

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

APLICAÇÃO DE COLUNAS DE MÚLTIPLO-EFEITO NA DESTILAÇÃO
DO SISTEMA ETANOL-ÁGUA. ECONOMIA DE ENERGIA.

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGE-
NHARIA.

LEONEL TEIXEIRA PINTO

FLORIANÓPOLIS - SC

1987

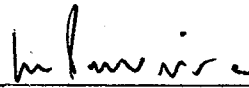
APLICAÇÃO DE COLUNAS DE MÚLTIPLO-EFEITO NA DESTILAÇÃO
DO SISTEMA ETANOL-ÁGUA. ECONOMIA DE ENERGIA.

LEONEL TEIXEIRA PINTO

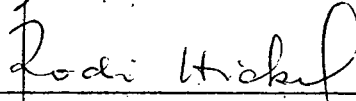
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

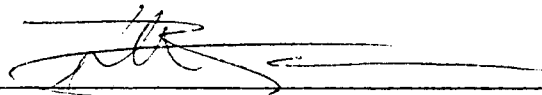
Especialidade Engenharia de Produção e aprovada em sua forma fi-
nal pelo Programa de Pós-Graduação.



Prof. João A. F. da Rocha Pereira, Ph.D.
Orientador

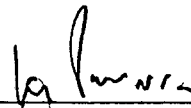


Prof. Rodi Hickel, L.D.
Co-Orientador

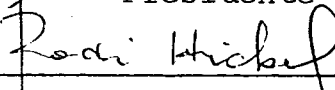


Prof. Ricardo Miranda Barcia, Ph.D.
Coordenador do Curso

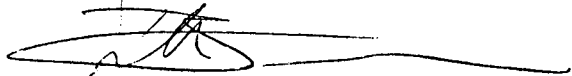
EXAMINADORA:



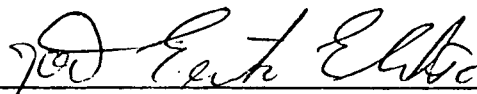
Prof. João A. F. da Rocha Pereira, Ph.D.
Presidente



Prof. Rodi Hickel, L.D.



Prof. Ricardo Miranda Barcia, Ph.D.



Prof. João Ernesto Castro, M.Sc.



0.255.905-1

UFSC-BU

À minha mãe, Jahir

À minha esposa, Irani

Aos meus filhos

Ana Carolina

Maria Fernanda

Rodrigo

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da UNICAMP, pela orientação prestada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, da UFSC.

Ao Departamento de Engenharia Química, da UFSC.

Aos professores Agenor Furigo Júnior, Ariovaldo Bolzan, Luismar Marques Porto e a todos os colegas que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	página
SIMBOLOGIA	x
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Importância do Trabalho	2
1.2 - Objetivo do Trabalho	4
1.3 - Organização do Trabalho	4
CAPÍTULO 2 - DESTILAÇÃO COM MÚLTIPLO-EFEITO	
ANÁLISE DA LITERATURA	7
CAPÍTULO 3 - MÉTODO DE CÁLCULO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO	
MULTICOMPONENTE	18
3.1 - Introdução	19
3.2 - Balanço de massa por componente ($K = 1$)	22
3.3 - Balanço de energia ($K = 2$)	23
3.4 - Condições de equilíbrio com eficiência de estágio de Murphree ($K = 3$)	25
3.5 - Vetor das funções discrepâncias	27
3.6 - Conclusão	31
CAPÍTULO 4 - CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES	33
4.1 - Introdução	34
4.2 - Análise termodinâmica da fase vapor	34
4.3 - Análise termodinâmica da fase líquida	41
4.3.1 - Cálculo de ϕ_i^S	44
4.3.2 - Cálculo de P_i^S	44

4.3.3 - Cálculo de γ_i	45
4.4 - Cálculo do equilíbrio líquido-vapor	45
4.5 - Conclusão:	47
 CAPÍTULO 5 - MÉTODO NUMÉRICO	 49
5.1 - Introdução	50
5.2 - Detalhamento do método numérico	50
5.3 - Cálculo dos valores iniciais para as variáveis (\underline{x}^0)	56
5.4 - Regra de parada	58
5.5 - Otimização do número de estágios (N)	59
5.6 - Conclusão	61
 CAPÍTULO 6 - COLUNA DE DESTILAÇÃO CONVENCIONAL	
ANÁLISE DOS RESULTADOS	62
6.1 - Introdução	63
6.2 - Perfil de temperatura	65
6.3 - Perfil de composição	66
6.4 - Número de estágios de equilíbrio (N)	67
6.4.1 - Influência da temperatura de alimenta- ção (T_f)	79
6.4.2 - Influência da razão de refluxo (R)	80
6.4.3 - Influência da composição da alimentação (C_f)	80
6.5 - Razão entre o calor fornecido no refeedor (Q_R) e o calor retirado no condensador (Q_C)	82
6.5.1 - Influência da temperatura de alimenta- ção (T_f)	83
6.5.2 - Influência da razão de refluxo (R)	83
6.5.3 - Influência da composição da alimenta- ção (C_f)	83
6.5.4 - Valores de Q_R/Q_C obtidos no trabalho	86

6.6 - Energia requerida no refervedor (Q_R)	86
6.6.1 - Influência da temperatura de alimenta- ção (T_f)	87
6.6.2 - Influência da razão de refluxo (R)	88
6.6.3 - Influência da composição da alimentação (C_f)	93
6.7 - Conclusão	93
 CAPÍTULO 7 - SELEÇÃO DE ALTERNATIVAS NA DESTILAÇÃO COM MÚLTIPLO-EFEITO	 95
7.1 - Introdução	96
7.2 - Sistema de duplo-efeito simples	98
7.3 - Sistemas de duplo-efeito com integração material	98
7.4 - Sistemas com múltiplos-efeitos	103
7.5 - Outros tipos	103
7.6 - Conclusão	104
 CAPÍTULO 8 - CÁLCULO DOS SISTEMAS COM MÚLTIPLO-EFEITO	 107
8.1 - Introdução	108
8.2 - Decisões preliminares	108
8.3 - Primeiro arranjo em múltiplo-efeito (ME_1)	110
8.4 - Segundo arranjo em múltiplo-efeito (ME_2)	111
8.5 - Terceiro arranjo em múltiplo-efeito (ME_3)	114
8.6 - Sub-rotina para a simulação dos arranjos em múltiplo-efeito	114
8.6.1 - Cálculo da pressão de funcionamento de cada coluna	116
8.6.2 - Cálculo da vazão de alimentação de cada coluna	119
8.6.3 - Cálculo das energias envolvidas nos ar- ranjos em múltiplo-efeito	121

8.7 - Parâmetros para a avaliação do trabalho	121
8.8 - Conclusão	123
CAPÍTULO 9 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	125
9.1 - Introdução	126
9.2 - Pressão na segunda coluna (P_i)	126
9.2.1 - Arranjo ME_1	127
9.2.2 - Arranjo ME_2	128
9.2.3 - Arranjo ME_3	128
9.3 - Número de estágios (N)	128
9.4 - Distribuição da vazão de alimentação	129
9.4.1 - Influência da temperatura de alimenta- ção (T_f)	130
9.4.2 - Influência da composição de alimenta- ção (C_f)	133
9.4.3 - Influência da razão de refluxo (R)	133
9.5 - Composição do destilado final (X_d)	136
9.6 - Energia requerida no refeedor (Q_R)	137
9.7 - Energia recuperada no refeedor (E_r)	137
9.7.1 - Influência da vazão de alimentação (V_f)	140
9.7.2 - Influência da temperatura de alimenta- ção (T_f)	141
9.7.3 - Influência da composição da alimenta- ção (C_f)	145
9.7.4 - Influência da razão de refluxo (R)	147
9.8 - Energia recuperada no condensador (E_c)	147
9.8.1 - Influência da vazão de alimentação (V_f)	148
9.8.2 - Influência da temperatura de alimenta- ção (T_f)	149
9.8.3 - Influência da composição de alimenta- ção (C_f)	151

9.8.4 - Influência da razão de refluxo (R)	153
9.9 - Conclusão	153
9.9.1 - Variação de E_r e E_c segundo o número de efeitos	154
9.9.2 - Comparação entre os arranjos com duplo-efeito (ME_1 e ME_2)	155
9.9.3 - Configurações de máxima e mínima economias	156
9.9.4 - Consumos de energia não considerados ...	156
9.9.5 - Disponibilidades de energia não consideradas	157
CAPÍTULO 10 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	159
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	164
APÊNDICES	167

SIMBOLOGIA

LETRAS ROMANAS

A_i, B_i, C_i	constantes de Antoine; segundo a equação (4.30).
A_n, B_n, C_n	submatrizes da matriz jacobiana; definidas pela equação (5.9)
B	segundo coeficiente virial; segundo a equação (4.14)
B_{ij}	segundo coeficiente virial cruzado; segundo a equação (4.17)
C_f	composição da alimentação (qualquer unidade)
D	vazão molar de destilado; calculado pela equação (6.1)
E_c	redução da energia a ser removida no condensador, em porcentagem; definido pela equação (8.12)
E_r	redução da energia requerida no refeedor, em porcentagem; definido pela equação (8.11)
$F; F_n$	vazão molar total de alimentação, na coluna ou no estágio n.
F_i	vazão molar total do componente i alimentado na coluna.
$f_{n,i}$	vazão molar do componente i alimentado no estágio n
$F_k(n, i)$	função discrepância do componente i, no estágio n, do tipo k

$\underline{F}(\underline{x})$	vetor coluna com as $(2M + 1) N$ funções discrepância; definido pelas equações (3.23) e (5.4)
f^V	fugacidade total na fase vapor
$f_i^V, f_i^L, f_i^{id}, f_i^O, f_i^S$	fugacidade do componente i , na fase vapor (V), na fase líquida (L), numa solução ideal (id), no estado de referência (o) e na saturação (s)
G	energia livre de Gibbs
\bar{G}_i	energia livre de Gibbs parcial molar do componente i
G^E	energia livre de Gibbs de excesso
H_n^V, H_n^L, H_n^F	entalpias totais da fase vapor (V), da parte ideal da fase líquida (L) e da alimentação (F), no estágio n
h^{id}	entalpia ideal molar da fase líquida
h^E	entalpia molar de excesso da fase líquida
h_i^V, h_i^L	entalpia molar do componente i , puro, vapor (V), líquido (L)
I	matriz identidade; usada na equação (5.11)
$\underline{J}(\underline{x})$	matriz jacobiana; definida pela equação (5.2)
$K_{n, i}$	razão de equilíbrio de fases, do componente i , no estágio n ; definida na equação (3.11)
L	matriz quadrada, triangular inferior; ver equações (5.10) e (5.11)

L_n	vazão molar total do líquido, no estágio n
$l_{n,i}$	vazão molar do componente i , no líquido, no estágio n
M	número de componentes
ME_1	primeiro arranjo de múltiplo-efeito
ME_2	segundo arranjo de múltiplo-efeito
ME_3	terceiro arranjo de múltiplo-efeito
N	número total de estágios
n	estágio genérico
P	pressão absoluta do sistema
P_{c_i}	pressão crítica do componente i
P_i^S	pressão de saturação do componente i
P_i	pressão absoluta na coluna i ; $i = 1, 2, 3$
Q_c	energia a ser retirada no condensador, para a destilação convencional; calculada pela equação (3.9)
Q_c^k	energia a ser retirada no condensador, para o arranjo em múltiplo-efeito k ; $k = 1, 2, 3$
Q_{c_i}	energia a ser retirada no condensador, para a coluna i , à vazão de alimentação, $V = 10^4$ mol/h
Q_R	energia requerida no refeedor, para a destilação convencional; calculada pela equação (3.8)

Q_R^k	energia requerida no refervedor, para o arranjo em múltiplo-efeito k ; $k = 1, 2, 3$
Q_{R_i}	energia requerida no refervedor, para a coluna i , ã vazão de alimentação, $V = 10^4$ mol/h
R	constante universal dos gases ou razão de refluxo
S_n^L, S_n^V	vazão molar total da retirada lateral no estágio, na fase líquida (L) ou vapor (V)
$s_{n,i}^L, s_{n,i}^V$	vazão molar do componente i , na retirada lateral no estágio n , na fase líquida (L) ou vapor (V)
T	temperatura absoluta do sistema
T_B	temperatura na base da coluna (refervedor)
T_{c_i}	temperatura crítica do componente i
T_D	temperatura do destilado
T_f	temperatura de alimentação
T_T	temperatura no topo da coluna (condensador)
T_w	temperatura do produto de fundo
T_o	temperatura de referência
V	volume total do sistema ou vazão molar total de alimentação ou volume molar
V_f	vazão molar de alimentação
V_n	vazão molar total de vapor originada do estágio n

$v_{n,i}$	vazão molar do componente i na fase vapor, originada do estágio n
\bar{V}_i	volume parcial molar do componente i
W	vazão molar total do produto de fundo
\underline{X}	vetor coluna com os $(2M + 1) N$ variáveis; definido pela equação (3.24)
$x_{n,i}$	fração molar do componente i na fase líquida, no estágio n
x_f, x_d, x_w	fração molar do componente mais volátil, na alimentação (f), no destilado (d), no produto de fundo (w)
$y_{n,i}$	fração molar do componente i na fase vapor, no estágio n
$y_{n,i}^*$	fração molar de equilíbrio no estágio n , para o componente i , na fase vapor
U	matriz quadrada, triangular superior; ver equações (5.10) e (5.12)

LETRAS GREGAS

γ_i	coeficiente de atividade do componente i ; definido pela equação (4.22)
δ	precisão computacional
ΔU_{jk}	parâmetro binário do modelo UNIQUAC
$\eta_{n,i}$	eficiência de Murphree no estágio n , para o componente i
μ_i^L, μ_i^V	potencial químico do componente i , respectivamente, na fase líquida e na fase vapor
τ	resíduo das correções; definido pela equação (5.24)
ϕ_i	coeficiente de fugacidade do componente i ; definido pela equação (4.8)
ϕ_i^S	coeficiente de fugacidade do componente i , na saturação

RESUMO

O objetivo do presente trabalho é realizar um estudo detalhado da técnica de destilação com múltiplo-efeito, voltado à economia de energia, verificando a influência, no seu consumo de parâmetros tais como razão de refluxo, composição e temperatura de alimentação e pressão da coluna.

O sistema escolhido para ser usado foi o etanol-água, destilado até a obtenção do azeótropo.

É realizada a simulação de uma coluna de destilação convencional, de múltiplos estágios. Como modelo termodinâmico para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor foi usada a equação virial, com seus coeficientes previstos pelo método de Hayden e O'Connell para a fase vapor e, para a fase líquida, o método UNIQUAC. O problema matemático é solucionado pelo método de Newton-Raphson generalizado, através da tridiagonalização de sua matriz jacobiana. O sistema de simulação é o mais geral possível, permitindo que a particularização, com a especificação do número e tipo dos componentes, seja levada a efeito a nível de dados de entrada.

O estudo está restrito à destilação com duplo e triplo efeitos simples, sem integração material entre as colunas.

Os resultados obtidos em três arranjos são muito promissores, já que apontam reduções na quantidade de vapor de aquecimento, sempre superiores a 40%, para o duplo-efeito, e a 54% para o triplo-efeito. Por outro lado, para a economia da água de refrigeração, os ganhos ultrapassam sempre, respectivamente, 49 e 67%.

As pressões envolvidas são próximas da atmosférica e verificou-se que os resultados são independentes da vazão de alimentação.

ABSTRACT

The purpose of this investigation is to conduct in depth a study of the subject of multicomponent distillation, with saving of energy, verifying the influence, in the consumption of constants such as reflux ratio feed composition and temperature and column pressure.

The system selected to be used was the ethanol-water distillate until the obtaintion of the azeotropic.

The simulation of a conventional multiple stage column is investigated.

The virial equation, with predictable coeficients, by the method of Hayden & O'Connell for vapor and liquid phase by the UNIQUAC method was utilized as thermodinamic model to calculate the liquid-vapor equilibrium. The mathematic problem is solved by the method of Newton-Raphson, by means of tridiagonal Jacobian matrice form. The simulation system is the most General possible, allowing that a particularization with number and type of components specification, be concluct of input data level effect.

The study is restricted to simple and double effect distillation without material integration between the columns.

The results obtained in three systems are very promissing, since they indicate reductions in the amount of heating steam always superior to 40 and 54% to double and triple effect respectively. On the other hand, to save refrigeration water, the yields always exceed 49 and 67% respectively.

It was verified that the results are independend of the feed ratio and the pressures envolved are close to the atmospheric value.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Importância do Trabalho

Um perfil do consumo de energia Americano⁽¹¹⁾ realizado pela Merix Corp., com o apoio do Departamento de Energia, mostrou que a parcela consumida diretamente por equipamentos de destilação foi de 2.10^{15} Btu em 1976. Isto representava aproximadamente 3% do consumo total de energia dos EUA naquele ano. Deste estudo verifica-se que uma redução de 10% na quantidade de energia usada na destilação equivale a uma economia de 10^5 bbl/dia de óleo, ou a 500 milhões de dólares por ano. Sob o ponto de vista da indústria, a participação da destilação é ainda maior. O mesmo trabalho mostra que se situa no intervalo de 25 - 40%, quando se considera apenas as indústrias químicas e petrolíferas.

Estudos realizados em outros países chegam à conclusões semelhantes. Como exemplo na República Federal da Alemanha estima-se que 60 - 80% da energia consumida na indústria química é usada para a geração de vapor⁽¹⁴⁾. A maior parte deste vapor serve para aquecer os refeedores das colunas de destilação. Segundo outro trabalho patrocinado pela indústria daquele País⁽¹³⁾, esta parcela representa 6% de toda a energia consumida na RFA.

Pode-se supor que no Brasil o panorama não seja muito diferente, graças à grande importância que possui atualmente a indústria do álcool para a sua economia.

Este excessivo consumo de energia pelos equipamentos de destilação se deve à sua característica fundamental: uma grande necessidade de vapor de aquecimento aliada à baixíssima eficiência termodinâmica. Em casos extremos a eficiência termodinâmica pode ser inferior a 2⁽²⁰⁾, o que significa que 98% da energia utilizada no processo pode ser perdida por ineficiência no processo de separação ou perdas de calor.

Este enorme consumo de energia concentrado numa única operação industrial, aliado à sua ineficiência termodinâmica, passou a atrair os pesquisadores, principalmente após a crise de petróleo ocorrida na primeira metade da década passada. Assim, uma grande quantidade de estudos começaram a surgir, inicialmente propondo alternativas para a destilação e em seguida, analisando cada uma delas. As principais técnicas alternativas propostas foram a extração líquido-líquido e a cristalização, entre outras, além de métodos para melhor aproveitamento da energia na própria destilação, tais como a recompressão a vapor e a destilação com múltiplo-efeito.

A técnica da destilação com múltiplo-efeito tem interessado muitos pesquisadores e indústrias, uma vez que requer pequeno investimento de capital⁽¹⁰⁾ e por ter mostrado, em todas as análises preliminares já levadas a efeito, ser uma possibilidade atrativa para economia de vapor. No entanto, ainda não existe um trabalho que apresente um estudo detalhado da influência dos diversos parâmetros de projeto no seu consumo de energia. Isto se deve a que inicialmente se concentraram os esforços em métodos de melhor aproveitamento do calor que não exigissem modificações no processo. Como exemplo, a utilização do vapor de topo no aquecimento prévio da alimentação. Uma segunda causa é permitir a destilação com múltiplo-efeito uma grande variedade de arranjos, o que dificulta a seleção da melhor alternativa a ser estudada em cada caso. Além disso, o esforço dos pesquisadores foi dividido entre as inúmeras alternativas propostas pela literatura.

1.2. Objetivo do Trabalho

O presente trabalho visa suprir parcialmente esta lacuna. Realizar um estudo exaustivo da técnica da destilação com múltiplo-efeito num arranjo simples, verificando a influência no consumo de energia, de parâmetros tais como razão de refluxo, composição e temperatura da alimentação, pressão da coluna, etc.

O sistema escolhido para ser usado neste trabalho foi o etanol-água, destilado até a obtenção do azeótropo. Isto porque desde que se passou a usar o etanol como combustível de veículos automotores, esta separação tem se revestido de especial interesse para o Brasil. Apesar da aparente autosuficiência das indústrias que o produzem, em função da possibilidade de originar-se todo o vapor necessário da queima do bagaço de cana, muitas das que fabricam paralelamente o açúcar têm sentido problemas neste setor. Para elas, uma técnica de economia de energia na destilação pode ser muito importante.

A metodologia empregada é geral, possibilitando o estudo de quaisquer outros sistemas, com 2 ou mais componentes, bastando para isso a substituição dos dados de propriedades termodinâmicas.

1.3. Organização do Trabalho

Para uma apresentação mais clara o trabalho é dividido em duas partes. A primeira lhe dá fundamentação científica e abrange os capítulos 3 a 6. A segunda desenvolve o estudo propriamente dito e apresenta as conclusões finais.

O objetivo desejado, o estudo das colunas de destilação de múltiplo-efeito aplicadas ao sistema etanol-água, exige a utilização de um modelo de simulação de uma coluna de destilação de múltiplos estágios, que produza resultados de grande precisão e confiabilidade. No início do trabalho será descrito o método escolhido, baseado nas equações de balanço de massa e energia e nas equações de equilíbrio termodinâmico. A utilização dos balanços prato a prato evita as simplificações tradicionais dos métodos que antecederam a popularização da computação. O problema básico deste método é dar origem a um sistema de equações não lineares de relativa complexidade. Uma vez que a computação eliminou a dificuldade do grande número de cálculos necessários, muitos métodos matemáticos foram desenvolvidos, baseados em iterações sucessivas. Por outro lado, com o objetivo de libertar-se da necessidade de ter-se à mão, em todos os casos, um grande número de dados experimentais, normalmente de difícil e dispendiosa obtenção, muitos modelos termodinâmicos foram criados de modo a se poder prever o equilíbrio de fases para uma grande quantidade de sistemas.

Os primeiros capítulos são, portanto, dedicados à apresentação da fundamentação matemática e termodinâmica que permitiu este estudo. Inicialmente, descrever-se-á o modelo físico de uma coluna de destilação convencional, sob o ponto de vista da operação unitária envolvida (Cap. 3). Em seguida, será colocado o modelo termodinâmico que permitirá solucionar os problemas de equilíbrio (Cap. 4). No capítulo seguinte, será discutido o método numérico selecionado (Cap. 5).

No capítulo 6 concluir-se-á esta fundamentação, apresentando os resultados obtidos no cálculo de colunas de destilação com o

sistema etanol-água, descrevendo a influência, nos perfis obtidos, de parâmetros tais como a razão de refluxo, a temperatura de alimentação, composição da alimentação etc.

O restante do que é necessário para sedimentar esta parte do trabalho está colocada nos Apêndices A até E.

O modelo de simulação de uma coluna de destilação apresentado nos primeiros capítulos é, em seguida, aplicado ao princípio do múltiplo-efeito, de modo a produzir resultados que possam ser comparados aos de uma coluna de destilação convencional.

O primeiro passo é a seleção de um número reduzido de alternativas para o estudo. Esta seleção é realizada no capítulo 7, onde são descritos os tipos de efeitos apresentados na literatura.

Em seguida se introduz modificações no programa de cálculo da coluna, já elaborado, a fim de abranger as alternativas de múltiplo-efeito selecionadas (Cap. 8). O algoritmo modificado é apresentado no Apêndice F.

A aplicação deste programa às alternativas selecionadas, produz uma série de resultados que são comparados aos de uma coluna convencional, já apresentados no capítulo 6. Esta comparação e sua análise subsequente são o tema do capítulo seguinte (Cap. 9), onde se desenvolve o estudo comparativo dos rendimentos termodinâmicos correspondentes a cada alternativa.

Finalmente, se apresenta a conclusão final e se propõem alguns temas possíveis para futuros trabalhos (Cap. 10).

2. DESTILAÇÃO COM MÚLTIPLO-EFEITO
ANÁLISE DA LITERATURA

Freshwater⁽²⁰⁾ apresenta um histórico da utilização do múltiplo-efeito na destilação, abrangendo o período anterior a 1950. Segundo ele, uma das primeiras propostas da utilização de colunas energeticamente integradas foi apresentada por Armengaud (1881), com o aquecimento de uma coluna de baixa pressão se originando do vapor de topo de outra. Savary (1901) sugere um sistema similar, com a diferença de que uma coluna operava com pressão superior a atmosférica. Entretanto aquelas propostas não apresentavam um produto suficientemente enriquecido quando aplicadas à destilação do álcool. Mariller (1913) propõe uma combinação dos sistemas de evaporação e destilação. A combinação comportava um evaporador de triplo-efeito acoplado a uma coluna de destilação. Reich (1938) descreve um sistema similar.

Othmer⁽¹²⁾ apresenta em 1936 um estudo envolvendo o processo Vulcan vapor re-use na separação de diversas misturas com dois ou mais componentes. Num dos exemplos é usada uma mistura etanol-água-aldeídos. São separações com baixa eficiência termodinâmica. O autor observa que no sistema atual, quanto maior o refluxo, menor a eficiência. No método utilizado a alimentação é fornecida integralmente à primeira coluna (2,4 atm), que possui uma integração material com a segunda (1 atm) via produto de topo. Com isto, o refluxo é reduzido de $R = 9$ para $R = 2$, aumentando o rendimento termodinâmico. Não há diminuição na quantidade de calor no refeedor, mas sim uma sensível redução na necessidade de refrigeração do condensador. Os dados são apoiados num estudo do grupo de pesquisa e desenvolvimento da VULCAN COPPER COMPANY.

Bliss e Dodge⁽¹⁶⁾ em 1949 e Latimer⁽¹⁷⁾ em 1967 estudam a aplicação da técnica de múltiplo-efeito em colunas duplas e triplos, especialmente para a obtenção de oxigênio do ar atmosférico.

co. São técnicas criogênicas que se desenvolveram à margem da utilização da destilação em temperaturas superiores à ambiente.

O primeiro trabalho que descreve mais detalhadamente os arranjos em múltiplo-efeito foi escrito por Freshwater⁽²⁰⁾ em 1951, restringindo-se porém à descrição de três casos. O objetivo do trabalho era apresentar alternativas à destilação convencional e o autor concentrou-se principalmente em alternativas diferentes dos métodos de múltiplo-efeito. O próprio processo descrito por Othmer, o Vulcan vapor re-use, é classificado como método indireto, isto é, como não sendo um múltiplo-efeito puro. Deste modo, o trabalho de Freshwater é provavelmente o primeiro que descreve uma destilação múltiplo-efeito pura. O autor inclusive desenvolve um rápido estudo para a separação do sistema etanol-água, partindo de uma primeira coluna à pressão atmosférica e conclui que, por razões físicas, o número máximo de efeitos neste caso seria 4. No mesmo trabalho, analisa a eficiência termodinâmica na destilação convencional. Para os seus objetivos define a eficiência termodinâmica como a relação entre o consumo de vapor nos casos ideal e real, isto é:

$$\eta = 100 \times \frac{E_i}{E_r} \quad (2.1)$$

onde: η = eficiência termodinâmica

E_i = consumo de vapor no caso ideal

E_r = consumo de vapor no caso real

E_i significa a quantidade de vapor cuja energia de condensação é equivalente à energia mínima necessária para a separação de uma mistura homogênea, que se identifica com a variação da

energia livre de Gibbs entre os produtos e a alimentação. Assim, para se fazer a separação de uma mistura de dois líquidos A e B completamente miscíveis, em dois produtos, um contendo uma maior porcentagem de A e o outro de B que a mistura original, a energia necessária E_i , supondo todas as soluções ideais, é dada por:

$$E_i = -RT \left[\frac{x_1(x_F - x_2)}{(x_1 - x_2)} \ln \frac{x_1}{x_F} + \frac{(1 - x_1)(x_F - x_2)}{(x_1 - x_2)} \ln \frac{(1 - x_1)}{(1 - x_F)} + \frac{x_2(x_1 - x_F)}{(x_1 - x_2)} \ln \frac{x_2}{x_F} + \frac{(1 - x_2)(x_1 - x_F)}{(x_1 - x_2)} \ln \frac{(1 - x_2)}{(1 - x_F)} \right] \quad (2.2)$$

onde:

x_F , x_1 , x_2 são respectivamente as frações molares do componente mais volátil A, na alimentação, 1ª e 2ª produtos.

Numa operação real o consumo de energia para a separação é muitas vezes superior a este valor. Assim sendo, a eficiência termodinâmica oferece apenas uma primeira indicação da dificuldade relativa de separação.

Sem mencionar como obteve o consumo de vapor para o caso real (E_r), o autor apresenta valores de eficiências termodinâmicas para duas separações. Na primeira delas, partindo de uma alimentação contendo Fenol e m-cresol, na concentração de 50% em peso de cada um, e chegando a um produto final com concentração variando entre 90 a 98% em peso de Fenol, os valores da eficiência termodinâmica vão de 9,5 a 14,7%. Sendo que o primeiro valor corresponde à concentração de 90%. No segundo caso, usando o sistema

etanol-água e atingindo um produto de topo com 92% em peso de etanol (0,818 molar) e um produto de fundo com 0,1% (0,0004 molar), o autor relaciona os valores da eficiência termodinâmica obtidos à concentração da alimentação. Assim, para uma alimentação situada no intervalo de 2 a 20% em peso de etanol, os valores da eficiência termodinâmica se colocam entre 5,62 à 14,0%. Como conclusão do artigo é apontado um caso real na produção do álcool, onde a eficiência termodinâmica atinge valores de 1,9 a 3,8%. Estes dados mostram com clareza a ineficiência da destilação convencional como processo de separação.

O próximo estudo que cita a técnica de múltiplo-efeito aparece no capítulo 13 do livro de C. Judson King⁽³⁾ em 1971. Ali é desenvolvida uma análise das necessidades energéticas dos processos de separação e discutida uma série de alternativas para a redução do consumo de energia. A técnica de múltiplo-efeito é uma delas, mas, o autor se contenta em apresentar alguns arranjos possíveis, sem entrar em detalhes.

A partir de 1976 começam a surgir em maior quantidade trabalhos envolvendo a economia de energia na destilação. Estes trabalhos incluem diversas alternativas e são o resultado da crise de energia ocorrida naquela década. Aparecem então algumas publicações que apresentam estudos mais detalhados da técnica de múltiplo-efeito.

O'Brien⁽¹⁸⁾, num artigo datado de 1976, apresenta um estudo da Du Pont Co., Wilmington, Del., para a separação do solvente xilol de uma mistura de compostos orgânicos. O processo estava em operação naquela indústria, utilizando uma coluna de destilação convencional. Com o objetivo de economizar energia, calcula o consumo provável usando-se a técnica de múltiplo-efeito.

to e depois compara os resultados com o consumo real da planta em funcionamento. O autor apresenta um sistema em duplo-efeito, com uma primeira coluna à pressão média de 1015 mmHg e uma segunda com vácuo de 415 mmHg (médio). O arranjo funciona com integração material e alimentação em paralelo na primeira coluna, como mostrado na Figura (7.3b). O calor total requerido foi de $22,2 \times 10^6$ Btu/hr que comparado aos necessários $37,6 \times 10^6$ Btu/hr para o caso da destilação convencional equivale à uma economia de 41%.

Em 1978, Mix e outros⁽¹¹⁾ realizaram uma auditoria do consumo de energia na destilação, comparando-o com o consumo total dos EUA e tentam mostrar que as técnicas para conservação de energia podem ser muito mais utilizadas. Para isto, determinam as energias gastas nos refeedores para 29 compostos nas refinarias de petróleo e gás natural e para 131 compostos chave da indústria química. Uma eficiência de 70% foi assumida na produção e utilização desta energia. Em continuidade, elaboram uma completa classificação dos métodos para conservação de energia, separando-os em dois grupos principais; métodos que não requerem modificações no processo e métodos que requerem. A técnica de múltiplo-efeito é classificada como um método de uso mais eficiente de calor, mas que requer modificações no processo. Os autores procuram propor um critério preliminar para a seleção da melhor opção como função dos parâmetros do processo. No entanto este critério serve apenas para uma indicação inicial e são necessárias análises mais específicas para cada caso. É interessante observar que os autores pertencem em sua maioria à Merix Corp., Wellesley, Mass. e que portanto, trata-se de outro estudo encomendado pela indústria, cada vez mais interessada em reduzir seu consumo de energia.

Rush⁽¹⁰⁾ em 1980 baseou-se em recente estudo feito pelo Departamento de Engenharia da Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del. para analisar algumas alternativas à destilação convencional. Utilizou a separação de 10^4 kg/h de uma solução aquosa de dimetilformamida (DMF) em produtos de alta pureza. Na alternativa de destilação com múltiplo-efeito usou um esquema semelhante ao apresentado na Figura (7.6), onde o vapor de topo da primeira coluna, à pressão atmosférica, servia apenas para vaporizar a alimentação da segunda, à 0,45 atm. Este resultado é possível já que o destilado da 1ª coluna é água à 100°C , enquanto que a alimentação da 2ª, à 0,45 atm, vaporiza na temperatura de 80°C . Obteve pelos cálculos preliminares uma recuperação de 150×10^{12} J/ano, equivalentes à US\$ 88.10^6 /ano. Estes números colocam a técnica de destilação com múltiplo-efeito entre as melhores alternativas estudadas. Sua posição é melhorada ainda mais quando o autor verifica que é a que menor investimento inicial exige, o que a transforma numa das duas mais viáveis. O autor considera que o retorno para as alternativas à destilação convencional ainda não é atrativo (1980) mas que muitas Companhias o aceitam devido aos baixos custos. Conclui que com o rápido desenvolvimento da tecnologia de controle os riscos irão diminuindo e que os benefícios serão altos. Estima que 10 a 20% de toda a energia usada na destilação deverá ser economizada por operações mais eficientes de equipamentos já existentes. Aí está incluída a técnica da destilação com múltiplo-efeito.

Nos anos seguintes o assunto passa a interessar intensamente os pesquisadores da República Federal da Alemanha, voltados no entanto para aspectos mais econômicos, tais como o investimento necessário para a implementação da técnica de destilação com múltiplo-efeito e, principalmente, o tempo para sua amortização, con-

siderado o menor custo de manutenção envolvido. Nesta linha Weiß (19) publica um artigo ainda em 1980, analisando a utilização de colunas de diversos diâmetros integrados num sistema de duplo-efeito simples, para a separação metanol-água. Usa para a alimentação e para os produtos as seguintes frações molares:

$$x_F = 0,50$$

$$x_D = 0,99$$

$$x_W = 0,01$$

Com colunas cujos diâmetros variavam de 2,8 à 0,8 m, calcula que o capital investido será amortizado em torno de 10 a 14 meses. Conclui que se consegue uma economia de 38% no consumo de energia. No estudo usou uma coluna com 5 atm integrada a outra à pressão atmosférica.

Bahr e outros (13) em 1981 continuam nesta linha. Numa análise econômica chegam a algumas conclusões preliminares:

1. É possível economizar vapor até 50%;
2. Os custos de reconstrução são maiores do que os de desenvolvimento;
3. Considerando a economia de vapor e os custos envolvidos, a economia global pode chegar à 30%;
4. Só é bom quando há rápida amortização do capital investido, inferior a 1 ano;
5. As alternativas normalmente aumentam a necessidade de controle.

Após descrever a destilação convencional, os autores apresentam uma série de alternativas envolvendo um melhor aproveitamento dos calores da coluna e, conseqüentemente, resultando numa economia de energia. Entre as alternativas apresentadas, os siste-

mas de colunas de múltiplo-efeito aparecem em destaque. Os autores afirmam que apresentam uma possibilidade atrativa de economia de vapor. Em seguida apresentam alguns estudos mais detalhados. O primeiro envolve a separação de uma mistura Benzeno-Tolueno-Xileno. Foi utilizado um triplo-efeito semelhante ao representado na Figura (7.5), com integração material. As colunas funcionam nas pressões de 2,5; 1,5 e 0,4 atm e produzem respectivamente Xileno, Tolueno e Benzeno. Segundo os cálculos, na situação mais favorável se consegue reduzir em 33% o consumo de vapor.

O segundo exemplo apresentado é o da extração do Fenol na etapa onde é separado do diiso-propil-eter. O múltiplo-efeito é usado para aquecer a 2ª coluna (baixa pressão), logo abaixo do seu estágio de alimentação. Os autores apontam uma economia de 37% de vapor e 20% de água fria, para pressões de 2,5 atm e 0,66 atm. Além disso informam que o investimento é totalmente amortizado após 7.000 horas de trabalho, 0,8 ano para funcionamento contínuo.

Finalmente, descrevem uma modificação levada a efeito na VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht" para a separação de uma mistura metanol-água. É um duplo efeito com integração material, semelhante à Figura (7.3b). As pressões são de 3 e 1 atm. Para uma produção não especificada apontam uma economia de $3,3 \times 10^6$ Marco/ano.

Em 1983 apareceu outro trabalho originado da República Federal da Alemanha. Schlüter e Schmidt⁽¹⁴⁾ discutem o perfil de consumo de energia no seu País. A partir daí, colocam uma série de alternativas para a economia de energia na destilação, entre elas as colunas de múltiplo-efeito, usando diferentes pressões. O paper apresenta um método para otimizar combinações de colunas à diferentes pressões, onde se integram retiradas de produto e alimen-

tações. O aproveitamento energético não é mostrado. Ainda sobre o assunto de múltiplo-efeito, descrevem um método para a separação do álcool de uma solução aquosa, usando 4 colunas em cascata com múltiplo-efeito, o que resulta, segundo eles, numa economia apreciável. A pressão das colunas varia de 4,5 à 0,4 atm. Finalmente, mostram dois esquemas de sistemas com duplo-efeito, um dos quais usando a coluna de baixa pressão com recheio. Com estes exemplos, reafirmam a economia de energia. No caso que incluía a coluna de recheio, apontam uma economia de $0,8 \times 10^6$ Marcos/ano, para um investimento de $1,2 \times 10^6$ Marcos. Isto é, amortização total do capital em 1,5 anos. Os produtos separados e suas quantidades não são citados neste caso.

Em 1984, Frey e outros⁽¹⁵⁾ estudaram o controle de colunas integradas (duplo-efeito). Os resultados indicam que as colunas podem ser acopladas independentes dos parâmetros de projeto. Os estudos de sensibilidade mostraram que o controle é relativamente insensível à variações de composição no destilado, mas é dramaticamente afetado por variações na composição da alimentação e do produto de fundo. A pouca utilização de colunas de destilação integradas deve-se à problemas de controle, que definem a operabilidade dos sistemas. A conclusão dos autores é que os sistemas de duplo-efeito simples, sem integração material, são mais facilmente controlados.

Deste levantamento bibliográfico observamos que, apesar da técnica de destilação com múltiplo-efeito ter sido várias vezes citada na literatura, normalmente o foi de modo bastante superficial. A maioria dos autores estava interessada em detectar o problema da energia e apontar alternativas para possíveis futuros estudos. Como exceção, encontramos apenas os trabalhos^(13, 18, 19), que chegam a números mais precisos. Nenhum deles, no entanto,

detalha a metodologia utilizada e se restringem sempre a apenas um resultado, insuficiente para uma avaliação satisfatória da técnica. Além disso, os três são trabalhos originados de pesquisas industriais, as quais tradicionalmente relatam na literatura aberta unicamente alguns dos resultados parciais. Assim, ficamos apenas sabendo que em 4 casos, envolvendo arranjos e misturas diferentes, obteve-se resultados que apontam economias de energia em torno de 33 à 41%.

Fica então claro que, na literatura atualmente existente, falta um estudo detalhado da técnica da destilação com múltiplo-efeito. Este será o objetivo deste trabalho. Para isto foi escolhida a separação do sistema etanol-água que, além do interesse que tem despertado em nosso País, não é abordada detalhadamente em nenhum artigo.

É interessante notar que a crise de energia iniciada no meio da década de 70 fez com que a economia de vapor na destilação deixasse de ser um assunto apenas acadêmico. Esta observação nasce da análise da autoria dos trabalhos. Da série de publicações iniciada em 1976, 6 são de responsabilidade de Departamentos de Pesquisa e Desenvolvimento de indústrias. Apenas o último, voltado para o controle, foi escrito por um grupo de pesquisa de uma Universidade.

3. MÉTODO DE CÁLCULO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE.

3.1. Introdução

Apesar de, neste trabalho, estar-se estudando um sistema binário, o sistema etanol-água, o método de resolução da coluna de destilação é geral e pode ser aplicado para qualquer número de componentes. Sua dedução, portanto, será a mais completa possível, para M componentes, supondo-se, ainda, que em qualquer estágio possam existir alimentações ou retiradas de produtos. A particularização para o sistema em pauta será levada à efeito a nível de dados de entrada na execução do programa computacional.

Pode-se observar a generalidade da presente dedução pelo exame das figuras (3.1) e (3.2). Na figura (3.1) é mostrado um esquema da coluna de destilação. Na configuração apresentada, a coluna possui N estágios, contando-se o refeedor e o condensador, e a possibilidade de alimentações e retiradas laterais de produtos em cada estágio (ver figura (3.2)). O condensador é parcial, produzindo um destilado na fase vapor. No entanto, para os cálculos da destilação com múltiplo efeito, a coluna com maior pressão sempre utilizou um condensador total, para aproveitar ao máximo a energia disponível naquele ponto.

