



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

DEFINIÇÃO DE SEQUÊNCIAS DE SEPARAÇÃO UTILIZANDO
CURVAS RESIDUAIS – COLUNAS CONVENCIONAIS VERSUS
COLUNAS COM RETIRADA LATERAL

Flávio Sérgio Lima Pinto

Campina Grande - Paraíba
Setembro de 1999

**DEFINIÇÃO DE SEQUÊNCIAS DE SEPARAÇÃO UTILIZANDO
CURVAS RESIDUAIS – COLUNAS CONVENCIONAIS VERSUS
COLUNAS COM RETIRADA LATERAL**

Flávio Sérgio Lima Pinto

Dissertação apresentada à Universidade
Federal da Paraíba como parte dos requisitos
exigidos para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Área de Concentração: Operações e Processos

Orientadores: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito
Prof. Dr. Michel François Fossy

Campina Grande – Paraíba
Setembro de 1999



P659d

Pinto, Flávio Sérgio Lima.

Definição de sequências de separação utilizando curvas residuais : colunas convencionais versus colunas com retirada lateral / Flávio Sérgio Lima Pinto. - Campina Grande, 1999.

77 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1999.

"Orientação : Prof. Dr. Romildo Pereira Brito, Prof. Dr. Michel François Fossy".

Referências.

1. Separação - Engenharia Química. 2. Colunas de Destilação. 3. Colunas com Retirada Lateral. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Brito, Romildo Pereira. II. Fossy, Michel François. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 66.066(043)

**DEFINIÇÃO DE SEQUÊNCIAS DE SEPARAÇÃO UTILIZANDO
CURVAS RESIDUAIS – COLUNAS CONVENCIONAIS VERSUS
COLUNAS COM RETIRADA LATERAL**

FLÁVIO SÉRGIO LIMA PINTO


Dissertação aprovada em: 22 / Setembro / 1999

Banca examinadora:


Prof. Dr. Romildo Pereira Brito
Orientador


Prof. Dr. Michel François Fossy
Orientador


Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
Examinador


Prof. Dr. Luiz Gonzaga Sales Vasconcelos
Examinador

DEDICATÓRIA

Á meus pais,
pela oportunidade que me proporcionaram.

Á minha tia Lúcia,
pelo exemplo de vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por viver e aprender.

A minha família, pela força, apoio e ajuda durante todos esses anos e que esteve presente em todos os meus momentos.

Aos Professores Dr. Romildo Pereira Brito e Michel François Fossy, pela dedicação e orientação durante o decorrer deste trabalho.

A todos os colegas de mestrado pelo companheirismo e amizade.

Aos grandes amigos de Campina Grande, meus agradecimentos pelo incentivo e amizade sincera que sempre nos uniu. Aos professores da Universidade Federal da Paraíba, que me transmitiram conhecimentos valiosos e sempre torceram pelo meu sucesso.

A FAPESQ/CAPES, pelo suporte financeiro.

A todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigado.

SUMÁRIO

Resumo	VIII
Abstract	IX
Simbologia	X
Lista de Figuras	XI
Lista de Tabelas	XV
1 – INTRODUÇÃO	
1.1 – <i>Introdução</i>	01
2 – SEPARAÇÃO DE BINÁRIOS AZEOTROPICOS VIA DESTILAÇÃO – ESTADO DA ARTE	03
2.1 – <i>Introdução</i>	03
2.2 – <i>Binários Azeotrópicos</i>	03
2.3 – <i>Colunas Com Retirada Lateral (Side-Stream)</i>	09
2.4 – <i>Curvas Residuais</i>	12
3 – MODELAGEM MATEMÁTICA, ALGORITMOS E MÉTODOS NUMÉRICOS	18
3.1 – <i>Introdução</i>	18
3.2 – <i>Modelagem Matemática das Curvas Residuais</i>	19
3.2.1 – <i>Algoritmo e Métodos Numéricos</i>	22
3.3 – <i>Modelagem Matemática das Colunas de Destilação</i>	26
3.3.1 – <i>Algoritmo e Métodos Numéricos</i>	30
	VI

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES - CURVAS RESIDUAIS	38
4.1. - <i>Introdução</i>	38
4.2 – <i>Fronteiras de Destilação</i>	38
4.3 – <i>Localização da Alimentação</i>	42
4.4 – <i>Construção das Curvas Residuais</i>	45
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – SISTEMA METANOL-ETANOL-ÁGUA	49
5.1 - <i>Introdução</i>	49
5.2 - <i>Coluna Side-Stream Versus Coluna Two-Products</i>	52
6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – SISTEMA ACETONA-ISOPROPANOL-ÁGUA	59
6.1 - <i>Introdução</i>	59
6.2 - <i>Coluna Side-Stream Versus Coluna Two-Products</i>	63
7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	71
7.1 – <i>Conclusões</i>	71
7.2 – <i>Sugestões Para Trabalhos Posteriores</i>	72
8 - BIBLIOGRAFIA	73

RESUMO

A grande importância do processo de destilação se deve à eficácia na separação das mais diferentes misturas. Entretanto, a operação de colunas de destilação demanda grande quantidade de energia, o que tem motivado pesquisas no sentido de reduzir este consumo energético. A economia, em termos de investimento e custos operacionais, em processos de destilação pode ser conseguida através da substituição de colunas convencionais (*two-products column*) por colunas com retirada lateral (*side-stream column*). Intuitivamente, a corrente lateral deverá conter principalmente o componente intermediário. Além disto, a literatura sugere que esta corrente lateral esteja na forma de vapor se a retirada ocorrer abaixo da alimentação e na fase líquida se a retirada for acima da alimentação, conforme indicação de Tedder e Rudd (1978). Neste ponto, as curvas residuais tornam-se de fundamental importância para escolha de sistemas onde possamos substituir colunas convencionais por colunas com retirada lateral. Utilizando o critério das curvas residuais, este trabalho mostra um novo processo e novas seqüências de destilação para antigos processos. Os estudos foram realizados para misturas azeotrópicas, de modo que a corrente lateral poderia ser um binário azeotrópico ou um componente puro. Os resultados obtidos mostram que a vantagem das colunas com retirada lateral depende da localização da alimentação inicial no triângulo de composição. Outra conclusão interessante é de que a retirada lateral pode ocorrer na fase líquida, mesmo a retirada estando localizada abaixo da alimentação. Entretanto, a utilização das curvas residuais como critério para definição de seqüência de separação deve ser cuidadosa, pois, em alguns casos este critério afirma ser impossível uma separação quando, na realidade, a separação é extremamente fácil. Um exemplo desta situação é a desidratação de misturas aquosas de etanol utilizando etileno glicol como solvente.

ABSTRACT

The great importance of the distillation process is due to the effectiveness in the separation of the most different mixtures. However, the operation of distillation columns demands great amount of energy, what has been motivating researches in the sense of reducing this energy consumption. The economy, in investment terms and operational costs, in distillation processes can be gotten through the substitution of conventional columns (two-products column) for columns with lateral retreat (side-stream column). Intuitively, the lateral current should contain mainly the intermediary component. Besides, the literature suggests that this lateral current is in the vapor phase if the retreat happens below the feeding and in the liquid phase if above feed, according the indication of Tedder and Rudd (1978). In this point, the residual curves become of fundamental importance for choice of systems where we can substitute conventional columns for columns with lateral retreat. Using the approach of the residual curves, this work shows a new processes and new distillation sequences for old processes. The studies were accomplished for mixtures azeotropics, so that the lateral current could be a binary azeotropic or a pure component. The obtained results show that the advantage of the columns with lateral retreat depends on the location of the initial feeding in the composition triangle. Another interesting conclusion is that the lateral retreat can happen in the liquid phase, even the retreat being located below the feeding. However, the use of the residual curves as approach for definition of separation sequence should be careful, because, in some cases this approach affirms to be impossible a separation when, in fact, the separation is extremely easy. An example of this situation is the dehydration of aqueous mixtures of ethanol using ethylene glycol as solvent.

SIMBOLOGIA

- c – número de componentes da mistura
- E – relação de equilíbrio de fases
- F – alimentação (mol/h)
- H_v – entalpia da fase vapor (kcal/mol)
- H_L – entalpia da fase líquida (kcal/mol)
- i – componente i
- j – estágio j
- K – constante de equilíbrio
- L – vazão do líquido (mol/h)
- M – *Holdup* da fase líquida (mol)
- N – número de estágios
- P – pressão (atm)
- Q – carga térmica (kcal/mol)
- S – Vazão do solvente(mol/h)
- t – tempo (s)
- T – temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
- U – vazão de retirada lateral de líquido (mol/h)
- V – vazão de vapor (mol/h)
- x – fração molar na fase líquida
- y – fração molar na fase vapor
- W – vazão de retirada lateral de vapor (mol/h)

Letras Gregas

- ϕ - coeficiente de fugacidade da fase vapor
- γ - coeficiente de atividade
- ξ - tempo adimensional

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

- Figura 2.1 – a) azeótropo com um ponto de ebulição de máximo b) azeótropo com um ponto de ebulição de mínimo.
- Figura 2.2 – Exemplo de curvas residuais.
- Figura 2.3 – Mapa de curvas residuais para o sistema acetona(1)-isopropanol(2)-tolueno(3).
- Figura 2.4 – Configuração direta para o sistema acetona(1)-isopropanol(2)-tolueno(3).
- Figura 2.5 - Coluna com corrente Lateral com produção na base do componente intermediário.
- Figura 2.6 - Configuração direta para o sistema acetona(1)-isopropanol(2)-tolueno(3).
- Figura 2.7 – Coluna com corrente lateral com produção na base do componente mais pesado.

Capítulo 3

- Figura 3.1 - Esquema de um sistema de destilação simples.
- Figura 3.2 – Equilíbrio líquido-vapor.
- Figura 3.3 - Diagrama de bloco utilizado na organização do programa CURVAS.FOR.
- Figura 3.4- Esquema Geral de uma Cascata Contracorrente.
- Figura 3.5 - Esquema de um prato teórico.
- Figura 3.6 - Esquema para uma Coluna de Cinco Estágios.
- Figura 3.7 - Fluxograma do método do Ponto de Bolha.

Capítulo 4

- Figura 4.1 – Triângulo de Composição do Sistema Acetona(1)-Isopropanol(2)-Água(3) – Misturas Binárias.
- Figura 4.2 – Triângulo de Composição do Sistema Acetona(1)-Isopropanol(2)-Água(3) - Misturas Ternárias.
- Figura 4.3 – Mapa de Curvas Residuais do Sistema Acetona(1)-Isopropanol(2)-Água(3).
- Figura 4.4 – Seqüência de Duas Colunas Contínuas Para o Sistema Acetona(1)-Isopropanol(2)-Água(3).
- Figura 4.5 – Triângulo de Composição para Misturas Binárias Acetato de Metila-Metanol -Hexano.
- Figura 4.6 – Misturas Ternárias Para o Sistema acetato de metila(1)-metanol(2)-hexano(3).
- Figura 4.7 – Mapa de Curvas Residuais para o sistema Acetato de Metila-Metanol-Hexano à 1 atm de pressão total. As setas estão na direção do aumento do tempo (ou temperatura).
- Figura 4.8 – Mapa de Curvas Residuais para o Sistema metanol(1)-etanol(2)-água(3).
- Figura 4.9 – Mapa de Curvas Residuais para o Sistema acetona-isopropanol-água.
- Figura 4.10 – Mapa de Curvas Residuais para o Sistema etanol(1)-água(2)-etileno glicol(3).
- Figura 4.11 – Mapa de Curvas Residuais para o Sistema isopropanol(1)-água(2)-etileno glicol(3).

Capítulo 5

- Figura 5.1 – mapa de Curvas Residuais para o Sistema Metanol(1)-etanol(2)-Água(3).
- Figura 5.2 – Seqüência comumente utilizada para a separação de metanol(1)-etanol(2)-água(3).

- Figura 5.3 – Seqüência utilizada para a separação de metanol(1)-etanol(2)-água(3) utilizando o critério de Rooks para as duas primeiras colunas.
- Figura 5.4 – Nova seqüência para a separação de metanol(1)-etanol(2)-água(3).
- Figura 5.5 – Localização da alimentação inicial no triângulo de composição.
- Figura 5.6 – Perfil de Temperatura no Interior da Primeira Coluna da Configuração Convencional para a alimentação 1.
- Figura 5.7 – Perfil de Temperatura no Interior da Primeira Coluna Com Corrente Lateral para a alimentação 1.
- Figura 5.8 – Perfil de Composição no Interior da Primeira Coluna da Configuração Convencional para a alimentação 1.
- Figura 5.9 – Perfil de Composição no Interior da Primeira Coluna da Configuração Com Corrente Lateral para a alimentação 1.
- Figura 5.10 – Análise do Refluxo na Configuração Convencional.

Capítulo 6

- Figura 6.1 – Mapa de Curvas Residuais para o Sistema Acetona(1)-Isopropanol(2)-Água(3).
- Figura 6.2 – Seqüência comumente utilizada para a separação de Acetona(1)-Isopropanol(2)-Água(3).
- Figura 6.3 – Processo proposto para a separação da acetona(1)-Isopropanol(2)-água(3).
- Figura 6.4 – Processo proposto utilizado para a separação de acetona(1)-isopropanol(2)-água(3) utilizando o critério de Rooks para as duas primeiras colunas.
- Figura 6.5 – Novo processo para a separação de acetona(1)-isopropanol(2)-água(3) utilizando o critério de Rooks para as quatro colunas iniciais e etileno glicol como solvente.Figura
- 6.6 – Perfil de Temperatura da Primeira Coluna da Configuração Convencional para a alimentação 8.

- Figura 6.7 – Perfil de Temperatura da Primeira Coluna da Configuração Com corrente lateral para a alimentação 8.
- Figura 6.8 – Perfil de Concentração no Interior da Primeira Coluna da Configuração Convencional para a alimentação 8.
- Figura 6.9 – Perfil de Concentração no Interior da Primeira Coluna da Configuração Com Corrente Lateral para a alimentação 8.
- Figura 6.10 – Localização da alimentação inicial no triângulo de composição.
- Figura 6.11 – Análise do Refluxo na Configuração Convencional.

LISTA DE TABELAS

Capítulo 3

- Tabela 3.1 – Tabela 3.1- Fatores de Correção de Poyting

Capítulo 5

- Tabela 5.1 – Número de estágios de cada coluna.
- Tabela 5.2 – Taxa de consumo energético do refervedor (Kcal/mol) – comparação como função da composição inicial da alimentação.
- Tabela 5.3 – Taxa de consumo energético do Refervedor (Kcal/mol) – comparação para o processo de destilação extrativa.

Capítulo 6

- Tabela 6.1 – Número de estágios de cada coluna.
- Tabela 6.2 – Taxa de consumo energético do refervedor (Kcal/mol) – comparação como função da composição inicial da alimentação.
- Tabela 6.3 – Taxa de consumo energético do Refervedor (Kcal/mol) – comparação para o processo de destilação extrativa.

INTRODUÇÃO

1.1 – Contexto do Problema

A destilação consiste basicamente na vaporização de um líquido seguido da sua condensação. Neste processo, uma fase vapor entra em contato com uma fase líquida, e essas fases, em geral, contêm os mesmos componentes, mas em quantidades relativas diferentes. Isso ocorre devido as substâncias possuírem pontos de ebulição diferentes. Há transferência simultânea de massa do líquido pela vaporização, e do vapor pela condensação. Como consequência temos o aumento da concentração do componente menos volátil no líquido e do componente mais volátil no vapor.

A separação de misturas através da destilação é a operação unitária da engenharia química mais utilizada. Desta forma, a teoria de destilação recebeu mais atenção do que qualquer outra operação unitária. Foram desenvolvidos métodos de cálculo objetivando, principalmente, determinar o número de pratos e as condições operacionais requeridas para uma separação especificada.

A grande importância do processo de destilação se deve à eficiência na separação das mais diferentes misturas. Por outro lado, o consumo energético de tal processo é muito elevado, o que motiva estudos para obtenção de resultados que possam servir de subsídio para melhorar os projetos e/ou operação das mesmas. Aproveitando do alto consumo de energia apresentado pelas colunas de destilação, alguns pesquisadores chegaram a anunciar processos alternativos para substituir a destilação como processo de separação. No entanto, estes processos não são tão convencionais e sua viabilidade para operação em grande escala ainda esta sendo avaliada. Em relação a esse ponto, acreditamos que estes processos, no máximo, serão utilizados em conjunto com uma destilação.

Por outro lado, a operação de colunas de destilação demanda um grande consumo energético. Neste contexto serão vistos trabalhos a respeito de colunas de destilação como um todo, mas com uma atenção especial em trabalhos que têm como tópico misturas cuja separação é mais difícil, ou seja,

segundo Perry (1984), aquelas em que ocorre formação de azeótropos ou misturas de baixa volatilidade relativa e que portanto demanda estudos mais aprofundados..

Estes tipos de sistemas demandam estudos mais aprofundados. A principal ferramenta a ser utilizada são as curvas residuais.

O principal objetivo deste trabalho é a avaliação de novas configurações, as quais serão utilizadas em antigos processos. O desenvolvimento da pesquisa será no sentido de comparar, em termos energéticos e com relação ao número de estágios, o desempenho da nova configuração, proposta por Brito et. Al. em 1997, com uma configuração convencional.

SEPARAÇÃO DE BINÁRIOS AZEOTROPICOS VIA DESTILAÇÃO – ESTADO DA ARTE

2.1 – Introdução

O assunto relativo à destilação pode ser dividido em duas partes: a separação de misturas binárias e a separação de misturas multicomponentes. É possível usar métodos gráficos para o caso mais simples de separações binárias, entretanto, métodos algébricos são necessários com misturas multicomponentes.

Conforme citado anteriormente, a operação de colunas de destilação demanda um grande consumo energético. Sendo assim, são necessários estudos para prover métodos e dados que possam servir de subsídio para melhorar os projetos e/ou operação das mesmas. Neste contexto serão vistos trabalhos a respeito de colunas de destilação como um todo, mas, detendo uma atenção especial em trabalhos que têm como tópico misturas cuja separação é mais difícil, ou seja, aquelas em que ocorre formação de azeótropos ou misturas de baixa volatilidade. Além disto, será abordado um estudo a respeito de curvas residuais como ferramenta para projeto de colunas e definição de seqüências de separação.

2.2 – Binários Azeotrópicos

Misturas azeotrópicas são comuns na Engenharia Química, de modo que o número de publicações nesse campo é grande. Em geral, as publicações estão relacionadas com a seleção de solventes ou operação/projeto de colunas.

As curvas de Equilíbrio Líquido-Vapor mais complexas são geradas através de sistemas de azeótropos. Um azeótropo é uma mistura líquida que quando vaporizada resulta em um vapor cuja composição é igual a do líquido

original, ou seja, misturas azeotrópicas são aquelas que tem comportamento idêntico a um componente puro, quando submetidas a um processo de destilação. Um azeótropo tem um ponto de ebulição máximo ou mínimo em relação aos pontos de ebulição dos componentes puros. A ocorrência de temperaturas máximas ou mínimas no gráfico que representa a temperatura contra a composição, geralmente, é provocada por desvios negativos ou positivos, da fase líquida, face a lei de Raoult. O desvio positivo implica em ser o coeficiente de atividade maior que 1,0 e o seu logaritmo, por isso, positivo; o desvio negativo significa que o coeficiente de atividade é menor que 1,0. A Figura 2.1, mostra dois sistemas de azeótropos diferentes; um com um ponto de ebulição de mínimo e um com um ponto de ebulição de máximo. Em ambos os gráficos, as curva de equilíbrio cruzam as linhas diagonais, e este é o ponto azeotrópico, onde ocorre o fenômeno de azeotropia. Em outras palavras, sistemas azeotrópicos resultam em gráficos de Equilíbrio Líquido-Vapor onde a curva de equilíbrio cruza as diagonais.

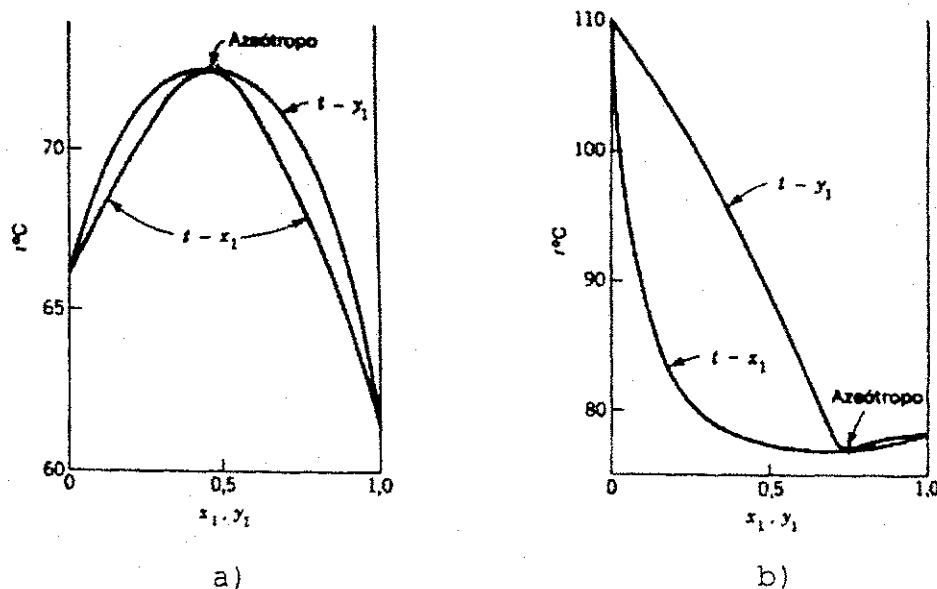


Figura 2.1 – a) azeótropo com um ponto de ebulição de máximo b) azeótropo com um ponto de ebulição de mínimo.

Um azeótropo é homogêneo quando apenas uma fase líquida está presente. Quando os desvios positivos em relação a lei de Raoult são suficientemente grandes, a imiscibilidade parcial pode ocorrer e a presença de duas fases líquidas pode persistir até a temperatura de ebulição. Nestes casos

formam-se um azeótropo de mínimo quando uma fase vapor fica em equilíbrio com duas fases líquidas.

O azeótropo heterogêneo constitui o mesmo obstáculo à separação por destilação simples que o azeótropo homogêneo.

