

Universidade Estadual de Campinas

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE  
SEPARAÇÃO (LDPS)**

**Otimização de Colunas de Destilação Complexas**

Autora : Vanessa Mayumi Ito

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Maria Regina Wolf Maciel

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

Campinas – São Paulo

Maio, 2002

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE 30  
Nº CHAMADA T/UNICAMP  
It60  
V EX  
TOMBO DCI 50363  
PROC 16.837/02  
C DY  
PREÇO R\$ 14,00  
DATA 15/08/02  
Nº CPD \_\_\_\_\_

CM00172556-2

BIB ID 255817

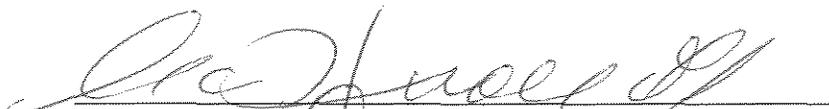
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

It60 Ito, Vanessa Mayumi  
Otimização de colunas de destilação complexas /  
Vanessa Mayumi Ito.--Campinas, SP: [s.n.], 2002.

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

1. Dinâmica. 2. Destilação. 3. Azeotropo. 4. Álcool.  
5. Separação. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Vanessa Mayumi Ito aprovada em 15 de maio de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel - Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Martin Aznar

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Rogério Favinha Martini

68453 0028

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel (Orientadora)

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e às minhas irmãs Ana Paula e Danielle por todo o carinho e amor, constituindo uma sólida base familiar.

À minha orientadora, Maria Regina pela compreensão e apoio dado durante este trabalho.

Aos amigos e amigas que iniciaram o mestrado comigo: Edson, Edvaldo, Elver, Maria Cristina e Wesley. A Rosilea pela imensa saudade que nos deixou.

A Vera e Patrícia que moraram comigo.

A Caliane, Cristiano, Delba, Elenise, Favinha, Jefferson, Paula, Marcela, Marcos, Mário, Meleiro, Míria, Rubens, Urso e todo o pessoal do LOPCA/LDPS. Agradeço principalmente a Cláudia, Magno e Patrícia pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual não teria conseguido finalizar esta dissertação.

Aos funcionários da FEQ pelo apoio dado.

## RESUMO

Misturas binárias com comportamento ideal e não ideal são estudadas nesta dissertação. O processo de destilação convencional é estudado para misturas binárias e ternárias ideais. As misturas n-hexano/n-heptano e n-hexano/n-heptano/n-octano foram estudadas. Dois processos de separação são estudados e comparados para a mistura binária não-ideal: destilações azeotrópicas homogênea e heterogênea, as quais apresentam diferentes comportamentos dinâmicos. A mistura etanol/água é considerada para este estudo visando otimização de variáveis para a minimização de energia consumida no processo. Novas alternativas de processo foram estudadas, sob o ponto de vista da substituição de solventes e de projeto. As considerações de substituição do solvente etileno glicol, usado na destilação azeotrópica homogênea e do benzeno, usado na destilação heterogênea, são extremamente importantes do ponto de vista de minimização de geração de poluentes. Estudos de comportamentos dinâmicos dos sistemas foram feitos para os três processos de destilação estudados. Foram perturbadas positiva e negativamente a vazão de alimentação, a vazão de solvente, a composição da corrente de alimentação e a carga térmica do refeedor. Os sistemas ideais apresentaram respostas semelhantes qualitativamente frente às perturbações. Para os sistemas não ideais, as perturbações podem acarretar diminuição na pureza dos produtos, a energia no refeedor pode não ser suficiente para vaporizar a alimentação excedente, podem diminuir a temperatura na base da coluna de destilação. Um comportamento oposto pode ser obtido ao se perturbar a coluna em outra direção.

**PALAVRAS-CHAVE:** dinâmica; destilação azeotrópica; destilação extrativa; azeotropia.

## ABSTRACT

Binary mixtures presenting ideal and non ideal behaviors are studied in this work. The process of conventional distillation is studied for binary and ternary ideal mixtures. The n-hexane/n-heptane and n-hexane/n-heptane/n-octane mixtures were studied. Two processes of separation are studied and compared for the binary non-ideal mixture: azeotropic homogeneous and heterogeneous distillations, which present different dynamic behaviors. The mixture ethanol/water is considered for a study of optimization of many variables to minimize the energy consumed in the process. New alternatives of process were studied, from the point of view of the substitution of solvent. The considerations of substitution of the solvent ethylene glycol, used in the homogeneous azeotropic distillation and of benzene, used in the heterogeneous distillation, are extremely important from the point of view of minimization of generation of pollutants. Studies of dynamic behaviors of the systems were made for the three distillation processes. Positive and negative perturbations were generated in the feed flow, the solvent flow, the composition of feed flow and the heat flow of reboiler. The ideal systems presented similar responses qualitatively front to the disturbances. For the non ideal systems, the disturbances can cause reduction of the products purity, the energy in the reboiler may not be enough to vaporize the exceeding feed, they can also decrease the temperature in the bottom of the column. An opposing behavior can be obtained if the disturbance happens in another direction.

Keywords: dynamics; azeotropic distillation; extractive distillation; azeotrope.

## SUMÁRIO

Agradecimentos .....	vii
Resumo.....	ix
Abstract.....	xi
Sumário .....	xiii
Nomenclatura .....	xvii
Capítulo 1 - Introdução e objetivos .....	1
Capítulo 2 – Aplicação da termodinâmica do equilíbrio de fases e descrição dos processos.....	3
2.1 Introdução.....	3
2.2 Estudo do comportamento ideal e não ideal de misturas binárias.....	3
2.3 Definição de azeótropo .....	8
2.4 Equilíbrio líquido vapor .....	8
2.5 Modelos termodinâmicos: parâmetros de interação .....	10
2.6 Simuladores comerciais .....	13
2.7 Descrição do processo de destilação convencional .....	13
2.8 Processos de destilação azeotrópica .....	15
2.8.1 Descrição do processo de destilação extrativa .....	16
2.8.2 Tetraetileno glicol .....	17
2.8.3 Descrição do processo de destilação azeotrópica heterogênea .....	18
2.9 Refluxo mínimo .....	20
2.10 Dinâmica das colunas de destilação .....	21
2.10.1 Dinâmica de colunas de destilação azeotrópicas homogêneas .....	21
2.10.2 Dinâmica de colunas de destilação azeotrópicas heterogêneas .....	21
2.11 Conclusão .....	23
Capítulo 3 – Simulações do estado estacionário para o processo de destilação convencional .....	25
3.1 Introdução .....	25

3.2 Sistema n-hexano/n-heptano .....	25
3.2.1 Localização da posição ótima de alimentação .....	27
3.2.2 Variação no número de estágios da coluna versus o consumo de energia: Número de estágios máximo prático .....	28
3.2.3 Estudo da variação na composição da alimentação entre 0,1 e 0,9 de n- hexano .....	30
3.2.4 Estudo do conjunto de especificações para o processo de destilação convencional .....	38
3.2.5 Pureza dos produtos .....	41
3.3 Sistema n-hexano (1)/n-heptano (2)/n-octano (3) .....	42
3.3.1 Posição ótima de alimentação .....	44
3.3.2 Variação do número de estágios da coluna versus o consumo de energia: número de estágios máximo prático .....	45
3.3.3 Estudo da variação da composição de alimentação .....	47
3.4 Conclusão .....	48
Capítulo 4 – Simulação do estado estacionário: Destilações azeotrópicas homogênea e heterogênea .....	51
4.1 Introdução .....	51
4.2 Destilação azeotrópica homogênea para o sistema etanol/água .....	51
4.3 Destilação azeotrópica homogênea para o caso estudo: Sistema etanol/água/etileno glicol .....	52
4.3.1 Posição ótima do solvente .....	55
4.3.2 Posição ótima de entrada da alimentação .....	55
4.3.3 Razão taxa de solvente/taxa de alimentação da coluna de destilação extrativa (S/F) .....	56
4.3.4 Trocador de calor .....	57
4.3.5 Nova configuração de processo com etileno glicol .....	58
4.3.6 Comparação entre o esquema convencional e a nova configuração .....	65
4.4 Destilação azeotrópica homogênea para o caso estudo: Sistema etanol/água/tetraetileno glicol .....	66
4.4.1 Posição ótima do solvente .....	67

4.4.2 Posição ótima da corrente de alimentação .....	68
4.4.3 Estudo da razão entre vazão de solvente e vazão de alimentação (S/F) .....	68
4.4.4 Trocador de calor .....	69
4.5 Razão de refluxo mínima prática .....	70
4.6 Destilação azeotrópica heterogênea .....	73
4.6.1 Destilação azeotrópica heterogênea para o caso estudo: sistema etanol/água/benzeno .....	74
4.6.1.1 Posição da corrente de alimentação .....	75
4.6.1.2 Razão S/F .....	76
4.6.2 Destilação azeotrópica para o sistema etanol/água/ciclohexano .....	77
4.6.2.1 Posição da corrente de alimentação .....	78
4.6.2.2 Razão S/F .....	79
4.6.3 Comparação entre benzeno e ciclohexano .....	79
4.7 Conclusão .....	80
Capítulo 5 – Simulação dinâmica para o processo de destilação convencional ..	81
5.1 Introdução .....	81
5.2 Sistema n-hexano/n-heptano .....	81
5.2.1 Perturbação na vazão de alimentação .....	81
5.2.2 Perturbação na composição de alimentação .....	84
5.2.3 Perturbação na carga térmica do refeedor .....	87
5.3 Sistema n-hexano/n-heptano/n-octano .....	89
5.3.1 Perturbação na vazão de alimentação .....	89
5.3.2 Perturbação na composição de alimentação .....	92
5.3.3 Perturbação na carga térmica do refeedor .....	94
5.4 Conclusão .....	96
Capítulo 6 Simulação dinâmica para o processo de destilação azeotrópica homogênea .....	99
6.1 Introdução .....	99
6.2 Caso estudo: Sistema etanol / água / etileno glicol.....	99
6.2.1 Perturbação na vazão de alimentação .....	99
6.2.2 Perturbação na vazão de solvente.....	104

6.2.3 Perturbação na carga térmica do refeedor .....	107
6.3 Caso estudo: etanol/água/tetraetileno glicol .....	111
6.3.1 Perturbação na vazão de alimentação .....	111
6.3.2 Perturbação na vazão de solvente.....	114
6.3.3 Perturbação na carga térmica do refeedor .....	118
6.4 Conclusão .....	122
Capítulo 7 – Simulação dinâmica para o processo de destilação azeotrópica heterogênea .....	123
7.1 Introdução .....	123
7.2 Caso estudo: Sistema etanol/água/benzeno .....	123
7.2.1 Perturbação na vazão de alimentação .....	123
7.2.2 Perturbação na vazão de solvente .....	127
7.2.3 Perturbação na carga térmica do refeedor .....	129
7.3 Caso estudo: Sistema etanol/água/ciclohexano .....	132
7.3.1 Perturbação na vazão de alimentação .....	132
7.3.2 Perturbação na vazão do solvente .....	135
7.3.3 Perturbação na carga térmica do refeedor .....	137
7.4 Conclusão .....	140
Capítulo 8 Conclusão e sugestões .....	141
Capítulo 9 Referências bibliográficas .....	143

## Nomenclatura

$a_{i,j}$  = parâmetro de interação do modelo NRTL/UNIQUAC

alim = corrente de alimentação

alimentação = corrente de alimentação

$b_{i,j}$  = parâmetro de interação do modelo NRTL

B = corrente de produto de base

C6 = corrente de produto de topo

C7 = corrente de produto de base

$c_{i,j}$  = parâmetro de interação do modelo NRTL

D = corrente de produto de topo

EG = etileno glicol

ELV = equilíbrio líquido vapor

$f_i^L$  = fugacidade do componente i na fase líquida

$f_i^V$  = fugacidade do componente i na fase vapor

$f_i^o$  = fugacidade de referência do componente i

F = vazão molar de alimentação [kmol/h]

IPA = álcool isopropil

L = corrente de produto de base

$L_o$  = refluxo da coluna de destilação

n = enésimo estágio

NRTL = modelo termodinâmico (Non Random, Two Liquid)

NST = Número de estágios

P = pressão [atm]

$p_i$  = pressão parcial do componente i

$p_i^{vap}$  = pressão de vapor do componente i

$P_i^{sat}$  = pressão de saturação do componente i

PEG = polietileno glicol

POY = fator de Poynting

$Q_C$  = carga térmica no condensador (kJ/h)

$Q_R$  = carga térmica no refeedor (kJ/h)

RR = razão de refluxo

S = vazão molar de solvente [kmol/h]

$T_{\text{solv}}$  = Temperatura do solvente ( $^{\circ}\text{C}$ )

TEG = tetraetileno glicol

UNIQUAC = modelo termodinâmico (Teoria quase química universal)

$V^{\text{sat}}$  = volume do líquido saturado

$x_i$  = fração molar do componente  $i$  na fase líquida

$y_i$  = fração molar do componente  $i$  na fase líquida

$\mu_i^{\text{L}}$  = potencial químico do componente  $i$  na fase líquida

$\mu_i^{\text{V}}$  = potencial químico do componente  $i$  na fase vapor

$\gamma_i$  = coeficiente de atividade

$\phi_i^{\text{V}}$  = fugacidade da fase vapor

## Capítulo 1 - Introdução e objetivos

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química.

Praticamente, toda planta química tem uma ou mais unidades de separação para recuperar produtos, subprodutos e matérias-primas não reagidas. Em geral, a separação é realizada por processos multiestágios, sendo a destilação o processo dominante da indústria química e correlatas. Apesar de muitas técnicas terem sido desenvolvidas, parece claro que a destilação irá permanecer, ainda, por muito tempo como método prioritário de escolha, especialmente, para separação em larga escala de misturas não ideais. É, no entanto, um processo onde o gasto energético representa o maior percentual do consumo global de energia em uma planta.

O objetivo geral da destilação é a separação de uma mistura cujos componentes possuem diferentes pressões de vapor a qualquer temperatura, ou seja, é a separação física de uma mistura em duas ou mais frações que apresentam diferentes pontos de ebulição.

A separação de misturas não ideais é um problema comum nas indústrias químicas e petroquímicas. Misturas não ideais são aquelas onde os componentes formam azeótropos ou possuem pontos de ebulição próximos, e por isso, não é possível obter os componentes puros por destilação convencional. É necessário adicionar um terceiro componente para possibilitar a separação.

A escolha do tipo de processo mais adequado para a separação de uma dada mistura é altamente dependente do comportamento do sistema, e esta tarefa é bastante complexa para sistemas multicomponentes. Por isso, uma metodologia para a rápida identificação de um dado sistema, principalmente das altas não-idealidades, tais como miscibilidade parcial na fase líquida e azeótropos ternários, é de fundamental importância. Neste trabalho são estudados e comparados dois processos utilizados na separação de misturas não ideais: destilação azeotrópica e destilação extrativa.

A presença do terceiro componente faz com que o comportamento das destilações azeotrópicas e extrativa sejam completamente diferentes da destilação convencional. Portanto, as condições aplicadas à destilação convencional, por mais gerais que sejam, não são aplicadas nestas situações. (Brito, 1997)

A desidratação de misturas aquosas de etanol foi o processo escolhido como caso estudo pela sua importância industrial, em particular para o Brasil. O etanol tem um grande potencial como fonte renovável de energia, sendo utilizado como aditivo ou substituto para a gasolina.

Os objetivos deste trabalho de dissertação são:

- 1) Estudo de sensibilidade de variáveis de projeto e operação do processo de destilação convencional;
- 2) Implementação no simulador e otimização dos processos de destilação azeotrópica e extrativa no estado estacionário;
- 3) Simulação dinâmica do processo de destilação convencional;
- 4) Simulação dinâmica dos processos de destilação azeotrópica e extrativa;
- 5) Avaliação do tetraetileno glicol como solvente alternativo para o processo de destilação extrativa.

## Capítulo 2 – Aplicação da termodinâmica do equilíbrio de fases e descrição dos processos

### 2.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados: uma revisão da termodinâmica aplicada aos processos de destilação, alguns exemplos da literatura para os processos estudados (destilações convencional, azeotrópica homogênea e azeotrópica heterogênea), seleção de solventes e revisão dos demais trabalhos consultados para a realização desta dissertação.

### 2.2 Estudo do comportamento ideal e não ideal de misturas binárias

As misturas líquidas com comportamento ideal seguem a Lei de Raoult. A Lei de Raoult determina que, para uma solução ideal, a pressão parcial de cada componente da mistura, a uma determinada temperatura, é igual ao produto entre a pressão de vapor do componente puro a esta temperatura e a fração molar deste componente na fase líquida.

$$p_i = x_i p_i^{vap} = y_i P \quad (2.1)$$

Assim, o equilíbrio de fases é entre uma fase líquida que é uma solução ideal e uma fase vapor que é um gás ideal. Para uma mistura binária, cujos componentes são A e B, as pressões parciais de cada componente na mistura e a pressão total são calculadas pelas Equações 2.2 e 2.3.

$$p_A = p_A^{vap} x_A, \quad p_B = p_B^{vap} x_B \quad (2.2)$$

$$P = p_A + p_B = p_A^{vap} x_A + p_B^{vap} x_B = p_A^{vap} x_A + p_B^{vap} (1 - x_A) \quad (2.3)$$

onde:

$p_A, p_B$  = pressão parcial dos componentes A e B, respectivamente, na mistura,

$p_A^{vap}, p_B^{vap}$  = pressão de vapor do componente A e B, respectivamente.

P = pressão total,

4 Capítulo 2 – Aplicação da termodinâmica do equilíbrio de fases e descrição dos processos de destilação

$x_A$  = fração molar do componente A,

$x_B$  = fração molar do componente B.

Para misturas com comportamento ideal, a diferença de volatilidade entre os componentes é suficiente para que a adição de calor possibilite a separação através do processo de destilação convencional. Um exemplo é a mistura n-hexano (1)/ n-heptano (2) à pressão de 1 atm, cujo diagrama de equilíbrio líquido-vapor está mostrado na Figura 2.1.

