Dentre estes, o menor consumo de energia foi obtido para o processo usando pentano. Este processo já foi apresentado em algumas referências como sendo o processo de destilação azeotrópica mais econômico em termos de consumo de energia (por exemplo Black, 1980). Porém exige que a planta opere a pressão de 5 atm, o que representa gasto em outros

equipamentos como compressores e colunas resistentes para operar a essa pressão.

Entre os processos usando benzeno e ciclohexano, observou-se que o benzeno apresenta menor consumo de energia. Porém é um composto tóxico e que tem o uso restrito por leis ambientais. Para a coluna de recuperação, o consumo de energia está diretamente relacionado com o equilíbrio no decantador. Desse modo, o benzeno consome menos energia nessa coluna, pois nesse caso a vazão da fase aquosa e da corrente de reciclo são menores do que para os outros solventes, uma vez que a fração de água na fase aquosa do decantador é maior.

IV.5 – DISCUSSÃO PARA ESCOLHA DO MELHOR PROCESSO PARA SUBSTITUIÇÃO DO BENZENO APLICADO À DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

Nesse item, o objetivo é a discussão do melhor processo para a substituição da destilação azeotrópica utilizando benzeno nas plantas em operação. O benzeno é altamente tóxico e por isso não poderá mais ser utilizado para produção de álcool.

Como já foi citado anteriormente, o processo de estração líquido-líquido (utilizando os solventes estudados até aqui) não é competitivo com o

processo de destilação azeotrópica usando benzeno, uma vez que a extração é aplicada para alimentação diluída enquanto a destilação azeotrópica opera com a alimentação na composição do azeótropo binário, proveniente de colunas de destilação que tem como função concentrar a corrente proveniente do fermentador.

Para os processos de destilação extrativa e azeotrópica, a comparação do consumo de energia é feito na Tabela IV.7. Essa comparação tem como objetivo definir entre os solventes propostos no trabalho, qual seria o mais adequado para substituir o benzeno nas plantas existentes. Para o processo de destilação extrativa, foram considerados como solvente o etilenoglicol e glicerina. Porém, como a glicerina é um componente muito viscoso e pode levar a dificuldades operacionais, apenas o etilenoglicol será considerado para comparação com o processo de destilação azeotrópica usando benzeno e ciclohexano.

O menor consumo global de energia foi para a destilação extrativa usando etilenoglicol. Observa-se que as colunas tem o mesmo número de estágios teóricos quando utiliza-se benzeno e etilenoglicol, mas para o ciclohexano é necessário aumentar o número de pratos na coluna de recuperação e o tamanho do decantador.

Tabela IV.7 - Consumo de energia (10^6 kJ/h) para os processos de destilação azeotrópica e extrativa.

	Benzeno	Ciclohexano	Etilenoglicol
Coluna principal	10,68	10,72	9,303
Coluna de recuperação	1,87	10,95	1,697
Total	12,55	22,67	11,000

Considerando os processos otimizados, a destilação extrativa com etilenoglicol apresenta o menor consumo total de energia. Porém, existem trabalhos que descartam esse processo devido à dificuldade de se controlar o processo no ponto ótimo de operação. Por isso, as plantas com etilenoglicol deveriam operar em situações distante do ponto ótimo deixando o processo inviável pelo excessivo consumo de energia. No capítulo VII é feita uma discussão detalhada sobre este assunto, e será mostrado que, com uma estratégia simples proposta neste trabalho, é possível controlar o processo no ponto ótimo.

IV.6 - SEPARAÇÃO COM FORMAÇÃO DE AZEÓTROPO BINÁRIO

Normalmente, a adição do agente de arraste no processo de destilação azeotrópica heterogênea para separar uma mistura binária, leva à formação de

um azeótropo ternário heterogêneo. Porém, esse solvente pode ser escolhido de maneira a formar um azeótropo binário com um dos componentes da alimentação, ao invés do azeótropo ternário.

Um exemplo é a separação entre fenol e água. A mistura entre esses compostos forma um azeótropo de mínimo ponto de ebulição com a composição mássica de 92% de água e 8% de fenol. A adição de tolueno como solvente, para proceder a separação por destilação azeotrópica, leva à formação de um produto de topo contendo basicamente água e tolueno, enquanto o fenol é retirado como produto de fundo a uma pureza de até 99,99% molar. Os pontos de ebulição para os componentes puros e os azeótropos são mostrados na Tabela IV.8. O esquema de separação para esse sistema é representado na Figura IV.20.

Tabela IV.8 - Pontos de ebulição para os componentes puros e azeótropos do sistema fenol/água/tolueno a 1 atm.

	PE (°C)
Fenol	181,80
Tolueno	110,60
Água	100,00
Azeótropo fenol/água	99,50
Azeótropo tolueno/água	85,00

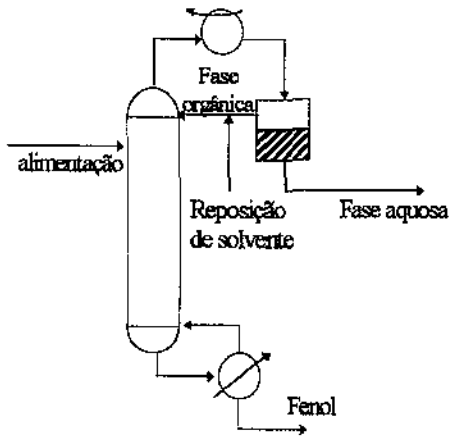


Figura IV.20 - Representação do esquema de separação do sistema fenol/água usando tolueno como solvente.

O azeótropo água/tolueno é um azeótropo de mínimo ponto de ebulição heterogêneo. Ele é retirado pelo topo da coluna azeotrópica, condensado e resfriado, formando duas fases líquidas. A fase rica em tolueno retorna à coluna, enquanto a fase rica em água é submetida a tratamento para reduzir os traços de fenol e tolueno a níveis aceitáveis (fenol menor que 10 partes por milhão e tolueno menor que 50 partes por bilhão, em massa).

Para o problema simulado, a alimentação é um líquido saturado com composição mássica de 30% de fenol e 70% de água. O produto de topo é condensado e resfriado a 60°C. As composições das fases líquidas que deixam o decantador são mostradas na Tabela IV.9.

Tabela IV.9 - Composições mássicas das fases orgânica e aquosa para o sistema fenol/água/tolueno a 60°C.

	Fase orgânica	Fase aquosa
Fenol	0,0102	0,0035
Água	0,0017	0,9961
Tolueno	0,9881	0,0004

O resfriamento do produto de topo da coluna azeotrópica e a separação no decantador, levam à formação de uma fase aquosa com baixa concentração de tolueno, ou seja, o resfriamento diminui a perda de solvente na fase aquosa. Para tratamento dessa corrente são utilizadas operações de extração líquido-líquido ou "stripping", Cusack (1996).

IV.6 – CONCLUSÕES

A primeira observação a ser feita é em relação à competitividade dos processos de separação discutidos. O processo de extração líquido-líquido é aplicado somente a soluções diluídas, uma vez que todos os solventes estudados extraem preferencialmente o etanol e não a água. Para o uso desses solventes em soluções concentradas, seria necessária uma grande quantidade de solvente, o que tornaria o processo inviável devido ao alto consumo de energia nas etapas posteriores à extração. Isto, com certeza, ocorre para outras aplicações do processo.

Já para a destilação extrativa, os solventes testados tem afinidade com a água e, por isso, o processo é economicamente viável para soluções concentradas (com composição próxima à do azeótropo binário). O uso destes solventes em soluções diluídas necessitaria de uma quantidade de solvente muito grande, o que implica em alto consumo de energia tanto para a coluna extrativa como para a coluna de recuperação.

Assim como para o processo de destilação extrativa, os solventes testados para o processo de destilação azeotrópica também são viáveis apenas para soluções concentradas. Como já foi dito, o produto deve formar uma mistura heterogênea, quando condensado. Com isso fica claro que existem regiões específicas de operação para que isso ocorra (Prokopakis e Seider, 1983).

Assim sendo, o primeiro aspecto para diferenciação entre estes processos está relacionado com a composição da corrente de alimentação. Este ponto marca como o trabalho foi direcionado a partir dessa conclusão. Existem dois caminhos para serem seguidos: o primeiro seria simular as colunas de concentração da corrente que sai do fermentador e calcular o consumo total de energia para os processos de destilação extrativa e azeotrópica e comparar com a extração líquido-líquido. O segundo fazer uma análise mais detalhada da substituição de benzeno por ciclohexano no processo de destilação azeotrópica ou substituir pelo processo de destilação extrativa com etilenoglicol. Decidiu-se, então, seguir a segunda alternativa, uma vez que é de maior aplicação para as plantas que já estão em operação. Além disso, as colunas de destilação que

funcionam para a concentração da alimentação que segue para a destilação azeotrópica ou extrativa tem função também de retirar alguns contaminantes leves. Seria, então, necessário discutir esse ponto para a extração líquido-líquido. Outra sugestão seria estudar um solvente para destilação extrativa que tivesse afinidade com o etanol, para que o processo fosse aplicado diretamente à solução diluída.

Fazendo-se as simulações para os processos otimizados, verificou-se que para fazer a substituição do benzeno por ciclohexano no processo de destilação azeotrópica seria necessário aumentar o tamanho do decantador e o número de pratos na coluna de recuperação, além de envolver maior consumo de energia.

Para a substituição do processo de destilação azeotrópica com benzeno por destilação extrativa com etilenoglicol, o número de estágios calculados foi o mesmo para as duas colunas. Porém não foi feito um estudo da hidrodinâmica das colunas. Nos capítulos VI e VII serão discutidos aspectos de estabilidade operacional e controle para os processos de destilação azeotrópica com ciclohexano e destilação extrativa com etilenoglicol, que são os potenciais substitutos para o processo com benzeno.

Além disso, foi estudado um exemplo de destilação azeotrópica com formação de azeótropo binário para o sistema fenol/água usando tolueno como solvente. Outro potencial caso para estudo é a extração do ácido acético de soluções aquosas usando acetato de butila como solvente (Treybal, 1981).

Outro ponto que merece destaque neste capítulo é o uso das superfícies de equilíbrio na caracterização de solventes para o processo de destilação extrativa e azeotrópica e, ainda, para verificação da validade dos dados de equilíbrio. A forma das superfícies permite verificar se os dados de equilíbrio são confiáveis.

CAPÍTULO V

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO COMPLETO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PELO PLANEJAMENTO FATORIAL

V.1 - INTRODUÇÃO

A simulação do processo completo de destilação azeotrópica é uma tarefa complexa devido à dificuldade de se obter convergência, visto que devem ser levadas em consideração a formação de duas fases líquidas no decantador (e, muitas vezes, nos pratos interiores da coluna), a formação de azeótropo ternário e as correntes de reciclo. Assim, mesmo utilizando-se um simulador comercial para realizar a simulação, não é possível garantir convergência para este processo, pois, matematicamente, o problema se torna altamente não-linear.

Neste capítulo, o objetivo é estudar o planejamento fatorial como técnica de otimização para o processo de destilação azeotrópica. A otimização de processos de separação normalmente é feita variando-se uma variável de cada vez, o que não é uma técnica adequada visto que, assim, não se considera o efeito de interação entre as variáveis. A princípio, foi escolhido o planejamento fatorial em dois níveis para se fazer a otimização do processo completo de destilação azeotrópica (multivariável), visto que permite chegar a conclusões significativas a partir de um número mínimo de experimentos. Box

et al (1978), introduziram esta técnica para otimização e análise de dados experimentais e esta vem sendo usada com sucesso desde então. Recentemente, ela foi introduzida em trabalhos de simulação (Rodrigues et al, 1993) e tem sido eficiente na otimização de processos multivariáveis. Recentemente esse procedimento foi usado por Batista et al (1998) para a otimização do processo de destilação extrativa do sistema etanol água usando etilenoglicol como solvente. As variáveis que afetam o consumo de energia são a razão entre as vazões de solvente e alimentação e a relação de refluxo. Neste trabalho, o efeito destas variáveis no consumo de energia para o processo de destilação extrativa foi feito através da análise paramétrica discutida no capítulo anterior.

A metodologia da Superfície de Resposta usada na análise dos resultados obtidos pelo planejamento fatorial, consiste em um conjunto de técnicas que permite estabelecer relações entre as variáveis de entrada (fatores) e as variáveis resposta. Essa técnica é usada para:

1. verificar como as variáveis resposta são afetadas pelas variáveis independentes.
2. quais conjuntos de variáveis independentes resultarão num produto dentro das especificações desejadas.
3. quais valores das variáveis de entrada correspondem à otimização do processo e como é a superfície de resposta próxima a esse ponto ótimo de operação.

V.2 - METODOLOGIA PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial em dois níveis consiste em se selecionar dois níveis para cada variável independente e efetuar as corridas para todas as combinações possíveis. Os níveis são denominados como nível "alto" e nível "baixo" e os valores codificados são +1 e -1, respectivamente. No caso deste trabalho, as corridas são as simulações para o processo de destilação azeotrópica.

A partir do planejamento fatorial, pode-se propor um modelo linear ou um modelo quadrático para ajuste dos dados. Para o modelo linear, basta se fazer as combinações dos níveis altos e baixos de cada variável. Para k variáveis independentes, são necessárias 2^k simulações. Já para o modelo quadrático, além dos pontos para o modelo linear, são necessárias, ainda, uma simulação no ponto central e mais 2k simulações, correspondentes aos pontos axiais. O ponto central corresponde ao valor intermediário entre o nível superior e o inferior para cada variável. O valor codificado para esse ponto é zero. Os valores codificados dos pontos axiais são denotados por α e dependem do número de variáveis independentes do processo. Os valores codificados para os pontos axiais são calculados pela Equação V.1:

$$\alpha = \pm (2^k)^{1/4} \qquad \text{(V.1)}$$

onde k é o número de variáveis independentes.

O modelo linear é descrito pela Equação V.2. Para esse modelo, tem-se a média global (bo) e os coeficientes para os termos lineares das variáveis independentes (bi).

$$Y = bo + \sum_{i=1}^{k} biXi \qquad (V.2)$$

O modelo quadrático é dado pela Equação V.3. Além da média e dos termos lineares, tem-se o termo quadrático para cada variável (bii) e os termos de interação binária (bij).

$$Y = bo + \sum_{i=1}^{k} biXi + \sum_{i=1}^{k} bii(Xi)^2 + \sum_{j=1}^{k} bijXiXj \qquad (V.3)$$

Com os resultados obtidos a partir das simulações para cada modelo pelo planejamento fatorial, é possível calcular o efeito de cada variável sobre a resposta, as interações entre as variáveis e os coeficientes da equação do modelo.

A validade do modelo é feita através da tabela ANOVA (análise de variância). Existem dois parâmetros a serem destacados: o coeficiente de correlação e o teste F. O coeficiente de correlação (R^2) é um parâmetro estatístico que compara a variância dos valores observados com os valores preditos pelo modelo. Quanto mais o valor de R^2 estiver próximo de 1, melhor é o ajuste. Porém, esse parâmetro não é suficiente para validar o modelo. Para garantir que as variações não sejam dadas apenas por fatores aleatórios, é

necessário observar um outro parâmetro, denominado teste F. O valor de F calculado é dado pela Equação (V.4). Esse valor é comparado com o valor tabelado a um determinado nível de confiança. Para que o modelo seja válido e preditivo, o valor calculado deve ser pelo menos cinco vezes o valor tabelado (Bruns, 1990).

$$F = \frac{MSQR}{MSQE} \qquad (V.4)$$

onde MSQR é a soma dos quadrados devido à regressão e MSQE é a soma dos quadrados devido aos erros (ou resíduos) entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo.

Para processos onde existem muitas variáveis independentes ou as corridas (experimentais ou simulações) levam tempo para serem executadas, uma alternativa para reduzir ainda mais o número de corridas é o planejamento fatorial fracional. Fazendo-se um planejamento fatorial meia-fração, serão necessárias apenas metade das corridas que seriam feitas no planejamento completo em dois níveis. No planejamento completo são calculados os efeitos principais (primeira ordem) e de ordens superiores até a ordem que corresponde ao número de variáveis. Por exemplo, para três variáveis existem três efeitos de primeira ordem, três de Segunda ordem e um de terceira ordem. O número de efeitos devido às interações aumenta muito com o aumento do número de variáveis independentes. Normalmente, os efeitos principais são maiores do que os efeitos das interações de segunda ordem e estes são maiores

do que os efeitos de terceira ordem, e assim por diante. Com isso, quando o número de variáveis é grande, às vezes os efeitos das interações de alta ordem não são significativos e pode-se chegar a conclusões significativas com um número menor de experimentos do que o exigido pelo planejamento fatorial completo. Para que as corridas não sejam feitas aleatoriamente, existem metodologias para auxiliar na construção do planejamento (Bruns, 1990). Dentre esses métodos estão o planejamento fatorial meia-fração, os fatoriais fracionários de resolução quatro, fatoriais fracionários de fração cinco e os planejamentos saturados de Plackett e Burman (usados para onze ou mais variáveis independentes).

V.3. RESULTADOS

Como caso de estudo foi considerado o processo completo de destilação azeotrópica envolvendo o sistema etanol/água/benzeno. A alimentação é um líquido saturado com a composição molar de 89% de etanol e 11% de água (próxima ao azeótropo binário). O processo completo de destilação azeotrópica é constituído de duas colunas mais o decantador, conforme a Figura IV.10.

As especificações estabelecidas nas simulações foram:

1) fração molar de etanol na base da coluna azeotrópica igual a 0,9999

2) fração molar de água na base da coluna de recuperação igual a 1,0000

O objetivo de especificar as frações molares dos componentes nos produtos das colunas é garantir a obtenção de produtos com alta pureza e a minimização de poluentes.

As variáveis independentes estudadas foram:

N1 : número de pratos da coluna azeotrópica;

NF1 : posição de entrada da alimentação na coluna azeotrópica;

TC1 : temperatura do condensador da coluna azeotrópica ;

N2 : número de pratos da coluna de desidratação;

NF2 : posição da alimentação da coluna de desidratação;

RR2 : razão de refluxo na coluna de desidratação.