A separação desta misturas não é possível por destilação convencional e, normalmente, elas são separadas por destilação extrativa ou azeotrópica. Nestes dois processos, um terceiro componente é adicionado durante o processo de destilação a fim de promover a destilação.

A destilação azeotrópica é um processo muito conhecido e difundido, tendo o seu início por volta dos anos 20. Na destilação azeotrópica, o terceiro componente, chamado agente de arraste, forma um novo azeótropo com um ou com os dois componente iniciais com a formação de duas fases líquidas. Este azeótropo formado é obtido como produto de base ou topo, dependendo do tipo de azeótropo (de mínimo ou de máximo), enquanto que um dos componentes da mistura original é obtido puro na extremidade oposta da coluna. Contudo uma segunda coluna de destilação é sempre necessária para que possa recuperar o agente de arraste, para que este possa retornar para a coluna azeotrópica. além do vaso de decantação, equipamento de extrema importância.

O processo pode ser usado para separar componentes que formam entre si um azeótropo ou que tem pontos de ebulição tão próximos que a separação mediante destilação fracionada exigiria um grande número de pratos. O novo produto formado pode ser um binário.

Uma alternativa à destilação azeotrópica é a destilação extrativa (destilação azeotrópica homogênea), a qual é conhecida, há bastante tempo, mas somente na última década ganhou importância industrial. A destilação extrativa refere-se aos processos em que um solvente de ponto de ebulição elevado é adicionado ao sistema de modo a alterar as volatilidades relativas dos componentes. O solvente possui um ponto de ebulição, em geral, tão acima dos componentes do sistema que a formação de novos azeótropos é impossível e o azeótropo presente no sistema original desaparece. Por outro lado quaisquer dos azeótropos perturbadores e presentes no sistema original

desaparecem na presença do solvente. A ausência de azeótropos, mais o fato de fácil recuperação do solvente mediante destilação fracionada, torna a destilação extrativa um processo mais simples e mais amplamente utilizado que a destilação azeotrópica.

O solvente escolhido é menos volátil que qualquer dos dois componentes, e para manter a sua concentração líquida elevada ao longo da maior parte da coluna, é necessário introduzi-lo sempre acima do estágio de entrada da alimentação original.

O número de solventes possíveis para uma separação por destilação extrativa é maior, normalmente, do que os convenientes à destilação azeotrópica, devido as restrições do último. As únicas restrições sérias são: (1) o solvente deve ter ponto de ebulição suficientemente mais elevado que os componentes do sistema inicial para impedir a formação de azeótropo, e (2) o ponto de ebulição do solvente não deve ser tão elevado que torne razoavelmente alta a necessidade de dispêndio de calor sensível no ciclo do solvente e para evitar que se forme duas fases líquidas no sistema, a quantidade deve ser diferente.

Lynn e Hanson (1986) foram os primeiros a afirmar que a destilação extrativa era competitiva, do ponto de vista energético, com a destilação azeotrópica. Segundo os autores, apresenta uma operação mais fácil, sem os múltiplos estados estacionários (Magnussem et al., 1979) e instabilidade operacional (Prokopakis e Seider, 1983) presentes na destilação azeotrópica.

Knapp e Doherty (1992) mostraram ser possível a separação de binários azeotrópicos sensíveis a variação de pressão utilizando colunas com pressões diferentes. Para chegar a este resultado estudaram, a várias pressões, as curvas residuais dos dois sistemas (etanol-água e acetona-metanol), objetivando descobrir quantos e qual a posição dos pontos de azeotropia formados. Com estes resultados e os dados termodinâmicos da literatura, propuseram seqüências de destilação para este sistema e inclusive afirmaram que o custo deste processo é viável para o volume de etanol produzido no mundo (utilizando o preço do etanol relativo ao quarto bimestre de 1986). Além disso, mostraram que este processo também pode ser usado para separar

misturas ternárias contendo regiões de destilação em três componentes puros sem a adição de um quarto componente no processo, mostrando a seqüência de colunas e até mesmo a integração energética para uma mistura de etanol-água-acetona.

Knapp e Doherty (1994), mostraram condições operacionais de colunas extrativas para determinação da relação mínima entre as duas alimentações, abaixo do qual a separação não é possível e apresentaram um algoritmo para determinação das possíveis alimentações que possibilitam uma quantidade mínima de alimentação e de refluxo para que o processo possibilite a separação e seja econômico. Também utilizaram os resultados para descartar aquelas que apresentam uma alta razão mínima de alimentação que inviabiliza o processo. Os autores deste estudo avaliaram este procedimento para vários sistemas.

Van Dongen (1982) e Levy et. al. (1985) afirmaram que a condição de refluxo total não implica em um máximo de separação em se tratando de destilação azeotrópica homogênea, isto é devido ao fato que nesta condição operacional o agente de arraste é diluído.

De acordo com Laroche et. al. (1992), a facilidade de operação da coluna azeotrópica homogênea (Jacobsen et al., 1990) mais a alta eficiência na separação para uma dada mistura (Knapp e Doherty, 1990), faz com que a destilação azeotrópica homogênea represente um meio economicamente atraente para a separação de binários azeotrópicos. Segundo os mesmos autores, dado um binário azeotrópico para ser separado em duas substâncias puras, o projeto de uma seqüência de separação utilizando destilação azeotrópica homogênea pode se dividir em dois pontos básicos:

- ✓ Selecionar os possíveis solventes,
- ✓ Elaborar seqüências de separação para cada um dos solventes selecionados.

Os autores afirmaram que o primeiro passo é extremamente crítico, pois um solvente escolhido por apresentar a melhor separação pode não ser economicamente viável, por ter custo elevado, enquanto outro, que não consegue imprimir uma separação perfeita, pode ser viável economicamente

pelo seu baixo preço. Foi então definido que a primeira é chamada coluna de extração, onde se quebra o azeótropo e produz um dos constituintes de forma pura, enquanto que a segunda coluna é chamada de coluna de recuperação do solvente, e separa o outro constituinte do azeótropo do solvente, o qual é reciclado para a primeira coluna. Entretanto, mostraram que binários azeotrópicos, em alguns casos, pode ser separado em dois componentes puros somente com o uso de uma coluna de destilação.

Fidkowski et al. (1993) apresentaram um artigo em que afirmam que pode se determinar a temperatura e composição de todos os azeotrópos previstos por modelos termodinâmicos de misturas multicomponentes não ideais como um problema multi-dimensional. Este procedimento mostrou-se viável para misturas contendo no máximo 5 componentes.

Segundo Brito (1997), em algumas situações, o solvente é o componente de menor ponto de ebulição e sai pelo topo juntamente com o componente de ponto de ebulição intermediário, sendo que o produto de fundo é o componente de maior ponto de ebulição. Outra variação do processo de destilação extrativa ocorre quando o componente intermediário, praticamente puro, sai como produto de topo e os outros componentes são obtidos na base, isto se deve ao fato da alimentação em outra região de destilação no triângulo de composições.

Knighth and Doherty (1989) desenvolveram um procedimento sistemático para otimização de seqüências de separação azeotrópica homogênea. Neste procedimento, usaram uma técnica de projeto explícita que elimina a necessidade dos esquemas de convergência para o reciclo. Para isto mostraram a separação de água-etanol utilizando etileno glicol como solvente (utilizaram este sistema por causa de sua importância industrial e como componente de mistura de combustível). Mostraram também que uma baixa pureza de etileno glicol na corrente de reciclo não é praticável para se obter uma especificação do etanol.

Laroche et. al. (1992) publicaram um artigo onde mostravam um estudo em relação aos possíveis fluxogramas passíveis de serem utilizados na destilação extrativa, bem como estudaram a eficiência na separação de

binários azeotrópicos. Eles avaliaram situações com a utilização de apenas uma coluna, duas colunas e até com três colunas de destilação. Notadamente, é um artigo que apresenta somente resultados qualitativos.

Os exemplos dados recentemente demonstram que existem um grande número de alternativas para a separação de misturas azeotrópicas por destilação, e Rooks (1997) mostrou que algumas delas são mais atrativas que outras.

Doherty e Caldalora (1985) apresentaram um trabalho para melhor selecionar solventes para uso na destilação extrativa. Eles mostraram sete curvas residuais que são mais favoráveis à quebra do binário azeotrópico com o uso mínimo de solvente.

Rooks et al. (1998) descreveram um método que permite ver a praticidade de testes e sequenciamento de colunas de destilação para separação de misturas contendo vários componentes. Com estas ferramentas, a estrutura da curva residual de misturas multicomponentes complexas pode ser calculadas rapidamente. Este desenvolvimento fornece as fronteiras de destilação e permite explorar o comportamento de fases líquida-líquida. Este método descrito é somente aplicável para misturas heterogêneas.

Sargent (1998) mostrou uma aproximação geral para processos de síntese e suas aplicações em processos de destilação. Ele mostrou que uma escolha apropriada de tarefas elementares (escolha de produtos, utilidades, etc) pode fornecer um meio sistemático de generalização de diagramas de fluxos praticáveis, até mesmo para sistemas azeotrópicos complexos. O método desenvolvido por ele é baseado na formalização de uma rede de tarefas.

2.3 – Colunas Com Corrente de Retirada Lateral

Em colunas com retirada lateral a possibilidade de separação é maior do que com uma configuração de coluna com dois produtos. Critérios usando destilação com coluna com retirada lateral para separação foram

primeiramente desenvolvidos para misturas que não exibiam azeótropos, conforme Tedder e Rudd (1978).

Segundo Glinos and Malone (1985), colunas com retirada lateral oferecem vantagens quando uma alta pureza do produto da corrente lateral não é requerida ou quando os produtos de topo e/ou de base são requeridos com pureza elevada. Entretanto, segundo Rooks et. al. (1996), se há uma diferença considerável entre os pontos de ebulição entre os componentes, pode ser econômico obter uma corrente com retirada lateral com uma pureza elevada do componente intermediário.

Tedder e Rudd (1978) sugerem que o produto da corrente lateral deve ser obtido na fase vapor se esta corrente estiver abaixo da alimentação e na fase líquida se esta estiver acima da alimentação.

Rooks et al. (1996) e Laroche et al. (1992) mostraram que azeótropos ou componentes puros representam "selas" nas curvas residuais, e deste modo podem ser obtidos como produtos na corrente lateral de coluna com retirada lateral.

Rooks et. al (1996) afirmaram que colunas com com retirada lateral podem substituir duas colunas simples para algumas aplicações economizando investimento e energia. Com isso desenvolveram um método geométrico para o projeto de colunas com retirada lateral que dispõe rapidamente de uma estimativa de tamanho de equipamento e utilidades requeridas, sendo que demonstraram vários exemplos de misturas, ideais e não ideais (incluindo misturas azeotrópicas contendo fronteiras de destilação). O fato da coluna com retirada lateral ser ou não econômica depende da composição de alimentação, da composição dos produtos e das volatilidades relativas. Os autores deste trabalho fizeram, inclusive, um estudo em colunas com mais de uma alimentação.

Brito et al. (1997) avaliaram uma configuração de coluna extrativa para a separação etanol-água, e conseqüente obtenção do etanol anidro, utilizando etileno glicol como solvente. Nessa configuração, os três componentes são separáveis com a utilização de apenas uma coluna de destilação, ou seja, o etanol é retirado no topo, o etileno glicol na base e a água retirada em algum

estágio intermediário. Esta nova configuração pode ser empregada sempre que o solvente utilizado apresentar alto ponto de ebulição. Entretanto, este é um conceito muito subjetivo e, novos estudos devem ser realizados para verificar outros sistemas onde a nova configuração possa ser aplicada. Uma ferramenta que pode ser útil na determinação de sistemas que possam ser separados utilizando apenas uma coluna de destilação são as curvas residuais. Colunas com esta retirada lateral são então estudadas para que se possa minimizar o consumo energético do processo de destilação e o custo fixo também.

Nikolaides e Malone (1987) estudaram o projeto de sistemas de destilação com múltiplas alimentações com ou sem retirada lateral. Eles obtiveram expressões analíticas simples para o projeto de colunas complexas incluindo unidades com múltiplas alimentações/retirada lateral e também apresentaram um critério simples para determinar como o controle da alimentação deve ser ordenado de acordo com as alimentações.

Pinto et. al. (1999) utilizaram o conceito de curvas residuais para selecionar sistemas em que pode se usar a coluna *com retirada lateral* para obter a separação. Mostraram que, contrariando a afirmação de Tedder e Rudd (1978), a corrente lateral de uma coluna *com retirada lateral* pode ser obtida na fase líquida. Para isto verificaram inicialmente que no sistema metanol-etanol-água, a curva residual apresentava uma sela próxima a composição do azeótropo etanol-água. Também verificaram que nem sempre o conceito de curvas residuais pode ser usado para selecionar sistemas para possível separação. Um exemplo de onde isto acontece é com o sistema etanol-água-etileno glicol, o qual não apresenta "selas" onde seria possível a *com retirada lateral*. No entanto é possível obter uma corrente lateral com água praticamente pura. Também fizeram um estudo comparativo do consumo energético entre coluna *convencional* e coluna *com retirada lateral*, verificando que a vantagem da *com retirada lateral* depende da localização da alimentação no triângulo de composições.

Observa-se que nos trabalhos que visam obter dados e métodos para a separação de misturas de difícil separação, há uma crescente utilização de

curvas residuais como ferramenta no desenvolvimento de projetos, notadamente em projetos de colunas *com retirada lateral*.

2.4 – Curvas Residuais

O conceito de curvas residuais foi introduzido por Schreinemakers (1901). Estas eram definidas como o ponto da composição líquida remanescente de um processo de destilação simples. A problemática encontrada para se construir as curvas residuais fez com que este assunto ficasse esquecido por um longo período. Doherty e Perkins (1978) retomaram o estudo das curvas residuais e introduziram uma nova metodologia para construção destas curvas. A metodologia desenvolvida mostrou-se simples e confiável. Eles também mostraram que os pontos singulares, que são componentes puros e azeótropos (i.e. que satisfaz $x = y$) são elementares (selas e nós) e isolados no triângulo de composições. A partir de então, as curvas residuais vêm sendo amplamente utilizadas (Hoanh et al. (1990); Van Dongen e Doherty (1985); Rooks et al. (1996); Bekiaris et al. (1996)), no projeto de sistemas de separação envolvendo a destilação.

Curvas residuais representam o "caminho" percorrido por uma destilação. As curvas residuais são obtidas como se a separação ocorresse em um único recipiente, representando uma coluna de recheio operando a refluxo infinito, e com número de estágios também infinito. As curvas residuais dão uma idéia geral das composições que podem ser obtidas, a partir de uma alimentação com composição definida. A grande vantagem de se utilizar as curvas residuais é quanto ao tempo gasto para se concluir como o produto final irá se apresentar.

Com referência a Figura 2.2 está claro que as curvas residuais estão em dois grupos, separados um do outro pela curva DC. Se um líquido situado na região ADC é destilado, a composição do resíduo é sempre dada por um ponto naquela região. Porém, a composição do destilado pode entrar facilmente na segunda região, BCD. A curva DC, portanto, não possui o caráter totalmente

intransponível do ponto D no sistema binário. A natureza do mapa da curva de resíduo depende crucialmente das posições relativas do componente puro e dos pontos de ebulição azeotrópicos.

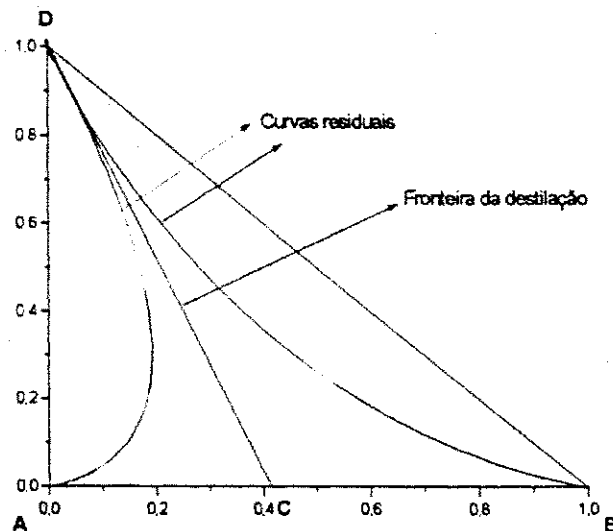


Figura 2.2 – Exemplo de curvas residuais.

Na Figura 2.2, a ordenada e a abcissa representam diferentes componentes. A composição do terceiro componente é obtida por diferença. A representação dos componentes depende da conveniência de cada sistema.

Segundo Doherty (1985), uma prévia do estudo do problema de destilação azeotrópica homogênea consiste na construção de curvas residuais para uma variedade de solventes de modo que se ache um conjunto de possíveis seqüências para um estudo mais aprofundado.

Doherty e Caldalora (1985) mostraram que as curvas residuais representam um conceito simples, mas que torna possível determinar possíveis seqüências de separação em colunas de destilação, ou seja, ela é conhecida como uma boa aproximação à refluxo infinito para uma coluna com infinito número de estágios.

Foucher et al. (1991) estenderam regras e um procedimento automático para a determinação da estrutura de mapas de curvas residuais de destilação simples. Eles mostraram ser possível, em muitos casos, automaticamente prever a estrutura do mapa da curva residual, sendo dado a temperatura de

ebulição e as composições dos componentes puros e azeótropos. A principal vantagem deste procedimento é que o mesmo requer pouca informação inicial e a execução do algoritmo demonstrado é rápida.

Sabendo-se que as curvas residuais representam o perfil de uma coluna operando a refluxo infinito e que a base e o topo devem estar ligados por uma dessas curvas, dependendo da composição da alimentação (localização no triângulo) poderemos obter duas opções de separação.

A utilização de colunas com retirada lateral oferece mais alternativas do que as colunas convencionais. Assim as curvas residuais podem fornecer informações importantes para o desenvolvimento de configurações. A Figura 2.3 mostra o mapa de curvas residuais do sistema acetona(1)-isopropanol(2)-tolueno(3). Observa-se que o mapa possui uma fronteira de destilação, a qual divide o triângulo de composição em duas partes. Esse fato, torna possível a separação dos três componentes em diferentes seqüências.

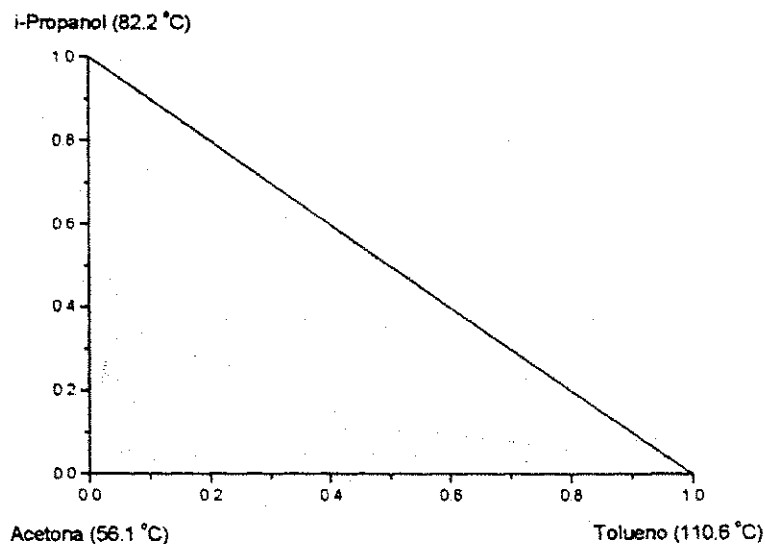


Figura 2.3 – Mapa de curvas residuais para o sistema acetona(1)-isopropanol(2)-tolueno(3)

A Figura 2.4 mostra uma opção de configuração para a separação da mistura acetona(1)-isopropanol(1)-tolueno(3). Na primeira coluna, a acetona(1) é obtida como produto de topo, enquanto na base temos uma mistura azeotrópica de isopropanol(2)-tolueno(3). Na Segunda coluna, temos a

obtenção de uma mistura de isopropanol(2)-tolueno(3) no topo e na base obtemos o isopropanol(2) puro. Na Figura 2.5, a segunda coluna opera de modo a obtermos uma mistura azeotrópica de isopropanol(2)-tolueno(3) no topo, enquanto na base temos o tolueno(3) puro. Conforme dito anteriormente, a opção de configuração depende da localização da alimentação da primeira coluna no triângulo de composição.

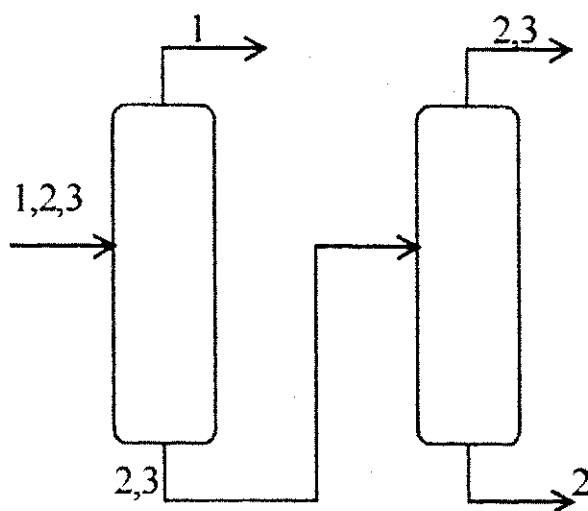


Figura 2.4 – Configuração direta para o sistema acetona(1)-isopropanol(2)-tolueno(3).

Algumas curvas residuais da Figura 2.3 apresentam uma "sela" a qual, conforme dito por Laroche et. al. (1992) e Rooks et. al. (1996), pode representar o ponto de retirada de um componente puro ou um azeótropo em uma coluna *com retirada lateral*. Sabendo-se que as curvas residuais representam o perfil de uma coluna operando a refluxo infinito e que a base e o topo devem estar ligados por uma dessas curvas, pode-se optar por uma retirada lateral, cuja composição é próxima do azeótropo isopropano(2)-tolueno(3). Dessa forma, dependendo da composição da alimentação (localização no triângulo de composição) poderemos obter uma coluna apresentando como produto de topo acetona(1), na base o isopropanol(2) e como produto intermediário o binário isopropanol(2)-tolueno(3), conforme mostra a Figura 2.6.

Para outra alimentação (localização no triângulo de composição) podemos ter uma coluna fornecendo como produto de topo acetona(1), na base tolueno(3) e como produto intermediário o binário isopropanol(2)-tolueno(3), como mostra a Figura 2.7.