A nomenclatura para um estágio arbitrário n, é apresentada na figura (3.2).

Sendo M o número total de componentes e N o número total de estágios, incluindo o refeedor ($n = 1$) e o condensador ($n = N$),

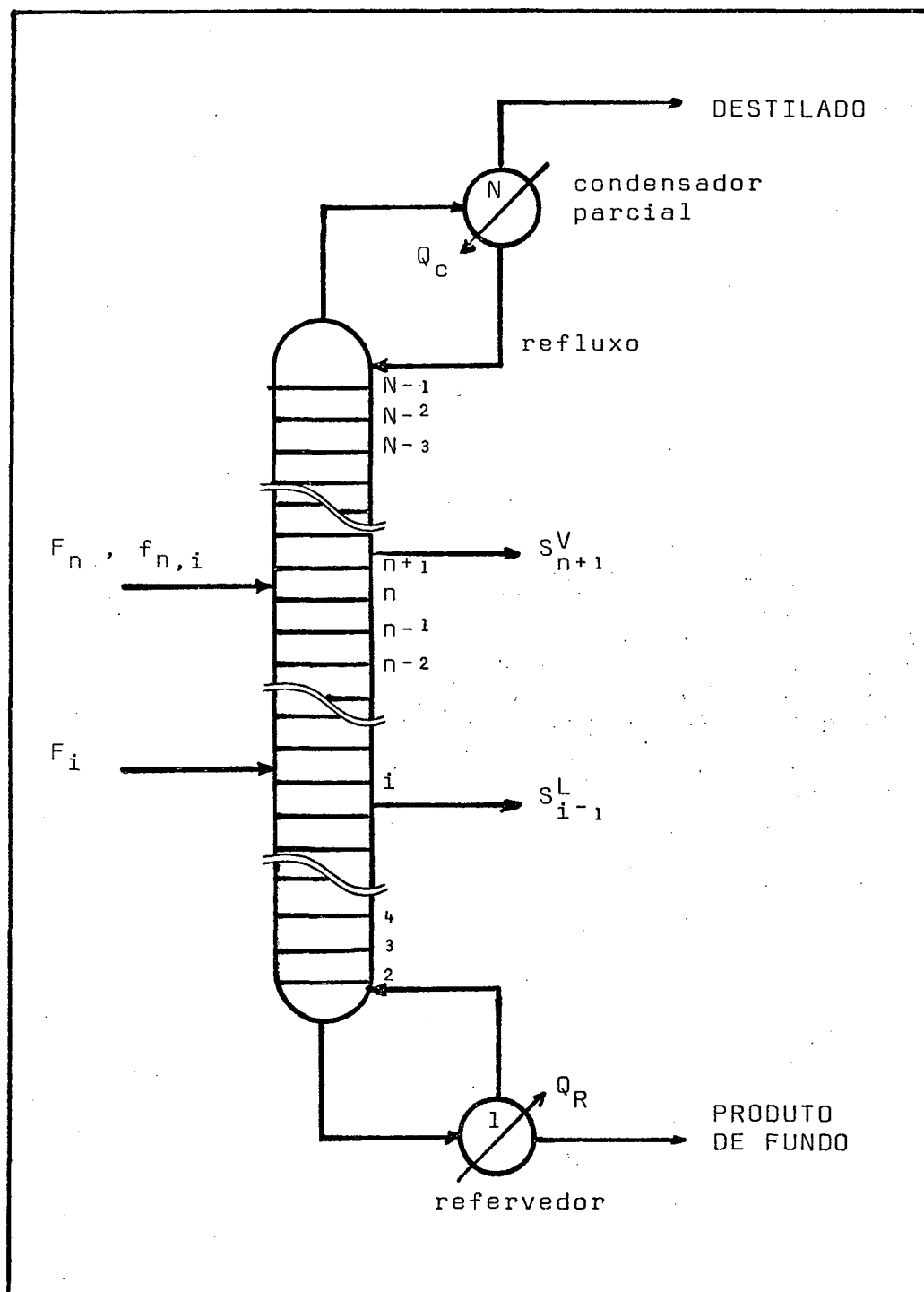


Figura (3.1) - Coluna de destilação convencional

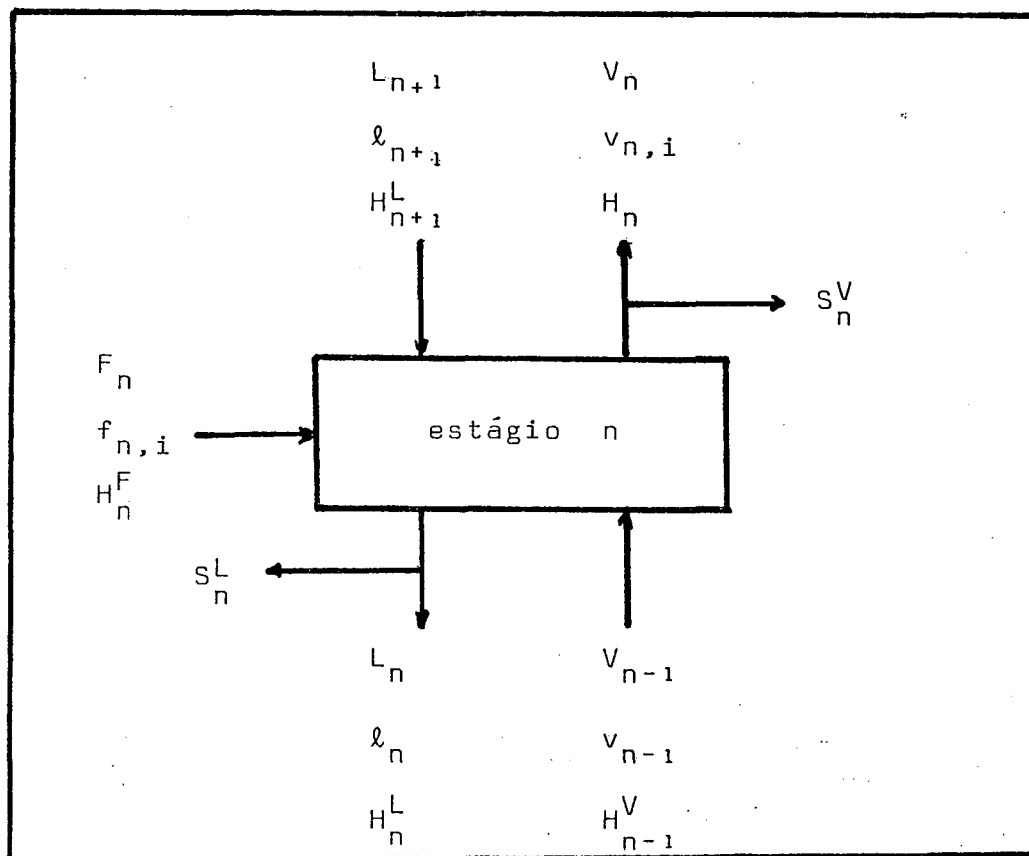


Figura (3.2) - Nomenclatura para um estágio arbitrário na coluna de destilação

onde: subscrito n : fluxo vindo do estágio n , $n = 1, 2, \dots, N$.
 i : componente i , $i = 1, 2, \dots, M$.

V, L, F vazões molares totais na fase vapor, na fase líquida e na alimentação;

v, ℓ, f vazões molares do componente na fase vapor, na fase líquida e na alimentação;

S^V, S^L vazões molares totais de retirada lateral na fase vapor e na fase líquida;

s^V, s^L vazões molares do componente na retirada lateral, respectivamente nas fases vapor e líquida;

H^V, H^L, H^F entalpias totais dos fluxos de vapor, líquido e de alimentação.

pode-se escrever por componente e por estágio relações matemáticas originadas dos balanços de massa e energia e do equilíbrio termodinâmico. Estas relações independentes devem ser satisfeitas para solucionar-se o cálculo da coluna e serão chamadas "funções discrepâncias" $F_K(n, i)$.

3.2. Balanco de massa por componente ($K = 1$)

Da figura (3.2) obtém-se o balanço de massa para o componente i

$$f_{n,i} + l_{n+1,i} + v_{n-1,i} = v_{n,i} + l_{n,i} + s_{n,i}^V + s_{n,i}^L \quad (3.1)$$

Considerando a composição das retiradas laterais iguais à composição dos fluxos de líquido e vapor que têm origem no estágio, a quantidade do componente i nas retiradas laterais de líquido e vapor será, respectivamente

$$s_{n,i}^L = \frac{S_n^L}{L_n} l_{n,i} \quad (3.2)$$

$$s_{n,i}^V = \frac{S_n^V}{V_n} v_{n,i} \quad (3.3)$$

assim, a expressão (3.1) pode ser escrita da seguinte forma

$$F_1(n,i) = \left(1 + \frac{S_n^L}{L_n}\right) l_{n,i} + \left(1 + \frac{S_n^V}{V_n}\right) v_{n,i} - v_{n-1,i} - l_{n+1,i} - f_{n,i} = 0 \quad (3.4)$$

define uma das funções discrepâncias ($K = 1$).

onde:

$$F_1(n,i) = F (L_n; V_n; S_n^L; S_n^V; \ell_{n,i}; \ell_{n+1,i}; v_{n,i}; v_{n-1,i}; f_{n,i}) \quad (3.4a)$$

Observa-se que esta função discrepância apresenta dois casos particulares, no refeedor e no condensador.

$$\begin{aligned} \text{no refeedor, } n = 1 \quad & v_{n-1,i} = 0 \\ & L_n = L_1 = W \quad (\text{produto de fundo}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{no condensador, } n = N \quad & \ell_{n+1,i} = 0 \\ & V_n = V_N = D \quad (\text{destilado}) \end{aligned}$$

No total, os balanços de massa produzem N.M relações.

3.3. Balço de energia (K = 2)

Efetua-se um balanço térmico global do estágio n, a partir da figura (3.2), obtendo-se

$$F_n h_n^F + L_{n+1} h_{n+1}^L + V_{n-1} h_{n-1}^V = V_n h_n^V + L_n h_n^L + S_n^V h_n^V + S_n^L h_n^L \quad (3.5)$$

onde os h são as entalpias molares dos fluxos

fazendo

$$H_n^F = F_n h_n^F$$

$$H_{n-1}^V = V_{n-1} h_{n-1}^V \quad (3.6a)$$

$$H_n^V = V_n h_n^V$$

onde os H são as entalpias totais dos fluxos por unidade de tempo.

Para o líquido

$$h^L = h^{id} + h^E \quad (3.6b)$$

onde h^E é a entalpia molar de excesso, cujo cálculo é apresentado no apêndice D.

Portanto, de modo similar à fase vapor (eq. 3.6a) e levando em conta a entalpia de excesso, pode-se escrever

$$L_n h_n^L = L_n h_n^{id} + L_n h_n^E \quad (3.6c)$$

Fazendo agora

$$H_n^L = L_n h_n^{id} \quad (3.6d)$$

que é então a entalpia do fluxo de líquido referente apenas à parte ideal, chega-se a equações da forma

$$L_n h_n^L = H_n^L + L_n h_n^E \quad (3.6e)$$

$$S_n^L h_n^L = S_n^L \frac{H_n^L}{L_n} + S_n^L h_n^E \quad (3.6f)$$

Aplicando-se este conjunto de equações (3.6a-f) no balanço térmico mostrado na equação (3.5) chega-se à

$$F_2(n) = \left(1 + \frac{S_n^L}{L_n}\right) H_n^L + \left(1 + \frac{S_n^V}{V_n}\right) H_n^V - H_n^F - H_{n-1}^V - H_{n+1}^L + (L_n + S_n^L) h_n^E - L_{n+1} h_{n+1}^E = 0 \quad (3.7)$$

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

que define a segunda função discrepância ($K = 2$).

No refervedor e no condensador é necessário incluir-se nos cálculos os calores que devem ser fornecidos e retirados para permitir o funcionamento da coluna. As equações resultantes são:

$$Q_R = \left(1 + \frac{S_1^L}{L_1}\right) H_1^L + \left(1 + \frac{S_1^V}{V_1}\right) H_1^V - H_2^L - H_1^F + (L_1 + S_1^L) h_1^E - L_2 h_2^E \quad (3.8)$$

$$-Q_C = \left(1 + \frac{S_N^L}{L_N}\right) H_N^L + \left(1 + \frac{S_N^V}{V_N}\right) H_N^V - H_N^F - H_{N-1}^V + (L_N + S_N^L) h_N^E \quad (3.9)$$

Assim as funções discrepâncias ($K = 2$) são da forma

$$F_2(n) = F(L_n, V_n, S_n^L, S_n^V, H_n^L, H_n^V, H_n^F, H_{n-1}^V, H_{n+1}^L, h_n^E, h_{n+1}^E) \quad (3.9a)$$

e obtêm-se um total de N funções.

3.4. Condições de equilíbrio com eficiência de estágio de Murphree

($K = 3$)

A eficiência de estágio de Murphree é definida por:

$$\eta_{n,i} = \frac{y_{n,i} - y_{n-1,i}}{y_{n,i}^* - y_{n-1,i}} \quad (3.10)$$

onde $y_{n,i}$ é a composição real de vapor produzido no estágio n .

$y_{n,i}^*$ é a composição teórica de vapor que deveria ser produzido se o equilíbrio fosse atingido.

Deste modo, o numerador mede a diferença efetiva na composição do vapor, com referência ao componente i , enquanto que o denominador mostra qual seria a diferença máxima que poderia ter sido atingida. A diferença teórica é máxima, já que só ocorreria após atingido o equilíbrio de fases, eliminando-se todos os efeitos negativos, tais como os de arraste, mistura, geometria dos pratos, configuração dos fluxos e as próprias limitações de transferência de matéria e calor. Assim, a eficiência definida na equação (3.10) varia entre zero e 1.

O cálculo da fração molar teórica pode ser efetuado introduzindo-se o conceito de razão de equilíbrio, $K_{n,i}$, definida como

$$K_{n,i} = \frac{y_{n,i}^*}{x_{n,i}} \quad (3.11)$$

onde y e x são as concentrações de equilíbrio de fases termodinâmico para o componente i . No próximo capítulo será descrito um modelo termodinâmico que permite prever a razão de equilíbrio $K_{n,i}$, a partir da qual, com o conhecimento da eficiência de Murphree, pode-se calcular as composições reais em cada estágio.

Aplicando a razão do equilíbrio, $K_{n,i}$, na expressão (3.10) chega-se a uma forma bastante conhecida para a definição da eficiência de Murphree

$$\eta_{n,i} = \frac{y_{n,i} - y_{n-1,i}}{K_{n,i} x_{n,i} - y_{n-1,i}} \quad (3.12)$$

As frações molares podem ser calculadas a partir dos fluxos que entram e saem de um estágio pelas relações

$$x_{n,i} = \frac{l_{n,i}}{L_n} \quad (3.13a)$$

$$Y_{n,i} = \frac{v_{n,i}}{V_n} \quad (3.13b)$$

$$Y_{n-1,i} = \frac{v_{n-1,i}}{V_{n-1}} \quad (3.13c)$$

Após estas considerações, a expressão (3.12) pode ser rearranjada obtendo-se

$$\eta_{n,i} K_{n,i} \frac{\ell_{n,i}}{L_n} + (1 - \eta_{n,i}) \frac{v_{n-1,i}}{V_{n-1}} - \frac{v_{n,i}}{V_n} = 0 \quad (3.14)$$

finalmente

$$F_3(n,i) = \eta_{n,i} K_{n,i} V_n \frac{\ell_{n,i}}{L_n} + (1 - \eta_{n,i}) V_n \frac{v_{n-1,i}}{V_{n-1}} - v_{n,i} = 0 \quad (3.15)$$

que define a terceira função discrepância ($K = 3$).

Há N.M equações deste tipo

$$F_3(n,i) = F(\eta_{n,i}; K_{n,i}; V_n; L_n; V_{n-1}; \ell_{n,i}; v_{n,i}; v_{n-1,i}) \quad (3.15a)$$

3.5. Vetor das funções discrepâncias

A dependência das funções discrepâncias ficou definida nas expressões (3.4a), (3.9a) e (3.15a). De suas análises, pode-se perceber que é possível diminuir o número de variáveis independentes.

Inicialmente, verifica-se que os fluxos totais são variáveis dependentes dos fluxos dos componentes através de relações do tipo

$$L_n = \sum_{i=1}^M l_{n,i} \quad ; \quad V_n = \sum_{i=1}^M v_{n,i} \quad (3.16)$$

Em seguida, pode-se observar pelas equações (3.6a) e (3.6d) que as entalpias totais dos fluxos H_n^L , H_n^V , H_n^F , H_{n-1}^V , H_{n+1}^L , dependem das entalpias molares de cada fase e dos fluxos totais de massa. Estes últimos já estão relacionados aos fluxos dos componentes pelas equações (3.16). Quanto às entalpias molares, sua análise é levada a efeito no Apêndice D. Chega-se à equação (D.3) para a entalpia molar do componente i puro na fase líquida. Nela o calor específico médio é utilizado como constante, o que resulta em uma dependência direta com a temperatura. Voltando a equação (D.1) a entalpia molar ideal da fase líquida, h_i^{id} , fica dependente da temperatura (h_i^L) e da fração molar. Mas

$$x_i = \frac{l_i}{L} \quad (3.17)$$

Assim, através da (3.6d) chega-se finalmente a

$$H_n^L = H_n^L(l_{n,i}; T_n) \quad (3.18)$$

Este mesmo raciocínio pode ser utilizado para a fase vapor, passando-se pelas equações (D.9) (D.1) (adaptada à fase vapor) e chegando-se ao mesmo tipo de dependência, isto é:

$$H_n^V = H_n^V(v_{n,i}; T_n) \quad (3.19)$$

Quanto à entalpia de excesso na fase líquida, h^E , sua solução está na equação (D.8) onde depende da fração molar, da temperatura e dos parâmetros UNIQUAC q_i , θ_i , τ_{ij} (Apêndice B). Da lei-

tura do Apêndice B, conclui-se que o primeiro é constante para cada componente enquanto o segundo depende da concentração e o terceiro da temperatura. Deste modo pode-se escrever:

$$h_n^E = h_n^E (\ell_{n,i}; T_n) \quad (3.20)$$

Passando agora ao estudo da razão de equilíbrio, $K_{n,i}$, definida na equação (3.11), verificar-se-á no próximo capítulo que a mesma será calculada pela expressão (4.36). Da leitura dos Apêndices A e B e da análise das equações (4.20), (4.29) e (4.31), chega-se à seguinte relação de dependência:

$$K_{n,i} = K_{n,i} (\ell_{n,i}; v_{n,i}; T_n; P) \quad (3.21)$$

Para finalizar, deve-se observar que algumas das variáveis listadas nas relações (3.4a), (3.9a) e (3.15a) são dados conhecidos. Está neste caso a eficiência de Murphree, onde se encontram incluídos todos os detalhes construtivos não considerados nos balanços, tais como o afastamento entre os pratos, a altura dos vertedores, os problemas de transferência de massa e calor, etc. Para os objetivos deste trabalho a eficiência de Murphree será considerada constante ao longo da coluna e igual para todos os componentes.

Além disso, neste trabalho também serão dados de entrada as vazões totais das retiradas laterais e das alimentações, a composição e condições térmicas desta última e a pressão. Assim, a dependência das funções discrepâncias por estágio e por componente se transforma em

$$\begin{aligned}
 F_1(n,i) &= F_1(\ell_{n,i}; \ell_{n+1,i}; v_{n,i}; v_{n-1,i}) \\
 F_2(n) &= F_2(\ell_{n,i}; \ell_{n+1,i}; v_{n,i}; v_{n-1,i}; T_n) \\
 F_3(n,i) &= F_3(\ell_{n,i}; v_{n,i}; v_{n-1,i}; T_n)
 \end{aligned}
 \tag{3.22}$$

Que são as equações que devem ser satisfeitas por estágio e por componente. Nota-se que elas dependem em última análise apenas dos fluxos de massa dos componentes nas fases líquido e vapor e da temperatura por estágio. As relações (3.22) podem ser reescritas em forma matricial, originando um vetor das funções discrepâncias

$$\underline{F}(\underline{x}) = \begin{bmatrix} \underline{F}_1 \\ \underline{F}_2 \\ \underline{F}_3 \end{bmatrix} = 0
 \tag{3.23}$$

onde os \underline{F}_K contêm todas as equações de balanço do tipo K, de cada componente e em cada estágio. Possui, portanto, $(2M + 1)N$ equações.

Ao vetor discrepância corresponde um vetor de incógnitas que é o seu vetor solução

$$\underline{x} = \begin{bmatrix} \underline{\ell} \\ \underline{v} \\ \underline{T} \end{bmatrix}
 \tag{3.24}$$

onde $\underline{\ell}$ é um vetor que contém todos os $\ell_{n,i}$, com M.N elementos.

\underline{v} é um vetor que contém todos os $v_{n,i}$, com M.N elementos.

\underline{T} possui todas as T_n , com N elementos.

O total de incógnitas é $(2M + 1)N$. As matrizes (3.23) e (3.24) caracterizam um problema algébrico formado por equações não lineares.

3.6. Conclusão

O vetor discrepância (3.23) e seu correspondente vetor de variáveis independentes (3.24) representam o problema matemático que tem que ser solucionado.

Algumas simplificações podem ser levadas a efeito nas equações que o compõem, válidas particularmente para este trabalho.

Inicialmente, a eficiência de Murphree será considerada constante ao longo da coluna e igual para todos os componentes. Assim

$$\eta = \eta_{n,i} \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, M \\ n = 1, 2, \dots, N \end{array}$$

Da literatura selecionou-se uma eficiência de 70%, como mais compatível com o sistema etanol-água. Portanto

$$\eta = 0,70 \quad (3.25)$$

No entanto, considerando que no refeedor obtém-se água quase pura, sua eficiência será de 100% para todos os componentes.

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

Levando em conta agora que as energias envolvidas no refeedor e no condensador, Q_R e Q_C , não são variáveis especificadas, mas sim a serem calculadas, as equações (3.8) e (3.9) serão substituídas respectivamente por

$$F_2(1) = \sum_{i=1}^M \ell_{1,i} - L_1 = 0 \quad (3.26)$$

$$F_2(N) = \sum_{i=1}^M \ell_{N,i} - L_N = 0 \quad (3.27)$$

onde $L_N = R V_N$, sendo R a razão de refluxo.

As equações (3.8) e (3.9) serão agora utilizadas para o cálculo das variáveis Q_R e Q_C . Considerando que ambas se referem a líquidos quase puros, o cálculo das respectivas entalpias de excesso pode ser desprezado em face aos demais termos. Deste modo, far-se-á

$$h_1^E = h_2^E = h_N^E = 0$$

Os dois capítulos seguintes serão dedicados à resolução do problema de equilíbrio, $K_{n,i}$, que aparece na função disprepância originada da eficiência de Murphree ($K = 3$) e à apresentação do método numérico que será utilizado para solucionar o vetor disprepância (3.23).

2559051

Biblioteca Universitária
UFSC

Biblioteca Central
-UFSC-

4. CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES

4.1. Introdução

Conforme se observou no capítulo anterior, na dedução da função discrepância originada da eficiência de Murphree ($K = 3$), surge um termo denominado razão de equilíbrio, $K_{n,i}$, e definido pela expressão (3.11). Este termo é a razão entre a concentração de equilíbrio na fase vapor, $y_{n,i}^*$, e a concentração na fase líquida, $x_{n,i}$, por componente.

Este capítulo será dedicado à apresentação de um método apoiado em modelos termodinâmicos para a descrição das fases vapor e líquida, que preveja o equilíbrio de fases e permita calcular-se a razão de equilíbrio por componente e por estágio.

O método aqui apresentado foi implementado como uma sub-rotina do programa principal, de modo a ser acessado sempre que a função discrepância acima ($K = 3$) fosse calculada.

4.2. Análise termodinâmica da fase vapor

Lembrando que a energia livre de Gibbs é uma das formas alternativas mais úteis na Engenharia Química para se descrever um sistema termodinâmico, devido ao fato de ser uma função de variáveis facilmente mensuráveis.

$$G = G(T, P, N_1, \dots, N_r) \quad (4.1)$$

Calculando sua diferencial total, para o caso de 1 mol de um fluido puro, a T constante, chega-se a

$$dG = VdP \quad (4.2)$$

para um gás ideal pode-se escrever

$$dG = RT d \ln P \quad (4.3)$$

Com o objetivo de generalizar esta equação, tornando-a válida também para os gases reais, pode-se substituir P por uma função $f^V = f^V(P, T)$, assim

$$dG_i = RT d \ln f^V \quad (4.4)$$

onde:

f^V = fugacidade do componente puro (unidade de pressão) na fase vapor.

O conceito de fugacidade se completa se se considerar que ela deve ser igual à pressão quando o gás for ideal. Assim como rigorosamente um gás só pode ser considerado ideal quando a pressão é nula, a definição de fugacidade é formada ainda pela seguinte expressão

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f^V}{P} = 1 \quad (4.5)$$

Para uma solução, a fugacidade é definida para cada componente através de duas expressões análogas

$$d\bar{G}_i = RT d \ln f_i^V$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i^V}{y_i P} = 1 \quad (4.6)$$

$$(4.7)$$

Na última expressão, a razão $f_i^V/y_i P$ mede o afastamento da idealidade, uma vez que só se atinge um comportamento semelhante

ao ideal à medida que f_i^V se aproxima de $y_i P$ para todos os componentes. É interessante então utilizar aqui outro conceito, o de coeficiente de fugacidade, definido por esta razão.

$$\phi_i = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (4.8)$$

Como a fugacidade tem as unidades de pressão, ϕ é adimensional.

O problema de calcular o afastamento do equilíbrio na fase vapor exige uma forma de se prever o valor de ϕ para cada componente. Isto é conseguido considerando-se inicialmente que a equação (4.2) quando referida a uma solução deve utilizar grandezas parciais molares. Isto é

$$d\bar{G}_i = \bar{V}_i dP \quad (4.9)$$

Combinando esta expressão com (4.6) se encontra

$$RT d \ln f_i^V = \bar{V}_i dP \quad (4.10)$$

Derivando o logaritmo da expressão (4.8) vem

$$d \ln f_i^V = d \ln \phi_i + d \ln P = d \ln \phi_i + \frac{dP}{P}$$

que levada em (4.10) resulta

$$\bar{V}_i dP = RT \left(d \ln \phi_i + \frac{dP}{P} \right) \quad (T \text{ constante})$$

Assim a equação resultante poderá ser integrada para obter-se uma expressão para ϕ_i

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (4.11)$$

onde R é a constante universal dos gases e

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

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (4.12)$$

A integração do 2º membro da expressão (4.11) necessita da aplicação de uma equação $P = P(V, T, n_1, n_2, \dots, n_r)$. Existem muitas expressões PVT na literatura que podem ser utilizadas. Uma equação de grande confiabilidade, efetivamente uma das únicas que possui uma base teórica sólida, é a equação do VIRIAL ⁽⁴⁾.

$$Z \equiv \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 \dots \quad (4.13)$$

onde Z é o fator de compressibilidade.

Ou ainda

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (4.14)$$

sendo que os dois conjuntos de coeficientes estão relacionados da seguinte forma:

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (4.15a)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (4.15b)$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad (4.15c)$$

etc.

Usando-se os métodos da mecânica estatística, pode-se atribuir um significado físico para estes coeficientes. Assim, o coeficiente B está relacionado às interações entre pares de moléculas; ou enquanto C se relaciona às interações triplas, etc. Uma vez que as interações duplas são muito mais comuns do que as outras possibilidades, o mesmo ocorrendo com as interações triplas com relação às restantes e assim sucessivamente, as contribuições dos termos de ordem mais elevada diminuem rapidamente na série de Z.

Como consequência, a equação pode ser truncada com pequeno número de termos sem perder sua precisão. Eliminando-se os coeficientes de ordem mais elevada a partir do terceiro, ela pode ser usada para sistemas sujeitos a baixas ou moderadas pressões e densidades. Por esta razão e sua simplicidade, quando usada apenas com o segundo coeficiente e as faixas de aplicabilidade nestas condições, foi a equação de estado escolhida neste trabalho.

Reescrevendo (4.13) à luz destas considerações e combinando com (4.15a) obtém-se

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (4.16)$$

onde V é o volume molar, P é a pressão total, T é a temperatura

absoluta e B é o segundo coeficiente do virial, sendo

$B = B(T, n_1, \dots, n_r)$. É interessante observar neste ponto que B é independente da pressão e da densidade. Para um sistema contendo M componentes, a dependência de B com a composição é dada por

$$B = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M y_i y_j B_{ij} \quad (4.17)$$

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

A utilização das equações (4.11), (4.12), (4.16) e (4.17) permite encontrar uma expressão para o coeficiente de fugacidade em função dos segundos coeficientes viriais puros e cruzados.

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} \left[2 \sum_{j=1}^M y_j B_{ij} - B \right] \quad (4.18)$$

Para uma mistura binária

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (4.17a)$$

Aplicando (4.17a) em (4.16) e derivando segundo (4.12) se encontra

$$\bar{V}_i = \frac{RT}{P} + B - 2 \sum_{j=1}^2 y_j B_{ij} \quad (4.19)$$

Substituindo finalmente em (4.11) e integrando, obtém-se a equação (4.18) na qual se pode reaplicar (4.17). O resultado é

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} [B_{ii} - y_j^2 \delta_{ij}] \quad (4.20)$$

$$\text{onde } \delta_{ij} = B_{ii} - 2B_{ij} + B_{jj}$$

e B_{ii} , B_{jj} são os segundos coeficientes viriais puros respectivamente dos componentes i , j .

A equação (4.20) permite calcular o coeficiente de fugacidade nos casos já especificados. Outra restrição para a sua aplicabilidade é a existência, na fase vapor, de componente fortemente dimerizado, como os ácidos carboxílicos⁽²⁾.

Reescrevendo a equação (4.8) de modo a explicitar a fugacidade, obtém-se

$$f_i^V = y_i \phi_i P \quad (4.8a)$$

Esta equação, em conjunto com a equação (4.20), transforma o problema do cálculo da fugacidade na fase vapor, na previsão dos segundos coeficientes viriais puros e cruzados. Torna-se necessária, portanto, a seleção de um método que permita fazê-lo, adequado às misturas binárias e que apresente uma boa precisão no caso em apreço, o do sistema etanol-água. O método mais usual é o que utiliza as correlações de Hayden e O'Connell⁽⁶⁾. A discussão deste método é apresentada no Apêndice A. As correlações de Hayden e O'Connell exigem, como dados de entrada, para cada componente; a temperatura crítica T_c , pressão crítica P_c , momento dipolar μ , raio médio de giro R_D e um parâmetro de associação η . Além disso, é necessário para cada par binário, o parâmetro de associação η_{ij} . Os parâmetros utilizados neste trabalho são apresen-

tados no Apêndice C.

Finalmente, a utilização da equação do virial truncada no 2º termo para o cálculo da fase vapor satisfaz o intervalo de validade previsto por Prausnitz (1957) ⁽²⁾ e representado pela expressão seguinte

$$P \leq \frac{T}{2} \frac{\sum_{i=1}^M y_i P_{ci}}{\sum_{i=1}^M y_i T_{ci}} \quad (4.21)$$

onde P_{ci} e T_{ci} se referem a pressão e temperatura críticas do componente i .

4.3. Análise termodinâmica da fase líquida

Desenvolvendo um procedimento análogo ao utilizado para a fase vapor, pode-se encontrar uma expressão que permita calcular a fugacidade em fase líquida não ideal. Começa-se observando que as equações (4.6) e (4.7) são equações gerais, valendo para qualquer fase. Sua aplicação na fase líquida exige apenas a substituição do termo P (4.7) pela fugacidade f_i^O num estado padrão especificado. Com esta substituição, ela passa a ser a definição do coeficiente de atividade, de modo similar a (4.8). Assim passa-se a ter

$$d\bar{G}_i = RT d \ln f_i^L \quad (4.6a)$$

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i f_i^O} \quad (4.22)$$

A seleção do estado de referência como o do componente i puro, à temperatura e pressão da mistura, transforma o denominador da fração acima na conhecida regra de Lewis-Randall para a definição de uma solução ideal. Por ela

$$f_i^{id} = x_i f_i^O \quad (4.23)$$

Após esta observação pode-se concluir que o coeficiente de atividade γ_i tem, na fase líquida, a mesma característica do coeficiente de fugacidade na fase vapor. Mede o afastamento da idealidade. Portanto, para o cálculo da fugacidade na fase líquida, necessita-se da fugacidade no estado padrão, f_i^O , e do coeficiente de atividade γ_i .

É necessária inicialmente uma definição rigorosa do estado padrão selecionado, uma vez que o mesmo é arbitrário e muda consideravelmente em função da referência adotada. Um procedimento usual é escolher como estado de referência o componente i puro, à temperatura e pressão do sistema⁽¹⁾. Este será o procedimento adotado neste trabalho. Pode-se agora escrever a relação

$$f_i^O = f_i^S \exp \left[\int_{P_i^S}^P \frac{V_i}{RT} dP \right] \quad (4.24)$$

onde, para o líquido puro, à temperatura T do sistema,

P_i^S é a pressão de saturação

f_i^S é a fugacidade na saturação

V_i é o volume molar líquido.

O termo exponencial nesta equação é chamado de termo de

correção de Poynting, POY. Nas baixas pressões consideradas neste trabalho, a dependência do volume com a pressão pode ser negligenciada, então:

$$\text{POY} = \exp \left[\frac{(P - P_i^S) V_i}{RT} \right] \quad (4.25)$$

Ainda no domínio deste trabalho, os termos $(P - P_i^S)$ e V_i são muito pequenos diante de RT , tornando a fração da equação (4.25) próxima de zero. Em consequência, POY aproxima-se da unidade e pode ser desconsiderado. A equação (4.24) sofre portanto uma simplificação e se transforma em

$$f_i^O = f_i^S \quad (4.26)$$

pela definição do coeficiente de fugacidade (4.8) encontra-se

$$f_i^S = \phi_i^S P_i^S \quad (4.27)$$

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

Utilizando as equações (4.27), (4.26) e (4.22) chega-se a uma nova expressão para a fugacidade na fase líquida

$$f_i^L = \gamma_i x_i \phi_i^S P_i^S \quad (4.28)$$

4.3.1. Cálculo de ϕ_i^S

O coeficiente de fugacidade de um componente puro, na saturação, pode ser calculado mediante o procedimento descrito no item 4.2.

Basta retornar à equação (4.20) e considerar que, para um componente puro i , a fração molar y_j é nula. Daí resulta imediatamente que

$$\ln \phi_i^S = B_{ii} \frac{P_i^S}{RT} \quad (4.29)$$

onde: B_{ii} é o segundo coeficiente virial do componente i , puro.

4.3.2. Cálculo de P_i^S

As pressões de saturação foram preditas usando-se a forma abaixo da equação de Antoine.

$$\log_{10} P_i = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad (4.30)$$

Nesta forma e utilizando-se os valores das constantes obtidas na referência ⁽⁴⁾, obtém-se a pressão em mmHg e a temperatura em graus celsius.

Fazendo as necessárias manipulações para eliminar a base 10 do logaritmo e para que se obtenha a pressão em atm (T em $^{\circ}C$), chega-se a

$$P_i^S = \text{Exp} \left[2.3026 (A_i - 2.8808) - \frac{2.3026 B_i}{C_i + T} \right] \quad (4.31)$$

4.3.3. Cálculo de γ_i

As referências consultadas apresentam uma grande quantidade de modelos para o cálculo do coeficiente de atividade. Alguns destes modelos são as equações de Wohl, Van Laar, Margules, Scatchard e Hamer, Redlich e Kister, Wilson, NRTL, UNIQUAC. Os três últimos são os melhores quando se trata de utilização computacional⁽⁴⁾. Ainda de acordo com a mesma referência, o método UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI Chemical) é o melhor para sistemas miscíveis e requer apenas dois parâmetros (NRTL requer três). Na referência⁽²⁾ ele é considerado tão bom quanto o de Wilson e melhor do que o NRTL. Foi o método selecionado para este trabalho. Seu detalhamento é apresentado no Apêndice B. Como dados de entrada necessita para cada componente das medidas do volume e da área molecular de Van der Waals. Além disso, depende de dois parâmetros binários, ΔU_{jk} . Os parâmetros utilizados neste trabalho são apresentados no Apêndice C.

4.4. Cálculo do equilíbrio líquido-vapor

A análise do problema de equilíbrio termodinâmico entre diversas fases, em sistemas multicomponentes, leva ao potencial químico como a força impulsionadora da transferência de massa. Assim, especificamente para duas fases, líquido e vapor, e para um sistema com dois componentes, pode-se dizer que o equilíbrio é atingido quando

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (4.32)$$

Para os dois componentes.

Uma vez que $\mu_i = \bar{G}_i$, das equações (4.6) e (4.6a) se deduz facilmente que a igualdade das fugacidades é outra forma de se escrever o critério de equilíbrio. Assim

$$f_i^L = f_i^V \quad (4.33)$$

A maior utilidade da equação (4.33) frente a (4.32) aparece quando se nota que já foi apresentada nos itens 1 e 2 deste capítulo uma metodologia completa, através dos coeficientes de fugacidade e atividade, para o cálculo das fugacidades.

Aplicando em (4.33) as equações (4.8a) e (4.22) obtém-se

$$Y_i \phi_i P = \gamma_i x_i f_i^O \quad (4.34)$$

Pode-se, agora, definir uma nova grandeza, que se chamará de constante de equilíbrio

$$K_i = \frac{Y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^O}{\phi_i P} \quad (4.35)$$

Das considerações que já foram feitas no tópico anterior, pode-se usar a equação (4.28) no lugar da (4.22) na substituição acima. Com isto, a nova expressão para o fator de separação será

$$K_i = \frac{Y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \phi_i^{S_P} f_i^S}{\phi_i P} \quad (4.36)$$

Considerando que se pode calcular pelos métodos descritos todos os termos do membro da direita, torna-se fácil calcular as concentrações de equilíbrio em cada estágio de uma coluna de des-

tilação. A fundamentação termodinâmica necessária para a simulação de uma coluna de destilação fica assim estabelecida, na parte referente ao equilíbrio de fases.

4.5. Conclusão

Os modelos apresentados são de utilização bastante geral e foram testados durante a elaboração deste trabalho para vários sistemas. No entanto, o principal objetivo era verificar a exatidão deste modelo completo de previsão do equilíbrio de fases, para o sistema etanol-água. Por esta razão, foi mostrada uma comparação dos valores previstos com os dados $T - x - y$ obtidos da literatura⁽²¹⁾. Trata-se da figura (4.1). Os desvios entre os valores previstos e os dados experimentais foram mínimos.

Pode-se afirmar, portanto, que a metodologia apresentada produz resultados bastante precisos quando aplicada ao sistema etanol-água, em condições de baixas pressões e pequenas densidades.

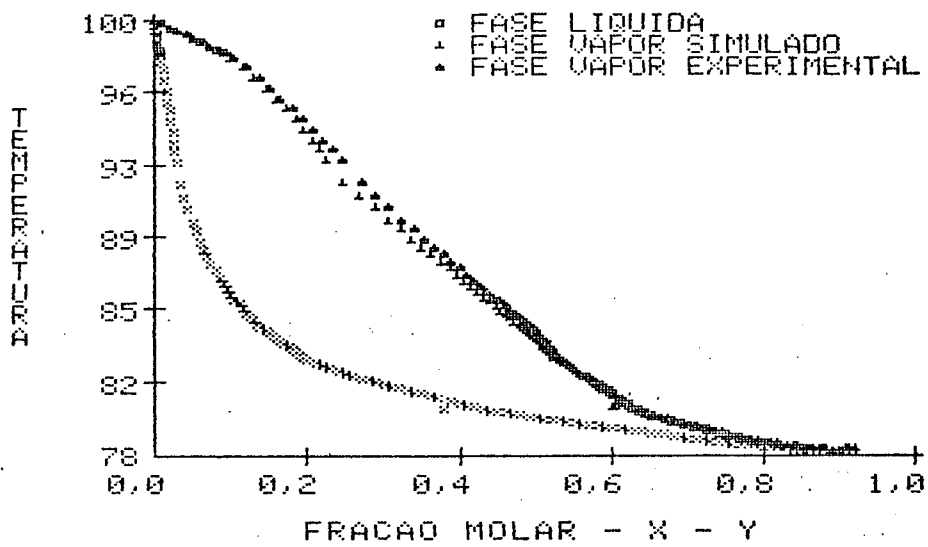


FIG (4.1) - EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR
 SISTEMA ETANOL-AGUA
 DADOS EXPERIMENTAIS DE
 STABNIKOV

5. MÉTODO NUMÉRICO

5.1. Introdução

Para a resolução do problema matemático caracterizado pelas equações (3.23) e (3.24), foi usado o método Newton-Raphson, especialmente adaptado ao caso de torres com estágios.