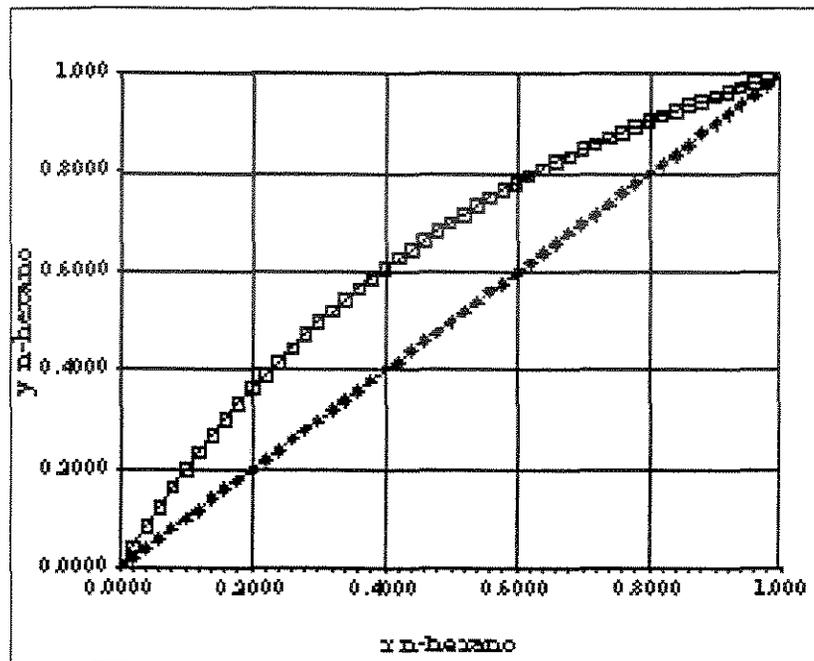


Figura 2.1: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor (xy) para a mistura n-hexano (1)/ n-heptano (2) a 1 atm.

Este diagrama e outros diagramas de equilíbrio binários apresentados neste capítulo foram feitos utilizando-se o simulador Hysys.Process® (Hyprotech, Ltd.). As variáveis  $x_1$  e  $y_1$  são as frações molares nas fases líquidas e vapor, respectivamente, do componente mais volátil.

Uma curva importante para a interpretação dos diagramas de equilíbrio binário é a linha da diagonal. Esta linha corresponde aos valores onde a composição na fase líquida é igual à composição na fase vapor ( $x_1 = y_1$ ). O método de McCabe Thiele utiliza a linha da diagonal como limite inferior para a construção das retas de operação da coluna para a determinação do número de estágios. (Treybal, 1981).

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

Na Figura 2.2 é mostrado o diagrama de equilíbrio líquido-vapor (xy) para o sistema n-heptano(1)/tolueno(2) a 1 atm. Neste caso, a não idealidade ocorre devido à baixa volatilidade relativa, ou seja, a curva fica próxima à linha de diagonal.

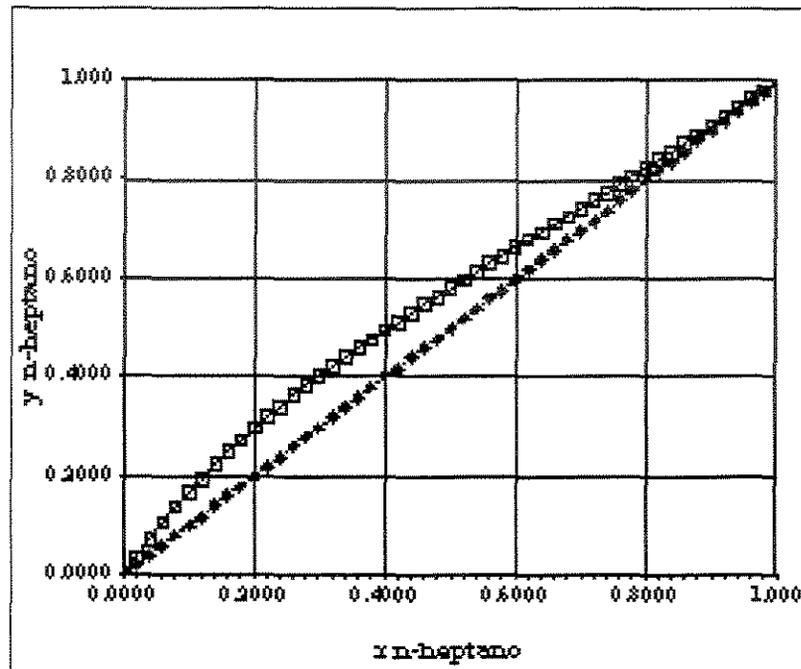


Figura 2.2: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor (xy) para a mistura n-heptano (1) / tolueno (2) a 1 atm

A formação de azeótropos ocorre quando a pressão total do sistema é maior (desvio positivo em relação à idealidade) ou menor (desvio negativo em relação à idealidade) do que o valor calculado pela Equação 2.3. Quando o desvio é positivo, ocorre a formação de azeótropo de mínimo ponto de ebulição (temperatura de ebulição menor que a dos componentes puros) e quando o desvio é negativo ocorre o azeótropo de máximo ponto de ebulição, onde a temperatura de ebulição é maior que a dos componentes puros.

Na Figura 2.3, é mostrado o diagrama de equilíbrio xy para o sistema 2-propanol (1)/ ciclohexano (2) a 1 atm. Neste caso, observa-se a formação de

6 Capítulo 2 – Aplicação da termodinâmica do equilíbrio de fases e descrição dos processos de destilação  
azeótropo no ponto ( $x_1=y_1=0,4$ ) onde a curva de equilíbrio corta a linha de diagonal.

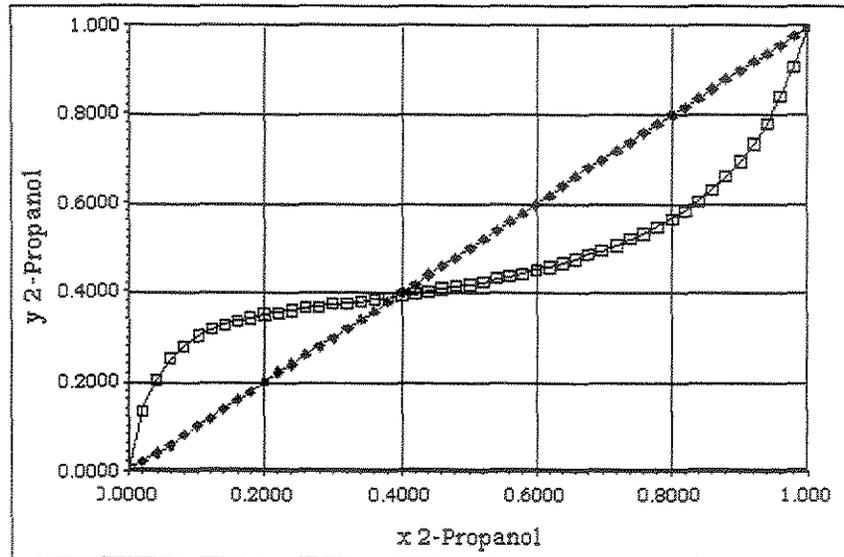


Figura 2.3: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor (xy) para a mistura 2-propanol (1)/ciclohexano (2) a 1 atm.

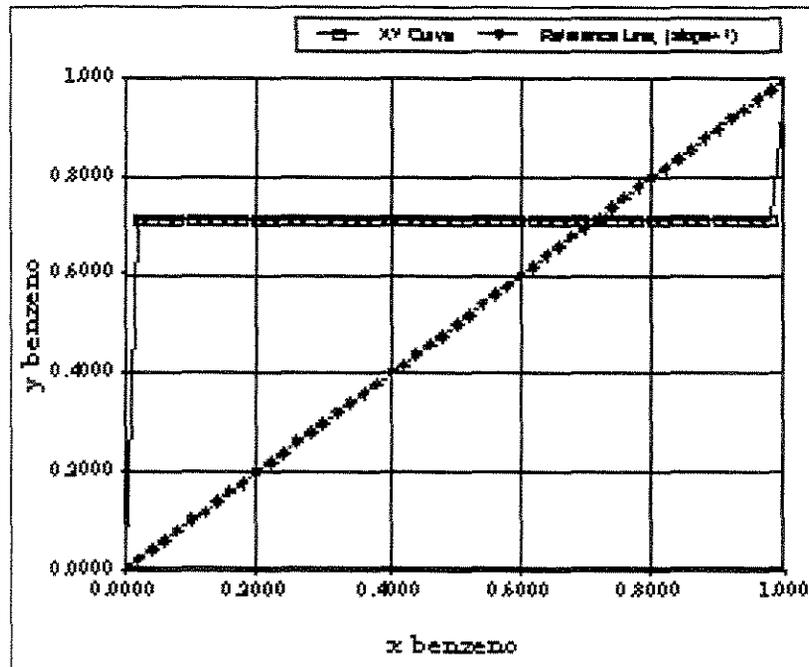


Figura 2.4: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor (xy) para a mistura benzeno (1)/água(2) a 1 atm.

O diagrama de equilíbrio líquido-vapor (xy) para o sistema benzeno (1)/água (2) a 1 atm é apresentado na Figura 2.4. Observa-se um ponto de azeótropo e um patamar que define a região de formação de duas fases líquidas. Para este

sistema, o patamar é extenso, ocupando quase todo o diagrama. Este comportamento é comum para sistemas contendo água e hidrocarbonetos.

Existem também sistemas onde a região de separação de fases não é tão acentuada. É o caso do sistema isobutanol (1)/água (2) mostrado na Figura 2.5, (Treybal,1981). A formação do patamar no diagrama de equilíbrio mostra que, para diferentes valores de composição da fase líquida global, o valor da composição na fase vapor permanece constante.

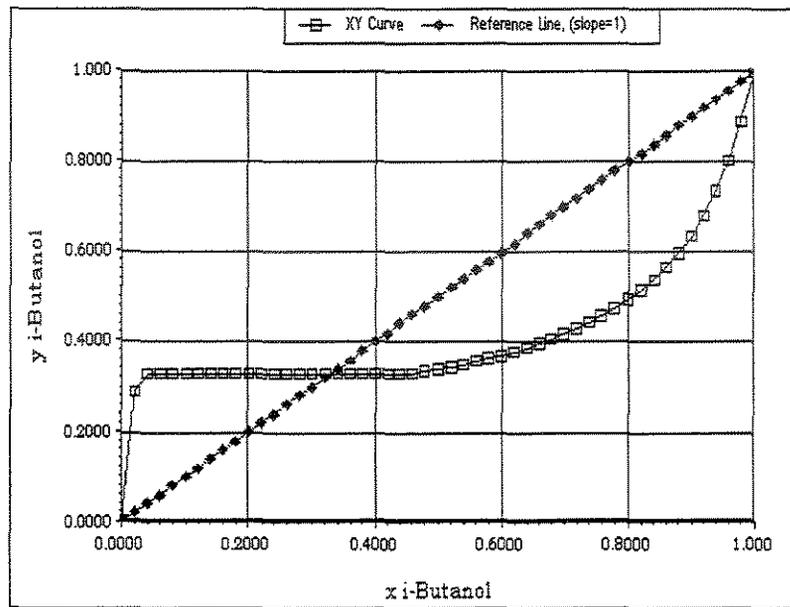


Figura 2.5: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor (xy) para a mistura isobutanol (1)/água (2) a 1 atm.

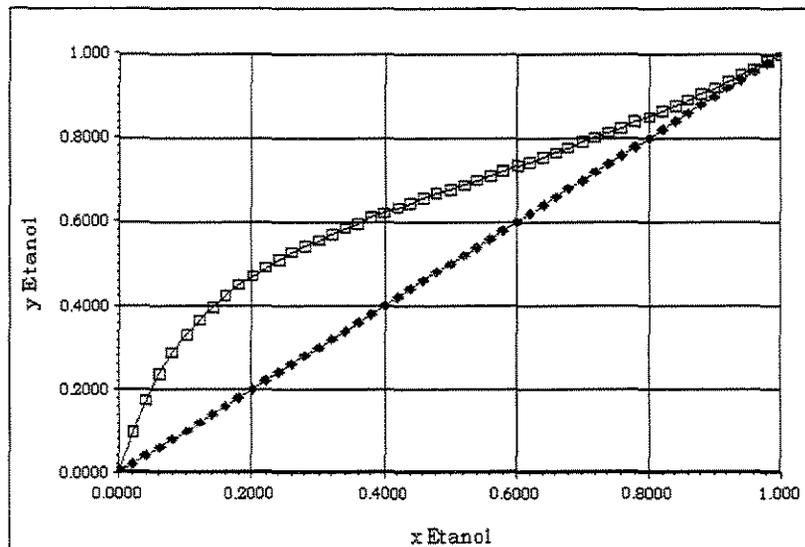


Figura 2.6: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor (xy) para a mistura etanol (1)/água (2) a 1 atm.

A mistura binária etanol (1)/água (2), cujo diagrama de equilíbrio líquido-vapor é mostrado na Figura 2.6, é um excelente exemplo de mistura não ideal. Apesar de todas as particularidades inerentes a cada sistema, a mistura etanol/água pode vir a representar a grande maioria dos sistemas não ideais existentes. Entenda-se, aqui, que, acabou-se gerando diversos tipos de sistema, ao se escolher os processos de destilação azeotrópica e destilação extrativa para estudo, visto que, com a adição de solventes formam-se distintos sistemas termodinâmicos.

### **2.3 Definição de azeótropo**

Azeótropo é uma mistura de dois ou mais componentes voláteis tendo composições das fases líquida e vapor idênticas no equilíbrio. Sua composição não muda quando a destilação prossegue. Há dois tipos de azeótropos: homogêneos e heterogêneos.

No caso do azeótropo homogêneo, não há separação das fases líquidas, quando este é condensado. Há completa miscibilidade, tornando a separação muito mais difícil.

No caso do azeótropo heterogêneo, as fases líquidas se separam quando condensadas (são imiscíveis numa faixa de composição). Há o equilíbrio entre uma fase vapor e duas fases líquidas (ELLV).

### **2.4 Equilíbrio líquido vapor**

As composições de equilíbrio dependem de muitas variáveis como temperatura, pressão e natureza química das substâncias, que compõem a mistura. A termodinâmica de equilíbrio de fases procura estabelecer relações entre essas propriedades.

A base termodinâmica para a solução do problema do equilíbrio líquido - vapor é dada por um critério de equilíbrio relacionado à igualdade dos potenciais químicos através das fases, ou seja,

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (i=1, \dots, n) \quad (2.4)$$

ou em termos de fugacidade:

$$f_i^L = f_i^V \quad (i=1, \dots, n) \quad (2.5)$$

A fugacidade da fase líquida é função da temperatura, pressão e n-1 frações molares na fase líquida,  $x_i$ . Do mesmo modo, a fugacidade da fase vapor é função da pressão, temperatura e n-1 frações molares na fase vapor,  $y_i$ .

#### Abordagem “gamma-phi”

O procedimento normal é representar as fugacidades da fase líquida usando o coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ) e uma fugacidade de referência ( $f_i^0$ ):

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2.6)$$

e as fugacidades da fase vapor utilizando o coeficiente de fugacidade ( $\phi_i$ ):

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (2.7)$$

Algumas simplificações podem ser feitas no coeficiente de atividade e na fugacidade de referência:

- a) os coeficientes de atividade ( $\gamma_i$ ) são independentes da pressão;
- b) o volume molar da fase líquida é independente da pressão e é igual ao volume do líquido saturado  $v_i^{\text{sat}}$ .

$$POY_i = \exp\left[\frac{v_i^{\text{sat}}}{RT}(P - P_i^{\text{sat}})\right] \quad (2.8)$$

e a fugacidade de referência pode ser expressa como:

$$f_i^0 = P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} POY_i \quad (2.9)$$

O critério de equilíbrio é reescrito como:

$$y_i \phi_i^V P = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} POY_i \quad (2.10)$$

Esta abordagem pode ser aplicada a várias misturas e é adequada para sistemas em condição de pressões baixas ou moderadas.

### Abordagem “phi-phi”

As fugacidades da fase líquida e vapor da equação (2.5) são representadas pelos coeficientes de fugacidade ( $f_i$ ).

$$f_i^L = \phi_i^L x_i P \quad (2.11)$$

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (2.12)$$

Substituindo as equações 2.11 e 2.12 em 2.5 tem-se:

$$\phi_i^V y_i = \phi_i^L x_i \quad (2.13)$$

Este método pode ser usado em uma faixa larga de pressões e temperaturas, incluindo condições críticas e supercríticas. A equação de estado é usada para representar o comportamento e as não idealidades de ambas as fases em equilíbrio, através dos respectivos coeficientes de fugacidade.

A abordagem “gamma-phi” é utilizada para sistemas com altas não idealidades na fase líquida e a abordagem “phi-phi” é para não idealidades moderadas.

### **2.5 Modelos termodinâmicos: parâmetros de interação**

O modelo de cálculo do coeficiente de atividade NRTL (Non-random, two liquid) foi desenvolvido por Renon e Prauniz em 1968. Baseia-se no conceito de composição local e é aplicável a sistemas com miscibilidade parcial, sistemas moderadamente não ideais e sistemas multicomponentes líquido vapor, líquido líquido e líquido líquido vapor (Henley, 1981). Para sistemas fortemente não ideais, a equação NRTL pode fornecer uma boa representação dos dados experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os seus parâmetros de interação.

A equação NRTL para uma solução de  $n$  componentes é:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1} G_{ki} x_k} \quad (2.11)$$

O coeficiente de atividade é calculado da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} \right) \quad (2.12)$$

onde:

$\gamma_i$  = coeficiente de atividade do componente i

$$G_{ij} = \exp [ - \tau_{ij} \cdot \alpha_{ij} ] \text{ e } \tau_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT}$$

$a_{ij}$  = parâmetro de energia característico da interação entre os componentes i e j, não dependente de T (cal/gmol)

$b_{ij}$  = parâmetro de energia característico da interação entre os componentes i e j dependente de T (cal/gmolK)

$\alpha_{ij}$  = constantes relacionadas à não aleatoriedade (ou não randomicidade) para as interações ( $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ )

Abrams e Praunitz desenvolveram o modelo UNIQUAC (Teoria Quase Química Universal) em 1975. O modelo UNIQUAC é aplicado a misturas líquidas não eletrolíticas, contendo componentes polares e apolares, incluindo sistemas com miscibilidade parcial. O modelo pode ser estendido às misturas de moléculas que diferem em tamanho e forma. A composição local é também utilizada neste modelo. A equação do UNIQUAC, para o cálculo do coeficiente de atividade, tem a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \ln \left( \frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{1}{2} Z q_i \cdot \ln \left( \frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + L_i - \left( \frac{\Phi}{x_i} \right) \sum_{j=1}^n L_j x_j + q_i \left( 1,0 - \ln \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_{j=1}^n \left( \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (2.13)$$

onde:

$\gamma_i$  = coeficiente de atividade do componente i

$$L_j = 0,5 \cdot Z \cdot (r_j - q_j) - r_j + 1$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j}$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum x_i r_i}$$

$$\tau_{ij} = \exp \left[ - \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT} \right]$$

O número de coordenação Z é fixo como 10.