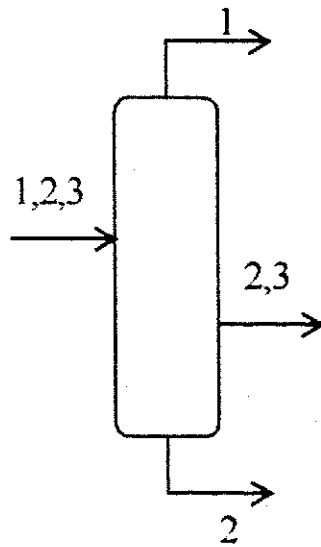


Figura 2.5 - Coluna Com retirada lateral com produção na base do componente intermediário

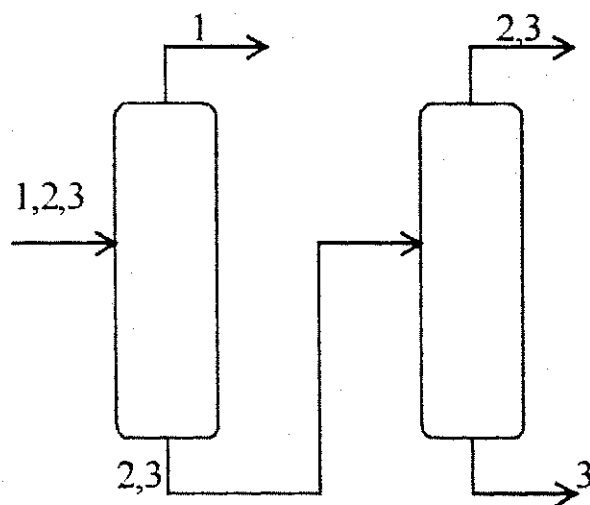


Figura 2.6 - Configuração direta para o sistema acetona(1)-isopropanol(2)-tolueno(3).

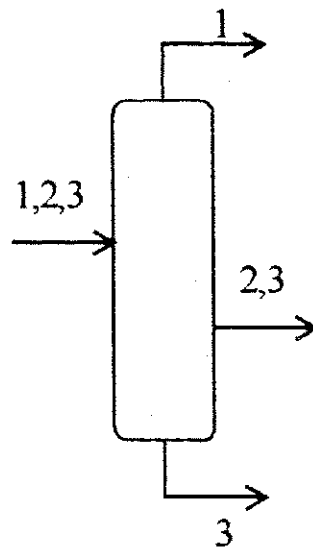


Figura 2.7 – Coluna Com Retirada Lateral com produção na base do componente mais pesado

Utilizando, então, essas informações e esses critérios, trabalhamos com curvas residuais para definir seqüências de separação dos sistemas metanol-etanol-água e acetona-isopropanol-água, fazendo uma comparação rápida entre dois tipos de configurações, convencionais ou com corrente de retirada lateral. Uma conclusão que se pode tirar a respeito das curvas residuais, é que elas são ferramentas novas no estudo da destilação e podem ser uma grande fonte de pesquisa dentro da engenharia química.

MODELAGEM MATEMÁTICA, ALGORITMOS E MÉTODOS NUMÉRICOS

3.1 – Introdução

Um modelo é qualquer objeto, concreto ou abstrato, que é utilizado para explicar algum tipo de fenômeno. Os modelos permitem que a realidade física de um determinado sistema seja reproduzido e sua complexidade dependerá do grau de detalhe com o qual se deseja realizar o estudo. São os modelos que tornam possível o projeto e otimização de unidades industriais.

Os modelos costumam ser classificados em dois tipos: matemáticos e físicos. O modelo físico reproduz o que já existe em escala diferente. O modelo matemático reproduz o sistema abstratamente, representa a realidade por meio de equações matemáticas. Este tipo de modelo é o mais utilizado na Engenharia, já que não teríamos nenhuma modificação prática sem ter a certeza dos resultados obtidos. A partir de um modelo matemático consistente, é possível prever o comportamento de um fenômeno físico com alto grau de concordância e reduzido custo econômico.

Os modelos matemáticos são classificados em 2 grupos:

- ✓ com parâmetros concentrados - não leva em consideração a distribuição espacial;
- ✓ com parâmetros distribuídos - considera a distribuição espacial.

As simulações podem ser: estacionária e dinâmica.

- ✓ simulação estacionária - faz referência a sistemas que estão em regime permanente, ou seja, aqueles onde as variáveis são independentes do tempo.
- ✓ simulação dinâmica - representação de sistemas que variam no tempo. São usadas equações diferenciais ordinárias no tempo ou parciais no tempo e espaço.

Neste trabalho estaremos realizando simulações dinâmicas, na obtenção da curvas residuais, e estacionárias, quando formos simular a coluna de destilação.

3.2 – Modelagem Matemática das Curvas Residuais

Para obtenção das curvas residuais, foi desenvolvido um programa, o qual utiliza a metodologia proposta por Doherty et al.

(1978). O programa consiste em resolver um conjunto de equações diferenciais e, para tanto, foi utilizado a rotina LSODE (Hindmarsh, 1987) de integração. A Figura 3.1 mostra a representação esquemática de um sistema de destilação simples. O líquido é vaporizado e o vapor removido a medida que é originado. A composição do líquido muda com o tempo e, desde que o vapor é mais rico no componente mais volátil, no final, a célula conterá o componente de maior ponto de ebulição ou o azeótropo, caso este exista. As equações 3.1, 3.2 e 3.3 constituem o conjunto de equações diferenciais que descrevem o processo.

Balço de massa para o componente i

$$\frac{d(M \cdot x_i)}{dt} = -V \cdot y_i \quad (3.1)$$

A equação 3.1 dá origem então a:

$$\frac{d(M)}{dt} x_i + M \frac{dx_i}{dt} = -V \cdot y_i$$

Onde V representa a taxa de fluxo molar de escape de vapor e M representa o holdup dentro do vaso.

Balço global de massa

$$\frac{d(M)}{dt} = -V \quad (3.2)$$

A relação entre essas duas ultimas equações dá origem a:

$$-Vx_i + M \frac{d(x_i)}{dt} = -Vy_i$$

então

$$\frac{dx_i}{dt} = -\frac{V}{M}(y_i - x_i)$$

Balanco global de energia

$$\frac{d(M.h)}{dt} = Q - H.V \quad (3.3)$$

onde; M - holdup da fase líquida, x - fração molar da fase líquida, y - fração molar da fase vapor, V - taxa de produção de vapor, h, H - entalpias da fase líquida e vapor, respectivamente, Q - carga térmica fornecida ao processo, t - tempo.

Ambas as variáveis M e V são funções do tempo, então é necessário introduzir uma expressão em que o tempo esteja em uma forma adimensional para que a resolução seja possível. O balanço térmico do sistema é desprezado por ser desnecessário para a construção das curvas residuais.

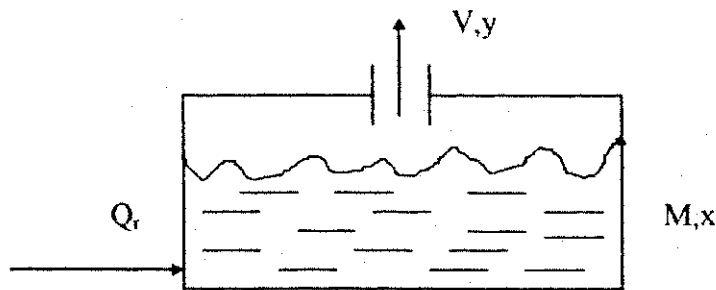


Figura 3.1 - Esquema de um sistema de destilação simples.

Após a introdução do tempo adimensional temos o conjunto de equações acima transformado em uma única expressão, onde não encontramos mais o tempo na sua forma literal:

$$\frac{d(x_i)}{d\xi} = x_i - y_i \quad (3.4)$$

Conforme citado anteriormente, a resolução destas equações dá origem a um conjunto de curvas chamadas curvas residuais. O conjunto de equações diferenciais foi resolvido para várias condições iniciais, objetivando a caracterização de um sistema, de modo que possamos conhecer as possibilidades de separação.

Para todos os sistemas utilizados, uma abordagem γ - ϕ foi utilizada para representação do equilíbrio líquido-vapor. A fase vapor foi considerada ideal, de modo que o coeficiente de fugacidade da fase vapor, ϕ foi igualado à unidade. Esta aproximação é muito realista quando se trabalha com pressões muito baixas, conforme é o nosso caso. Para cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida, γ , foi utilizada a equação do NRTL. No caso do sistema etanol(1)-água(2)-etileno glicol(3) os parâmetros de interação foram considerados funções lineares da temperatura e extraídos do trabalho de Meirelles et. al. (1992). Para os demais sistemas, os parâmetros foram obtidos do banco de dados DECHEMA (Gmehling and Onken, 1987) e, neste caso não foram considerados dependentes da temperatura.

A equação 3.5 é utilizada para descrever o comportamento quantitativo dos componentes em cada fase. O coeficiente de atividade corrige os desvios, em relação a lei de Raoult, da fase líquida.

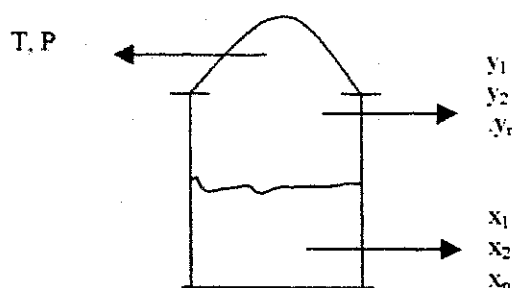


Figura 3.2 – Equilíbrio líquido-vapor.

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^S}{P \phi_i} \quad (3.5)$$

onde $\phi_i^{sat} = \frac{f_i^{sat}}{p_i^{sat}}$, é o coeficiente de fugacidade do vapor saturado; o termo exponencial é chamado correção de Poynting. Em geral, o volume é uma função da temperatura e pressão, mas para condições longe da região crítica, a fase líquida pode ser considerada como incompressível, neste caso a correção de Poynting é dada por,

$$\exp\left(\frac{V_i^L \cdot (P - P_i^{sat})}{R \cdot T}\right)$$

A correção de Poynting é uma função exponencial da pressão; é pequena para pressões baixas mas pode tornar-se grande a pressões altas ou baixas temperaturas. A Tabela 2.6 mostra os valores da correção de Poynting para um componente incompressível com $V_i^L = 100 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ e $T = 300 \text{ K}$, PRAUSNITZ et al. (1988).

Tabela 3.1- Fatores de Correção de Poynting

$\Delta P = P - P_i^{sat}$ (bar)	Correção de Poynting
1	1.00405
10	1.04050
100	1.49900
1000	57.0000

Fonte: PRAUSNIT et al. (1988).

Como trabalhou-se sempre com baixas pressões, o fator de correção de Poynting foi considerado igual a unidade.

Para cálculo da pressão de vapor dos componentes, utilizou-se a equação de Antoine, e as constantes obtidas do livro do Henley e Seader (1981).

3.2.1 – Algoritmo e Métodos Numéricos

O modelo dinâmico desenvolvido é formado de equações diferenciais e algébricas. A estratégia utilizada foi resolver primeiro o sistema algébrico e em seguida o sistema de equações diferenciais ordinárias. Segundo Ranzi et al.

(1988), esta estratégia de resolução é menos eficiente do que aquela que resolve as equações diferenciais e algébricas simultaneamente, em termos de tempo computacional represente cerca de duas vezes mais. Entretanto, Gani (1992) afirma que o tempo computacional depende principalmente da rotina usada na resolução do sistema algébrico. No caso do nosso trabalho, as equações algébricas foram resolvidas com, no máximo, 5 interações. Pelo menos, em um ponto todos concordam: a estratégia de resolver as equações separadamente é mais robusta, podendo ser utilizada em estudos onde a variação do valor das variáveis é muito significativa. Os parâmetros abaixo devem ser fornecidos obrigatoriamente:

- ✓ composição do líquido;
- ✓ pressão;
- ✓ dados termodinâmicos pertinentes aos componentes.

O programa inicia com a leitura dos parâmetros acima, a qual é feita no programa principal. Como a simulação é um problema de valor inicial, faz-se necessário fornecer ao programa o valor das variáveis de estado, no caso x , no tempo igual a zero, $t=0$. Depois de ler todos os parâmetros, o programa principal (CURVAS.FOR); os valores iniciais das variáveis de estado serão armazenadas na forma de um vetor. A estrutura utilizada no desenvolvimento do programa é mostrada, em forma de diagrama de blocos, na Figura 3.3.

Formado o vetor contendo os valores iniciais, o programa chama a rotina de integração (LSODES.FOR). Na realidade, esta rotina é quem chama a rotina que forma o lado direito da equações diferenciais (FEX.FOR).

Resumindo, a rotina FEX.FOR calcula a temperatura de bolha e a composição da fase vapor, para em seguida formar o lado direito das EDO.

Formado o lado direito das EDO, a execução volta para a rotina LSODES.FOR, a qual integrará até um novo tempo, t , para em seguida retornar ao programa principal (CURVAS.FOR). No programa principal é realizada a impressão dos resultados no tempo ξ . Em seguida, o comando volta para a rotina LSODES.FOR e tem início uma nova integração.

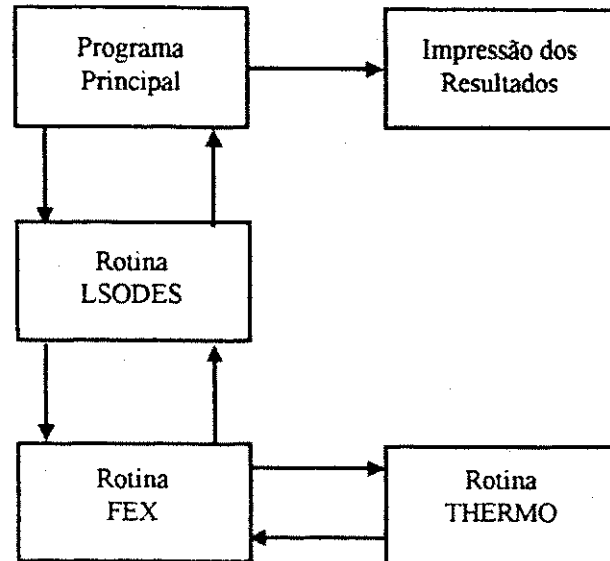


Figura 3.3 - Diagrama de bloco utilizado na organização do programa CURVAS.FOR.

Para integração de conjuntos de equações deste tipo, a utilização de um método completamente implícito para resolução das equações diferenciais é extremamente recomendado. Atualmente estamos utilizando a rotina LSODES (Hindmarsh, 1987). Esta tem a vantagem de utilizar técnicas de matriz esparsa no cálculo da jacobiana. Em todas as rotinas utilizadas a opção por sistema *stiff* foi feita, mesmo durante o início da perturbação.

Para utilização da rotina LSODE.FOR é necessário especificar alguns parâmetros. Os principais estão descritos abaixo:

- ✓ número de equações diferenciais a serem resolvidas;
- ✓ tolerância para cada variável de estado;
- ✓ identificação de qual método será usado na integração;
- ✓ maior e menor passo de integração;
- ✓ tipo de integração.

O rotina LSODES.FOR dispõe de dois métodos de integração: *Adams* e *Backward Differentiation Formulas* (BDF ou Gear). O método de Adams, apesar de ser um método implícito, é indicado para sistemas onde a rigidez é menor, ou seja, para aqueles sistemas onde a diferença entre as taxas de variação das variáveis de estado não é grande. Quanto mais *stiff* o sistema, maiores as diferenças entre as taxas de variação das variáveis. Por exemplo, na simulação

de colunas de destilação, a taxa de variação da entalpia é muito maior do que a da fração molar. Para estas situações, como é o caso, o método de Gear (BDF) torna-se mais indicado. A utilização do método de Gear permite que a variação do passo de integração seja maior, tendo como consequência direta, menor tempo computacional gasto na simulação.

Por método explícito, entende-se os métodos que calculam o valor da variável de estado no tempo $\xi = \xi + \Delta\xi$ de maneira simples, ou seja, métodos onde pode-se isolar o valor da variável de estado no tempo $\xi = \xi + \Delta\xi$ de um lado da igualdade. Já nos métodos implícitos, o valor da variável em $\xi = \xi + \Delta\xi$ se encontra dos dois lados da igualdade, de modo que é preciso lançar mão de um procedimento iterativo.

Os métodos de Adams e BDF, podem ser combinados com o tipo de procedimento utilizado no cálculo da Jacobiana. Pode-se trabalhar com a Jacobiana analítica ou numérica. Além disto, pode-se optar por trabalhar somente com os elementos da diagonal da Jacobiana. A utilização de Jacobiana analítica se torna quase impossível no caso de colunas de destilação, visto que o processo, conseqüentemente as equações, estão variando com o tempo. Já a utilização da matriz diagonal pode levar à perda de informações preciosas. Desta forma, optou-se por trabalhar com a Jacobiana completa e calculando os seus elementos de forma numérica. É uma opção que torna o processo de integração um pouco mais lento. No entanto, este problema é atenuado, uma vez que a rotina utiliza técnicas de matriz esparsa.

O processo de integração pode ser conduzido de duas formas. No primeiro caso, a integração é realizada apenas para um passo de integração. Nesta opção, não se tem controle dos intervalos de tempo, ou seja, quando há convergência, a rotina pára a integração, retorna ao programa principal, executa as tarefas deste programa e, retorna para nova integração. Na segunda opção, define-se o tamanho do período que se deseja integrar, por exemplo 5,0 min. A rotina somente pára a integração quando alcançar o período especificado. Daí, volta ao programa principal, executa as tarefas e, retorna para nova integração. Esta foi a opção escolhida, por permitir maior controle sobre o processo de integração. O maior passo de integração fixado foi de 3.0 min. A tolerância para

que o programa pudesse incrementar e/ou aumentar o passo de integração foi fixada 10^{-8} . Esta escolha tem como base a grandeza da variável.

Além de equações diferenciais, os modelos dinâmicos apresentam equações algébricas não lineares. Essas são formadas na rotina termodinâmica, mais especificamente no cálculo de ponto de bolha. Para resolução dessas equações utilizou-se o método de Newton com convergência global.

3.3 - Modelagem Matemática da Coluna de Destilação

Colunas de destilação multicomponentes são projetadas com base na resolução de seus modelos matemáticos, porém, sua exatidão é limitado pelos dados termodinâmicos.

O modelo matemático, constituído pelas equações MESH, faz as seguintes considerações:

- ✓ Estado estacionário;
- ✓ Equilíbrio termodinâmico em cada estágio;
- ✓ Eficiência de 100% para cada estágio e para cada componente;
- ✓ Não ocorre reação química;
- ✓ Os estágios são numerados de cima para baixo.

Equação do Tipo 1 - Balanço Material para cada componente da mistura (c equações para cada estágio)

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (3.6)$$

Equação do Tipo 2 - Relações de Equilíbrio de Fases para cada componente (c equações para cada estágio)

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (3.7)$$

Equação do Tipo 3 - Soma das frações molares (uma para cada estágio)

$$(R_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1,0 = 0 \quad (3.8)$$

$$(R_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1,0 = 0 \quad (3.9)$$

Equação do Tipo 4 - Balanço de Energia (um para cada estágio)

$$H_j = L_{j-1}H_{L_{j-1}} + V_{j+1}H_{V_{j+1}} + F_jH_{F_j} - (L_j + U_j)H_{L_j} - (V_j + W_j)H_{V_j} - Q_j = 0 \quad (3.10)$$

A equação de balanço material total pode ser usada no lugar de (3.8) ou (3.9). Então, escrevendo o balanço global do estágio 1 até j,

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (3.11)$$

Para um único estágio de equilíbrio pode-se escrever $(2 \cdot C + 3)$ equações. Portanto, a cascata contracorrente com N estágios de equilíbrio, Figura 3.4, é representada por $N \cdot (2 \cdot C + 3)$ equações. A Figura 3.5 mostra as correntes de massa e de energia que são utilizadas para obtenção das equações.

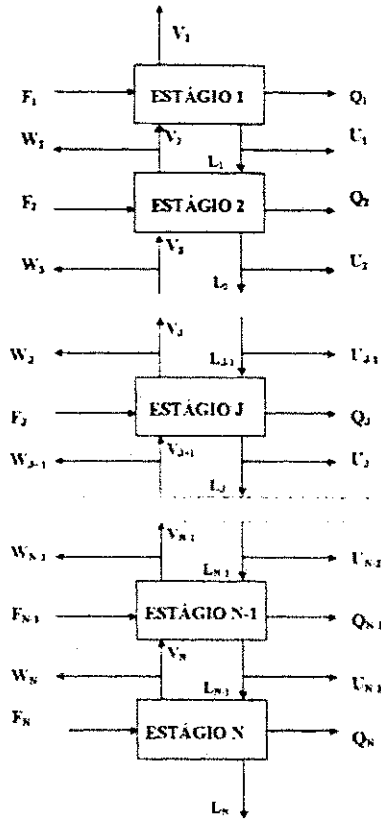


Figura 3.4- Esquema Geral de uma Cascata Contracorrente

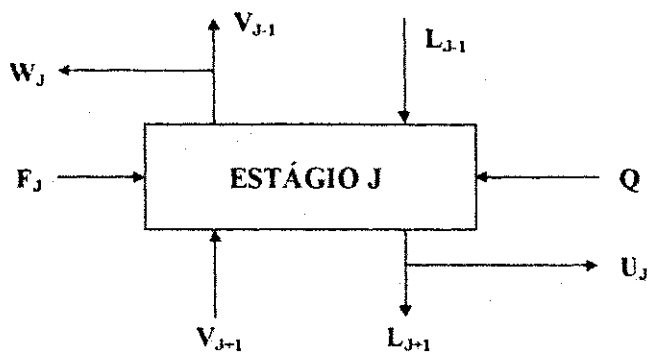


Figura 3.5 - Esquema de um prato teórico.

O número de variáveis de projeto do elemento obtido a partir da Figura 3.5 é

$$N_i^e = (7 \cdot C + 15) - (4 \cdot C + 5) \rightarrow N_i^e = 3 \cdot C + 10 \quad (3.15)$$

Como a cascata contracorrente possui N estágios, o número total de variáveis de projeto é dado por,

$$\sum N_i^c = N \cdot (3 \cdot C + 10) \quad (3.16)$$

O modelo é representado por $N \cdot (2 \cdot C + 3)$ Equações, enquanto o número de variáveis é $N \cdot (3 \cdot C + 10)$ variáveis. A diferença entre o número total de variáveis e o número de equações fornece a quantidade de variáveis que devem ser especificadas para a solução do projeto. Se N e todos F_j , z_{ij} , T_{Fj} , P_{Fj} , P_j , U_j e W_j são especificados, o modelo está indeterminado por 2. Normalmente, as variáveis especificadas são Refluxo e vazão de destilado.