A resposta analisada foi o consumo total de energia do processo dado pela soma da energia consumida nos refervedores de ambas as colunas.

Não foi proposto analisar a razão de refluxo na primeira coluna, visto que o refluxo é dado pela corrente da fase orgânica que retorna do decantador para a coluna azeotrópica. A vazão e a composição dessa corrente estão associadas com a temperatura do condensador.

Os valores dos níveis das variáveis independentes foram determinados com base nos valores físicos praticáveis para essas variáveis no processo

(valores para os quais foi obtida a convergência). A Tabela V.1 mostra os níveis alto, baixo e ponto central para cada um dos fatores.

Tabela V.1 - Níveis das variáveis independentes.

	-1	0	+1
N1	30	38	46
NF1	4	7	10
TC1	30	45	60
N2	10	15	20
NF2	4	6	8
RR2	0,8	1,4	2,0

Para as seis variáveis independentes propostas, o número total de corridas para o planejamento em dois níveis é de 64 (2^6). No entanto, como já dito anteriormente, é possível reduzir o número de corridas com o planejamento fatorial fracional. No caso do planejamento meia-fração, para seis variáveis são necessárias 32 simulações (metade do número de simulações para o planejamento completo). Para o planejamento fatorial fracional com seis variáveis independentes, a matriz de planejamento é dada na forma padrão até a quinta variável, e, na última, o valor codificado é obtido pela multiplicação dos valores codificados das cinco primeiras variáveis. A matriz de planejamento com os valores codificados para as variáveis independentes para o

planejamento fatorial fracional com seis variáveis e os resultados das simulações são mostrados na Tabela V.2. A última coluna mostra o consumo total de energia do processo.

Verifica-se que o menor consumo de energia foi obtido na corrida 17 ($1,257x10^7$ kJ/h) enquanto o maior valor foi para a corrida 16 ($1,658x10^7$ kJ/h). A diferença entre eles é de 24,2%.

Uma análise importante a ser considerada é como uma variável afeta o limite de variação de outra. Por exemplo, quando a temperatura do condensador da coluna azeotrópica é de 30 °C, a menor razão de refluxo na coluna de recuperação é de 0,8 (que foi o valor mínimo considerado). Especificando-se a temperatura do condensador da coluna azeotrópica igual a 60 °C, foi possível razão de refluxo menor que 0,8. O mesmo ocorre para a posição de alimentação na coluna azeotrópica. A posição de alimentação fica restrita para valores que permitem convergência para a coluna com 30 estágios (que foi o menor valor considerado). Ainda em relação ao número de estágios da coluna azeotrópica, observou-se que aumentando o número de estágios, o consumo de energia também aumenta. Por outro lado, especificando-se número de estágios menor que trinta, o processo fica muito difícil de convergir. Por isso, muitas vezes, os algoritmos de otimização não são eficientes para otimização desse tipo de processo. Antes de propor a otimização, deve sempre ser feita uma análise da faixa de variação possível para cada fator e a interação entre os fatores (como um fator limita a região em que o outro fator pode variar).

Tabela V.2 - Matriz para o planejamento fatorial meia-fração com 6 fatores.

corrida	NF1	TC1	N1	NF2	RR2	N2	Q (10^7 kJ/h)
1	1	1	1	1	1	1	1,490
2	1	1	1	1	-1	-1	1,299
3	1	1	1	-1	1	-1	1,299
4	1	1	1	-1	-1	1	1,447
5	1	1	-1	1	1	-1	1,445
6	1	1	-1	1	-1	1	1,624
7	1	1	-1	-1	1	1	1,624
8	1	1	-1	-1	-1	-1	1,624
9	1	-1	1	1	1	-1	1,307
10	1	-1	1	1	-1	1	1,448
11	1	-1	1	-1	1	1	1,448
12	1	-1	1	-1	-1	-1	1,307
13	1	-1	-1	1	1	1	1,629
14	1	-1	-1	1	-1	-1	1,467
15	1	-1	-1	-1	1	-1	1,467
16	1	-1	-1	-1	-1	1	1,658
17	-1	1	1	1	1	-1	1,257
18	-1	1	1	1	-1	1	1,376
19	-1	1	1	-1	1	1	1,376
20	-1	1	1	-1	-1	-1	1,269
21	-1	1	-1	1	1	1	1,576
22	-1	1	-1	1	-1	-1	1,454
23	-1	1	-1	-1	1	-1	1,454
24	-1	1	-1	-1	-1	1	1,646
25	-1	-1	1	1	1	1	1,453
26	-1	-1	1	1	-1	-1	1,302
27	-1	-1	1	-1	1	-1	1,302
28	-1	-1	1	-1	-1	1	1,453
29	-1	-1	-1	1	1	-1	1,448
30	-1	-1	-1	1	-1	1	1,638
31	-1	-1	-1	-1	1	1	1,639
32	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1,454

A Tabela V.3 mostra o efeito principal de cada fator. O efeito principal de uma variável dá a variação na resposta quando essa variável vai do nível inferior para o nível superior. Por exemplo, pela Tabela V.4, um aumento na temperatura do condensador da coluna azeotrópica (TC1) de 30 °C para 60°C causa uma diminuição da energia consumida no processo de $1,88x10^6$ kJ/h. O valor médio global do consumo de energia foi de $1,459x10^7$ kJ/h.

Tabela V.3 - Efeitos principais para os fatores.

N1	→	0,030
NF1	→	-0,010
TC1	→	-0,188
N2	→	-0,016
NF2	→	-0,016
RR2	→	0,148

A variável que exerce maior influência no consumo de energia é a temperatura no condensador da coluna azeotrópica. Alguns autores trabalham com essa temperatura na faixa de 25 a 30 °C com o argumento de que diminuindo a temperatura existe melhor separação das fases. Para verificar como a temperatura afeta a separação de fases no decantador, considerando o processo completo, foram feitas simulações com 30 e 60°C, mantendo todas as outras variáveis em valores constantes (nos valores correspondentes ao ponto central). Os resultados são mostrados na Tabela V.4. Observa-se que a

diminuição da temperatura aumenta a quantidade de etanol na fase aquosa, o que causa maior consumo de energia na coluna de recuperação do solvente, uma vez que todo o etanol da fase aquosa deve retornar para a coluna azeotrópica.

Tabela V.4 – Efeito da temperatura do condensador da coluna azeotrópica (TC1) na separação de fases para o processo completo de destilação azeotrópica.

	TC1 = 30°C	TC1 = 60°C
Fluxo molar da fase orgânica (kmol/h)	244,7	256,1
• Fluxo molar de etanol	76,3	82,3
• Fluxo molar de água	7,6	11,9
• Fluxo molar de benzeno	160,7	161,9
Fluxo molar da fase aquosa (kmol/h)	50,1	42,5
• Fluxo molar de etanol	27,8	20,6
• Fluxo molar de água	19,7	20,3
• Fluxo molar de benzeno	2,6	1,6

Para o planejamento experimental, o efeito principal de cada variável é comparado com o erro experimental. Como no caso de simulações não existe erro, a variável é considerada significativa se o valor do efeito principal está acima de 2% da média.

As variáveis que apresentaram efeito superior acima de 2% do valor global médio foram: N1, TC1 e RR2. A partir dessas três variáveis foi proposto o modelo linear para representação do processo. O modelo linear foi escolhido porque as variáveis apresentam pequeno intervalo de variação. Caso o modelo não apresente boa regressão para os resultados das simulações, pode ser proposto o modelo quadrático.

No caso de três variáveis, não é aconselhável realizar o planejamento fracional, visto que pode levar a resultados errôneos por mascarar interações importantes. Nesse caso, foi feito o modelo linear completo. Para três variáveis independentes foram necessárias 8 corridas (2^3). A Tabela V.5 mostra a matriz de planejamento e as respostas obtidas para as corridas.

Tabela V.5 - Matriz de planejamento para o modelo linear com três fatores.

Corrida	N1	TC1	RR2	Q (10^7 kJ/h)
1	+1	+1	+1	1,483
2	+1	+1	-1	1,323
3	+1	-1	+1	1,653
4	+1	-1	-1	1,463
5	-1	+1	+1	1,472
6	-1	+1	-1	1,316
7	-1	-1	+1	1,647
8	-1	-1	-1	1,463
PC	0	0	0	1,482

Para as simulações visando a otimização, os valores de NF1, N1 e N2 deverão estar fixos, uma vez que eles se mostraram inalterados pela análise fatorial como mostrado. Como essas variáveis não apresentam influência significativa no consumo de energia, fixou-se o número de pratos em valores baixos dentro da faixa proposta (N1= 42 e N2 = 36). O valor de N1 igual a 42 oferece maior facilidade de convergência do que no nível inferior (40 pratos), por isso ele é preferível. Também devido a problemas de convergência, decidiu-se fixar a posição de alimentação NF1 no valor intermediário (prato 8).

A tabela ANOVA para o modelo linear é mostrada na Tabela V.6. Os parâmetros para verificação do ajuste dos dados são:

$R^2 = 0,9998$

Fc/Ft = 123,8

Onde:

Fc = F calculado

Ft = F tabelado

Os dois parâmetros indicam bom ajuste do modelo linear para os resultados das simulações para a faixa de variação proposta para as variáveis independentes.

Tabela V.6 – Tabela ANOVA (análise de variância) para o modelo linear

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Média da soma dos quadrados	Grau de liberdade	Teste F
Devido a regressão	6,1073	2,0358	3	120,1176
Devido ao erro (desvios)	0,0667	0,0133	5	-
Total	6,1740	-	8	-
Qualidade de ajuste (R^2)	0,9892	-	-	-
Coeficiente de correlação (R)	0,9946	-	-	-

F 0,99,3,5 = 12,06

A equação para o modelo é mostrada na Equação V.6.

$$\text{Energia } (10^7 \text{ kJ/h}) = 1{,}478 - 0{,}003*N1 - 0{,}079*TC1 + 0{,}086*RR2 + 0{,}0015*N1*TC1 + 0{,}0012*N1*RR2 - 0{,}0073*TC1*RR2 \quad (V.6)$$

O gráfico que relaciona os valores observados para a resposta com os valores preditos pelo modelo é mostrado na Figura V.1.

Uma vez estabelecido o modelo de segunda ordem para o consumo de energia em função da temperatura do condensador da coluna azeotrópica e da posição de alimentação e razão de refluxo da coluna de desidratação, é possível fazer superfícies que representem a influência dessas variáveis duas a duas sobre a resposta.

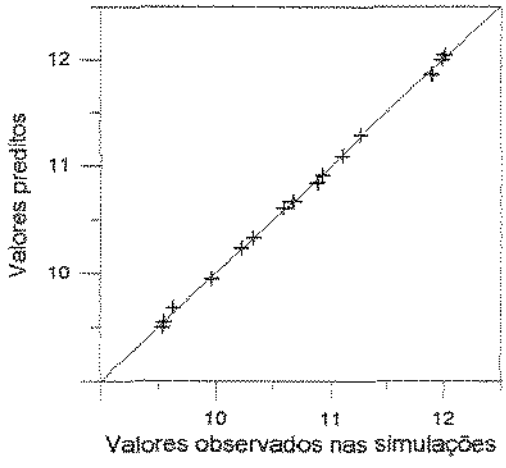


Figura V.1 - Valores observados nas simulações versus valores preditos pelo modelo

Na Figura V.2 é representado o efeito das variáveis N1 e TC1 no consumo global de energia. Fixou-se o valor da razão de refluxo (RR2) em 0,8, visto que o efeito principal dessa variável é negativo, ou seja, baixos valores da razão de refluxo implica em menor consumo de energia.

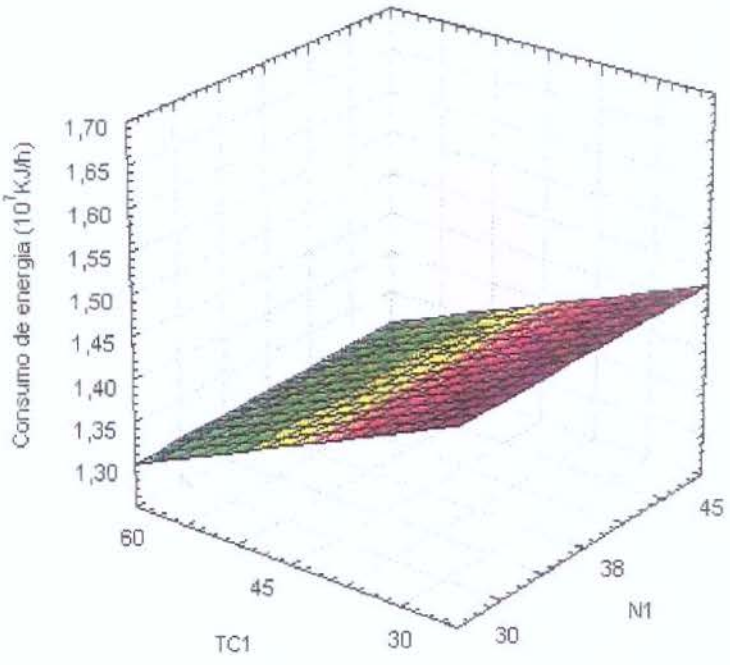


Figura V.2 - Efeito das variáveis N1 e TC1 no consumo global de energia.

Na Figura V.3 estuda-se o efeito das variáveis TC1 e RR2 no consumo de energia. O número de estágios da coluna azeotrópica (N1) foi fixo em 30 estágios.

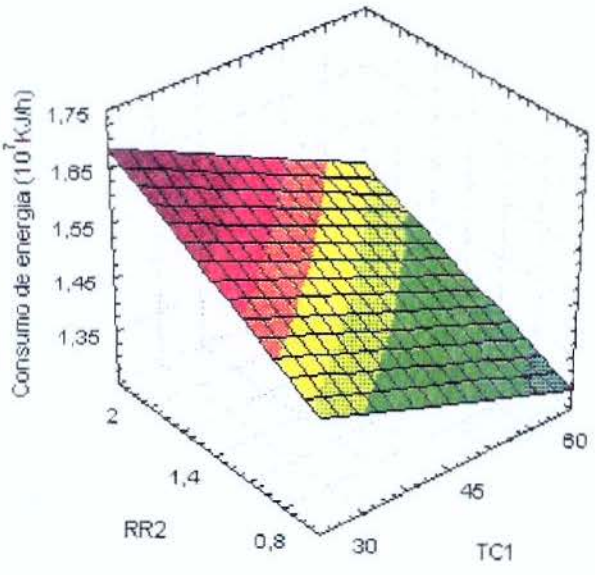


Figura V.3 - Efeito das variáveis TC1 e RR2 no consumo global de energia.

A Figura V.4 mostra a influência de N1 e RR2 sobre o consumo de energia. O valor de TC1 foi fixo em 50°C, já que foi verificado que temperaturas mais altas resultam em menor gasto de energia.

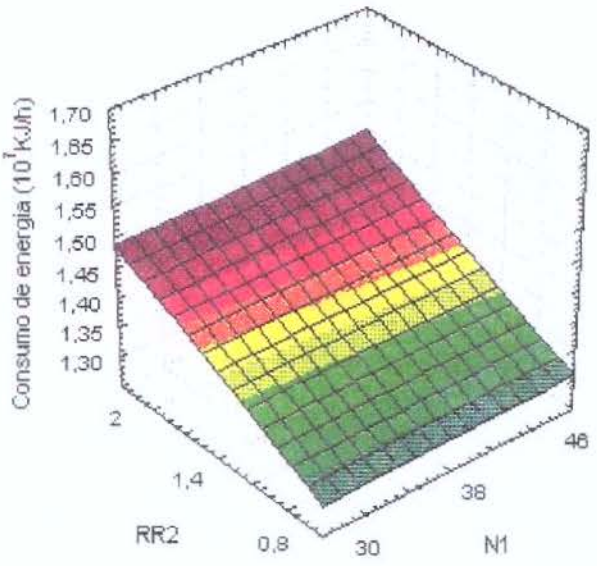


Figura V.4 - Efeito das variáveis N1 e RR2 no consumo global de energia.

Verificou-se que as variáveis TC1 e RR2 apresentam forte efeito no consumo de energia, enquanto que a variável N1 produz um efeito menor e é mais importante em aspectos de convergência.

V.4 - CONCLUSÕES

O planejamento fatorial é uma ferramenta importante na otimização de processos multivariáveis. A vantagem do uso dessa técnica sobre as rotinas de otimização é a possibilidade de avaliar a interação entre as variáveis que

influenciam na resposta do processo. A desvantagem é o tempo gasto na realização das simulações.

Essa etapa do trabalho foi importante tanto para a otimização do processo como para a investigação de como as variáveis afetam a faixa de variação umas das outras. Por exemplo, a variação da temperatura do decantador afeta a razão de refluxo mínima para a coluna de recuperação do solvente. Vale também destacar o efeito da temperatura do decantador no consumo de energia. Normalmente, trabalha-se com líquido subresfriado, na faixa de 25 a 30°C. Porém, foi verificado que quanto maior a temperatura menor o consumo de energia do processo.

CAPÍTULO VI

MÚLTIPLOS ESTADOS ESTACIONÁRIOS EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA HOMOGÊNEAS E HETEROGÊNEAS

VI.1 - DEFINIÇÃO

Os processos de destilação azeotrópica homogênea e heterogênea apresentam comportamento complexo. O conhecimento destes aspectos é importante para o projeto do processo, otimização de plantas existentes e implementação de estratégias de controle eficientes. Um aspecto importante é a presença de múltiplos estados estacionários nas colunas não convencionais. As multiplicidades em colunas de destilação são definidas em dois casos:

1. multiplicidade na saída: são casos em que com as mesmas condições de vazão e composição das correntes de alimentação e parâmetros de operação, existem dois ou mais perfis de temperatura e composição que levam a formação de diferentes produtos.
2. multiplicidade na entrada: ocorre quando para diferentes condições da corrente de alimentação (vazão e composição), mantendo as mesmas condições operacionais, obtém-se o mesmo perfil de temperatura e composição.