Com o objetivo de facilitar a convergência na direção da solução correta, Naphtali e Sandholm⁽²²⁾ modificaram este método, através de um rearranjo da matriz Jacobiana. Esta preocupação se origina no fato de resultar o Jacobiano numa matriz muito grande, quando o problema envolve a destilação fracionada. Levando em conta que são $(2M + 1)N$ equações e igual número de incógnitas, para o caso em pauta, 2 componentes, supondo aproximadamente 40 estágios, o Jacobiano seria uma matriz de ordem 200×200 . Desta forma, a avaliação de seus elementos pela eliminação ordinária de Gauss gastaria muito tempo de computação. Porém, é possível remanejar as equações, dando origem a um Jacobiano, em blocos de matrizes, com uma estrutura tridiagonal. Isto permite uma solução rápida, pela utilização da eliminação de Gauss, por blocos.

5.2. Detalhamento do método numérico

O método de Newton-Raphson possui como função de busca, a expressão seguinte:

$$\underline{X}^{P+1} = \underline{X}^P - \underline{J}^P(\underline{X})^{-1} \underline{F}^P(\underline{X}) \quad (5.1)$$

onde

- \underline{X}^P é a matriz das incógnitas, na iteração p ;
- \underline{X}^{P+1} a matriz das incógnitas para a iteração seguinte;
- $\underline{F}^P(\underline{X})$ a matriz das funções discrepância, na iteração p ;
- $\underline{J}^P(\underline{X})^{-1}$ a inversa da matriz Jacobiana.

A matriz Jacobiana é formada pelas derivadas das $(2M + 1)N$ funções discrepância, com relação ao mesmo número de incógnitas.

$$\mathbf{J}(\underline{X}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial \underline{F}(\underline{X})}{\partial \underline{X}} \end{bmatrix} \quad (5.2)$$

Considerando que esta matriz pode, facilmente, atingir a ordem 200×200 , é extremamente importante evitar o uso de sua inversa, já que o tempo de processamento inviabilizaria a utilização do método.

Reescrevendo (5.1) , chega-se à

$$\mathbf{J}^P(\underline{X}) \Delta \underline{X} = - \underline{F}^P(\underline{X}) \quad (5.3)$$

A simplificação de Naphtali e Sandholm leva em conta que, como se observa nas expressões (3.4) , (3.7) e (3.15), as funções discrepância do estágio n , são dependentes unicamente das variáveis dos estágios $n-1$, n , $n+1$. Deste modo, suas derivadas em função das variáveis de todos os outros estágios são iguais a zero.

Tendo isto em mente, pode-se rearranjar as equações que compõem as matrizes (3.23) e (3.24) , obtendo para a primeira

$$\underline{F}(\underline{X}) = \begin{bmatrix} \underline{F}^1(\underline{X}) \\ \underline{F}^2(\underline{X}) \\ \cdot \\ \cdot \\ \underline{F}^N(\underline{X}) \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

onde

$\underline{F}^n(\underline{X})$ são vetores funções discrepância do estágio n , da seguinte forma:

$$\underline{F}^n(\underline{X}) = \begin{bmatrix} F_1(n, 1) \\ \cdot \\ \cdot \\ F_1(n, M) \\ F_3(n, 1) \\ \cdot \\ \cdot \\ F_3(n, M) \\ F_2(n) \end{bmatrix} \quad (5.5)$$

onde

$F_k(n, i)$ é a função discrepância do tipo k , no estágio n , do componente i .

E, para o vetor das incógnitas

$$\underline{X} = \begin{bmatrix} \underline{X}_1 \\ \underline{X}_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \underline{X}_N \end{bmatrix} \quad (5.6)$$

onde

\underline{X}_n é o vetor das variáveis independentes do estágio n , com os elementos na seguinte ordem:

$$\underline{X}_n = \begin{bmatrix} \ell_{n,1} \\ \vdots \\ \ell_{n,M} \\ T_n \\ v_{n,i} \\ \vdots \\ v_{n,M} \end{bmatrix} \quad (5.7)$$

Calculando agora o Jacobiano, a partir do vetor das funções discrepância (5.4) e agrupando as derivadas em blocos, chega-se a seguinte matriz tridiagonal:

$$J(\underline{X}) = \begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & A_{N-2} & B_{N-2} & C_{N-2} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 & A_N & B_N \end{bmatrix} \quad (5.8)$$

onde

$$A_n = \left[\frac{\partial F^n(\underline{X})}{\partial \underline{X}^{n-1}} \right]$$

$$\mathbf{B}_n = \left[\frac{\partial \underline{F}^n(\underline{X})}{\partial \underline{X}^n} \right] \quad (5.9)$$

$$\mathbf{C}_n = \left[\frac{\partial \underline{F}^n(\underline{X})}{\partial \underline{X}^{n+1}} \right]$$

Em que \mathbf{A}_n , \mathbf{B}_n , \mathbf{C}_n são submatrizes da matriz Jacobiana e representam todas as derivadas parciais das funções discrepância do estágio n , que podem ser diferentes de zero.

A matriz tridiagonal $\mathbf{J}(\underline{X})$ pode ser aplicada ao método Newton-Raphson através de sua inversa. No entanto, é mais simples utilizar uma decomposição triangular, mais precisamente, a fatoração em \mathbf{LU} . Nela é assumido que uma matriz quadrada pode ser escrita como o produto de uma matriz triangular inferior, \mathbf{L} , e uma matriz triangular superior, \mathbf{U} , na ordem

$$\mathbf{J}(\underline{X}) = \mathbf{LU} \quad (5.10)$$

A decomposição pode ser realizada segundo o método de Doolittle, onde se considera que a diagonal principal da matriz \mathbf{L} é composta por matrizes identidade, \mathbf{I} .

Escrevendo portanto as matrizes triangulares como:

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \beta_2 & \mathbf{I} & 0 & 0 & \cdot & \cdot & & & \\ 0 & \beta_3 & \mathbf{I} & 0 & \cdot & \cdot & & & \\ \cdot & \cdot & & & & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & 0 & \beta_{N-1} & \mathbf{I} & 0 & \\ 0 & & & & & 0 & \beta_N & \mathbf{I} & \end{bmatrix} \quad (5.11)$$

e

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & C_1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\ 0 & \alpha_2 & C_2 & 0 & \cdot & \cdot & & & \\ \cdot & 0 & \alpha_3 & C_3 & 0 & \cdot & & & \\ \cdot & \cdot & & & & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & 0 & \alpha_{N-1} & C_{N-1} & \\ \cdot & \cdot & & & \cdot & \cdot & 0 & \alpha_N & \end{bmatrix} \quad (5.12)$$

e solucionando-se o sistema representado pela equação matricial (5.10) , chega-se as seguintes relações de recorrência para α e β

$$A_i = \alpha_{i-1} \beta_i$$

$$B_i = \beta_i C_{i-1} + \alpha_i \quad (5.13)$$

Após estas manipulações, a expressão matricial (5.3) pode ser escrita como:

$$\mathbf{L}^P \cdot \mathbf{U}^P \Delta \underline{X} = - \underline{F}^P(\underline{X}) \quad (5.14)$$

que é resolvida sem maiores dificuldades, através do método de eliminação de Gauss.

5.3. Cálculo dos valores iniciais para as variáveis (x^0)

Para facilitar a convergência do método de Newton-Raphson, o programa calcula valores iniciais para as variáveis, compatíveis com o sistema. Os fluxos totais são estimados, considerando que sejam constantes, de estágio em estágio, para cada seção da coluna.

Para o estágio N, os fluxos de líquido e vapor são calculados por:

$$V_N^0 = D \quad (5.15)$$

$$L_N^0 = RD$$

No restante da coluna pode-se usar as equações

$$L_n^0 = L_{n+1}^0 - S_n^L + \left(1 - \frac{F_n^V}{F_n}\right) F_n \quad (5.16)$$

$$V_{n-1}^0 = V_n^0 + S_n^V - F_n^V$$

com $n = 3, 4, \dots, N$

onde

$\frac{F_n^V}{F_n}$ é a fração de vapor na alimentação do estágio n.

É importante ressaltar que, como L_n depende de L_{n+1} , o cálculo deve ser iniciado pelo estágio N-1.

A vazão de vapor do estágio N-1 e de líquido, no estágio 1, são calculados por equações particulares

$$V_{N-1}^O = L_N^O - F_N + S_N^L + S_N^V + D \quad (5.17)$$

$$L_1^O = L_2^O - S_1^L - S_1^V + F_1 - V_1^O \quad (5.18)$$

Conhecidos os fluxos totais, o cálculo para o dos componentes é realizado pelas expressões

$$l_{n,i}^O = \frac{F_i}{F} L_n^O \quad (5.19)$$

$$v_{n,i}^O = \frac{F_i}{F} V_n^O \quad (5.20)$$

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

onde

F_i é a alimentação total do componente i , na coluna,

$$F_i = \sum_{n=1}^N f_{n,i} \quad (5.21)$$

F é a alimentação total, na coluna

$$F = \sum_{i=1}^M F_i \quad (5.22)$$

As temperaturas iniciais para cada estágio são estabelecidas, considerando-se de que o perfil seja linear. Assim

$$T_n^O = TB + \frac{n-1}{N} (TT - TB) \quad (5.23)$$

onde

TT, TB são, respectivamente, as temperaturas supostas para o topo e para a base da coluna. Os dois valores são especificados anteriormente.

Uma melhor precisão nos valores estabelecidos para TT e TB, aumenta a velocidade de convergência, reduzindo o tempo de computação. Para a coluna 1, à pressão atmosférica os valores utilizados foram:

$$TT = 78,2^{\circ}\text{C}$$

$$TB = 100^{\circ}\text{C}$$

Já que são as temperaturas dadas na literatura, respectivamente, para os pontos de ebulição da álcool azeotrópico e da água pura.

5.4. Regra de parada

O programa calcula um resíduo, que é a soma dos quadrados das correções, para as variáveis independentes

$$\tau = \sum_{i=1}^{N(2M+1)} (\Delta X_i)^2 \quad (5.24)$$

A regra de parada, com o sistema solucionado, é então

$$\tau \leq \delta \quad (5.25)$$

onde

δ é a precisão computacional.

Para os fins deste trabalho, os valores de δ foram definidos como $\delta \leq 5$. Normalmente, usou-se $\delta = 0,01$. No entanto, algumas configurações exigiram valores mais altos, para possibilitar sua convergência.

Análises realizadas durante o trabalho mostraram que os dados utilizados não sofriam influência de aumentos razoáveis na precisão computacional. Assim, os valores de Q_R , Q_C , X_d e das temperaturas dos extremos, permaneciam inalterados mesmo quando se utilizava valores bem mais elevados de δ , tais como, $\delta = 100$. Isto se deve ao fato de que as vazões internas dos componentes são relativamente altas, frente à precisão computacional e que suas modificações ocorrem, inicialmente, em torno do estágio de alimentação. Deste modo, aumentos expressivos para τ não modificam os valores das variáveis, no extremo da coluna. Este efeito pode ser comprovado pelo estudo dos perfis de temperatura e composição, no interior da coluna, apresentado no capítulo 6.

5.5. Otimização do número de estágios (N)

A composição desejada no destilado, álcool na concentração do azeótropo, só pode ser atingida com um número infinito de estágios. No entanto, à medida que este número vai aumentando, é cada

vez menor a variação entre as composições, de estágio em estágio. Há portanto um ponto, a partir do qual os custos derivados do aumento no número de estágios (N), não compensam o enriquecimento obtido. Assim, torna-se necessário eliminá-los.

O programa utilizado neste trabalho elimina todos os estágios que não apresentam, para pelo menos um dos componentes, em qualquer fase, uma diferença na fração molar maior do que 0,001, quando comparada ao estágio anterior. Em outras palavras, o método consiste em comparar a fração molar por componente e por fase, em dois estágios consecutivos, de modo a computar o número de vezes (r) em que todas as diferenças sejam menores que 0,001. Este valor é subtração do número de estágios especificado e o programa retorna para nova iteração. O número mínimo de estágios é atingido quando $r = 0$.

Portanto, quando

$$|x_{n,i} - x_{n-1,i}| < 0,001 \quad (5.26)$$

e

$$|y_{n,i} - y_{n-1,i}| < 0,001$$

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

o estágio é eliminado.

Para evitar que a eliminação de um grande número de estágios, simultaneamente, caia abaixo o valor de N mínimo, só são aceitos os resultados, quando precedidos de uma iteração onde $r = 1$, isto é, só tenha sido eliminado um estágio.

5.6. Conclusão

A utilização de uma estrutura tridiagonal para o Jacobiano diminui enormemente o tempo de processamento, permitindo o uso do método Newton-Raphson para sistemas com um número elevado de variáveis.

A pressão é um dado de entrada, no programa, o que exige a inclusão de uma sub-rotina iterativa, para o cálculo da pressão exata nos arranjos em múltiplo-efeito. Esta modificação será descrita no capítulo 8.

Um fluxograma resumido da aplicação do método numérico é apresentado no Apêndice F.

6. COLUNA DE DESTILAÇÃO CONVENCIONAL
ANÁLISE DOS RESULTADOS

6.1. Introdução

Como conclusão da primeira parte do trabalho, será apresentado neste capítulo um estudo da destilação convencional, através de seus perfis internos de temperatura e composição e por meio de uma análise do comportamento de diversos parâmetros. O objetivo é mostrar os resultados obtidos para o sistema etanol-água, de modo a comprovar a precisão do modelo de simulação utilizado e permitir sua comparação com os arranjos de múltiplo-efeito.

Para permitir esta comparação selecionou-se um determinado número de configurações que foram, em seguida, aplicadas à destilação convencional e à destilação com múltiplo-efeito. As configurações selecionadas foram o resultado da combinação dos valores apresentados na tabela (6.1) para os diversos parâmetros. Atingiram um total de 40 séries de valores diferentes.

Tabela (6.1) - Valores selecionados para os parâmetros C_f , T_f , R

C_f		T_f	R
l etanol: l água	x_f		
1:15	0,0202	20	20
1:10	0,0300	35	30
2:15	0,0454	50	
1:05	0,0582	65	
11:51	0,0625		

onde C_f - Composição da alimentação (vol. etanol: vol. água)

T_f - Temperatura da alimentação ($^{\circ}\text{C}$)

R - Razão de refluxo

x_f - Fração molar de etanol na alimentação

Além disso definiu-se previamente outros valores e selecionou-se opções que não foram modificadas em todo o trabalho. São as seguintes:

1. $\eta = 0,70$

A eficiência de Murphree foi considerada constante ao longo da coluna e igual para todos os componentes, com exceção do re-fervedor, onde usou-se $\eta_{1,i} = 1$.

2. Alimentação no 6º estágio para todas as configurações. Esta opção está baseado em estudos preliminares e análise da literatura.

3. A vazão do destilado será sempre aquela necessária para conter todo o álcool alimentado, na concentração do azeótropo. Deste modo, será calculada pela expressão

$$D = \frac{\text{vazão molar do álcool alimentado}}{0,895} \quad (6.1)$$

4. A pressão de operação para a coluna convencional será a atmosférica, $P = 760$ mm Hg.

5. Uma única alimentação no estado líquido subresfriado, com temperaturas variando de 20 a 65°C.

6. Nenhuma retirada lateral.

7. Vazão de alimentação igual para todas as configurações,

$$V_f = 10^4 \text{ mol/hora.}$$

6.2. Perfil de temperatura

Os perfis de temperatura encontrados no cálculo de uma coluna de destilação, para a separação do sistema etanol-água, são mostrados nas figuras (6.1a até f). De suas análises, observa-se que as variações substanciais entre dois estágios encontram-se na região do segundo ao décimo estágio. Ou, dito de outro modo, em torno do prato de alimentação (6º estágio). Isto se deve ao fato de que a composição e condições térmicas da alimentação a situam exatamente na região da coluna onde é maior o enriquecimento para o prato.

A região após o 12º estágio não é mostrada, pois nela é mínima a variação entre estágios contíguos. Como exemplo, basta observar que na configuração ⁽¹⁾, vista na figura (6.1a), a variação total nesta região foi de $0,30^{\circ}\text{C}$, dando uma média de $0,012^{\circ}\text{C}$ por estágio. Isto se aplica às outras configurações, visto que todas apresentam resultados similares.

Das figuras (6.1a e b) pode-se concluir que, para as razões de refluxo usadas neste trabalho ($R = 30$; $R = 20$), é mínima a variação do perfil de temperatura. As configurações 1A, 1B, 17A e 17B, foram calculadas com o único objetivo de ilustrar melhor a influência do parâmetro 'razão de refluxo', nos perfis de temperatura e concentração. Nota-se que apenas para razões de refluxo baixas ($R = 10$) o perfil apresenta alterações substanciais, apesar de que sempre na mesma região da coluna.

A influência da temperatura de alimentação no perfil de temperatura é mostrada nas figuras (6.1c e d) e se resume a uma pequena diminuição na temperatura do prato de alimentação e daqueles que lhe são próximos. Esta diminuição não ultrapassa o máximo de 1 grau para uma variação de 45°C na alimentação. No caso das

configurações (21) e (24), sendo maior a concentração de etanol na alimentação, maior é a vazão de destilado produzido e, para uma mesma razão de refluxo, maiores são os fluxos de líquido e vapor no interior da coluna. Frente a este grande fluxo, a perturbação no perfil causada pela alimentação fica bastante minimizada. Observa-se na figura (6.1d) que este fato leva a uma diferença apenas perceptível no 6º estágio.

Por outro lado, observa-se claramente que, apesar de uma grande estabilidade nas temperaturas extremas, mantida a vazão do destilado correspondente à separação de todo o álcool alimentado, na concentração do azeótropo, o perfil ao longo da coluna sofre substancial variação em função de modificações na concentração da alimentação (Fig. 6.1e e f).

Considerando que o álcool tem um ponto de abulição mais baixo que o da água, é natural que um aumento na sua concentração diminua as temperaturas internas da coluna.

Finalmente, análises preliminares mostraram que o perfil de temperatura não é influenciado por variações na vazão molar da alimentação, mantidas constantes sua composição e temperatura.

Todas as configurações utilizadas neste trabalho mostraram resultados similares, os quais estão totalmente de acordo com as considerações feitas.

6.3. Perfil de composição

Neste item são discutidos os perfis de composição ao longo da coluna de destilação. As figuras (6.2) ilustram as características destes perfis. Observa-se que os dados de concentração

complementam as conclusões tiradas no item anterior. Inicialmente, as figuras mostram uma elevada variação de composição na região situada entre o 2º e o 12º estágios, inclusive. Esta coincidência é facilmente entendida pelo exame da (Fig. 4.1) que apresenta a interdependência entre as composições nas fases líquida e vapor e a temperatura.

Com relação à composição, no entanto, os estágios situado após o 12º apresentam uma variação mais pronunciada do que no caso da temperatura. Comparativamente, a variação total nesta região para a configuração (1), Figura (6.2a) é de 0,146 que é razoável quando se considera que a fração molar da alimentação era apenas de 0,0202. Na figura (4.1) pode-se observar que após uma fração molar $x = 0,70$, quase não existe mais variação de temperatura.

Nota-se que o perfil de composição não sofre apreciáveis modificações quando se passa a razão de refluxo de 30 para 20. (Fig. 6.2a e b). Por outro lado, é mais sensível às modificações da composição da alimentação, como se pode notar nas figuras seguintes (6.2c e d).

Finalmente, a figura (6.2e) mostra que as variações originadas de mudanças na temperatura de alimentação não são perceptíveis nesta escala.

6.4. Número de estágios de equilíbrio (N)

O número de estágio de equilíbrio (N), já otimizados, na forma como foi preparado o método de simulação usado neste trabalho, pode ser influenciado unicamente pela temperatura de ali-