As composições são obtidas modificando a Equação tipo M, substituindo as Equações (3.7) e (3.11) na Equação (3.6) para eliminar y e L . Os resultados para cada componente em cada estágio são os seguintes:

$$A_j \cdot x_{i,j-1} + B_j \cdot x_{i,j} + C_j \cdot x_{i,j+1} = D_j \quad (3.18)$$

onde:

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad 2 \leq j \leq N \quad (3.19)$$

$$B_j = \left[V_{j-1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 + U_j + (V_j + W_j) \cdot k_{i,j} \right] \quad 1 \leq j \leq N \quad (3.20)$$

$$C_j = V_{j+1} \cdot k_{i,j+1} \quad 1 \leq j \leq N-1 \quad (3.21)$$

$$D_j = -F_j \cdot z_{ij} \quad 1 \leq j \leq N \quad (3.22)$$

As constantes B_j e C_j para cada componente em cada estágio dependem da temperatura, (T_j), vazão de vapor (V_j) e da constante de equilíbrio (k_{ij}). A

constante de equilíbrio (k_{ij}) depende da temperatura, pressão e das composições das fases. Logo, com as especificações de projeto e partindo dos perfis iniciais de temperatura e vazão de vapor ao longo da coluna e ainda adotando como primeira estimativa valores ideais da constante de equilíbrio, todas as constantes da equação (3.18) são determinadas.

As equações tipo M modificadas (equação 3.18) podem ser agrupadas por componente, ser separadas e escritas como uma série C de matrizes tridiagonais, onde as variáveis de saída para cada matriz são os x_i sobre todos os N estágios da cascata contracorrente. A Figura 3.6 mostra o esquema para uma coluna de 5 estágios, PERRY & GREEN (1985).

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 \\ 0 & 0 & A_4 & B_4 & C_4 \\ 0 & 0 & 0 & A_5 & B_5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{1,1} \\ x_{1,2} \\ x_{1,3} \\ x_{1,4} \\ x_{1,5} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ D_4 \\ D_5 \end{bmatrix}$$

Figura 3.6 - Esquema para uma Coluna de Cinco Estágios

3.3.1 – Algoritmo e Métodos Numéricos Para Colunas de Destilação

O algoritmo de Thomas para a solução da Equação linearizada (3.18) é uma eliminação gaussiana começando do estágio 1 até o estágio N para eliminar $x_{i,N}$. Os outros valores são computados recursivamente a partir do valor de $x_{i,N}$.

Para o estágio 1, a equação (3.18) fornece:

$$A_1 \cdot x_{1,0} + B_1 \cdot x_{1,1} + C_1 \cdot x_{1,2} = D_1 \rightarrow B_1 \cdot x_{1,1} + C_1 \cdot x_{1,2} = D_1$$

De acordo com a Figura 3.6 $x_{i,0} = 0$. Então, a equação acima pode ser resolvida para $x_{i,1}$ em termos de $x_{i,2}$,

$$x_{i,1} = \frac{D_1 - C_1 \cdot x_{i,2}}{B_1} \quad (3.23)$$

fazendo, $p_1 = \frac{C_1}{B_1}$ e $q_1 = \frac{D_1}{B_1}$. Então,

$$x_{i,1} = q_1 - p_1 \cdot x_{i,2} \quad 3.24$$

Para o estágio 2,

$$A_2 \cdot x_{i,1} + B_2 \cdot x_{i,2} + C_2 \cdot x_{i,3} = D_2 \quad (3.25)$$

substituindo $x_{i,1}$ da Equação (3.24) na Equação (3.25),

$$A_2 \cdot (q_1 - p_1 \cdot x_{i,2}) + B_2 \cdot x_{i,2} + C_2 \cdot x_{i,3} = D_2 \rightarrow x_{i,2} \cdot (B_2 - A_2 \cdot p_1) = D_2 - A_2 \cdot q_1 - C_2 \cdot x_{i,3}$$

rearranjando,

$$x_{i,2} = \frac{D_2 - A_2 \cdot q_1}{B_2 - A_2 \cdot p_1} - \frac{C_2 \cdot x_{i,3}}{B_2 - A_2 \cdot p_1} \quad (3.26)$$

fazendo, $q_2 = \frac{D_2 - A_2 \cdot q_1}{B_2 - A_2 \cdot p_1}$ e $p_2 = \frac{C_2}{B_2 - A_2 \cdot p_1}$. Então,

$$x_{i,2} = q_2 - p_2 \cdot x_{i,3} \quad (3.27)$$

Para o estágio 3,

$$A_3 \cdot x_{i,2} + B_3 \cdot x_{i,3} + C_3 \cdot x_{i,4} = D_3 \quad (3.28)$$

substituindo $x_{i,2}$ da Equação (3.27) na Equação (3.28),

$$A_3 \cdot (q_2 - p_2 \cdot x_{i,3}) + B_3 \cdot x_{i,3} + C_3 \cdot x_{i,4} = D_3 \rightarrow x_{i,3} \cdot (B_3 - A_3 \cdot p_2) = D_3 - A_3 \cdot q_2 - C_3 \cdot x_{i,4}$$

rearranjando,

$$x_{i,3} = \frac{D_3 - A_3 \cdot q_2}{B_3 - A_3 \cdot p_2} - \frac{C_3 \cdot x_{i,4}}{B_3 - A_3 \cdot p_2} \quad (3.29)$$

fazendo, $q_3 = \frac{D_3 - A_3 \cdot q_2}{B_3 - A_3 \cdot p_2}$ e $p_3 = \frac{C_3}{B_3 - A_3 \cdot p_2}$. Então,

$$x_{i,3} = q_3 - p_3 \cdot x_{i,4} \quad (3.30)$$

Por indução, pode-se definir,

$$p_j = \frac{C_j}{B_j - A_j \cdot p_{j-1}} \text{ e } q_j = \frac{D_j - A_j \cdot q_{j-1}}{B_j - A_j \cdot p_{j-1}} \quad (3.31)$$

então,

$$x_{i,j} = q_j - p_j \cdot x_{i,j+1} \quad (3.32)$$

Para o estágio N, a Equação (3.32) pode ser escrita como,

$$x_{i,N} = q_N \quad (3.33)$$

pois $x_{i,N+1} = 0$, conforme a Figura 3.6. Obtendo-se o valor de $x_{i,N}$, os outros valores de $x_{i,j}$, podem ser calculados sucessivamente através da equação (3.32) escrita para cada estágio j .

$$x_{i,j-1} = q_{j-1} - p_{j-1} \cdot x_{i,j} \quad (3.34)$$

A Equação (3.34) corresponde aos coeficientes da matriz tridiagonal.

No método do ponto de bolha, desenvolvido por Wang & Henke (1966), as equações são agrupadas e resolvidas seqüencialmente, exceto a equação do tipo M modificada, a qual é resolvida separadamente, para cada componente em cada estágio, pelo algoritmo de Thomas. A Figura 3.7 mostra o fluxograma do método do Ponto de Bolha.

As especificações consistem de todas as condições e localizações das alimentações, pressão para cada estágio, fluxo total de todas as correntes laterais, taxa de calor para todos os estágios exceto o estágio 1 (condensador) e estágio N (refervedor), número total de estágios, taxa de refluxo externo e taxa de vapor destilado.

Para início dos cálculos, o perfil de temperatura e as vazões de vapor ao longo da torre devem ser previamente admitidos, pois são necessários para o cálculo das constantes da equação tipo M modificada. As temperaturas em cada estágio T_j são consideradas como uma variação linear em relação ao ponto de bolha do componente mais leve no topo e o ponto de bolha do componente mais pesado no fundo. Para a vazão de vapor admite-se um perfil constante ao longo da torre.

A partir do perfil inicial de temperatura, os valores de $k_{i,j}$ podem ser calculados, admitindo valores ideais para a primeira iteração,

$$k_{i,j} = \frac{p_i^{\text{sat}}}{P} \quad (3.35)$$

onde P_i^{sat} é a pressão de vapor e P é a pressão do sistema.

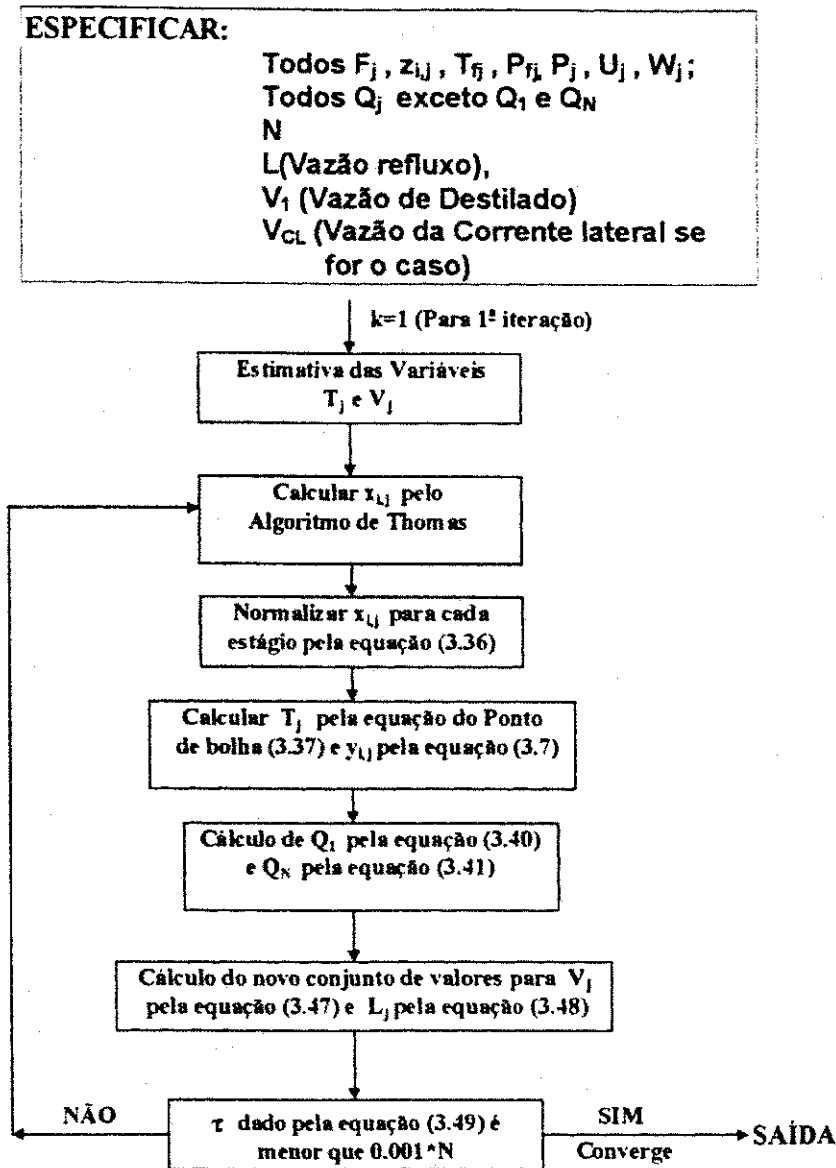


Figura 3.7 - Fluxograma do método do Ponto de Bolha.

Com os valores das constantes de equilíbrio, as composições $x_{i,j}$ podem ser calculadas pela resolução da matriz tridiagonal utilizando o algoritmo de Thomas.

A partir dos valores de $x_{i,j}$ pode-se calcular um novo conjunto de valores para as temperaturas usando as equações do ponto de bolha. Antes porém, os

valores de $x_{i,j}$ são normalizados para garantir que os valores usados no cálculo do novo conjunto de temperatura tenham soma unitária. A normalização é dada por,

$$(x_{i,j})_{\text{Normalizado}} = \frac{x_{i,j}}{\sum_i x_{i,j}} \quad (3.36)$$

As equações do ponto de bolha são obtidas combinando as Equações (3.7) e (3.8) para eliminar $y_{i,j}$ dando

$$\sum_{i=1}^c k_{i,j} \cdot x_{i,j} = 1.0 \quad (3.37)$$

Os valores de $y_{i,j}$ são determinados em conjunto com as temperaturas dos estágios, usando a equação do tipo E. Com o conjunto de valores para $x_{i,j}$, T_j , e $y_{i,j}$, calcula-se as entalpias molares das correntes líquida e vapor para cada estágio. Desde que F_1 , V_1 , U_1 , W_1 e L_1 são especificados, v_2 é obtido através do balanço global por,

$$V_2 = V_1 + L_1 + U_1 - F_1 - W_1 \quad (3.38)$$

Com o valor de v_2 e das especificações, calcula-se Q_1 e Q_N do balanço de energia. Esses valores são calculados por,

$$Q_1 = F_1 \cdot H_{F1} + V_2 \cdot H_{V2} - V_1 \cdot H_{V1} - (U_1 + L_1) \cdot H_{L1} \quad (3.39)$$

e

$$Q_N = \sum_{j=1}^N (F_j \cdot H_{Fj} - W_j \cdot H_{Vj} - U_j \cdot H_{Lj}) - \sum_{j=1}^{N-1} Q_j - V_1 \cdot H_{V1} - L_N \cdot H_{LN} \quad (3.40)$$

Um novo conjunto de V_j são calculados combinando-se a Equação (3.10) e (3.11) para eliminar L_{j-1} e L_j , os resultados são os seguintes:

$$\alpha_j \cdot V_j + \beta_j \cdot V_{j+1} = \gamma_j \quad (3.41)$$

Onde,

$$\alpha_j = H_{L_{j+1}} - H_{V_j} \quad (3.42)$$

$$\beta_j = H_{V_{j+1}} - H_{L_j} \quad (3.43)$$

$$\gamma_j = \left[\sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - V_m) - V_1 \right] \cdot (H_{L_j} - H_{L_{j-1}}) + F_j \cdot (H_{L_j} - H_{F_j}) + W_j \cdot (H_{V_j} - H_{L_j}) + Q_j \quad (3.44)$$

A Equação (3.41) é resolvida começando do topo onde V_2 é conhecido e trabalhando recursivamente estágio a estágio, até o fundo. Então,

$$V_3 = \frac{\gamma_2 - \alpha_2 \cdot V_2}{\beta_2} \quad (3.45)$$

$$V_4 = \frac{\gamma_3 - \alpha_3 \cdot V_3}{\beta_3} \quad (3.46)$$

em geral,

$$V_j = \frac{\gamma_{j-1} - \alpha_{j-1} \cdot V_{j-1}}{\beta_{j-1}} \quad (3.47)$$

As vazões de líquido ao longo da torre são obtidas da seguinte equação,

$$L_j = V_{j-1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (3.48)$$

O procedimento é repetido até o critério de convergência estabelecido ser alcançado. O critério sugerido por Wang-Henke é dado por,

$$\tau = \sum_{j=1}^N [T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)}]^2 \leq 0.01 * N \quad (3.49)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES - CURVAS RESIDUAIS

4.1 - Introdução

Segundo Douglas (1988), a separação de binários azeotrópicos em componentes puros somente é possível utilizando duas colunas de destilação ou, em alguns casos, uma coluna de destilação e um vaso de *flash*. Essa é uma generalização incorreta, pois algumas vezes podemos separar binários azeotrópicos utilizando apenas uma coluna de destilação, conforme Rooks et. al. (1996) e Brito et. al. (1997).

Colunas com retirada lateral apresentam mais alternativa em termos de composições de produto do que colunas convencionais. A composição da corrente lateral é limitada a um subconjunto de composições nos perfis da seção de retificação ou esgotamento que são constituídos aproximadamente pelos pontos singulares no mapa de curvas residuais a refluxo total. Este mapa é um quadro de todas as possíveis soluções para a equação

$$\frac{dx}{d\xi} = x - y(x) \quad (4.1)$$

e é comumente usado para exibir os limites impostos pelo equilíbrio de fase em misturas não ideais. As soluções da Equação 4.1 são as curvas residuais e é semelhante aos perfis de uma coluna operando a refluxo total. Os pontos singulares da Equação 4.1 são componentes puros e azeótropos.

4.2 – Fronteiras de Destilação

Para misturas ideais ternárias, teoricamente, pode-se usar qualquer seqüência de separação (direta ou indireta seqüências) para obter três produtos, teoricamente, puros. Entretanto, para misturas azeotrópicas, a

possibilidade de separação depende da composição de alimentação. Desta forma, é necessário entender o comportamento deste processo em mais detalhes do que o caso ideal.

Considerando uma mistura ternária constituída de acetona(1), isopropanol(2) e água(3), e plotando as composições A, B, C e D no triângulo de composições podemos observar a existência de azeótropo para a mistura binária isopropanol(2)-água(3). Isto está demonstrado na Figura 4.1.

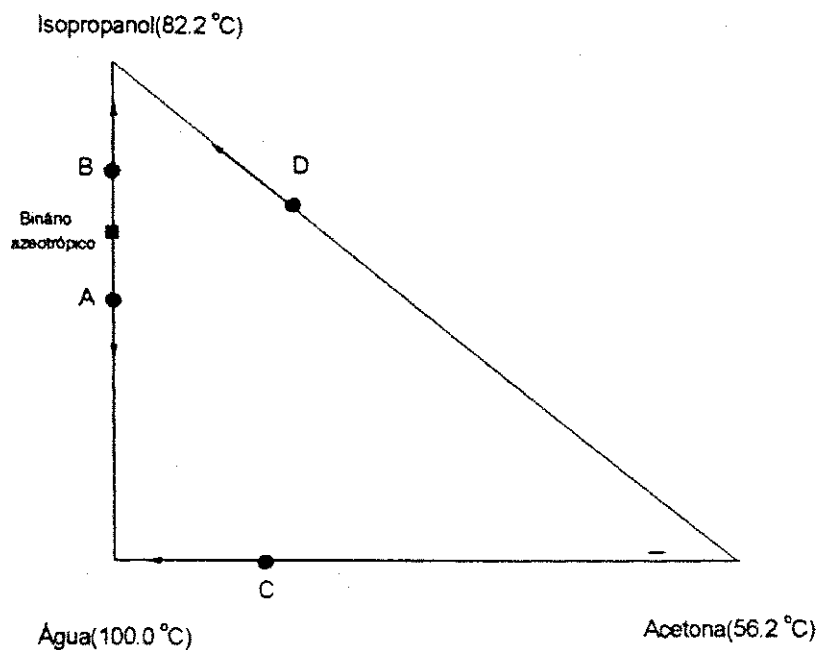


Figura 4.1 – Triângulo de Composição do Sistema Acetona(1)-Isopropanol(2)-Água(3) – Misturas Binárias

Supondo uma mistura binária que tem uma composição correspondente ao ponto A em um tanque (vaso ou pote) simples, com a injeção de calor continua, a composição do material que permanece no tanque mudará conforme a direção da seta mostrada na Figura 4.1 (na direção da água(3) que é contrária ao azeótropo binário, visto que é um azeótropo de mínimo). Uma mistura correspondente ao azeótropo isopropanol(2)-água(3) seria recuperada no topo.

Por outro lado, começando com uma mistura binária correspondente ao ponto B na Figura 4.1, quando é injetado calor, o material restante no tanque

será o isopropanol, e o produto de topo será uma também mistura correspondente ao azeótropo isopropanol(2)-água(3). Misturas binárias de acetona(1) e água(3) no ponto C ou acetona(1) e Isopropanol (2) no ponto D conduzirão para misturas finais de água(3) pura ou isopropanol puro(2), respectivamente.

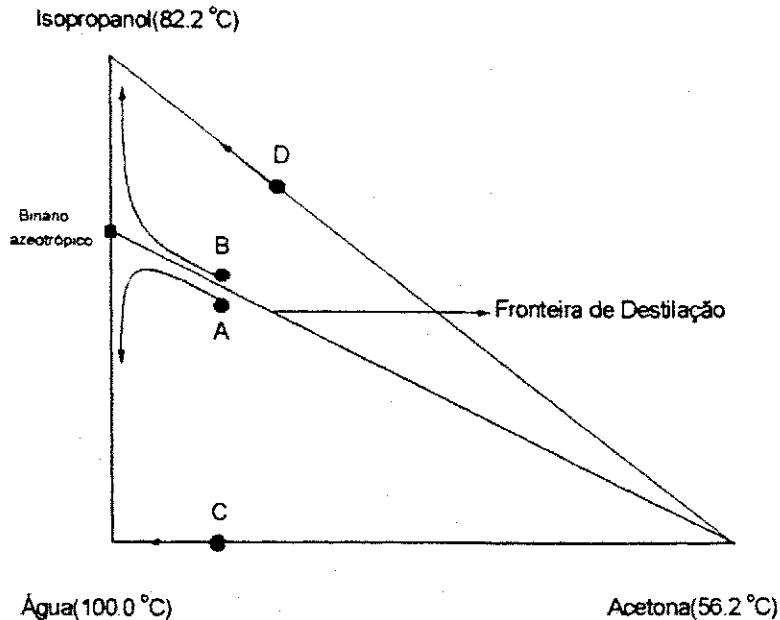


Figura 4.2 – Triângulo de Composição do Sistema Acetona(1)-Isopropanol(2)-Água(3) - Misturas Ternárias

Considerando misturas ternárias que correspondem a pontos A e B na Figura 4.2, quando aumentamos a temperatura em um tanque simples, as composições no tanque para cada mistura se aproximarão do azeótropo binário, até o ponto em que elas tenderão a colidir. Visto que a acetona(1) tem um ponto de ebulição mais baixo que o azeótropo binário, com o aumento da temperatura do tanque, as trajetórias (curvas residuais) seguirão em direção ao isopropanol(2) ou para a água(3), dependendo de que região esta alimentação está localizada. Assim, a composição final no tanque no caso B será o isopropanol(2) e no caso A será a água(3). Misturas binárias que correspondem aos pontos C e D na Figura 4.2 também resulta em isopropanol(2) ou água(3) como a composição final do tanque.

Há provas rigorosas para este tipo de comportamento, conforme Levy et al. (1985). Cada trajetória (curva residual) terá um ponto de parada que é um componente puro ou um azeótropo (estes pontos correspondem aos pontos singulares do conjunto de equações diferencial que descrevem uma destilação simples).