$a_{ij}$  = parâmetro de energia entre os componentes i e j, não dependente de T (cal/gmol)

$b_{ij}$  = parâmetro de interação entre os componentes i e j dependente de T (cal/gmolK)

$q_i$  = parâmetro de área de van de Waals

$r_i$  = parâmetro de volume de van der Waals

Os parâmetros binários dos modelos termodinâmicos utilizados foram obtidos do banco de dados do simulador comercial HYSYS ou parâmetros binários obtidos na literatura (Vasconcelos, 1999 e DECHEMA – Gmehling, 1981).

Xavier (2000) utilizou os modelos NRTL e UNIQUAC para a fase líquida e o modelo ideal para a fase vapor. A autora comparou os parâmetros termodinâmicos obtidos com o simulador Hysys com os dados experimentais existentes na literatura (DECHEMA – Gmehling, 1981). Os resultados obtidos foram coerentes com a literatura.

## **2.6 Simuladores comerciais**

Os processos completos de separação foram implementados no simulador comercial HYSYS.PROCESS® (Hyprotech, Ltd.), levando-se em conta aspectos essenciais de convergência dos processos de destilação extrativa e azeotrópica. Dentre os processos estudados, o processo de destilação azeotrópica apresenta maior complexidade operacional e interação entre as variáveis. Variáveis de projeto e operacionais como o número de estágios em cada coluna, posições de entrada da corrente de alimentação e de solvente, razão de refluxo e razão S/F serão estudadas nesta dissertação.

O simulador comercial de processos foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho devido ao amplo banco de dados para propriedades físicas e parâmetros dos modelos de equilíbrio, algoritmos robustos para cálculo de diversas operações unitárias, possibilidade de interconexões entre diferentes equipamentos, facilidade de visualizar resultados e maior rapidez para montar a simulação.

## **2.7 Descrição do processo de destilação convencional**

A destilação é o processo de separação mais empregado nas indústrias químicas e petroquímicas e está baseada na relação entre a composição do vapor em equilíbrio com uma ou mais fases líquidas de uma mistura, ou seja, seu princípio de separação é a diferença de volatilidade entre os componentes da mistura.

Uma coluna de destilação consiste de uma série de pratos ou bandejas, que são comumente chamados de estágios. Em uma operação normal há uma certa quantidade de líquido em cada prato (“hold up”) e arranjos estruturais são feitos para que o vapor que sobe pela coluna passe através deste líquido e obtenha um bom contato com ele.

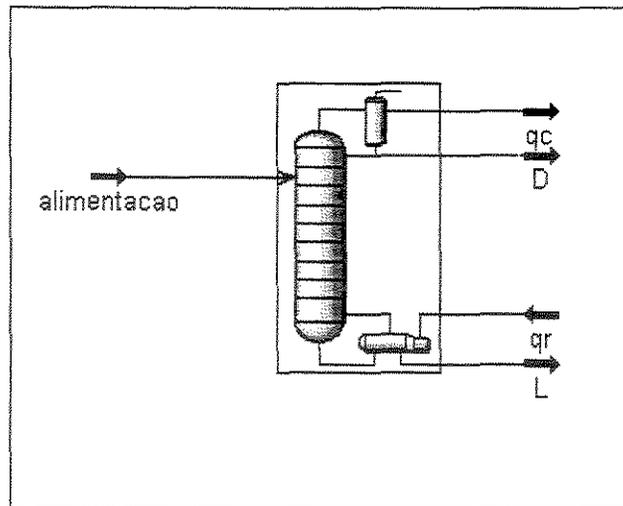


Figura 2.7: Fluxograma do processo de destilação convencional

A Figura 2.7 mostra o fluxograma do processo de destilação convencional. O vapor que deixa o prato do topo entra em um condensador onde é totalmente ou parcialmente condensado. Quando o vapor é totalmente condensado e o destilado  $D$  é retirado como um líquido, o condensador é chamado condensador total. Se o vapor é parcialmente condensado para produzir o refluxo  $L_0$  e o destilado  $D$  é retirado como vapor, o condensador é chamado condensador parcial. A quantidade de refluxo líquido é expresso em razão de refluxo  $L_0/D$ .

O líquido que deixa o prato do fundo entra no reboador onde é parcialmente vaporizado. O vapor produzido volta a subir na coluna e o líquido é retirado do reboador sendo, geralmente, referenciado como produto de fundo. A destilação convencional é aplicada para os seguintes casos:

- Componentes que apresentam diferenças na volatilidade ou volatilidade relativa dos componentes maior que 1,05;
- Não há formação de azeótropos;
- Não há reação entre os componentes;
- Não há decomposição ou polimerização de um ou mais componentes.

Quando as composições das fases líquidas e vapor se mantêm constantes e iguais entre si, tem-se um ponto de azeotropia, e estas representam as composições máximas que serão obtidas, usando-se um processo de destilação

convencional. Os processos de destilação azeotrópica serão utilizados para se obter uma maior pureza na composição das correntes de saída.

### ***2.8 Processos de destilação azeotrópica***

Hoje, na literatura, são encontrados diversos métodos de separação de misturas azeotrópicas ou altamente não ideais: destilação extrativa, destilação azeotrópica, extração líquido-líquido, destilação molecular, membranas, etc.

Vasconcelos (1999) comparou os processos de destilação extrativa e azeotrópica para a separação do sistema etanol/água em termos de viabilidade operacional relacionada às condições da corrente de alimentação e ao consumo de energia.

A destilação azeotrópica homogênea, também chamada de destilação extrativa, e a destilação azeotrópica heterogênea, também chamada de destilação azeotrópica, envolvem a adição de um terceiro componente a um sistema binário para facilitar a separação do sistema por destilação. O componente adicionado modifica os coeficientes de atividades da fase líquida, e daí, o equilíbrio líquido-vapor dos outros dois componentes numa direção favorável. O terceiro componente e o fornecimento de energia no refeedor são os dois agentes de separação neste processo.

Estes processos de separação são usados nas indústrias químicas e petroquímicas quando a volatilidade relativa dos componentes chaves é próxima da unidade ou quando eles apresentam um azeótropo.

A operação destes tipos de coluna envolve altos investimentos e custos de operação, os quais tendem a limitar o seu uso. Como princípio de ambas as destilações tem-se que:

Destilação azeotrópica homogênea: a volatilidade do solvente é menor que a dos componentes da alimentação a serem separados.

Destilação azeotrópica heterogênea: a volatilidade do solvente é maior ou intermediária às volatilidades dos componentes da alimentação a serem separados.

A destilação azeotrópica heterogênea é, muitas vezes, preferida industrialmente em relação à destilação azeotrópica homogênea devido à facilidade de recuperação do solvente. No entanto, estas colunas são difíceis de operar por causa da possibilidade de formação de duas fases líquidas no interior da coluna.

### **2.8.1 Descrição do processo de destilação extrativa**

A destilação extrativa (azeotrópica homogênea) envolve a adição de um terceiro componente (solvente), que modifica o equilíbrio líquido vapor (ELV) dos componentes a serem separados, alterando a volatilidade relativa dos componentes da mistura inicial, de maneira que a separação se torne mais fácil. O ponto de ebulição do solvente, neste caso, é superior ao ponto de ebulição dos componentes da mistura original a ser separada e não deve haver formação de duas fases líquidas no sistema. Também não deve formar novos azeótropos.

O solvente é relativamente não volátil e está presente a uma alta concentração no líquido em cada estágio. É necessário adicioná-lo perto do topo da coluna, uma vez que sua baixa volatilidade não produzirá uma concentração do solvente suficiente para modificar o equilíbrio num sentido não desejado acima do ponto de introdução. Para a escolha de um bom solvente, devem ser considerados aspectos comuns a todos os processos que envolvem a adição de um novo componente: baixo custo, baixa corrosividade, baixa toxicidade e facilidade de ser obtido. Para o processo de destilação extrativa, a alimentação da mistura a ser separada é alimentada mais próxima à base da coluna. O componente mais volátil é obtido no topo como destilado e relativamente puro, e os componentes menos voláteis saem com o solvente na base da coluna. Por causa do alto ponto de ebulição, quando comparado aos outros componentes da alimentação, o solvente desce para a base da coluna arrastando um ou mais componentes. O produto de fundo, rico em solvente, segue para uma coluna de destilação convencional, onde o solvente é recuperado e reciclado para a coluna extrativa e os outros componentes são retirados como produto de topo.

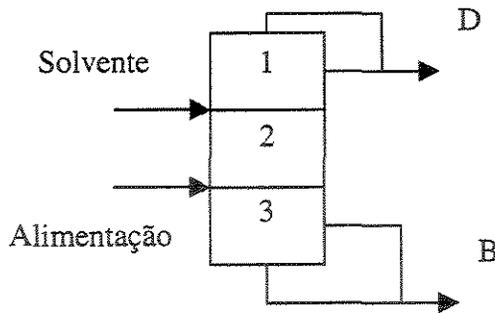


Figura 2.8: Diagrama da coluna dividida em três regiões

A coluna extrativa apresenta três seções de separação conforme mostra a Figura 2.8.

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

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

**Seção 3 (“stripping” ou dessorção):** Estágios situados abaixo da alimentação. O componente leve é removido do produto de fundo.

### 2.8.2 Tetraetileno glicol

Polietileno glicóis são polímeros de peso molecular médio entre 200 e 20000. São miscíveis com água e compatíveis com uma grande variedade de formulações. Eles exibem baixa toxicidade, boa estabilidade, boa lubricidade e podem ser misturados com água ou outros solventes para dar uma larga faixa de viscosidades. Polietileno glicol exibe toxicidade oral muito baixa. É pobremente absorvido na região intestinal e não tem efeito irritante na pele ou olhos. A toxicidade diminui com o aumento do peso molecular segundo testes realizados em ratos.

A administração de alimentos e drogas norte-americana (Food Drug Administration - FDA) aprovou o uso destes polímeros para uso alimentício. Eles também foram aprovados pela Agência de Proteção Ambiental norte-americana (Environment Protection Agency - EPA) para uso irrestrito como ingrediente inerte em formulações de pesticidas e herbicidas.

É bem conhecido que polietileno glicol (PEG) tem uma interação peculiar com algumas moléculas ou íons por causa da unidade repetitiva de PEG como uma cadeia aberta de éter. Polietileno glicol possui uma interação específica devido à ponte de hidrogênio entre o oxigênio do éter e a água. Tsuji et al. (1996) estudaram a destilação usando PEG para o azeótropo contendo água e relataram o equilíbrio líquido-vapor para o sistema 2-propanol + água contendo PEG (com pesos moleculares médios de 200, 1000 e 20000 a 298,15 K). No sistema, a volatilidade da água foi reduzida pela adição de PEG e o ponto de azeotropia desapareceu a uma certa concentração de PEG. Tsuji et al. (1998) observaram que o coeficiente de atividade da água foi reduzido usando uma grande concentração de PEG 200, enquanto que, para o 2-propanol, não houve mudança a qualquer concentração. Al-Amer (2000) pesquisou polímeros capazes de quebrar o azeótropo do sistema etanol(1)/água (2). Polietileno glicol a 10% em peso e ácido poliacrílico a 0,45% em peso são capazes de quebrar o azeótropo etanol(1)/água(2).

Al-Sahhaf (1996) mediu e fez previsões do equilíbrio de fases na extração dos aromáticos de nafta usando tetraetileno glicol. Polietileno glicol, sulfolanos, dimetil sulfóxido e outros são usados para a separação de aromáticos de alifáticos através de processos de extração comerciais.

Segundo Wang et al. (1998) e Yu et al. (2000), o tetraetileno glicol é um dos solventes mais largamente usados nos processos de extração de hidrocarbonetos aromáticos de nafta reformada e da pirólise da gasolina.

### **2.8.3 Descrição do processo de destilação azeotrópica heterogênea**

A destilação azeotrópica é recomendada para misturas que formam azeótropos, misturas com pontos de ebulição próximos ou com alta demanda de energia (torres com largo diâmetro). Para a separação de uma mistura binária não ideal através do processo de destilação azeotrópica, assim como ocorre na extração líquido-líquido e na destilação extrativa, é necessário adicionar um terceiro componente para viabilizar a separação.

Adiciona-se um terceiro componente (“entrainer” ou solvente) na coluna para formar um azeótropo com um ou mais dos componentes originais, que é

removido como destilado. O componente adicionado é imiscível (ou parcialmente miscível) com um dos componentes da mistura original, podendo implicar na formação de duas fases líquidas nos pratos interiores da coluna de separação. O azeótropo formado, com a adição do solvente, quebra o azeótropo binário original e deve ser de mínimo e heterogêneo, de modo a formar duas fases líquidas em equilíbrio, após o vapor ser condensado, as quais são separadas em um decantador.

Devido a aspectos como formação de um novo azeótropo, miscibilidade parcial, presença do decantador, onde as fases líquidas são separadas, necessidade de colunas extras e refluxo com uma das fases do decantador, o processo de destilação azeotrópica heterogênea apresenta comportamento complexo e instável, o que dificulta a sua simulação.

Este processo difere da destilação extrativa, pois o solvente aparece no destilado e o componente mais volátil na base da coluna. A volatilidade do solvente é menor ou intermediária às volatilidades dos componentes da alimentação.

O processo de destilação azeotrópica envolve:

- coluna de destilação azeotrópica;
- decantador;
- reciclo para a coluna azeotrópica;
- coluna de separação secundária;
- reciclo do solvente.

A simulação efetiva destes processos de destilação azeotrópica heterogênea somente pode ser conseguida através de modelos de destilação envolvendo três fases em equilíbrio (duas líquidas e uma vapor).

Etanol e água formam um azeótropo de mínimo ponto de ebulição com composição molar de aproximadamente 89% de etanol e 11% de água. Por exemplo, pode-se utilizar o benzeno como solvente para realizar a separação. O benzeno adicionado à mistura de etanol e água proveniente da alimentação

(composição azeotrópica) forma um azeótropo ternário de mínimo ponto de ebulição que é retirado como vapor no topo da coluna azeotrópica. Esse azeótropo é condensado e segue para um decantador onde as fases líquidas são separadas. A fase pobre em solvente segue para uma coluna de destilação convencional, onde água é retirada como produto de fundo e o produto de topo contendo etanol, benzeno e água retornam para a coluna azeotrópica. A fase rica em solvente (fase orgânica) retorna para a coluna azeotrópica junto com uma corrente de reposição do solvente (que repõe eventuais perdas nos produtos das colunas) como razão de refluxo. Há, ainda a presença de uma corrente de reciclo proveniente da coluna de desidratação.

Outros exemplos para a desidratação de álcoois são: o isopropil éter é utilizado para desidratar isopropanol e o disec butil eter (DSBE) para desidratar sec-butil-álcool (SBA). O óxido mesitila (MSO) é usado para desidratar clorofórmio e o tolueno é utilizado para desidratar ácido fórmico, ácido acético e fenol (Schiavolin, 2000).

### ***2.9 Refluxo mínimo***

O refluxo mínimo, de acordo com sua definição teórica, é o limite inferior de razão de refluxo para uma dada separação e corresponde a um número infinito de estágios.

O conceito de refluxo mínimo não implica no valor zero. Se ele for zero, a coluna de destilação atua como se fosse vaporização flash em equilíbrio. A separação obtida é relativamente pobre.

Um importante ponto a ser lembrado aqui é que se está falando de um problema de projeto no qual se quer uma separação específica entre os componentes chaves.

Considerando-se, por exemplo, uma coluna com 10 estágios de equilíbrio, busca-se encontrar uma razão de refluxo que vá produzir a separação desejada. Considerando-se, agora, uma coluna com 20 estágios, pode-se encontrar um outro valor para a razão de refluxo. Esta razão de refluxo será menor ou igual àquela encontrada para a operação da coluna com 10 estágios.

Pode-se continuar com este procedimento até se obter uma coluna de tamanho real, onde exista uma razão de refluxo tal que, aumentando-se o número de estágios, ela permanece constante. A esta razão dá-se o nome de refluxo mínimo prático, (Maciel, 1989).

### ***2.10 Dinâmica das colunas de destilação***

As simulações podem ser em estado estacionário ou em regime dinâmico. A simulação em estado estacionário não é dependente do tempo. Ao contrário, a simulação em modo dinâmico é dependente do tempo. Analisa-se o comportamento transiente da coluna de destilação. A simulação dinâmica de uma coluna de destilação convencional foi estudada por pesquisadores como Howard (1970), Ballard e Brosilow (1978) e Wong (1991).

Pescarini (1999) comparou os resultados dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio, para o sistema n-hexano (1)/n-heptano (2)/n-octano (3).

#### **2.10.1 Dinâmica de colunas de destilação azeotrópicas homogêneas**

Estas colunas são muito mais difíceis de operar e controlar que colunas de destilação convencionais. Isto porque diversas complexidades são adicionadas como termodinâmica do equilíbrio de fases não ideal, misturas multicomponentes e alimentações múltiplas. Além disso, o uso de solvente fornece um grau extra de liberdade comparado à destilação simples ou convencional. Este grau extra de liberdade pode ser utilizado para otimizar as operações em termos de vazão de solvente ou consumo de utilidades (aquecimento e resfriamento).

Pescarini (1999), Brito et al. (1997) e Vasconcelos (1999) estudaram a dinâmica de colunas de destilação extrativa para o sistema etanol (1)/água (2)/etileno glicol (3).

#### **2.10.2 Dinâmica de colunas de destilação azeotrópicas heterogêneas**

Para esta coluna, tanto o estado estacionário como o comportamento dinâmico do processo são complexos e, portanto, difíceis de controlar. As colunas

de destilação azeotrópicas heterogêneas apresentam não linearidades. Chien (1999) usou a análise da bifurcação, a simulação dinâmica e a análise do componente principal para investigar a possibilidade do uso da estratégia de controle de temperatura convencional para controlar efetivamente uma coluna azeotrópica heterogênea envolvendo o sistema álcool isopropil, ciclohexano e água. As características do processo mostraram que o ponto de operação na região de refluxo alto, próximo ao refluxo máximo, possibilita a obtenção de produto álcool isopropil (IPA) de alta pureza, com consumo de energia mínimo e máxima recuperação do produto através da corrente de produto de base, mas esta operação é altamente sensível a distúrbios na alimentação.