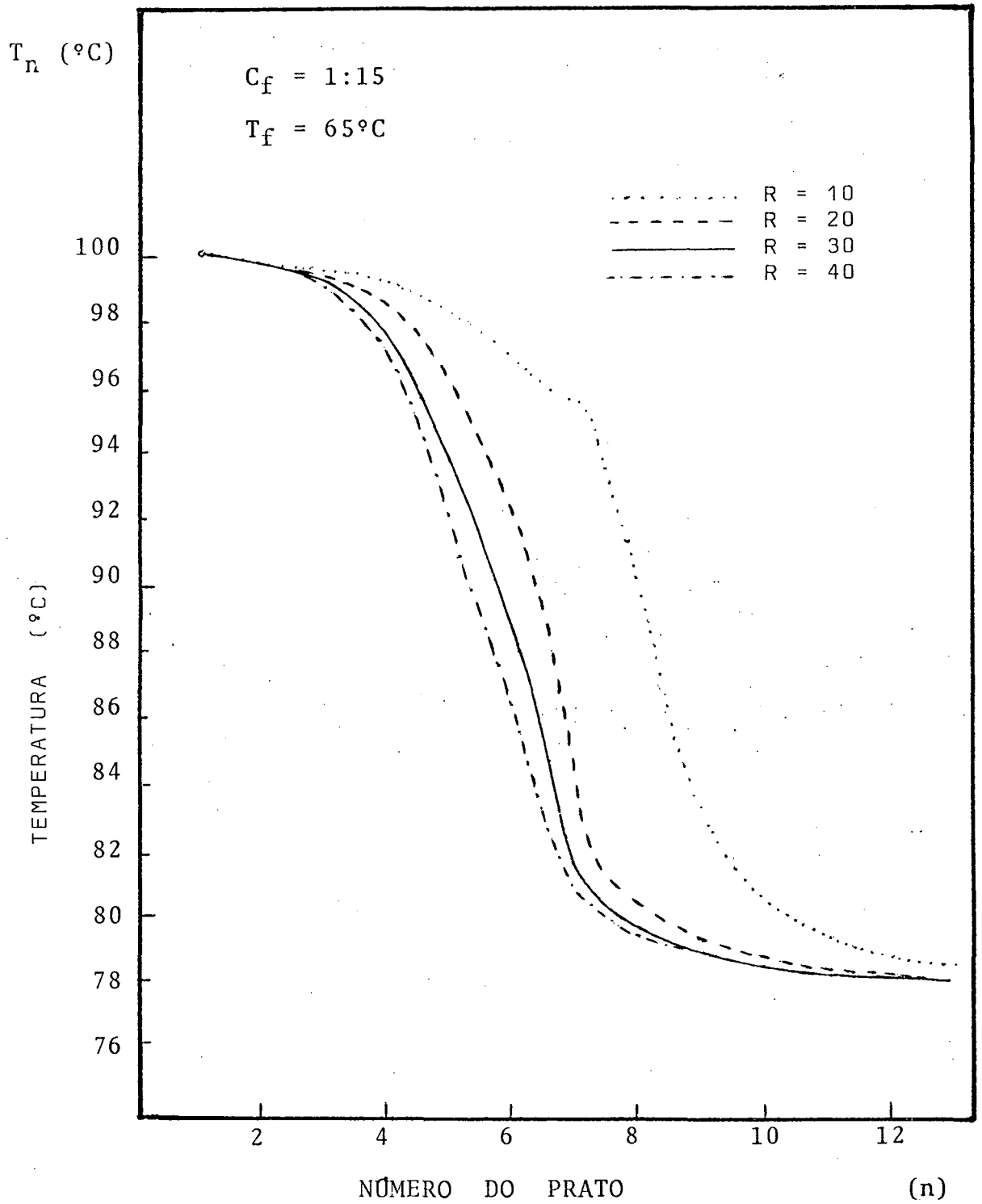


Figura (6.1a) Perfil de temperatura para duas razões de refluxo

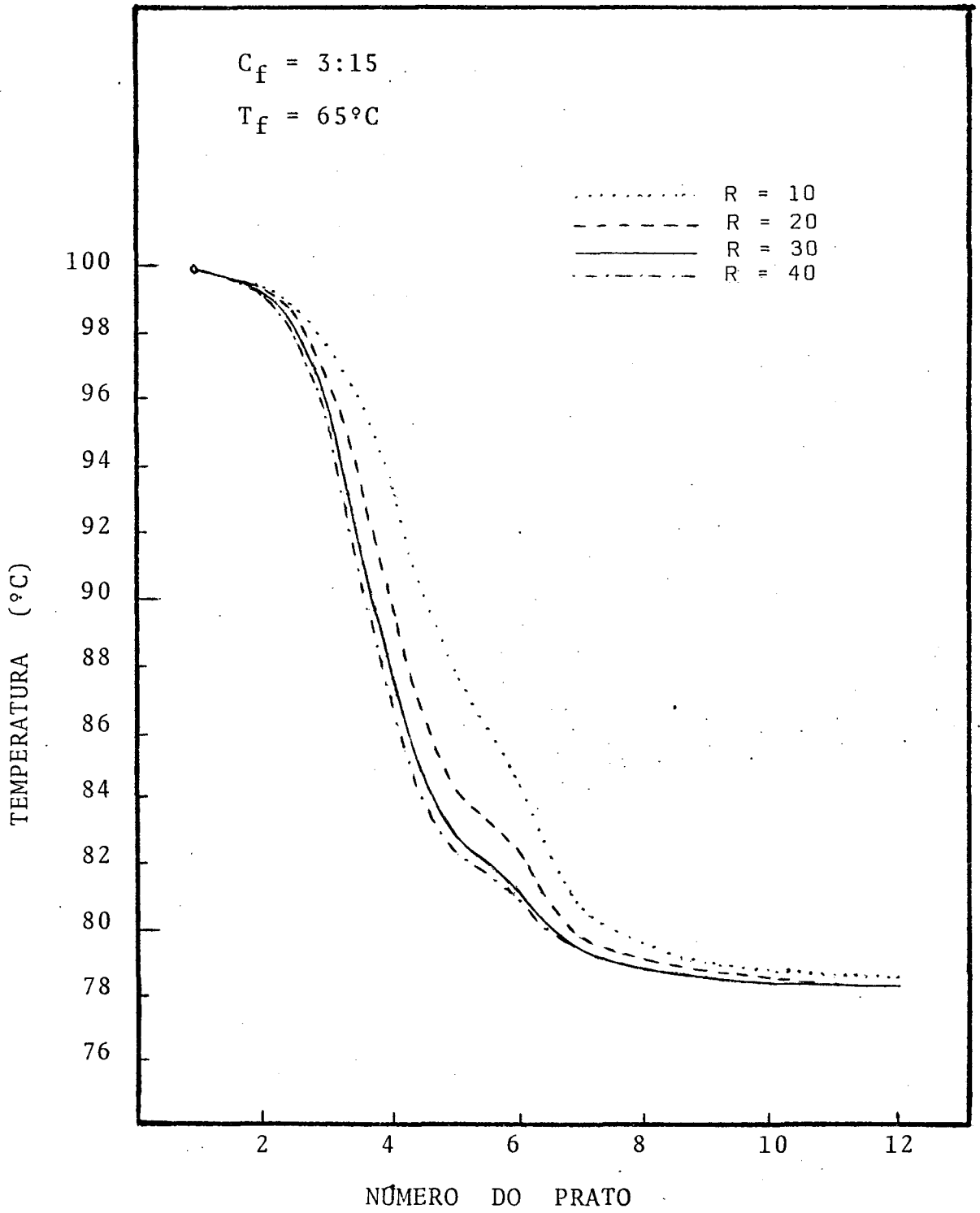


Figura (6.1b) Perfil de temperatura para duas razões de refluxo

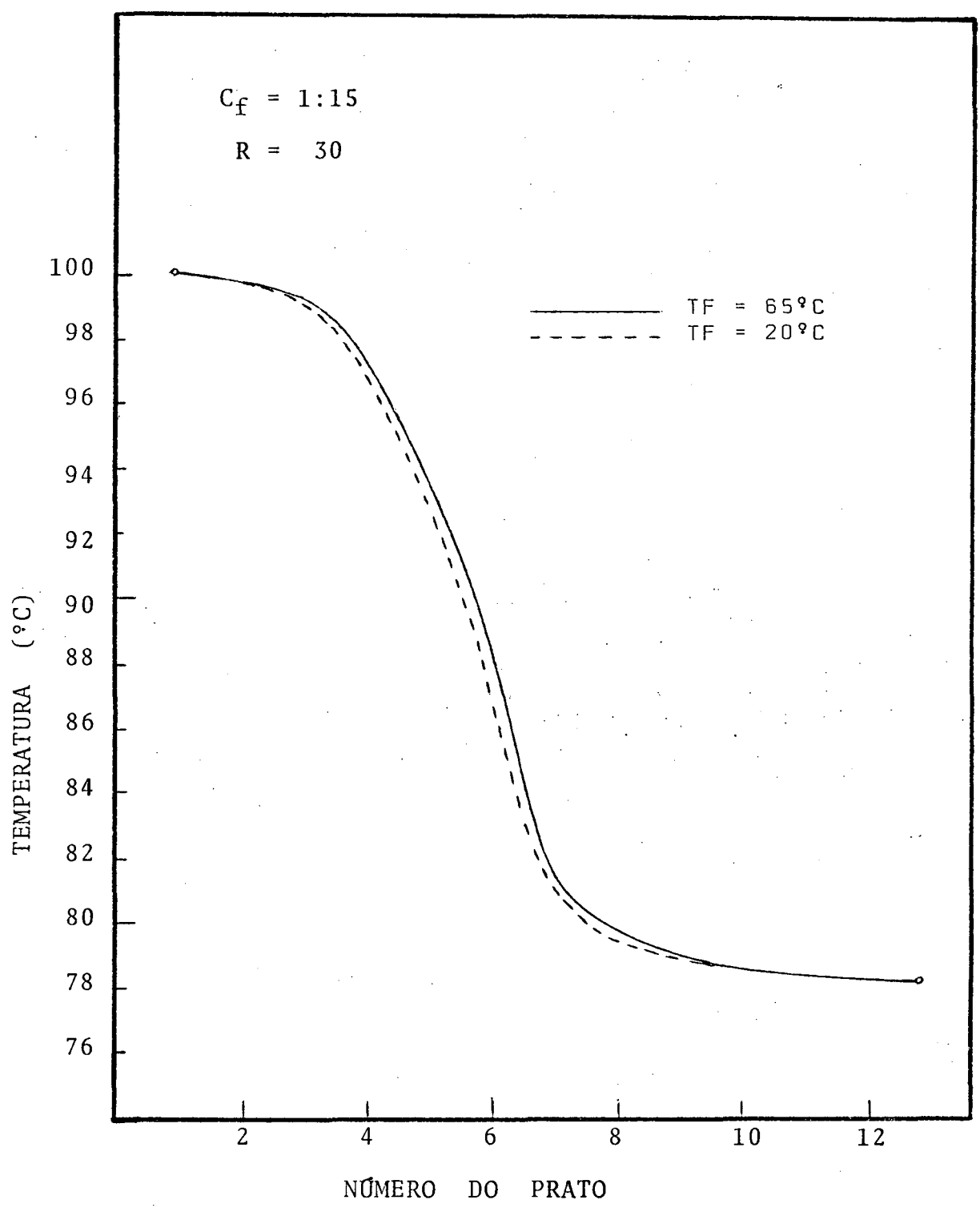


Figura (6.1c) Perfil de temperatura para duas temperaturas de alimentação

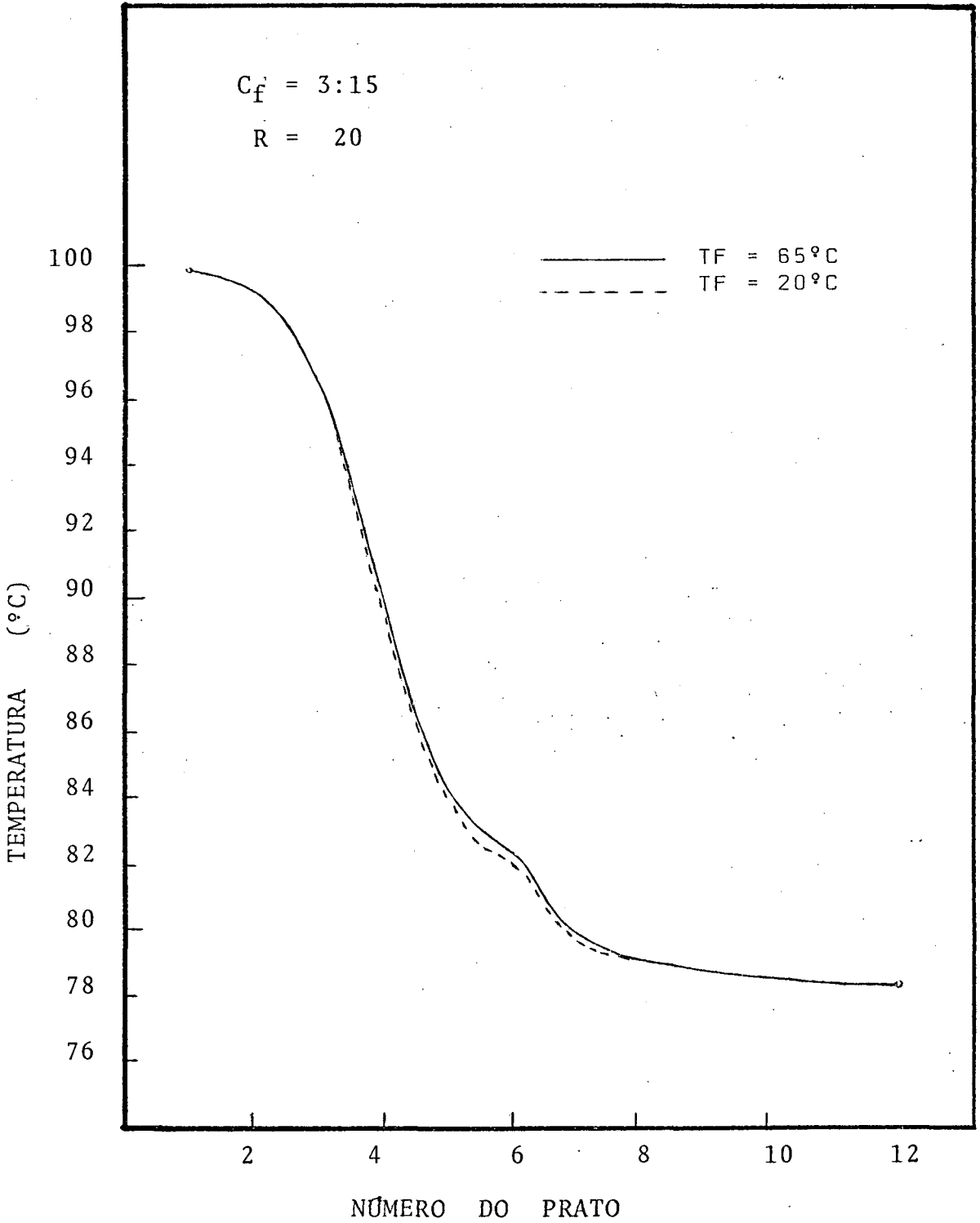


Figura (6.1d) Perfil de temperatura para duas temperaturas de alimentação

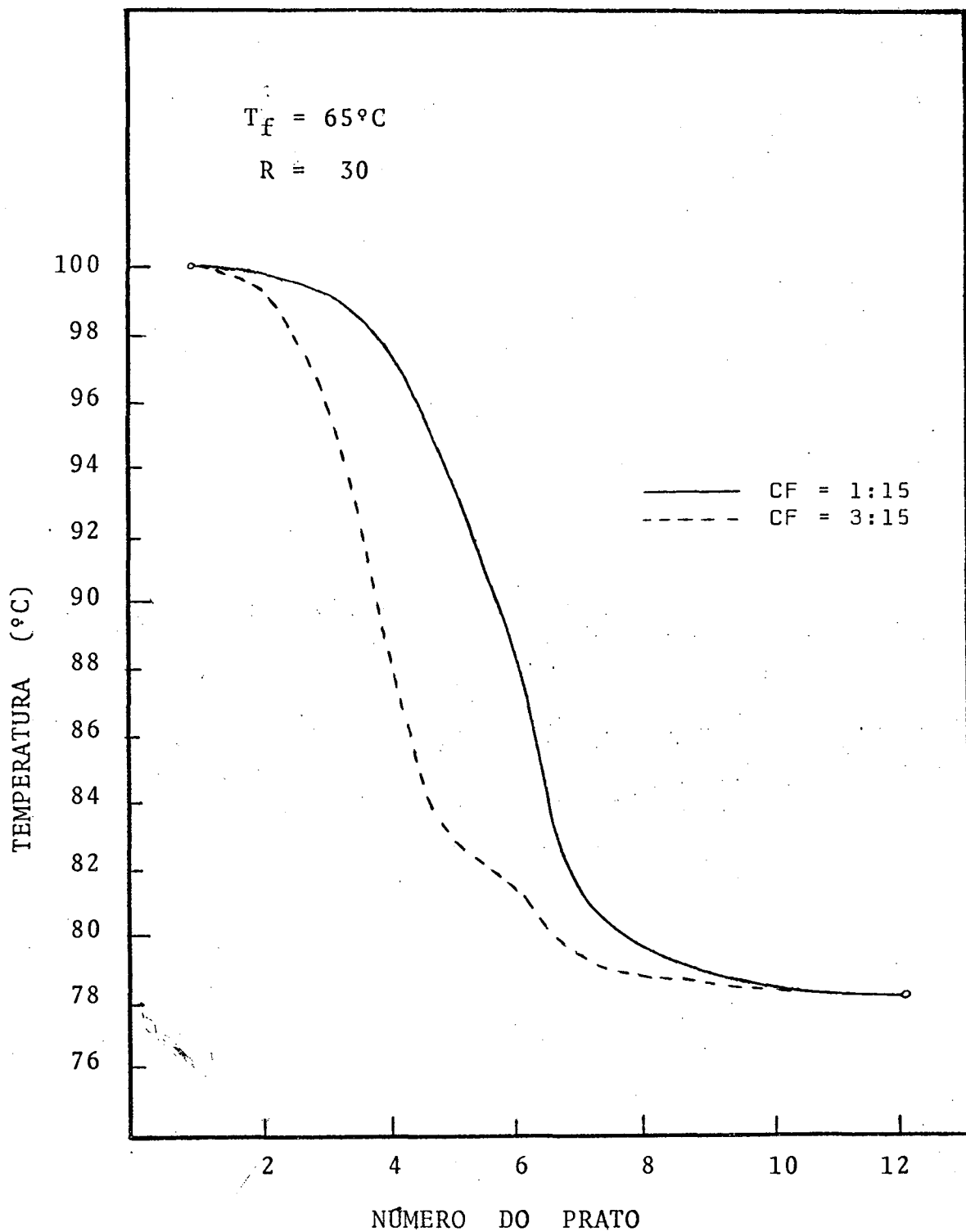


Figura (6.1e) Perfil de temperatura para duas composições de alimentação

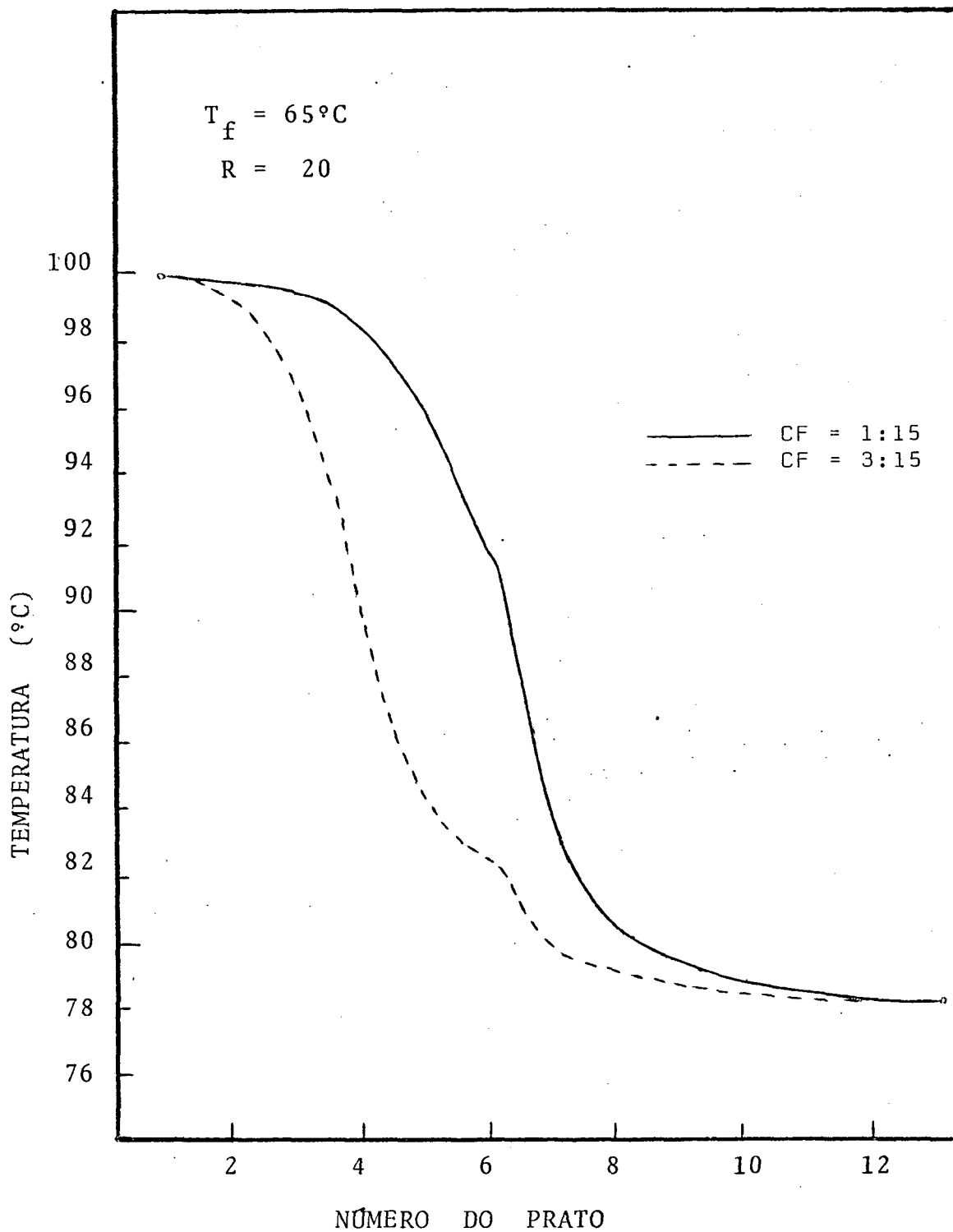


Figura (6.1f) Perfil de temperatura para duas composições de alimentação

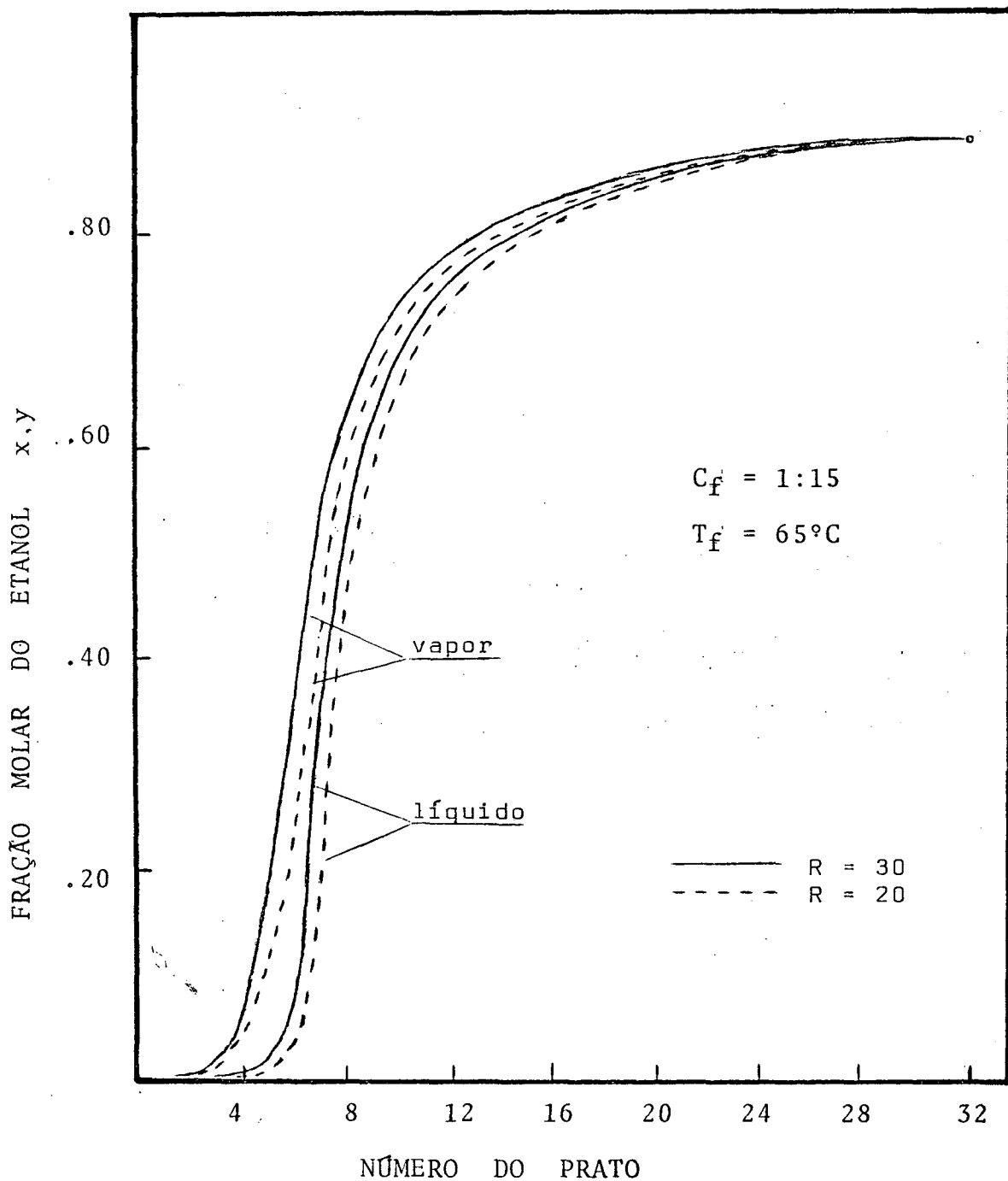


Figura (6.2a) Perfil de composição para duas razões de refluxo

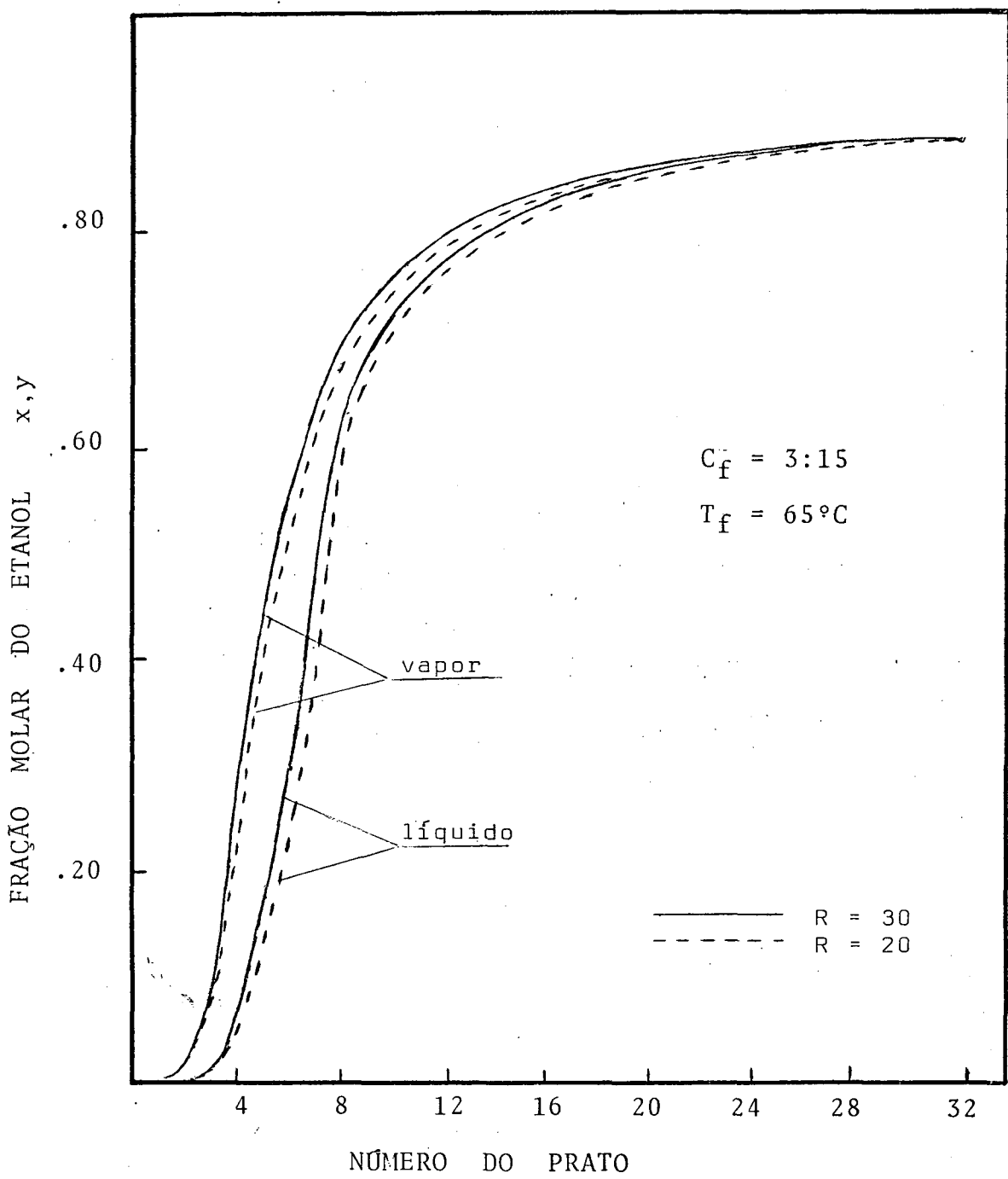


Figura (6.2b) Perfil de composição para duas razões de refluxo

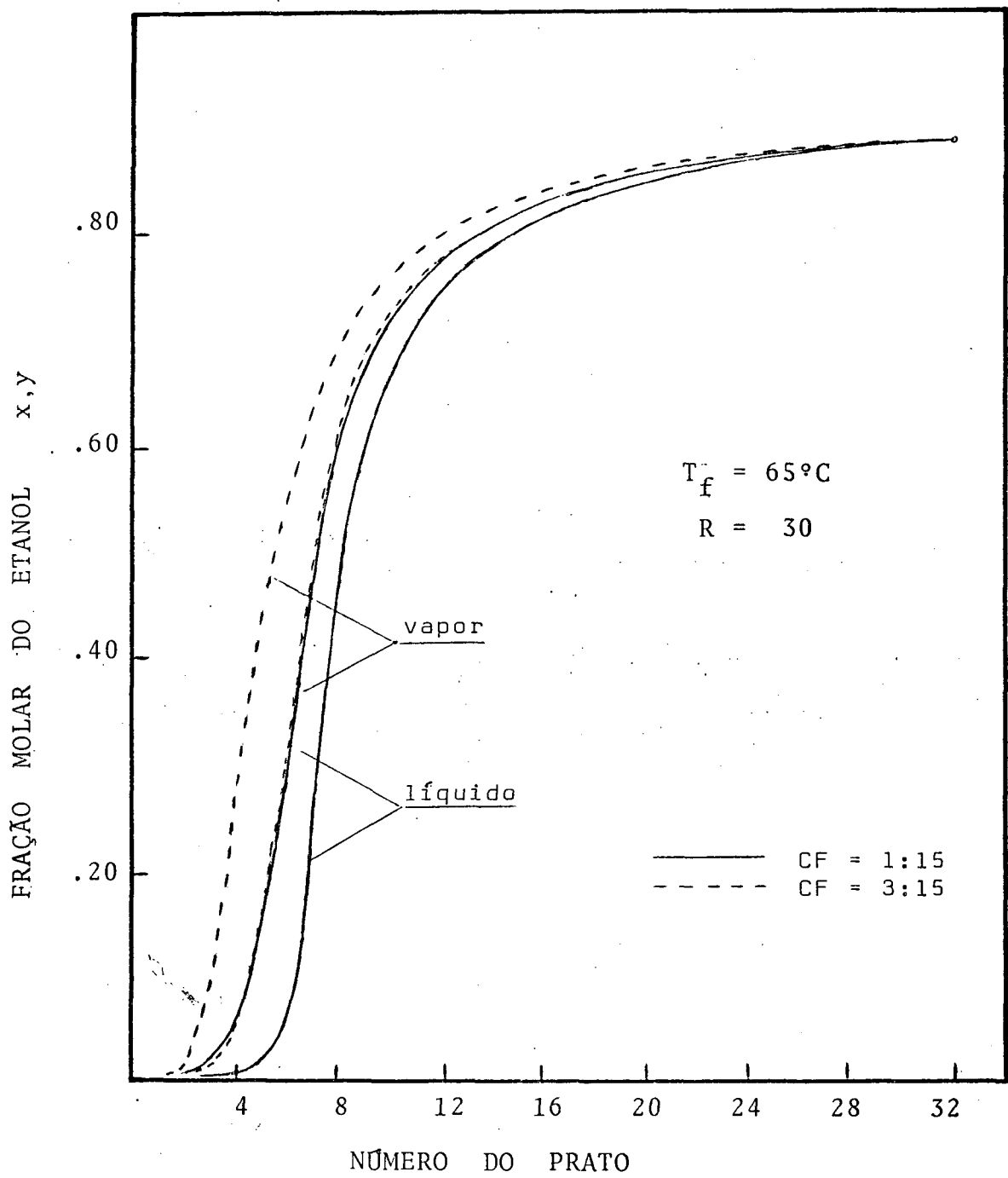


Figura (6.2c) Perfil de composição para duas composições de alimentação

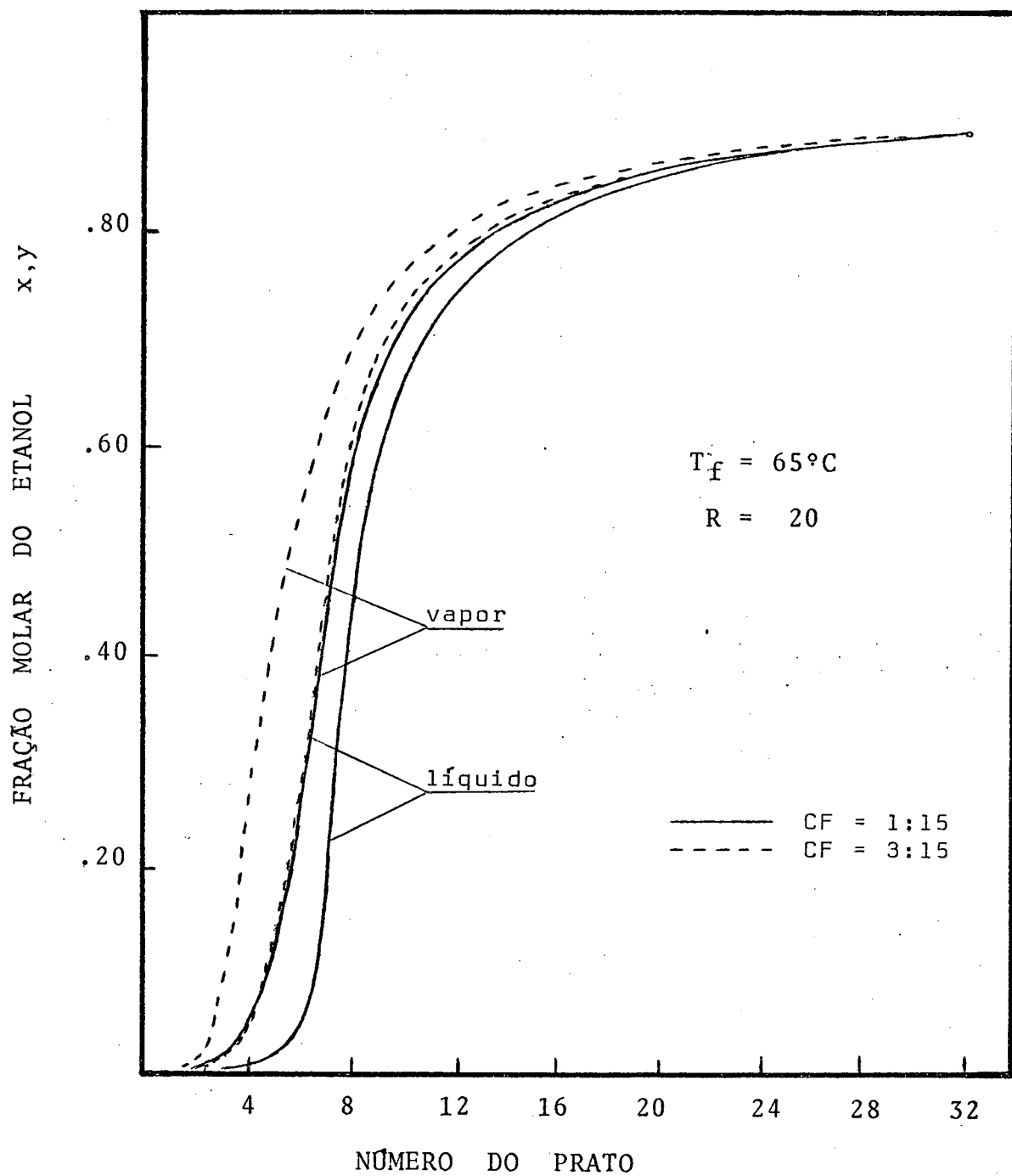


Figura (6.2d) Perfil de composição para duas composições de alimentação

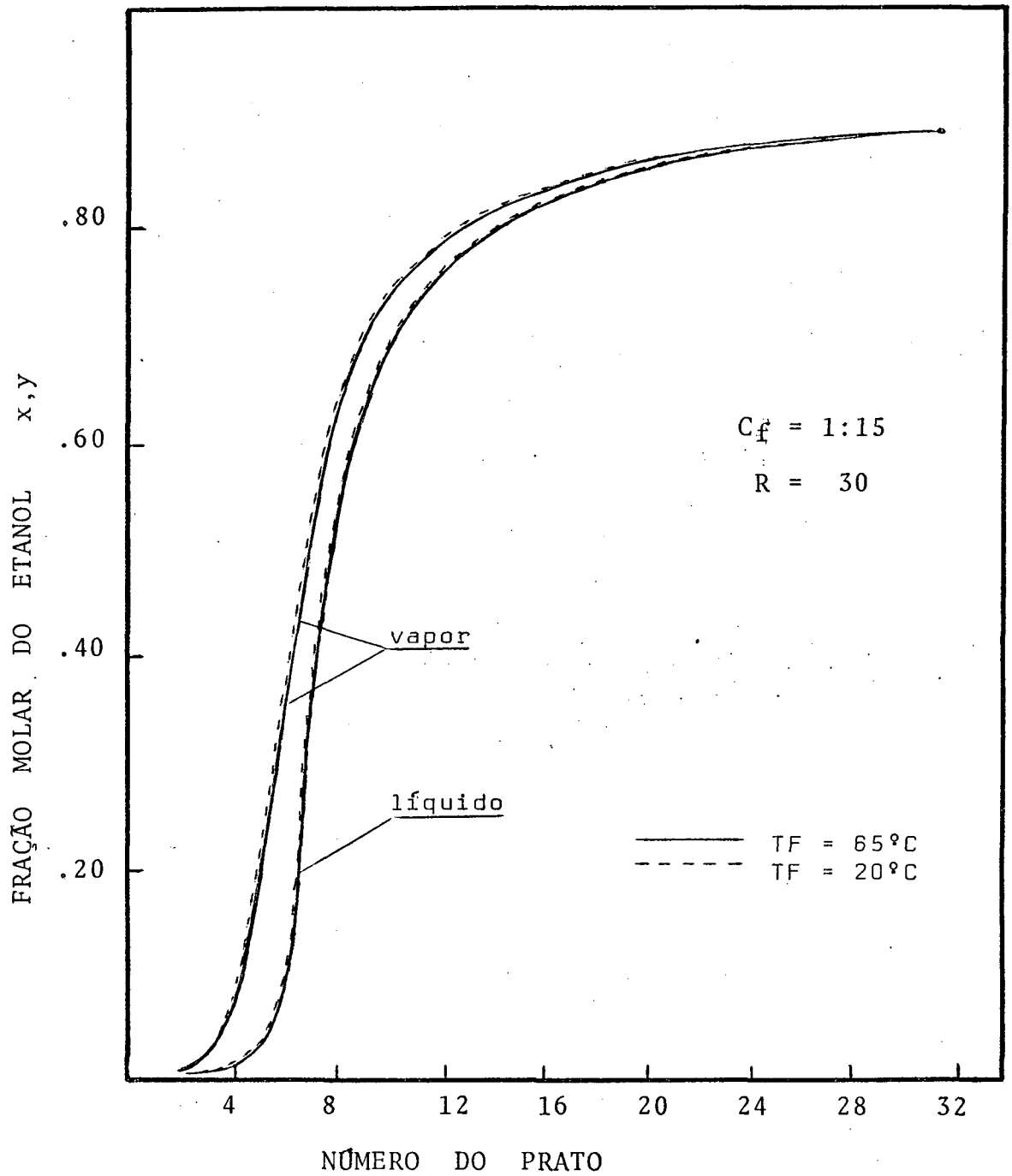


Figura (6.2e) Perfil de composição para duas temperaturas de alimentação

mentação (T_f), pela composição da alimentação (C_f) e pela razão de refluxo (R). Apesar de não ter sido utilizadas alimentações com diferentes vazões, estudos preliminares mostraram que o número de estágios independe deste parâmetro.

6.4.1. Influência da temperatura de alimentação (T_f)

Nas condições deste estudo verifica-se, como é mostrado na tabela (6.2) que o número de estágios (N) não sofre efeitos de modificações na temperatura de alimentação. Pelo menos nas condições de alimentação de líquido sub-resfriado, com temperaturas variando de 20 à 65°C, à pressão atmosférica.

Tabela (6.2) Influência da temperatura de alimentação (T_f) no número de estágio (N)

Configuração		T_f (°C)			
C_f	R	20	35	50	65
1:15	20	40	40	40	40
	30	38	38	38	38
1:10	20	40	40	40	40
	30	37	37	37	37
2:15	20	39	39	39	39
	30	37	37	37	37
3:15	20	39	39	39	39
	30	37	37	37	37

6.4.2. Influência da razão de refluxo (R)

Da análise da figura (6.3) constata-se facilmente que um aumento da razão de refluxo (R), tem como consequência uma diminuição no número de estágios de equilíbrio.

Este efeito se torna claro quando lembramos a construção gráfica do método McCabe-Thiele. Como o coeficiente angular da linha de retificação é $\frac{R}{R + 1}$, e considerando que

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{R}{R + 1} = 1 \quad (6.2)$$

percebe-se que a medida que R aumenta mais nos aproximamos do número de pratos mínimos. Portanto, os resultados estão de acordo com a teoria conhecida de destilação.

6.4.3. Influência da composição da alimentação (C_f)

Da mesma figura (6.3) tira-se que um aumento na concentração do mais volátil (etanol) na vazão molar de alimentação, tem como efeito uma diminuição do número de estágios. Este resultado também era esperado já que como se depreende da análise da figura (6.4) um aumento da concentração do mais volátil desloca o ponto x_f para a direita. A consequência é que, mantidas as mesmas condições técnicas da alimentação, as linhas q resultantes são paralelas e o ponto de encontro entre as retas de retificação (r) e esgotamento (e) afasta-se da curva de equilíbrio. Este fato diminui o número de estágios necessários para uma dada separação. Nota-se que esta análise considera que as concentrações x_d e x_w

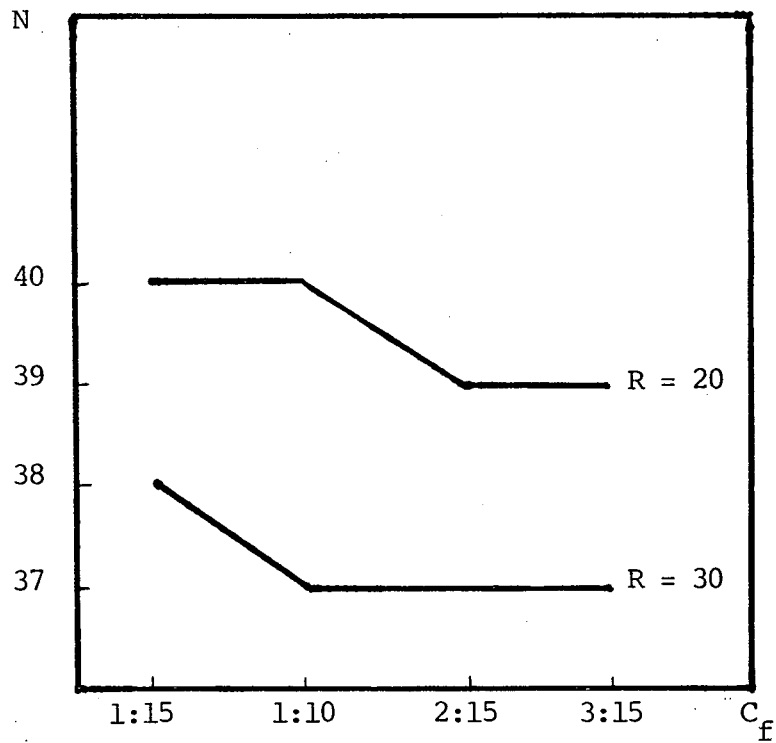


Figura (6.3)- Variação do número de estágios com a composição da alimentação, para duas razões de refluxo.

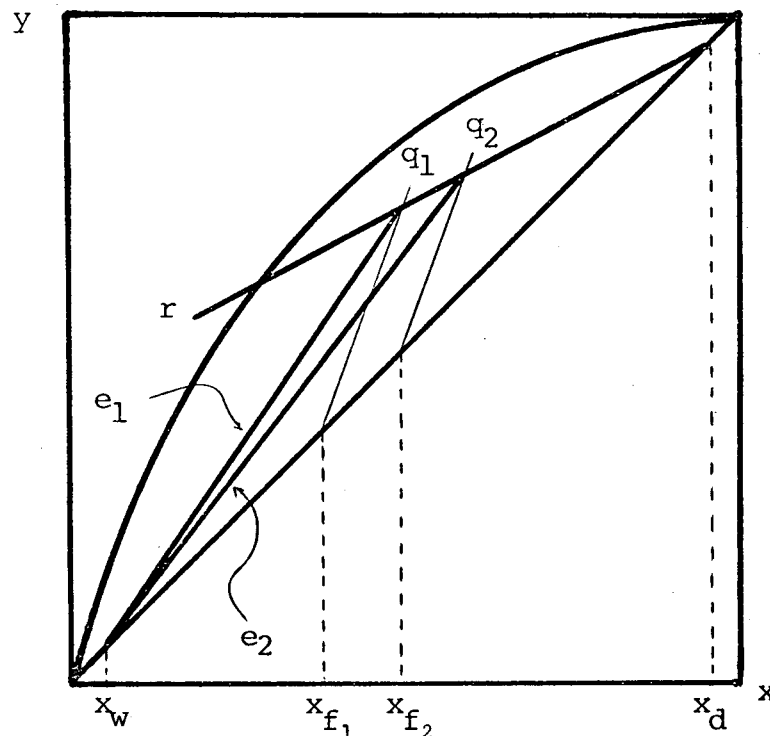


Figura (6.4) - Diagrama X-Y no equilíbrio líquido-vapor.

Deslocamento do ponto de encontro das linhas de operação, com variações na composição da alimentação.

permanecem constantes, como efetivamente acontece no método que utilizamos para solucionar o problema da coluna de destilação.

Pode-se observar ainda que, para as variações de concentração usadas neste trabalho, o deslocamento do ponto x_f é pequeno e portanto a variação de N também o é. Consideração que está perfeitamente de acordo com a figura (6.3).

6.5. Razão entre o calor fornecido no refeedor (Q_R) e o calor retirado no condensador (Q_C)

Além do conceito de eficiência termodinâmica, definido pela expressão (2.1) é interessante estudar-se a razão Q_R/Q_C , como outro parâmetro capaz de medir a eficiência da coluna. A razão referida é útil na medida que mostra quanto do calor fornecido no refeedor é efetivamente usado na separação dos componentes e quanto é devido apenas às características da destilação fracionada.

A parte do calor fornecido no refeedor e não utilizada intrinsecamente no processo de separação dos componentes é retirada no topo da coluna através do condensador e normalmente, desperdiçada como água quente. Para as indústrias é interessante operar com o maior valor possível de Q_R/Q_C .

Antes de verificar a influência de parâmetros tais como T_f , C_f e R na fração Q_R/Q_C , é importante observar que a mesma não traduz uma medida absoluta de aproveitamento de energia, já que não leva em conta o calor fornecido à coluna por meio da alimentação. Isto fica patente nas figuras seguintes.

6.5.1. Influência da temperatura de alimentação (T_f)

Da observação da figura (6.5) tira-se que a razão Q_R/Q_C é inversamente proporcional a temperatura de alimentação. Do comentário final no item anterior se chegava a conclusão semelhante. Como a única variação está na temperatura de alimentação, as condições do destilado permanecem constantes. Assim, a quantidade de calor que necessita ser removida no condensador não muda. Por outro lado, é preciso fornecer menos calor à coluna através do re-fervedor. Em conclusão, diminuindo-se o numerador e mantendo-se constante o denominador, o valor da fração diminui.

6.5.2. Influência da razão de refluxo (R)

À medida que aumenta a razão de refluxo, diminui o valor de Q_R/Q_C , já que aumenta a quantidade de calor a ser retirado pelo condensador, para a mesma vazão de produtos. As figuras (6.5) e (6.6) mostram este efeito.

6.5.3. Influência da composição da alimentação (C_f)

A figura (6.6) mostra que um aumento na concentração do mais volátil na alimentação diminui a razão Q_R/Q_C . Este efeito é devido ao fato de que, para uma mesma vazão de alimentação, a quantidade de destilado aumenta, levando a uma maior circulação interna, mantido constante o refluxo. Como consequência temos uma ne-

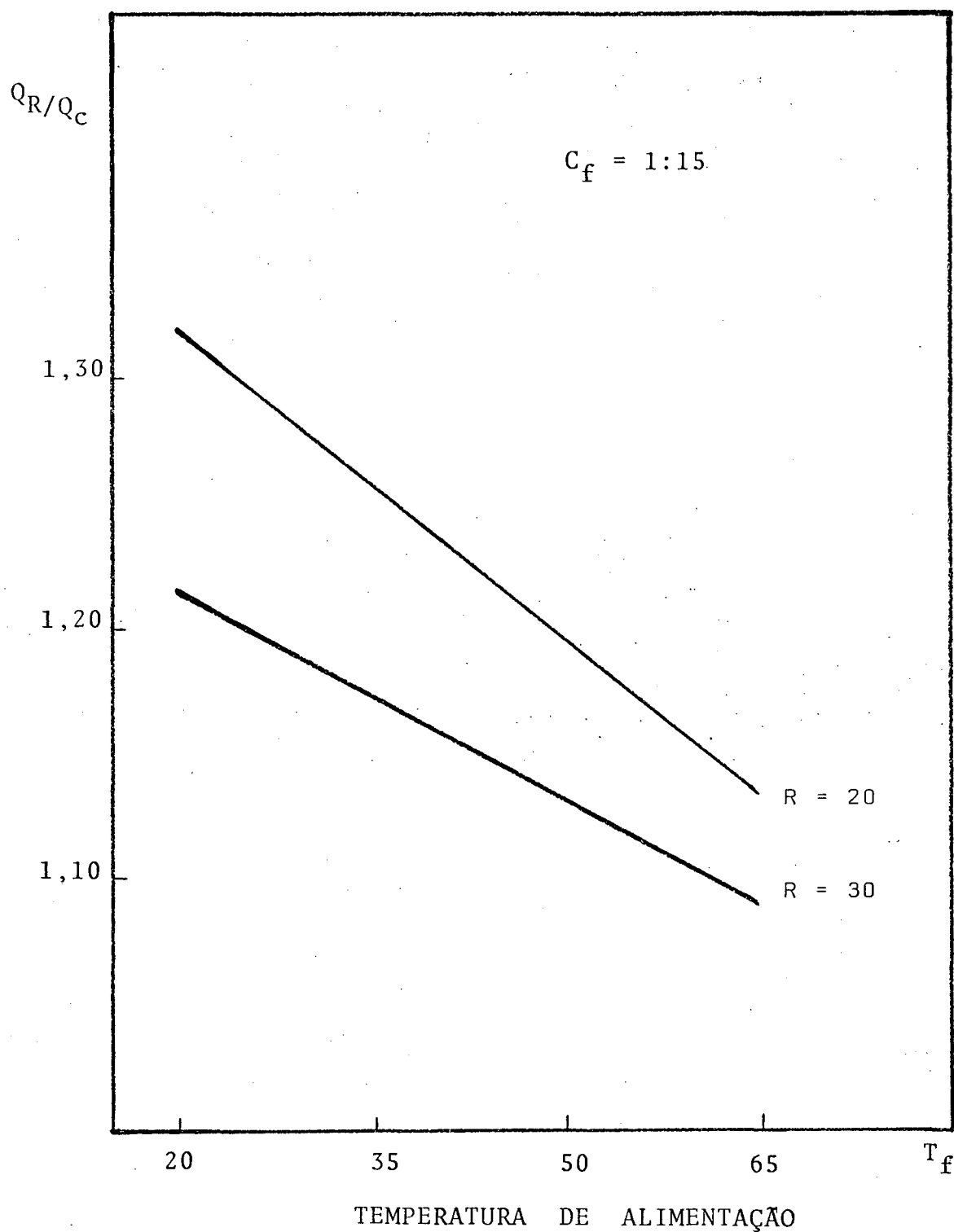
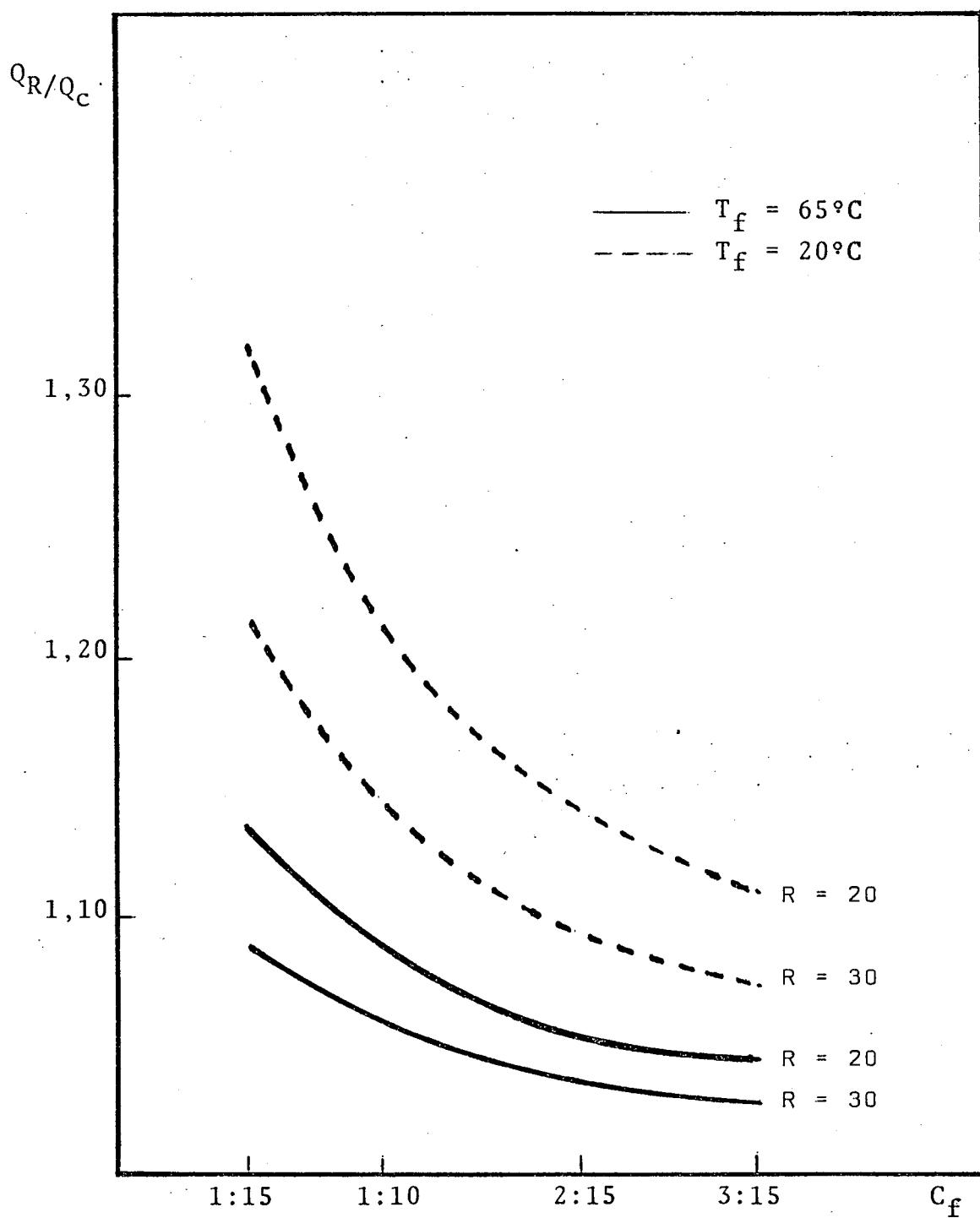


Figura (6.5) Razão Q_R/Q_C em função da temperatura de alimentação, para duas razões de refluxo



COMPOSIÇÃO DA ALIMENTAÇÃO (vol. etanol:vol. água)

Figura (6.6) Razão Q_R/Q_C em função da composição da alimentação, para duas razões de refluxo e duas temperaturas de alimentação

cessidade de maior eliminação de calor no condensador, o que não é suficientemente compensado pelo aumento do calor fornecido ao refeedor.

6.5.4. Valores de Q_R/Q_C obtidos no trabalho

Os extremos encontrados para os valores da razão Q_R/Q_C foram os da tabela seguinte:

Tabela(6.3)- Valores limites para Q_R/Q_C

Configuração				Q_R/Q_C	% do calor fornecido no refeedor e retirado no condensador
Nº	C_f	T_f	R		
8	1:15	20	20	1,320	75,7
17	3:15	65	30	1,029	97,1

Estes valores mostram o potencial energético existente no vapor de topo e que pode ser utilizado sem interferir no processo.

6.6. Energia requerida no refeedor (Q_R)

Para os objetivos deste trabalho, é a energia requerida no refeedor (Q_R) o parâmetro mais importante. Esta importância nasce do fato de ser ele o utilizado na comparação da destilação convencional com os arranjos em múltiplo-efeito selecionados. Supondo que a alimentação seja decorrente de um processo e que,

portanto, suas condições estejam previamente fixadas, é no calor requerido no refeedor que se concentram as tentativas para economia de energia. Por esta razão, torna-se importante verificar seu comportamento frente a variações de diversos parâmetros controláveis. Neste tópico isto será verificado por meio de estudo das figuras (6.7) a (6.10).

6.6.1. Influência da temperatura de alimentação (T_f)

Fazendo um balanço energético global da coluna de destilação convencional, para o caso específico usado neste trabalho, obtém-se a seguinte expressão para Q_R

$$Q_R = H^D + H^W + Q_C - H^F \quad (6.3)$$

onde: os H são as entalpias totais respectivamente dos fluxos de destilado, produto de fundo e alimentação.

Lembrando agora que a alimentação é um líquido sub-refriado cuja entalpia pode ser calculada pela equação (3.6a) onde, para o presente caso, F é constante e h^F varia diretamente com a temperatura; e que a variação da temperatura de alimentação não influencia a vazão, a temperatura ou a composição dos produtos da coluna, chega-se a conclusão que Q_R pode ser dado pela equação

$$Q_R = - Fh^F + (H^D + H^W + Q_C) \quad (6.4)$$

Apesar de que h^F seja dado pela expressão (3.6b), para os casos estudados a equação (6.4) tem o comportamento de uma reta,

com coeficiente angular constante.

Isto é mostrado na figura (6.7) para três concentrações de alimentação e duas razões de refluxo. Constata-se que Q_R é inversamente proporcional à temperatura da alimentação e percebe-se então porque muitas vezes a vazão de topo é usada para seu pré-aquecimento, conforme é mostrado no trabalho de Rush⁽¹⁰⁾ em 1980.

6.6.2. Influência da razão de refluxo (R)

A razão de refluxo é diretamente responsável pelo fluxo interno da coluna. Mantido D constante, qualquer acréscimo em R tem como consequência um aumento na quantidade de calor a ser removida no condensador (Q_C).

Como Q_R pode ser calculado pela equação (6.3) e todos os outros termos permanecem constantes, uma rápida análise nos leva à equação de uma reta, com coeficiente angular $D \cdot h_F^V$, onde h_F^V é a entalpia molar do vapor de topo, constante.

É o que se verifica na figura (6.8), onde Q_R está plotado frente à razão de refluxo.

A medida que aumenta a concentração do mais volátil na alimentação, maior se torna a vazão de destilado (D) e consequentemente, o coeficiente angular da reta. Deste modo, uma variação de R influencia com maior intensidade as configurações mais ricas em etanol na alimentação. Para o caso limite deste trabalho, $C_f = 3:15$, uma modificação em R, de 10 para 40, resulta uma elevação de quase quatro vezes na energia requerida pelo refeedor.