Quando nós consideramos mais condições iniciais, nós obtemos os resultados mostrados na Figura 4.3. Nesta Figura, observamos que há um limite de destilação que vai do azeótropo binário para acetona(1) e que divide o triângulo de composição em duas regiões distintas. Alimentações acima desta fronteira resultarão em misturas ricas em acetona(1) como produto de topo e conduzem a isopropanol(2) praticamente puro na base. Considerando que a alimentação esteja localizada abaixo da fronteira o resultado será misturas ricas em acetona(1) no topo e água(3) praticamente pura no fundo.

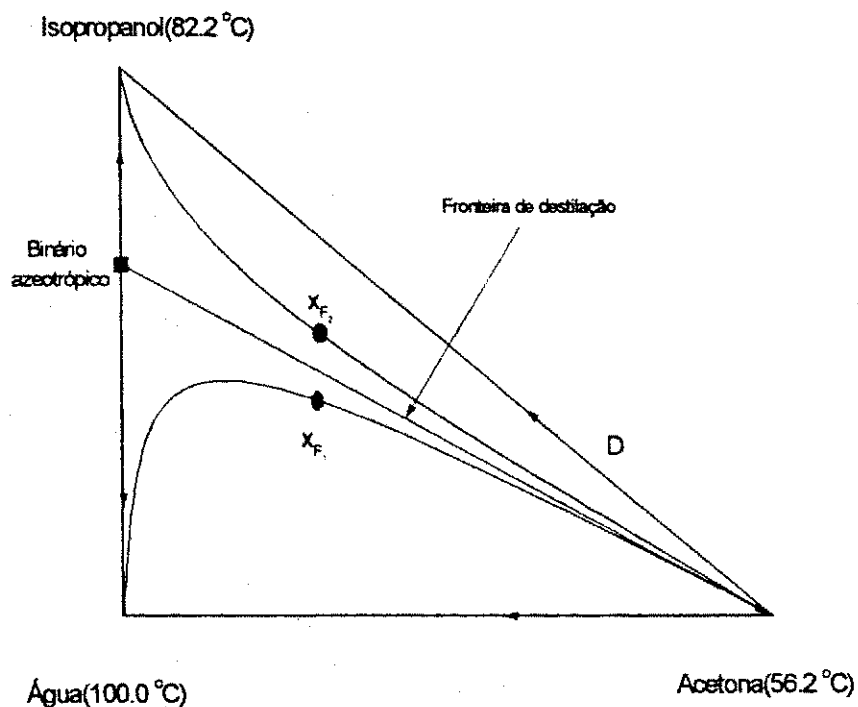


Figura 4.3 – Mapa de Curvas Residuais do Sistema Acetona(1)-Isopropanol(2)-Água(3)

4.3 – Localização da Alimentação

Considerando a separação de uma mistura com composição de x_F em duas colunas contínuas que usam uma seqüência indireta, pode-se mostrar que as composições do destilado, alimentação, e produto de base para uma única coluna estão localizados sobre uma mesma linha direta (esta é a expressão de equilíbrio material). Conseqüentemente, se nós removemos essencialmente acetona(1) praticamente pura no topo, a composição de base corresponderá ao ponto A da Figura 4.4. Se alimentarmos a mistura binária que corresponde ao ponto A em uma segunda coluna, obteremos essencialmente o azeótropo binário no topo e a água(3) praticamente pura como produto de base.

Por outro lado, começando com uma composição que corresponde a x_{F2} na Figura 4.4, obteremos acetona(1) praticamente pura como produto de topo da primeira coluna e uma mistura binária que corresponde ao ponto B na base. Quando nós alimentamos esta mistura binária em uma segunda coluna, obtemos o azeótropo binário no topo e isopropanol(2) praticamente puro na base.

A conclusão da explanação acima é: os possíveis produtos que podem ser obtidos dependem da localização da alimentação e da presença de uma fronteira de destilação.

A Figura 4.5 representa o triângulo de composição para o sistema acetato de metila(1), metanol(2) e hexano(3). Neste caso, cada par binário exibe um azeótropo, e todos os três são azeótropos de ponto de ebulição mínimo. Se nós puséssemos misturas binárias que correspondem a qualquer ponto nas extremidades do triângulo em um tanque de destilação simples, a composição do material que permanece no tanque se moverá na mesma direção do aumento da temperatura. Assim, as setas na Figura 4.5 correspondem à direção de crescimento das composições líquidas que permanecem no tanque.

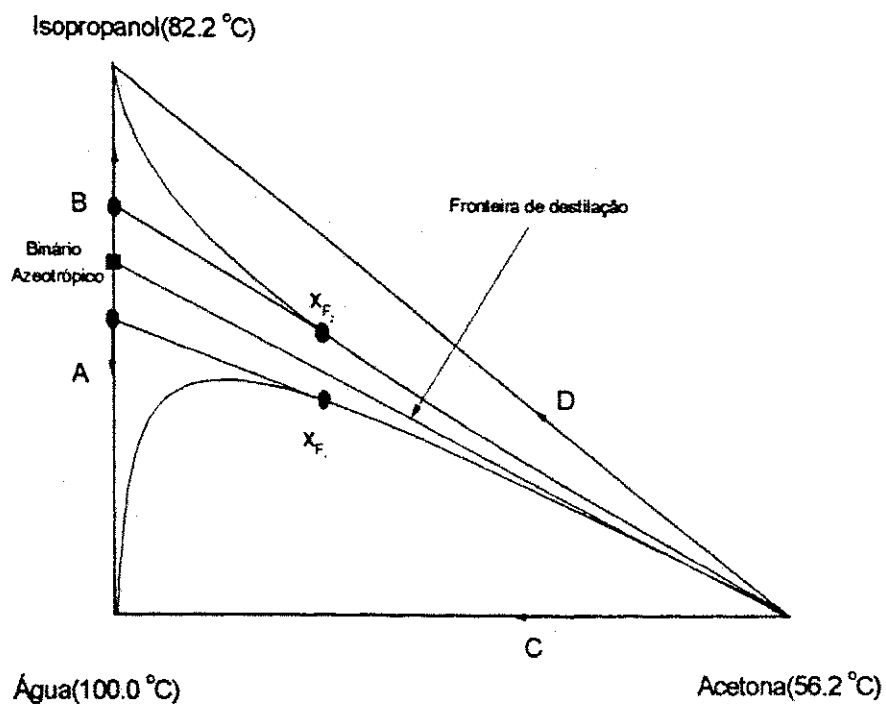


Figura 4.4 – Sequência de Duas Colunas Contínuas Para o Sistema Acetona(1)-Isopropanol(2)-Água(3)

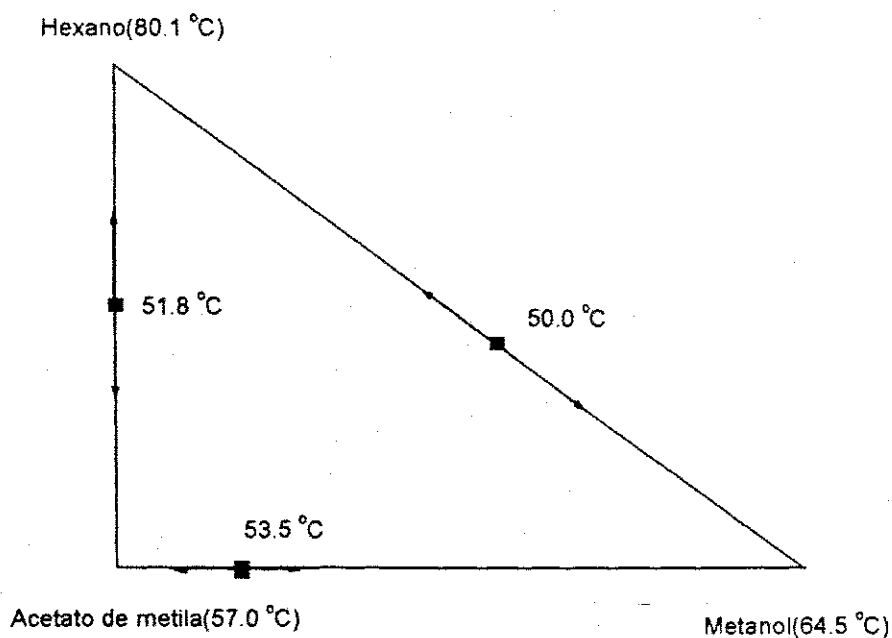


Figura 4.5 – Triângulo de Composição para Misturas Binárias Acetato de Metila-Metanol -Hexano

Quando consideramos um conjunto de misturas ternárias que estão próximas dos lados dos triângulos nós obtemos os resultados mostrados em Figura 4.6. De alguma maneira deve haver uma alimentação no interior do triângulo para as trajetórias se comportarem deste modo, o que significa que deve existir um azeótropo ternário com ponto de ebulição mais baixo que qualquer ponto de ebulição de azeótropo binário.

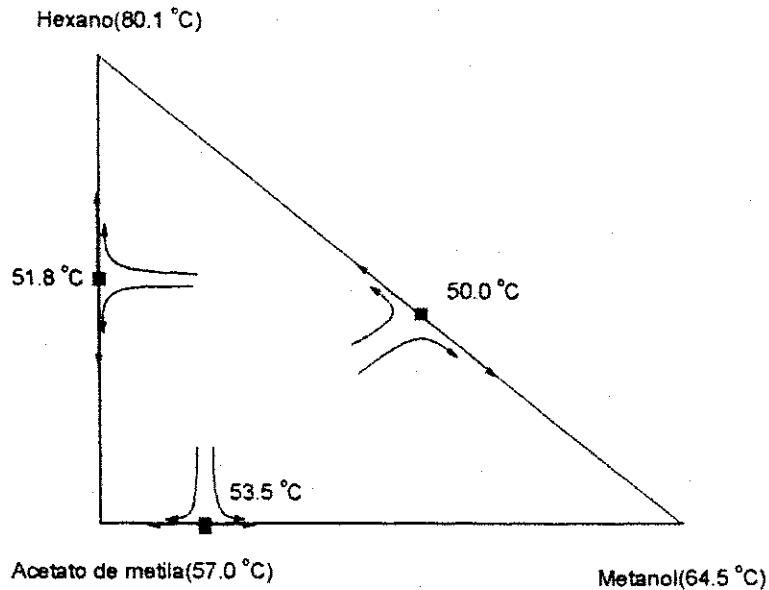


Figura 4.6 – Misturas Ternárias Para o Sistema acetato de metila(1)-metanol(2)-hexano(3)

Um mapa de curva residual que mostra mais trajetórias (curvas residuais) é mostrado em Figura 4.7. Neste caso, o triângulo está dividido em três regiões distintas: ADGE, BDGF, e CEGF. Dependendo da localização da composição de alimentação nestas regiões, nós obteremos diferentes produtos.

Verifica-se, então, que fronteiras de destilação são curvas próximas a forma de retas que ligam azeótropos binários ou ternários à componentes puros ou outros azeótropos, dividindo o triângulo de composição. Essa divisão do triângulo de composição marca a mudança de comportamento que ocorre com as curvas residuais.

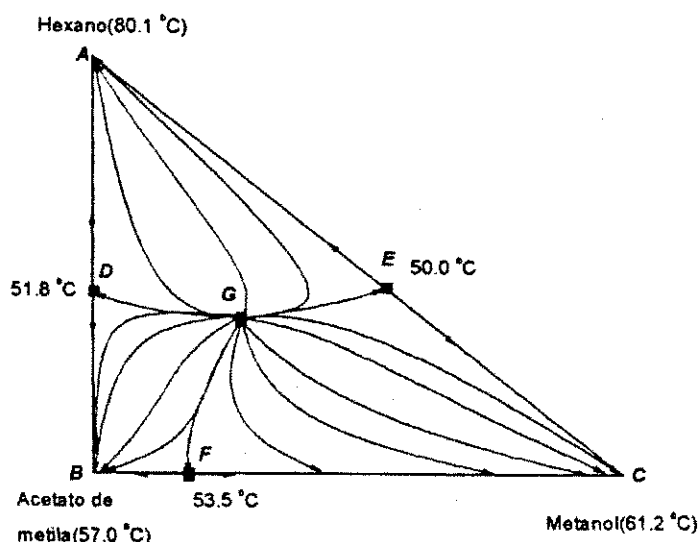


Figura 4.7 – Mapa de Curvas Residuais para o sistema Acetato de Metila-Metanol-Hexano à 1 atm de pressão total. As setas estão na direção do aumento do tempo (ou temperatura).

4.4 – Construção das Curvas Residuais

Com o programa escrito a partir do modelo mostrado no capítulo 3, a construção das curvas residuais depende apenas dos dados termodinâmicos dos componentes envolvidos.

A partir de cada curva obtida, fazemos uma análise para determinar que nova proporção entre os dois componentes do azeótropo devemos utilizar, sempre observando a tendência da última curva obtida.

Neste trabalho foram estudados os seguintes sistemas:

Sistema 1 => metanol(1) – etanol(2) – água(3)

Sistema 1.1 => etanol(1) – água(2) – etileno glicol(3)

Sistema 2 => acetona(1) – isopropanol(2) – água(3)

Sistema 2.1 => isopropanol(1) – água(2) - etileno glicol(3)

Os sistemas 1.1 e 2.1 são resultantes de processos de destilação extrativa. Deve-se observar que estes sistemas são oriundos a partir da eliminação do componente 1 dos sistemas 1 e 2, e da introdução de um

terceiro componente (solvente). As Figuras a seguir mostram os mapas de curvas residuais para cada um destes sistemas.

Observando a Figura 4.8, escolhendo uma curva residual bastante próxima da hipotenusa e partindo do componente intermediário, a curva residual apresentará uma sela representando, potencialmente, um ponto para uma retirada lateral. Neste caso, a corrente lateral seria constituída por água(1) e etanol(2) (binário azeotrópico).

Inicialmente definimos se o sistema é ideal ou não e o número de componentes. Em seguida, definimos a composição inicial do líquido a ser utilizada e a pressão do sistema. A integração da equação (4.1) ocorre até o valor de composição do mais pesado atingir um certo valor.

Na construção (gráfica) partimos com uma composição fixa do componente que não faz parte do azeótropo. Com esta composição bem próxima do vértice correspondente a este componente, fazemos a variação das outras duas composições, obtendo para cada conjunto de composições, uma curva residual.

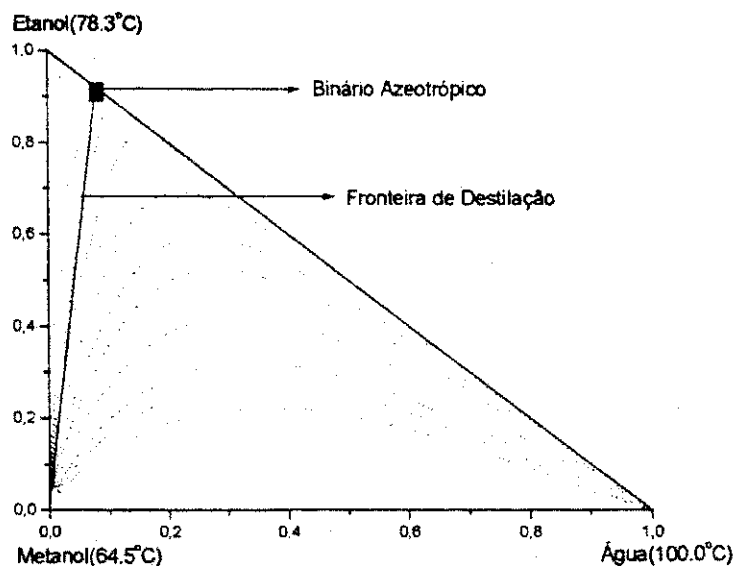


Figura 4.8 – Mapa de Curvas Residuais para o Sistema metanol(1)-etanol(2)-água(3).

A discussão anterior pode ser facilmente estendida a outras misturas não ideais e misturas contendo azeótropos e/ou fronteiras de destilação.

O sistema acetona(1) – isopropanol(2) – água(3), Figura 4.9, apresenta duas regiões de destilação. A região superior tem como vértices isopropanol(2), acetona(1), e o azeótropo de isopropanol(2)-água(3) (sela). Na região inferior os vértices são: água(3) (nó estável), acetona(1) (nó instável), e o azeótropo isopropanol(2)-água(3) (sela). Usando a mesma lógica, observamos que se o destilado está em qualquer região, nós podemos obter uma composição próxima do azeótropo binário como uma corrente lateral.

As Figuras 4.10 e 4.11 mostram sistemas onde há a presença de um componente com ponto de ebulição muito maior do que os demais, no caso o etileno glicol(3). Os mapas destes sistemas indicam que não existe a possibilidade de separação dos componentes em uma única coluna de destilação, porque as curvas residuais partem de composições binárias e terminam em composições binárias, e não em um *corner*. Este é um fato que deve ser observado com atenção, pois a separação é possível utilizando apenas uma coluna de destilação, conforme será mostrado nos próximos capítulos.

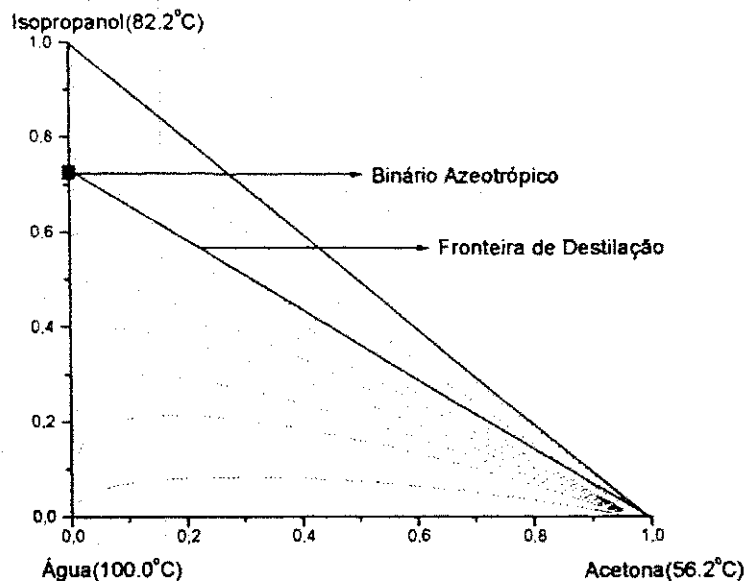


Figura 4.9 – Mapa de Curvas Residuais para o Sistema acetona-isopropanol-água.

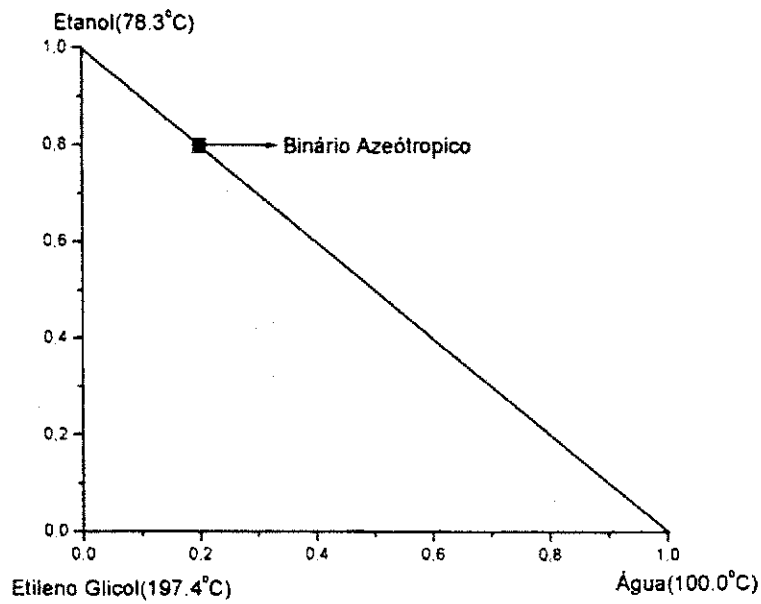


Figura 4.10 – Mapa de Curvas Residuais para o Sistema etanol(1)-água(2)-etileno glicol(3).

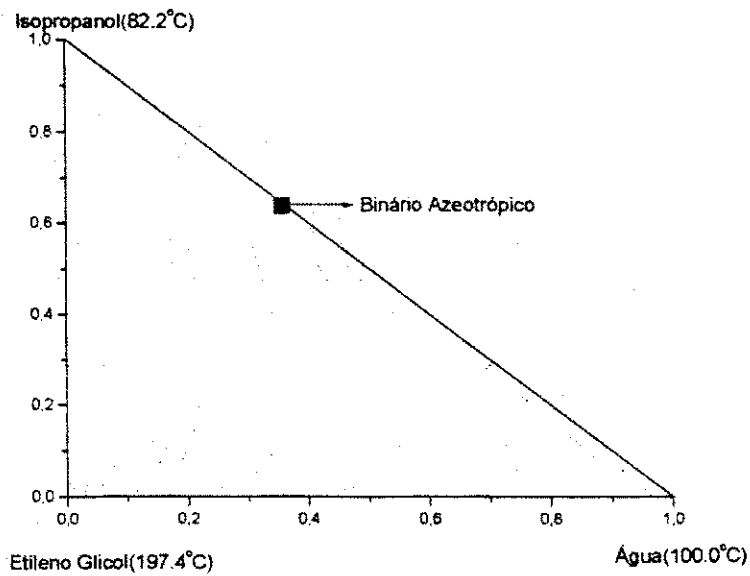


Figura 4.11 – Mapa de Curvas Residuais para o Sistema isopropanol(1)-água(2)-etileno glicol(3).

RESULTADOS E DISCUSSÕES: SISTEMA METANOL-ETANOL-ÁGUA

5.1 - Introdução

Para estudar misturas de difícil separação, inicialmente escolhemos o sistema constituído por metanol(1), etanol(2) e água(3). Neste capítulo apresentamos os resultados de simulações efetuadas para a separação deste sistema utilizando o critério de curvas residuais para definir sequências possíveis, enfatizando sempre a comparação entre coluna com corrente lateral e a coluna convencional (*two-products*).