Kurooka (2000) considerou um sistema de controle não linear para uma coluna de destilação azeotrópica heterogênea que separa uma mistura de três componentes de água, ácido acético e n-butil acetato. Segundo Widagdo (1992) são instalados grande número de estágios para evitar problemas de operabilidade e controle.

Wong (1991) desenvolveu um modelo dinâmico para uma coluna de destilação azeotrópica capaz de prever o aparecimento e desaparecimento de estágios com múltiplas fases líquidas. O comportamento dinâmico de uma coluna de destilação azeotrópica separando etanol e água usando benzeno como “entrainer” foi extensivamente estudado.

Rovaglio e Doherty (1990) também estudaram a dinâmica de colunas de destilação azeotrópica heterogênea para o sistema etanol/água/benzeno. Prokopakis e Seider (1983) estudaram os sistemas isopropanol (1) /água (2) / ciclohexano (3) e etanol (1)/água (2)/ benzeno (3). Simularam a coluna com todos os estágios, exceto o condensador-decantador.

## **2.11 Conclusão**

Este trabalho, com os objetivos listados no capítulo 1, contribui para um maior entendimento dos processos de destilação, principalmente no regime dinâmico. Além disso, visa, ainda, considerar como caso de estudo um sistema pouco estudado na literatura internacional: etanol/água e seus sistemas ternários

próprios de cada um dos processos são considerações de otimização e minimização da geração de efluentes.

A destilação convencional é utilizada para a separação dos sistemas ideais n-hexano/n-heptano e n-hexano/n-heptano/n-octano. Os processos de destilação extrativa e azeotrópica são utilizados para a separação da mistura azeotrópica etanol/água. Um solvente é adicionado para possibilitar a separação da mistura binária.



## **Capítulo 3 – Simulações no estado estacionário para o processo de destilação convencional**

### ***3.1 Introdução***

Neste capítulo, são apresentadas as metodologias de análise de sensibilidade e resultados de simulações realizadas em estado estacionário para o processo de destilação convencional. Foram estudados dois sistemas com comportamentos ideais: separação das misturas n-hexano(1)/n-heptano(2) e n-hexano(1)/n-heptano(2)/n-octano(3). O objetivo do estudo da mistura ternária ideal foi poder compará-la com os sistemas ternários utilizados na destilação azeotrópica homogênea e heterogênea.

É importante lembrar que, em todas as colunas, o número de estágios se refere a estágios ideais. Não foi considerada a eficiência para cálculo do número de estágios reais. Considerou-se o estágio do topo da coluna como o primeiro estágio e o do fundo da coluna como o enésimo (n) estágio.

### ***3.2 Sistema n-hexano/n-heptano***

O fluxograma para o processo de destilação convencional da mistura binária n-hexano(1)/n-heptano(2) é mostrado na Figura 3.1.

A corrente de alimentação contendo n-hexano/n-heptano “alim” entra no meio da coluna de destilação. A corrente de produto de topo (c6) contém o componente mais volátil (n-hexano) e a corrente de produto de base (c7) contém o menos volátil (n-heptano).

Foram variadas a composição de alimentação, o número de estágios da coluna de destilação convencional, a posição ótima de alimentação, especificações da coluna, etc.

As Tabelas 3.1 e 3.2 mostram as condições iniciais para a corrente de alimentação, dados para a simulação e conjunto de especificações do processo de destilação convencional. A posição de alimentação da coluna de destilação será otimizada no item 3.2.1.

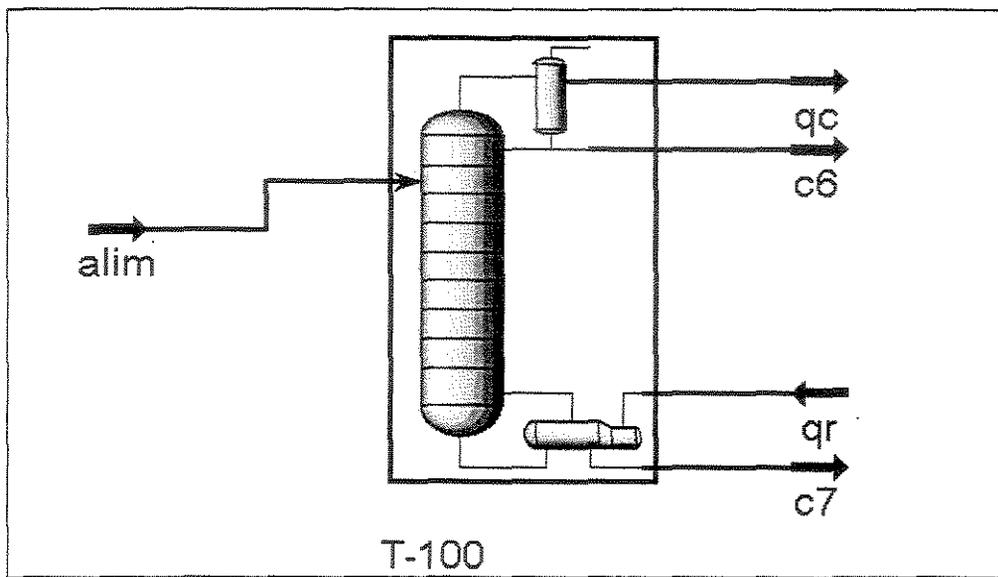


Figura 3.1: Fluxograma para o processo de destilação convencional

Tabela 3.1: Condições iniciais para a corrente de alimentação e dados para a simulação do processo de destilação convencional

Condições para a corrente de alimentação	
Alimentação	Líquida a 30° C e 1 atm
Vazão	100 kmol/h
Fração molar de n-hexano	0,5
Número de estágios	30
Posição de alimentação	15

Tabela 3.2: Conjunto de especificações da coluna de destilação convencional

Especificações	
Fração molar de n-hexano na corrente de produto de topo ( $x_D$ )	0,99
Fração molar de n-heptano na corrente de produto de base ( $x_B$ )	0,99

A Tabela 3.3 mostra os resultados das correntes dos produtos da coluna de destilação convencional.

Tabela 3.3: Correntes dos produtos da coluna de destilação

Produtos	
Vazão da corrente de topo	50 kmol/h
Fração molar de n-hexano na corrente de topo	0,99
Fração molar de n-heptano na corrente de topo	0,01
Vazão da corrente de base	50 kmol/h
Fração molar de n-hexano na corrente de base	0,99
Fração molar de n-heptano na corrente de base	0,01
Razão de refluxo	1,39
Carga térmica no refeedor	$4,662 \cdot 10^6$ kJ/h

### 3.2.1 Localização da posição ótima de alimentação

Foi utilizada uma coluna de destilação com 30 estágios. A composição de alimentação é equimolar (0,5/0,5).

As especificações são: pureza da corrente de n-hexano igual a 0,99 (fração molar) e pureza da corrente de n-heptano igual a 0,99 (fração molar).

A posição ótima de alimentação é a posição onde a coluna irá consumir a menor quantidade de energia no refeedor, ou seja, a posição onde a carga térmica ( $Q_R$ ) será mínima. Nesta condição, a razão de refluxo será mínima também.

A Figura 3.2 mostra a variação do consumo de energia no refeedor versus a posição da corrente de alimentação.

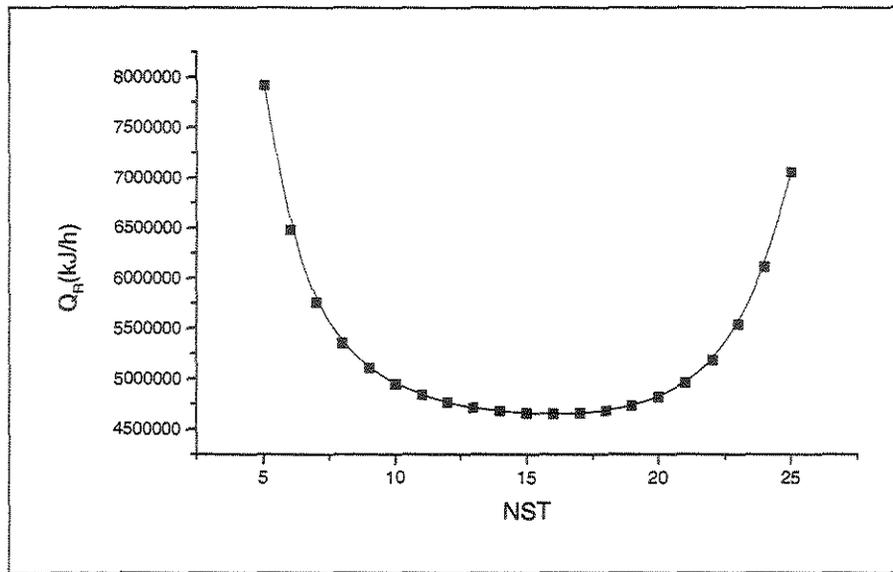


Figura 3.2: Consumo de energia no refeedor da coluna de destilação convencional com a posição de alimentação

A posição ótima de alimentação é o 15º estágio, porém verifica-se que não há grandes diferenças entre os estágios 12 e 19. Isto reflete a flexibilidade de projeto desta coluna.

### 3.2.2 Variação no número de estágios da coluna versus o consumo de energia: Número de estágios máximo prático

Estudou-se o efeito da variação no número de estágios da coluna de destilação de 10 a 100 estágios, com composição de alimentação equimolar de n-hexano/n-heptano. As especificações são as seguintes: fração molar da corrente de n-hexano igual a 0,99 e fração molar da corrente de n-heptano igual a 0,99. A posição da corrente de alimentação está otimizada.

A Tabela 3.4 mostra a variação do número de estágios e seus efeitos no fornecimento de utilidades (cargas térmicas do refeedor e do condensador) para a coluna, razão de refluxo e vazão de refluxo.

Tabela 3.4: Variação das energias no refeedor e no condensador em relação ao número de estágios na coluna de destilação.

Simulação	Estágios	$Q_R$ (kJ/h)	$Q_C$ (kJ/h)	Razão de Refluxo	Vazão de refluxo (kgmol/h)
1	10	$1,292 \cdot 10^8$	$1,281 \cdot 10^8$	87,1	4355
2	20	$5,193 \cdot 10^6$	$4,008 \cdot 10^6$	1,76	87,84
3	30	$4,652 \cdot 10^6$	$3,468 \cdot 10^6$	1,39	69,56
4	40	$4,587 \cdot 10^6$	$3,406 \cdot 10^6$	1,34	67,17
5	50	$4,581 \cdot 10^6$	$3,396 \cdot 10^6$	1,34	66,80
6	60	$4,579 \cdot 10^6$	$3,395 \cdot 10^6$	1,33	66,75
7	70	$4,579 \cdot 10^6$	$3,395 \cdot 10^6$	1,33	66,74
8	80	$4,579 \cdot 10^6$	$3,395 \cdot 10^6$	1,33	66,67
9	90	$4,579 \cdot 10^6$	$3,395 \cdot 10^6$	1,33	66,68
10	100	$4,579 \cdot 10^6$	$3,395 \cdot 10^6$	1,33	66,70

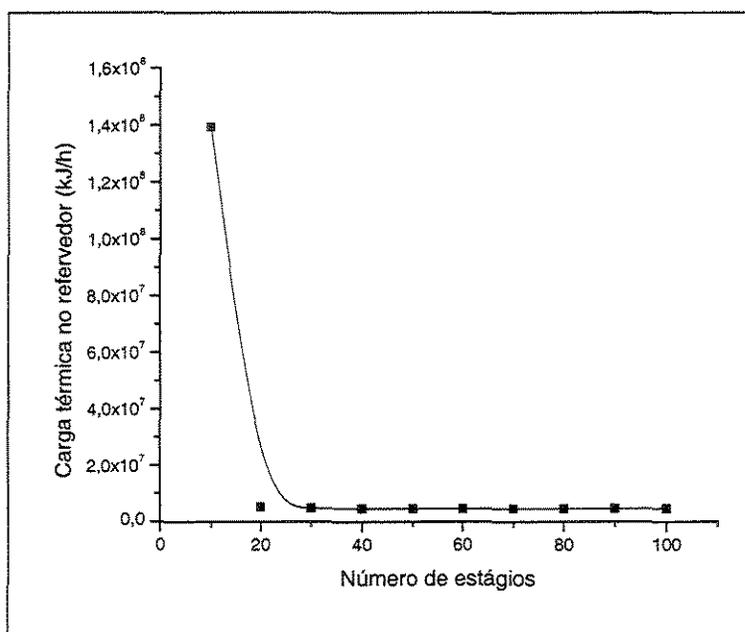


Figura 3.3: Variação da energia no refeedor em relação ao número de estágios.

A Figura 3.3 mostra a variação da energia no refeedor em relação ao número de estágios da coluna considerando as dez simulações realizadas.

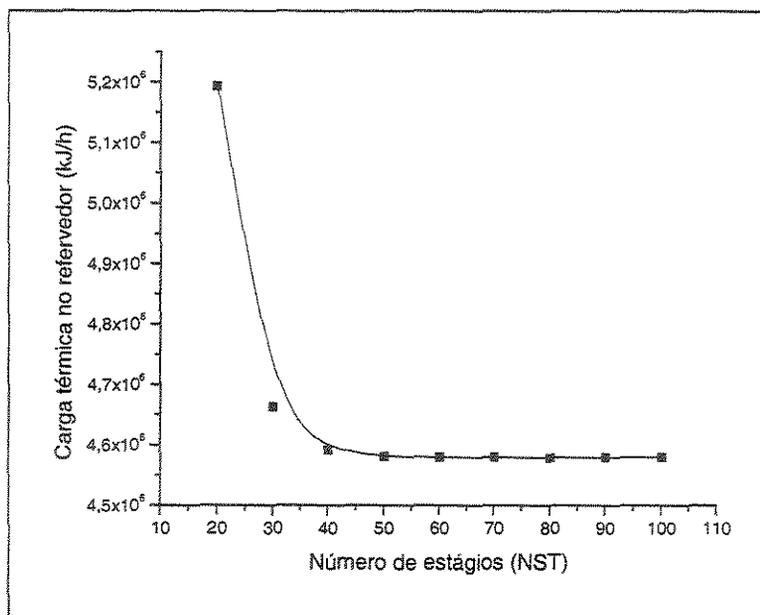


Figura 3.4: Variação da energia no refeedor em relação ao número de estágios.

A Figura 3.4 mostra a variação da energia no refeedor em relação ao número de estágios da coluna, desconsiderando a primeira simulação realizada.

As especificações da coluna são mantidas constantes: fração molar de n-hexano na corrente de produto de topo ( $x_D$ ) e fração molar de n-heptano na corrente de produto de base ( $x_B$ ), conforme Tabela 3.2. Ocorre uma diminuição da energia fornecida ao refeedor ( $Q_R$ ) com o aumento do número de estágios. A energia se mantém constante a partir de 60 estágios. Isto indica que, se a posição estiver no ponto ótimo, 60 estágios é o número máximo prático. Não há necessidade de se recorrer ao conceito de número de estágios infinitos.

### 3.2.3 Estudo da variação na composição da alimentação entre 0,1 e 0,9 de n-hexano.

Apesar do número de estágios máximos ser 60 estágios, a coluna com 30 estágios foi escolhida para fazer o estudo deste item. Poderia ter sido a de 60 estágios também, uma vez que a conclusão sobre a variação na composição qualitativamente, se mantém. Além do mais, considerando-se uma coluna menor,

a otimização da posição de alimentação é mais simples de ser realizada. A posição da corrente de alimentação está no estágio 15. As especificações são as seguintes: fração molar da corrente de n-hexano igual a 0,99 e fração molar da corrente de n-heptano igual a 0,99. A posição de alimentação foi otimizada para todas as simulações.

A Tabela 3.5 mostra os efeitos na razão de refluxo e na carga térmica mediante variação da composição de n-hexano na corrente de alimentação da coluna.

Tabela 3.5: Resultados da simulação da mistura n-hexano/n-heptano variando a composição da corrente de alimentação.

Simulação	Fração molar de n-hexano na corrente de alimentação	Razão de Refluxo	$Q_C$ (kJ/h)	$Q_R$ (kJ/h)	Vazão na Base B (kgmol/h)	Vazão no Destilado - D (kgmol/h)
11	0,1	5,610	$1,767 \cdot 10^6$	$3,275 \cdot 10^6$	90,82	9,18
12	0,2	3,140	$2,336 \cdot 10^6$	$3,769 \cdot 10^6$	80,61	19,39
13	0,3	2,220	$2,769 \cdot 10^6$	$4,119 \cdot 10^6$	70,40	29,60
14	0,4	1,710	$3,142 \cdot 10^6$	$4,409 \cdot 10^6$	60,20	39,80
3	0,5	1,390	$3,468 \cdot 10^6$	$4,652 \cdot 10^6$	50,00	50,00
15	0,6	1,150	$3,764 \cdot 10^6$	$4,867 \cdot 10^6$	39,80	60,20
16	0,7	0,961	$4,015 \cdot 10^6$	$5,035 \cdot 10^6$	29,60	70,40
17	0,8	0,787	$4,189 \cdot 10^6$	$5,127 \cdot 10^6$	19,39	80,61
18	0,9	0,569	$4,143 \cdot 10^6$	$4,999 \cdot 10^6$	9,18	90,82

Quanto maior a fração molar de n-hexano, menor a razão de refluxo e maior a quantidade de energia necessária para se obter a separação da mistura binária n-hexano/n-heptano de acordo com as especificações. As mudanças na

composição de alimentação tornam a razão de refluxo e a carga térmica no refeedor inversamente proporcionais. Quanto maior a fração molar do componente mais volátil na corrente de alimentação, maior a vazão da corrente de produto de topo. Portanto, maior a quantidade de energia necessária para a vaporização no interior da coluna. A vazão de refluxo ( $L_0$ ) não sofre grandes modificações com a variação na composição de alimentação e a vazão da corrente de produto de topo ( $D$ ) aumenta com o aumento da fração molar de n-hexano. A razão de refluxo ( $RR = L_0/D$ ) diminui então com o aumento da fração molar de n-hexano na corrente de alimentação.

Para se obter os perfis da composição da fase líquida e vapor dos fluxos molares do líquido e do vapor e da temperatura do sistema n-hexano (1)/n-heptano (2) foram escolhidos três casos. No primeiro caso, a alimentação é pobre em n-hexano (simulação 11); no segundo caso, a alimentação é equimolar (simulação 3) e no terceiro caso, a alimentação é rica em n-hexano (simulação 18).