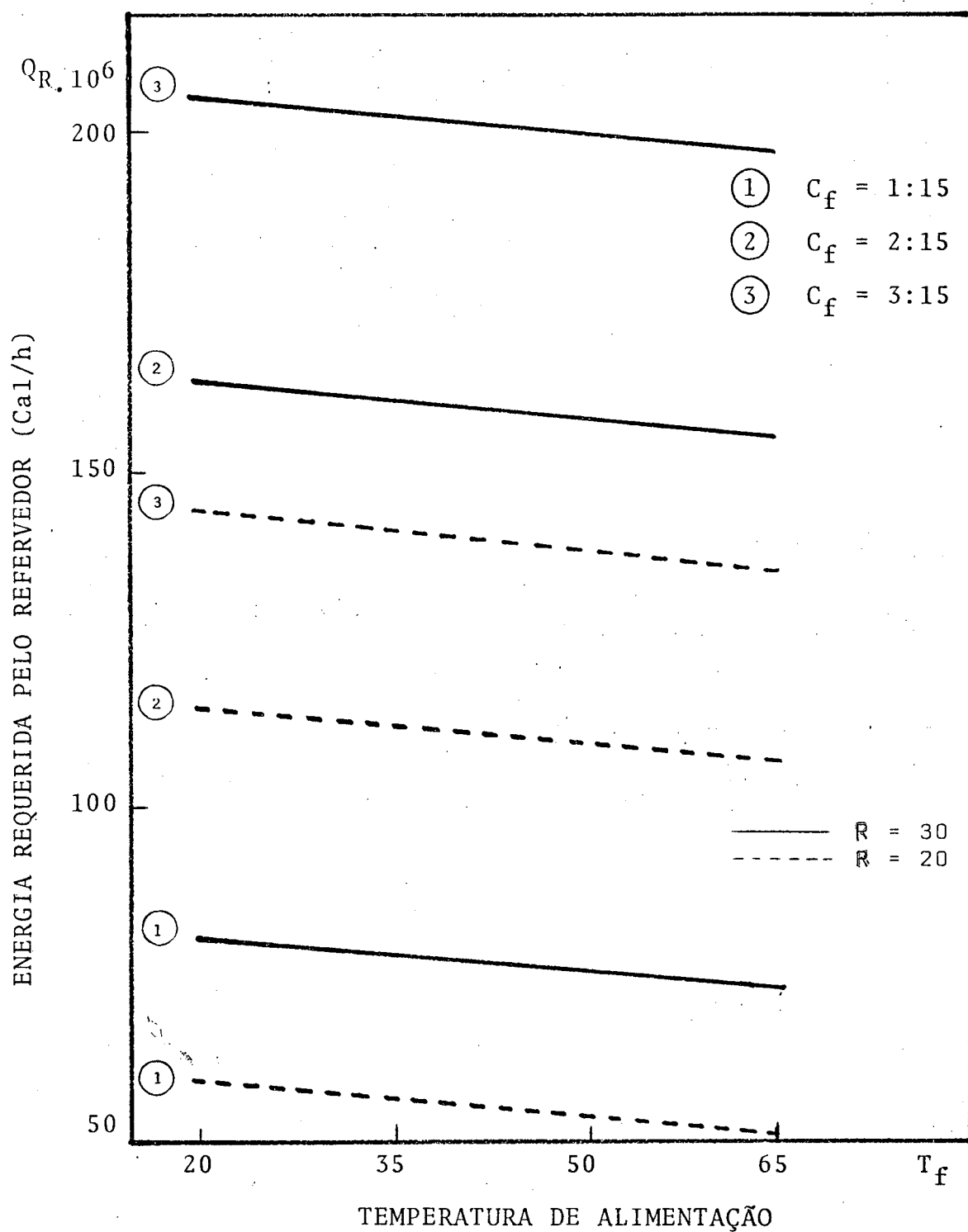


Figura (6.7) Energia requerida pelo refervedor para três composições da alimentação e duas razões de refluxo

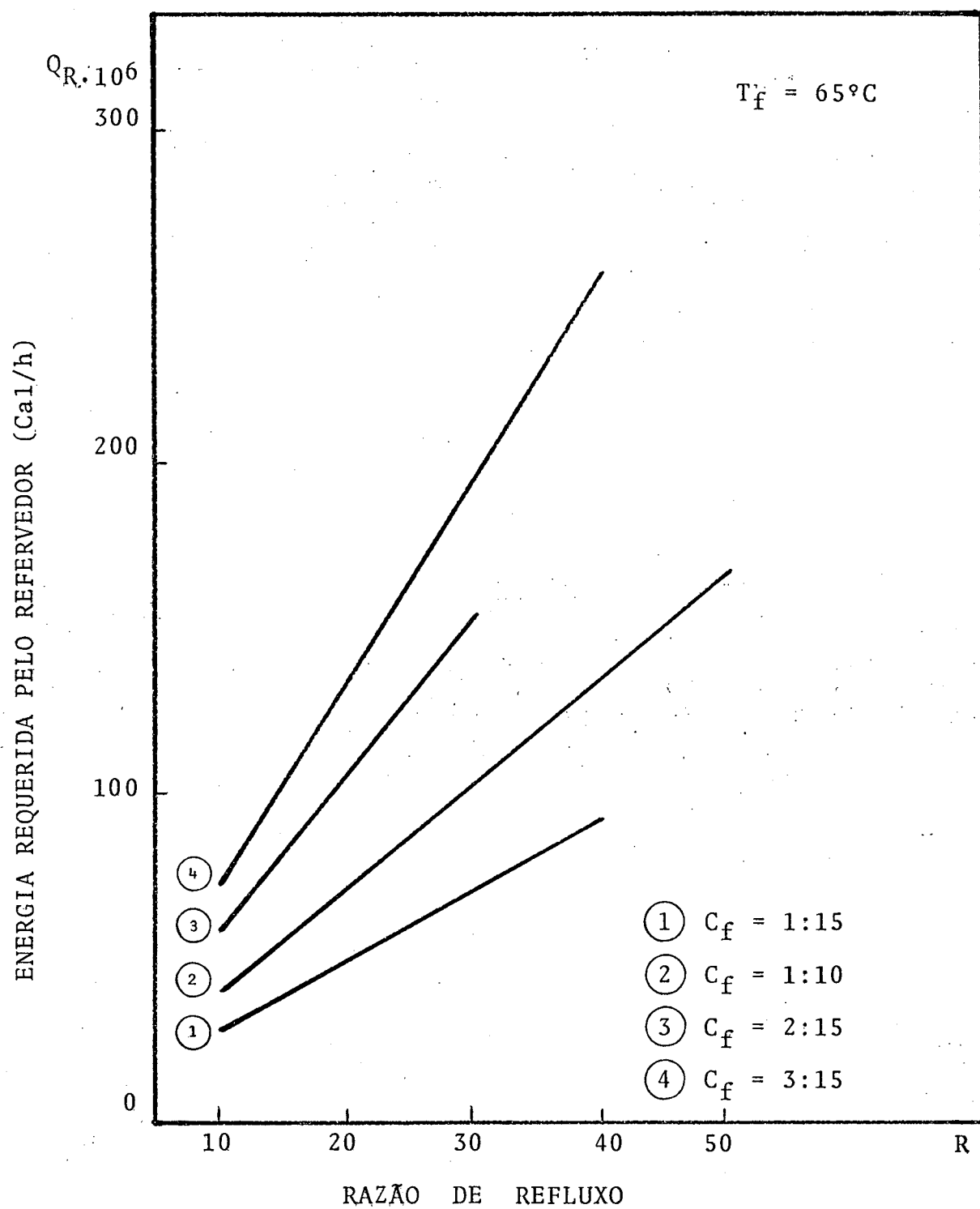


Figura (6.8) Energia requerida pelo refervedor em função do refluxo, para várias composições de alimentação

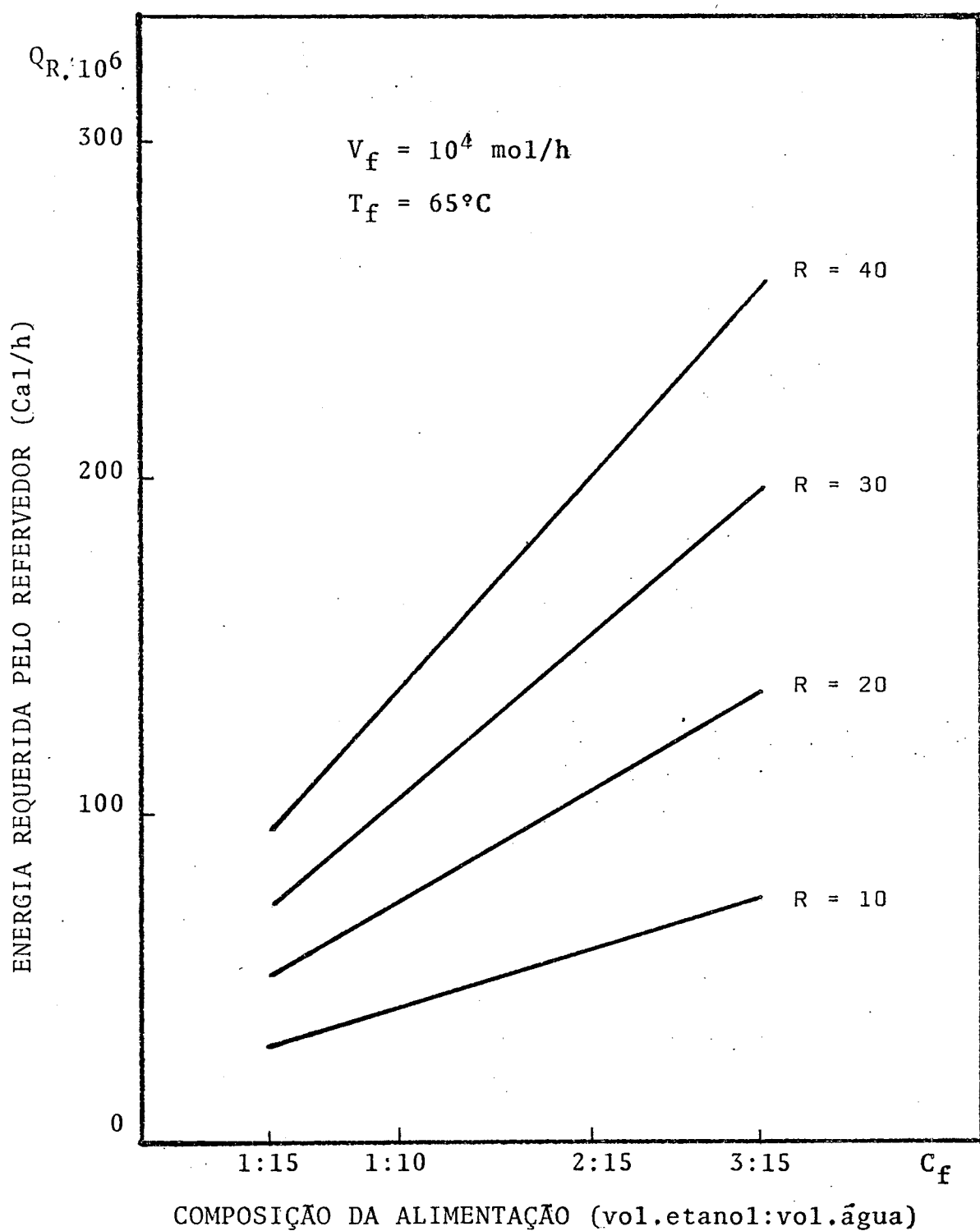


Figura (6.9) Energia requerida pelo refervedor em função da composição da alimentação, para várias razões de refluxo

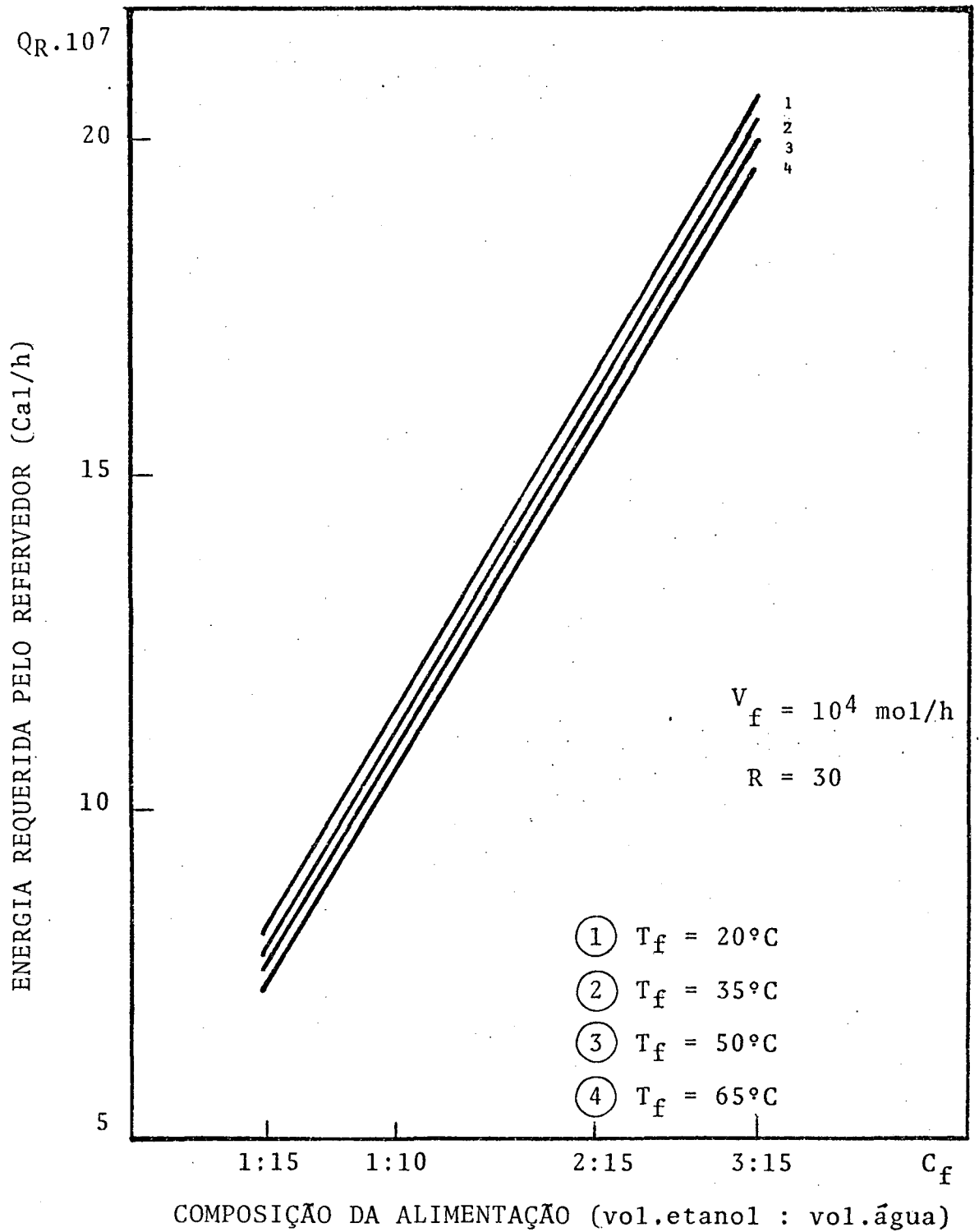


Figura (6.10) Energia requerida pelo refervedor para quatro temperaturas de alimentação

6.6.3. Influência da composição da alimentação (C_f)

Partindo da consideração de que neste trabalho a vazão de destilado obtida é sempre a que seria necessária para retirar todo o álcool na concentração do azeótropo, D varia diretamente com x_f . Portanto, para igual refluxo, maior circulação interna na coluna e, conseqüentemente, maior quantidade de energia requerida no refeedor.

Na figura (6.9) confirma-se esta conclusão, acrescentando-se a observação de que Q_R aumenta com o refluxo. É natural que este efeito seja mais expressivo nas razões de refluxo mais altas. Para $R = 40$, um aumento na concentração de etanol na alimentação de 2,9 vezes, corresponde a um acréscimo na energia requerida pelo refeedor de aproximadamente 2,7 vezes. Com $R = 10$, este valor seria de 2,5 vezes.

Na figura (6.10) é possível observar agora a variação da energia requerida para o refeedor, frente à composição da alimentação, para várias temperaturas. Pode-se concluir que o efeito da composição da alimentação é muito mais pronunciado do que o da sua temperatura.

6.7. Conclusão

De todas as considerações feitas neste capítulo, comprovou-se que o programa de simulação de uma coluna de destilação de múltiplos estágios, produziu resultados satisfatórios, totalmente condizentes com a teoria.

As configurações apresentadas serão aquelas utilizadas nos

arranjos com duplo-efeito. O objetivo é facilitar a comparação do consumo de energia em cada situação.

7. SELEÇÃO DE ALTERNATIVAS NA
DESTILAÇÃO COM MÚLTIPLO-EFEITO

7.1. Introdução

Considerando-se o processo mostrado na figura (3.1), observa-se claramente porque a destilação, apesar de ser uma operação unitária fundamentada no equilíbrio líquido-vapor e na transferência de massa, tem normalmente o calor definido como seu agente de separação⁽³⁾.

Além da torre propriamente dita, uma coluna de destilação fracionada é composta ainda de dois trocadores de calor. Um deles está situado na sua base, o refervedor, através do qual é fornecida a energia necessária para o funcionamento da coluna. Sua função é vaporizar uma porção do produto de fundo, de modo que esta parte reflua ao interior da coluna e aja como agente vaporizador de parte do conteúdo do primeiro estágio. Este processo se repete no interior da coluna, de estágio em estágio, até atingir-se o topo do equipamento.

Agora o processo deve inverter-se. O refluxo deve ser líquido, com a função de condensar os vapores que estão em ascensão no interior da coluna. Os vapores de topo passam então pelo segundo trocador, denominado condensador, que deverá condensar ao menos a parte correspondente ao refluxo de topo.

Normalmente, o calor (Q_R) é fornecido ao fervedor através de vapor de água superaquecido e retirado (Q_C) no condensador, por meio de água fria. Estes dois calores são calculados neste trabalho pelas expressões (3.8) e (3.9).

No capítulo 6 foi possível observar que a razão Q_R/Q_C situou-se sempre no intervalo (1,02; 1,32) e que sua média para as 40 configurações estudadas foi

$$(Q_R/Q_C)_{\text{médio}} = 1,106$$

Isto significa que, aproximadamente, 90% do calor fornecido no refulvedor deve ser retirado no condensador para possibilitar o funcionamento da destilação convencional.

Considerando, agora, a grande participação que tem esta operação unitária nas plantas das indústrias químicas e petrolíferas (10, 11, 13), fica evidente o grande interesse na redução desta razão ou, em outras palavras, no aproveitamento da energia retirada do refulvedor.

O princípio do múltiplo-efeito se baseia no fato de que o produto de topo é inicialmente vapor, transportando portanto energia nobre, na forma de calor latente, que facilmente pode ser cedida. O problema reside apenas em que o produto de topo é rico no componente mais volátil e portanto está a uma temperatura inferior à base da coluna, onde se encontram líquidos pobres neste componente. Assim, este calor não pode ser aproveitado diretamente no refulvedor.

Às indústrias cabe a decisão de aproveitar no todo ou em parte esta energia 'nobre' ou simplesmente desperdiçá-la na forma de água quente.

Um efeito consiste em aproveitar esta energia no próprio processo de destilação, através da utilização de uma segunda coluna, à pressão inferior à da primeira. O ponto de ebulição de uma mistura cresce diretamente com a pressão. Este fato faz com que o vapor de topo da primeira coluna, ponto onde esta atinge sua menor temperatura, possa fornecer calor à outra coluna, à pressão inferior. Partindo desta idéia, muitos arranjos podem ser imaginados, com o objetivo de chegar à um melhor aproveitamento energético.

Os efeitos são contados pelo número de colunas acopladas energeticamente. Cada efeito corresponde à uma nova coluna. Portanto, um duplo-efeito consiste em duas colunas acopladas.

7.2. Sistema de duplo-efeito simples

Este sistema consiste unicamente na utilização do condensador da primeira coluna (alta pressão) como refeedor da segunda (baixa pressão) (Fig. 7.1). Não há integração material.

As duas colunas têm funções idênticas: ambas separam o mesmo alimento em produtos relativamente puros. As únicas diferenças são as suas pressões. Manipulando-se as pressões das duas colunas pode-se conseguir que o vapor de topo da primeira tenha temperatura igual ou superior ao produto de fundo da segunda.

Na situação da figura (7.1) é possível processar aproximadamente o dobro de um alimento, mantidas as mesmas condições térmicas (3).

7.3. Sistemas de duplo-efeito com integração material

As figuras (7.2), (7.3), (7.4) mostram com clareza a existência de inúmeras possibilidades na utilização do duplo-efeito quando se promove, também, algum transporte de material entre as colunas.

Na primeira delas, observam-se 3 casos em que a coluna inferior recebe a totalidade da alimentação. Na figura (7.2a) o produto de cabeça da primeira coluna é apenas parcialmente enrique-

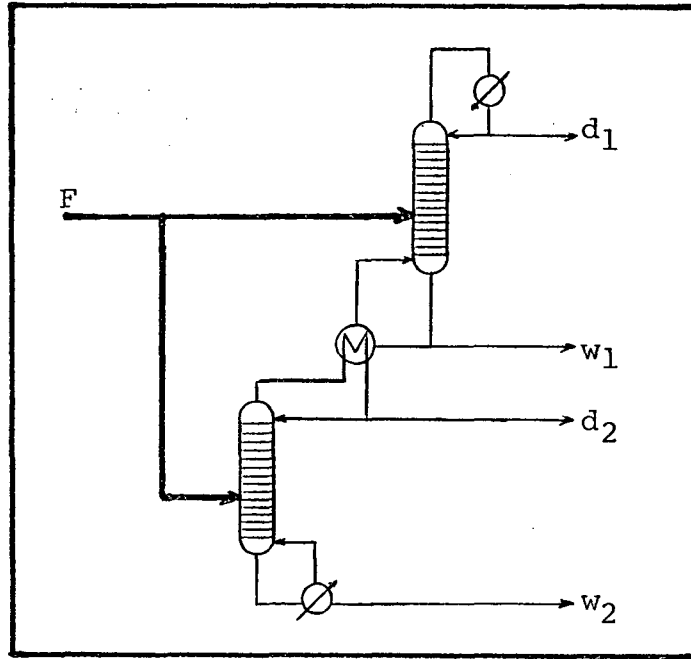


Figura (7.1) Destilação com duplo-efeito

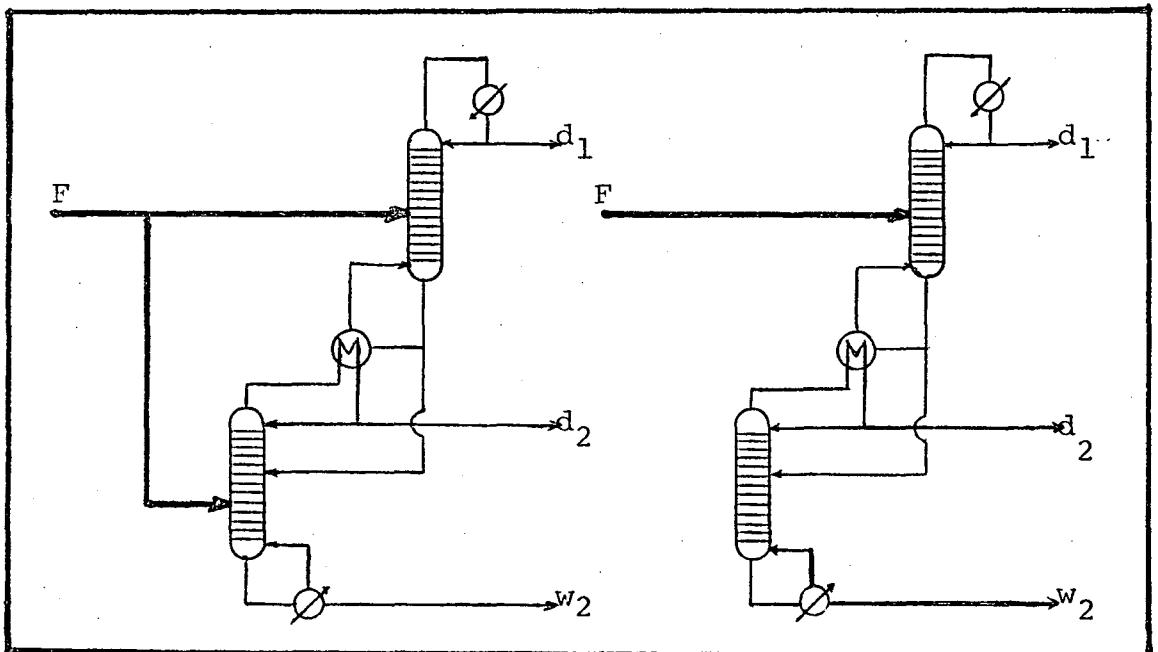


Figura (7.3) Destilação duplo-efeito com integração material. Alimentação em paralelo de produtos na primeira coluna.

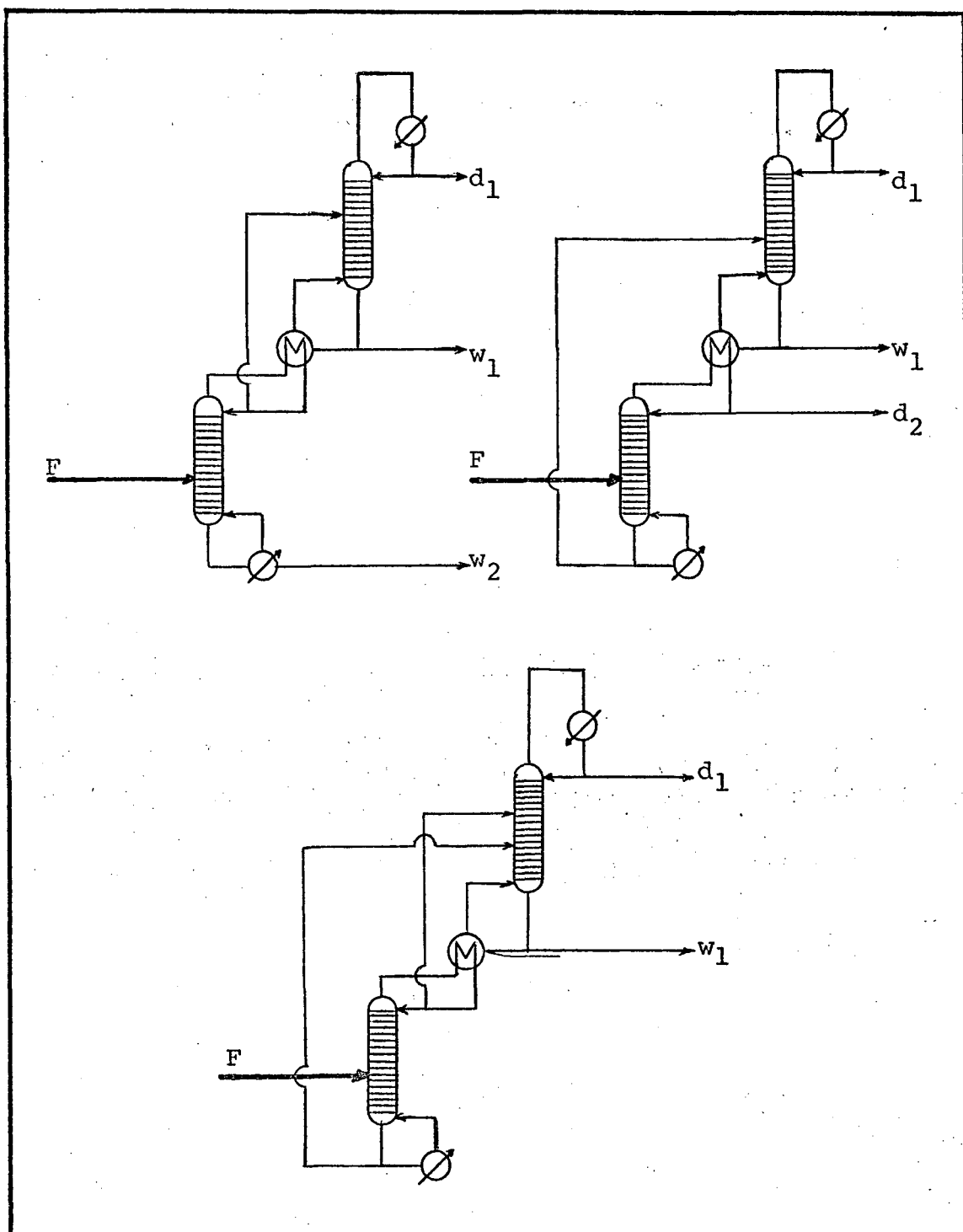


Figura (7.2) Destilação duplo-efeito com integração material e alimentação em paralelo de produtos na segunda coluna

cido no componente mais volátil. A segunda coluna é então alimentada com este destilado, separando-o em dois produtos relativamente puros. Neste caso, fica mais difícil processar o dobro de alimento por unidade de calor fornecido. Othmer (1936) sugeriu uma configuração similar com o objetivo de reduzir a razão de refluxo R , da segunda coluna, de $R = 9$ para $R = 2$. Apesar de não haver diminuição no calor do refeedor, resulta uma redução significativa na necessidade de refrigeração no condensador. Na figura (7.2b) a situação é modificada, passando a seção de esgotamento da primeira coluna a produzir um produto que ainda contém parte expressiva do componente mais volátil. É idêntica, agora, a função da segunda coluna, separar este produto em dois outros relativamente puros. Finalmente, a literatura cita outra possibilidade mostrada na figura (7.2c) na qual se unem as duas anteriores (King, 1971; O'Brien, 1976). Neste caso, o intervalo de temperatura da primeira coluna é muito pequeno e em consequência é também pequeno o grau de degradação da energia calorífica. Isto diminui a irreversibilidade do processo. Fora isto, disposições deste tipo foram sugeridas por Weiß (1980), como parte de arranjos de colunas para separação de múltiplos componentes.

Na figura (7.3) vê-se duas situações em que ocorre alimentação em paralelo na primeira coluna. Nestes sistemas, há necessidade de um gasto de energia adicional para comprimir o produto de fundo da segunda coluna antes de alimentar a primeira. Segundo O'Brien (1976) existe uma planta operando na Du Pont Co. para separar xileno de outros compostos orgânicos.

Para completar, a figura (7.4) mostra um interessante exemplo no qual o produto de fundo da primeira coluna é reciclado à base da segunda, onde sofre uma descompressão e complementa a

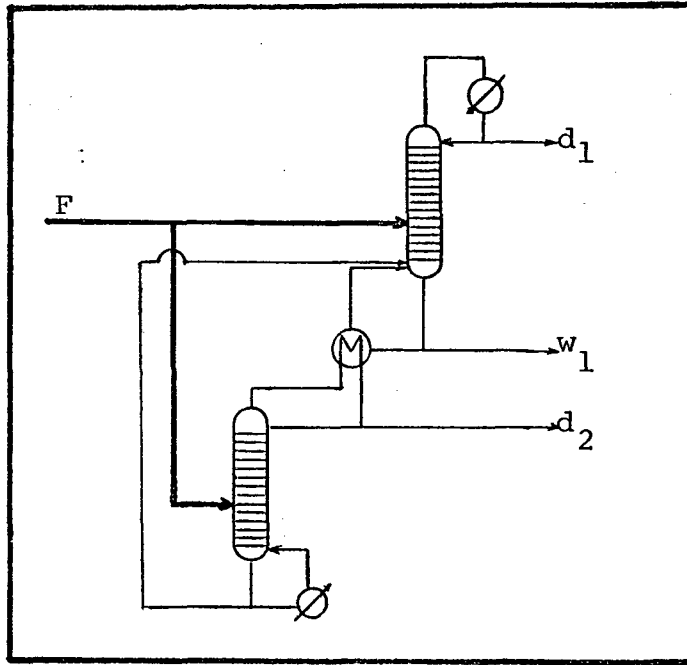


Figura (7.4) Destilação duplo-efeito com integração material e mesma alimentação.

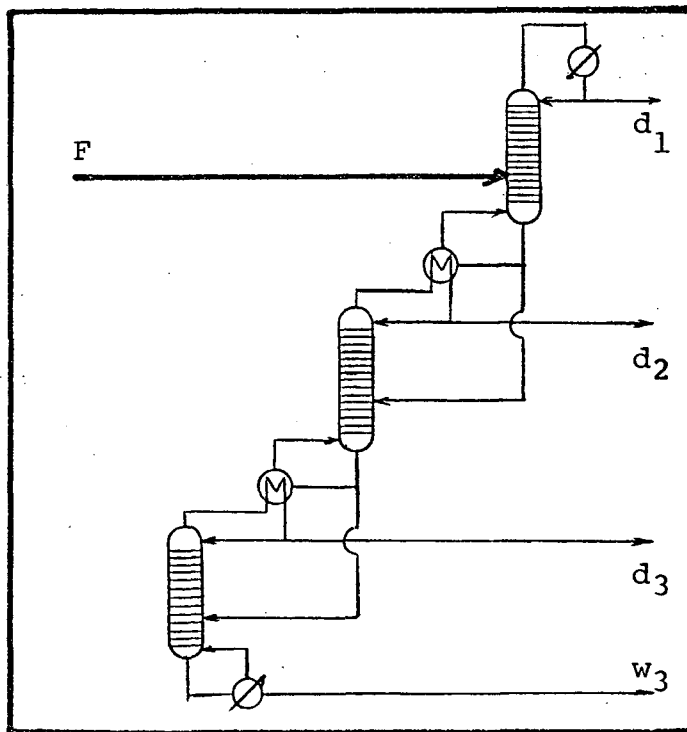


Figura (7.5) Destilação múltiplo-efeito com integração material e alimentação em paralelo dos produtos nas duas primeiras colunas

quantidade de calor necessária ao seu funcionamento. Neste caso, todo o produto de fundo sai na segunda coluna.

7.4. Sistemas com múltiplos-efeitos

Como foi colocado na introdução deste capítulo, cada nova coluna acrescentada ao sistema representa mais um efeito. Assim, três colunas integradas energeticamente recebem a denominação de sistema de destilação de triplo-efeito. A figura (7.5) mostra um exemplo de múltiplo-efeito com integração material (Bahr, 1981). Neste caso, a integração se processa nos moldes da figura (7.3).

De um modo geral, os efeitos podem ser somados, aproveitando-se sucessivamente os vapores de topo de cada coluna, até atingir-se um limite físico. Freshwater (1951) nos apresenta um exemplo⁽²⁰⁾ justamente na separação do sistema etanol-água, onde inicia com uma coluna à pressão atmosférica e calcula para o vapor de topo da quarta coluna a temperatura de 14°C. Conclui que a adição de mais um efeito exigiria para o condensador da quinta coluna temperaturas inferiores a 0°C.

7.5. Outros tipos

O calor transportado pelo vapor de topo da primeira coluna pode ser aproveitado de diversos modos. Além dos já descritos, o vapor pode aquecer previamente a alimentação da segunda coluna, como na figura (7.6). Considerando a pressão mais baixa de funcionamento desta coluna, pode haver uma boa diferença entre o

ponto de ebulição de sua alimentação e a temperatura do vapor de topo da primeira coluna. Assim, esta alimentação pode ser completamente vaporizada. No entanto, este processo não elimina a necessidade de vapor de aquecimento no refulvedor da coluna de menor pressão.

O múltiplo-efeito pode ainda ser associado a outras alternativas para a economia de energia, tais como a recompressão de vapor. Um exemplo desta associação é a dupla coluna Linde mostrada na figura (7.7). Sua disposição é tal que a coluna de baixa pressão está situada fisicamente acima da coluna de alta pressão. Deste modo, o princípio do múltiplo-efeito pode ser facilmente praticado, com o condensador da coluna inferior sendo o refulvedor da coluna superior. Como algumas características temos inicialmente que o alimento, ar a uma alta pressão, é empregado como meio aquecedor do refulvedor; além disso, o seu destilado (N_2 líquido) é usado como refluxo da segunda coluna. O processo é descrito detalhadamente nas referências (3, 16, 17).

7.6. Conclusão

O presente trabalho está restrito à destilação com múltiplos-efeitos sem integração material. A seleção desta alternativa para o estudo da destilação múltiplo-efeito aplicada ao sistema etanol-água é a mais lógica por várias razões.

Inicialmente, a seleção de uma alternativa não pode desconsiderar os futuros problemas de controle que ela produzirá. No estudo de Frey e outros (1984) ⁽¹⁵⁾ fica claro que os sistemas de múltiplo-efeito simples são mais facilmente controlados. Isto se

deve a que a resposta à desvios na integração energética pura são mais rápidos do que à desvios na integração material. Além disso, os sistemas de controle aumentam de complexidade à medida que aumenta o número de interações entre as colunas.

Por outro lado, a integração material exigiria a utilização de equipamentos para a ligação de vasos de diferentes pressões, tais como compressores e expansores, o que sairia do escopo deste trabalho.

Além disso, uma vez tomada a decisão de produzir-se etanol na concentração do azeótropo no topo da coluna, foi necessário selecionar-se arranjos que produzissem o mesmo produto de topo. Isto normalmente não acontece em sistemas com integração material que produzem dois destilados.

Outra razão importante é que uma análise preliminar mostrou que, quando há apenas uma alimentação, principalmente na coluna inferior, tal como na figura (7.2) não se consegue reduções muito significativas na quantidade de energia necessária ao primeiro refulvedor. A economia fica por conta de outras vantagens, como menor necessidade de refrigeração e maior pureza dos produtos.

Finalmente, a utilização do múltiplo-efeito apenas para o aquecimento prévio da alimentação, figura (7.6) não é economicamente tão vantajosa, enquanto que o caso mostrado na figura (7.7), a dupla coluna Linde, é excessivamente particular e está suficientemente discutido na literatura.

8. CÁLCULO DOS SISTEMAS COM MÚLTIPLO-EFEITO

8.1. Introdução

Neste capítulo será realizado o detalhamento de cada arranjo em múltiplo-efeito selecionado para este trabalho. Com tal objetivo serão definidas algumas de suas características fundamentais e apresentados os detalhes da integração de suas colunas.

Algumas decisões iniciais foram tomadas, entre as quais a forma de funcionamento dos trocadores de duplo-efeito.

Em seguida são detalhadas as sub-rotinas adicionadas ao programa principal, para possibilitar o cálculo das pressões de operação das colunas, das respectivas vazões de alimentação e das energias envolvidas em cada arranjo. Finalmente, são definidos os parâmetros que permitirão a comparação entre os arranjos em múltiplo-efeito utilizados e a destilação convencional.

8.2. Decisões preliminares

Inicialmente, foram tomadas as seguintes decisões:

1. Inexistência de integração material entre as colunas

Como foi decidido na conclusão do capítulo anterior, cada coluna integrante de um arranjo em múltiplo-efeito receberá a mesma alimentação, com referência à temperatura e composição. Do mesmo modo, a vazão de destilado de cada coluna será sempre calculada pela expressão (6.1). Isto é, não serão levadas em conta as possíveis variações na concentração do azeótropo, derivadas de mudanças na pressão.

2. Uma única vazão de alimentação

Para facilitar a comparação entre as energias envolvidas nos

arranjos em múltiplo-efeito e na destilação convencional, a alimentação molar total será sempre,

$$V_f = 10^4 \text{ mol/h} \quad (8.1)$$

Desta maneira, será necessário, para cada combinação de arranjo e configuração, dividir esta vazão total entre as colunas envolvidas, na proporção exata para permitir o funcionamento do sistema.

3. Apenas dois produtos finais em cada arranjo

Neste trabalho não será considerada a temperatura final dos produtos da destilação mas, importam suas vazões e composições. Para uma melhor comparação nas composições, principalmente do destilado, os produtos, conforme o seu local de origem nas colunas, serão unidos numa só vazão. As composições resultantes serão então calculadas, para permitir a comparação direta dos resultados de cada configuração.

4. Os trocadores de duplo-efeito funcionam como um estágio teórico

Um trocador de duplo-efeito receberá dois fluxos, à mesma temperatura, nas condições de líquido e vapor saturados. Nele haverá apenas transferência de calor latente.

5. O trocador de duplo-efeito terá uma eficiência de 100%

Os fluxos de saída do trocador de duplo-efeito estarão à mesma temperatura da entrada, nas condições unicamente de líquido ou vapor saturados. O fornecimento de calor latente terá ocor-

rido de modo que

$$Q_{R_1} = Q_{C_2} \quad (8.2)$$

6. Os condensadores serão totais

Com o objetivo de facilitar as comparações e permitir um melhor aproveitamento energético, todo vapor de topo de cada coluna será condensado integralmente. Esta condensação ocorrerá sem diminuição de temperatura, resultando em fluxo na condição de líquido saturado.

7. Otimização do número de estágios em todas as colunas

Esta otimização será realizada segundo o método descrito no capítulo 5.

8. Eficiência de Murphree constante

A eficiência de Murphree será a mesma em todos os estágios, para todos os componentes, em qualquer pressão de funcionamento das colunas. O valor será o mesmo usado para o cálculo da coluna convencional à 1 atm.

$$\eta = 0,70 \quad (8.3)$$

8.3. Primeiro arranjo em múltiplo-efeito (ME₁)

A alternativa ME₁ é um duplo-efeito composto por uma coluna à pressão atmosférica (coluna 1), que fornece calor para uma co-

luna à vácuo (coluna 2). O esquema pode ser melhor compreendido através do exame da figura (8.1) .

Como se pode perceber na figura, a decisão anterior de dividir-se a mesma vazão de alimentação em duas parcelas, exige um expansor na entrada da coluna dois. Esta expansão será considerada isotérmica, de modo que se mantenham iguais as temperaturas de alimentação, em ambas as colunas.

Por outro lado, a necessidade de se unir os produtos, de modo que exista apenas um destilado e um produto de fundo, leva à compressão dos fluxos originados da coluna 2. A energia requerida para isto não será considerada neste trabalho.

A temperatura de funcionamento do trocador de duplo-efeito é igual à temperatura de topo da coluna 1, $T = 78,182^{\circ}\text{C}$.

O interesse deste arranjo está em que existe uma grande quantidade de colunas operando à pressão atmosférica. Muitas delas poderiam ser utilizadas sem exigir quaisquer modificações importantes.