A Figura 5.1 mostra o mapa de curvas residuais para o sistema escolhido. Na configuração convencional, a separação é conseguida utilizando-se quatro colunas de destilação, conforme mostra a Figura 5.2. Entretanto, observando a forma das curvas residuais percebe-se que podemos optar por outros tipos de configurações. As curvas formam uma "sela" onde a composição está próximo do binário azeotrópico etanol(1)-água(3). Utilizando o critério de Rooks, pode-se optar por apenas uma coluna com uma corrente de retirada lateral com composição próxima do binário azeotrópico, a qual irá alimentar a segunda coluna. Esse esquema é mostrado na Figura 5.3, a qual apresenta apenas três colunas de destilação.

As duas últimas colunas também podem ser substituídas por somente uma (Rooks et al., 1996 e Brito et al. 1997). Desta forma, a separação pode ser realizada com duas colunas, conforme apresentado na Figura 5.4. Nesta Figura, o fluxo da corrente de retirada lateral da primeira coluna está na fase líquida, e o fluxo da corrente de retirada lateral da segunda coluna, a qual representa a nova configuração para o processo de destilação extrativa, está na fase vapor. Em termos de energia, o consumo de ambas as seqüências depende da composição de alimentação da primeira coluna, como será mostrado a seguir.

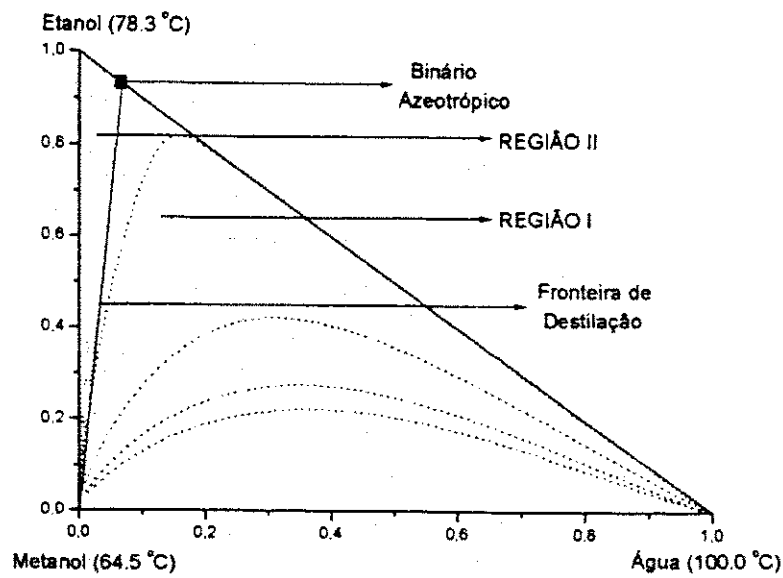


Figura 5.1 – mapa de Curvas Residuais para o Sistema Metanol(1)-etanol(2)-Água(3).

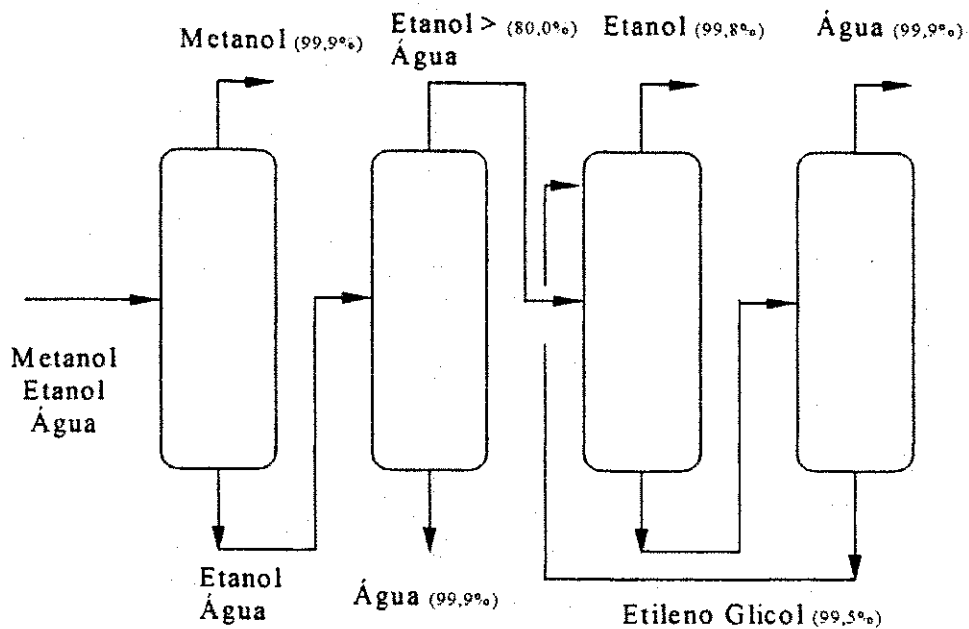


Figura 5.2 – Seqüência utilizada para a separação de metanol(1)-etanol(2)-água(3) conforme Laroche et al. (1992).

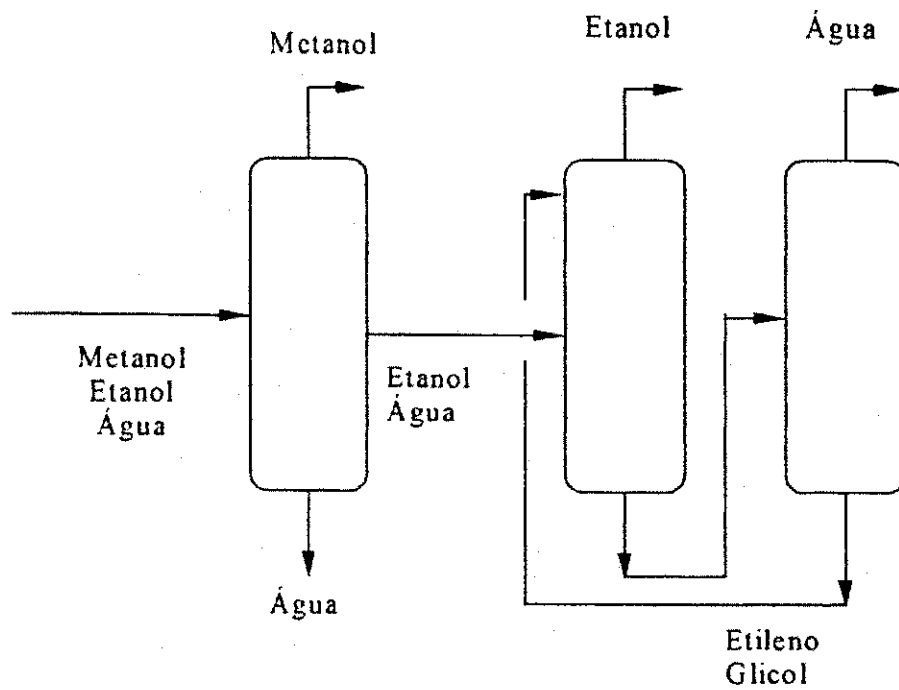


Figura 5.3 – Seqüência utilizada para a separação de metanol(1)-etanol(2)-água(3) utilizando o critério de Rooks para as duas primeiras colunas.

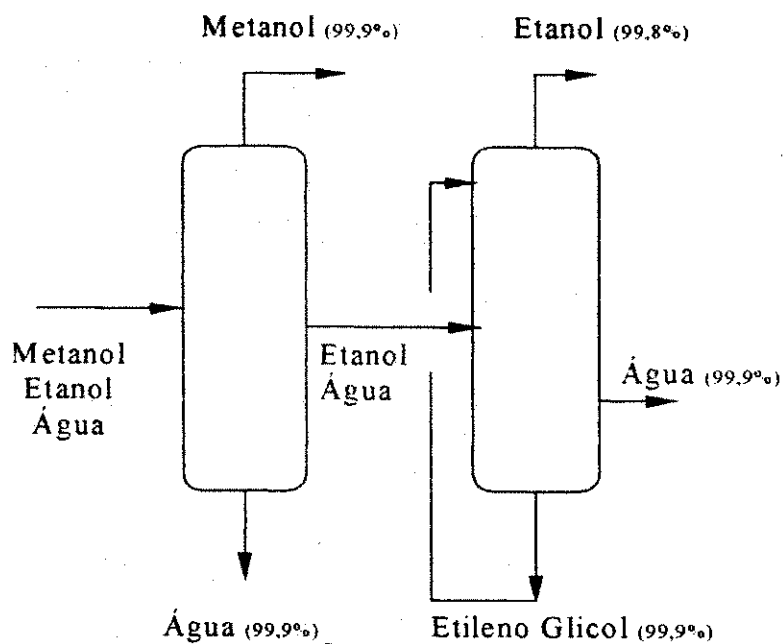


Figura 5.4 – Nova seqüência para a separação de metanol(1)-etanol(2)-água(3).

5.2 - Coluna Com Corrente Lateral Versus Coluna Convencional

As simulações foram realizadas até que se obtivesse uma composição do metanol(1) de 99,9% no mínimo e de 80,0% no mínimo, do binário azeotrópico etanol(2)-água(3) na retirada lateral ou no topo da segunda coluna da configuração convencional, para que pudesse ser alimentada na coluna extrativa, também objeto de estudo deste capítulo. Sempre que comparada as configurações, tomou-se o cuidado de obter os mesmos valores para as composições e para os fluxos.

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram os perfis de temperatura da primeira coluna da Figura 5.2 e a primeira coluna da Figura 5.4. Observamos que a seção de retificação das duas colunas apresenta o mesmo comportamento. O mesmo não pode ser dito em relação a seção de esgotamento, onde observamos um crescimento sempre constante da temperatura na coluna convencional, enquanto na coluna com corrente lateral observamos que a temperatura permanece mais ou menos constante e depois ocorre um crescimento mais brusco próximo do refeedor, devido à retirada do etanol(2) pela coluna com retirada lateral.

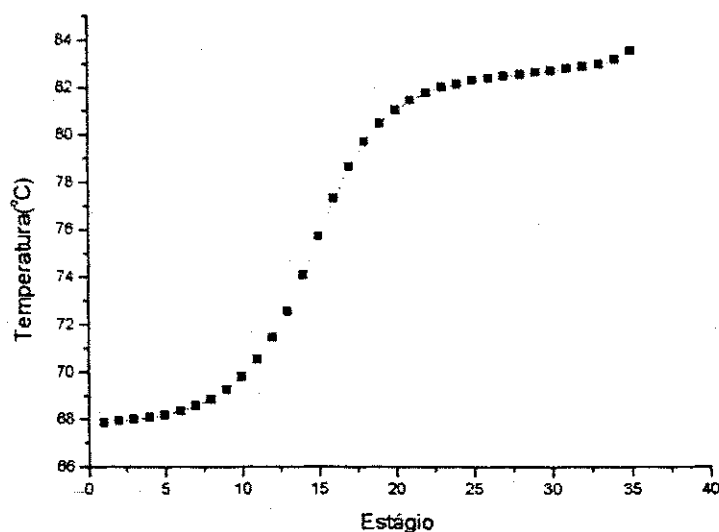


Figura 5.5 – Perfil de Temperatura da Primeira Coluna da Configuração Convencional para a alimentação 1.

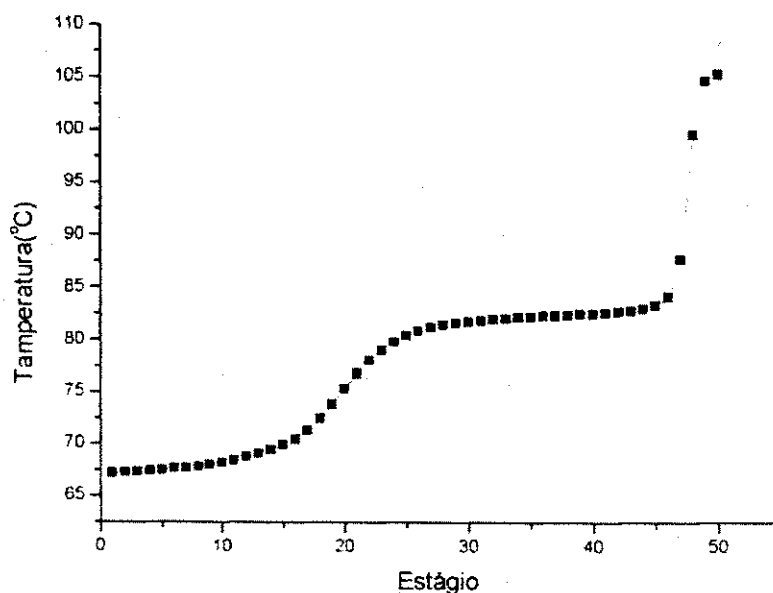


Figura 5.6 – Perfil de Temperatura da Primeira Coluna da Configuração Com corrente lateral para a alimentação 1.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram os perfis de composição da fase líquida para a primeira coluna da Figura 5.2 e a primeira coluna da Figura 5.4. A observação destes gráficos mostrou como se comporta as concentrações dos componentes presentes na mistura. Em particular, observamos no gráfico referente coluna com corrente lateral a obtenção do metanol(1) praticamente puro no topo e também, que, por volta do estágio 40, podemos obter o binário azeotrópico, praticamente sem a presença de metanol(1); além da água(3) pura na base.

Para comparar a performance da coluna com corrente lateral com uma coluna convencional, o número de estágios de ambas as seqüências são mantidos, no máximo, iguais. A performance das primeiras duas colunas, ou seja, a coluna que produz o metanol(1) e a coluna que concentra o binário azeotrópico, são comparadas conjuntamente com a coluna que possui a corrente lateral para obtenção destes mesmos produtos e as duas últimas colunas da Figura 5.2, ou seja, o processo extrativo de obtenção do etanol(2) à 99,8% é comparado com a performance da segunda coluna da Figura 5.4. A Tabela 5.1 mostra o número de estágios de cada seqüência.

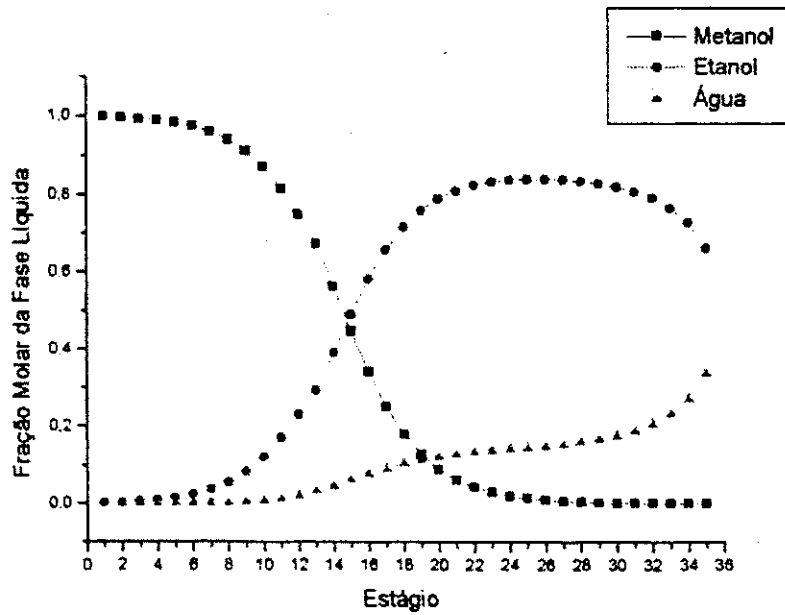


Figura 5.7 – Perfil de Composição da Primeira Coluna da Configuração Convencional para a alimentação 1.

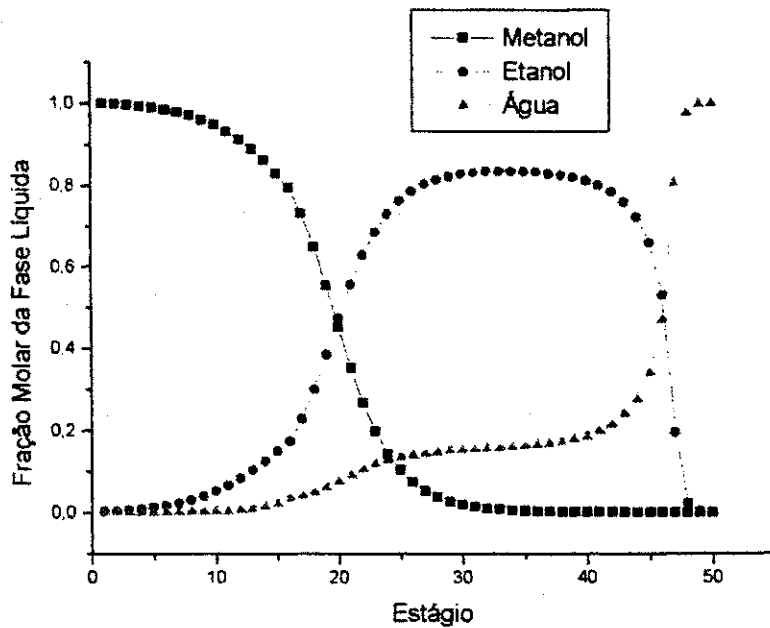


Figura 5.8 – Perfil de Composição da Primeira Coluna da Configuração Com corrente lateral para a alimentação 1.

Tabela 5.1 – Número de estágios de cada coluna.

	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
Configuração Convencional	35	15	25	15
	Coluna 1		Coluna 2	
Configuração Com corrente lateral	50		25	

As especificações para as simulações realizadas são a taxa de refluxo e a taxa do destilado. No caso da configuração com corrente lateral, a taxa da corrente lateral também é especificada.

As performances de ambas as seqüências são determinadas pela variação da composição da alimentação inicial (localização no triângulo de composições), como mostrado na Figura 5.5. O objetivo é observar a influência da localização da composição inicial no triângulo de composições. Foram, desta forma, dispostos alguns pontos no triângulo de composições com intuito de verificar as variações possíveis como se fosse uma varredura do mapa.

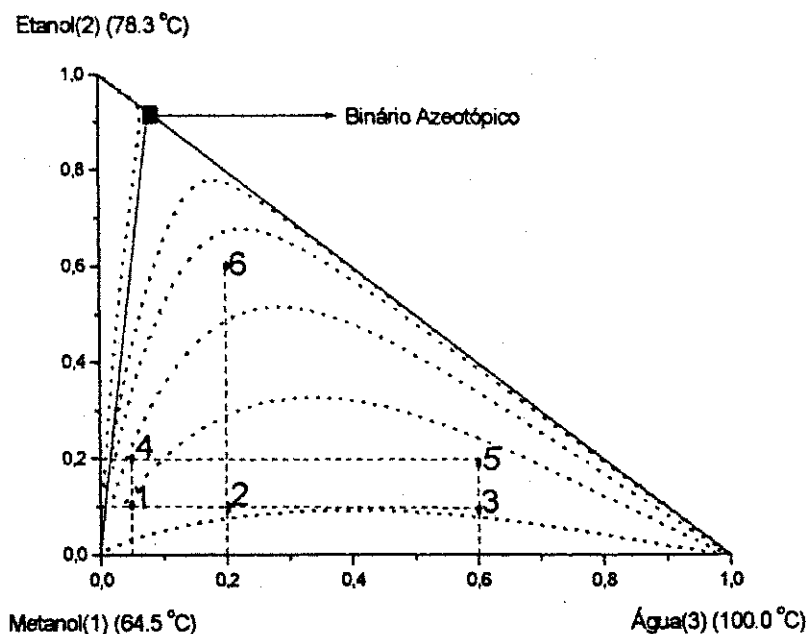


Figura 5.9 – Localização da alimentação inicial no triângulo de composição.

Observa-se no mapa de curvas residual, da Figura 5.5, que existe uma fronteira de destilação, dividindo o mapa em duas regiões. As simulações foram realizadas na região I do mapa de curvas residuais. As composições, em frações molares, de todos os produtos são mantidas iguais. A comparação é realizada considerando a fração molar do etanol(2), o componente intermediário, e a fração molar da água(3) como constantes. A Tabela 5.2 mostra o resultado em termos de consumo energético obtido para alguns valores de composição, considerando 10.0 e 20.0 % em mol de etanol(2), e considerando 5.0, 20.0 e 60.0 % em mol de água(3). Para a seqüência da Figura 5.2, nós consideramos a taxa do refeedor como a soma das taxas de consumo de energia das colunas 1 e 2.

Tabela 5.2 – Taxa de consumo energético do refeedor (Kcal/mol) – comparação como função da composição inicial da alimentação.

Alimentação	Configuração com corrente lateral	Configuração convencional
1	3.5670E4	7.5916E4
2	1.3709E5	2.2835E5
3	9.1569E5	9.3140E5
4	3.7762E4	1.6106E5
5	1.3694E6	1.2068E6
6	2.1551E5	4.1692E5

Foi tentando simular uma alimentação situada acima da fronteira de destilação (Região II) no triângulo de composições, mas não se obteve convergência.

A partir da Tabela 5.2, observamos que a taxa de consumo energético do refeedor é diretamente proporcional a fração molar da água(3). Este resultado é válido considerando 10.0 % em mol de etanol(2) para as alimentações 1, 2 e 3 e 20.0 % em mol de etanol(2) para as alimentações 4 e 5. Conforme a tabela acima, verificamos que quando caminhamos no triângulo

de composição para o lado de aumento de água(3), sempre temos o aumento de carga térmica do refeedor na mesma proporção.

Para ambas as seqüências, a taxa de consumo energético do refeedor aumenta com a taxa de refluxo. Para a configuração convencional, o refluxo aumenta, principalmente, na primeira coluna, conforme mostra a Figura 5.10 para os ponto 1, 2 e 3.

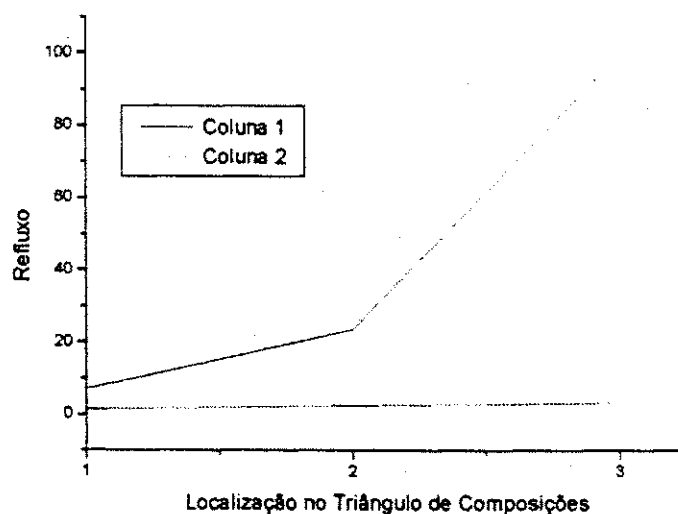


Figura 5.10 – Análise do Refluxo na Configuração *Two-Products*.