Simulação 11: composição de alimentação: fração molar de n-hexano = 0,1 e n-heptano = 0,9.

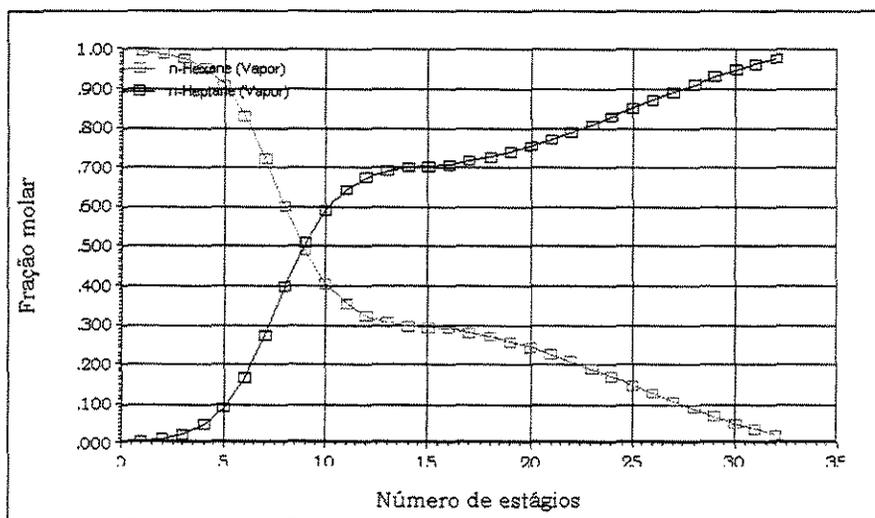


Figura 3.5 Perfis de composição da fase vapor do sistema n-hexano/n-heptano

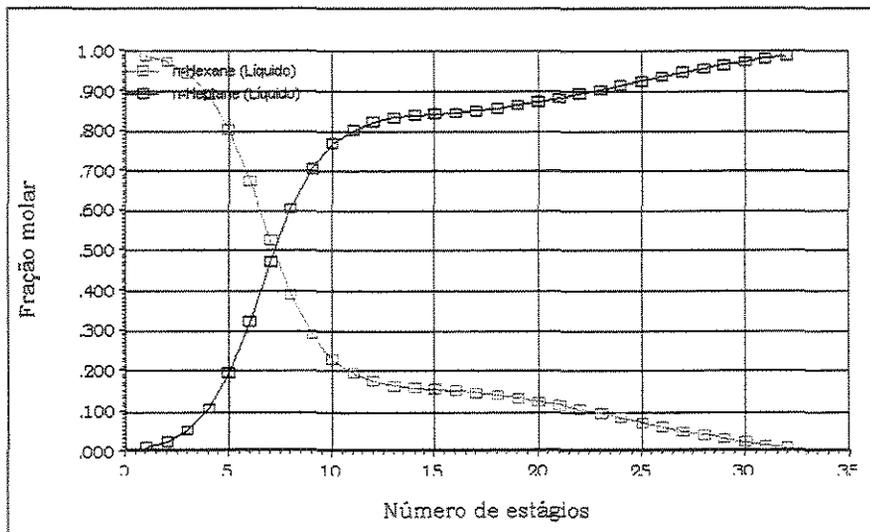


Figura 3.6: Perfis de composição da fase líquida do sistema n-hexano/n-heptano

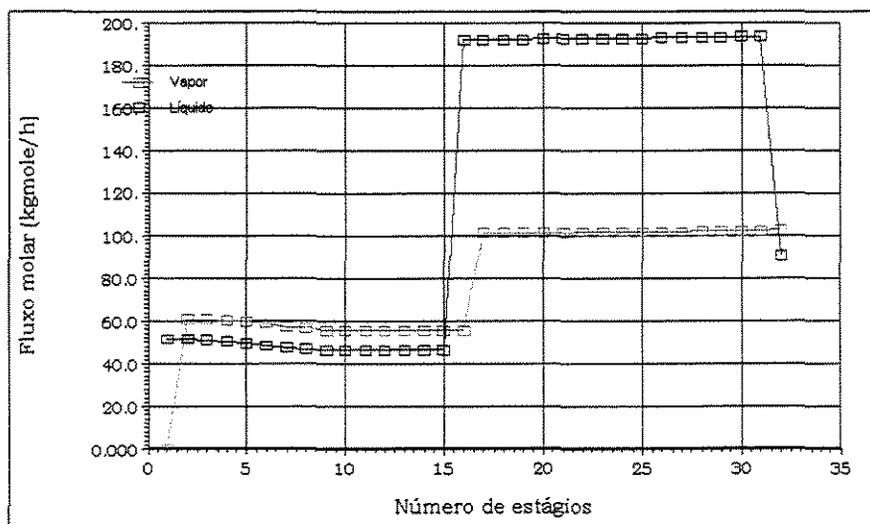


Figura 3.7: Perfis dos fluxos molares do líquido e do vapor do sistema n-hexano/n-heptano

No estágio de alimentação (estágio 15), há a presença de um patamar nas Figuras 3.5 e 3.6. Há uma maior concentração de n-hexano no topo da coluna (sete primeiros estágios) e n-heptano na parte restante da coluna. A Figura 3.7 mostra um pico no estágio de alimentação, em ambos os perfis.

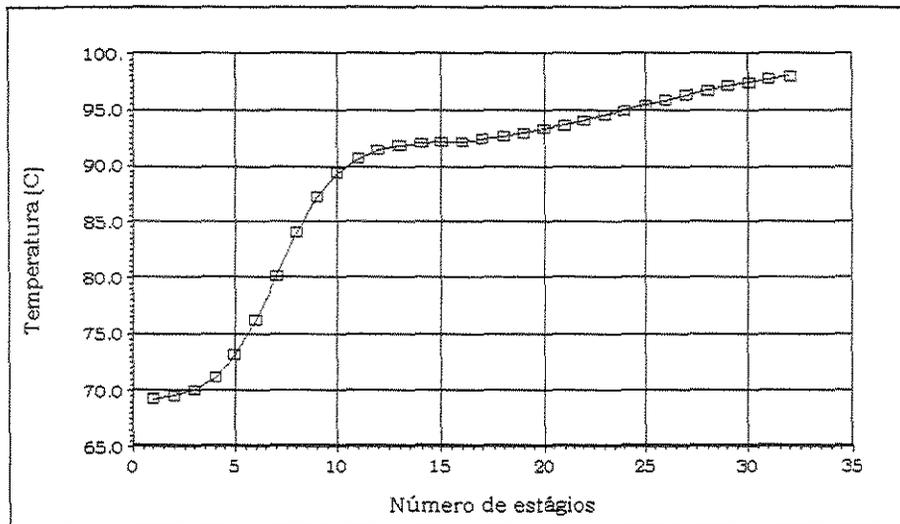


Figura 3.8: Perfil de temperatura do sistema n-hexano/n-heptano

Como há uma maior quantidade de n-heptano na base da coluna, a temperatura fica próxima da temperatura de ebulição do n-heptano ( $T = 98^{\circ}\text{C}$ ), conforme mostra a Figura 3.8.

Simulação 3: composição de alimentação: fração molar de n-hexano = 0,5 e n-heptano = 0,5.

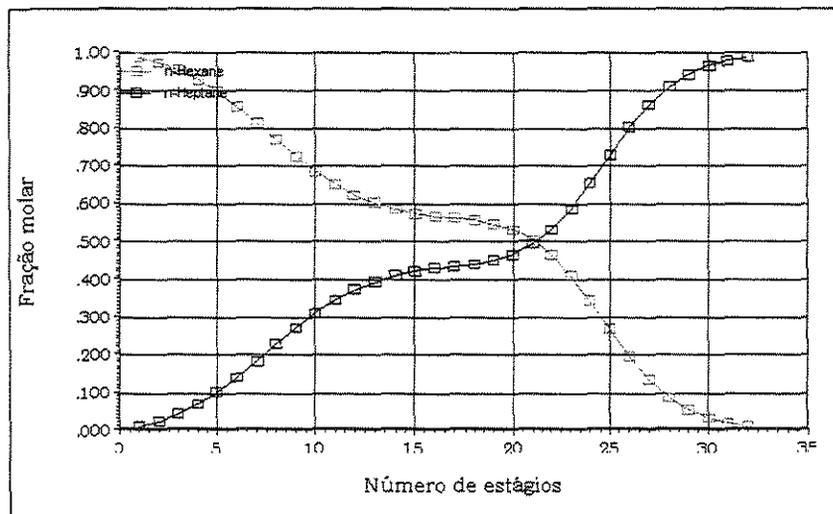


Figura 3.9: Perfis de composição da fase líquida do sistema n-hexano/n-heptano

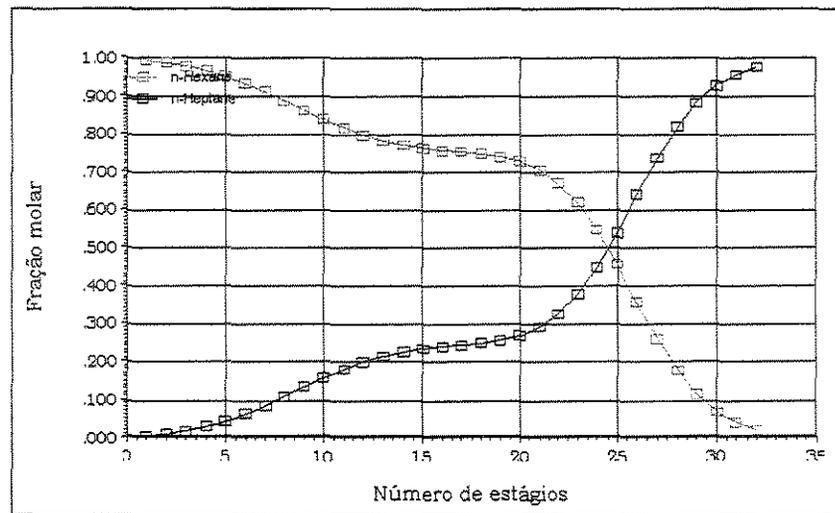


Figura 3.10: Perfis de composição da fase vapor do sistema n-hexano/n-heptano

As Figuras 3.9 e 3.10 mostram os perfis de composição da fase líquida e vapor do sistema n-hexano(1)/n-heptano(2), para uma composição de alimentação equimolar.

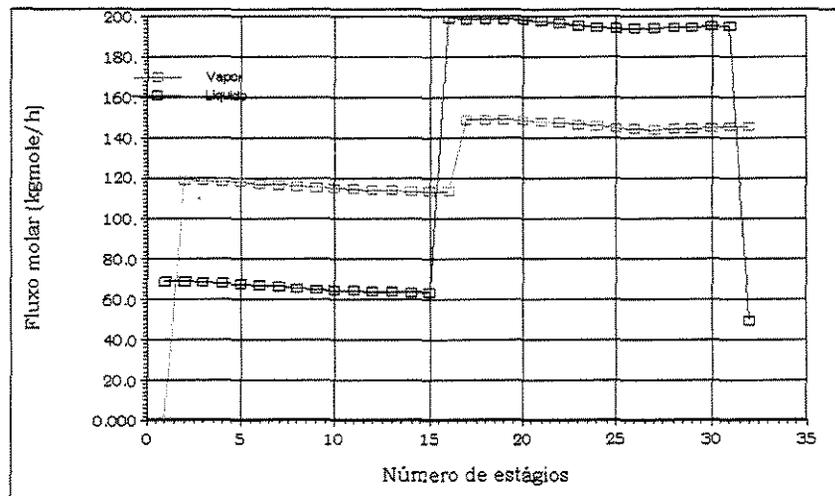


Figura 3.11: Perfis dos fluxos molares do líquido e do vapor do sistema n-hexano/n-heptano

A Figura 3.11 mostra o perfil de fluxo molar líquido e vapor do sistema estudado. Há um aumento dos fluxos molares do líquido e do vapor em relação à composição estudada anteriormente. O perfil de temperatura é mostrado na Figura 3.12, verifica-se que a faixa de temperatura diminui com o aumento da fração molar de n-hexano na corrente de alimentação.

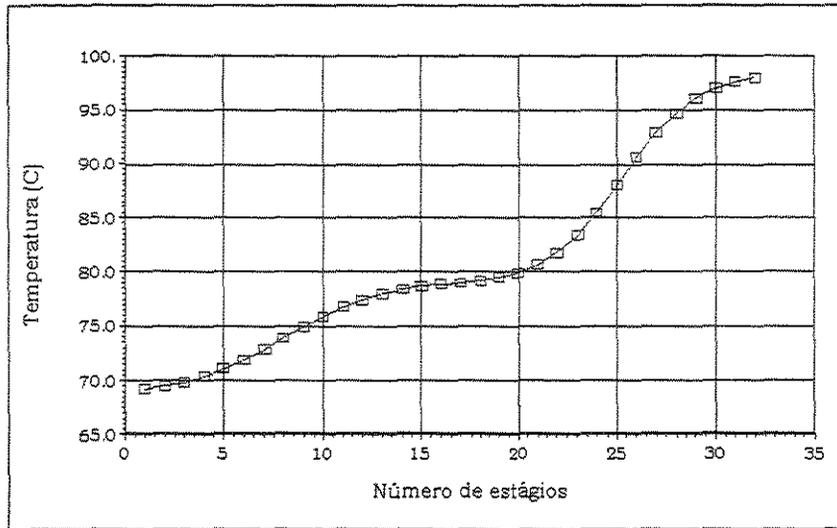


Figura 3.12: Perfil de temperatura do sistema n-hexano/n-heptano

Simulação 18: composição de alimentação: fração molar de n-hexano = 0,9 e n-heptano = 0,1.

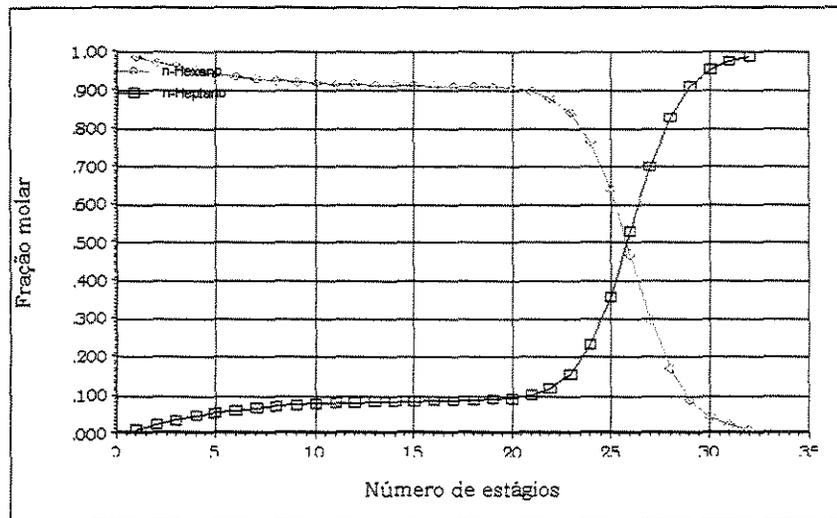


Figura 3.13: Perfis de composição da fase líquida do sistema n-hexano/n-heptano

As Figuras 3.13 e 3.14 mostram os perfis de composição das fases líquida e vapor para a fração molar de n-hexano de 0,9 na corrente de alimentação. Há predominância de n-hexano nos 21 primeiros estágios da coluna para as duas fases.

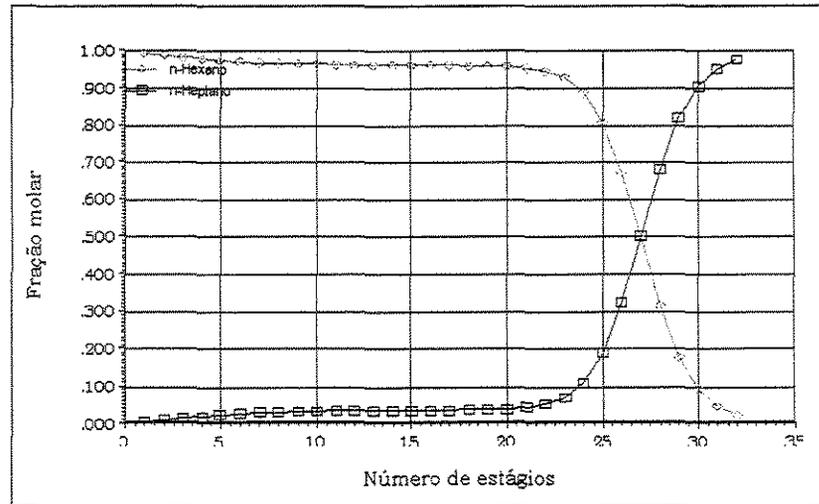


Figura 3.14: Perfis de composição da fase vapor do sistema n-hexano/n-heptano

A Figura 3.15 mostra os perfis dos fluxos molares das fases líquida e vapor que sofrem um aumento em relação aos casos anteriores. O perfil de temperatura é mostrado na Figura 3.16. Nos primeiros 23 estágios, a temperatura é próxima à temperatura de ebulição do n-hexano; somente nos três últimos estágios está próxima do ponto de ebulição do n-heptano.