8.4. Segundo arranjo em múltiplo-efeito (ME₂)

É um duplo-efeito formado por uma coluna sob pressão (coluna 3), acoplada à outra, à pressão atmosférica (coluna 1). Este arranjo é representado na figura (8.2) .

A diferença para o arranjo anterior está em que o fluxo de alimentação da coluna 3 deve sofrer uma compressão, enquanto que seus produtos recebem uma descompressão. As energias aí envolvidas também não serão consideradas.

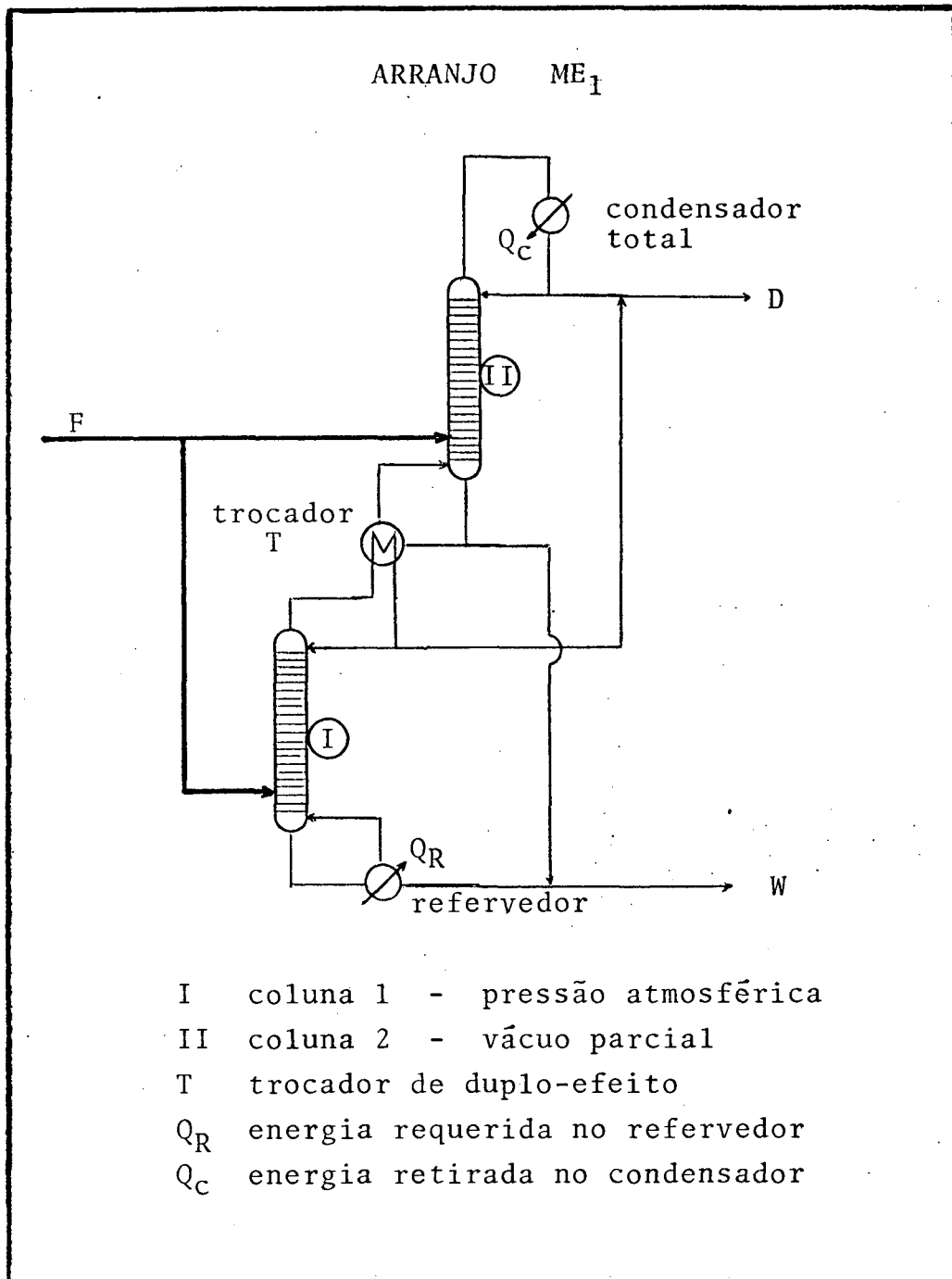


Figura (8.1) - Arranjo em duplo-efeito sem integração material

Apesar disso, é interessante observar que ambos os produtos da coluna 3 estão na forma de líquido saturado. Deste modo, por menor que seja a descompressão ocorrida, pelo menos uma parte se transformará em vapor. Como ambos estão à temperaturas superiores a quaisquer outras da coluna 1, existiria a possibilidade do aproveitamento desta entalpia excedente.

O trocador de duplo-efeito funciona à temperatura de fundo da coluna 1, aproximadamente 100°C , como pode ser verificado no capítulo 6.

Em comparação com o caso anterior, a vantagem do ME_2 está na maior facilidade da produção de pressões pouco superiores à atmosférica, frente a produção de vácuo.

8.5. Terceiro arranjo em múltiplo-efeito (ME_3)

As três colunas foram acopladas, conforme mostra a figura (8.3). Como nos outros arranjos, é a coluna à pressão atmosférica que define a temperatura de funcionamento dos trocadores de duplo-efeito. Assim, as pressões de operação das colunas extremas são as mesmas das colunas 2 e 3, descritas anteriormente.

Como nos outros casos, nenhuma das energias envolvidas na compressão ou descompressão dos fluxos será considerada.

O arranjo ME_3 permitirá a avaliação da influência do aumento do número de efeitos, na economia de energia.

8.6. Sub-rotina para a simulação dos arranjos em múltiplo-efeito

Na primeira parte deste trabalho foi descrito um método com-

pleto de simulação de uma coluna de destilação. Para sua aplicação nos arranjos de múltiplo-efeito é necessário definir a pressão de funcionamento de cada coluna e a parcela de alimentação respectiva.

8.6.1. Cálculo da pressão de funcionamento de cada coluna

Para verificar-se quais as pressões das colunas 2 e 3, usa-se o fato de que as temperaturas das duas colunas são iguais, nas extremidades integradas. Assim, as temperaturas dos trocadores de duplo-efeito serão aquelas dos extremos da coluna 1, à pressão atmosférica, já que ela sempre participa de cada efeito.

Deste modo, como já foi realizado um estudo exaustivo da coluna à pressão atmosférica, estas temperaturas são conhecidas, para cada configuração. No caso do topo, como mostra o capítulo 6, é constante,

$$T_T = 78,182^{\circ}\text{C}$$

Na base, verificou-se pequenas oscilações que obrigam a utilização da temperatura específica para cada configuração.

Para o programa de simulação apresentado, a pressão é um dado de entrada. Então, será incluída uma sub-rotina iterativa, que testará a temperatura calculada no extremo integrado ao trocador de duplo-efeito e definirá nova pressão, caso não se tenha atingido a precisão desejada.

A precisão computacional utilizada será:

$$\text{ABS } (TB - TT) \leq 0,001 \quad (8.4)$$

onde

TB, TT são respectivamente as temperaturas da base e do topo das colunas integradas no trocador duplo-efeito. Como exemplo, para ME₁, TT = 78,182°C.

A função de busca para o novo valor de P é baseada no fato de que a temperatura dos extremos varia de forma aproximadamente linear com pequenas variações de pressão, conforme se observa da figura (8.4), originada de dados obtidos em análises preliminares.

Assim,

$$P = \frac{(PS - PI) (T - TI)}{TS - TI} + PI \quad (8.5)$$

onde

PI, PS são respectivamente os limites inferior e superior do intervalo onde se encontra a pressão procurada;

TI, TS são as respectivas temperaturas, dos mesmos limites;

T é a temperatura do trocador de duplo-efeito;

P novo valor da pressão.

O novo valor de P retorna ao programa principal, dando início à nova iteração. O processo continua até que se atinja a precisão especificada.

O número de estágios é otimizado à cada nova iteração. Para economizar tempo de computação, a otimização e a busca da nova

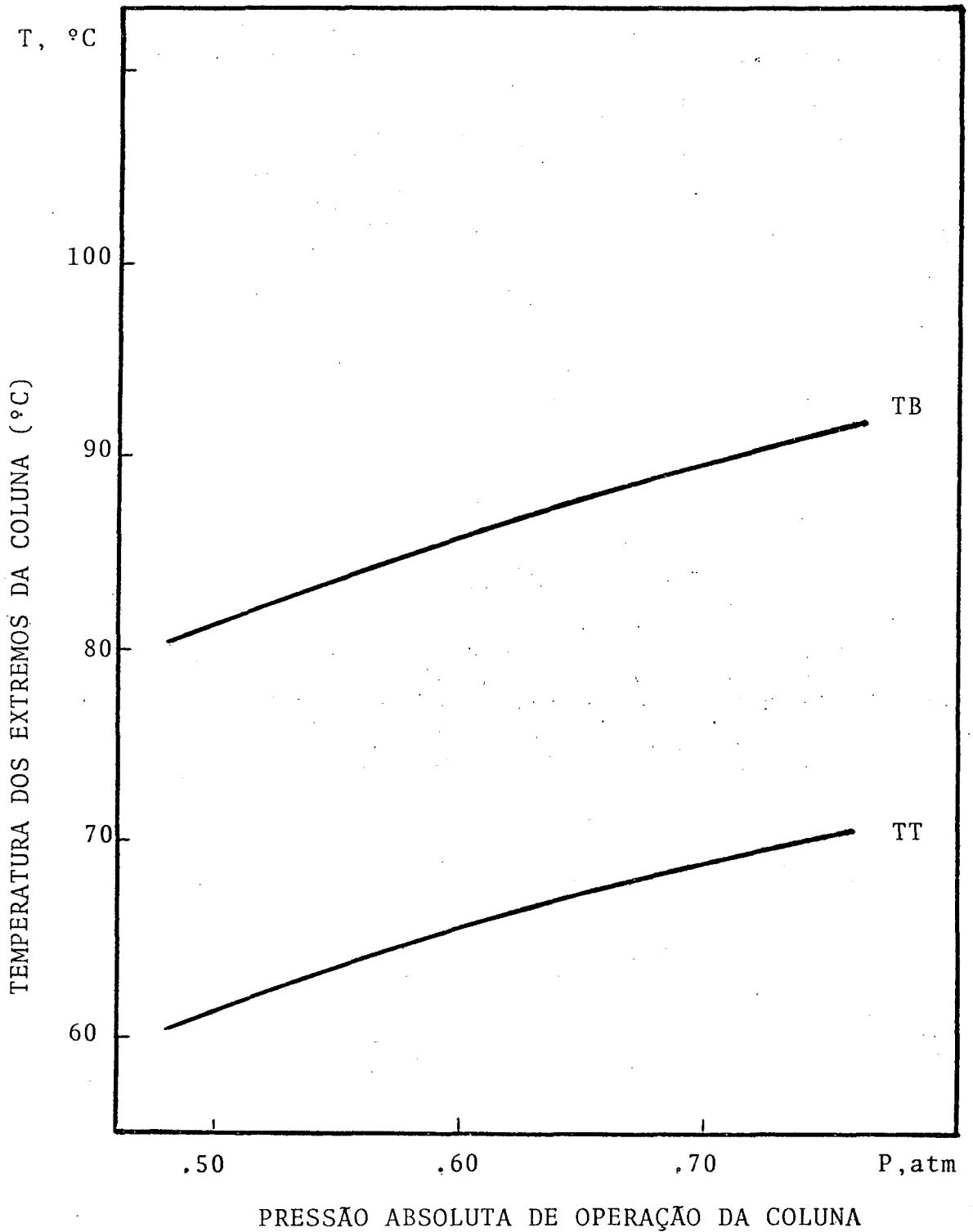


Figura (8.4) Variação da temperatura dos extremos da coluna com a pressão

pressão são realizados simultaneamente.

Os limites do intervalo são encontrados a partir de um P_0 , fornecido ao programa como dado de entrada. A sub-rotina testa o sinal do ΔT encontrado em cada iteração e executa saltos para encontrar o valor da nova pressão, até a mudança do sinal. Neste ponto, os dois primeiros extremos do intervalo, onde se encontra a pressão correta, ficam definidos. Neste programa usou-se para os saltos a seguinte expressão:

$$P = P \pm 0,01 \quad (8.6)$$

A possibilidade de se usar um salto pequeno, deveu-se a análises preliminares que permitiram conhecer-se o valor aproximado de P .

O fluxograma desta sub-rotina completa é apresentada no Apêndice F.

8.6.2. Cálculo da vazão de alimentação de cada coluna

Para chegar-se à energia requerida no refeedor, num determinado arranjo de múltiplo-efeito, é preciso se conhecer a vazão de alimentação correspondente a cada coluna. Duas são as bases para o seu cálculo. Em primeiro lugar, as energias envolvidas no trocador de duplo-efeito têm que ser iguais, segundo a igualdade (8.2). Em seguida, estudos preliminares mostraram que os calores envolvidos são diretamente proporcionais à vazão de alimentação.

Assim, uma análise da proporcionalidade entre as vazões de alimentação e as energias envolvidas, levando em conta a igualda-

dade (8.2) , permite chegar às expressões que fornecem as vazões procuradas.

Para ME₁

$$V_1 = \frac{Q_{R_2}}{Q_{C_1} + Q_{R_2}} V \quad ; \quad V_2 = V - V_1 \quad (8.7)$$

Para ME₂

$$V_3 = \frac{Q_{R_1}}{Q_{C_3} + Q_{R_1}} V \quad ; \quad V_1 = V - V_3 \quad (8.8)$$

Para ME₃

$$V_1 = \frac{Q_{C_3} Q_{R_2}}{Q_{C_3} Q_{R_2} + Q_{R_1} Q_{R_2} + Q_{C_1} + Q_{C_3}} V \quad (8.9)$$

$$V_2 = \frac{Q_{C_1}}{Q_{R_2}} V_1 \quad ; \quad V_3 = V - V_1 - V_2$$

onde

V é a vazão molar total de alimentação; $V = 10^4$ mol/h;

V_1, V_2, V_3 vazões molares de alimentação no arranjo, respectivamente, das colunas 1, 2, 3;

Q_{R_1}, Q_{R_2} energias requeridas no refeedor, respectivamente, das colunas 1, 2 para a vazão $V = 10^4$ mol/h;

Q_{C_1}, Q_{C_3} energias retiradas do condensador, respectivamente, das colunas 1, 3, para a vazão V .

8.6.3. Cálculo das energias envolvidas nos arranjos em múltiplo-efeito

Uma vez descoberta a parcela de alimentação que caberá a cada coluna, pode-se calcular as energias envolvidas em cada arranjo. Basta lembrar que elas são diretamente proporcionais à vazão, conforme já se observou no capítulo 6, para chegar às expressões

$$Q_R^k = \frac{V_i}{V} Q_{R_i} \quad ; \quad Q_C^k = \frac{V_j}{V} Q_{C_j} \quad (8.10)$$

onde

Q_R^k, Q_C^k são a energia requerida no refeedor (R) ou retirada no condensador (c), para o arranjo em múltiplo-efeito

$k: k = 1, 2, 3;$

V_i, V_j são a vazão molar de alimentação, respectivamente, da coluna de maior pressão (coluna i) e da coluna de menor pressão (coluna j), no arranjo em múltiplo-efeito:

$i = 1, 3; j = 1, 2;$

Q_{R_i} é a energia requerida no refeedor da coluna de maior pressão (coluna i), à vazão de alimentação, $V = 10^4$ mol/h:

$i = 1, 3;$

Q_{C_j} é a energia retirada no condensador da coluna de menor pressão (coluna j), à vazão de alimentação, $V = 10^4$ mol/h:

$j = 1, 2.$

8.7. Parâmetros para a avaliação do trabalho

A comparação final entre os arranjos em múltiplo-efeito e a destilação convencional, será realizada através do cálculo da porcentagem de economia de energia, em cada configuração. Esta economia pode aparecer de duas formas. A primeira, que representa

o ganho fundamental na utilização de arranjos em múltiplo-efeito, é a diminuição da quantidade de vapor requerida no refeedor. Esta vantagem será avaliada por meio do parâmetro E_r , dado pela equação

$$E_r = 100 - \frac{Q_R^k}{Q_R} 100 \quad (8.11)$$

onde

E_r é a redução da energia requerida no refeedor, em porcentagem;

Q_R^k energia requerida no refeedor, para um arranjo k , em determinada configuração;

Q_R energia requerida no refeedor, na destilação convencional, para a mesma configuração.

A segunda vantagem é a possibilidade de redução da vazão de água fria no condensador. A expressão que a calcula é similar à anterior

$$E_c = 100 - \frac{Q_c^k}{Q_c} 100 \quad (8.12)$$

onde

E_c é a redução na energia a ser removida no condensador, em porcentagem;

Q_c^k energia a ser removida no condensador, para o arranjo k , em determinada configuração;

Q_c energia a ser removida no condensador, na destilação convencional, para a mesma configuração.

Destas definições se pode concluir que os parâmetros E_r e E_c representam a economia conseguida pela utilização dos arranjos em múltiplo-efeito. No capítulo 9 será levada a efeito uma análise minuciosa de seus comportamentos.

8.8. Conclusão

Neste capítulo foram detalhadas as modificações e complementações realizadas no programa de simulação de colunas de destilação, apresentado na parte I do trabalho, para possibilitar o cálculo dos arranjos em múltiplo-efeito. Os algoritmos das sub-rotinas utilizadas são apresentadas no Apêndice F.

Alguns dos aspectos mais importantes, que vale a pena ressaltar nesta conclusão são: a manutenção da mesma alimentação total para todas as configurações; a união, entre si, dos destilados e dos produtos de fundo, de modo a produzir apenas dois fluxos finais e, finalmente, o funcionamento do trocador de duplo-efeito como um estágio teórico, com eficiência de 100% na transferência de calor.

Algumas dessas decisões criam pequenos problemas, que foram desconsiderados. Como exemplo, a união dos produtos em apenas dois fluxos não leva em conta o valor da temperatura final de ambos. Deste modo, não importam neste trabalho as condições térmicas e nem a fase dos produtos finais da destilação. Pode-se esperar que a descompressão produzida nos fluxos originados da coluna 3, possam ocasionar a existência de algum vapor nos produtos finais.

As modificações aqui apresentadas serão utilizadas em todas as configurações, para cada um dos três arranjos selecionados. Os

resultados obtidos serão apresentados no capítulo 9. No mesmo capítulo, se estudará a influência dos diversos parâmetros, tais como: V_f , T_f , C_f e R , no comportamento dos arranjos em múltiplo-efeito.

9. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

9.1. Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados da aplicação da técnica de destilação com múltiplo-efeito no sistema etanol-água. Inicialmente, discutir-se-á o comportamento de alguns parâmetros, tais como, pressão da segunda coluna, distribuição da alimentação entre as colunas, concentração de etanol no destilado, energia requerida no refulvedor, número de estágios e razão Q_R/Q_C . Em seguida, far-se-á a comparação entre a destilação convencional e a destilação com múltiplo-efeito, usando-se os valores obtidos para Q_R e Q_C . A primeira destas comparações mostrará a economia possível de ser conseguida na energia requerida pelo refulvedor, enquanto que a segunda indicará as possibilidades de redução da quantidade de água fria no condensador.

Os dados usados neste estudo foram retirados do Apêndice G, onde estão listados os resultados de todas as configurações.

9.2. Pressão na segunda coluna (P_1)

Conforme o exposto no capítulo 7, existem três arranjos de destilação com múltiplo-efeito utilizados neste trabalho:

- arranjo ME_1 - duplo-efeito simples
 - coluna 1 - pressão atmosférica
 - coluna 2 - vácuo
- arranjo ME_2 - duplo-efeito simples
 - coluna 3 - pressão superior à atmosférica
 - coluna 1 - pressão atmosférica
- arranjo ME_3 - triplo-efeito simples
 - coluna 3 - pressão superior à atmosférica

ca

coluna 1 - pressão atmosférica

coluna 2 - vácuo.

9.2.1. Arranjo ME₁

Este arranjo consta de uma coluna à pressão atmosférica acoplada à outra com vácuo. Deste modo,

$$P_1 = 1 \text{ atm}$$

Neste trabalho, a vazão do destilado sempre foi calculada pela equação (6.1), como sendo a necessária para conter todo o álcool alimentado, na concentração do azeótropo. Este fato fez com que sua composição se mantivesse constante em todas as configurações. Deste modo, a temperatura no topo da coluna atmosférica (coluna 1), sempre foi a mesma:

$$T_T = 78,182^{\circ}\text{C}$$

Como é a temperatura de topo da primeira coluna que define a pressão da segunda, esta também foi a mesma para todas as configurações. Assim, a pressão calculada para a coluna à vácuo (coluna 2) foi,

$$P_2 = 0,4343 \text{ atm}$$

9.2.2. Arranjo ME₂

À medida que a concentração de etanol na alimentação é aumentada, maior quantidade de álcool sai com o produto de fundo. Por esta razão, a temperatura na base da coluna diminui. Neste trabalho, ela variou de 99,959 a 99,870°C, aproximadamente 0,1%. O resultado é que a pressão da coluna 3 também sofreu uma pequena oscilação, dentro do intervalo de 2,2346 a 2,2277 atm (0,3%). Para os objetivos deste trabalho e levando em conta os valores calculados para as diversas configurações, a pressão na coluna 3 pode ser considerada como sendo

$$P_3 = 2,2315 \text{ atm}$$

9.2.3. Arranjo ME₃

Este arranjo usa o acoplamento em múltiplo-efeito das 3 colunas, conforme pode ser visto na figura . Desta maneira, as pressões envolvidas são as mesmas já descritas nos itens anteriores.

9.3. Número de estágios (N)

Conforme é possível verificar no Apêndice G, as variações de pressão envolvidas neste trabalho não produzem modificações substanciais no número de estágios. Para o refluxo, $R = 20$, o número de estágios se situa no intervalo [38;40], enquanto que, pa-

ra $R = 30$, o intervalo é [36; 38].

Na maior quantidade de configurações (70%), a variação é de apenas 1 estágio.

Nos níveis utilizados neste trabalho, o número de estágios mostrou-se independente da temperatura de alimentação. Quanto aos outros parâmetros, as colunas 2 e 3 apresentaram um comportamento semelhante à coluna 1, mostrado no capítulo 6: Redução de dois a três estágios, quando a razão de refluxo aumenta, de $R = 20$ para $R = 30$, diminuição de dois para as variações de composição da alimentação envolvidas (coluna 3) ou, ainda para C_f , nenhuma modificação (coluna 2).

9.4. Distribuição da vazão de alimentação

Para possibilitar uma perfeita comparação entre as energias requeridas pelo refervedor, na destilação convencional e nos arranjos em múltiplo-efeito, manteve-se sempre a mesma vazão molar de alimentação, $V_f = 10^4$ mol/h.

A simulação dos arranjos em múltiplo-efeito exigiu, portanto, a distribuição desta vazão entre as colunas, de modo a permitir o seu funcionamento teórico.

Na literatura⁽¹³⁾ encontra-se que é possível economizar-se 50% do vapor requerido no refervedor. No entanto, neste trabalho constata-se que a coluna com maior pressão usa sempre mais da metade da alimentação para produzir, no topo, calor latente de condensação suficiente para o aquecimento da outra. No caso de 3 colunas, a primeira necessita de uma parcela de alimentação superior à 1/3. Deste modo, a economia teórica de energia nunca a-

tinge $1/2$, para duas colunas, ou $2/3$ para três.

Através das figuras (9.1) à (9.4) pode-se observar o efeito dos diversos parâmetros na parcela de alimentação requerida pela coluna de maior pressão.

9.4.1. Influência da temperatura de alimentação (T_f)

Levando em conta que a concentração do destilado mantém-se constante em todas as configurações, o vapor de topo produz sempre a mesma energia disponível por mol, na forma de calor latente de condensação para uma dada pressão da coluna. Assim, a temperatura de alimentação não influencia a energia disponível no condensador da coluna de maior pressão. No entanto, uma maior temperatura de alimentação diminui a energia requerida pelo refeedor da coluna seguinte, conforme mostrado na figura (6.7), reduzindo, evidentemente, a parcela de alimentação requerida na primeira coluna.

Este efeito é mostrado nas figuras (9.1) e (9.2), para a composição de alimentação, $C_f = 1:10$. O resultado é semelhante para as outras composições de alimentação usadas neste trabalho.

Na figura (9.1) observa-se o que ocorre nos arranjos ME_1 e ME_2 . Em ambos, a parcela de alimentação correspondente à coluna de maior pressão, respectivamente as colunas 1 e 3, varia inversamente com a temperatura, T_f . Nota-se que nesta composição de alimentação, $C_f = 1:10$, esta parcela situa-se no intervalo [51; 56].

Por outro lado, no arranjo ME_3 , onde se usa as três colunas, o efeito é observado na coluna 3 (que funciona com a maior pressão). No entanto, na coluna 1, à pressão atmosférica, o efeito se

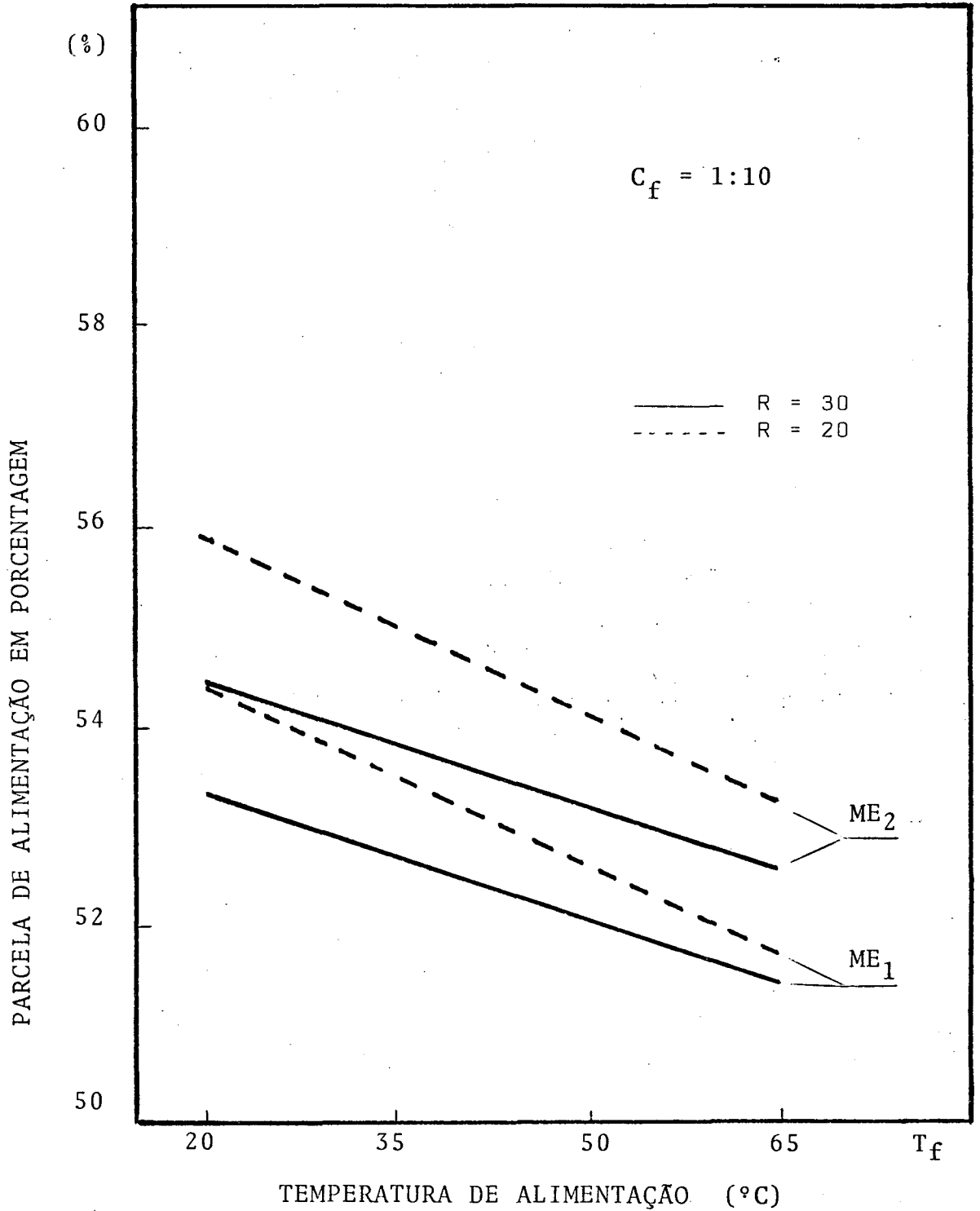


Figura (9.1) Parcela de alimentação requerida na coluna de maior pressão, para os arranjos ME₁ e ME₂, para uma composição de alimentação e duas razões de refluxo

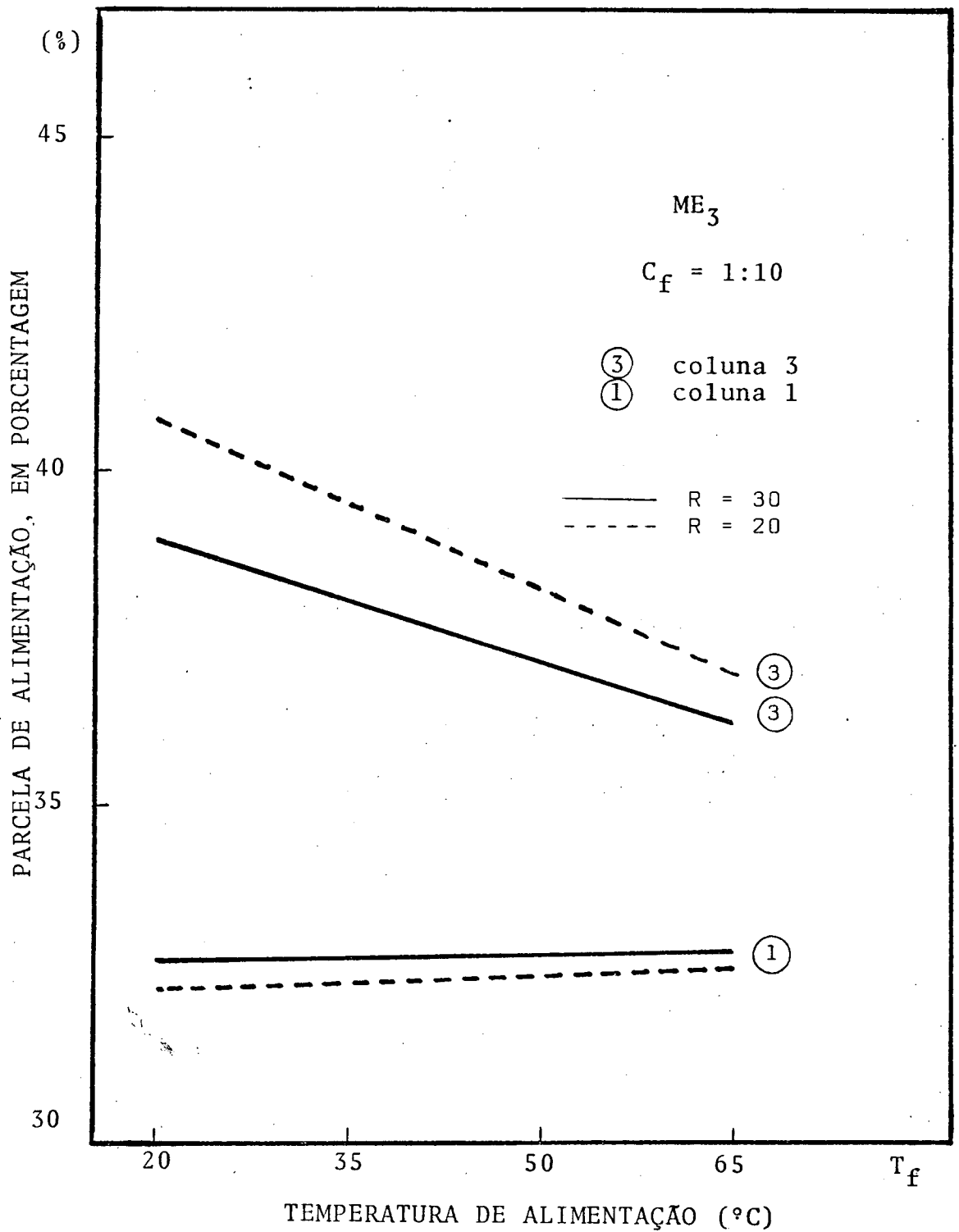


Figura (9.2) Parcela de alimentação requerida na coluna sob pressão (coluna 3) e na coluna atmosférica (coluna 1), no arranjo ME_3 , para uma composição de alimentação e duas razões de refluxo

inverte. A parcela de alimentação correspondente à esta coluna é diretamente proporcional a T_f . Este efeito se deve ao fato da redução no calor requerido no refeedor da coluna 1 ser maior que aquela ocorrida no refeedor da coluna 2, já que esta possui uma parcela de alimentação menor. Desta forma, a coluna 3 libera uma quantidade de alimentação para ser redistribuída entre as outras duas e à coluna 1 cabe a maior parte.

9.4.2. Influência da composição de alimentação (C_f)

Das figuras (9.3) e (9.4) se depreende que o comportamento dos arranjos em múltiplo-efeito diante de variações na composição da alimentação é semelhante àquele verificado para variações em T_f .

A razão para este efeito foi discutida no capítulo 6, item 6.3, e no item anterior.

9.4.3. Influência da razão de refluxo (R)

Fazendo-se um balanço de massa na coluna de destilação e no seu condensador, considerando-o total, pode-se chegar à expressão abaixo

$$V_N = (R + 1) \frac{X_f - X_w}{X_d - X_w} V_f \quad (9.1)$$

que mostra ser a vazão de vapor de topo diretamente proporcional à razão de refluxo. Pode-se, então, afirmar que um aumento no re-

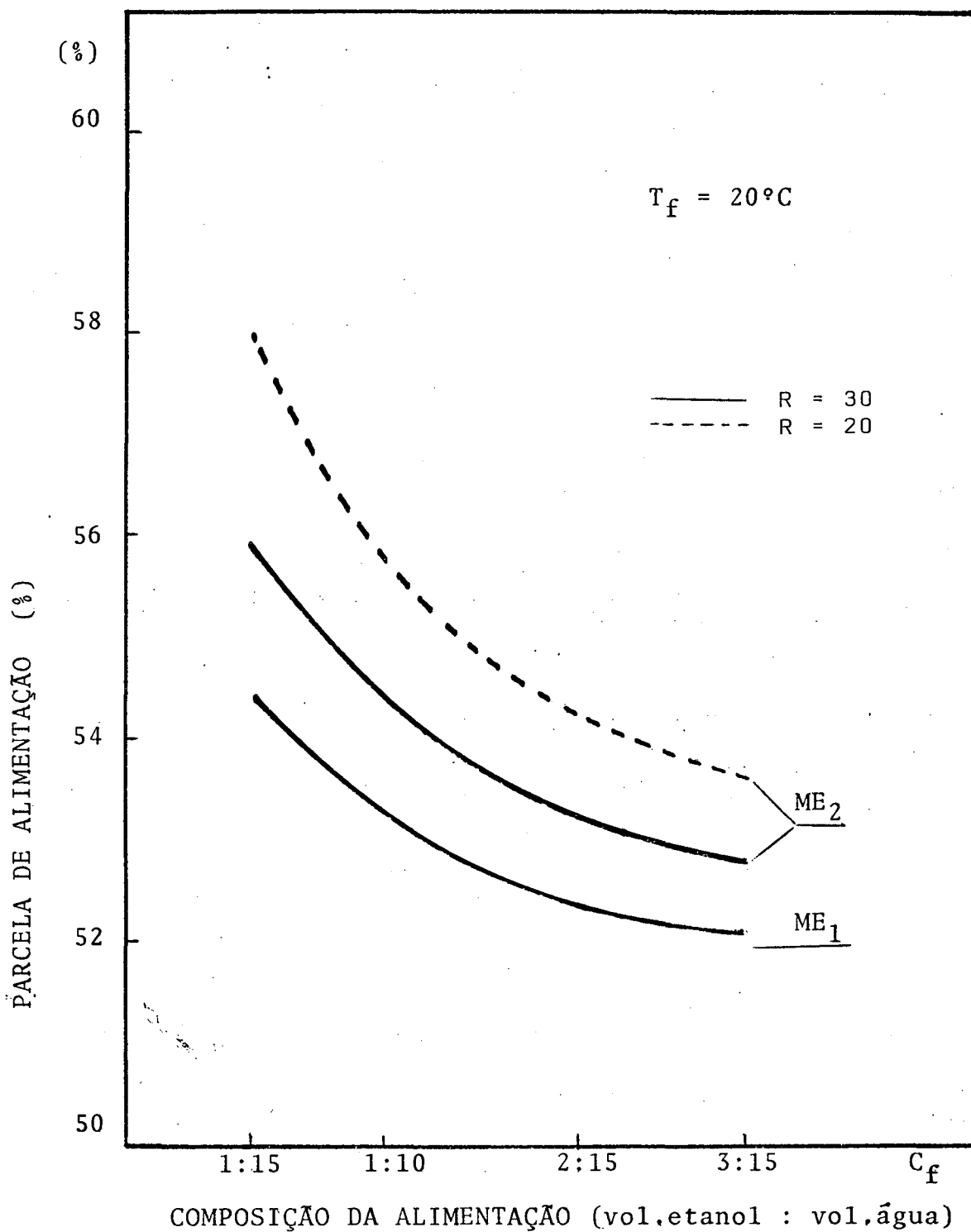


Figura (9.3) Parcela de alimentação requerida na coluna de maior pressão, para os arranjos ME₁ e ME₂, para uma temperatura de alimentação e duas razões de refluxo

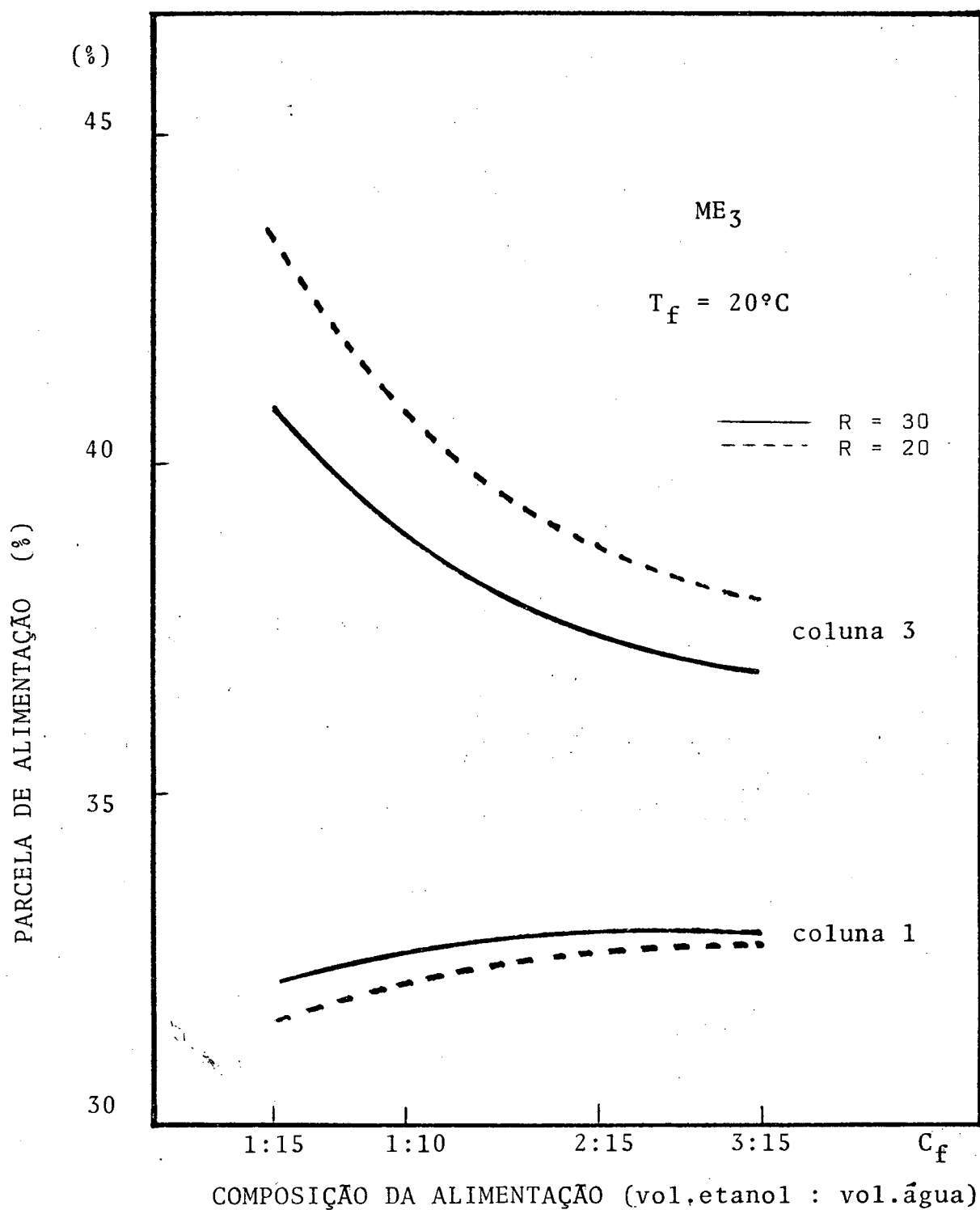


Figura (9.4) Parcela de alimentação requerida na coluna sob pressão (coluna 3) e na coluna à pressão atmosférica (coluna 1), para uma temperatura e duas razões de refluxo

fluxo torna maior a quantidade de energia disponível no condensador, como calor latente de condensação. Este é o efeito predominante nos arranjos em múltiplo-efeito usados neste trabalho e pode ser observado nas figuras (9.1) à (9.4). O resultado é sempre uma diminuição da parcela de alimentação requerida pela coluna de maior pressão, quando se incrementa R.