Para os processos de destilação azeotrópica homogênea e heterogênea, é importante a verificação da existência de multiplicidades de saída, visto que

para uma determinada perturbação, a coluna que estava operando em um estado estacionário favorável à separação pode passar a operar em outro, onde as especificações desejadas para o produto não são obtidas.

VI.2 – MÚLTIPLOS ESTADOS ESTACIONÁRIOS EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA HOMOGÊNEA

Alguns dos principais trabalhos publicados sobre a presença de múltiplos estados estacionários em colunas de destilação azeotrópicas homogêneas são:

- Rosenbrock (1962): foi o primeiro trabalho publicado sugerindo a formação de múltiplos estados estacionários em colunas de destilação para separação de misturas binárias. Os cálculos foram feitos assumindo fluxos molares constantes, isto é, desprezando os balanços de energia.
- Petlyuk e Avetyan (1971): estudam a possibilidade de formação de múltiplos estados estacionários em sistemas ternários homogêneos. Os cálculos foram feitos assumindo fluxos molares constante e cálculo de equilíbrio líquido-vapor não-ideal (equação de Wilson).
- Helfferich (1993): argumenta que, para vários trabalhos publicados até essa data, as multiplicidades desaparecem quando são consideradas colunas de tamanho e relação de refluxo finitos. Ou seja, na prática existe apenas um estado estacionário para cada ponto de operação.
- Bekiaris et al (1993): investigaram a presença de múltiplos estados estacionários em colunas de destilação azeotrópica homogênea com refluxo e número de pratos infinitos e mostrou a relação destes casos

com situações normais de operação (relação de refluxo e número de pratos finitos). Neste trabalho, o sistema estudado foi o uso de benzeno como solvente na separação de acetona e heptano. Neste caso, o solvente tem ponto de ebulição intermediário em relação aos componentes da alimentação.

- Guttinger et al (1997): foi o primeiro trabalho experimental comprovando a existência de múltiplos estados estacionários, que até então eram preditos por simulação e as regiões de alimentação e produto eram analisadas em mapas de curvas residuais. O sistema considerado foi o uso de metilbutirato como solvente na separação entre metanol e tolueno.

A principal discussão entre estes trabalhos é em relação ao uso dos mapas de curvas residuais para predizer a existência de múltiplos estados estacionários. Sabe-se que essa curvas coincidem com o perfil de composição da colunas operando em condições infinitas de número de estágios e razão de refluxo, o que não ocorre em condições reais de operação. Portanto, o uso destes diagramas não se aplica a colunas em condições normais de operação. Esses aspectos foram exaustivamente discutidos até o trabalho de Guttinger (1997) que prova, experimentalmente, a presença de mais de um estado estacionário para mesmas condições de operação. Neste trabalho, foram feitas simulações que reproduzem os resultados experimentais encontrados por Guttinger. O objetivo é mostrar que pelo simulador é possível reproduzir exatamente os resultados encontrados experimentalmente. Posteriormente foram feitas as simulações para o sistema etanol/água/etilenoglicol.

O procedimento que normalmente é utilizado para verificar se ocorre a formação de múltiplos estados estacionários é o uso dos diagramas de bifurcação. Nestes diagramas um dos parâmetros de operação é manipulado e as composições dos produtos são medidas.

Reprodução dos resultados experimentais obtidos por Guttinger et al (1987)

Sistema: Separação entre metanol usando metil butirato como solvente

Parâmetros da coluna:

- Número de estágios = 40
- Prato de alimentação =20
- Vazão da corrente de alimentação = 2 kg/h
- Composição da corrente de alimentação (fração mássica)
  - Metanol = 0,8485
  - Metil butirato = 0,0255
  - Tolueno = 0,1261
- Energia no refervedor = 1350 W (4861 kJ/h)

OBS: A razão de refluxo molar variou entre 1,91 e 2.

Os resultados foram obtidos através de simulações realizadas no HYSYS. A Figura VI.1 mostra o esquema para a coluna.

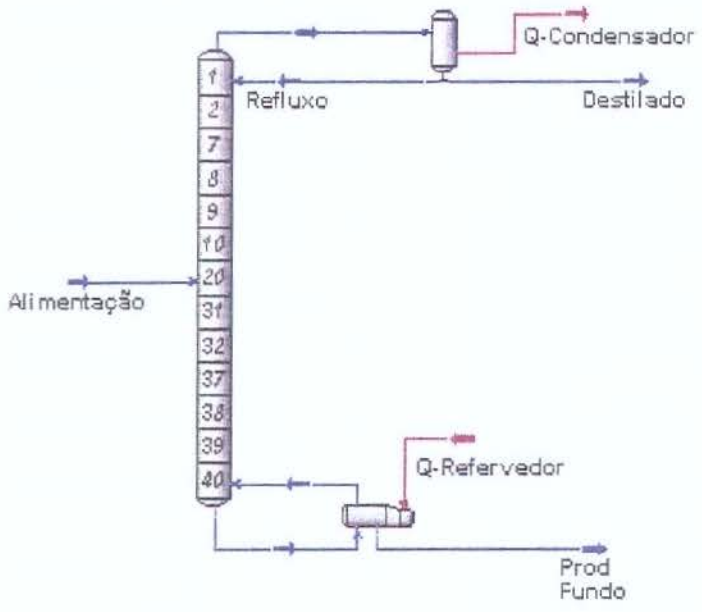


Figura VI.1 – Coluna azeotrópica homogênea para a separação do sistema metanol/tolueno usando metil-butirato como solvente.

As Figuras VI.2 e VI.3 mostram os diagramas de composição para cada componente no destilado e no produto de fundo, respectivamente. A simulação tem o ponto inicial com a vazão de destilado igual a 1,8 kg/h. A partir desse perfil foram feitas novas simulações (em estado estacionário) com valores de 1,7 kg/h, 1,6 kg/h e 1,5 kg/h. Observando a composição de tolueno (componente mais pesado) na corrente de destilado observa-se que diminuindo a vazão de destilado, a composição de tolueno diminui gradualmente até dar um salto quando a vazão de destilado passa de 1,6 para 1,5 kg/h. Ou seja, inicialmente foi obtida uma sequência de três estados estacionários, sendo que cada um corresponde a um ponto de operação diferente (vazão de destilado igual a 1,8 kg/h, 1,7 kg/h e 1,6 kg/h). Para esses pontos de operação, o produto de topo apresenta uma mistura dos três componentes sendo que a fração

mássica de tolueno varia de 0,10 a 0,25 no destilado. Nas Figuras VI.2 e VI.3 esses pontos são representados pelo símbolo ◊. O produto de fundo para estes pontos é praticamente tolueno puro. Quando a vazão de destilado é especificada em 1,5 Kg/h, a fração mássica de tolueno no destilado aumenta para 0,30 e no produto de fundo cai para 0,25 aproximadamente. Nesse ponto, o objetivo de produzir tolueno puro deixa de ser atingido. Especificou-se novamente a vazão de destilado e observa-se que as composições no destilado e no produto de fundo são diferentes daquelas obtidas anteriormente (pontos com o símbolo ○). Estes resultados mostram que para este sistema existem dois estados estacionários estáveis para essa coluna : o primeiro tem alta pureza de tolueno no produto de fundo da coluna, enquanto o segundo não permite separação entre os componentes (os resultados para a composição dos produtos são mostrados na Tabela VI.1). Mais uma vez cabe ressaltar a importância do trabalho experimental mostrando a existência de múltiplos estados estacionários na prática, comprovando que esse fato não ocorre em função do perfil inicial nas simulações.

Os resultados foram divididos em duas sequências de estados estacionários: a sequência I que apresenta alta pureza de tolueno no produto de fundo e a sequência 2 onde a separação deixa de ser obtida. Nas Figuras VI.1 e VI.2 aos pontos da sequência I são representados pelo símbolo ◊ e os pontos para a sequência II por ○.

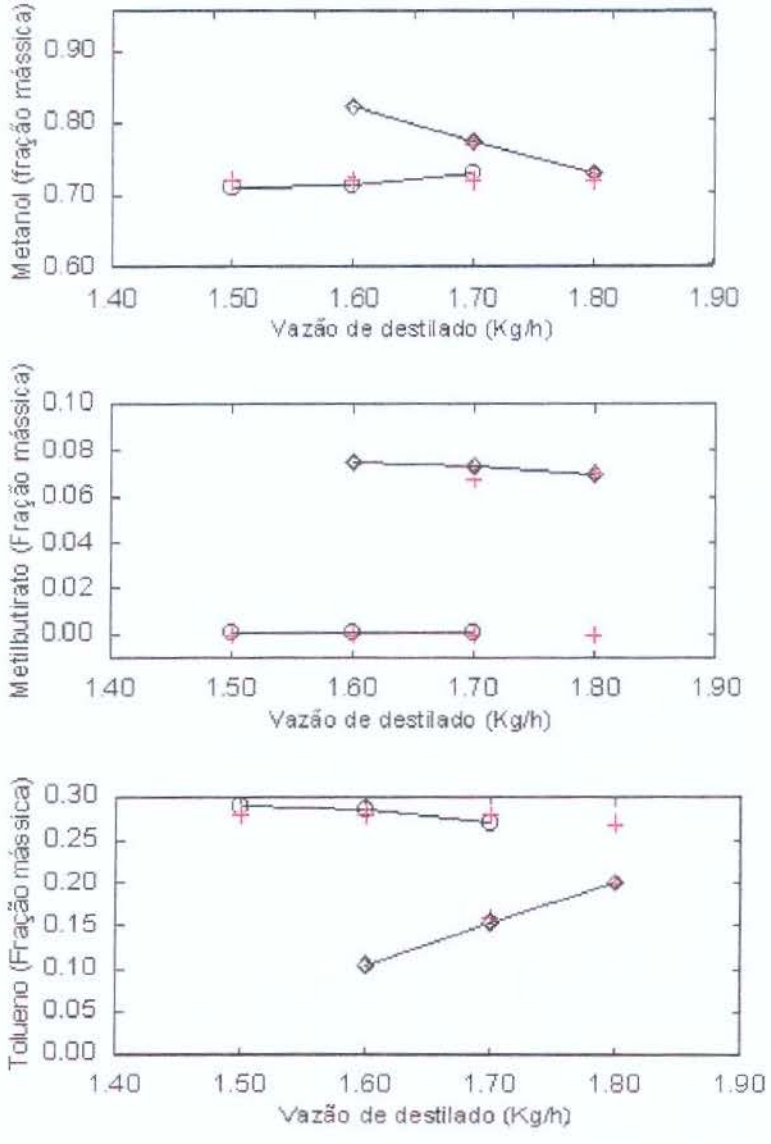


Figura VI.2 – Composição da corrente de destilado para diferentes especificações da vazão de destilado.

O símbolo ◊ representa os pontos com alta pureza de tolueno no produto de fundo; os pontos com baixa pureza são representados por O e + são pontos experimentais obtidos por Guttinger et al (1997) – Obtidos por leitura visual nos gráficos uma vez que o autor não mostra tabelas.

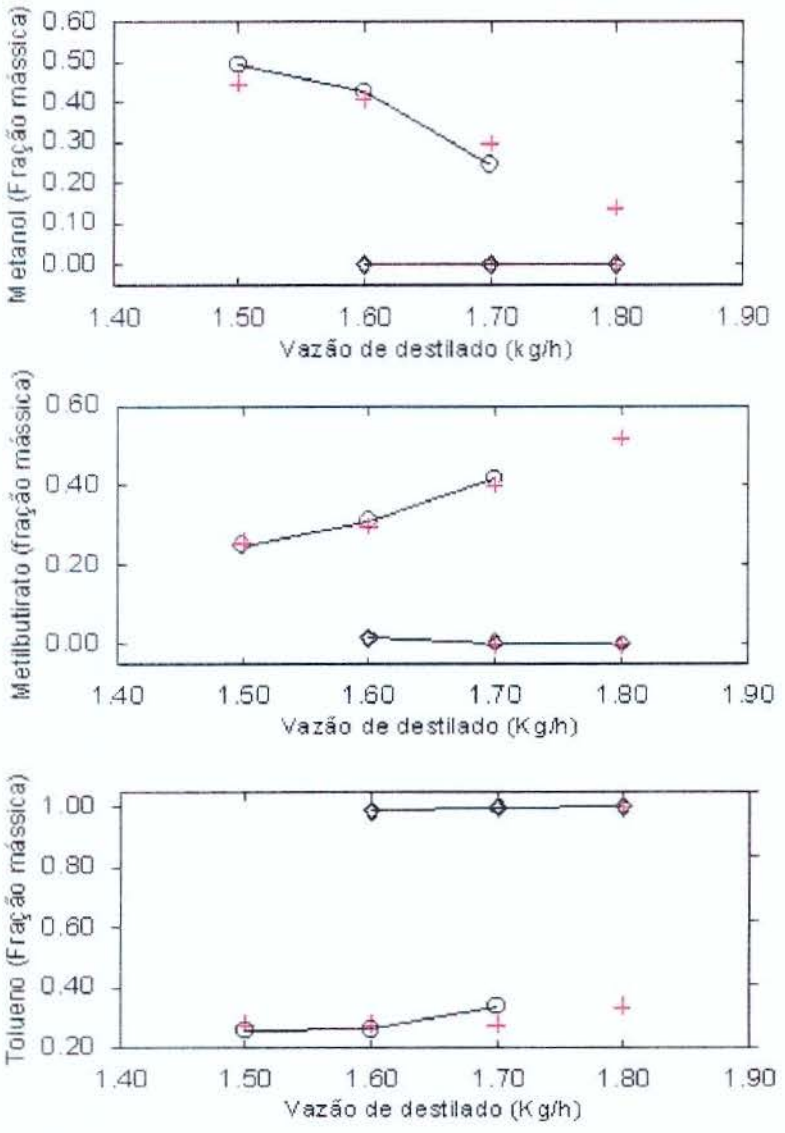


Figura VI.3 – Composição do produto de fundo para diferentes especificações da vazão de destilado.

Tabela VI.1 – Composições para o destilado e produto de fundo para vazão de destilado igual a 1,7 Kg/h para os estados estacionários das sequências I e II.

Componente	Destilado^{I}	Prod. fundo^{I}	Destilado^{II}	Prod. fundo^{II}
Metanol	0,9097	0,0000	0,8797	0,5788
MButirato	0,0271	0,0033	0,0004	0,2418
Tolueno	0,0632	0,9967	0,1198	0,1800

Avaliação da existência de múltiplos estados estacionários para a coluna de destilação extrativa para o sistema etanol água usando etilenoglicol como solvente

Após a reprodução de dados experimentais, o próximo passo do trabalho foi avaliar se, para o processo de destilação extrativa, também existe a presença de mais de um estado estacionário para as mesmas condições de operação (como foi feito para a destilação azeotrópica homogênea do sistema metanol/tolueno usando metil-butirato). Na revisão bibliográfica, todos os casos de múltiplos estados estacionários em processos de destilação azeotrópica homogênea correspondem a sistemas em que o solvente tem ponto de ebulição intermediário ou inferior ao ponto de ebulição para os componentes da alimentação.

Considerando novamente o caso da desidratação do etanol foram feitas várias simulações para verificar se, neste sistema, pode ocorrer mais de um estado estacionário para o mesmo ponto de operação. Em todos os procedimentos, a quantidade de energia fornecida ao refervedor foi mantida constante, e como parâmetro de bifurcação foram utilizados:

1. Vazão de destilado
2. Vazão de refluxo

Quando a vazão de destilado é usada como parâmetro de bifurcação, o procedimento é idêntico ao que foi feito para o exemplo anterior: especifica-se a energia no refervedor e a vazão de destilado (D_0). Depois de convergir a simulação, são especificados novos valores para a vazão de destilado (simulações em estado estacionário), por exemplo para D_1, D_2, D_3, D_4. As composições no produto de topo e de fundo são observadas em cada ponto. Se houver um salto muito grande no perfil de composição de um ponto para outro, pode ser que exista múltiplos estados estacionários para o sistema. Depois deve ser feito o caminho contrário. Da simulação com vazão de destilado igual a D_4, especificar D_3, D_2, D_1, D_0 e observar se são obtidos os mesmos perfis de composição que haviam sido calculados anteriormente. Recomenda-se fazer as especificações em vazão mássica, e não vazão molar, já que os medidores de vazão usados na prática fazem medidas em massa.

Quando o parâmetro de bifurcação é a vazão de refluxo, são especificadas a vazão da corrente de refluxo (R_0) e a energia no refervedor. O procedimento é o mesmo descrito para a vazão de destilado. Bekiaris et al

(1993) utilizou esse procedimento para o cálculo de múltiplos estados estacionários na separação entre acetona e heptano usando benzeno como solvente.

Para as duas metodologias propostas foi verificado a existência de um único estado estacionário para cada ponto de operação. Essa análise, mesmo sendo feita para estados estacionários, é importante na avaliação da dinâmica e controle do processo, uma vez que permite avaliar a facilidade ou não de restabelecer as condições de produção frente a perturbações que possam vir a ocorrer no sistema. Por exemplo para o processo de separação entre metanol e tolueno usando metil butirato, se por alguma perturbação no sistema o processo deixa de operar com produção de tolueno de alta pureza e passa para um ponto de operação onde a separação não é efetiva, é necessário uma estratégia de controle adequada para voltar ao estado original. Segundo esse critério de estabilidade operacional, relacionada com a existência de múltiplos estados estacionários, a destilação extrativa para produção de etanol apresenta como aspecto positivo a existência de um único estado estacionário para cada ponto de operação. No item seguinte é feito o estudo para a destilação azeotrópica usando ciclohexano.