Considerando a fração molar da água como constante, ou seja, avançando no triângulo de composição no sentido de aumentar o etanol(2), conforme o resultado obtido para as alimentações 1 e 4, observamos que a taxa de consumo energético do refeedor aumenta para grandes valores de fração molar de etanol(2). O mesmo resultado é observado para as alimentações 2 e 6, conforme indicação de Rooks et al. (1996).

De acordo com a Tabela 5.2, a vantagem da coluna com corrente lateral é maior que a configuração convencional para grandes valores de fração molar de etanol(2). O comportamento é explicado pelo fato de que uma grande quantidade do binário azeotrópico etanol(2)-água(3) deve ser vaporizado na segunda coluna da configuração convencional, sendo que na coluna com corrente lateral este fluxo é obtido na fase líquida. Entretanto, este comportamento muda para grandes valores de fração molar de água(3), como mostra o resultado para as alimentações 3 e 5. Este resultado mostra o

consumo energético da coluna com corrente lateral é maior que o consumo energético da configuração convencional.

A segunda coluna na Figura 5.3 representa a nova configuração para o processo de destilação extrativa. Neste caso, a corrente lateral é na fase vapor. A taxa de alimentação do solvente é mantida igual ($S/F=0.70$) para ambas as configurações. A Tabela 5.3 mostra os resultados para a configuração nova e para a convencional. É observado que o consumo energético é próximo para as duas configurações, com alguma vantagem para a coluna com corrente lateral.

Tabela 5.3 – Taxa de consumo energético do Refervedor (Kcal/mol) – comparação para o processo de destilação extrativa.

	Binário azeotrópico (x_2)	Nova configuração	configuração Convencional
1	0.80	2.2130E4	3.1640E4
2	0.85	2.2010E4	2.9300E4

RESULTADOS E DISCUSSÕES: SISTEMA ACETONA-ISOPROPANOL-ÁGUA

6.1 - Introdução

Como continuação do estudo de misturas de difícil separação, escolhemos o sistema constituído por acetona(1), isopropanol(2) e água(3). Neste capítulo apresentamos os resultados de simulações efetuadas para a separação deste sistema utilizando critérios de curvas residuais para definir seqüências possíveis, enfatizando sempre a comparação entre a configuração com colunas com corrente lateral e a configuração com colunas convencional.

A Figura 6.1 mostra o mapa de curvas residuais para o sistema em questão. Na configuração convencional, a separação é conseguida utilizando-se quatro colunas de destilação, conforme a Figura 6.2, utilizando como solvente o ciclohexano. Como exemplo desta separação extrativa podemos citar a recuperação de Isopropanol em Indústrias petroquímicas que utilizam o processo de polimerização Ziegler-Natta "em lama", no qual o isopropanol(IPA) é adicionado para desativar os resíduos catalíticos.

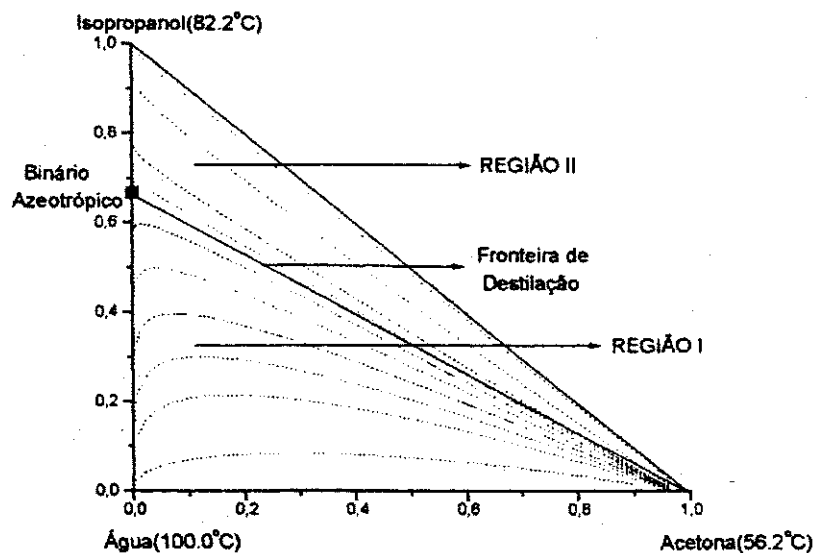


Figura 6.1 – mapa de Curvas Residuais para o Sistema Acetona(1)-Isopropanol(2)-Água(3)

Observando o tipo de solvente utilizado comumente nesta separação, verificamos pela sua especificação, que o mesmo poderia ser substituído pelo etileno glicol sem prejuízo na separação. Assim, optamos por estudar a separação extrativa do Isopropanol(2) e água(3) utilizando este novo solvente conforme a Figura 6.3. Este estudo pode viabilizar, então, um novo processo para esta separação.

Observando a forma das curvas residuais percebe-se que podemos optar por outros tipos de configurações, realizando as simulações em ambas as regiões separadas pela fronteira de destilação. Entretanto, resolvemos estudar a região situada acima desta fronteira, ou seja, a região II que é o contrário do estudado no primeiro sistema. As curvas formam uma "sela" onde a composição está próximo do binário azeotrópico isopropanol(1)-água(3). Dessa forma, pode-se optar pela retirada lateral de uma corrente com essa composição.

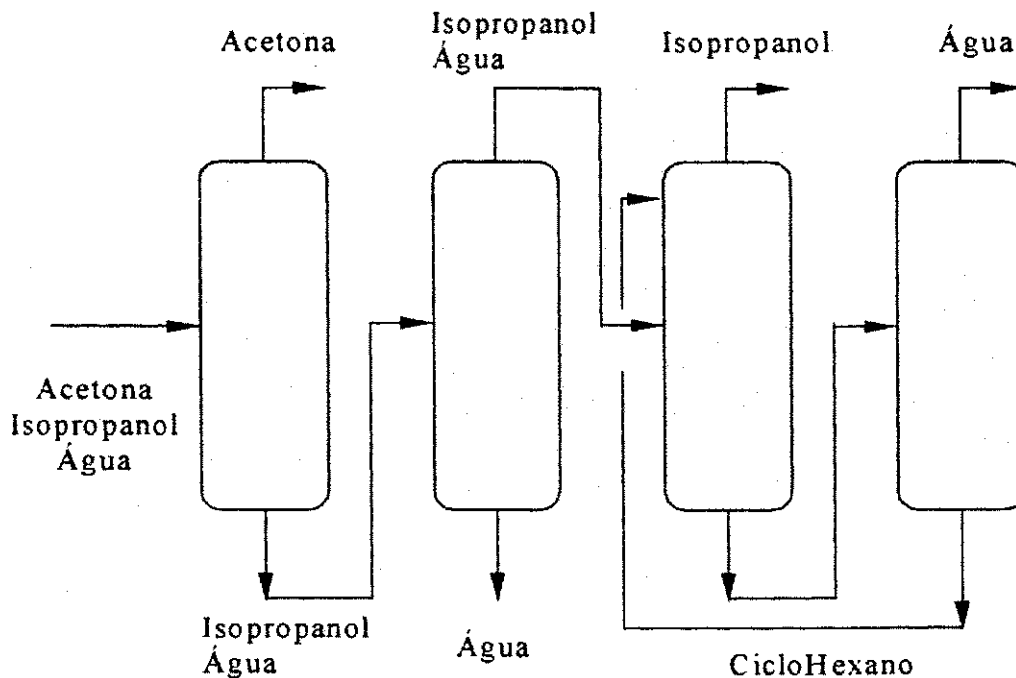


Figura 6.2 – Sequência comumente utilizada para a separação de metanol(1)-etanol(2)-água(3).

A Figura 6.4 mostra a nova proposta de processo que pode ser utilizada para a separação do sistema acetona(1)-isopropanol(2)-água(3). Entretanto,

usando o critério de Rooks et al. (1996) descrito no item 2.4, as duas primeiras colunas podem ser substituídas por apenas uma. Assim sendo, teremos nesta primeira coluna conforme Figura 6.4 uma corrente lateral composta do binário azeotrópico isopropanol(2)-água(3) que irá compor a alimentação da segunda coluna.

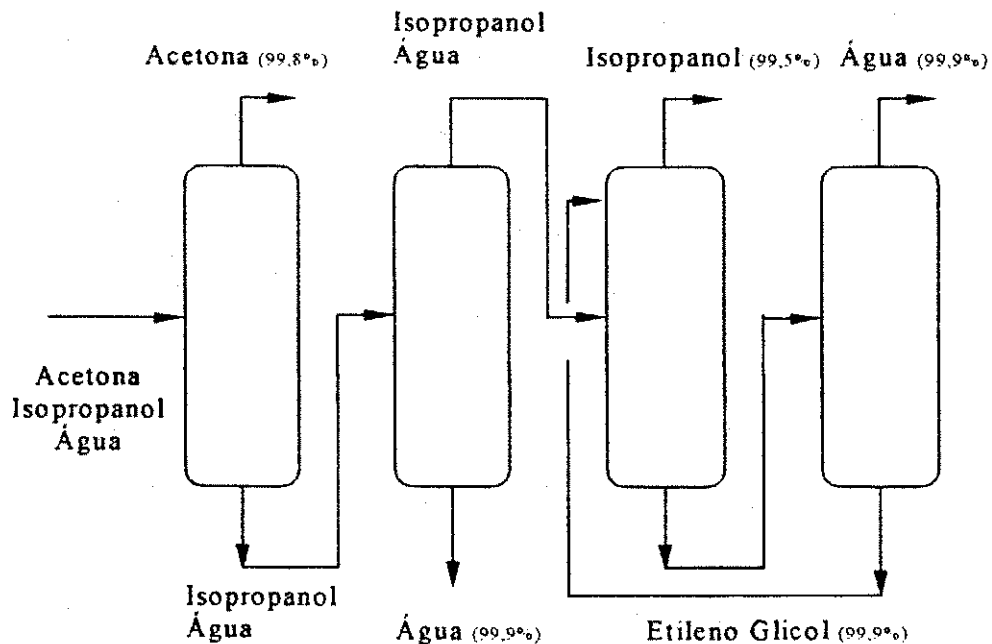


Figura 6.3 – Processo proposto para a separação da acetona(1)-Isopropanol(2)-água(3).

As duas últimas colunas também podem ser substituídas por somente uma (Rooks et al., 1996 e Brito et al. 1997). Desta forma, a separação pode ser realizada com duas colunas, conforme apresentado na Figura 6.5. Nesta Figura, o fluxo da corrente de retirada lateral da primeira coluna está na fase líquida, e o fluxo da corrente de retirada lateral da segunda coluna, a qual representa a nova configuração para o processo de destilação extrativa, está na fase vapor. Em termos de energia, o consumo de ambas as seqüências também depende da composição de alimentação da primeira coluna, como será mostrado a seguir.

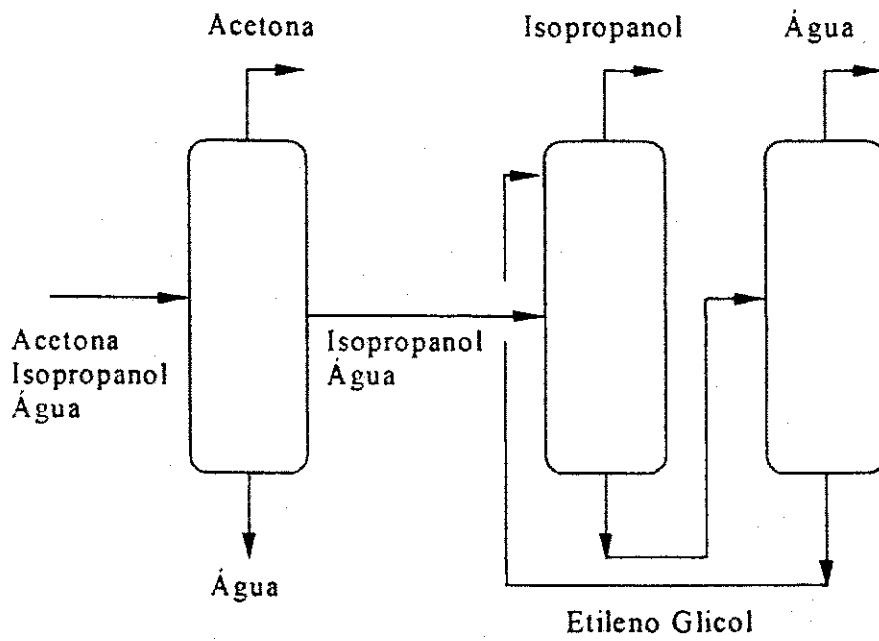


Figura 6.4 – Processo proposto utilizado para a separação de acetona(1)-isopropanol(2)-água(3) utilizando o critério de Rooks para as duas primeiras colunas.

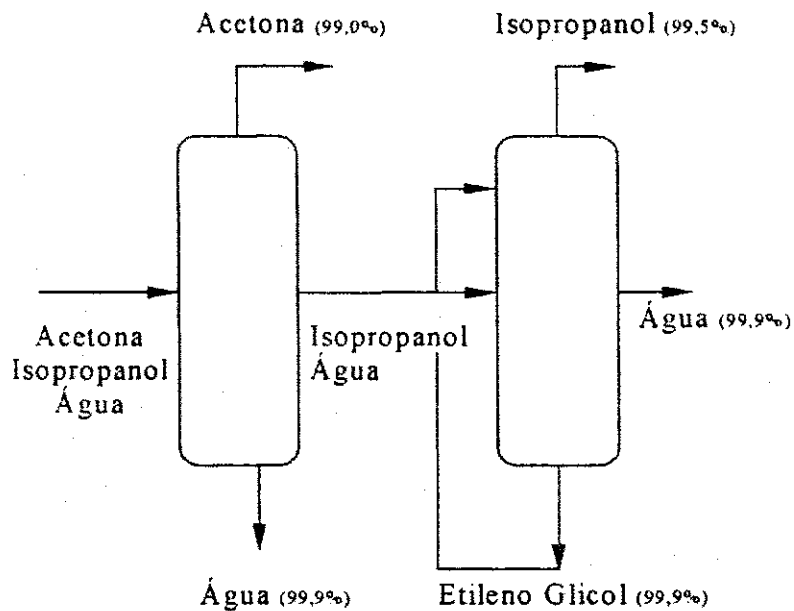


Figura 6.5 – Novo processo para a separação de acetona(1)-isopropanol(2)-água(3) utilizando o critério de Rooks para as quatro colunas iniciais e etileno glicol como solvente.

6.2 - Coluna Com corrente lateral Versus Coluna Convencional

As simulações foram realizadas até que se obtivesse uma composição do Acetona(1) de, no mínimo, 99,0% no topo, isopropanol à no mínimo 99,5% no topo da segunda coluna com corrente lateral ou na topo da quarta coluna da configuração convencional. Sempre que comparada as configurações, tomou-se o cuidado de obter os mesmos valores para as composições e para os fluxos.

As Figuras 6.6 e 6.7 mostram os perfis de temperatura da primeira coluna da Figura 6.3 e da primeira coluna da Figura 6.5. Observamos que a seção de retificação das duas colunas apresenta o mesmo comportamento. O mesmo ocorre na seção de esgotamento, o que representa uma diferença ao sistema anterior. Temos então um crescimento da temperatura, até que próximo ao estágio do refeedor ocorre uma estabilização da temperatura.

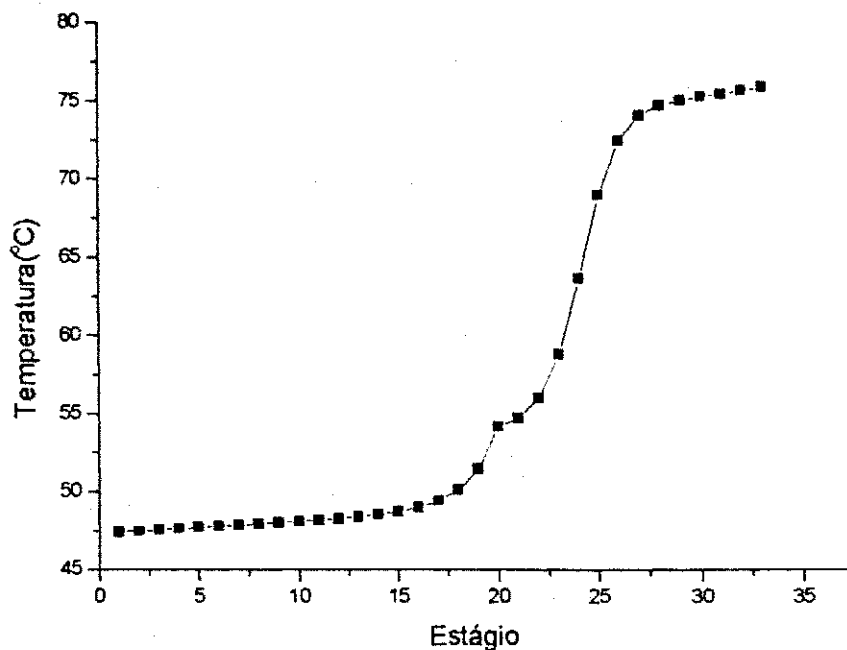


Figura 6.6 – Perfil de Temperatura da Primeira Coluna da Configuração Convencional para a alimentação 8.

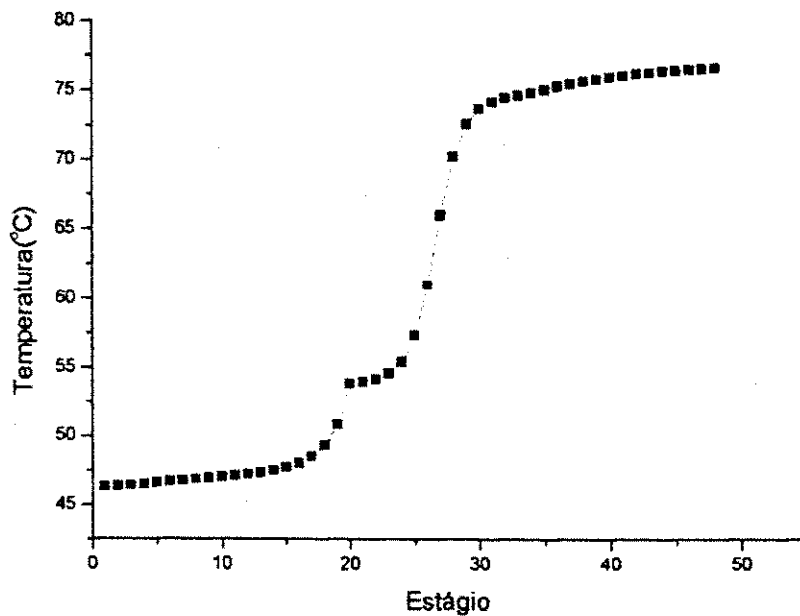


Figura 6.7 – Perfil de Temperatura da Primeira Coluna da Configuração Com corrente lateral para a alimentação 8.

As Figuras 6.8 e 6.9 mostram os perfis de composição da fase líquida para o sistema em estudo para a primeira coluna da Figura 6.3 e a primeira coluna da Figura 6.5. A observação destes gráficos mostrou como se comporta as concentrações dos componentes presentes na mistura. Em particular, observamos no gráfico referente coluna com corrente lateral a obtenção da acetona(1) praticamente pura no topo e também, que, por volta do estágio 35, podemos obter o binário azeotrópico, praticamente puro, como produto de uma corrente lateral. Além disso, podemos obter isopropanol(2), o componente intermediário, na base, e não o componente mais pesado, que também, neste caso, é a água(3). Isto se deve as mais diferentes configurações que podemos obter de acordo com a localização da alimentação no triângulo de composição.

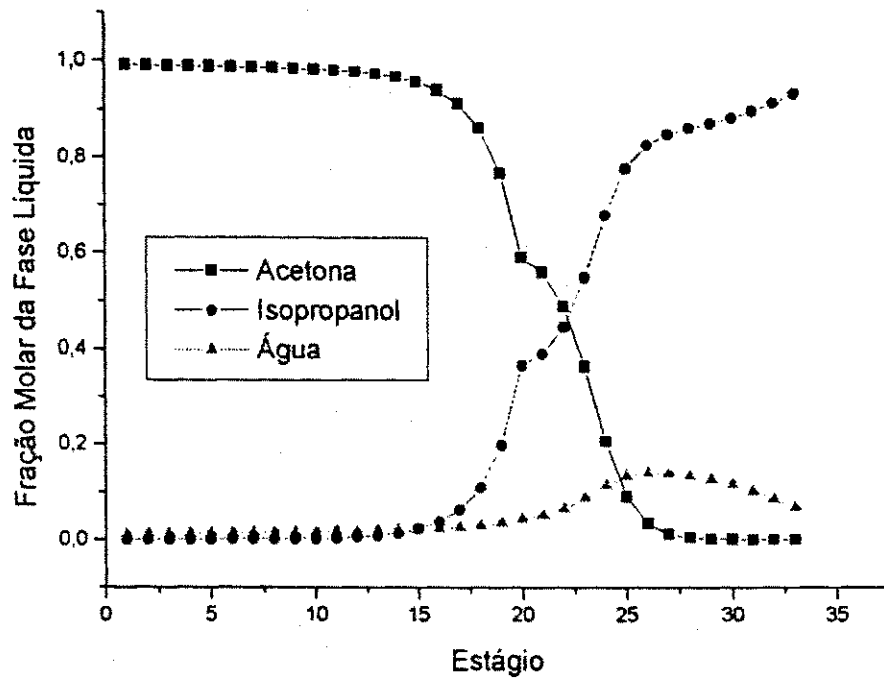


Figura 6.8 – Perfil de Concentração no Interior da Primeira Coluna da Configuração Convencional para a alimentação 8.