9.5. Composição do destilado final (X_d)

Apesar da vazão do destilado ser aquela necessária para transportar todo o álcool alimentado, na concentração do azeótropo, isto nunca acontece. Teoricamente, uma coluna convencional, à pressão atmosférica, só poderia atingir a concentração do azeótropo no destilado se dispusesse de infinitos estágios. É de esperar-se, portanto, um afastamento desta concentração, ainda mais quando se leva em conta o método de otimização do número de estágios descrito no capítulo 5. Segundo o método, são eliminados todos os estágios que não apresentam, quando comparados ao anterior, uma variação na fração molar de pelo menos um dos componentes, em ambas as fases, igual ou maior que 0,001.

A concentração possível de ser atingida na metodologia utilizada, depende, ainda, de modo inversamente proporcional, da pressão de operação da coluna. Pela observação da tabela (9.1), nota-se que esta variação foi mínima, quando comparada à composição de destilado obtida na coluna convencional. No arranjo ME_1 , conseguiu-se uma fração molar apenas 0,22% superior àquela da destilação convencional e no arranjo ME_2 perdeu-se apenas 0,56% de álcool no produto final.

TABELA (9.1) - Concentração do destilado, (x_d)

Arranjo	Convencional	ME ₁	ME ₂	ME ₃
x_d	0,889	0,891	0,884	0,887

9.6. Energia requerida no refeedor (Q_R)

O acoplamento de colunas em diversos arranjos de múltiplo-efeito não muda as características básicas da destilação. A variação da energia requerida pelo refeedor da coluna de maior pressão, em função dos vários parâmetros, continua tendo o comportamento apresentado nas figuras (6.7), (6.8) e (6.9).

Comparando-se, especificamente, as figuras (9.5) com (6.7) e (9.6) com (6.9), observa-se que a única diferença está no valor atingido no eixo das ordenadas, mostrando em valores absolutos a economia efetiva de energia conseguida através da destilação com múltiplo-efeito.

9.7. Energia recuperada no refeedor (E_R)

O parâmetro mais importante para a avaliação das vantagens econômicas dos sistemas de múltiplo-efeito é a redução da energia requerida no refeedor (Q_R). Esta energia tem que ser fornecida na forma de vapor superaquecido (normalmente vapor d'água). Está exatamente na produção deste vapor, o custo fundamental de funcionamento das colunas convencionais de destilação. No capítulo 6, item 6.6, analisou-se a influência de diversas variáveis, na

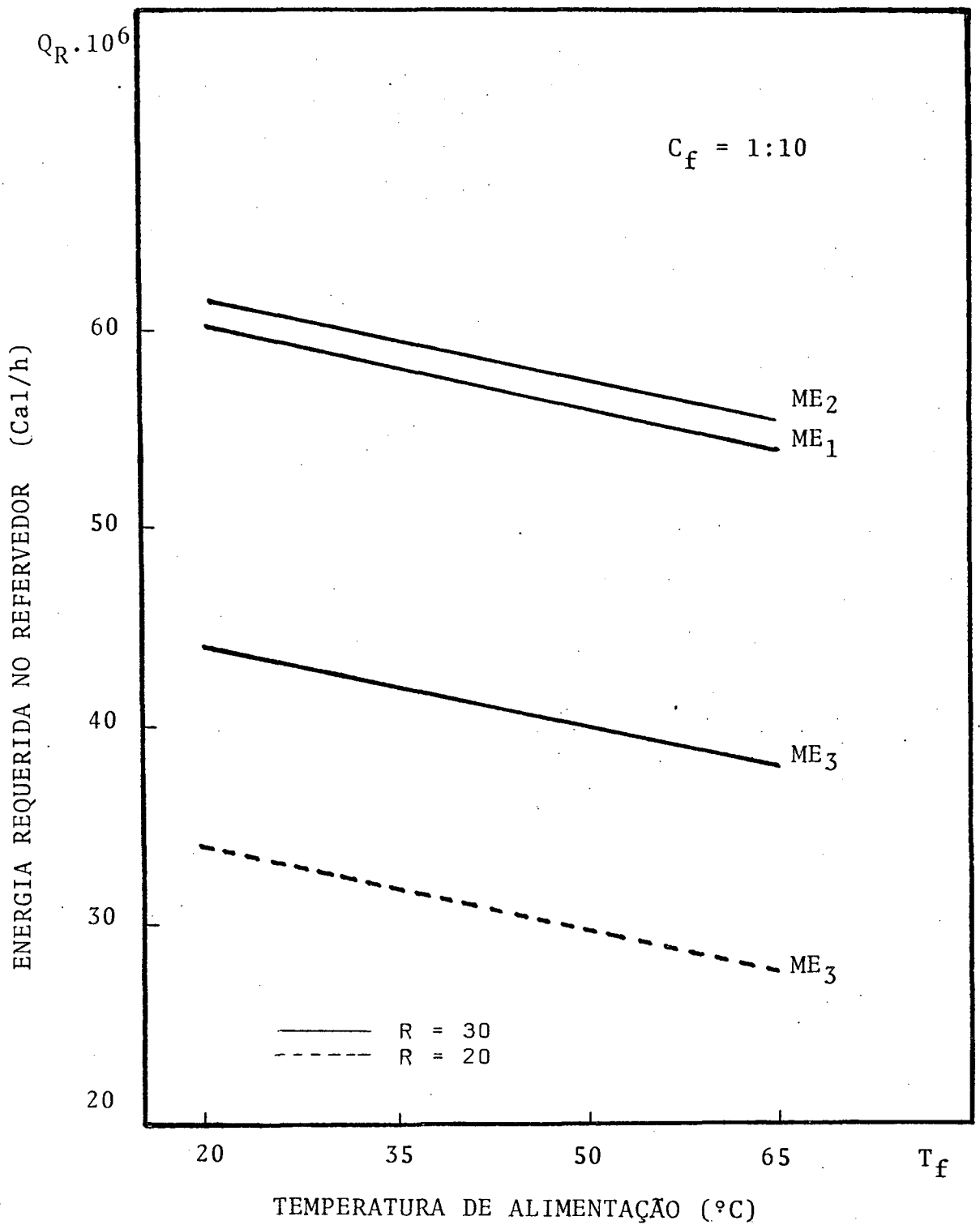


Figura (9.5) Energia requerida no refervedor para os arranjos em múltiplo-efeito, numa composição de alimentação

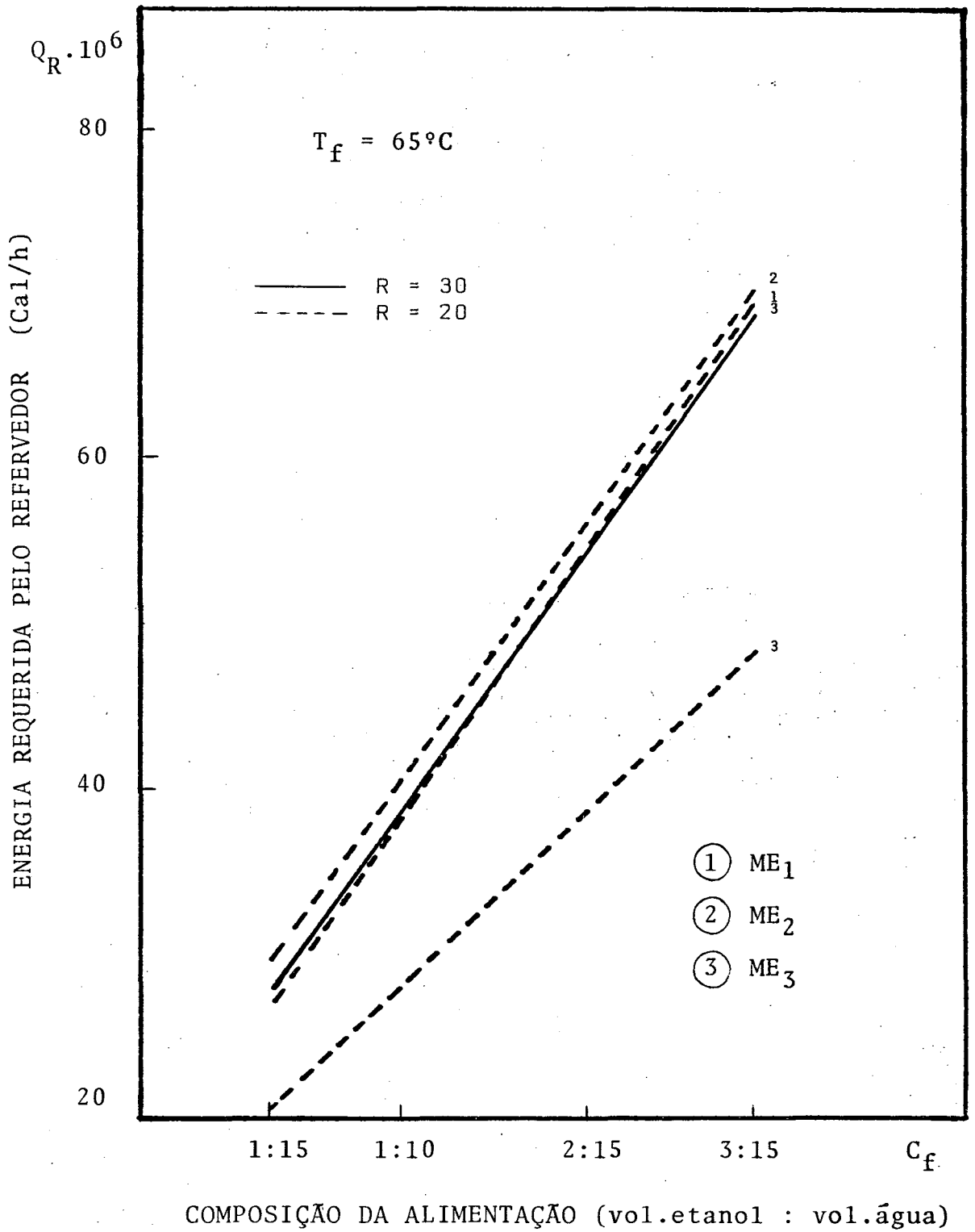


Figura (9.6) Energia requerida no refervedor nos arranjos em múltiplo-efeito, numa temperatura de alimentação

energia requerida no refeedor.

O objetivo deste trabalho é estudar, com profundidade, as possibilidades de diminuição de Q_R , pela utilização de colunas de destilação com múltiplo-efeito. A avaliação desta redução será realizada através do valor de E_r , definido pela equação (8.11), que representa a porcentagem de energia economizada por determinado arranjo em múltiplo-efeito, frente àquela requerida pela destilação convencional.

9.7.1. Influência da vazão de alimentação (V_f)

Conforme se observou no capítulo 6, a vazão de alimentação, neste trabalho, foi mantida constante e igual a $V_f = 10^4$ mol/h. No entanto, estudos preliminares foram realizados e mostraram que a energia requerida no refeedor (Q_R) é diretamente proporcional à vazão de alimentação (V_f). Supondo a inexistência de perdas no processo, a energia requerida no refeedor, para uma dada vazão de alimentação, V_{fi} , pode ser calculada por:

$$Q_{R_i} = \frac{Q_R}{10^4} V_{fi} \quad (9.2)$$

onde

Q_R energia requerida no refeedor para $V_f = 10^4$ mol/h;

V_{fi} nova vazão de alimentação em mol/h;

Q_{R_i} energia requerida no refeedor para V_{fi} , em Cal/h.

Como esta expressão é válida também para os arranjos em múltiplo-efeito, chega-se à conclusão de que a energia recuperada, E_r ,

independe da vazão molar total da alimentação e que os resultados obtidos neste trabalho podem ser aplicados à qualquer capacidade de produção da indústria.

Pode ser observado, ainda, que a razão $Q_R/10^4$ representa a energia requerida no refeedor, por mol de alimentação.

9.7.2. Influência da temperatura de alimentação (T_f)

A figura (9.7) é uma consequência das figuras (6.7) e (9.5). Nas duas últimas podia-se observar que o calor requerido no refeedor diminuía linearmente com o aumento da temperatura de alimentação. Esta diminuição era mais pronunciada nos arranjos em múltiplo-efeito, conforme se pode verificar pela comparação de ambas. Como no cálculo da porcentagem de energia recuperada, E_r , idêntica variação nas duas produz efeitos opostos, a resultante é pequena. Assim, uma variação na temperatura de alimentação, T_f , tem pouca influência na porcentagem de economia da energia requerida pelo refeedor

TABELA (9.2) - Variação de E_r com a temperatura de alimentação.

$C_f = 1:10$		E_r		variação no valor de E_r
arranjo	T_f R	20	65	
ME ₁	30	46,68	48,61	1,93
	20	45,60	48,37	2,77
ME ₂	30	45,38	47,30	1,92
	20	42,92	45,54	2,62
ME ₃	30	60,95	63,63	2,68
	20	58,32	62,14	3,82

Segundo a tabela (9.2), a concentração de alimentação $C_f = 1:10$, quando a temperatura de alimentação passa de 20 para 65°C , a energia recuperada aumenta num percentual de, no máximo, 3,82%. Deste modo, quando houver, é necessário levar em conta o custo de pré-aquecimento da alimentação, já que ele pode ultrapassar as vantagens do aumento de economia.

Das duas figuras (9.7) e (9.8), pode-se notar que a intensidade do efeito causado pela temperatura de alimentação sobre a energia recuperada depende da razão de refluxo e da composição da alimentação.

Apesar da razão de refluxo, R , e da composição da alimentação, C_f , terem influência na intensidade de E_r , frente à variações de T_f , o efeito na sua taxa de variação é mínimo.

TABELA (9.3) - Variação de E_r com a temperatura de alimentação, para uma razão de refluxo e várias composições de alimentação.

Arranjo	R = 30		E_r		variação no valor de E_r
	T_f		20	65	
	C_f				
ME ₂	1:15		42,92	45,54	2,62
	1:10		45,38	47,30	1,92
	2:15		47,20	48,54	1,34
	3:15		48,00	49,08	1,08
ME ₃	1:15		58,32	62,12	3,80
	1:10		60,95	63,63	2,68
	2:15		62,87	64,70	1,83
	3:15		63,70	65,15	1,45

Das figuras, se verifica que o efeito é linear e das tabelas (9.2) e (9.3), que os coeficientes angulares das retas se mantêm aproximadamente constantes.

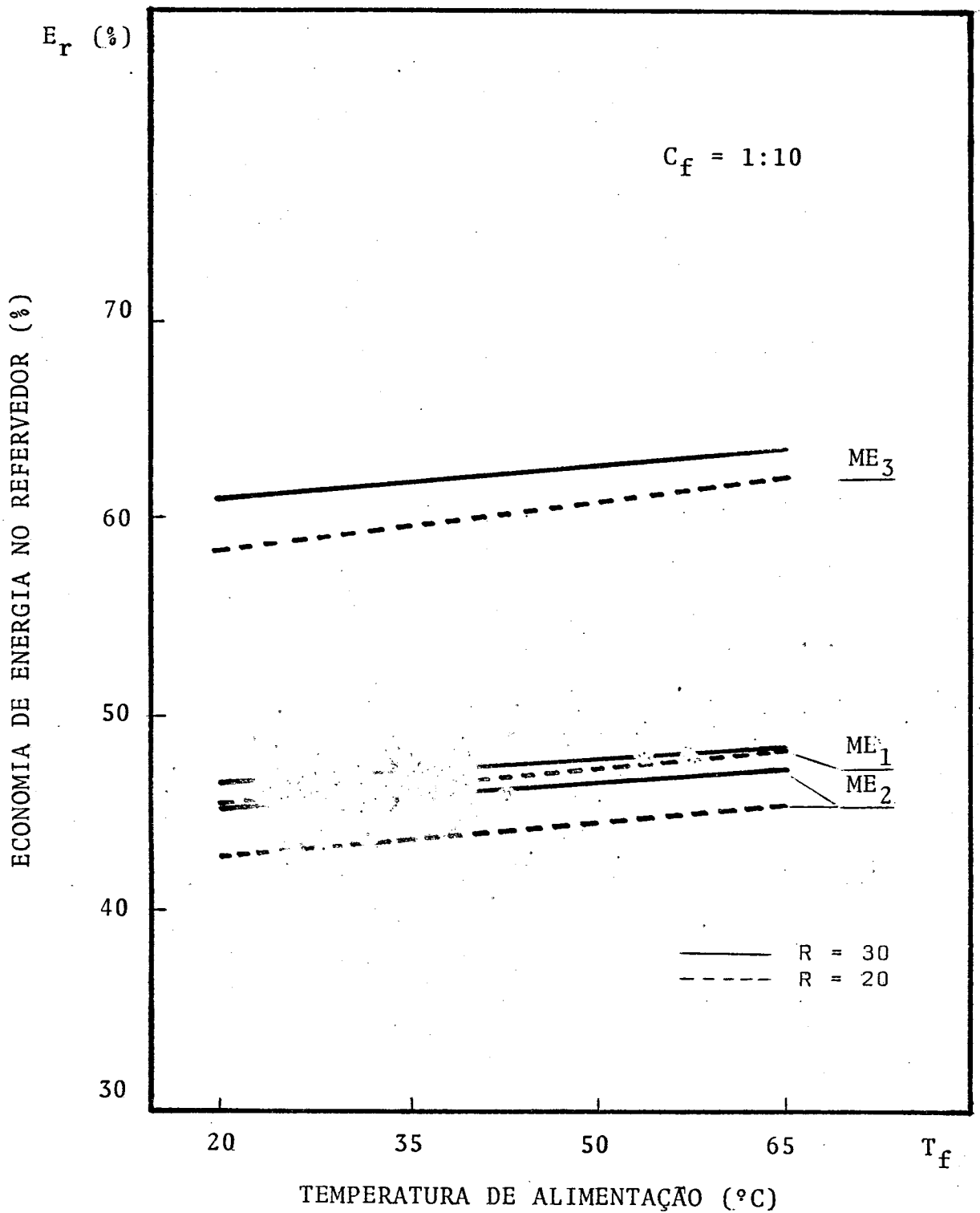


Figura (9.7) Economia de energia no reboiler, para uma composição de alimentação e duas razões de refluxo, nos três arranjos em múltiplo-efeito

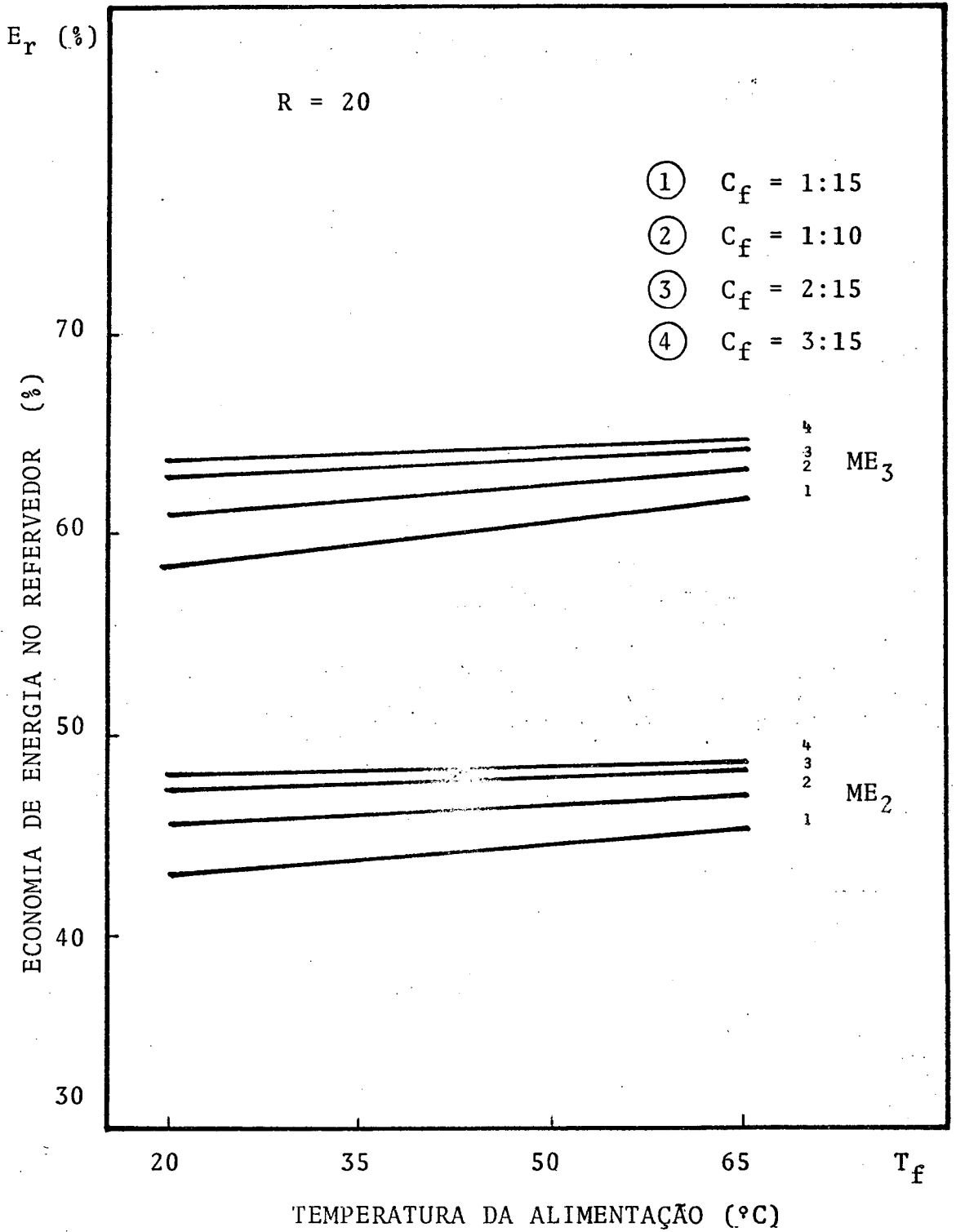


Figura (9.8) Economia de energia no refervedor, para uma razão de refluxo e várias composições de alimentação

9.7.3. Influência da composição da alimentação (C_f)

A figura (9.9) mostra a energia recuperada no refeedor (E_r), contra a composição da alimentação (C_f), para uma temperatura de alimentação (T_f) e duas razões de refluxo (R), nos três arranjos de múltiplo-efeito usados. Da figura, nota-se que o efeito de C_f sobre E_r só é verificado nas baixas concentrações.

Continuando a análise, pode-se chegar à conclusão de que isto só acontece em função da maior sensibilidade apresentada pela coluna à pressão, frente às modificações na composição da alimentação. É facilmente perceptível que este efeito não ocorre no arranjo ME_1 , onde a coluna que recebe calor da fonte externa está à pressão atmosférica,

Os dados que deram origem à figura (9.9) estão na tabela (9.4). De ambas, pode-se concluir que a razão de refluxo tem apenas influência na intensidade de E_r , mas não na sua taxa de variação, frente à composição da alimentação.

TABELA (9.4) - Variação de E_r com a composição de alimentação, para as duas razões de refluxo, quando $T_f = 50^\circ\text{C}$.

$T_f = 50^\circ\text{C}$		E_r			
R	C_f	1:15	1:10	2:15	3:15
	arranjo				
30	ME_1	47,39	47,95	48,36	48,54
	ME_2	44,63	46,64	48,09	48,74
	ME_3		62,72	64,08	64,68
20	ME_1	46,60	47,41	48,00	48,25
	ME_2	41,82	44,63	46,70	47,63
	ME_3	58,08	60,82	62,80	63,66

Concluindo, C_f tem pequena influência na energia recuperada pela utilização do arranjo ME_1 , mas produz um efeito considerável nos outros arranjos, principalmente quando suas variações ocorrem em baixas concentrações de etanol. Este efeito diminui à medida que aumenta a concentração de álcool na alimentação.

9.7.4. Influência da razão de refluxo (R)

As figuras (9.7) e (9.9) mostram a influência da razão de refluxo na energia recuperada no refeedor, para os três arranjos de múltiplo-efeito usados neste trabalho. Percebe-se que, apesar de influenciar o valor de E_r , praticamente nenhum efeito produz na taxa de sua variação, frente à temperatura e à composição da alimentação. Além disso, a mudança da razão de refluxo, de 20 para 30, não ocasiona variações importantes na porcentagem de economia de energia. Para o arranjo ME_1 , a variação é de apenas 0,8%, à concentração mais baixa, $C_f = 1:15$. Atinge o máximo, 2,8%, nesta mesma composição de alimentação, para o arranjo ME_2 .

9.8. Energia recuperada no condensador (E_c)

Conforme foi verificado no item (6.5), o funcionamento de uma coluna de destilação convencional exige uma grande retirada de energia no seu condensador. A quantidade ali retirada, muitas vezes, atinge porcentagens superiores a 90% daquela fornecida ao refeedor.

Mesmo representando, em quantidade, valores tão próximos, Q_R e Q_C têm custos fundamentalmente diferentes. O primeiro deles exi-

ge a produção de vapor superaquecido e tem, portanto, um custo muito alto. O segundo necessita, normalmente, apenas de água sub-resfriada. Muitas vezes os mananciais próximos à indústria fornecem água na quantidade suficiente, já em temperatura compatível com o processo. Nestes casos, o único trabalho é bombeá-la através de suas tubulações, fazendo-a passar pelos condensadores das colunas de destilação e, em seguida, devolvê-la ao rio, à juzante.

Porém, nem sempre é possível conseguir toda a água necessária para o funcionamento dos condensadores com esta facilidade. Há um grande número de ocasiões em que a quantidade e/ou temperatura exigidas, a torna muito dispendiosa para a indústria. Apesar deste custo nunca poder ser comparado com o envolvido no re-fervedor, sua redução pode revestir-se de grande importância.

Neste sentido, é interessante verificar o resultado da aplicação dos arranjos em múltiplo-efeito na quantidade de energia removida no condensador. Isto será levado a efeito por meio da análise do valor de E_c , que representa a economia desta energia, em porcentagem. Este parâmetro é definido pela equação (8.12) .

9.8.1. Influência da vazão de alimentação (V_f)

O mesmo raciocínio desenvolvido no item (9.6.2), para Q_R , pode ser usado aqui para a energia recuperada no condensador (Q_c). A vazão de alimentação é também diretamente proporcional e uma simples substituição na equação (9.2) pode dar o valor de Q_c . Deste modo, para uma pressão P ,

$$Q_{c_i} = \frac{Q_c}{10^4} V_{f_i} \quad (9.3)$$

onde

Q_c energia removida no condensador para $V_f = 10^4$ mol/h;

Q_{ci} energia removida no condensador para V_{fi} , em cal/mol.

E aqui, $Q_c/10^4$ é a energia removida no condensador, por mol de alimentação.

A conclusão é a mesma: os resultados de E_c , em porcentagem, podem ser aplicados a qualquer capacidade de produção da indústria.

9.8.2. Influência da temperatura de alimentação (T_f)

A comparação das figuras (9.7) e (9.10) leva à conclusão de que a temperatura da alimentação tem efeitos diversos nos parâmetros E_r e E_c .

TABELA (9.5) - Variação de E_c com a temperatura de alimentação.

$C_f = 1:10$		E_c		variação no valor de E_c
arranjo	T_f R	20	65	
ME ₁	30	51,57	49,56	-2,01
	20	52,70	49,82	-2,88
ME ₂	30	54,42	52,51	-1,91
	20	55,90	53,21	-2,69
ME ₃	30	70,48	67,84	-2,64
	20	72,15	68,40	-3,75

As tabelas (9.2) e (9.5) mostram que os efeitos são praticamente iguais, apenas com os sinais trocados.

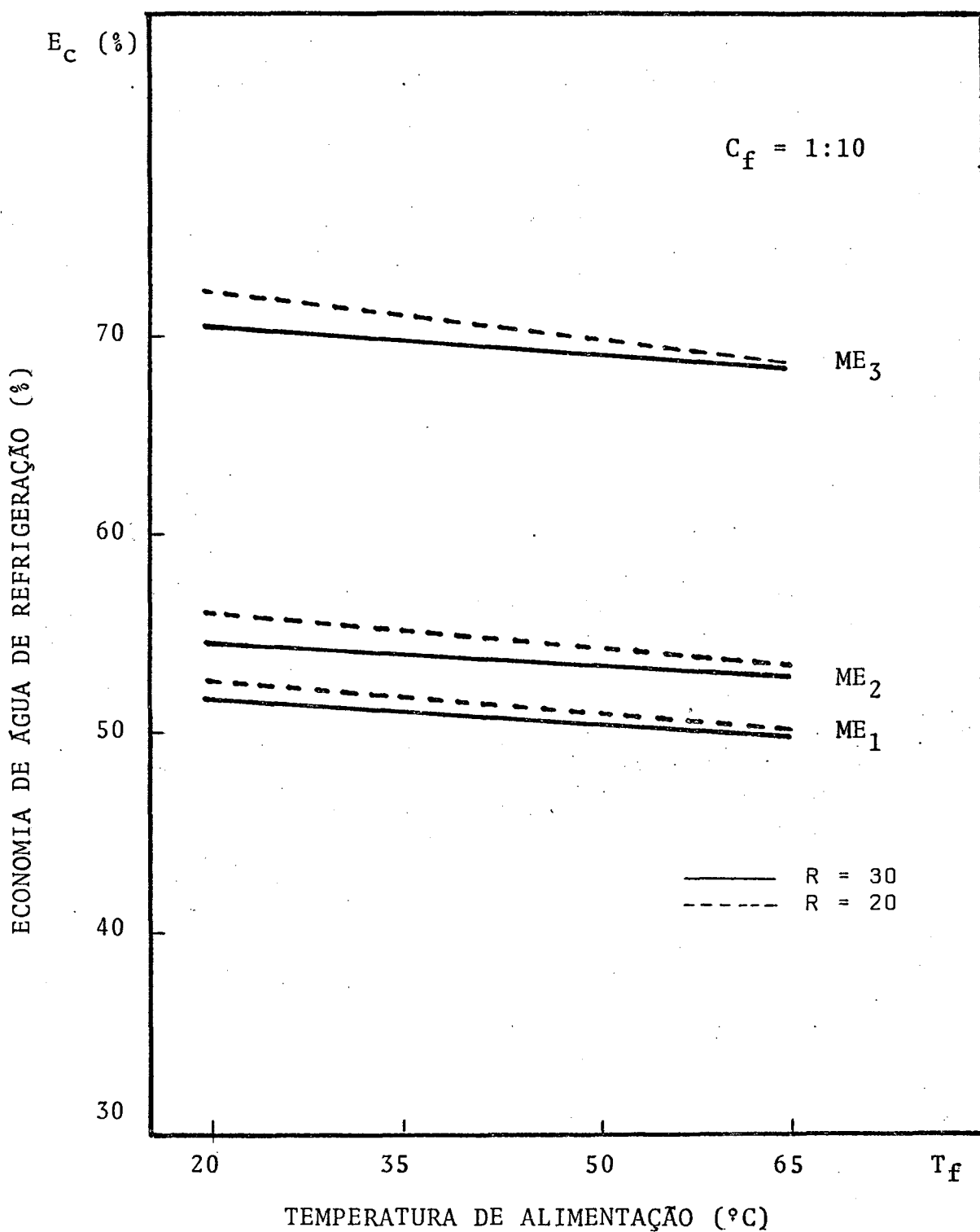


Figura (9.10) Economia de água de refrigeração no condensador, para uma composição de alimentação

Como se percebe na figura (9.1), um incremento em T_f diminui a vazão de alimentação na primeira coluna, tendo como consequência lógica um aumento na parcela correspondente à última. Com isto, há necessidade de retirar-se mais energia no último condensador, o que reduz o valor de E_c .

De forma semelhante à E_r , a intensidade do efeito causado pela temperatura de alimentação sobre a energia recuperada no condensador, depende da razão de refluxo e da composição da alimentação. Mas, ainda do mesmo modo, a influência de ambas na sua taxa de variação é mínima, quando analisados frente à variações de T_f .

Finalmente, da figura (9.10) constata-se que o efeito de T_f sobre E_c é linear e que o coeficiente angular se mantém praticamente constante, para todos os arranjos em múltiplo-efeito, para cada razão de refluxo.

9.8.3. Influência da composição de alimentação (C_f)

A figura (9.11) apresenta a energia recuperada no condensador (E_c), contra a composição da alimentação (C_f), para várias configurações. Percebe-se que há uma variação mais efetiva nas concentrações mais baixas de etanol.

Comparando-a com a figura (9.9) confirma-se que os efeitos são invertidos, para o refeedor e o condensador.

Apesar dos efeitos da variação de C_f se anularem, em porcentagem, a redução de energia no refeedor é economicamente predominante.

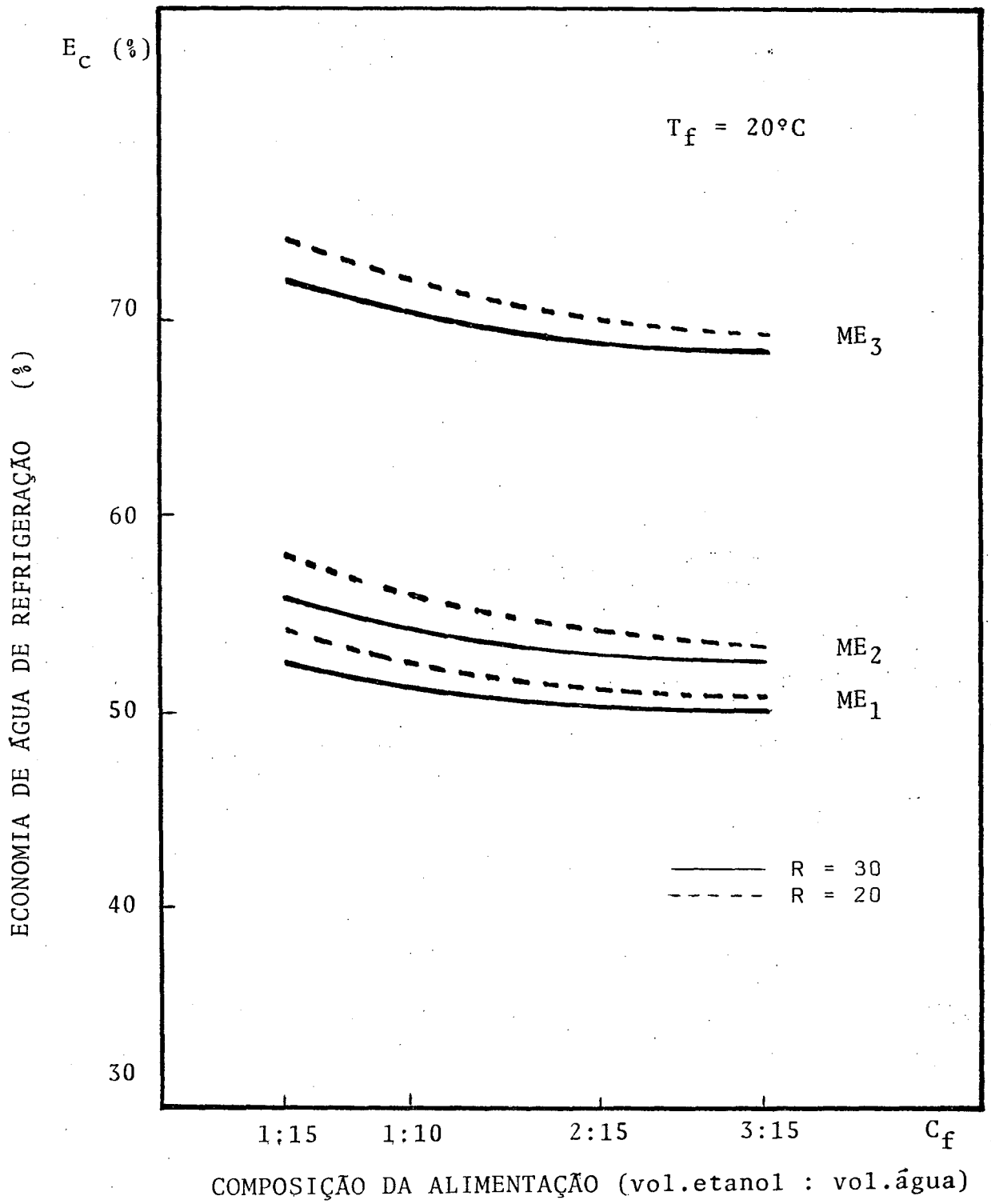


Figura (9.11) Economia de água de refrigeração no condensador, para uma temperatura de alimentação

9.8.4. Influência da razão de refluxo (R)

Das figuras (9.10) e (9.11) tira-se que um incremento no refluxo, de 20 para 30, resulta numa pequena redução no valor de E_c . Além disso, verifica-se que, apesar dela, não existe nenhuma influência prática sobre a taxa de variação de E_c , frente à temperatura e à composição da alimentação.

9.9. Conclusão

As figuras (9.7) à (9.11) mostram os vários valores de E_r e E_c , para diversas configurações, nos arranjos em múltiplo-efeito usados neste trabalho. No entanto, para o presente estudo, foram levados em conta os resultados de todas as configurações. A apresentação de figuras representando um número limitado delas se deve ao fato de que todas chegaram a resultados similares. Os valores limites destas variáveis, consideradas todas as configurações, são mostradas na tabela (9.7).

TABELA (9.7) - Valores limites de E_r e E_c .

arranjo	E_r		E_c	
	mínimo	máximo	mínimo	máximo
ME ₁	44,08	48,91	49,25	54,28
ME ₂	39,57	49,22	51,71	57,93
ME ₃	54,61	65,27	67,24	74,21

Uma análise comparativa dos arranjos em múltiplo-efeito baseada no conjunto de informações até aqui apresentadas, leva a algumas conclusões:

9.9.1. Variação de E_r e E_c segundo o número de efeitos

Os resultados obtidos para E_r e E_c melhoram com o número de efeitos. As figuras mostram que o acréscimo de mais um efeito, faz com que os valores de E_r e E_c atinjam outro patamar, aumentando sensivelmente. Considerando que o acréscimo do número de efeitos diminui a vazão de alimentação correspondente às colunas extremas do arranjo, fica evidente que esta afirmação é válida também para um número de efeitos maior que três.

Como o valor limite de E_r e E_c é 100, para infinitos efeitos, pode-se esperar que os seus acréscimos, conseguidos pela adição de mais um efeito, vão-se atenuando à medida que o número deles aumente. Como este resultado se deve à redução da vazão de alimentação nas colunas extremas, os valores de E_r e E_c têm um comportamento semelhante, com valores aproximados, dos originados por reduções da alimentação correspondentes à série $1/2, 1/3, 1/4, \dots, 1/n$.

onde n = número de efeito.

Pode-se esperar, portanto, um comportamento descrito pela curva na figura (9.14) a seguir.

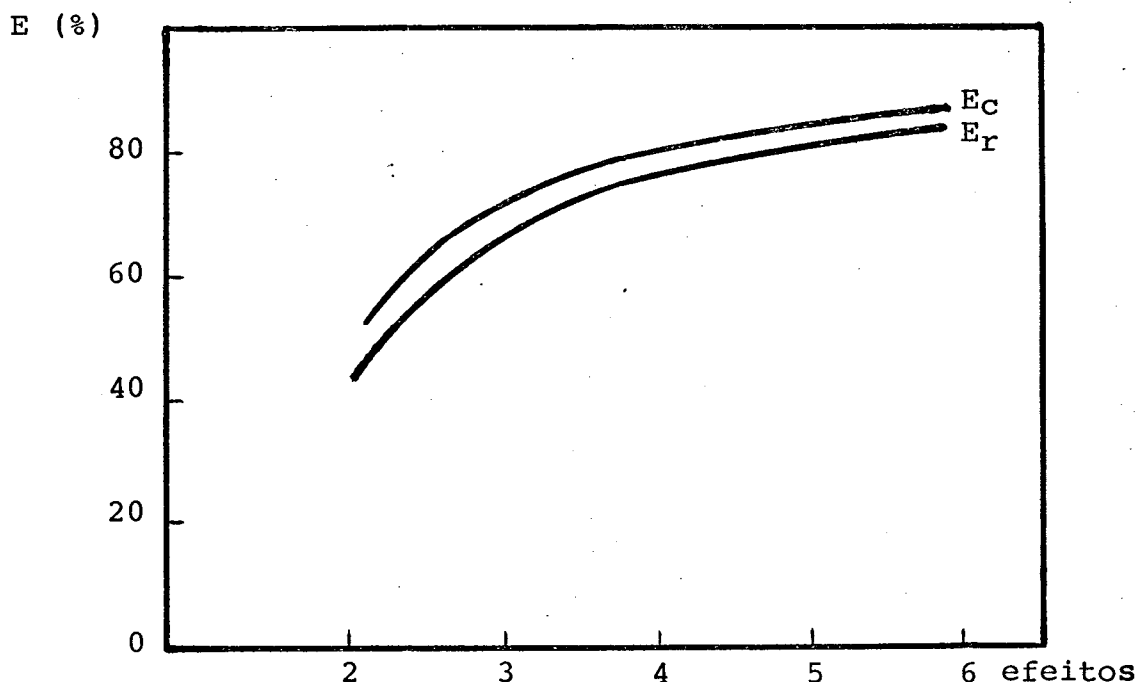


FIGURA (9.12) - Previsão do comportamento de E_r e E_c frente ao número de efeitos.