VI.3 - MÚLTIPLOS ESTADOS ESTACIONÁRIOS EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA HETEROGÊNEAS

Alguns dos principais trabalhos publicados sobre o estudo de múltiplos estados estacionários em colunas de destilação azeotrópica heterogêneas são:

- Magnunsen et al (1979): Foi o primeiro trabalho a publicar dados de múltiplos estados estacionários em colunas de separação com mistura heterogênea. Estudou o sistema etanol/água/benzeno e mostrou a existência de três estados estacionários sendo dois estáveis e um instável. Os resultados foram obtidos por simulações.
- Bekiaris et al (1996): Estuda a existência de múltiplos estados estacionários para a destilação azeotrópica para separação entre etanol e água usando benzeno como solvente. Faz a análise sobre mapas de curvas residuais e regiões de operação.
- Wang et al (1997): Apresenta resultados experimentais para o processo de destilação azeotrópica para a desidratação do isopropanol usando ciclohexano como solvente.
- Muller et al (1997): Este trabalho mostra resultados experimentais comprovando a existência de múltiplos estados estacionários em uma coluna piloto para a desidratação do etanol usando ciclohexano como agente de separação.

Neste trabalho foi estudado o sistema etanol/água usando ciclohexano como solvente. O parâmetro utilizado para verificação foi a razão entre as vazões das correntes de refluxo da fase orgânica e do reciclo que retorna da coluna de recuperação do solvente. Em nenhuma das referências consultadas consta esse procedimento. Como já foi dito, os trabalhos com simulação consideram, na maioria das vezes, apenas a coluna azeotrópica, por isso não tem como ser feita a avaliação do efeito da relação entre as fases. Para os trabalhos experimentais são construídas plantas piloto somente com a coluna azeotrópica e decantador. Neste trabalho, durante o processo para simulação do processo de destilação azeotrópica, observou-se que a relação entre as duas correntes de reciclo, dada as mesmas condições de alimentação tinham efeito importante para convergência do processo para produção de etanol anidro.

A Figura VI.4 mostra o fluxograma usado na simulação. A diferença em relação ao esquema usado no capítulo IV é o divisor de fluxo para a fase orgânica, gerando as correntes de refluxo e perda. Inicialmente a corrente de perda tem vazão igual a zero (toda a fase orgânica retorna para a coluna azeotrópica). A diferença é que neste caso, são especificadas a energia no refervedor da coluna azeotrópica, a energia no refervedor da coluna de recuperação e a vazão de água na base da coluna de recuperação.

Dados para a coluna azeotrópica:

Alimentação (Azeótropo binário): fração molar de etanol igual a 0,89 e vazão igual a 100 kmol/h

Vazão de refluxo da fase orgânica = 14360 kg/h (179,8 kmol/h)

Vazão de reciclo proveniente da coluna de recuperação = 6642 kg/h (138,6 kmol/h)

Energia no refervedor = $1{,}18 \times 10^7$ kJ/h

Vazão de etanol = 5518 Kg/h (89 kmol/h)

Pureza de etanol no produto de fundo em fração molar = 0,9999

Dados para a coluna de recuperação do solvente:

Energia no refervedor = $1{,}113 \times 10^7$ kJ/h

Vazão de água no produto de fundo = 198,2 kg/h (11 kmol/h)

Pureza de água no produto de fundo em fração molar = 1,0000

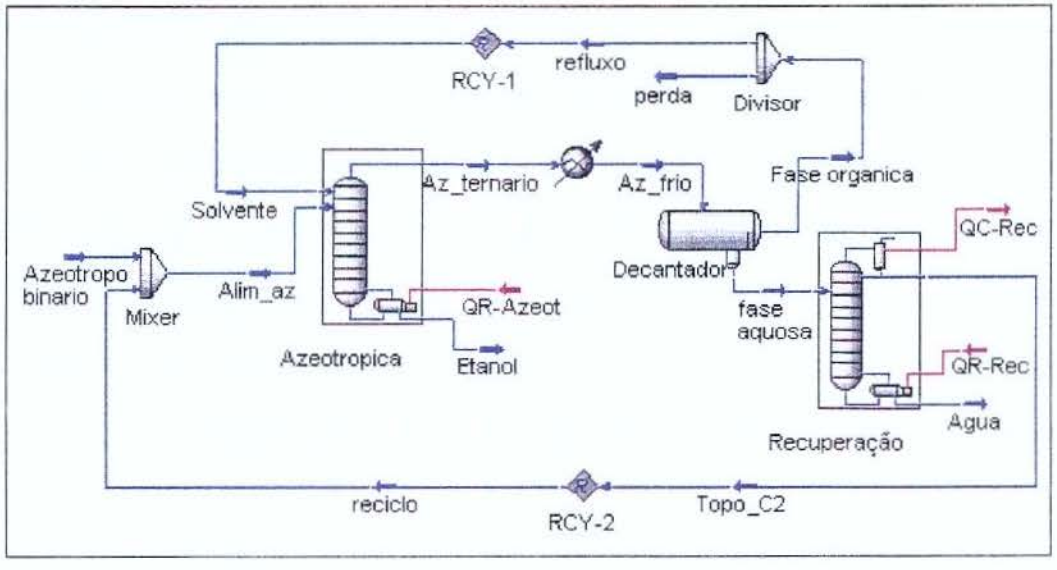


Figura VI.4 – Fluxograma para simulação do processo completo de destilação azeotrópica para desidratação do etanol usando ciclohexano como solvente.

As Figuras VI.5 e VI.6 mostram os perfis de temperatura e composição na fase líquida para a coluna azeotrópica quando a vazão da corrente 'perda' é zero. Neste caso obtém-se alta pureza do etanol no produto de fundo da coluna azeotrópica.

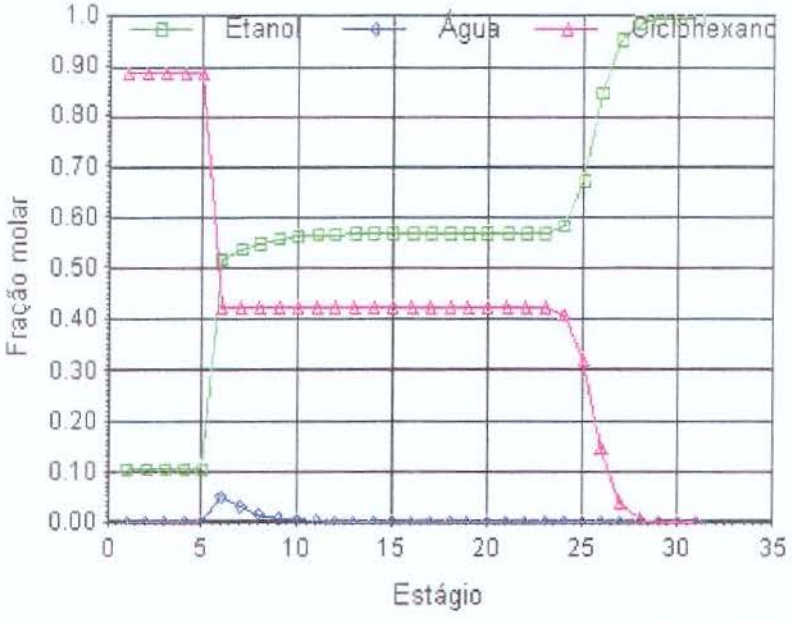


Figura VI.5 – Perfil de composição na fase líquida para a desidratação do etanol usando ciclohexano. Produto de fundo com alta pureza de etanol.

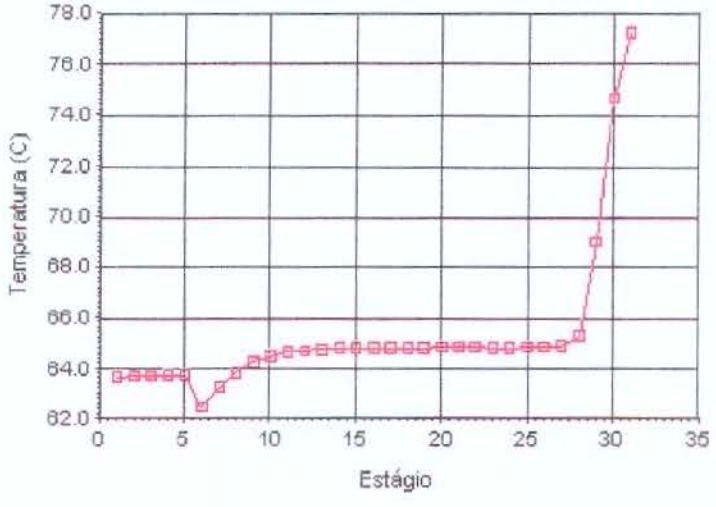


Figura VI.6 – Perfil de temperatura para a desidratação do etanol usando usando ciclohexano. Produto de fundo com alta pureza de etanol.

Para alterar a relação entre as vazões das fases orgânica que retorna para a coluna azeotrópica (Refluxo) e a vazão que retorna da coluna de recuperação (Topo_C2) especificou-se a vazão da corrente de perda igual a 10% do valor da fase orgânica (1436 Kg/h). Com essa variação (diminuição da razão refluxo/reciclo) o etanol produzido no fundo da coluna tem praticamente a mesma composição do azeótropo binário (não é feita a separação). A partir desse perfil, não basta retornar a vazão de perda igual a zero para voltar a produzir etanol anidro. É necessário que a relação refluxo/reciclo seja alta e a corrente de refluxo seja rica em solvente. Essas instabilidades operacionais já foram verificadas em plantas que passaram a operar com ciclohexano. As Figuras VI.7 e VI.8 mostram os perfis de composição e temperatura para baixa pureza de etanol.

Figura VI.7 – Perfil de composição na fase líquida para a desidratação do etanol usando ciclohexano. Produto de fundo com baixa pureza de etanol.

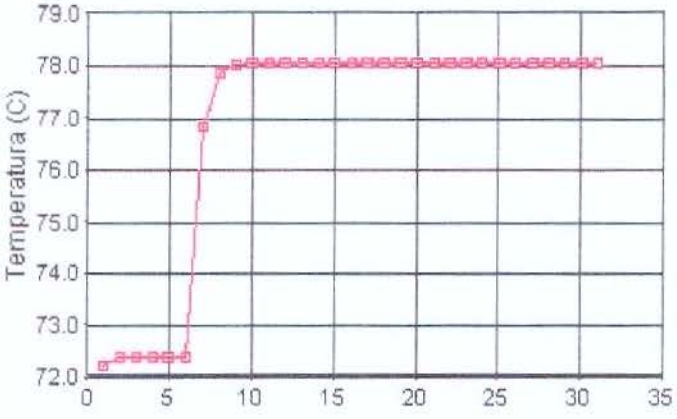


Figura VI.8 – Perfil de temperatura para a desidratação do etanol usando ciclohexano. Produto de fundo com baixa pureza de etanol.

Apesar de ter sido usada uma técnica diferente do que foi realizado experimentalmente por Muller et al (1997), as composições para os produtos nas simulações realizadas neste trabalho apresentam composições próximas dos resultados experimentais: em um dos estados estacionários obteve-se alta pureza de etanol e em outro estado estacionário não foi efetuada a separação.

O procedimento usado por Muller et al(1997) foi o mesmo descrito para o item anterior (separação de metanol/tolueno usando metilbutirato como solvente). Porém, neste caso, o autor não forneceu os dados necessários para a reprodução dos resultados. Mas apresentou o resultado final para os dois perfis, que correspondem aos resultados obtidos nas simulações.

VI.4 – CONCLUSÕES

As referências consultadas apresentam exemplos de múltiplos estados estacionários em processos de destilação azeotrópica homogênea para casos onde o ponto de ebulição do solvente é inferior ou intermediário ao dos componentes da alimentação. Para o processo de destilação extrativa utilizando solvente com alto ponto de ebulição não foi encontrado nenhum exemplo. Também para o sistema investigado (etanol/água/etilenoglicol) não foram encontradas multiplicidades.

Para o processo de destilação azeotrópica, foi investigado o sistema etanol/água/ciclohexano. Verificou-se que uma alteração na razão entre as vazões das correntes de refluxo da fase orgânica e reciclo proveniente da coluna de recuperação leva à alteração do perfil de temperatura e composição, deixando de produzir etanol nas especificações desejadas. Essa metodologia foi proposta neste trabalho e apresentou concordância com resultados experimentais. As destilarias que fizeram a substituição de benzeno por ciclohexano observaram grande instabilidade operacional e dificuldade de controle.

A investigação de múltiplos estados estacionários é um ponto importante para propor um esquema de controle do processo. Por exemplo, no processo de destilação azeotrópica é comum a manipulação das vazões de fase orgânica e fase aquosa para controle do nível de líquido no condensador e da

interface de separação das fases. Com as observações feitas neste trabalho, é fácil verificar que a manipulação da vazão da fase orgânica pelo controlador de nível pode levar a um estado estacionário desfavorável para a separação.

Além do consumo de energia, outra vantagem do processo de destilação extrativa sobre a azeotrópica na produção de etanol anidro é a maior estabilidade operacional, já que para este processo não existem múltiplos estados estacionários.

CAPÍTULO VII

SIMULAÇÃO DINÂMICA E ESTRATÉGIA DE CONTROLE PARA O PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA

VII.1 – INTRODUÇÃO

A simulação de processos em estado estacionário permite propor a melhor topologia, as especificações e utilidades requeridas para atingir a pureza e vazões desejadas para as correntes de produto, além da otimização do processo. Porém, como os processos estão sujeitos a perturbações, torna-se necessário um estudo do comportamento dinâmico, o qual permite propor malhas de controle adequadas para mantê-lo operando nas condições desejadas. A solução obtida para o problema em estado estacionário é o ponto de partida para análise do comportamento do processo em modo dinâmico.

Antes de iniciar a simulação dinâmica e o controle dos processos, existem dois pontos importantes que devem ser considerados:

1. Os equipamentos relacionados com o controle devem ser dimensionados, como por exemplo, os tanques, colunas, reatores, separadores, válvulas, etc.
2. Definir quais variáveis devem ser controladas/manipuladas para que o controle seja efetivo. Para processos de destilação, por exemplo, o objetivo é manter a pureza dos produtos. Porém, as composições não são variáveis fáceis de serem medidas e, portanto, deve-se escolher alguma variável que

seja facilmente determinada. Normalmente, utiliza-se a temperatura, que pode ser medida por termopares. Da mesma forma, a variável manipulada também deve ser de fácil manuseio operacional.

Um roteiro geral para a simulação dinâmica é descrito a seguir:

1. Obter a solução em estado estacionário.
2. Propor um esquema para o controle, identificando o tipo de controlador e as variáveis que devem ser controladas/manipuladas.
3. Determinar o dimensionamento dos equipamentos que possuem acúmulo de líquido ("holdup"), por exemplo volume de pratos e vasos e identificar o "setpoint" para nível do líquido.
4. Instalar os controladores e dimensionar as válvulas de controle.
5. Criar os gráficos para acompanhamento das variáveis ("Strip Charts").
6. Introduzir perturbações e avaliar se a malha de controle consegue manter os produtos nas especificações desejadas.

Algumas referências sobre simulação dinâmica e controle para colunas de destilação azeotrópica homogêneas são: Andersen et al (1991), Jacobsen et al (1991) e Dorn et al (1998).

VII.2 – DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS

VII.2.1 - CONDENSADOR

Para dimensionamento do condensador utilizou-se a Equação (VII.1).

$$Volume = \frac{tres * vv}{\%liq} \qquad \text{(VII.1)}$$

onde:

tres = tempo de residência do líquido no vaso

vv = Vazão volumétrica de líquido

%liq = Porcentagem do vaso ocupada pelo líquido

Tomando como estimativa para o tempo de residência 5 min (normalmente utiliza-se valores de 5 a 15 min) e 50% do condensador ocupado pelo líquido no estado estacionário, tem-se:

$$Volume = \frac{5\,\text{min} * 15{,}1 m^3 / h}{0{,}50 * 60\,\text{min}/ h} = 2{,}52 m^3$$

VII.2.2. REFERVEDOR

O volume do refervedor é calculado pela mesma equação usada no cálculo do volume do condensador. Também será usado tempo de residência igual a 5 min e 50% do tanque ocupado por líquido.

$$Volume = \frac{5\,\text{min} * 9{,}6 m^3 / h}{0{,}50 * 60\,\text{min}/ h} = 1{,}61 m^3$$

VII.2.3 – COLUNA

A coluna foi dimensionada utilizando-se o simulador HYSYS. Os parâmetros da hidrodinâmica da coluna são:

Pratos valvulados

Diâmetro da coluna: 1,34m

Espaçamento entre os pratos: 609,6 mm

VII.3 – SIMULAÇÃO DINÂMICA

Depois de calcular o tamanho dos equipamentos, foi feita a simulação dinâmica do processo para avaliar o comportamento do processo em malha aberta. A partir da solução em estado estacionário, foi dada uma perturbação degrau na alimentação de 100 kmol/h para 120 kmol/h. A Figura VII.1 mostra a perturbação na vazão e a variação das principais.

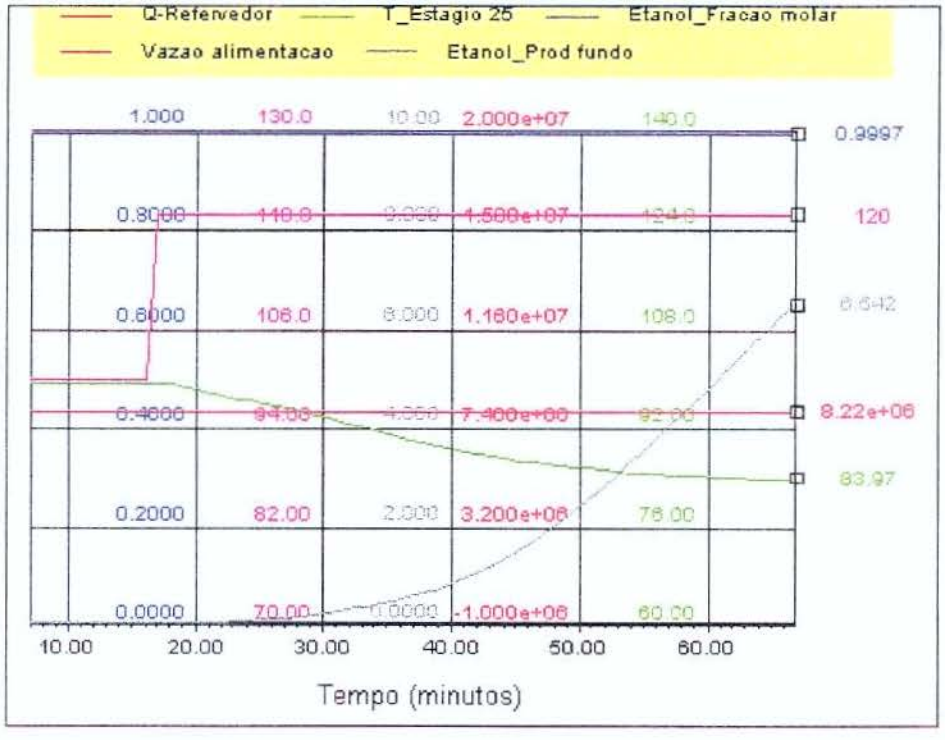


Figura VII.1 – Simulação dinâmica em malha aberta para o processo de destilação extrativa para uma perturbação degrau na vazão de alimentação.