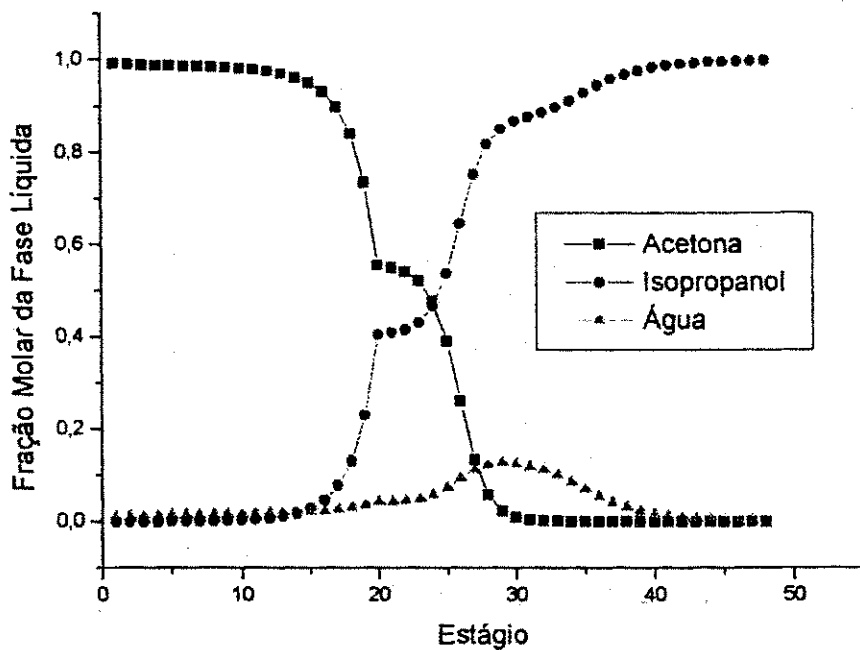


Figura 6.9 – Perfil de Concentração no Interior da Primeira Coluna da Configuração Convencional para a alimentação 8.

Para comparar a performance da coluna com corrente lateral com uma coluna convencional, o número de estágios de ambas as seqüências são mantidos, no máximo, iguais para a obtenção da acetona. A performance das primeiras duas colunas, ou seja, a coluna que produz o acetona e a coluna que concentra o binário azeotrópico são comparadas conjuntamente com a coluna que possui a corrente lateral para obtenção destes mesmos produtos e as duas últimas colunas da Figura 6.3, ou seja, o processo extrativo de obtenção do isopropanol(2) à 99,5% é comparado com a performance segunda coluna da Figura 6.5, respectivamente. A Tabela 6.1 mostra o número de estágios de cada seqüência.

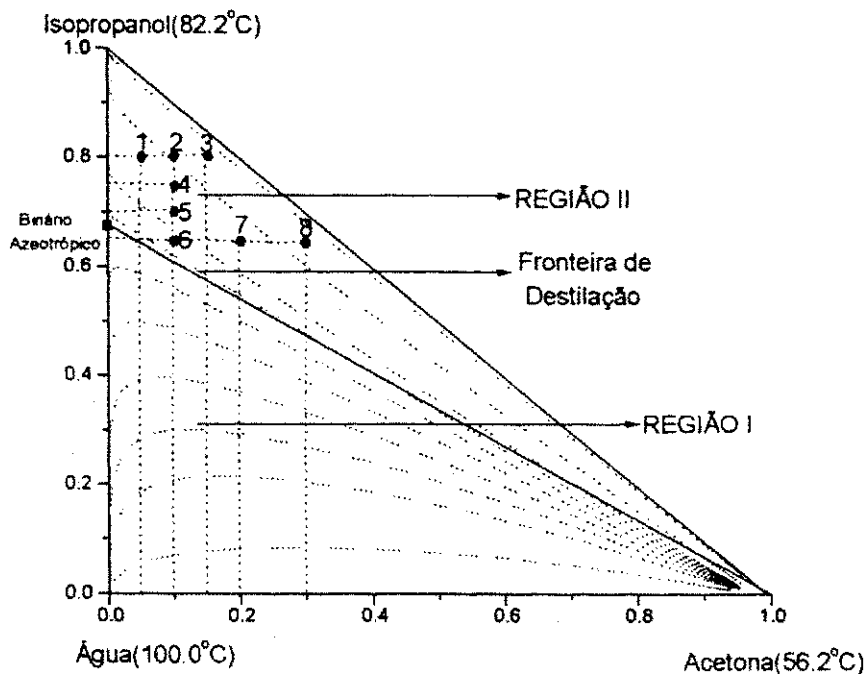


Figura 6.10 – Localização da alimentação inicial no triângulo de composição.

As especificações são as mesmas que para o sistema anterior e também é mantido o mesmo procedimento de resolução e também as mesmas considerações iniciais.

Tabela 6.1 – Número de estágios de cada coluna.

	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
<i>Configuração Convencional</i>	33	15	30	12
	Coluna 1	Coluna 2		
<i>Configuração Com corrente lateral</i>	48	30		

As performances de ambas as seqüências são determinadas pela variação da composição da alimentação inicial (localização no triângulo de composições), como mostrado na Figura 6.6. O objetivo foi observar a influência da localização da composição inicial no triângulo de composições. Foram, desta forma, disposto alguns pontos no triângulo de composições com intuito de verificar as variações possíveis como se fosse uma varredura do mapa.

Observa-se no mapa de curvas residuais da Figura 6.10, que existe uma fronteira de destilação. As simulações foram realizadas na região II do mapa de curvas residuais. As composições, em frações molares, de todos os produtos são mantidas iguais. A comparação é realizada considerando a fração molar do isopropanol(2), o componente intermediário, e a fração molar da acetona(1) como constantes. A Tabela 6.2 mostra o resultado em termos de consumo energético obtido para alguns valores de composição, 5.0 ,10.0 e 15.0 % em mol de acetona(1), considerando 10.0, 20.0 e 30.0 % em mol de acetona(1) e 65.0, 70.0, 75.0 e 80.0% de isopropanol(2). Para a seqüência da Figura 6.3, nós consideramos a taxa do refeedor como a soma das taxas de consumo de energia das colunas 1 e 2.

A partir da Tabela 6.2, observamos que a taxa de consumo energético do refeedor é diretamente proporcional a fração molar da água(3). Este resultado é válido considerando 80.0% de isopropanol(2) para as alimentações 1, 2 e 3 e 65.0% de isopropanol(2) para as alimentações 6,7 e 8. Conforme a Tabela 6.2, verificamos que quando caminhamos no triângulo de composição

para o lado de aumento da fração molar de acetona (ou seja, para o decréscimo da fração molar de água(3)), temos sempre temos a diminuição de carga térmica do refeedor na mesma proporção.

Tabela 6.2 – Taxa de consumo energético do refeedor (Kcal/mol) – comparação como função da composição inicial da alimentação.

Alimentação	Configuração com corrente lateral	Configuração convencional
1	1.2226E05	3.78E05
2	7.9040E04	2.13E05
3	5.905E04	1.30E05
4	7.921E04	2.36E05
5	7.945E04	2.47E05
6	7.827E04	2.53E05
7	7.284E04	1.45E05
8	4.65E04	8.47E04

Para ambas as seqüências, a taxa de consumo energético do refeedor aumenta com a taxa de refluxo. Para a configuração convencional, o refluxo aumenta, principalmente, na primeira coluna, conforme mostra a Figura 6.11 para os ponto 1, 2 e 3.

Considerando a fração molar da água(3) como constante, ou seja, caminhando no triângulo de composição para a diminuição de isopropanol(2), conforme o resultado para as alimentações 4 e 1. A Tabela 6.2 mostra que a taxa de consumo energético do refeedor aumenta para grandes valores de fração molar de isopropanol(2), conforme indicação de Rooks et al. (1996).

De acordo com a Tabela 6.2, a vantagem da coluna com corrente lateral é maior que a configuração convencional para grandes valores de fração molar de isopropanol(2). O comportamento é análogo as encontrado para o sistema anterior e pode explicado pelo fato de que uma grande quantidade do binário azeotrópico isopropanol(2)-água(3) deve ser vaporizado na segunda coluna da configuração convencional, sendo que na coluna com corrente lateral este fluxo

é obtido na fase líquida. Contrariamente ao resultado encontrado no sistema anterior, nesta região, este comportamento não muda para valores maiores de fração molar de água(3), como mostra o resultado para as alimentações 2, 4, 5 e 6. Este resultado mostra o consumo energético da coluna com retirada lateral é menor que o consumo energético da configuração convencional.

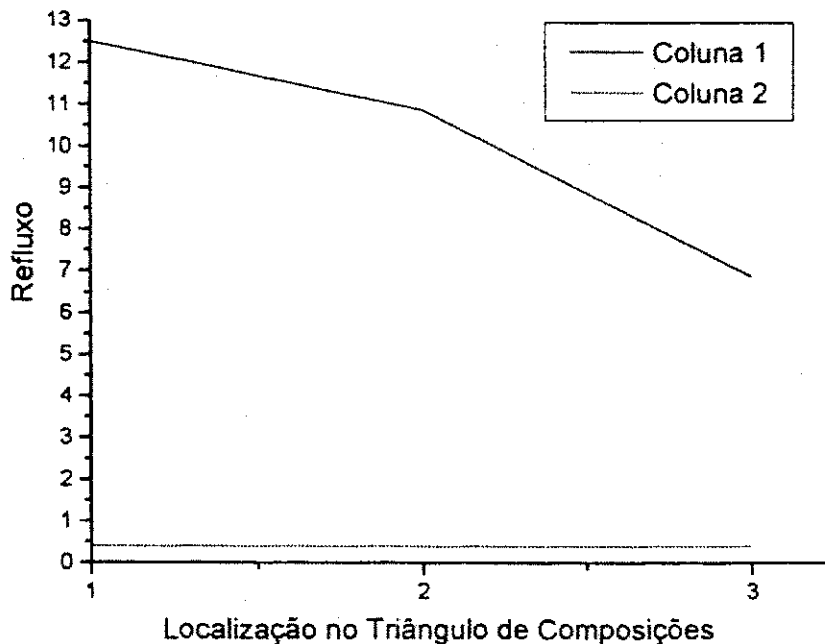


Figura 6.11 – Análise do Refluxo na Configuração Convencional.

A segunda coluna na Figura 6.5 representa a nova configuração para o processo de destilação extrativa. Neste caso, a corrente lateral está na fase vapor. O taxa de alimentação do solvente é mantida igual ($S/F=1.10$) para ambas as configurações. A Tabela 6.3 mostra os resultados para a nova configuração e para a configuração convencional. É observado que o consumo energético é muito próximo para as duas configurações. Neste caso, a energia é principalmente consumida durante a vaporização da água(3). Mas contrariamente ao caso anterior a coluna convencional apresenta uma vantagem em relação a coluna com corrente lateral, o que por si só não inviabiliza a coluna com corrente lateral, visto que só é necessária uma só coluna para a separação.

Tabela 6.3 – Taxa de consumo energético do Refervedor (Kcal/mol) –
comparação para o processo de destilação extrativa.

	Binário azeotrópico (x_2)	Nova configuração	configuração <i>Convencional</i>
1	0.60	5.4108E+04	1.1300E+04
2	0.65	5.6500E+04	1.1400E+04

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1. – Conclusões

Este trabalho mostra a performance de dois tipos colunas de destilação: com e sem retirada lateral. Para as colunas com retirada lateral ainda foi avaliada possibilidade de se obter um componente puro ou mistura binária. A principal ferramenta utilizada foram os mapas de curvas residuais.

As curvas residuais mostraram ser uma ferramenta eficiente para a definição de seqüências de separação. Entretanto, devemos ter cuidado ao utilizá-las, pois a análise de alguns mapas podem levar a conclusões equivocadas em termos de possibilidade de separação.

Os resultados obtidos para os sistemas em estudo, metanol(1)-etanol(2)-água(3) e acetona(1)-isopropanol(2)-água(3), mostram que a corrente lateral na fase líquida pode ser obtida na fase líquida, mesmo abaixo da alimentação.

Em termos de consumo energético, a amplitude da vantagem da coluna com retirada lateral depende da localização da alimentação no triângulo de composição. Para alimentações localizadas próximas do eixo etanol(2)-água(3) a vantagem da coluna com retirada lateral é pequena. No meio do triângulo, a vantagem da coluna com corrente lateral se torna maior do que a configuração convencional.

A nova configuração do processo de destilação extrativa representa uma excelente alternativa para este processo de destilação extrativa. Além de eliminar a coluna de recuperação, o número de estágios são, no mínimo, iguais para ambas as configurações. No caso do sistema etanol(1)-água(2)-etileno glicol(3), o consumo de energia é um pouco menor do que a seqüência convencional.

É proposto, ainda, um novo processo para a separação de acetona, isopropanol e água utilizando etileno glicol como solvente, que pode vir a se tornar uma excelente alternativa.

Foram obtidos resultados semelhantes para os dois casos. Os resultados obtidos para o sistema acetona(1)-isopropanol(2)-água(3) demonstraram a veracidade dos resultados obtidos para o primeiro sistema no que diz a respeito a separação de misturas de baixa volatilidade relativa. Entretanto o consumo energético foi maior para a coluna com retirada lateral.

7.2 – Sugestões Para Trabalhos Posteriores

Como sugestão para trabalhos posteriores citar:

- Encontrar uma metodologia mais simplificada para o estudo das curvas residuais.
- Estudar as curvas residuais para outros sistemas.
- Estudar as curvas residuais para sistemas quartenários, ou seja, estudá-las no espaço de composição.
- Estudar o comportamento transiente das colunas com retirada lateral e das colunas convencionais para sistemas idênticos e com mesma especificação.
- A partir do estudo do comportamento transiente das colunas, estudar sistemas de controle eficientes para tais colunas.
- Verificar o custo das colunas em questão
- Otimização das simulações realizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- BLACKADDER, D.A. & NEDDERMAN, R.M.**, *"Manual de Operações Unitárias"*, Hemus Editora Ltda, 1982.
- BLACK, C.**, *"Distillation Modelling of Ethanol Recovery and Dehydration Process for Ethanol and Gasohol"*, Chem. Eng. Prog., 76(9),78, 1980.
- BEKIARIS, N., MESKI, G.A. AND MORARI, M.**, *"Multiple Steady State in Heterogeneous Azeotropic Distillation"*. Ind. Eng. Chem. Res., 35, 1996.
- BRITO, R.P.**, *"Modelagem Dinâmica, Simulação e Avaliação de Uma Nova Configuração do Processo de Destilação extrativa"*, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 1997.
- BRITO R.P., MACIEL, M.R.W. AND MEIRELLES, A.**, *"New Extractive Distillation Configuration for Separating Binary Azeotropic Mixtures"*. First European Congress on Chemical Engineering, Florença, Italy, May 04-07, 1997.
- COSTA, N.A.**, *"Simulação do processo de Destilação com Recompressão Mecânica do Vapor para Produção de etanol"*, Dissertação de mestrado, UFPB, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 1993.
- COULSON, J.M., RICHARDSON, J.F., BACKHURST, J.R. & HARKER, J.H.**, *"Chemical Engineering"*, Butterworth-Heinemann, 1991, 4^a ed.
- DOHERTY, M.F.**, *"The Presynthesis Problem for Homogeneous Azeotropic Distillation Has a Unique Explicit Solution"*. Chemical Engineering Science, 40, 1885-1889, 1985.
- DOHERTY, M.F. AND PERKINS, J.D.**, *"On the Dynamic of Distillation Processes – I"*. Chemical Engineering Science, 33, 281-301, 1978.
- DOHERTY, M.F. AND CALDALORA, G.A.**, *"Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation. 3. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extrative Distillation"*. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1985, 24, 474-485.
- DOUGLAS, J.M.**, *"Conceptual Design of Chemical Processes"*; MacGraw-Hill, New York, 1988.

- FIDKOWSKI, Z.T., MALONE, M.F. AND DOHERTY, M.F., "Computing Azeotropes in Multicomponent Mixtures", Computers Chem. Eng., 17, 1141-1155, 1993.
- FOUCHER, E.R., DOHERTY, M.F. AND MALONE, M.F., "Automatic Screening of Entrainers for Homogeneous Azeotropic Distillation", Ind. Eng. Chem. Res., 29, 760, 1991.
- FOUST, A.S., WENZEL, L.A., CLUMP, W.C., MAUS, L. & ANDERSEN, L.B., "Princípios das Operações Unitárias", Guanabara Dois, 1982, 2^a ed.
- GLINOS, K AND MALONE, M. F., "Minimum Vapour Flows in a Distillation Column With Side-Stream Stripper", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 1985.
- GMEHLING, J. AND ONKEN, U., "Vapor-Liquid Equilibrium - Data Collection", Dechema Chemistry Data Series, 1981, 1987.
- HENLEY, E.J., SEADER, J.D., "Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering", Harlwl, November, 1991.
- HINDMARSH, A.C., "Odepack - a Systematized Collection of ODE Solvers". Scientific Computing, North-Holland, amsterdam, 55-64, 1987.
- HINDMARSH, A.C., "ODEPACK - Ordinary differential Solver Package", Lawrence Livermore Laboratory, University of California, 1982.
- HOANH, N. PHAM AND DOHERTY, M.F.. "Design and Syntesis of Heterogeneous Azeotropic Distillation - I". Chemical Engineering Science, 45, 7, 1823-1836, 1990.
- JACOBSEN. E.W., LAROCHE, L. , ANDERSEN, H.W. AND MORARI, M., "Robust Control of Homogeneous Azeotropic Distillation". Presented at the AIChE Annual Meeting, Chicago, 1990.
- JULKA, V. AND DOHERTY M.F., "Geometric Nonlinear - Analysis of Multicomponent Nonideal Distillation - A Simple Computer - AIDED - Design Procedure". Chem. Eng. Sci., 48, 1367-1391, 1993.
- KNAPP, J.P. AND DOHERTY, M.F., "Thermal Integration of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences". AIChE J., 36, 7, 1990.
- KNAPP, J.P. AND DOHERTY, M.F., "A New Pressure-Swing-Distillation Process for Separating Homogeneous Azeotropic Mixtures". Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1992.

- KNAPP, J.P. AND DOHERTY, M.F., "Minimum Entrainer Flows for Extractive Distillation: a Bifurcation Theoretic Approach". AIChE Journal, 40, 1994.
- KNIGHT, J.R. AND DOHERTY, M.F., "Optimal Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences". Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1989.
- LAROCHE, L., BEKIARIS, N., ANDERSEN, H.W. AND MORARI, M., "Homogeneous Azeotropic Distillation: Separability and Flowsheet Synthesis". Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1992.
- LEVY, S.G., VAN DONGEN D.B. AND DOHERTY M.F., "Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation – II. Minimum Reflux Calculation for Nonideal and Azeotropic Columns" Ind. Eng. Chem. Fundam., 1985.
- LYNN, S. AND HANSON, D.N., "Multieffect Extractive Distillation for Separation Aqueous Azeotropes", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 24, 1986.
- MAGNUSSEN, T.M., MICHELSEN, L. AND FREDENSLUND, AA., "Azeotropic Distillation Using UNIFAC". Inst. Chem. E. Symp. Ser., 56 4.2, England, 1979.
- MEIRELLES, A., WEISS, S. AND HERFURTH, H., "Ethanol Dehydration by Extractive Distillation". J. Chem Tech Biotechnol, 53, 268, 1992.
- MEIRELLES, A. AND TELIS, V., "Mass Transfer in Extractive Distillation of Ethanol/Water by Packed Columns". Journal of Chemical Engineering of Japan, 27, 6, 1994.
- MELO, D.N.C., "Simulação e Otimização do processo de Destilação extrativa com Integração Energética para Produção do Etanol Anidro", Dissertação de mestrado, UFPB, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 1998.
- NIKOLAIDES I.P. AND MALONE, M.F., "Approximate Design of Multiple-Feed/Side-Stream Distillation Systems", Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1839-1845, 1987.
- PERRY, R.H. & GREEN, D.W., "Chemical Engineers Handbook", Ed. Guanabara Dois, 1984.
- PERRY, R.H. & CHILTON, C.H., "Manual de Engenharia Química", Ed. Guanabara Dois, 1980, 5ª ed.
- PINTO, F.S.L., BRITO, J.S.P., FOSSY, M.F. AND BRITO, R.P., "Performance of Side-Stream Distillation Columns for the Separation of azeotropic Mixtures",

- ICheaP-4, The fourth Italian Conference on Chemical and Process Engineering, Florence, May 02-05, 1999.
- PROKOPAKIS, G.J. AND SEIDER, W.D.**, "Dynamic Simulation of Azeotropic Distillation Towers", *AIChE Journal*, 29, 06, 1983.
- ROOKS, R.E.**, "Feasibility and Column Sequencing for the Distillation of Homogeneous Multicomponent Azeotropic Mixtures", PhD Thesis, Univ. of Massachusetts, Amherst (1997).
- ROOKS, R.E., MALONE, M.F. AND DOHERTY, M.F.**, "A Geometric Design Method for Side-Stream Distillation Columns". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 3653- 3664, 1996.
- ROOKS, R.E., JULKA, V., DOHERTY, M.F. AND MALONE, M.F.** "Structure of Distillation Regions for Multicomponent Azeotropic Mixtures". *AIChE Journal*, 44, 06, 1998.
- ROVAGLIO, M AND DOHERTY, F.M.**, "Dynamics of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns". *AIChE J*, 36, 1, 1990.
- SARGENT, R.W.H.**, "A Funcional Approach to Process Synthesis and its Application to Distillation Systems", *Computers Chem. Eng.*, 22, 31-45, 1998.
- SCHREINEMAKERS, F.A.H.**, *Phys Chem*. 1901, 36, 257.
- SILVA, L.M.D.**, "Análise da viabilidade Econômica do Sistema de Recompressão Mecânica do Vapor para Produção do etanol Hidratado", Dissertação de mestrado, UFPB, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 1998.
- SMITH, J.M. & VAN NESS, H.C.**, "Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química", Guanabara Dois, 1980, 3^a ed.
- TEDDER, D. W. AND RUDD, D. F.**, 1978, "Parametric Studies in Industrial Distillation: Part I Design Comparisons", *AIChE Journal*, 24.
- VAN DONGEN, D.B.**, "Distillation of Azeotropic Mixtures. The application of Simple-Distillation Theory to the Design of Continous Processes". Ph.D. Dissertation, University of Massachusetts, Amherst, 1982.
- VAN DONGEN, D. B. AND DOHERTY, M. F.**, "Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation – 1. Problem Formulation for a Single Column", *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 24, 1985.

VAN DONGEN, D.B. AND DOHERTY, M. F., *"On the Dynamics of Distillation Processes 5"*, Chem. Eng. Sci., 39, 1984,

WAHNSCHAFFT O.M., RUDULIER J.L. AND WESTERBERG, A.W., *"A Problem Decomposition Approach for the Synthesis of Complex Separation Processes with Recycles"*, Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1121-1141, 1993.