9.9.2. Comparação entre os arranjos com duplo-efeito (ME_1 e ME_2)

O arranjo ME_1 apresenta para E_r resultados melhores do que o arranjo ME_2 , em quase todas as configurações. As exceções ocorrem nas concentrações de alimentação mais elevadas, superiores a $C_f = 2:15$.

A figura (9.9) mostra, nitidamente, esta inversão. Não foram realizados estudos para verificar o comportamento destes dois arranjos em concentrações de alimentação ainda mais altas.

Por outro lado, quando se comparam os valores de E_c , percebe-se que o arranjo ME_2 é, claramente, o melhor, não ocorrendo a inversão acima, nem nas concentrações mais elevadas. Na verdade, como mostra a figura (9.11), as vantagens do arranjo ME_2 frente

ao arranjo ME_1 , na redução da quantidade de energia a ser retirada, no condensador, permanecem aproximadamente constantes para todas as concentrações de alimentação usada neste trabalho.

9.9.3. Configurações de máxima e mínima economias

Em todos os arranjos em múltiplo-efeito utilizados, os valores de E_r máximo foram obtidos na mesma configuração. A dependência entre os parâmetros usados e os valores de E_r e E_c podem ser melhor entendidos pela observação da tabela (9.8).

TABELA (9.8) - Relação entre os parâmetros usados e os valores de E_r e E_c obtidos.

Configuração	E_r	E_c	Q_R/Q_C	C_f	T_f	R
25	Máximo	Mínimo	Mínimo	Máximo	Máximo	Máximo
8	Mínimo	Máximo	Máximo	Mínimo	Mínimo	Mínimo

Desta tabela se verifica que a razão Q_R/Q_C , apesar de servir como indicação para a eficiência da coluna, a uma dada alimentação, não é útil como medida de economia. Isto se deduz do fato da razão apresentar seu valor mínimo justamente quando a economia obtida é máxima.

9.9.4. Consumos de energia não considerados

Como foi colocado no capítulo 8, a energia necessária para a produção do vácuo na coluna 2, utilizada nos arranjos ME_1 e ME_3 ,

não foi calculada. Deste modo, da economia obtida nestes arranjos deve ser descontado o custo de sua obtenção. Assim, suas vantagens ficam um pouco minimizadas.

Por outro lado, a energia necessária para a produção da pressão de 2,23 atm na coluna 3, está incluída no calor requerido pelo refulvedor, não sendo necessário nenhum desconto correspondente a ela na análise final. Portanto, os resultados referentes ao arranjo ME₂ podem ser considerados completos, com exceção do fato de que seu vapor de aquecimento tenha que atingir temperaturas mais altas do que na coluna 1.

9.9.5. Disponibilidades de energia não consideradas

Para o cálculo dos arranjos em múltiplo-efeito, conforme foi descrito no capítulo 8, considerou-se apenas dois produtos, o destilado e o produto de fundo, ambos à pressão atmosférica. Esta decisão envolvia uma compressão nos fluxos originados da coluna 2 e uma descompressão nos vindos da coluna 3.

A energia necessária para a primeira e a produzida pela segunda, não foram consideradas neste trabalho. Porém, é fácil perceber que a segunda predomina, já que resulta numa mudança de fase e, conseqüentemente, em energia nobre, disponível na forma de calor latente de condensação.

Na pressão de funcionamento da coluna 3, em torno de 2,23 atm, os seus produtos resultam em vapor super-aquecido à 1 atm, nas seguintes temperaturas:

$$T_D = 99,90^{\circ}\text{C} \quad (\text{álcool})$$

$$T_W = 123,90^{\circ}\text{C} \quad (\text{água})$$

onde

T_D , T_W , são as temperaturas, respectivamente, do destilado e do produto de fundo.

Lembrando que na coluna a 1 atm, estes produtos estão nas temperaturas de 78,182 e 99,90°C, respectivamente, pode-se perceber o potencial energético destas vazões que, somadas, são superiores a 50% da vazão total.

10. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente estudo das colunas de destilação de múltiplo-efeito aplicadas ao sistema etanol-água, levou à utilização de um modelo computacional para a simulação da destilação de múltiplos estágios de grande precisão e confiabilidade. Esta simulação foi fundamentada em dois outros modelos, um termodinâmico e o outro físico, para o cálculo da operação unitária envolvida. Além disso, usou-se um método numérico para a solução de um sistema de equações não lineares, baseado numa análise matricial para minimizar o tempo de computação.

A comprovação da exatidão do modelo é objeto de um capítulo, onde foram colocados os resultados obtidos no cálculo de uma coluna de destilação convencional.

O modelo computacional sofreu modificações através da inclusão de sub-rotinas, que permitiram sua aplicação nos arranjos de múltiplo-efeito selecionados para este trabalho. Esta seleção, baseada numa análise da literatura e em considerações preliminares, levou a restringir-se o estudo aos casos de múltiplo-efeito sem integração material, com o objetivo de facilitar-se sua utilização pelas indústrias e maximizar-se a economia de energia. Estas análises, no entanto, deixaram aberta a possibilidade de atingir-se melhores resultados em arranjos diferentes dos escolhidos.

Como decisão preliminar, optou-se pela utilização de trocadores de duplo-efeito que funcionassem como um estágio teórico, com 100% de eficiência na transferência de energia térmica.

Os resultados obtidos são avaliados através de dois parâmetros, E_R e E_C . O primeiro mede a economia conseguida na energia requerida pelo refeedor, Q_R , enquanto o segundo avalia a redução da energia a ser retirada no condensador, Q_C . Em outras palavras, E_R e E_C são ambas medidas de economia, em porcentagem, res-

pectivamente, do vapor de aquecimento e da água de refrigeração. Um estudo da variação destes parâmetros nas diversas configurações, mostrou que E_r é diretamente proporcional à C_f , T_f e R , acontecendo o contrário com E_c . Estas relações de dependência são resumidas na tabela (9.8). No entanto, no domínio deste trabalho, constatou-se que a influência de cada um deles, individualmente, não é muito pronunciada. As variações importantes foram conseguidas pela mudança simultânea de todos eles, como mostra a tabela (9.7). Da mesma tabela se percebe que as maiores variações ficam por conta do aumento no número de efeitos. Contudo, uma avaliação posterior evidencia que este resultado vai amortecendo com o número deles.

Um estudo comparativo dos arranjos ME_1 e ME_2 mostra que ambos apresentam resultados relativamente próximos. O primeiro arranjo aparenta ser mais vantajoso, com relação à economia de vapor, na maior parte das configurações. As exceções encontram-se na região de maior concentração de alimentação. Porém, pode-se imaginar que uma análise mais minuciosa aponte o arranjo ME_2 como o mais promissor. Uma série de razões leva a esta suposição. Inicialmente, o arranjo ME_2 mostra maiores valores para E_r em altas concentrações de alimentação e, para E_c , em todas as configurações. Em continuidade, a avaliação das outras energias envolvidas, originadas dos próprios arranjos, que não foram consideradas neste trabalho, favorecem o arranjo ME_2 .

Os resultados obtidos nos três arranjos são muito promissores, já que apontam reduções na quantidade do vapor de aquecimento, sempre superiores a 40%, para o duplo-efeito, e a 54% para o triplo-efeito. Por outro lado, para a economia da água de refrigeração, os ganhos ultrapassam sempre, respectivamente, 49 e 67%.

Os intervalos de variação dos valores encontrados para E_r e E_c são indicados na tabela (9.7) que é reproduzida aqui.

TABELA (9.7) - Valores limites de E_r e E_c .

arranjo	E_r		E_c	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
ME_1	44,08	48,91	49,25	54,28
ME_2	39,57	49,22	51,71	57,93
ME_3	54,61	65,27	67,24	74,21

Estes resultados ficam mais interessantes quando se observa que as pressões envolvidas nos diversos arranjos são próximas da atmosférica e podem permitir o aproveitamento da maior parte das colunas de destilação já existentes. Além disso, este trabalho mostrou que os resultados conseguidos são independentes da vazão de alimentação, de modo a poder ser utilizados para qualquer capacidade de produção de etanol da destilaria.

Unindo estas duas considerações, é possível supor que uma destilaria, usando duas colunas de destilação para a separação do sistema etanol-água, possa uni-las em múltiplo-efeito, com mínimas modificações, mantendo a vazão e reduzindo os custos de energia aos níveis apresentados neste trabalho.

Finalmente, pode-se extrair algumas sugestões para futuras pesquisas, para interessados na área:

a) As energias não consideradas neste trabalho, tais como as originadas da descompressão dos fluxos de produtos da coluna 3, poderiam ser aproveitadas. Uma possibilidade interessante seria o

estudo do arranjo apresentado na figura (7.4) , onde o produto de fundo desta coluna auxilia o aquecimento da seguinte. Algumas modificações podem ser introduzidas, com o objetivo de aproveitar também a energia disponível no destilado.

b) De um modo geral, os arranjos com integração material aguardam um estudo detalhado, podendo-se incluir, ao objetivo de economia de energia, a intenção de melhorar a qualidade dos produtos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FREDENSLUND, A.; GMEHLING, S. & RASMUSSEN, P., Vapor-liquid equilibria using UNIFAC a group-contribution method. Elsevier, Amsterdam, 1977.
2. PRAUSNITZ, J.M.; ANDERSON, T.F.; GRENS, E.A.; ECKERT, C.A.; HSIEH, R. & O'CONNELL, J.P., Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1980.
3. KING, C. Judson, Processos de separación. Editorial Reverté, Barcelona, 1980.
4. HOLLAND, Charles D., Fundamentals of multicomponent distillation. Mc Graw-Hill, New York, 1981.
5. RAVAGNANI, Tereza M.K., Recuperação de energia na destilação do sistema etanol-água. Tese de Mestrado, UNICAMP, 1983.
6. HAYDEN, J.G. & O'CONNELL, J.P., "A generalized method for predicting second virial coefficients". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14, 209, 1975.
7. KOLBE, B. & GMEHLING, J., "Thermodynamic properties of ethanol + water". Fluid Phase Equilibria, 23, 213 e 227, 1985.
8. REID, R.C.; PRAUSNITZ, J. & SHERWOOD, T.K., The properties of gases and liquids. 3th ed., Mc Graw-Hill, New York.
9. PERRY, R.H. & CHILTON, C.H., Chemical engineers handbook. 5th ed., Mc Graw-Hill, New York.
10. RUSH, F.E., "Energy-saving alternatives to distillation", Chem. Eng. Prog., 44, July 1980.
11. MIX, T.W.; DWECK, J.S.; WEIMBERG, M. & ARMSTRONG, R.C., "Energy conservation in distillation", Chem. Eng. Prog., 49, April 1978.
12. OTHMER, D.F., "Vapor re-use process", Ind. Eng. Chem., 1435, December 1936.
13. BAHR, A.; HOPPE, K.; THOSS, M.; MÜLLER, J. & LEHMANN, H.J., "Möglichkeiten zur energetischen verbesserung von destilla-

- tionsprozessen", Chem. Techn., 33, 283, Juni 1981.
14. SCHLÜTER, L. & SCHMIDT, R., "A present trend in rectification energy saving", Int. Chem. Eng., 23, 427, July 1983.
 15. FREY, R.M.; DOHERTY, M.F.; DOUGLAS, J.M. & MALONE, M.F., "Controlling thermally linked distillation columns", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 483, 1984.
 16. BLISS, H. & DODGE, B.F., "Oxygen manufacture", Chem. Eng. Prog., 45, 129, February 1949.
 17. LATIMER, R.E., "Distillation of air", Chem. Eng. Progr., 63, 35, February 1967.
 18. O'BRIEN, N.G., "Reducing Column Steam Consumption", Chem. Eng. Prog., 65, July 1976.
 19. WEIß, S., "Möglichkeiten zur Energieeinsparung bei der Destillation", Chem. Techn., 32, 448, September 1980.
 20. FRESHWATER, D.C., "Thermal economy in distillation", Trans. Instn. Chem. Engrs., 29, 149, 1951.
 21. GMEHLING, J. & ONKEN, V., Vapour-liquid equilibrium data collection. Dechema Chemistry Data Series, Vol.1 - Part.1, 1977.
 22. NAPHTALI, L.M. & SANDHOLM, D.P., "Multicomponent Separation Calculations by Linearization". AIChE Journal, 17, 148, January 1971.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Método generalizado para a predição dos segundos coeficientes viriais

Pode ser mostrado que várias espécies de forças intermoleculares contribuem para o segundo coeficiente virial. Pelo método de Hayden e O'Connell, as colisões entre pares de moléculas rendem contribuições que podem ser descritas pela seguinte expressão

$$B_{ij} = B_{ij}^F + B_{ij}^M + B_{ij}^E + B_{ij}^C \quad (\text{A.1})$$

onde os superescritos significam: livre (F)

ligação metaestável (M)

ligação estável (E)

forças químicas (C)

onde

$$B_{ij}^M + B_{ij}^E = b_0 A \exp [\Delta H / (kT/\epsilon)] \quad (\text{A.2})$$

sendo

$$b_0 = \frac{2\pi}{3} N_0 \sigma^3 \quad (\text{A.3})$$

$$A = -0,3 - 0,05\mu^* \quad (\text{A.4})$$

$$\Delta H = 1,99 + 0,2\mu^{*2} \quad (\text{A.5})$$

$$\mu^* = \mu^2 / \epsilon\sigma^3 \quad (\text{A.6})$$

onde ϵ parâmetro energético em erg/molécula
 σ parâmetro de grandeza molecular em Å
 μ momento dipolar molecular.

A equação (A.3) considera as moléculas como esferas perfeitas, enquanto que na (A.5) mede-se a entalpia efetiva de formação de um par ligado fisicamente.

A contribuição B_{ij}^F é dada por duas expressões diferentes, conforme as substâncias sejam não-polares ou polares. No primeiro caso, temos a seguinte dependência da temperatura

$$B_{ij}^F \text{ não-polar} = b_o \left(0,94 - \frac{1,47}{T^{*1}} - \frac{0,85}{T^{*1,2}} + \frac{1,015}{T^{*1,3}} \right) \quad (\text{A.7})$$

$$\text{onde } \frac{1}{T^{*1}} = \frac{E}{kT} - 1,6 \omega' \quad (\text{A.8})$$

e

$$\omega' = 0,006 R_D + 0,02087 R_D^2 - 0,00136 R_D^3 \quad (\text{A.9})$$

Os valores de ϵ e σ para moléculas não-polar são obtidos pelas correlações

$$\frac{\epsilon}{kT_c} = (0,748 + 0,91 \omega') \quad (\text{A.10})$$

e

$$\sigma = (2,44 - \omega') (T_c/P_c)^{1/3} \quad (\text{A.11})$$

onde T_c está em graus kelvin e P_c em atmosferas.

Embora o raio médio de giro forneça um terceiro parâmetro rigorosamente não-polar, para substâncias polares com grandes momentos dipolares ($\mu > 1,45$) as propriedades críticas são afetadas. Para compensar este fato, o artifício do ângulo médio foi

empregado para determinar os efeitos da polaridade. As expressões (A.10) e (A.11) passam a ser

$$\varepsilon = \varepsilon' \left\{ 1 - \left(\frac{n}{n-6} \right) \xi \left[1 - \left(\frac{n}{n-6} + 1 \right) \xi/2 \right] \right\} \quad (\text{A.12})$$

e

$$\sigma^3 = \sigma'^3 [1 + 3 \xi / (n - 6)] \quad (\text{A.13})$$

onde

$$\xi = k\mu^4 / (5,723 \cdot 10^{-8} C \varepsilon' \sigma'^6 T_c) \quad (\text{A.14})$$

$$n = 16 + 400 \omega' \quad (\text{A.15})$$

$$C = 2,882 - 1,882 \omega' / (0,03 + \omega') \quad (\text{A.16})$$

A forma das equações (A.12), (A.13) e (A.16) visa minimizar o tempo de computação. A expressão (A.7) sofre agora um acréscimo para incluir a contribuição polar em B_{ij}^F

$$B_{ij}^F = B_{ij}^{\text{F não-polar}} - b_0 \mu^{*'} \left(0,75 - \frac{3}{T^{*'}} + \frac{2,1}{T^{*'}2} + \frac{2,1}{T^{*'}3} \right) \quad (\text{A.17})$$

onde, se

$$0 \leq \mu^* < 0,04 \quad \text{então} \quad \mu^{*'} = \mu^*$$

$$\text{ou } 0,04 \leq \mu^* < 0,25 \quad \mu^{*'} = 0 \quad (\text{A.18})$$

$$\text{ou } \mu^* \geq 0,25 \quad \mu^{*'} = \mu^* - 0,25$$

Para sistemas como o etanol-água onde existem associações polar-polar, adiciona-se ao segundo coeficiente virial uma nova contribuição, B_{ij}^C , dada por

$$B_{ij}^C = b_o \exp \left\{ \eta \left[650 / (\epsilon/k + 300) - 4,27 \right] \right\} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{1500\eta}{T} \right] \right\} \quad (\text{A.19})$$

Com o objetivo de evitar-se alguns desvios, o valor de ϵ' para uso da equação (A.12) se transforma em

$$(\epsilon'/kT_C) = 0,748 + 0,91 \omega' - \frac{0,4\eta}{(2 + 20 \omega')} \quad (\text{A.20})$$

Quando o valor de η é 4,5 (ou $\eta > 4$) na equação (A.19) substitui-se o fator $\frac{650}{\frac{\epsilon}{k} + 300}$ por $\frac{42.800}{22.400 + \frac{\epsilon}{k}}$

Finalmente, os segundos coeficientes cruzados usam as relações abaixo

$$\epsilon_{ij} = 0,7 (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} + 0,6 / \left(\frac{1}{\epsilon_i} + \frac{1}{\epsilon_j} \right) \quad (\text{A.21})$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{1/2} \quad (\text{A.22})$$

$$\omega_{ij} = 0,5 (\omega_i + \omega_j) \quad (\text{A.23})$$

$$\mu_{ij}^* = \mu_i \mu_j / \epsilon_{ij} (\sigma_{ij})^3 \quad (\text{A.24})$$

onde $\eta_{ij} = 0$

Quando $\mu_i \mu_j = 0$ ou $\mu_i \mu_j > 2$, os valores de ϵ , σ , ξ usados nas equações (A.3), (A.6), (A.8), (A.14) e (A.1) para obter B_{ij} deverão ser

$$\epsilon_{ij}^{pn} = \epsilon_{ij} \left[1 + \xi^{pn} \frac{n}{(n+6)} \right] \quad (\text{A.25})$$

$$(\sigma_{ij}^{Pn})^3 = (\sigma_{ij})^3 [1 - 3 \xi^{Pn} / (n - 6)] \quad (\text{A.26})$$

$$\xi^{Pn} = \mu_i^2 (\epsilon_j)^{2/3} (\sigma_j)^4 / [\epsilon_{ij} (\sigma_{ij})^6] \quad (\text{A.27})$$

Nomenclatura do Apêndice A

- B - segundo coeficiente virial, $\text{cm}^3/\text{g} - \text{mol}$
- b_0 - volume molecular equivalente a uma esfera perfeita, $\text{cm}^3/\text{g} - \text{mol}$
- ΔH - entalpia efetiva de formação do par ligado fisicamente, ergs/molécula
- k - constante de Boltzmann = $1,3805 \cdot 10^{-16}$ ergs/molécula K
- N_0 - número de Avogadro, $6,0225 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol
- R_D - raio médio de giro, Å
- T - temperatura absoluta, K
- T^* - temperatura reduzida
- ϵ - parâmetro de energia, ergs/molécula , usado nas equações para par não-polar puro, dado pela equação
- ϵ' - parâmetro de energia para pares polar puro e associados, ergs/molécula
- ξ - efeito do ângulo polar para substâncias puras
- ξ^{Pn} - efeito do ângulo polar para interações polar - não-polar.
- μ - momento dipolar molecular

APÊNDICE B

MODELO UNIQUAC para predição do coeficiente de atividade

No modelo UNIQUAC o coeficiente de atividade é expresso por duas contribuições: a parte combinatorial, devida essencialmente às diferenças de tamanho entre as moléculas e a parte residual, em consequência das interações energéticas. Assim, é expresso por

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{B.1})$$

1. Contribuição combinatorial

Esta contribuição é dada por

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \ell_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^j x_j \ell_j \quad (\text{B.2})$$

onde

$$\ell_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{B.3})$$

$$z = 10 \quad (\text{B.4})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j^j q_j x_j} \quad (\text{B.5})$$

(B.5) calcula a fração de área superficial molecular

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j^j r_j x_j} \quad (\text{B.6})$$

(B.6) calcula a fração do volume molecular

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

As constantes r_i , q_i são referentes aos componentes puros e são, respectivamente medidas do volume molecular e superfície molecular de Van der Walls.

Observa-se, portanto, que a parte combinatorial depende unicamente das constantes dos compostos puros, independendo da temperatura e pressão.

2. Contribuição residual

Esta contribuição é dada por

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j^j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j^j \left(\theta_j \tau_{ij} / \sum_k^k \theta_k \tau_{kj} \right) \right] \quad (\text{B.7})$$

onde

$$i \text{ e } j = 1, 2, \dots, M$$

$$\tau_{ji} = \exp \left[- \frac{U_{jk} - U_{ii}}{RT} \right] = \exp \left[- \frac{\Delta U_{ji}}{RT} \right] \quad (\text{B.8})$$

sendo

$$U_{jk} = U_{kj} \text{ e } \tau_{jk} \neq \tau_{kj}$$

A parte residual depende ainda dos parâmetros binários ΔU_{ij} . Para cada par binário possível na solução, são necessários 2 parâmetros. Os parâmetros binários utilizados neste trabalho, assim como as constantes dos componentes puros r_i e q_i , estão relacionadas no Apêndice C.

Nomenclatura do Apêndice B

- γ_i - coeficiente de atividade do componente i ; definido pela equação (4.22)
- γ_i^C - contribuição combinatorial do coeficiente de atividade, do componente i
- γ_i^R - contribuição residual do coeficiente de atividade, do componente i
- ΔU_{jk} - parâmetro binário UNIQUAC
- θ_i - fração de área superficial molecular de Van der Walls, do componente i
- τ_{jk} - parâmetro binário UNIQUAC
- ϕ - fração do volume molecular de Van der Walls, para o componente i
- q_i - área molecular de Van der Walls do componente i , puro
- r_i - volume molecular de Van der Walls do componente i , puro

APÊNDICE C

PARÂMETROS USADOS NO TRABALHO

1. Método de Hayden e O'Connell para previsão do segundo coeficiente virial.

TABELA (C.1) - Valores das propriedades físicas

Propriedades	Unidade	Componente		Binário etanol-água
		etanol	água	
T_c	k	516,26	647,37	
P_c	atm	63,0	218,3	
R_D	Å	2,250	0,615	
η		1,40	1,70	1,55
μ	debye	1,69	1,83	

2. Coeficiente de atividade (UNIQUAC)

TABELA (C.2) - Parâmetros de Van der Valls⁽¹⁾

Parâmetros	substância	
	etanol	água
r_i	2,10550	0,920
q_i	1,97199	1,400

TABELA (C.3) - Parâmetros binários (ΔU)

Parâmetro (cal/mol)	etanol (i)	água (k)
ΔU_{ik}		53,6368
ΔU_{ki}		224,0200

3. Constante de Equilíbrio.

TABELA (C.4) - Constantes de Antoine⁽¹⁾

Constantes	substância	
	etanol	água
A_i	8,04494	7,96681
B_i	1554,30	1668,21
C_i	222,65	228,0

4. Balanços de energia

TABELA (C.5) - Entalpia de vaporização e calores específicos

 $(t_o = 80^\circ\text{C})$

substância	H_o (Cal/mol)	C_p^L (Cal/mol k)	C_p^V (Cal/mol k)
etanol	9397,8	37,904	18,676
água	9927,0	18,0	8,705

APÊNDICE D

Entalpias para os balanços de energia

No balanço de energia efetuado no item 3.3, evidencia-se a necessidade da previsão dos fluxos totais de entalpia em cada estágio, nas alimentações e nas retiradas de produtos. Esta previsão torna-se mais importante quando se observa que o objetivo deste trabalho é justamente a comparação das energias requeridas para a separação do sistema etanol-água, nos processos de destilação convencional e por múltiplo-efeito.

O cálculo destes fluxos de energia é obtido através das entalpias molares de cada fase. Para este fim, a fase vapor será considerada ideal enquanto que na fase líquida será calculada a entalpia de excesso.

Para a fase líquida parte-se da equação (3.6b)

$$h^L = h^{id} + h^E$$

onde

h^L entalpia molar total da fase líquida

h^{id} entalpia molar ideal da fase líquida

h^E entalpia molar de excesso da fase líquida

Calcula-se, então, separadamente as entalpias molares ideal e de excesso.

Para a ideal

$$h^{id} = \sum_{i=1}^M x_i h_i^L \quad (D.1)$$

onde h_i^L é a entalpia molar do componente i puro, na fase líquida.

A uma dada pressão, a entalpia de um componente puro na fase líquida, à temperatura t , relativa a uma temperatura de referência t_0 , é dada por

$$h_i^L(t) - h_i^L(t_0) = \int_{t_0}^t c_{pi}^L dt \quad (\text{D.2})$$

onde c_{pi}^L é o calor específico molar à pressão constante do componente i líquido e

$h_i^L(t_0)$ é a entalpia molar do componente i puro líquido na temperatura de referência t_0 , que normalmente é considerada igual a zero.

Supondo-se, agora, que c_{pi}^L possa ser considerado constante entre as temperaturas t e t_0 , h_i^L é definido pela seguinte equação linearizada

$$h_i^L = h_{0,i}^L + c_{pi}^L t \quad (\text{D.3})$$

onde $h_{0,i}^L = -c_{pi}^L t_0$ é uma constante.

Esta última equação substituída na equação (D.1) permite calcular-se a entalpia molar ideal da fase líquida. Para a parte em excesso, h^E usa-se o seguinte procedimento.

Partindo-se da equação de Gibbs-Helmholz

$$-\frac{H^E}{T^2} = \left[\frac{\partial (G^E/T)}{\partial T} \right]_{P, x} \quad (\text{D.4})$$

E, lembrando que a energia livre de Gibbs em excesso pode ser relacionada com o coeficiente de atividade pela expressão

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^M x_i \ln \gamma_i \quad (D.5)$$

Chega-se a

$$H^E = - RT^2 \sum_{i=1}^M x_i \left[\frac{\partial (\ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (D.6)$$

Pode-se, agora, aplicar o modelo UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade (Apêndice B). Observando-se as expressões (B.2) e (B.7) percebe-se que só a contribuição residual depende da temperatura. Assim (D.6) pode ser escrita como

$$H^E = - RT^2 \sum_{i=1}^M x_i \left[\frac{\partial (\ln \gamma_i^R)}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (D.7)$$

Finalmente, obtém-se

$$h^E = - RT \sum_{i=1}^M q_i x_i \frac{\sum_{j=1}^M \theta_j \tau_{ji} \ln \tau_{ji}}{\sum_{j=1}^M \theta_j \tau_{ji}} \quad (D.8)$$

onde

θ_j , τ_{ji} são obtidos pelas equações (B.5) e (B.8) respectivamente e

q_i é a área superficial de Van der Waals usada no modelo UNIQUAC (Apêndice B) para o comp. i .

A magnitude da entalpia de excesso é pequena quando comparada com o calor de vaporização, para o sistema etanol-água. Por esta razão, as possíveis falhas na sua estimativa não comprometem a qualidade das predições no cálculo da coluna de destilação no presente trabalho ⁽¹⁾.

As equações (D.8, (D.3) e (D.1) completam o cálculo da entalpia molar da fase líquida. Com relação a fase vapor, considerada ideal para os fins do cálculo da entalpia ($h^E = 0$), utiliza-se apenas uma equação semelhante a (D.3)

$$h_i^V = h_{O,i}^V + C_{pi}^V t \quad (D.9)$$

onde

$$h_{O,i}^V = H_i^O - C_{pi}^V t_o \quad (D.10)$$

é uma constante.

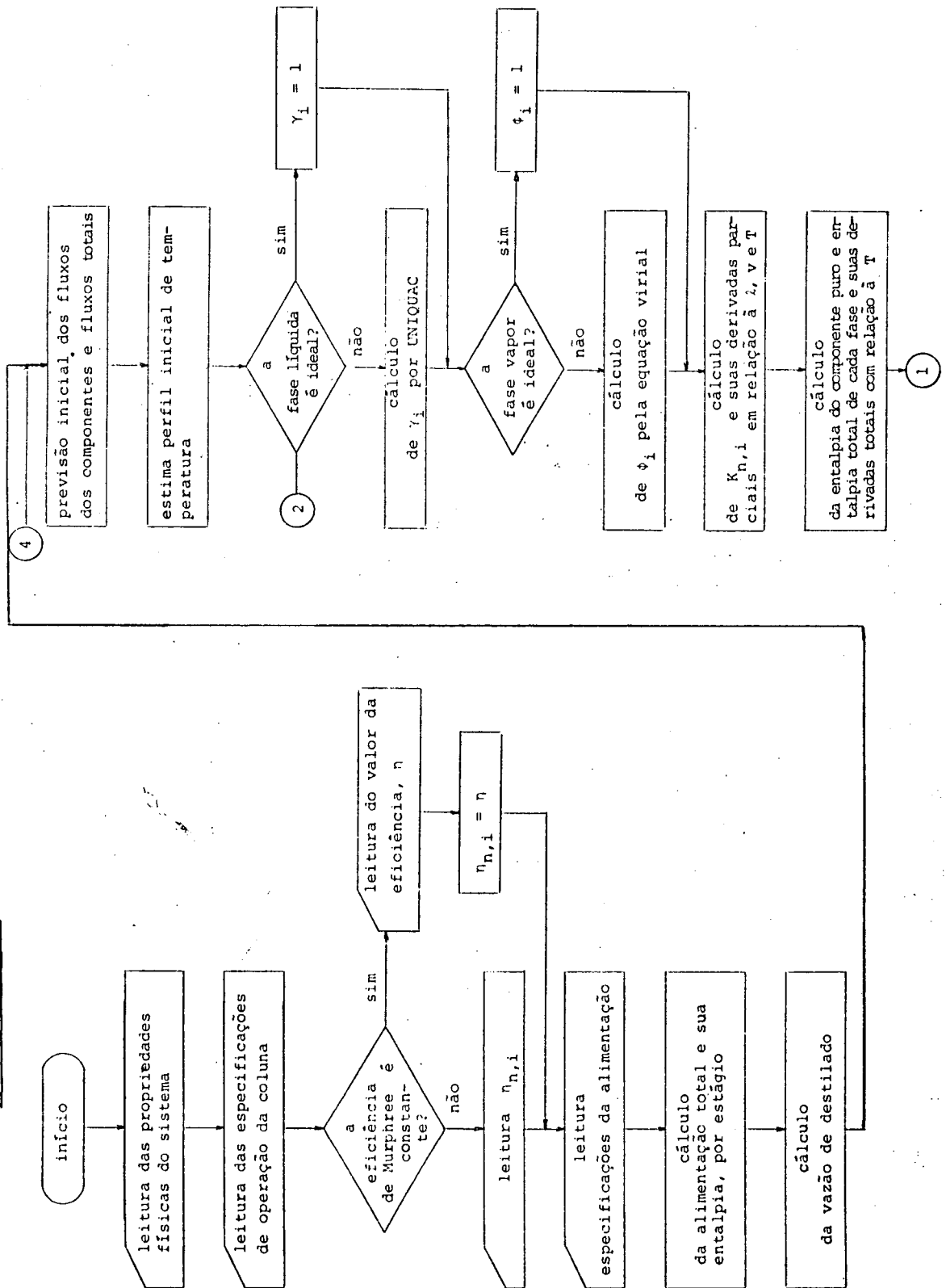
C_{pi}^V é o calor específico molar à pressão constante do componente i vapor e

H_i^O a entalpia molar de vaporização do componente i à temperatura de referência t_o .

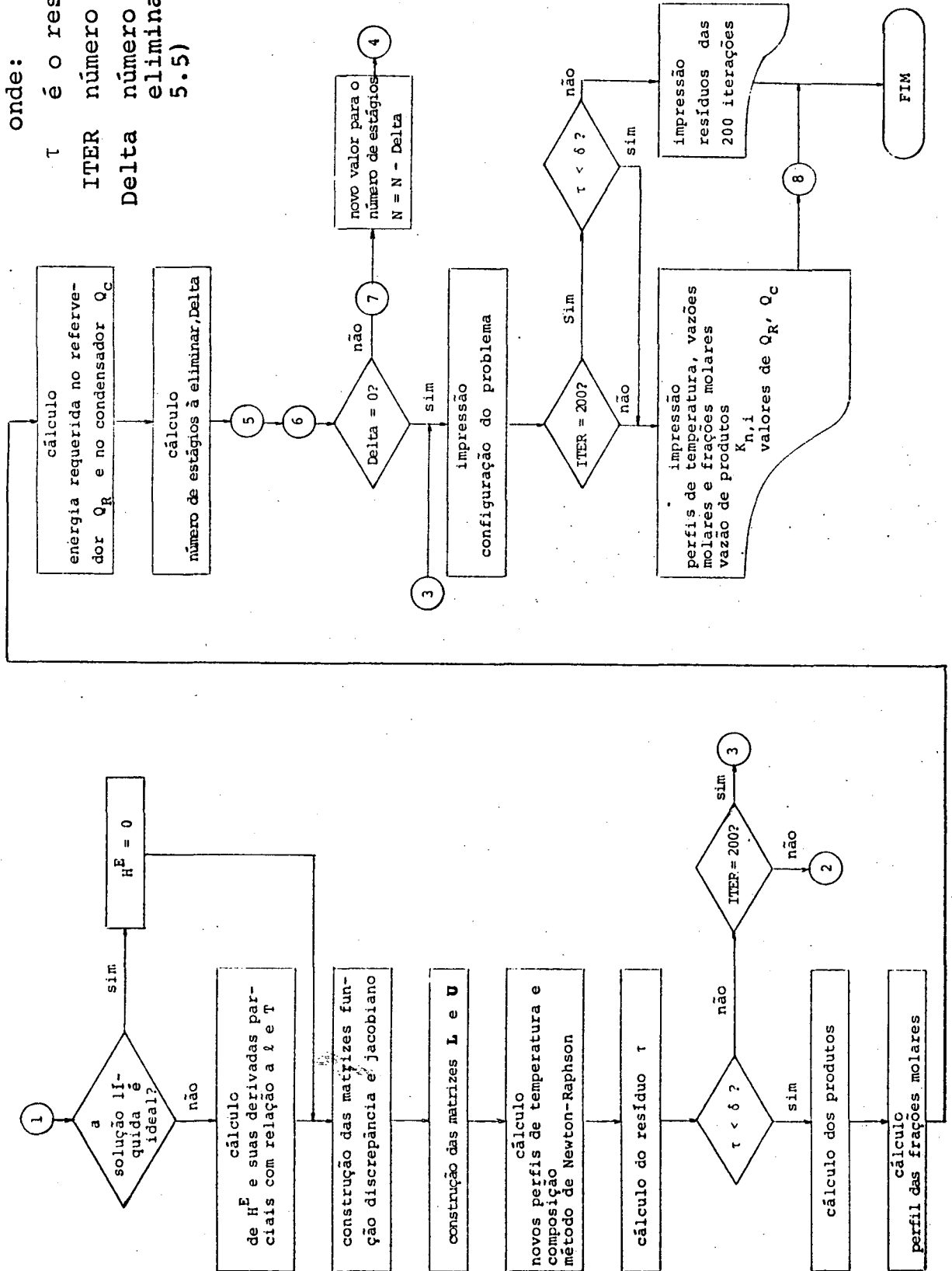
As equações (D.10) e (D.9) quando substituídas na equação (3.6a) permitem o cálculo da vazão total de entalpia na fase vapor. Com isto se conclui a determinação das entalpias molares da mistura em ambas as fases, para os fins dos balanços de energia e dos cálculos dos calores requeridos no refeedor e no condensador, respectivamente Q_R e Q_C . Os valores utilizados para os calores específicos molares médios e para as entalpias de vaporização estão relacionados no Apêndice C.

APÊNDICE E

Diagrama de blocos do programa computacional para o cálculo de uma coluna de destilação convencional.

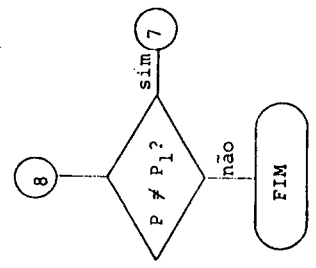
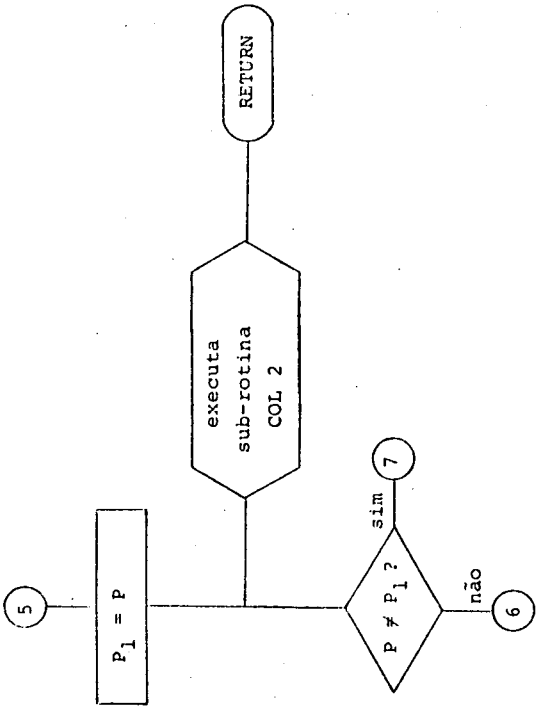
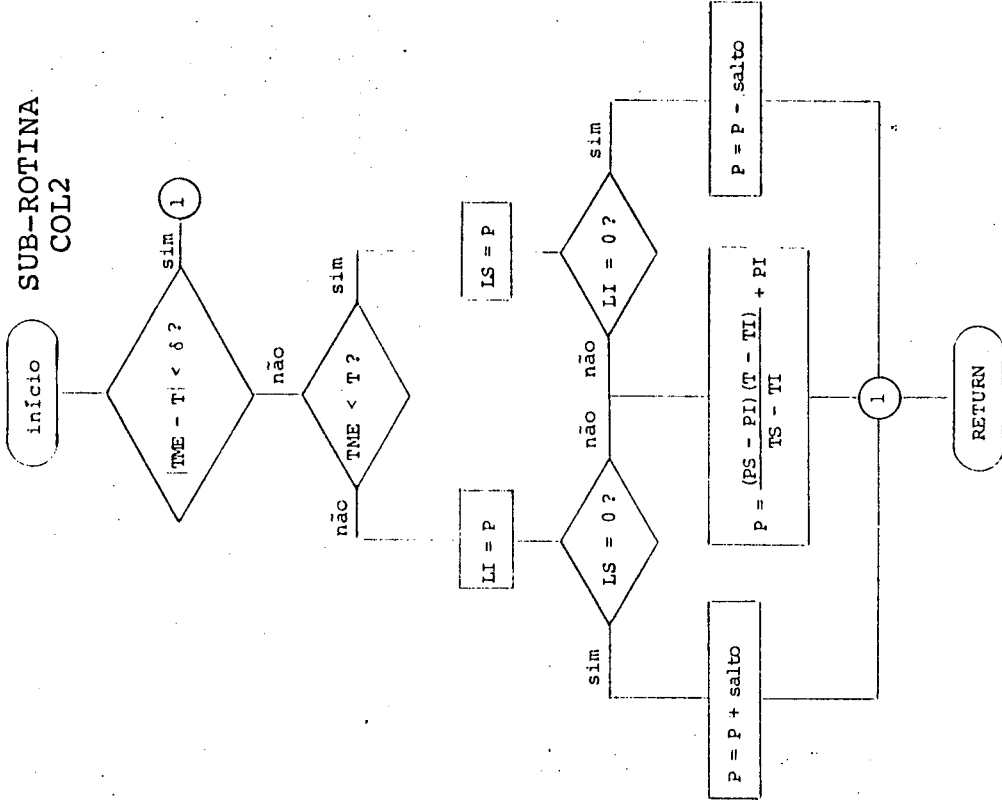


onde:
 τ é o resíduo (eq.5.24)
 ITER número de iterações
 Delta número estágios a ser eliminado (ver item 5.5)



APÊNDICE F

Modificações no programa principal para o cálculo da pressão na 2ª coluna



onde

TME temperatura do trocador de duplo-efeito