Na Figura VII.1 observa-se que até o tempo de 60 min, a pureza do etanol produzido permanece alta. Porém, a perda de etanol no fundo da coluna aumenta rapidamente. No início, essa perda era praticamente desprezível, e no tempo de 60 min o valor é de aproximadamente 5 kmol/h. O que representa uma perda significativa para o processo.

O objetivo, então, é propor uma estratégia de controle eficiente para controlar a pureza do produto de topo, a perda de etanol no produto de fundo e o nível para os vasos (condensador e refervedor). A perda de etanol no produto de fundo deve ser mantida próxima de zero, pois todo o etanol que sai na base da coluna extrativa é retirado como impureza na corrente de água da coluna de recuperação.

VII.4 – ESTRATÉGIA DE CONTROLE

O controle do nível de líquido nos vasos é um procedimento normal nas colunas de destilação convencionais. A diferença na estratégia proposta é em relação ao controle do perfil de composição.

Como já foi dito, o controle de temperatura é feito para manter a pureza dos produtos. Normalmente, é controlada a temperatura no topo ou na base da coluna. Observando o perfil de temperatura da coluna otimizada (Figura VII.2) verifica-se que no topo o perfil de temperatura é praticamente constante. Existem duas faixas onde a temperatura varia sensivelmente: o primeiro compreende os estágios de 1 a 5 e o segundo vai do estágio 6 a 20. A região onde há uma variação mais brusca vai do estágio 23 ao estágio 29. Para decidir

onde fazer o controle foi feita uma avaliação da variação de temperatura nestes estágios quando são especificados diferentes valores para a carga térmica no refervedor.

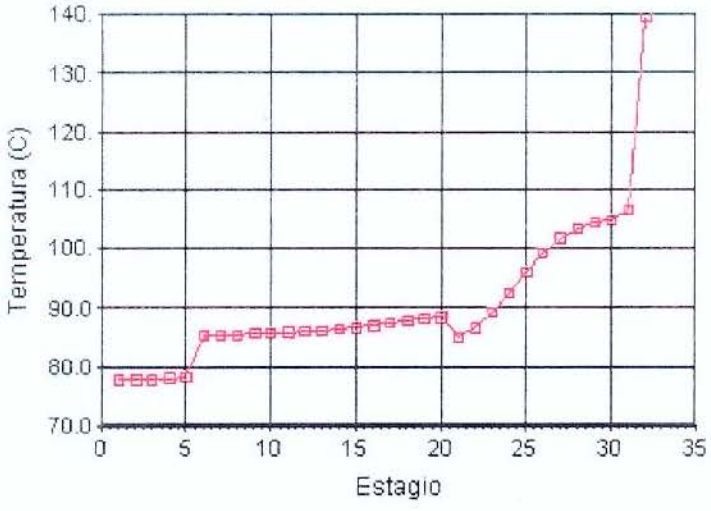


Figura VII.2 – Perfil de temperatura na coluna extrativa otimizada (carga térmica no refervedor igual a 8,222 x106 kJ/h)

A princípio, para a simulação em estado estacionário, especificava-se a vazão e a composição da corrente de etanol. Para avaliar o efeito da carga térmica do refervedor no perfil de temperatura, foram especificadas a vazão da corrente de etanol e a carga térmica do refervedor (com o valor calculado anteriormente para o estado estacionário). A composição é deixada livre. Foram realizadas duas simulações mantendo a especificação de vazão e variando-se a carga térmica no refervedor: a primeira com um valor 20% menor em relação ao valor original da carga térmica e o segundo com aumento de 20%. Pela Tabela VII.1 nota-se que a temperatura não sofre grande alteração no fundo da coluna, mas o perfil muda na seção que vai do estágio 20 ao 28.

Com base nestes resultados, foi escolhido o estágio 25 para se fazer as medidas de temperatura, uma vez que este é o prato mais sensível às alterações na carga térmica. As Figuras VII.3 e VII.4 mostram os perfis de temperatura para a carga térmica no refervedor igual a e $6{,}582 \times 10^6$ kJ/h e $9{,}864 \times 10^6$ kJ/h, respectivamente.

Tabela VII.1 – Valores de temperatura(°C) para diferentes especificações de carga térmica no refervedor

Estágio	**Q = 6,582 x10^6 kJ/h**	**Q = 8,222 x10^6 kJ/h**	**Q = 9,864 x10^6 kJ/h**
23	85,53	92,63	97,14
24	86,23	96,24	100,3
25	87,55	99,54	102,5
26	89,75	102,1	103,8
27	92,79	103,7	104,4
28	96,27	104,7	104,8
29	99,65	105,2	104,9
30	104,0	106,9	106,4

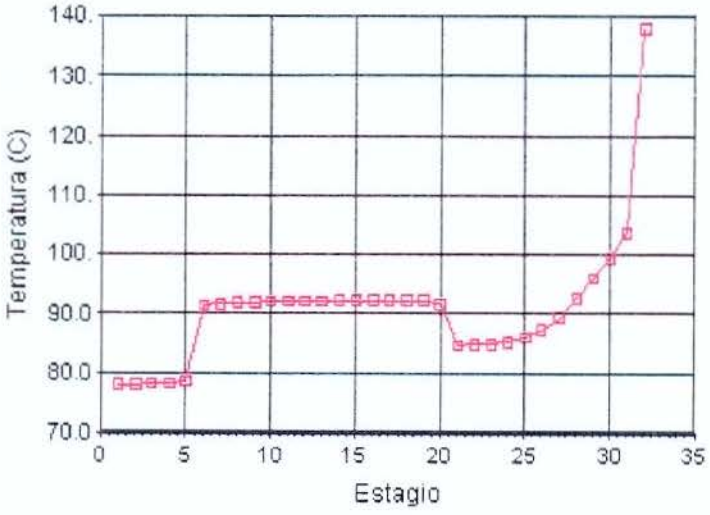


Figura VII.3 – Perfil de temperatura na coluna extrativa especificando a carga térmica no refervedor igual a 6,582 x106 kJ/h.

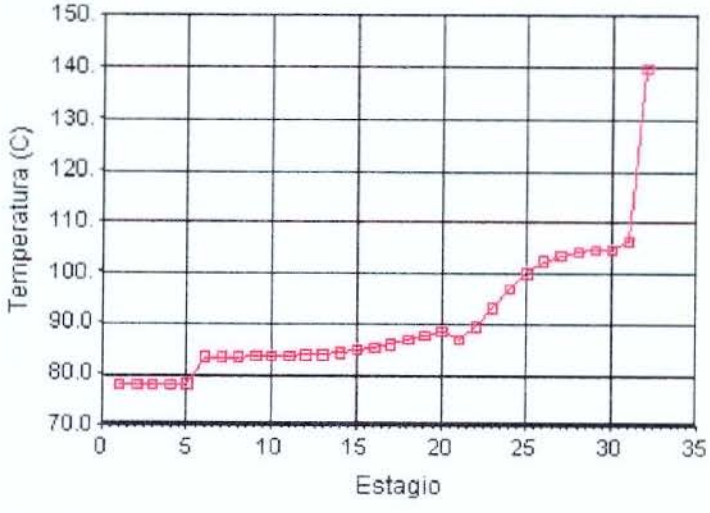


Figura VII.4 – Perfil de temperatura na coluna extrativa especificando a carga térmica no refervedor igual a 9,864 x10^6 kJ/h.

Para controle do nível do condensador e do refervedor, foram escolhidas como variáveis manipuladas as vazões de produto de topo e produto de fundo. Para evitar a perda de etanol no produto de fundo, decidiu-se

controlar a temperatura no estágio 25 manipulando-se a carga térmica no refervedor. Porém, ainda é preciso controlar a pureza do produto de topo.

A primeira tentativa para controle da pureza do produto de topo da coluna extrativa foi através do controle da temperatura no topo manipulando-se a vazão da corrente de refluxo. Essa estratégia não apresentou bons resultados, uma vez que a contaminação do etanol com água não afeta consideravelmente a tmperatura de ebulição da mistura. Isso explica porque os trabalhos encontrados na literatura apresentam a destilação extrativa como um processo com alto consumo de energia para a desidratação de etanol (Knight e Doherty, 1989). Os processos em andamento operam fora da região ótima de operação ou apresentam dificuldade no controle quando o refluxo é usado como variável manipulada para controle da temperatura.

Depois de algumas tentativas, chegou-se a uma estratégia viável. Considerando variações na vazão de alimentação de 100 a 120 kmol/h e na fração molar de etanol na corrente de alimentação de 0,85 a 0,89, foi proposto que o refluxo variasse de acordo com a variação da vazão mássica da alimentação. Assim, decidiu-se manipular a vazão de refluxo (R) para manter constante a relação entre as vazões mássicas de refluxo por alimentação (R/F).

Fazendo-se a análise em estado estacionário, especificou-se a razão R/F e a temperatura no estágio 25 (100 °C). Para a alimentação com fração molar de 0,89 de etanol, a razão R/F mínima foi de foi 1,63. Para a fração molar de etanol igual a 0,85, o valor de R/F mínimo foi de 1,75. Neste caso, tomou-se como "setpoint" o valor de R/F igual a 1,75, garantindo que para este intervalo

de composição da alimentação, o produto de topo obtido fosse é com alta pureza. Para o estado estacionário original (fração molar de etanol igual a 0,89) a variação de R/F de 1,63 a 1,75 não leva a aumento considerável no consumo de energia.

VII.5 – SINTONIA DOS PARÂMETROS DOS CONTROLADORES

Para obter uma estimativa inicial para os valores dos parâmetros dos controladores foi utilizada uma técnica de tentativa e erro descrita por Seborg et al (1989). Resumidamente os passos a serem seguidos são:

1. Tomar um valor do ganho (Kc) pequeno, dar uma perturbação no "setpoint" e aumentar gradativamente até obter uma oscilação pequena.
2. Assumir um alto valor para Ti (ação integral), perturbar o "setpoint" e diminuir gradativamente até diminuição da oscilação
3. Usar o mesmo procedimento para Td (ação derivativa).

Neste trabalho foram usados apenas controladores PI. Além disso, foi tomado cuidado especial com o controle de temperatura, uma vez que a manipulação da energia no refervedor é feita através de uma válvula de vapor, por isso deseja-se que não haja variações bruscas. É preferivel que seja gasto mais tempo para atingir um novo estado estacionário e a variação da carga térmica seja suave.

VII.6 – TESTES PARA A MALHA DE CONTROLE PROPOSTA

Para testar a malha de controle proposta foram feitas perturbações na vazão e composição da corrente de alimentação. A Figura VII.5 mostra o esquema de controle na coluna. A Tabela VII.2 mostra os parâmetros para os controladores.

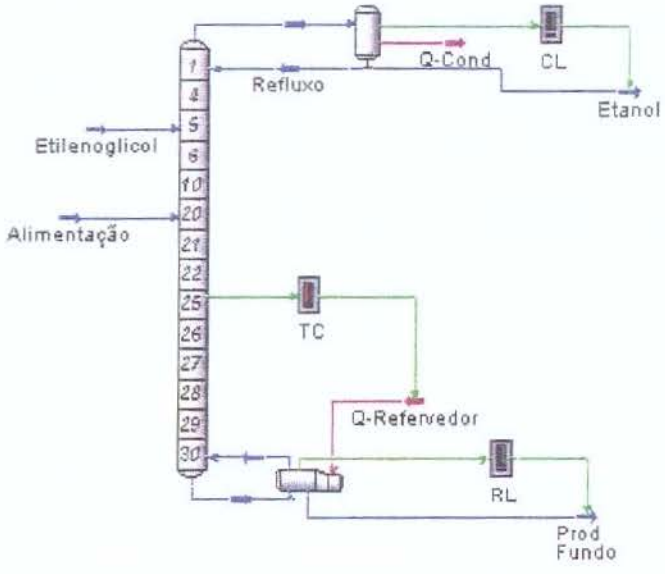


Figura VII.5 – Esquema de controle na coluna extrativa

Tabela VII.2 – Parâmetros para os controladores

	Kp	*Ti*
Nível Condensador	1,50	20
Nível Refervedor	0,50	15
Temperatura (25)	1,00	10
Refluxo	0,80	15

1. Perturbação degrau na vazão de alimentação

As principais perturbações para esse tipo de sistema são na vazão e composição da corrente de alimentação. Nesse caso, foi feita uma perturbação degrau na vazão de alimentação.Na Figura VII.6 mostra que o controle de temperatura no prato 25 constante igual a 100°C e razão R/F de 1,75 a pureza de etanol no topo permanece alta e a perda de etanol no produto de fundo (em kmol/h) é pequena. A Figura VII.7 mostra as variáveis relacionadas com o controle do nível do condensador e refervedor.

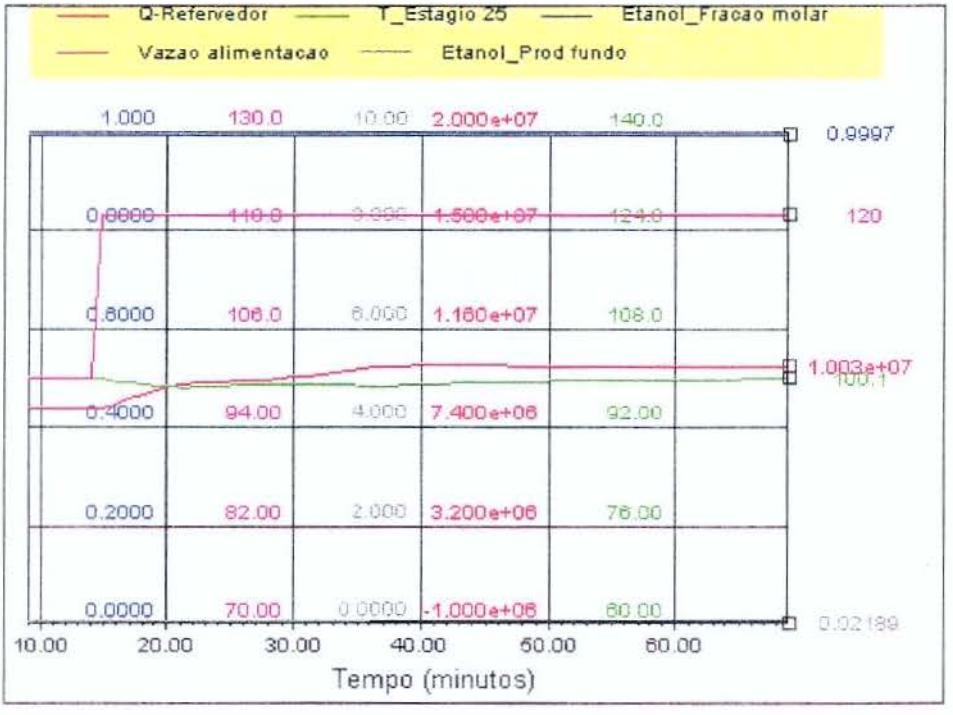


Figura VII.6 – Simulação dinâmica com controle temperatura no estágio 25 para perturbação degrau na vazão de alimentação.

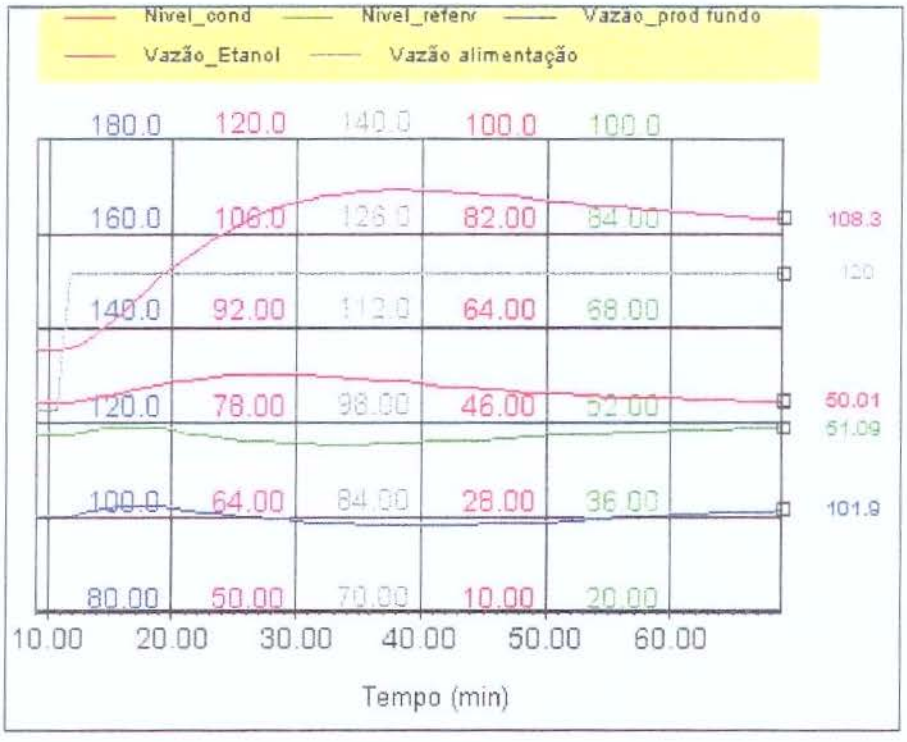


Figura VII.7 – Simulação dinâmica com controle de temperatura e nível dos vasos para perturbação degrau na vazão de alimentação.