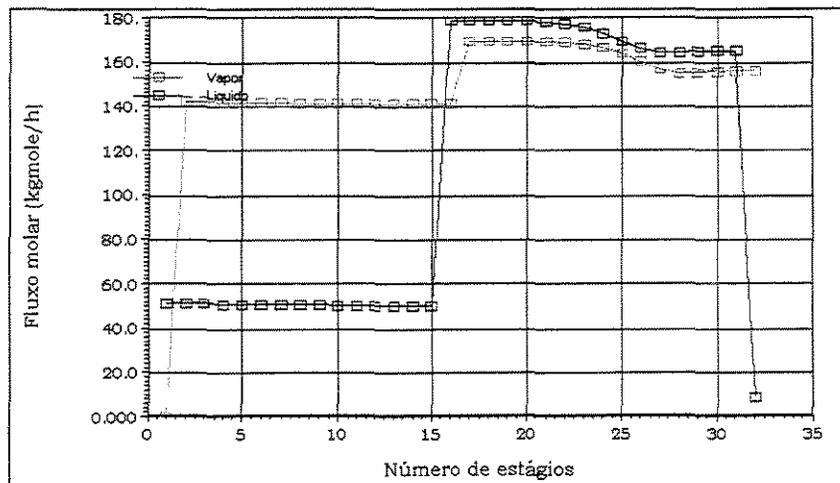


Figura 3.15: Perfis dos fluxos molares do líquido e do vapor do sistema n-hexano/n-heptano

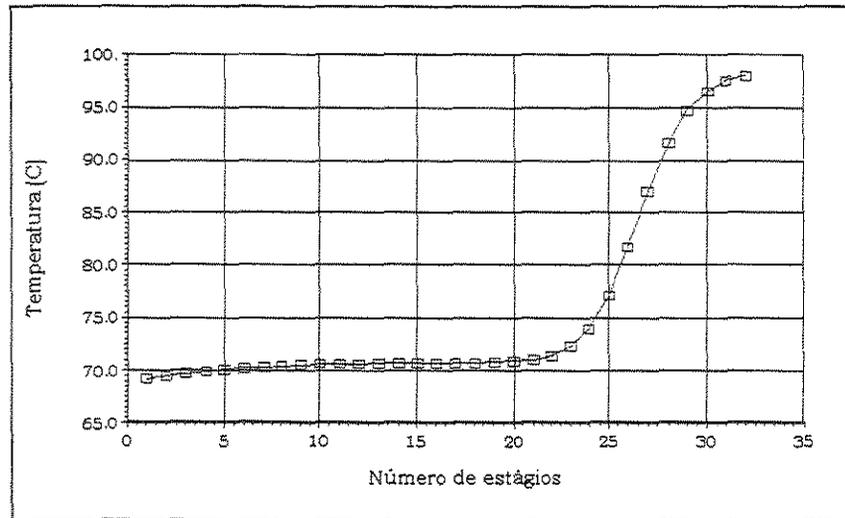


Figura 3.16: Perfil de temperatura do sistema n-hexano/n-heptano

Com o aumento da fração molar de n-hexano na corrente de alimentação, há um aumento na faixa de concentração de n-hexano na coluna que passa dos sete primeiros estágios do topo, quando a fração molar de n-hexano ( $x_{c6}$ ) é igual a 0,1, para os 26 primeiros estágios, quando a fração molar de n-hexano ( $x_{c6}$ ) é igual a 0,9. O n-heptano concentra-se na parte restante da coluna. Com o aumento da fração molar de n-hexano na corrente de alimentação, ocorre uma diminuição da faixa de temperatura na coluna.

### 3.2.4 Estudo do conjunto de especificações para o processo de destilação convencional

A destilação convencional é constituída de somente uma coluna de destilação, a qual possui uma corrente de alimentação e duas correntes de saída (topo e base). Esta coluna possui dois graus de liberdade, ou seja, possibilita escolher duas especificações para realizar a simulação do processo de destilação convencional. O conjunto de especificações é composto por: razão de refluxo (RR), vazão de produto de topo (D), vazão de produto de base (B), fração molar do n-hexano na corrente de topo ( $x_D$ ) e fração molar do n-heptano na corrente de base ( $x_B$ ).

A composição da corrente de alimentação utilizada neste estudo é a equimolar, ou seja, fração molar de n-hexano igual a 0,5 e fração molar de n-

heptano igual a 0,5. Foi realizado um estudo dos conjuntos de especificações (RR, D, B,  $x_D$  e  $x_B$ ) para o sistema binário ideal n-hexano/n-heptano mostrado na Tabela 3.6. As duas especificações da coluna de destilação convencional estão sublinhadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Estudo das especificações em um processo de destilação convencional

Simulação	$Q_C$ (kJ/h)	$Q_R$ (kJ/h)	Razão de Refluxo	Fração molar de n-heptano na base ( $x_B$ )	Fração molar de n-hexano no topo ( $x_D$ )	Fluxo molar da corrente de topo - D (kmol/h)	Fluxo molar da corrente de base - B (kmol/h)
3	$3,477 \cdot 10^6$	$4,662 \cdot 10^6$	1,39	<u>0,99</u>	<u>0,99</u>	50,0	50,0
19	$3,477 \cdot 10^6$	$4,662 \cdot 10^6$	1,39	<u>0,99</u>	0,99	<u>50,0</u>	50,0
20	$3,477 \cdot 10^6$	$4,662 \cdot 10^6$	1,39	<u>0,99</u>	0,99	50,0	<u>50,0</u>
21	$3,477 \cdot 10^6$	$4,662 \cdot 10^6$	1,39	0,99	<u>0,99</u>	<u>50,0</u>	50,0
22	$3,477 \cdot 10^6$	$4,662 \cdot 10^6$	1,39	0,99	<u>0,99</u>	50,0	<u>50,0</u>
23	Não convergiu					<u>50,0</u>	<u>50,0</u>
24	$3,606 \cdot 10^6$	$4,791 \cdot 10^6$	<u>1,50</u>	<u>0,99</u>	0,9962	49,7	50,3
25	$3,668 \cdot 10^6$	$4,854 \cdot 10^6$	<u>1,50</u>	0,9989	<u>0,99</u>	50,5	49,5
26	$4,350 \cdot 10^6$	$5,539 \cdot 10^6$	<u>1,50</u>	0,9995	0,9995	<u>50,0</u>	50,0
27	$4,351 \cdot 10^6$	$5,550 \cdot 10^6$	<u>1,50</u>	0,9995	0,9995	50,0	<u>50,0</u>

Onde: O traço embaixo do número indica as especificações.

Especificando-se duas das seguintes especificações (fração molar de n-heptano na base, fração molar de n-hexano no topo, fluxos molares das correntes de topo e de base) a razão de refluxo, a carga térmica no refeedor e no condensador são os mesmos (simulações 3, 19 –22). Especificando-se a razão de refluxo e umas das outras quatro especificações, os resultados são diferentes. Quando a razão de refluxo e o fluxo molar da corrente de topo ou base são especificadas, obtém-se uma maior pureza nas correntes de produtos (simulações 26 e 27). Porém, a carga térmica necessária para a separação é maior.

A Tabela 3.7 mostra os resultados do estudo das especificações em um processo de destilação convencional para uma composição de alimentação com 70% de n-hexano e 30% de n-heptano.

Tabela 3.7: Estudo das especificações em um processo de destilação convencional

Simulação	$Q_C$ (kJ/h)	$Q_R$ (kJ/h)	Razão de Refluxo	Fração molar de n-heptano na base ( $x_B$ )	Fração molar de n-hexano no topo ( $x_D$ )	Fluxo molar da corrente de topo – D (kmol/h)	Fluxo molar da corrente de base -B (kmol/h)
16	$4,038 \cdot 10^6$	$5,058 \cdot 10^6$	0,972	<u>0,99</u>	<u>0,99</u>	70,4	29,6
28	$4,246 \cdot 10^6$	$5,269 \cdot 10^6$	1,09	<u>0,99</u>	0,9958	<u>70</u>	<u>30</u>
29	$4,236 \cdot 10^6$	$5,258 \cdot 10^6$	1,08	<u>0,99</u>	0,9957	70	<u>30</u>
30	$4,011 \cdot 10^6$	$5,029 \cdot 10^6$	0,971	0,9767	<u>0,99</u>	<u>70</u>	30
31	$4,011 \cdot 10^6$	$5,029 \cdot 10^6$	0,971	0,9767	<u>0,99</u>	70	<u>30</u>
32	não convergiu					<u>70</u>	<u>30</u>
33	$6,090 \cdot 10^6$	$7,113 \cdot 10^6$	<u>2,0</u>	<u>0,99</u>	0,9999	69,7	30,3
34	$6,064 \cdot 10^6$	$7,086 \cdot 10^6$	<u>2,0</u>	1,00	<u>0,99</u>	70,7	29,3
35	$6,090 \cdot 10^6$	$7,113 \cdot 10^6$	<u>2,0</u>	0,9998	0,9999	<u>70</u>	30
36	$6,090 \cdot 10^6$	$7,113 \cdot 10^6$	<u>2,0</u>	0,9998	0,9999	70	<u>30</u>

Onde: O traço embaixo do número indica as especificações.

As especificações estão sublinhadas para cada uma das simulações realizadas. Observa-se que, de acordo com a dupla de especificações estudada, há uma mudança na pureza e na vazão das correntes dos produtos.

Especificando-se a razão de refluxo e a vazão de destilado ( $RR = 2,0$  e  $D = 70$  kmol/h), obtém-se as seguintes composições nas correntes de produto na simulação 36: fração molar de n-hexano na corrente de topo igual a 0,9999 e fração molar de n-heptano na corrente de base igual a 0,9998. Ou seja, as frações

molares nas correntes de saída são maiores do que as especificadas para as simulações 16 e 28-34 (fração molar igual a 0,99).

### 3.2.5 Pureza dos produtos

A Tabela 3.8 mostra a relação entre o aumento da pureza das correntes de produto de topo e de base com a energia fornecida ao refeedor, razão de refluxo e outras variáveis. Estas simulações foram realizadas para uma coluna com 30 estágios e alimentação no estágio 15 (estágio 1 no topo). Foram especificadas a fração molar de n-hexano na corrente de topo ( $x_D$ ) igual a 0,99 e fração molar de n-heptano na corrente de base ( $x_B$ ) igual a 0,99.

Tabela 3.8: Comparação entre pureza e gasto energético

Simulação	Fração molar de n-hexano no topo	Fração molar de n-heptano na base	Carga térmica no refeedor - $Q_R$ (kJ/h)	Carga térmica no condensador - $Q_C$ (kJ/h)	Razão de Refluxo	Vazão de refluxo (kmol/h)	Vazão da corrente de topo (kmol/h)	Vazão da corrente de base (kmol/h)
3	0,99	0,99	$4,662 \cdot 10^6$	$3,477 \cdot 10^6$	1,39	69,56	50	50
37	0,999	0,999	$5,239 \cdot 10^6$	$4,051 \cdot 10^6$	1,79	89,66	50	50
38	0,9995	0,9995	$5,581 \cdot 10^6$	$4,393 \cdot 10^6$	2,03	101,5	50	50
39	0,9999	0,9995	$6,348 \cdot 10^6$	$5,160 \cdot 10^6$	2,56	128	50	50
39a	0,9999	0,9999	não converge					

Com o aumento da pureza dos produtos, ocorre o aumento da energia gasta para obtê-los.

A Tabela 3.9 mostra as simulações realizadas para uma coluna com 18 estágios e alimentação no estágio 9 (estágio 1 no topo). Foram especificadas a fração molar de n-hexano na corrente de topo e de n-heptano na corrente de base. As condições de alimentação são idênticas às simulações 3, 37, 38 e 39.

Tabela 3.9: Comparação entre pureza e gasto energético

Simulação	Fração molar de n-hexano no topo	Fração molar de n-heptano na base	Carga térmica no refeedor (kJ/h)	Carga térmica no condensador (kJ/h)	Razão de Refluxo	Vazão de refluxo (kmol/h)	Vazão da corrente de topo (kmol/h)	Vazão da corrente de base (kmol/h)
40	0,99	0,99	$5,552 \cdot 10^6$	$4,367 \cdot 10^6$	2,0	100,2	50	50
41	0,999	0,999	$1,377 \cdot 10^7$	$1,257 \cdot 10^7$	7,67	380,9	50	50
42	0,9995	0,9995	$3,416 \cdot 10^7$	$3,297 \cdot 10^7$	21,7	1087	50	50
43	0,9999	0,999	$3,172 \cdot 10^8$	$3,161 \cdot 10^8$	221	11060	50	50
44	0,9999	0,9999	Não convergiu					

Com o aumento da pureza nas correntes dos produtos, ocorre um aumento na energia necessária para a separação ocorrer. A razão de refluxo torna-se maior. A coluna com menor número de estágios irá usar uma maior quantidade de energia para obter a mesma separação.

### 3.3 Sistema n-hexano (1)/ n-heptano (2)/ n-octano (3)

O fluxograma para o processo de destilação convencional da mistura ternária n-hexano (1)/ n-heptano (2)/ n-octano (3) é mostrada na Figura 3.17. Foram utilizadas duas colunas com 30 estágios.

A corrente de alimentação contendo o sistema n-hexano (1) /n-heptano (2)/n-octano (3) é alimentada no meio da coluna de destilação. A corrente de topo (c6) contém o componente mais volátil (n-hexano) e a corrente de base (c7+c8) contém os componentes com menor volatilidade relativa. Esta última corrente será a alimentação da segunda coluna de destilação simples. A corrente no topo (c7) conterà o componente mais volátil (n-heptano) e a corrente na base (c8), o componente menos volátil (n-octano).

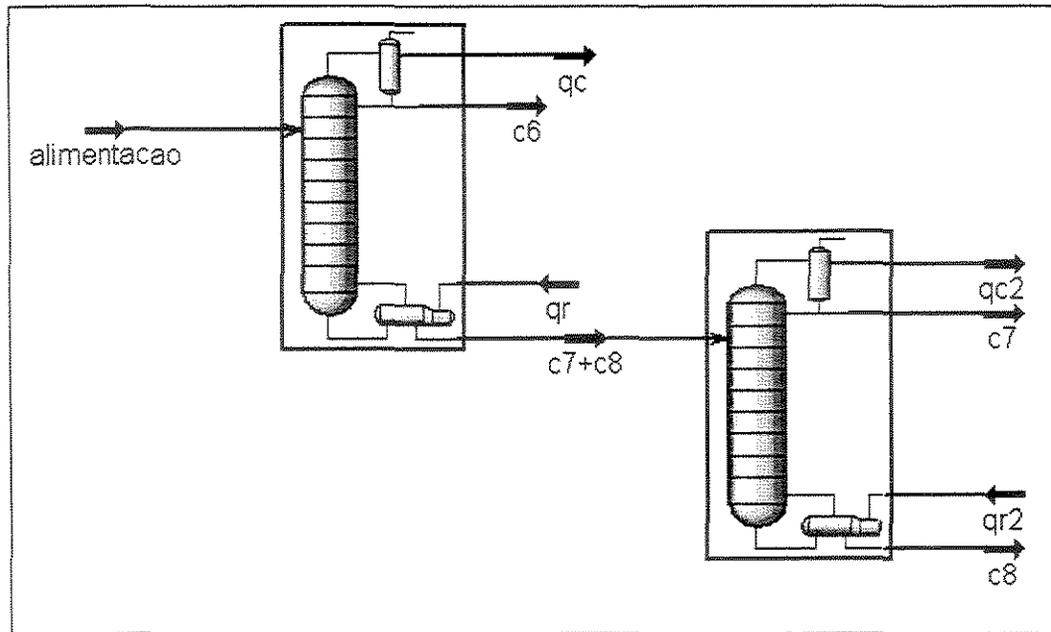


Figura 3.17: Fluxograma do processo de destilação convencional para o sistema n-hexano (1)/ n-heptano (2)/ n-octano (3)

Tabela 3.10: Condições iniciais da corrente de alimentação do processo de destilação convencional

Corrente de alimentação	
Alimentação	Líquida a 30 <sup>o</sup> C e 1 atm
Fração molar de n-hexano	0,33
Fração molar de n-heptano	0,33
Fração molar de n-octano	0,34
Posição de alimentação	15

A Tabela 3.10 mostra as condições iniciais para a corrente de alimentação para o sistema ternário estudado.

O conjunto de especificações da coluna de destilação convencional é mostrado na Tabela 3.11.

Tabela 3.11: Conjunto de especificações do processo de destilação convencional

Especificações	
Coluna 1	
Fração molar de n-hexano na corrente c6	0,9999
Vazão da corrente c6	33 kmol/h
Coluna 2	
Fração molar de n-heptano na corrente c7	0,9999
Vazão da corrente c7	33 kmol/h

### 3.3.1 Posição ótima de alimentação

A coluna possui 30 estágios e a sua composição da alimentação é 33% de n-hexano, 33% de n-heptano e 34% de n-octano (simulação 1).

Tabela 3.12: Posição ótima de alimentação

Simulação	Estágio	Carga térmica no refeedor (kJ/h)	Razão de refluxo
22	10	$8,767 \cdot 10^6$	6,49
21	11	$7,215 \cdot 10^6$	4,86
20	12	$6,393 \cdot 10^6$	4,00
19	13	$5,968 \cdot 10^6$	3,55
18	14	$5,784 \cdot 10^6$	3,36
1	15	$5,765 \cdot 10^6$	3,34
13	16	$5,925 \cdot 10^6$	3,51
14	17	$6,269 \cdot 10^6$	3,87
15	18	$6,860 \cdot 10^6$	4,49
16	19	$7,832 \cdot 10^6$	5,50
17	20	$9,590 \cdot 10^6$	7,34

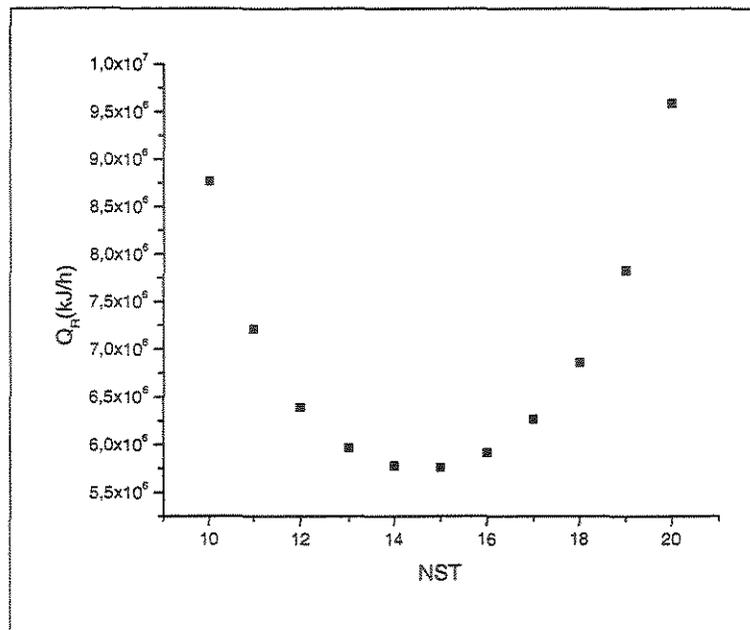


Figura 3.18: Variação de energia no refeedor em relação ao número de estágios

A Tabela 3.12 e a Figura 3.18 mostram a posição ótima de entrada da corrente de alimentação na coluna. A posição ótima é o 15<sup>o</sup> estágio.

### 3.3.2 Variação do número de estágios da coluna versus o consumo de energia: número de estágios máximo prático

Estudou-se o efeito da variação no número de estágios da coluna de destilação de 10 a 100 estágios (Tabela 3.13). A corrente de alimentação está no ponto ótimo para todas as simulações.