2. Perturbação na composição da corrente de alimentação

A composição da corrente de alimentação foi investigada no intervalo de 0,85 a 0,89 em fração molar de etanol. Nesse intervalo os controladores conseguiram atingir rapidamente um novo estado estacionário. Os efeitos foram menores do que o quando foram feitas variações na vazão. A Figura VII.8 ilustra como a relação R/F, a perda de etanol no fundo da coluna em kmol/h, a vazão mássica da corrrente de refluxo e a pureza no produto de topo variam para uma perturbação degrau na composição de etanol na corrente de alimentação de 0,89 para 0,85 em fração molar. A perturbação foi feita no tempo de 24 min.

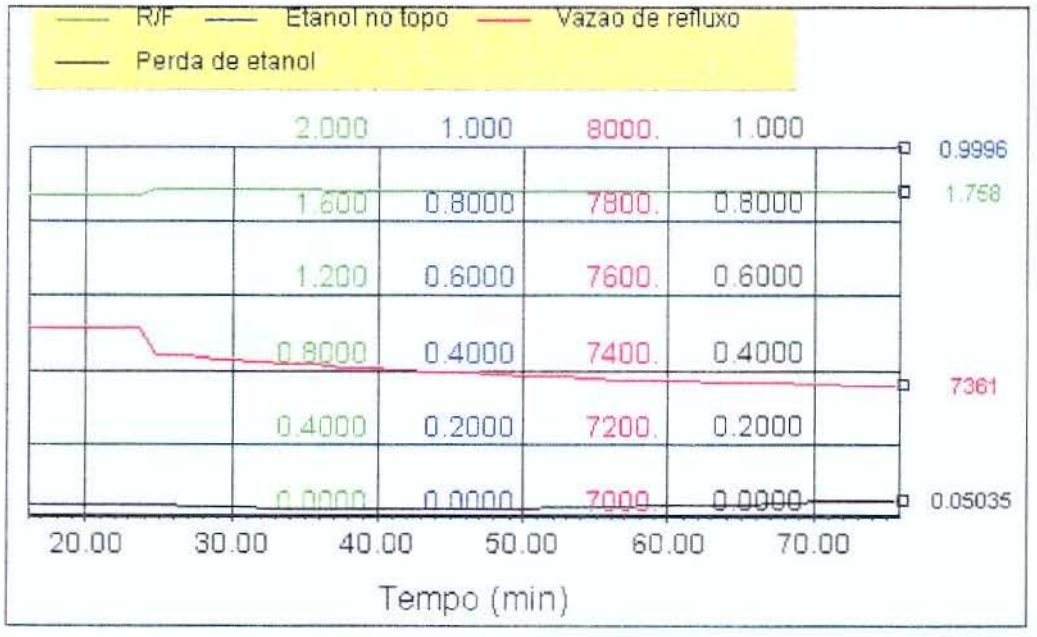


Figura VII.8 – Simulação dinâmica com perturbação na composição de alimentação (fração mássica de etanol variando de 0,8900 para 0,8500).

VII.6 - CONCLUSÕES

Foi possível controlar a coluna extrativa frente às perturbações de 20% na vazão de alimentação e no intervalo de 0,85 a 0,89 na fração molar de etanol com controladores PI. Foram utilizadas malhas independentes e os resultados foram satisfatórios. Não foi proposto o controle de pressão no topo da coluna como é frequentemente feito para colunas de destilação, visto que este é um controle relativamente simples e fácil de ser obtido. Da mesma forma, não foi feito o esquema de controle da coluna de recuperação de solvente, que é uma destilação binária simples. A maior preocupação foi o controle do perfil de composição para produção de etanol com alta pureza e total recuperação em

relação à alimentação. Isso foi feito a partir do controle de temperatura e razão das vazões mássicas da corrente de refluxo pela corrente de alimentação. Observou-se que o controle da temperatura no estágio 25 manipulando-se a energia fornecida pelo refervedor evita a perda de etanol no produto de fundo. As posições de alimentação também são pontos chave para manter a pureza de etanol no topo.

Esses resultados mostram que o controle da coluna extrativa tende a ser mais fácil do que para a coluna azeotrópica. No capítulo anterior foi mostrado que a destilação azeotrópica apresenta formação de múltiplos estados estacionários frente à variação da razão entre as correntes de refluxo da fase orgânica e reciclo, o que dificulta ainda mais o controle desse processo. Além da composição dos produtos, essa razão deve ser controlada a fim de que não ocorra deslocamento para um estado estacionário não desejado (baixa pureza de etanol). Algumas referências sobre simulação dinâmica e controle de colunas de destilação azeotrópica são: Corrêa e Jørgensen (1998), Shinskey (1984) e Wang et al (1997 e 1998).

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho de tese apresentou diversas contribuições para a separação de misturas não-ideais em geral e também para a desidratação do etanol, em particular. O estudo realizado abrange diferentes aspectos, tais como: otimização (minimizando o consumo de energia e maximizando a recuperação do produto principal), estudo de diferentes sequenciamentos de colunas (neste caso para os processos de extração líquido-líquido e destilação azeotrópica), comparação entre os processos de extração líquido-líquido, destilação extrativa e destilação azeotrópica, existência de múltiplos estados estacionários em colunas de destilação não-ideais e controle em colunas de destilação extrativa.

O primeiro ponto abordado no trabalho foi a comparação entre os processos de extração líquido-líquido, destilação extrativa e destilação azeotrópica aplicados à separação de misturas não-ideais. Todos estes processos envolvem a adição de um solvente para viabilizar a separação. O sistema etanol/água foi usado como caso estudo no trabalho devido à sua importância nas indústrias químicas, petroquímicas e, ainda, como combustível seja como aditivo ou como substituto para a gasolina. Observou-se que, embora esses processos sejam ditos competitivos entre si, o seu emprego na separação fica restrito ao uso de solventes que permitam a separação para as mesmas condições de alimentação, o que nem sempre é

possível. No caso da desidratação do etanol, essa limitação em termos das condições de alimentação pôde ser claramente observada. Para o processo de extração líquido-líquido, todos os solventes encontrados só permitiam a separação para a alimentação diluída, enquanto para que os processos de destilação extrativa e azeotrópica sejam aplicados, é necessário que a alimentação esteja próxima ao ponto de azeotropia (solução concentrada). Para o processo de extração, embora tenha sido feita uma ampla pesquisa na literatura, não foi encontrado nenhum solvente que apresentasse alto coeficiente de distribuição e alta seletividade ao mesmo tempo. Assim, foram estudados três solventes que apresentavam altos valores do coeficiente de distribuição (2-etil-hexanol, 3-metil-ciclohexanol e diclorometano). A baixa seletividade faz com que exista água na fase extrato, o que torna o processo completo complexo, pois a partir desse ponto, existe uma mistura ternária a ser separada. Foram feitos dois sequenciamentos diferentes: no primeiro utilizou-se o mesmo solvente da extração em uma coluna de destilação (para que fosse realizada uma destilação extrativa) e mais uma coluna convencional para separar o solvente do etanol. No segundo sequenciamento utilizou-se, além do extrator, duas colunas de destilação mais um decantador para separação de fases. Para o processo de destilação extrativa, os solventes que permitiram a separação (etilenoglicol e glicerina) têm afinidade com a água, por isso não são aplicados a soluções diluídas, pois causaria o uso de uma quantidade muito grande de solvente, tornando o processo inviável. Para o processo de destilação azeotrópica, devido à formação de azeótropo ternário heterogêneo, a faixa de composição da alimentação que viabiliza a separação é bastante restrita.

Assim como os solventes usados na extração líquido-líquido foram caracterizados pelos valores do coeficiente de distribuição e da seletividade, os dois processos de destilação (extrativa e azeotrópica) foram caracterizados através do uso de superfícies de equilíbrio. O uso dessas superfícies para caracterização de sistemas ternários e escolha de solvente é uma continuação do trabalho que foi iniciado por Maciel (1989) e seguido por Martini (1995). Foi verificado que existe uma relação entre o desempenho do solvente na coluna principal (extrativa ou azeotrópica) e o formato da linha de inversão da superfície. Os resultados deste trabalho servem como referência para que sejam feitas simulações para diferentes sistemas e, então, provar definitivamente essa hipótese.

Para comparar os processos de destilação extrativa e azeotrópica aplicados à alimentação concentrada, foi feita a otimização desses processos. Para o processo de destilação extrativa foi feita uma análise paramétrica para otimizar a temperatura e a vazão de alimentação do solvente. Para o processo de destilação azeotrópica, devido à interação entre as variáveis, utilizou-se o planejamento fatorial como ferramenta para a otimização. O uso dessa técnica foi importante não apenas em termos da otimização, mas também para uma análise efetiva de quanto as variáveis interferem umas nas outras para que o produto seja obtido nas condições especificadas. Isso restringe bastante o intervalo de variação para cada variável. Por isso, muitas vezes o uso de rotinas de otimização (como SQP) não são eficientes para o processo. Outro ponto observado nessa etapa foi em relação à temperatura do decantador. Quando o processo completo é considerado, verifica-se que o aumento da

temperatura favorece um consumo de energia menor, ao contrário do que é frequentemente encontrado na literatura.

Outra consideração importante, é que, para estes processos, além da pureza do produto (nesse caso fixa em 99,99%) e do consumo de energia, outro fator importante a ser observado é a recuperação do produto principal (no caso o etanol). A recuperação é dada pela razão entre a vazão molar do componente na alimentação e sua vazão no produto. Para o problema proposto, todas as simulações tiveram recuperação entre 99,5 e 100%. Por isso, não foi necessário considerar essa variável no projeto. Caso contrário, seria necessário, além do consumo de energia, analisar também a recuperação do processo, ou seja o planejamento fatorial teria duas respostas que deveriam ser analisadas simultaneamente.

Ainda em relação ao processo de destilação azeotrópica, a simulação do processo completo levou a outras considerações importantes. Em relação ao tipo de sequenciamento, ou posição de alimentação da corrente que retorna da coluna de recuperação do solvente, para que o processo tenha maior estabilidade operacional, é importante verificar a composição da corrente de reciclo para decidir qual a melhor posição para entrada na coluna azeotrópica. Outro ponto que diferencia o procedimento das simulações realizadas com outros trabalhos de simulação (que normalmente trazem apenas a coluna azeotrópica, e não o processo completo) é em relação ao produto de topo. Verificou-se que não é necessário especificar exatamente a composição do azeótropo ternário no topo da coluna azeotrópica para que a separação seja viável. Foram estudadas diferentes configurações para o processo completo e

avaliou-se as variáveis operacionais e de projeto para evitar a formação de duas fases líquidas nos pratos da coluna azeotrópica.

Em relação ao consumo total de energia no processo completo de destilação azeotrópica, é necessário observar dois parâmetros: 1) formato da linha de inversão, que relaciona com o consumo energético na primeira coluna. 2) equilíbrio no decantador, que está relacionado com o consumo energético na coluna de desidratação.

Para todas as simulações foi especificada alta pureza das correntes de produto. Esse ponto é importante não só para o produto principal, mas também para a água, que será descartada para o emissário, fato de mais alta importância nos dias atuais (minimização de poluentes).

Além do sistema etanol/água, estudou-se a separação do sistema fenol/água usando tolueno pelo processo de destilação azeotrópica. Nesse caso, a separação é feita pela formação do azeótropo binário de mínimo tolueno/água.

Para o sistema etanol/água, comparando-se o processo de destilação extrativa utilizando etilenoglicol e o processo de destilação azeotrópica utilizando-se benzeno e ciclohexano, verificou-se que o processo de destilação extrativa apresenta menor consumo de energia. Porém, para que a comparação entre os processos de destilação azeotrópica e extrativa seja efetiva, não basta apenas os resultados de comparação em termos de consumo de energia. É necessário

considerar, ainda, a estabilidade operacional e aspectos de controle. Um estudo importante para colunas complexas é a existência de múltiplos estados estacionário. Esse fenômeno foi provado experimentalmente em trabalhos recentes e pode ser verificado também em simulações. A existência de mais de um estado estacionário para mesmas condições de operação pode provocar instabilidade difícil de ser controlada. Na prática, o processo pode estar operando normalmente, obtendo o produto nas condições desejadas e, dada uma perturbação, mesmo mantendo as condições operacionais iniciais, o produto deixa de apresentar as condições desejadas. Para o processo de destilação extrativa, não foi verificada a ocorrência de múltiplos estados estacionários, o que é uma aspecto positivo para esse processo. Já para a destilação azeotrópica com ciclohexano, verificou-se que uma variação na relação entre a fase orgânica que retorna do decantador e a corrente de reciclo que retorna da coluna de recuperação pode levar a formação de estados estacionários diferentes, sendo um com alta pureza de etanol e outro onde não ocorre separação (o produto tem a mesma composição da corrente de alimentação). A contribuição do trabalho nesse ponto é significativa, uma vez que a investigação de múltiplos estados estacionário somente tem sido feita em termos de mapas de curvas residuais e simulação da coluna azeotrópica. A diferença deste trabalho, é que a simulação do processo completo permitiu verificar um tipo de perturbação que leva a um estado estacionário diferente com mesmas condições de operação. Cabe ressaltar que os mesmos resultados foram obtidos em uma coluna piloto por Muller et al (1997).

Visto que alguns trabalhos trazem como aspecto negativo do processo de destilação extrativa a dificuldade de controlar o processo no ponto ótimo

de operação, foi estudada uma nova configuração para controle da coluna extrativa. Foi proposta uma malha de controle eficiente e inédita na literatura para este processo. Trata-se de uma estratégia simples, com quatro malhas independentes, utilizando controladores PI.

Entre os processos estudados, o processo de destilação extrativa com etilenoglicol mostrou-se com grande potencial para substituição da destilação azeotrópica com benzeno. Outro método a ser avaliado para proceder com a separação, é através do uso de membranas e também pelo processo de adsorção (Robertson et al, 1983).

Considerando as contribuições desse trabalho, as sugestões para trabalho futuro são:

1. Investigação de solventes com alto coeficiente de distribuição e alta seletividade para a aplicação do processo de extração líquido-líquido aplicado à desidratação do etanol para soluções concentradas ou diluídas; e estudo de um solvente para destilação extrativa que tenha afinidade com o etanol e, portanto, seja aplicado a soluções diluídas;

2. Simulação de diferentes sistemas para destilação azeotrópica e extrativa para verificar a relação entre a linha de inversão das superfícies de equilíbrio e o desempenho do solvente;

3. Estudo de outros sistemas de destilação azeotrópica com formação de azeótropo binário e sua caracterização através de superfícies de equilíbrio;

4. Propor uma estratégia de controle para o processo de destilação azeotrópica que considere a relação entre a vazão da fase orgânica e a

corrente de reciclo da coluna de recuperação visando evitar a formação de múltiplos estados estacionários.

Os artigos publicados durante o andamento do trabalho de tese foram:

2° Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul - ENPROMER
30 de agosto a 02 de setembro de 1999.
Florianópolis – Santa Catarina - Brasil
"Simuladores comerciais no ensino de engenharia química"

PRES'99
31 de maio a 02 de junho de 1999
Budapest - Hungria
"Heterogeneous Azeotropic Distillation Optimization Using Fractional Factorial Design"

18° Congresso Interamericano de Engenharia Química
6 a 10 de dezembro de 1998 - San Juan – Porto Rico
"Separação de misturas não-ideais: comparação entre os processos completos de extração líquido-líquido, destilação extrativa e destilação azeotrópica"

"Novos algoritmos para os cálculos de flash trifásico e azeótropos ternários heterogêneos"

"Otimização do processo completo de destilação azeotrópica para obtençãode produtos de alta pureza usando planejamento fatorial"

12° Congresso Brasileiro de Engenharia Química - 12° COBEQ

14 a 17 de setembro de 1998 - Porto Alegre - Brasil

"Comparação de três processos diferentes para a separação de misturas altamente não-ideais"

"Algoritmo para cálculo dos fatores de separação e azeótropos ternários heterogêneos aplicado ao processo de destilação azeotrópica"

"Planejamento fatorial aplicado ao processo de destilação azeotrópica"

1° Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul - ENPROMER

1 a 4 de setembro de 1997 - Bahía Blanca - Argentina

"Simulation and Optimization of separation processes for non-ideal mixtures: from Equilibrium Surfaces up to Factorial Design".

CAPÍTULO IX

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSEN, H.W.; LAROCHE, L.; MORARI, M. Dynamics of homogeneous azeotropic distillation columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.30, p.1846-1855, 1991.

BARRUFET, M. A., LIU, K. Unusual three-phase flash Equilibrium problems. *Chemical Engineering Education*, summer, p.192-196, 1995

BARTOLOMEV-BIGGS, M. C., Constrained minimisation using Recursive Equality Quadratic Programming in numerical methods for Non-Linear optimisation, *Ed. FaLootsma, Academic Press*, 1972.

BATISTA, E.; RODRIGUES, M.I.; MEIRELLES, A.J. Optimization of a secondary reflux and vaporization (SRV) distillation process using surface response analysis. *Computers Chem. Engng.*, v.22, Suppl., p.S737-S740, 1998.

BEKIARIS, N., MESKI, G.A.; RADU, C.M.; MORARI, R. Multiple steady states in homogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, p.2023-2038, 1993.

BEKIARIS, N., MESKI, G.A.; MORARI, R. Multiple steady states in heterogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.35, p.207-227, 1996.

BLACK, C., Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. *AIChE Journal*, v.26, p.78-85, 1980.

BLACK, C. Simullation applied to special industrial problems. *CEP*, december 1982

BONSEN, B.S., JØRGENSEN, S.B. e GANI, R. Simulation, design and analysis of azeotropic distillation operations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, p.620-633, 1993.

BORZENHARDT, H. F., Modern control tricks solv distillation problems. *Hydrocarbon Processing*, p.47-50, june 1988.

BOX, J.P., HUNTER, W.G. e HUNTER J.S., *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis and model building*, John Wiley, New York, 1978.

BRUNS, R.E., BARROS NETO, B., SCARMÍNIO, I. S. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Editora da UNICAMP, Campinas, 1990.

BUNZ, A. P., DOHRN, R., PRAUSNITZ, J. M., Three-Phase flash Calculations for multicomponent systems. Computers Chem. Engng, v.15, n.1, p. 47-51, 1991.

CHIEN, I-L., WANG, C. J. Dynamics and control of a heterogeneous azeotropic distillation column: conventional control approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.38, p.468-478, 1999.

CORRÊA, R. G., JϕRGENSEN, S.B. Análise do efeito do projeto no controle de colunas azeotrópicas heterogêneas. *11° Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, p.559-564, 1998.

CUSACK, R.W., A fresh look at liquid-liquid extraction - Part 1; *Chem. Engng.*, v.98, n 2, p. 66-76, 1991a.

CUSACK, R.W., A fresh look at liquid-liquid extraction - Part 2; *Chem. Engng.*, v.98, n 3, p. 132-138, 1991b.

CUSACK, R.W., A fresh look at liquid-liquid extraction - Part 3; *Chem. Engng.*, v.98, n 4, p. 112-120, 1991c.

CUSACK, R.W., Solve wastewater problems with liquid-liquid extraction. *Chem. Eng. Progress*. April, p.56-63, 1996.

DORN, C., GUTTINGER, T. E., WELLS, G. J., MORARI, M., KIENLE, A., KLEIN, E., GILLES, E-D. Stabilization of an unstable distillation column. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.37, p.506-515, 1998.

ECKERT, E., KUBICEK, M. Computing heterogeneous azeotropes in multicomponent mixtures, *Computers Chem. Engng.*, v.21, n.3, p.347-350, 1997

FISHER, W. R., DOHERTY, M. F., DOUGLAS, J. M. The interface between design and control. 1. Process Controllability. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.27, p.597-605, 1988 (a).

FISHER, W. R., DOHERTY, M. F., DOUGLAS, J. M. The interface between design and control. 2. Process Operability. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.27, p.606-611, 1988 (b).

FISHER, W. R., DOHERTY, M. F., DOUGLAS, J. M. The interface between design and control. 3. Selecting a set of controlled variables. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.27, p.611-615, 1988 (c).

FURZER, I.A. Ethanol dehydration column efficiences using UNIFAC. *AICHE Journal*, v.31, n.8, p.1389-1392, 1985.

GMEHLING, J., ONKEN U., ARLT, W. Vapor-liquid equilibrium data collection, vol. I, Part 1a; DECHEMA, 1981.

GUTTINGER, T. E., DORN, C., MORARI, M. Experimental study of multiple steady states in homogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p.794-802, 1997.

HENLEY, E. J., SEADER, J. D. Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering. New York: John Wiley & Sons, inc., 1981, 742p.

HELFFERICH, F. G. Multiple steady states in multicomponent countercurrent mass-transfer processes. *Chem. Eng. Sci.* v.48, n.4, p. 681-686, 1993.

HOFFMAN, E.J. *Azeotropic and extractive distillation*. New York: Robert E. Krieger Publishing Company, 1977, 378 p.

JACOBSEN, E. W., LAROCHE, L., MORARI, M., SKOGESTAD, S., ANDERSEN, H. W. Robust control of homogeneous azeotropic distillation columns. *AIChE Journal*, v.37, n.12, december 1991.

JASSAL, D. S., ZHANG, Z., HILL, G.A. In-situ extraction and purification of ethanol using commercial oleic acid. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, V. 72, p.822-827, october 1994.

KING, C. J. Separation Processes. New York: McGraw-Hill Publishing Company, 1981, 2nd edition, 849p.

KINGSLEY, J. P. , LUCIA, A. Simulation and optimization of three-phase distillation process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.27, p.1900-1910, 1988.

KNIGHT, J. R., DOHERTY, M. F. Optimal design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation sequences. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.28, p.564-572, 1989

KOVACH III, J. W. e SEIDER W.D., Heterogeneous azeotropic distillation: experimental and simulation results, *AIChE Journal*, v.33, n.8, p.1300-1314, 1987.

LAROCHE, L., BEKIARIS, N., ANDERSEN, H. W., MORARI, M. The curious behavior of homogeneous azeotropic distillation – implications for entrainer selection. *AIChE Journal*, V.38, n.9, September, p. 1309-1328, 1992(a).

LAROCHE, L., BEKIARIS, N., ANDERSEN, H. W., MORARI, M. Homogeneous azeotropic distillation: Separability and flowsheet synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, V.31, p. 2190-2209, September, 1992 (b).

LEE, F-M., PAHL, R. H. Solvent screening study and conceptual extractive distillation process to produce anhydrous ethanol from fermentation broth. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, v.24, p.168-172, 1985

MACIEL, M.R.W. e MARTINS L.Z.O., Simulação e Otimização do Processo Completo de Extração Líquido-Líquido Utilizando Simulador Comercial de Processos, *11° Cong. Bras. Eng. Quím.*, p.427-432, 1998.

MACIEL, M.R.W., PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Leeds, England,UK., 1989.

MAGNUNSEN, T., MICHELSEN, M. L., FRENDENSLUND, A. Azeotropic distillation using UNIFAC. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., v.56, 1979.

MARTINI, R. F. "Caracterização termodinâmica de sistemas ternários para a escolha de processos de separação", tese de mestrado, 1995.

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

MITCHELL, R.J., ARROWSMITH, A., ASHTON, N. Mixed solvent systems for recovery of ethanol from dilute aqueous solution by liquid-liquid extraction. *Biotechnology and Bioengineering*, v. XXX, p.348-351, 1987.

MÜLLER, D., MARQUARDT, W., HAUSCHILD, T., RONGE, G., STEUDE, H. Experimental validation of an equilibrium stage model for three-phase distillation. *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, p.149-159, 1997

MÜLLER, D., MARQUARDT, W. Experimental verification of multiple steady states in heterogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p.5410-5418, 1997.

MUNSON, C. L., KING, C. J. Factors influencing solvent selection for extraction of ethanol from aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v.23, p.109-115, 1984.

NELSON, P.A. Rapid phase determination in multiple-phase flash calculations *Comput. Chem. Engng.*, v.11, n 6, p.581-591, 1987.

PERIOTO, F.R.. Síntese e Modelagem do Processo de Destilação Azeotrópica, tese de mestrado, 1998.

PERIOTO, F.R., LUZ JUNIOR, L.F., MACIEL, M.R.W., Mathematical solution for the k-factors in the azeotropic distillation column, *XVIII Congresso Ibero-Americano de Métodos Computacionais em Engenharia*, Brasília, 1997.

PHAM, H. N., DOHERTY, M. F. Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations - I Heterogeneous phase diagrams. *Chem. Engng Science*, v.45, n.7, p. 1823-1836, 1990(a).

PHAM, H. N., DOHERTY, M. F. Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations - II Residue curve maps. *Chem. Engng Science*, v.45, n 7, p. 1837-1843, 1990(b).

PHAM, H. N., DOHERTY, M. F. Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations ; III column sequences. *Chem. Engng Science*, v.45, n 7, p.1845-1854, 1990(c).

PROKOPAKIS, G. J., SEIDER, W.D. Feasible especifications in azeotropic distillation. *AICHE Journal*, v.29, n.1, p.49-60, 1983.

RODDY, J. W. Distribution of ethanol-water mixtures to organic liquids. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* , v.20, p.104-108, 1981.

RODRIGUES, M.I., MACIEL-FILHO, R. e MAUGERI, F. Optimization of a process of continuous enzyme purification by surface response analysis. *Food Control*, v.4, p.144 -148, 1993.

ROSENBROCK, H. H., LYAPUNOV, A. Functions with applications to some nonlinear physical systems. Automatica, v.1, p.31-53, 1962.

ROVAGLIO, M., FARAVELLI, T., GAFFURI, P., DI PALO, C., DORIGO, A. Controllability and operability of azeotropic heterogeneous distillation systems, *Computers Chem. Engng*, v.19, Suppl., p.S525-S530, 1995

ROVAGLIO, M., FARAVELLI, BIARDI, G., T., GAFFURI, P., SOCCOL, S. Precise composition control of heterogeneous azeotropic distillation towers. *Computers Chem. Engng*, v.16, Suppl., p.S181-S188547, 1992

ROVAGLIO, M., FARAVELLI, BIARDI, G., T., GAFFURI, P., SOCCOL, S. The key role of entrainer inventory for operation and control of heterogeneous azeotropic distillation towers, *Computers Chem. Engng*, v.17, n 5/6, p.535-547, 1993

RUIZ, F., GOMIS, V., BOTELLA, R. F. Extraction of ethanol from aqueous solution. 1. solvent less volatile than ethanol: 2-ethylhexanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.26, p.696-699, 1987.

RUIZ, F., GOMIS, V., BOTELLA, R. F. Extraction of ethanol from aqueous solution. 1. solvent more volatile than ethanol: Dichloromethane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.27, p.648-650, 1988.

SANDLER, S. I. Chemical and Engineering Thermodynamics. Singapore: John Wiley & sons, Inc., 1989, 2nd edition, 622p.

SAYAR, A. A., TATLL, B., DRAMUR, U. Liquid-liquid equilibria of the water + acetic acid + cyclohexyl acetate ternary, J. of Chem. Eng. Data, v.36, p. 378-382, 1991.

SEBORG, D. E., EDGAR, T. F., MELLICHAMP, D. A. *Process Dynamics and Control*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1989, 717 p.

SHINSKEY, F. G., *Distillation Control for productivity and energy conservation*. New York: McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1984, 364p.

SIMULATION SCIENCES, Inc., PRO/II, version 3.33, 1993.

SMITH, J.M., VAN NESS, H. C., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Singapore: McGraw-Hill International Book Company, 1987, 4th edition, 698p.

TOLSMA, J. E., BARTON, P. I. Computation of heteroazeotropes, *Computers Chem. Engng*, v.22, Suppl., p. S61-S68, 1998

TREYBAL, R. E. Mass transfer Operations. Tokyo: McGraw-Hill International Book Company, 1981, 3rd edition, 784p.

WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. Azeotropic Distillation. *AICHE Journal*, v.42, n.1, p. 96-130, 1996.

WONG, D. S. H., JANG, S. S., CHANG, C. F. Simulation of dynamics and phase pattern changes for an azeotropic distillation column. *Computers Chem. Engng*, v.15, n.5, p.325-335, 1991

WANG, C. J., WONG, S. H., CHIEN, I-L., SHIH, R. F., LIU, W. T., TSAI, C. S. Critical reflux, parametric sensitivity, and hysteresis in azeotropic distillation of isopropyl alcohol + water +cyclohexane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.37, p.2835-2843, 1998

WANG, C. J., WONG, S. H., CHIEN, I-L., SHIH, R. F., LIU, W. T., TSAI, C. S. Experimental investigation of multiple steady states and parametric sensitivity in azeotropic distillation. *Computers Chem. Engng.*, v.21, Suppl., p.S535-S540, 1997

YOUNG,S., The preparation of absolute alcohol from strong spirit, *J. Chem. Soc.*, v.81, p.707-717, 1902.

ZHANG, Z., HILL, G. A., Ternary liquid-liquid equilibria of water, ethanol, and oleic acid. *J. Chem. Eng. Data*, v.36, p.453-456, 1991.

APÊNDICE 1

Os dados de entrada que o software desenvolvido no LDPS necessita para efetuar os cálculos "flash" trifásico, azeótropos em misturas multicomponente e superfícies de equilíbrio são colocados em um arquivo no seguinte formato:

número de componentes - modelo para fase líquida - modelo para fase vapor
nome dos componentes
Tc Pc Vc Ω μdípolar
Parâmetros para cálculo do Cp
Parâmetros para cálculo da pressão de vapor
Temperatura normal de ebulição – Tmin - Tmax
Constante de Racket (Z_{RA})
Parâmetros para modelo de atividade (NRTL ou UNIQUAC)

Os modelos para fase líquida são:

1. NRTL
2. UNIQUAC
3. UNIFAC
4. ASOG
5. SCOTCHARD-HILDEBRANT extensão de FLORY-HYGGINS
6. WILSON
7. UNIFAC Modificado
8. Ideal
9. Soave-Readlich-Kwong

Os modelos para fase vapor são:

1. Ideal
2. Virial
3. Peng-Robinson

Tc: Temperatura crítica (K)

Pc: Pressão crítica (atm)

Vc: Volume crítico (cm^3)

Ω: Fator acêntrico

μdipolar: Momento dipolar

Equação para cálculo do Cp:

Equação para cálculo da pressão de vapor:

TBP : Temperatura normal de ebulição (K)

Tmin: Temperatura mínima de validade da equação para cálculo da pressão de vapor (K)

Tmax: Temperatura máxima de validade da equação para cálculo da pressão de vapor (K)

Parâmetros para o modelo de atividade

NRTL (aij, bij, cij)

UNIQUAC (R, Q, Q', aij, bij)

O arquivo de entrada para o programa para o sistema n-hexano(1)/ n-heptano(2)/ n-octano(3) é mostrado abaixo.

```
3   2     2
  'Hexano'
  'Heptano'
  'Octano'
  507.5      30.1      370.0      0.299      0.0
  540.3      27.4      432.0      0.349      0.0
  568.8      24.9      492.0      0.398      0.0
  -4.413E+0    5.820E-1    -3.119E-4    6.494E-8
  -5.146E+0    6.762E-1    -3.651E-4    7.658E-8
  -6.096E+0    7.712E-1    -4.195E-4    8.855E-8
  0.0      0.0      0.0
  0.0      0.0      0.0
  0.0      0.0      0.0
  -7.46765    1.44211    -3.28222    -2.50941      0.0000
  -7.67468    1.37068    -3.53620    -3.20243      0.0000
  -7.91211    1.38007    -3.80435    -4.50132      0.0000
  341.9   220.0   507.5   1
  371.6   240.0   540.3   1
  398.8   260.0   568.8   1
  0.2635
  0.2611
  0.2567
  4.5000     3.860   3.860
  5.1700     4.400   4.400
  5.8500     4.940   4.940
     0.0        227.53       176.98
  -177.37         0.0       -107.15
  -164.74       128.61          0.0
    0.0           0.0           0.0
    0.0           0.0           0.0
    0.0           0.0           0.0
```

APÊNDICE 2

Arquivo de saída do programa de cálculos "flash" trifásico para confecção das superfícies de equilíbrio do sistema n-hexano(1)/ n-heptano(2)/ n-octano(3) a 1 atm.

x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3
0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000
0.00000	0.05000	0.95000	0.00000	0.10340	0.89660
0.00000	0.10000	0.90000	0.00000	0.19533	0.80467
0.00000	0.15000	0.85000	0.00000	0.27775	0.72225
0.00000	0.20000	0.80000	0.00000	0.35219	0.64781
0.00000	0.25000	0.75000	0.00000	0.41986	0.58014
0.00000	0.30000	0.70000	0.00000	0.48171	0.51829
0.00000	0.35000	0.65000	0.00000	0.53852	0.46148
0.00000	0.40000	0.60000	0.00000	0.59092	0.40908
0.00000	0.45000	0.55000	0.00000	0.63942	0.36058
0.00000	0.55000	0.45000	0.00000	0.72634	0.27366
0.00000	0.60000	0.40000	0.00000	0.76541	0.23459
0.00000	0.65000	0.35000	0.00000	0.80191	0.19809
0.00000	0.70000	0.30000	0.00000	0.83604	0.16396
0.00000	0.75000	0.25000	0.00000	0.86800	0.13200
0.00000	0.80000	0.20000	0.00000	0.89793	0.10207
0.00000	0.85000	0.15000	0.00000	0.92598	0.07402
0.00000	0.90000	0.10000	0.00000	0.95227	0.04773
0.00000	0.95000	0.05000	0.00000	0.97691	0.02309

0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
0.20000	0.00000	0.80000	0.50336	0.00000	0.49664
0.20000	0.04000	0.76000	0.49039	0.05626	0.45335
0.20000	0.08000	0.72000	0.47854	0.10810	0.41336
0.20000	0.12000	0.68000	0.46767	0.15606	0.37627
0.20000	0.16000	0.64000	0.45764	0.20060	0.34176
0.20000	0.20000	0.60000	0.44837	0.24209	0.30954
0.20000	0.24000	0.56000	0.43976	0.28087	0.27937
0.20000	0.28000	0.52000	0.43175	0.31719	0.25107
0.20000	0.32000	0.48000	0.42426	0.35128	0.22446
0.20000	0.36000	0.44000	0.41725	0.38335	0.19940
0.20000	0.44000	0.36000	0.40447	0.44207	0.15346
0.20000	0.48000	0.32000	0.39863	0.46899	0.13238
0.20000	0.52000	0.28000	0.39311	0.49444	0.11246
0.20000	0.56000	0.24000	0.38788	0.51851	0.09361
0.20000	0.60000	0.20000	0.38293	0.54130	0.07577
0.20000	0.64000	0.16000	0.37822	0.56288	0.05890
0.20000	0.68000	0.12000	0.37376	0.58332	0.04293
0.20000	0.72000	0.08000	0.36950	0.60268	0.02781
0.20000	0.76000	0.04000	0.36546	0.62102	0.01352
0.20000	0.80000	0.00000	0.36160	0.63840	0.00000
0.40000	0.00000	0.60000	0.76362	0.00000	0.23638
0.40000	0.03000	0.57000	0.75210	0.02948	0.21843
0.40000	0.06000	0.54000	0.74126	0.05735	0.20138
0.40000	0.09000	0.51000	0.73105	0.08376	0.18518
0.40000	0.12000	0.48000	0.72141	0.10882	0.16977
0.40000	0.15000	0.45000	0.71229	0.13262	0.15509