A Figura 3.19 mostra a variação na energia fornecida ao refeedor da primeira coluna de destilação quando se aumenta o número de estágios da coluna. O número máximo prático é praticamente 90 estágios, pois a coluna praticamente não apresenta variações na energia fornecida ao refeedor e a corrente de alimentação está no ponto ótimo. Na segunda coluna, as cargas térmicas no refeedor e no condensador se tornam constantes, quando o número máximo de estágios da primeira coluna é 90 estágios.

Tabela 3.13: Estudo da variação do número de estágios da coluna de destilação de 10 a 100 estágios

Simulação	Número de estágios	Carga térmica no refervedor (1) (kJ/h)	Carga térmica no condensador (1) (kJ/h)	Razão de Refluxo (1)	Carga térmica no refervedor (2) (kJ/h)	Carga térmica no condensador (2) (kJ/h)	Razão de Refluxo (2)
2	10			Não converge			
3	20			Não converge			
1	30	$5,768 \cdot 10^6$	$4,157 \cdot 10^6$	3,34	$1,439 \cdot 10^7$	$1,433 \cdot 10^7$	12,6
4	40	$4,341 \cdot 10^6$	$2,731 \cdot 10^6$	1,85	$4,950 \cdot 10^6$	$4,895 \cdot 10^6$	3,69
5	50	$4,036 \cdot 10^6$	$2,426 \cdot 10^6$	1,54	$3,743 \cdot 10^6$	$3,682 \cdot 10^6$	2,5
6	60	$3,977 \cdot 10^6$	$2,367 \cdot 10^6$	1,47	$3,371 \cdot 10^6$	$3,310 \cdot 10^6$	2,14
7	70	$3,961 \cdot 10^6$	$2,351 \cdot 10^6$	1,46	$3,255 \cdot 10^6$	$3,194 \cdot 10^6$	2,03
8	80	$3,959 \cdot 10^6$	$2,349 \cdot 10^6$	1,45	$3,232 \cdot 10^6$	$3,171 \cdot 10^6$	2,01
9	90	$3,958 \cdot 10^6$	$2,348 \cdot 10^6$	1,45	$3,227 \cdot 10^6$	$3,166 \cdot 10^6$	2,01
10	100	$3,958 \cdot 10^6$	$2,348 \cdot 10^6$	1,45	$3,226 \cdot 10^6$	$3,165 \cdot 10^6$	2,01

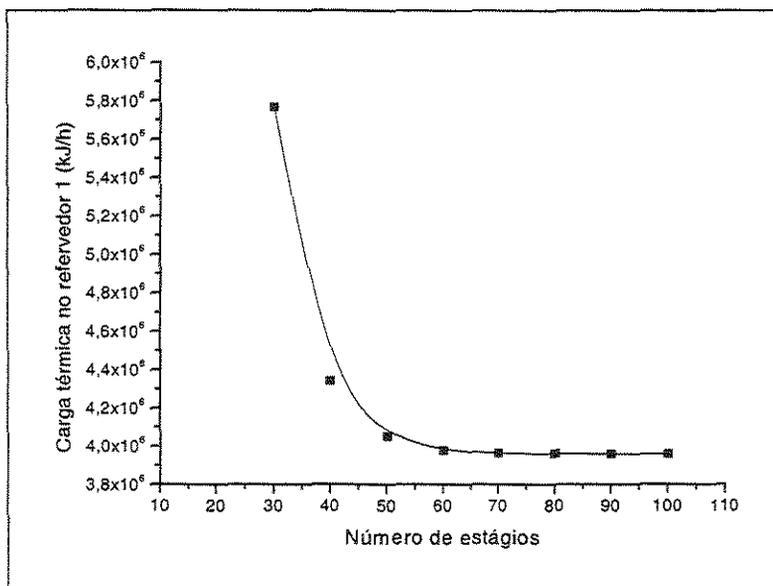


Figura 3.19: Variação da energia no refervedor 1 em relação ao número de estágios

### 3.3.3 Estudo da variação da composição de alimentação

Utilizaram-se duas colunas com 30 estágios. Foram utilizadas colunas com 30 estágios visando poder compará-las com a coluna que separa o sistema ideal binário e as colunas azeotrópicas. A posição da corrente de alimentação está no estágio 15. São especificadas, na primeira coluna, a vazão da corrente de produto de topo (33 kmol/h) e a fração molar do produto de topo (0,9999) e na segunda coluna, a vazão da corrente de produto de topo (33 kmol/h) e a fração molar do n-heptano na corrente de produto de topo (0,9999).

As Tabelas 3.14 e 3.15 mostram o efeito da variação da composição da corrente de alimentação nas duas colunas.

Tabela 3.14: Resultados da simulação da mistura n-hexano/n-heptano variando a composição da corrente de alimentação na primeira coluna

Simulação	Composição da alimentação (c6/c7/c8)	Carga térmica no refeedor (1) (kJ/h)	Carga térmica no condensador (1) (kJ/h)	Razão de refluxo
12	0,20/0,30/0,50	$5,332 \cdot 10^6$	$3,464 \cdot 10^6$	4,97
1	0,33/0,33/0,34	$5,768 \cdot 10^6$	$4,157 \cdot 10^6$	3,34
11	0,50/0,30/0,20	$6,234 \cdot 10^6$	$4,887 \cdot 10^6$	2,37
23	0,50/0,10/0,40	$5,453 \cdot 10^6$	$3,895 \cdot 10^6$	1,69

Na Tabela 3.14, quanto menor a fração de n-octano na corrente de alimentação, maior a energia térmica fornecida no refeedor. A primeira coluna separa o n-hexano dos outros dois componentes da mistura ternária, no caso o n-heptano e o n-octano. Na simulação 12, tem-se uma menor quantidade de n-hexano para ser vaporizado do que nas outras simulações.

Tabela 3.15: Resultados da simulação da mistura n-hexano/n-heptano variando a composição da corrente de alimentação na segunda coluna

Simulação	Composição da alimentação (c6/c7/c8)	Carga térmica no refeedor (2) (kJ/h)	Carga térmica no condensador (2) (kJ/h)	Razão de refluxo	Fração molar de n-heptano na corrente de topo
12	0,20/0,30/0,50	$2,723 \cdot 10^6$	$2,716 \cdot 10^6$	27,40	0,9999
1	0,33/0,33/0,34	$1,439 \cdot 10^7$	$1,433 \cdot 10^7$	12,60	0,9999
11	0,50/0,30/0,20	$5,087 \cdot 10^6$	$5,045 \cdot 10^6$	4,27	0,9997
23	0,50/0,10/0,40	$9,286 \cdot 10^6$	$9,254 \cdot 10^6$	28,00	0,9994

As especificações da segunda coluna não são as mesmas para as quatro simulações realizadas, portanto não é possível compará-las quanto ao consumo de energia e a razão de refluxo. Procurou-se atingir uma pureza na corrente de produto de topo de 0,9999 para o n-heptano, mas não foi possível obtê-la para as simulações 11 e 23.

### 3.4 Conclusão

Foram estudados dois sistemas com comportamento de mistura ideal (um binário e um ternário).

O sistema binário foi o n-hexano (1)/n-heptano(2). A coluna de destilação foi otimizada quanto à posição de alimentação. A posição ótima encontrada foi o estágio 15 para uma coluna com 30 estágios. A alimentação ótima está no meio da coluna. O número de estágios máximo prático foi 60. A variação da fração molar de n-hexano na composição de alimentação foi estudada entre 0,1 e 0,9. A fração molar de n-hexano na corrente de alimentação é inversamente proporcional à razão de refluxo e diretamente proporcional ao calor fornecido ao refeedor. É possível obter produtos com pureza maior que 0,99. Quanto maior a pureza das correntes de produto, maior a energia necessária para promover a separação. Para uma coluna com 30 estágios e posição de alimentação otimizada não é possível obter uma pureza de 0,9999 nas duas correntes de produtos.

O sistema ternário estudado foi o n-hexano (1)/n-heptano (2)/n-octano (3). A primeira coluna de destilação foi otimizada quanto à posição ótima de alimentação. A posição ótima obtida é no estágio 15 para uma coluna com 30 estágios. O número de estágios máximo prático foi 90 estágios. O processo que separa a mistura binária ideal gasta menos energia que o processo que separa a mistura ternária ideal.



## **Capítulo 4 – Simulação no estado estacionário: Destilações azeotrópicas homogênea e heterogênea**

### ***4.1 Introdução***

Neste capítulo, o processo de destilação azeotrópica homogênea, também chamada extrativa, foi usado para se obter a desidratação de etanol. Estudou-se a substituição do solvente etileno glicol por um novo solvente, além do estudo de uma nova configuração para o processo de destilação azeotrópica homogênea.

Por último, estudou-se a destilação azeotrópica heterogênea, que é um processo mais complexo que os estudados anteriormente.

### ***4.2 Destilação azeotrópica homogênea para o sistema etanol/água***

O etanol produzido por fermentação da cana-de-açúcar tem uma grande importância, principalmente no Brasil, como um aditivo adicionado à gasolina ou o seu completo substituto. O etanol deve ser livre de água para ser usado como combustível.

A destilação azeotrópica heterogênea foi pesquisada e considerada energeticamente favorável. Por contraste, a destilação extrativa com etileno glicol foi considerada muito cara com respeito ao consumo de energia. Alguns autores consideram a destilação extrativa favorável energeticamente. (Meirelles, 1992)

O processo completo da destilação extrativa envolve duas colunas:

- coluna extrativa;
- coluna de recuperação de solvente.

A Figura 4.1 mostra um esquema geral para este processo, aplicado à separação etanol/água, onde a água é extraída pelo solvente e o etanol é retirado como o produto de topo da coluna extrativa. Na segunda coluna, é obtida a separação entre a água e o solvente.

Segundo Lee & Pahl (1985), glicóis são solventes orgânicos para a produção de álcool anidro por destilação extrativa, sendo a glicerina o solvente

mais seletivo seguido por etileno glicol e tetraetileno glicol. A adição de glicóis não elimina apenas o azeótropo etanol/água, mas também modifica a curva do equilíbrio de fases líquido-vapor numa direção favorável para uso do processo de destilação.

### ***4.3 Destilação azeotrópica homogênea para o caso estudo:***

#### ***Sistema etanol/água/etileno glicol***

Meirelles (1992) utilizou uma coluna de laboratório e uma planta em escala piloto para obter perfis de concentração em diferentes vazões de alimentação e razão de refluxo. Solventes como etileno glicol e glicerina são viáveis para o caso onde a alimentação é concentrada em etanol. (Vasconcelos, 1999). Para soluções diluídas seriam necessárias pesquisas com um solvente que apresentasse afinidade com o etanol, e não com a água. Não existe na literatura nenhum trabalho considerando essa possibilidade. (Schiavolin, 2001).

A composição do etanol estudada nesta dissertação foi a do ponto de azeotropia da mistura binária etanol (1)/água (2), sendo 89% de etanol e 11% de água em fração molar.

Para a simulação do sistema etanol/água/etileno glicol foram usados os parâmetros dependentes da temperatura da equação NRTL para o cálculo dos coeficientes de atividade ( $\gamma_i$ ), obtidos por Meirelles (1992) através dos resultados experimentais em uma planta piloto, conforme mostra a Tabela 4.1.

Foi realizada a simulação do processo completo da maneira em que é concebido convencionalmente obtendo-se, pelo menos, 0,9999 em todas as correntes, utilizando etileno glicol como solvente, otimizando o processo e considerando vários casos estudados. Staples et al. (2001) relataram valores de toxicidade do etileno glicol na água igual a 4106 mg/L.

Tabela 4.1: Parâmetros de interação  $a_{i,j}$ ,  $b_{i,j}$  e  $\alpha_{i,j}$  para o etanol (1) água (2) e etileno glicol (3) para o modelo NRTL (Meirelles, 1992)

$a_{i,j}$ (cal/gmol)	Etanol (1)	Água (2)	Etileno glicol (3)
Etanol (1)	-	787,068	- 1040,121
Água (2)	- 105,447	-	- 345,187
Etileno glicol (3)	3233,053	330,640	-
$b_{i,j}$ (cal/gmolK)			
Etanol (1)	-	4,074	12,757
Água (2)	4,380	-	- 2,187
Etileno glicol (3)	- 22,165	1,922	-
$\alpha_{i,j}$	$\alpha_{1,2}$	$\alpha_{1,3}$	$\alpha_{2,3}$
	0,171	0,370	0,186

O fluxograma da Figura 4.1 foi utilizado para realizar as simulações no Hysys.Process<sup>®</sup>.

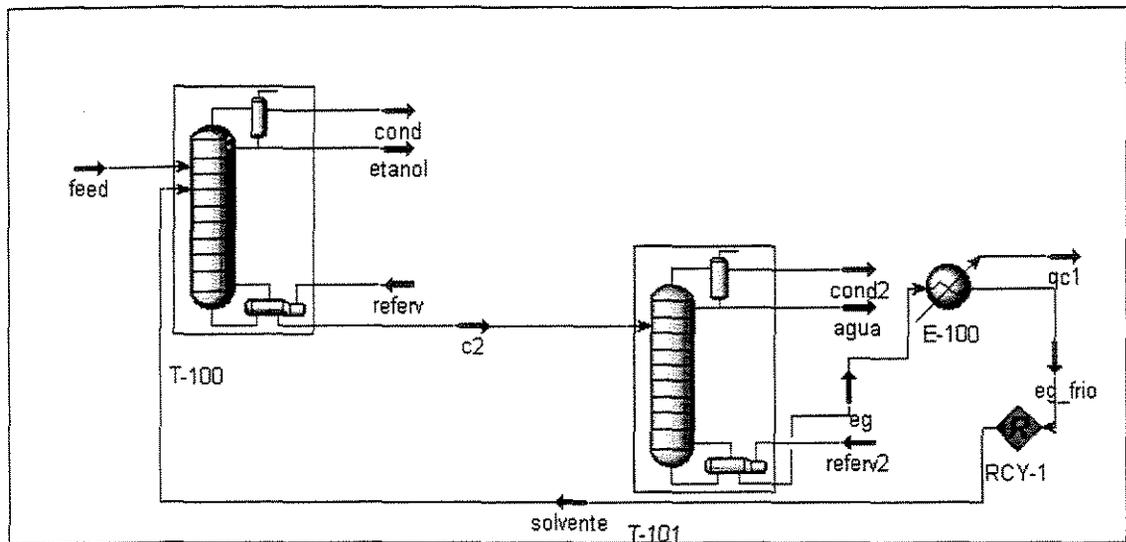


Figura 4.1: Fluxograma para o processo de destilação extrativa

As condições iniciais para a corrente de alimentação e dados para a simulação das colunas são apresentadas a seguir (simulação 1):

Alimentação:

Líquido saturado a 1,0 atm;

Vazão = 100 kmol/h;

Fração molar de etanol = 0,89.

Coluna extrativa:

Número de estágios = 30;

Vazão de solvente = 42,65 kmol/h (Razão S/F = 0,4);

Posição de entrada do solvente = 3;

Posição de alimentação = 21;

Especificações:

$D = 89$  kmol/h

Fração molar do etanol = 0,9999;

Coluna de recuperação:

Número de estágios = 10;

Posição de alimentação = 5;

Especificações:

Vazão de água = 11,0 kmol/h

Fração molar de água = 0,9991.

### 4.3.1 Posição ótima do solvente

Foi realizado o estudo da posição ótima de alimentação da corrente de solvente. Este estudo foi feito em relação à energia fornecida ao refeedor.

Temperatura do solvente: 75 °C

Prato da corrente alimentação: estágio 21

Tabela 4.2: Estudo da posição de alimentação do solvente na coluna em relação à carga térmica fornecida ao refeedor

Simulação	Estágio	$Q_R(\text{kJ/h})$	Razão de refluxo
2	2	$1,003 \cdot 10^7$	1,72
4	3	$8,706 \cdot 10^6$	1,33
3	4	$8,813 \cdot 10^6$	1,36
5	5	$9,011 \cdot 10^6$	1,42

A posição de alimentação foi mantida constante (estágio 21) e a posição de entrada do solvente foi variada, buscando a posição ótima de alimentação. Pelas simulações mostradas na Tabela 4.3, observa-se que a posição ótima de entrada da corrente de solvente é o estágio 3. Observa-se também que com o aumento da carga térmica no refeedor, há aumento da razão de refluxo.

### 4.3.2 Posição ótima de entrada da alimentação

Fixou-se a posição do solvente no estágio 3 e variou-se a posição de alimentação entre os estágios 15 e 24.

Pelos resultados das simulações mostrados na Tabela 4.4, a posição ótima de alimentação é o estágio 21. Quanto menor a energia fornecida ao refeedor, menor a razão de refluxo.

Tabela 4.3: Estudo da posição da alimentação em relação ao fornecimento de energia ao refeedor

Simulação	Estágio	$Q_R$ (KJ/h)	Razão de refluxo
6	18	$9,093 \cdot 10^6$	1,45
7	19	$8,897 \cdot 10^6$	1,39
8	20	$8,765 \cdot 10^6$	1,35
4	21	$8,706 \cdot 10^6$	1,33
9	22	$8,739 \cdot 10^6$	1,34
10	23	$8,888 \cdot 10^6$	1,38
11	24	$9,192 \cdot 10^6$	1,47

#### 4.3.3 Razão taxa de solvente/taxa de alimentação da coluna de destilação extrativa (S/F)

A Tabela 4.5 mostra o efeito da variação da razão S/F (solvente/alimentação) sobre a energia fornecida ao refeedor.