0.40000	0.18000	0.42000	0.70364	0.15526	0.14110
0.40000	0.21000	0.39000	0.69543	0.17682	0.12775
0.40000	0.24000	0.36000	0.68763	0.19736	0.11501
0.40000	0.27000	0.33000	0.68021	0.21695	0.10284
0.40000	0.33000	0.27000	0.66640	0.25350	0.08011
0.40000	0.36000	0.24000	0.65996	0.27055	0.06949
0.40000	0.39000	0.21000	0.65380	0.28684	0.05935
0.40000	0.42000	0.18000	0.64792	0.30242	0.04966
0.40000	0.45000	0.15000	0.64229	0.31731	0.04040
0.40000	0.48000	0.12000	0.63690	0.33154	0.03155
0.40000	0.51000	0.09000	0.63174	0.34515	0.02311
0.40000	0.54000	0.06000	0.62680	0.35816	0.01504
0.40000	0.57000	0.03000	0.62206	0.37060	0.00734
0.40000	0.60000	0.00000	0.61752	0.38248	0.00000
0.60000	0.00000	0.40000	0.90021	0.00000	0.09979
0.60000	0.02000	0.38000	0.89307	0.01392	0.09301
0.60000	0.04000	0.36000	0.88620	0.02735	0.08645
0.60000	0.06000	0.34000	0.87957	0.04031	0.08012
0.60000	0.08000	0.32000	0.87318	0.05283	0.07399
0.60000	0.10000	0.30000	0.86702	0.06491	0.06807
0.60000	0.12000	0.28000	0.86107	0.07658	0.06235
0.60000	0.14000	0.26000	0.85533	0.08785	0.05682
0.60000	0.16000	0.24000	0.84978	0.09875	0.05148
0.60000	0.18000	0.22000	0.84442	0.10927	0.04631
0.60000	0.22000	0.18000	0.83423	0.12928	0.03650
0.60000	0.24000	0.16000	0.82938	0.13878	0.03184
0.60000	0.26000	0.14000	0.82469	0.14796	0.02734
0.60000	0.28000	0.12000	0.82016	0.15684	0.02300

0.60000	0.30000	0.10000	0.81577	0.16541	0.01881
0.60000	0.32000	0.08000	0.81153	0.17370	0.01477
0.60000	0.34000	0.06000	0.80743	0.18170	0.01087
0.60000	0.36000	0.04000	0.80345	0.18943	0.00711
0.60000	0.38000	0.02000	0.79961	0.19690	0.00349
0.60000	0.40000	0.00000	0.79589	0.20411	0.00000
0.80000	0.00000	0.20000	0.96939	0.00000	0.03061
0.80000	0.01000	0.19000	0.96630	0.00496	0.02875
0.80000	0.02000	0.18000	0.96326	0.00982	0.02692
0.80000	0.03000	0.17000	0.96028	0.01459	0.02514
0.80000	0.04000	0.16000	0.95735	0.01926	0.02339
0.80000	0.05000	0.15000	0.95447	0.02385	0.02168
0.80000	0.06000	0.14000	0.95165	0.02835	0.02000
0.80000	0.07000	0.13000	0.94887	0.03277	0.01836
0.80000	0.08000	0.12000	0.94615	0.03709	0.01675
0.80000	0.09000	0.11000	0.94348	0.04134	0.01518
0.80000	0.11000	0.09000	0.93829	0.04958	0.01213
0.80000	0.12000	0.08000	0.93576	0.05358	0.01066
0.80000	0.13000	0.07000	0.93328	0.05750	0.00922
0.80000	0.14000	0.06000	0.93085	0.06134	0.00781
0.80000	0.15000	0.05000	0.92846	0.06511	0.00643
0.80000	0.16000	0.04000	0.92611	0.06880	0.00509
0.80000	0.17000	0.03000	0.92382	0.07241	0.00377
0.80000	0.18000	0.02000	0.92156	0.07596	0.00248
0.80000	0.19000	0.01000	0.91935	0.07943	0.00123
0.80000	0.20000	0.00000	0.91718	0.08282	0.00000
0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000
0.05000	0.00000	0.95000	0.15945	0.00000	0.84055

0.10000	0.00000	0.90000	0.29378	0.00000	0.70622
0.15000	0.00000	0.85000	0.40726	0.00000	0.59274
0.20000	0.00000	0.80000	0.50336	0.00000	0.49664
0.25000	0.00000	0.75000	0.58493	0.00000	0.41507
0.30000	0.00000	0.70000	0.65428	0.00000	0.34572
0.35000	0.00000	0.65000	0.71332	0.00000	0.28668
0.40000	0.00000	0.60000	0.76362	0.00000	0.23638
0.45000	0.00000	0.55000	0.80646	0.00000	0.19354
0.55000	0.00000	0.45000	0.87394	0.00000	0.12606
0.60000	0.00000	0.40000	0.90021	0.00000	0.09979
0.65000	0.00000	0.35000	0.92239	0.00000	0.07761
0.70000	0.00000	0.30000	0.94102	0.00000	0.05898
0.75000	0.00000	0.25000	0.95656	0.00000	0.04344
0.80000	0.00000	0.20000	0.96939	0.00000	0.03061
0.85000	0.00000	0.15000	0.97987	0.00000	0.02013
0.90000	0.00000	0.10000	0.98829	0.00000	0.01171
0.95000	0.00000	0.05000	0.99492	0.00000	0.00508
1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000

0.00000	0.20000	0.80000	0.00000	0.35219	0.64781
0.04000	0.20000	0.76000	0.11252	0.32600	0.56149
0.08000	0.20000	0.72000	0.21209	0.30213	0.48578
0.12000	0.20000	0.68000	0.30035	0.28034	0.41931
0.16000	0.20000	0.64000	0.37871	0.26040	0.36089
0.20000	0.20000	0.60000	0.44837	0.24209	0.30954
0.24000	0.20000	0.56000	0.51038	0.22526	0.26436
0.28000	0.20000	0.52000	0.56564	0.20973	0.22463
0.32000	0.20000	0.48000	0.61491	0.19538	0.18971
0.36000	0.20000	0.44000	0.65888	0.18209	0.15903

0.44000	0.20000	0.36000	0.73315	0.15827	0.10858
0.48000	0.20000	0.32000	0.76441	0.14757	0.08803
0.52000	0.20000	0.28000	0.79229	0.13757	0.07014
0.56000	0.20000	0.24000	0.81713	0.12821	0.05466
0.60000	0.20000	0.20000	0.83924	0.11945	0.04132
0.64000	0.20000	0.16000	0.85888	0.11121	0.02991
0.68000	0.20000	0.12000	0.87629	0.10347	0.02024
0.72000	0.20000	0.08000	0.89168	0.09618	0.01214
0.76000	0.20000	0.04000	0.90525	0.08931	0.00544
0.80000	0.20000	0.00000	0.91718	0.08282	0.00000

0.00000	0.40000	0.60000	0.00000	0.59092	0.40908
0.03000	0.40000	0.57000	0.07689	0.55941	0.36370
0.06000	0.40000	0.54000	0.14759	0.52987	0.32254
0.09000	0.40000	0.51000	0.21267	0.50212	0.28521
0.12000	0.40000	0.48000	0.27261	0.47603	0.25136
0.15000	0.40000	0.45000	0.32788	0.45146	0.22066
0.18000	0.40000	0.42000	0.37887	0.42829	0.19284
0.21000	0.40000	0.39000	0.42594	0.40641	0.16765
0.24000	0.40000	0.36000	0.46943	0.38572	0.14484
0.27000	0.40000	0.33000	0.50963	0.36614	0.12423
0.33000	0.40000	0.27000	0.58120	0.32995	0.08886
0.36000	0.40000	0.24000	0.61302	0.31320	0.07378
0.39000	0.40000	0.21000	0.64249	0.29726	0.06026
0.42000	0.40000	0.18000	0.66976	0.28207	0.04816
0.45000	0.40000	0.15000	0.69502	0.26759	0.03739
0.48000	0.40000	0.12000	0.71842	0.25375	0.02783
0.51000	0.40000	0.09000	0.74008	0.24053	0.01940
0.54000	0.40000	0.06000	0.76014	0.22787	0.01200

0.57000	0.40000	0.03000	0.77871	0.21574	0.00556
0.60000	0.40000	0.00000	0.79589	0.20411	0.00000
0.00000	0.60000	0.40000	0.00000	0.76541	0.23459
0.02000	0.60000	0.38000	0.04766	0.73897	0.21338
0.04000	0.60000	0.36000	0.09290	0.71355	0.19355
0.06000	0.60000	0.34000	0.13587	0.68911	0.17503
0.08000	0.60000	0.32000	0.17669	0.66558	0.15772
0.10000	0.60000	0.30000	0.21550	0.64294	0.14156
0.12000	0.60000	0.28000	0.25240	0.62112	0.12649
0.14000	0.60000	0.26000	0.28749	0.60008	0.11242
0.16000	0.60000	0.24000	0.32088	0.57980	0.09932
0.18000	0.60000	0.22000	0.35267	0.56021	0.08712
0.22000	0.60000	0.18000	0.41175	0.52302	0.06523
0.24000	0.60000	0.16000	0.43920	0.50535	0.05545
0.26000	0.60000	0.14000	0.46537	0.48825	0.04638
0.28000	0.60000	0.12000	0.49031	0.47170	0.03799
0.30000	0.60000	0.10000	0.51408	0.45567	0.03024
0.32000	0.60000	0.08000	0.53676	0.44014	0.02310
0.34000	0.60000	0.06000	0.55839	0.42507	0.01654
0.36000	0.60000	0.04000	0.57903	0.41045	0.01052
0.38000	0.60000	0.02000	0.59872	0.39626	0.00502
0.40000	0.60000	0.00000	0.61752	0.38248	0.00000
0.00000	0.80000	0.20000	0.00000	0.89793	0.10207
0.01000	0.80000	0.19000	0.02245	0.88266	0.09489
0.02000	0.80000	0.18000	0.04436	0.86767	0.08796
0.03000	0.80000	0.17000	0.06575	0.85296	0.08129
0.04000	0.80000	0.16000	0.08663	0.83851	0.07487

0.05000	0.80000	0.15000	0.10700	0.82432	0.06868
0.06000	0.80000	0.14000	0.12690	0.81038	0.06272
0.07000	0.80000	0.13000	0.14633	0.79669	0.05698
0.08000	0.80000	0.12000	0.16530	0.78324	0.05146
0.09000	0.80000	0.11000	0.18383	0.77002	0.04615
0.11000	0.80000	0.09000	0.21961	0.74426	0.03614
0.12000	0.80000	0.08000	0.23688	0.73170	0.03142
0.13000	0.80000	0.07000	0.25375	0.71936	0.02689
0.14000	0.80000	0.06000	0.27024	0.70722	0.02255
0.15000	0.80000	0.05000	0.28635	0.69528	0.01838
0.16000	0.80000	0.04000	0.30209	0.68353	0.01438
0.17000	0.80000	0.03000	0.31748	0.67198	0.01054
0.18000	0.80000	0.02000	0.33252	0.66060	0.00687
0.19000	0.80000	0.01000	0.34723	0.64941	0.00336
0.20000	0.80000	0.00000	0.36160	0.63840	0.00000

0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
0.05000	0.95000	0.00000	0.10233	0.89767	0.00000
0.10000	0.90000	0.00000	0.19625	0.80375	0.00000
0.15000	0.85000	0.00000	0.28247	0.71753	0.00000
0.20000	0.80000	0.00000	0.36160	0.63840	0.00000
0.25000	0.75000	0.00000	0.43420	0.56580	0.00000
0.30000	0.70000	0.00000	0.50076	0.49924	0.00000
0.35000	0.65000	0.00000	0.56173	0.43827	0.00000
0.40000	0.60000	0.00000	0.61752	0.38248	0.00000
0.45000	0.55000	0.00000	0.66850	0.33150	0.00000
0.55000	0.45000	0.00000	0.75737	0.24263	0.00000
0.60000	0.40000	0.00000	0.79589	0.20411	0.00000
0.65000	0.35000	0.00000	0.83086	0.16914	0.00000

0.70000	0.30000	0.00000	0.86254	0.13746	0.00000
0.75000	0.25000	0.00000	0.89122	0.10878	0.00000
0.80000	0.20000	0.00000	0.91718	0.08282	0.00000
0.85000	0.15000	0.00000	0.94070	0.05930	0.00000
0.90000	0.10000	0.00000	0.96209	0.03791	0.00000
0.95000	0.05000	0.00000	0.98172	0.01828	0.00000
1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000

0.00000	0.80000	0.20000	0.00000	0.89793	0.10207
0.04000	0.76000	0.20000	0.08776	0.81607	0.09617
0.08000	0.72000	0.20000	0.16953	0.73986	0.09061
0.12000	0.68000	0.20000	0.24573	0.66890	0.08538
0.16000	0.64000	0.20000	0.31674	0.60282	0.08044
0.20000	0.60000	0.20000	0.38293	0.54130	0.07577
0.24000	0.56000	0.20000	0.44460	0.48402	0.07137
0.28000	0.52000	0.20000	0.50207	0.43072	0.06721
0.32000	0.48000	0.20000	0.55559	0.38112	0.06329
0.36000	0.44000	0.20000	0.60543	0.33499	0.05958
0.44000	0.36000	0.20000	0.69497	0.25227	0.05276
0.48000	0.32000	0.20000	0.73509	0.21527	0.04964
0.52000	0.28000	0.20000	0.77239	0.18091	0.04670
0.56000	0.24000	0.20000	0.80704	0.14903	0.04393
0.60000	0.20000	0.20000	0.83924	0.11945	0.04132
0.64000	0.16000	0.20000	0.86914	0.09199	0.03887
0.68000	0.12000	0.20000	0.89694	0.06648	0.03658
0.72000	0.08000	0.20000	0.92279	0.04277	0.03444
0.76000	0.04000	0.20000	0.94688	0.02067	0.03245
0.80000	0.00000	0.20000	0.96939	0.00000	0.03061

0.00000	0.60000	0.40000	0.00000	0.76541	0.23459
0.03000	0.57000	0.40000	0.07141	0.70402	0.22458
0.06000	0.54000	0.40000	0.13904	0.64594	0.21502
0.09000	0.51000	0.40000	0.20311	0.59099	0.20590
0.12000	0.48000	0.40000	0.26383	0.53900	0.19718
0.15000	0.45000	0.40000	0.32136	0.48979	0.18885
0.18000	0.42000	0.40000	0.37590	0.44322	0.18088
0.21000	0.39000	0.40000	0.42759	0.39914	0.17327
0.24000	0.36000	0.40000	0.47660	0.35742	0.16598
0.27000	0.33000	0.40000	0.52306	0.31793	0.15901
0.33000	0.27000	0.40000	0.60888	0.24516	0.14596
0.36000	0.24000	0.40000	0.64848	0.21166	0.13986
0.39000	0.21000	0.40000	0.68604	0.17994	0.13402
0.42000	0.18000	0.40000	0.72166	0.14991	0.12843
0.45000	0.15000	0.40000	0.75544	0.12147	0.12309
0.48000	0.12000	0.40000	0.78748	0.09453	0.11799
0.51000	0.09000	0.40000	0.81789	0.06899	0.11312
0.54000	0.06000	0.40000	0.84675	0.04479	0.10846
0.57000	0.03000	0.40000	0.87416	0.02181	0.10402
0.60000	0.00000	0.40000	0.90021	0.00000	0.09979

0.00000	0.40000	0.60000	0.00000	0.59092	0.40908
0.02000	0.38000	0.60000	0.05248	0.54986	0.39765
0.04000	0.36000	0.60000	0.10308	0.51033	0.38659
0.06000	0.34000	0.60000	0.15187	0.47226	0.37587
0.08000	0.32000	0.60000	0.19892	0.43560	0.36548
0.10000	0.30000	0.60000	0.24430	0.40028	0.35542
0.12000	0.28000	0.60000	0.28808	0.36626	0.34566
0.14000	0.26000	0.60000	0.33031	0.33348	0.33621

0.16000	0.24000	0.60000	0.37107	0.30189	0.32704
0.18000	0.22000	0.60000	0.41040	0.27144	0.31816
0.22000	0.18000	0.60000	0.48503	0.21380	0.30118
0.24000	0.16000	0.60000	0.52042	0.18652	0.29307
0.26000	0.14000	0.60000	0.55459	0.16020	0.28520
0.28000	0.12000	0.60000	0.58760	0.13482	0.27758
0.30000	0.10000	0.60000	0.61949	0.11033	0.27018
0.32000	0.08000	0.60000	0.65031	0.08669	0.26300
0.34000	0.06000	0.60000	0.68008	0.06388	0.25604
0.36000	0.04000	0.60000	0.70887	0.04185	0.24929
0.38000	0.02000	0.60000	0.73670	0.02056	0.24274
0.40000	0.00000	0.60000	0.76362	0.00000	0.23638

0.00000	0.20000	0.80000	0.00000	0.35219	0.64781
0.01000	0.19000	0.80000	0.02963	0.33135	0.63902
0.02000	0.18000	0.80000	0.05873	0.31089	0.63038
0.03000	0.17000	0.80000	0.08730	0.29082	0.62188
0.04000	0.16000	0.80000	0.11537	0.27112	0.61351
0.05000	0.15000	0.80000	0.14294	0.25178	0.60529
0.06000	0.14000	0.80000	0.17001	0.23279	0.59720
0.07000	0.13000	0.80000	0.19662	0.21415	0.58923
0.08000	0.12000	0.80000	0.22275	0.19585	0.58140
0.09000	0.11000	0.80000	0.24843	0.17788	0.57369
0.11000	0.09000	0.80000	0.29845	0.14291	0.55865
0.12000	0.08000	0.80000	0.32281	0.12588	0.55131
0.13000	0.07000	0.80000	0.34675	0.10916	0.54408
0.14000	0.06000	0.80000	0.37029	0.09274	0.53698
0.15000	0.05000	0.80000	0.39342	0.07660	0.52998
0.16000	0.04000	0.80000	0.41616	0.06075	0.52310

0.17000	0.03000	0.80000	0.43851	0.04516	0.51632
0.18000	0.02000	0.80000	0.46049	0.02985	0.50966
0.19000	0.01000	0.80000	0.48211	0.01480	0.50310
0.20000	0.00000	0.80000	0.50336	0.00000	0.49664