Tabela 4.5: Razão S/F

Simulação	Razão S/F	$Q_{R1}$ (kJ/h)	$Q_{R2}$ (kJ/h)	Razão de refluxo 1	Fração molar de água na coluna convencional
12	0,200	$8,636 \cdot 10^6$	$1,340 \cdot 10^6$	1,44	0,9992
13	0,250	$8,397 \cdot 10^6$	$1,372 \cdot 10^6$	1,34	0,9992
14	0,300	$8,399 \cdot 10^6$	$1,400 \cdot 10^6$	1,31	0,9992
15	0,350	$8,491 \cdot 10^6$	$1,423 \cdot 10^6$	1,31	0,9992
4	0,427	$8,706 \cdot 10^6$	$1,453 \cdot 10^6$	1,33	0,9992
16	0,500	$8,957 \cdot 10^6$	$1,477 \cdot 10^6$	1,36	0,9992
17	0,750	$9,869 \cdot 10^6$	$1,756 \cdot 10^6$	1,46	0,9992
18	1,000	$1,080 \cdot 10^7$	$2,105 \cdot 10^6$	1,57	0,9992
19	2,000	$1,460 \cdot 10^7$	$3,376 \cdot 10^6$	1,98	0,9992
20	3,000	$1,874 \cdot 10^7$	$4,531 \cdot 10^6$	2,48	0,9992
21	0,350	$8,491 \cdot 10^6$	$1,424 \cdot 10^6$	1,31	0,9999
22	0,750	$8,957 \cdot 10^6$	$1,695 \cdot 10^6$	1,36	0,9999
23	1,000	$1,080 \cdot 10^7$	$2,933 \cdot 10^6$	1,57	0,9999

Quanto maior a razão S/F, maior a carga fornecida ao refeedor e a razão de refluxo na coluna extrativa. A razão de refluxo na segunda coluna de destilação foi mantida constante. Quanto maior a razão S/F, maior a carga de energia fornecida ao refeedor da coluna convencional.

#### 4.3.4 Trocador de calor

O efeito do resfriamento da corrente de solvente que retorna da coluna de recuperação foi estudado neste item. O resfriamento permite que se trabalhe com razão de refluxo menor, mas, em contrapartida, quanto menor a temperatura do solvente que entra na coluna extrativa, maior a quantidade de energia a ser fornecida no refeedor da coluna de destilação extrativa para evitar que o produto da corrente de base contenha etanol. Além disso, aumenta o custo fixo, já que envolve um trocador de calor a mais no processo completo.

Tabela 4.4: Temperatura de entrada do solvente versus carga térmica fornecida ao refeedor

Simulação	$T_{\text{solvente}} (^{\circ}\text{C})$	$Q_R$ (kJ/h)	Razão de refluxo
24	25	$8,719 \times 10^6$	1,23
25	50	$8,708 \times 10^6$	1,28
4	75	$8,706 \times 10^6$	1,33
26	100	$8,702 \times 10^6$	1,39
27	125	$8,699 \times 10^6$	1,45
28	150	$8,695 \times 10^6$	1,51
29	175	$8,694 \times 10^6$	1,57
30	190	$8,689 \times 10^6$	1,63

A Tabela 4.2 mostra que há uma variação de 0,3 % na energia fornecida ao refeedor entre 25 e 190  $^{\circ}\text{C}$  mas a razão de refluxo sofre uma variação de 25%. Esta variação é grande em relação a pequena variação na energia fornecida ao refeedor. Quando a temperatura da corrente de alimentação etanol/água é

Alimentação:

- Líquido saturado a 1,0 atm;
- Vazão = 100 kmol/h;
- Fração molar de etanol = 0,89.

Coluna:

- Número de estágios: 30;
- Posição de entrada do solvente: 2
- Posição de alimentação: 12
- Posição de saída da corrente lateral: 20
- Especificações:

Vazão da corrente de produto de topo (D) = 89 kmol/h;

Razão de refluxo = 2,0;

Vazão da corrente de produto lateral = 11 kmol/h.

Energia fornecida ao refeedor =  $1,116 \cdot 10^7$  kJ/mol.

Tabela 4.6: Composição das correntes de saída da coluna de destilação

Componente	Corrente de produto de topo	Corrente de produto lateral	Corrente de produto de base
Etanol	0,9993	0,0057	0,0000
Água	0,0006	0,9927	0,0015
Etileno glicol	0,0001	0,0016	0,9985

A Tabela 4.6 mostra a composição das correntes de produto da coluna de destilação. Observa-se que não é possível obter uma pureza da 0,9999 para o etanol como produto da corrente de topo.

Tabela 4.7: Efeito da temperatura na corrente de alimentação do solvente

Simulação	Temperatura (°C)	QR (kJ/h)	Fração molar de etanol na corrente de topo	Fração molar de solvente na corrente de base	Fração molar de água na corrente lateral
35	25	1,172*10 <sup>7</sup>	0,9994	0,9985	0,9935
34	50	1,160*10 <sup>7</sup>	0,9994	0,9985	0,9934
33	80	1,147*10 <sup>7</sup>	0,9993	0,9985	0,9932
32	100	1,133*10 <sup>7</sup>	0,9993	0,9985	0,9930
31	130	1,116*10 <sup>7</sup>	0,9993	0,9985	0,9927
36	150	1,104*10 <sup>7</sup>	0,9993	0,9985	0,9925
37	175	1,088*10 <sup>7</sup>	0,9992	0,9985	0,9922
38	195	1,076*10 <sup>7</sup>	0,9992	0,9985	0,9919

O efeito da variação da temperatura quanto à composição dos produtos e carga térmica fornecida ao refeedor para as seguintes especificações (Vazão de destilado = 89 kmol/h; vazão de água = 11 kmol/h e razão de refluxo = 2) é mostrado na Tabela 4.7.

Para o conjunto de especificações estipuladas, a temperatura de 25 °C é a que apresenta uma pureza maior das correntes de produto. À medida que se aumenta a temperatura da corrente de alimentação de solvente, a pureza das correntes de produto tornam-se menores e a energia térmica fornecida ao refeedor também.

A Tabela 4.8 mostra o efeito da variação da temperatura da corrente de alimentação quanto à composição dos produtos e carga térmica fornecida ao refeedor, para as seguintes especificações (fração molar de etanol na corrente

de topo = 0,9999; fluxo molar da corrente lateral = 11,0 kmol/h e fração molar de etileno glicol da corrente de base = 0,9994)

Tabela 4.8: Efeito da temperatura na corrente de alimentação do solvente

Simulação	Temperatura (° C)	Razão de refluxo	QR (kJ/h)
40	25	7,21	2,960*10 <sup>7</sup>
41	50	7,25	2,959*10 <sup>7</sup>
42	75	7,29	2,959*10 <sup>7</sup>
39	80	7,29	2,959*10 <sup>7</sup>
43	100	7,33	2,959*10 <sup>7</sup>
44	125	7,37	2,958*10 <sup>7</sup>
45	150	7,41	2,958*10 <sup>7</sup>
46	175	7,45	2,957*10 <sup>7</sup>
47	195	7,49	2,956*10 <sup>7</sup>

Tabela 4.9: Posição ótima de alimentação do solvente

Simulação	Estágio	QR (kJ/h)	Fração molar de etanol no topo	Fração molar de solvente na base	Fração molar de água na corrente lateral
31	2	1,116*10 <sup>7</sup>	0,9993	0,9927	0,9985
48	3	1,116*10 <sup>7</sup>	0,9991	0,9913	0,9986
49	4	1,116*10 <sup>7</sup>	0,9992	0,9888	0,9987
50	5	1,116*10 <sup>7</sup>	0,9984	0,9852	0,9987
51	6	1,116*10 <sup>7</sup>	0,9977	0,9799	0,9987

Para o conjunto de especificações estipuladas, à temperatura de 195 °C, necessita-se de uma menor carga térmica fornecida ao refeedor, porém a razão de refluxo é maior. Quando a razão de refluxo é fixada em 2,0, como mostram as

simulações 31 a 38, a energia fornecida ao refeedor é menor, assim como a pureza das correntes de produto.

A posição ótima de alimentação do solvente é o estágio 2, pois neste se consegue a maior fração molar das correntes de produtos para os componentes de interesse.

A Tabela 4.10 mostra o estudo da variação da posição ótima de alimentação. Fixou-se a alimentação do solvente no estágio 2.

Tabela 4.10: Posição ótima da corrente de alimentação

Simulação	Estágio	Fração molar de etanol na corrente de topo	Fração molar de solvente na corrente de base	Fração molar de água na corrente lateral
57	9	0,9989	0,9985	0,9891
56	10	0,9991	0,9985	0,9914
55	11	0,9993	0,9985	0,9924
31	12	0,9993	0,9985	0,9927
52	13	0,9992	0,9985	0,9922
53	14	0,9991	0,9985	0,9908
54	15	0,9987	0,9985	0,9879

A posição ótima de alimentação é o estágio 12, pois neste estágio foram obtidas as maiores purezas das correntes de saída de produtos.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 4.11, o estágio 26 (simulação 66) é o que apresenta a maior pureza nas frações molares das correntes de produto. As correntes de alimentação e de solvente foram fixas nos estágios 12 e 2.

Tabela 4.11: Posição ótima da corrente de saída lateral

Simulação	Estágio	Fração molar de etanol na corrente de topo	Fração molar de solvente na corrente de base	Fração molar de água na corrente lateral	$Q_R$ (kJ/h)
58	17	0,9973	0,9985	0,9767	$1,116 \cdot 10^7$
59	18	0,9984	0,9985	0,9855	$1,116 \cdot 10^7$
60	19	0,9990	0,9985	0,9902	$1,116 \cdot 10^7$
31	20	0,9993	0,9985	0,9927	$1,116 \cdot 10^7$
61	21	0,9995	0,9985	0,9941	$1,116 \cdot 10^7$
62	22	0,9996	0,9985	0,9948	$1,116 \cdot 10^7$
63	23	0,9996	0,9985	0,9952	$1,116 \cdot 10^7$
64	24	0,9996	0,9985	0,9954	$1,116 \cdot 10^7$
65	25	0,9996	0,9985	0,9955	$1,116 \cdot 10^7$
66	26	0,9996	0,9985	0,9956	$1,116 \cdot 10^7$
67	27	0,9995	0,9965	0,9939	$1,115 \cdot 10^7$
68	28	0,9960	0,9659	0,9660	$1,115 \cdot 10^7$

A seguir é mostrado o estudo da variação da razão S/F com as posições de alimentação (estágio 12) e de solvente (estágio 2) otimizadas. As Tabelas 4.12 e 4.13 mostram o estudo da razão S/F para duas posições diferentes da saída lateral de água da nova configuração da coluna de destilação extrativa.

A Tabela 4.12 mostra os resultados para a saída lateral da coluna no estágio 20. A posição de alimentação é o estágio 12. Quanto menor a razão S/F, menor a energia fornecida ao refeedor. As purezas das correntes de produto são maiores para a razão S/F igual a 0,4.

Tabela 4.12: Estudo da razão S/F

Simulação	Razão S/F	Fração molar de etanol na corrente de topo	Fração molar de solvente na corrente de base	Fração molar de água na corrente lateral	Q <sub>R</sub> (kJ/h)
70	0,1	0,9948	0,9976	0,9583	1,086*10 <sup>7</sup>
69	0,2	0,9988	0,9985	0,9896	1,102*10 <sup>7</sup>
31	0,3	0,9993	0,9985	0,9927	1,116*10 <sup>7</sup>
71	0,4	0,9994	0,9985	0,9926	1,130*10 <sup>7</sup>
72	0,5	0,9961	0,9800	0,9655	1,138*10 <sup>7</sup>
73	1,0	0,9827	0,9589	0,8543	1,190*10 <sup>7</sup>
74	5,0	0,8882	0,9360	0,8906	1,578*10 <sup>7</sup>

A Tabela 4.13 mostra os resultados das simulações para razão S/F entre 0,1 e 5,0. As posições da corrente de alimentação (estágio 12) e de solvente (estágio 2 ) são mantidas constantes. A saída da corrente lateral é o estágio 26. Para a razão S/F igual a 0,3 obtém-se as melhores purezas das correntes de produto de topo.

Tabela 4.13: Estudo da razão S/F (2/12/26)

Simulação	Razão S/F	Fração molar de etanol na corrente de topo	Fração molar de solvente na corrente de base	Fração molar de água na corrente lateral	QR (kJ/h)
76	0,1	0,9954	0,9784	0,9621	1,086*10 <sup>7</sup>
75	0,2	0,9994	0,9985	0,9942	1,102*10 <sup>7</sup>
66	0,3	0,9996	0,9985	0,9954	1,116*10 <sup>7</sup>
77	0,4	0,9967	0,9785	0,9714	1,125*10 <sup>7</sup>
78	0,5	0,9959	0,9784	0,9640	1,137*10 <sup>7</sup>
79	1,0	0,9822	0,9576	0,8503	1,189*10 <sup>7</sup>
80	5,0	0,9162	0,9590	0,6730	1,650*10 <sup>7</sup>

### 4.3.6 Comparação entre o esquema convencional e a nova configuração

O solvente utilizado nestas duas configurações é o etileno glicol. A seguir estão as cargas térmicas fornecidas aos refeedores para as duas configurações estudadas:

$$Q_{R \text{ total}} = 1,027 \cdot 10^7 \text{ kJ/h (convencional - simulação 4)}$$

$$Q_{R \text{ total}} = 1,117 \cdot 10^7 \text{ kJ/h (nova configuração - simulação 66)}$$

A carga térmica fornecida ao refeedor na nova configuração é maior que na convencional. Porém, os valores da carga térmica fornecida ao refeedor para as duas configurações são próximos. Observou-se que, quanto maior a pureza obtida nas correntes de produto, maior a energia necessária para promover a separação.

Em Brito (1997), o processo de destilação extrativa apresentou um calor fornecido ao refeedor maior do que o calor fornecido para a configuração com saída lateral. No processo desenvolvido nesta dissertação, a fração molar de etanol especificada na primeira coluna é 0,9999 e a fração molar de água especificada na segunda coluna é 0,9991, para o processo de destilação extrativa convencional. A composição das correntes de produtos para a coluna de destilação com saída lateral são: fração molar de etanol na corrente de produto de topo igual a 0,9993 e fração molar de água na corrente lateral igual a 0,9927. Os processos estudados por Brito possuem especificações diferentes das estudadas nesta dissertação. Para o processo de destilação extrativa convencional em Brito (1997), a fração molar de etanol na primeira coluna é igual a 0,9994 e a fração molar de água na segunda coluna é igual a 0,9970. A composição das correntes de produtos para a coluna de destilação com a nova configuração são: fração molar de etanol na corrente de produto de topo igual a 0,9971 e fração molar de água na corrente lateral igual a 0,9927.

#### 4.4 Destilação azeotrópica homogênea para o caso estudo: Sistema etanol/água/tetraetileno glicol

Foi feita a simulação do processo completo e convencional da destilação extrativa, obtendo-se pelo menos 0,999 em todas as correntes, utilizando o solvente tetraetileno glicol.

Os parâmetros do modelo UNIQUAC para o sistema foram obtidos do simulador HYSYS, conforme mostra a Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Parâmetros de interação  $a_{i,j}$  do sistema etanol (1)/água (2)/tetraetileno glicol (3) para o modelo UNIQUAC

$a_{i,j}$ (cal/gmol)	Etanol (1)	Água (2)	Tetraetileno glicol (3)
Etanol (1)	-	232,009	191,257
Água (2)	50,885	-	78,493
Tetraetileno glicol (3)	- 57,546	- 74,829	-

Os parâmetros  $b_{i,j}$  são iguais a zero para este sistema, segundo o banco de dados do simulador Hysys.

Corrente de alimentação:

- Pressão = 1,0 atm;
- Temperatura = 60 °C;
- Vazão = 100 kmol/h;
- Fração molar de etanol = 0,89.

Coluna extrativa:

- Número de estágios: 40;
- Vazão de solvente: 132,9 kmol/h (Razão S/F = 1,33);

- Posição de entrada do solvente: 2;
- Posição de alimentação: 30;
- Especificação:
  - $D = 89$  kmol/h e fração molar do etanol = 0,9999.

Coluna de recuperação:

- Número de estágios: 10
- Posição de alimentação: 5
- Especificação: Razão de refluxo = 2,0 e fração molar de solvente = 0,9999.
- Consumo de energia:
  - $Q_{\text{refervedor 1}} = 2,160 \cdot 10^7$  kJ/h;
  - $Q_{\text{refervedor 2}} = 8,179 \cdot 10^6$  kJ/h;
  - Consumo total =  $2,978 \cdot 10^7$  kJ/h.
- Razão de refluxo (coluna extrativa) = 2,55;
- Razão de refluxo (coluna convencional) = 2,0.

#### 4.4.1 Posição ótima do solvente

Foi realizado o estudo da posição ótima de alimentação da corrente de solvente. Este estudo foi feito em relação à energia fornecida ao refeedor.

Temperatura do solvente: 60 °C.

Prato da corrente de alimentação: 30

Tabela 4.15: Estudo da posição de alimentação do solvente na coluna em relação à carga térmica fornecida ao refeedor

Simulação	Estágio	Qr 1 (kJ/h)	Razão de refluxo 1
1	2	$2,160 \cdot 10^7$	2,58
14	3	Não convergiu	
15	4	Não convergiu	

Através das simulações, conforme Tabela 4.15, verifica-se que no estágio 2 está o ponto ótimo de alimentação do solvente.

#### 4.4.2 Posição ótima da corrente de alimentação

Tabela 4.16: Estudo da posição de alimentação na coluna em relação à carga térmica fornecida ao refeedor

Simulação	Estágio	Qr 1 (kJ/h)	Razão de refluxo1
19	28	Não convergiu	
18	29	$2,221 \cdot 10^7$	2,73
1	30	$2,160 \cdot 10^7$	2,58
16	31	$2,248 \cdot 10^7$	2,80
17	32	Não convergiu	

Pelas simulações realizadas, conforme Tabela 4.16, observou-se que o estágio de alimentação ideal é o estágio 30.

#### 4.4.3 Estudo da razão entre vazão de solvente e vazão de alimentação (S/F)

A Tabela 4.17 mostra o estudo da razão S/F para uma variação entre 1,33 e 3,0. Em torno de S/F igual a 1,5, a energia fornecida ao refeedor será menor.

Tabela 4.17: Razão S/F

Simulação	S/F	QR1 (kJ/h)	QR2 (kJ/h)	Razão de refluxo 1
20	1,30	Não	convergiu	
1	1,33	$2,160 \cdot 10^7$	$8,179 \cdot 10^6$	2,55
21	1,40	$2,018 \cdot 10^7$	$8,391 \cdot 10^6$	1,96
22	1,50	$1,981 \cdot 10^7$	$8,673 \cdot 10^6$	1,59
23	1,60	$1,991 \cdot 10^7$	$8,928 \cdot 10^6$	1,35
24	1,70	$2,017 \cdot 10^7$	$9,189 \cdot 10^6$	1,17
25	2,0	$2,152 \cdot 10^7$	$9,854 \cdot 10^6$	0,735
26	3,0	$2,934 \cdot 10^7$	$1,139 \cdot 10^7$	0,0123

A coluna de destilação extrativa utilizando tetraetileno glicol é mais sensível a modificações na posição de alimentação das correntes do que quando se usa o etileno glicol como solvente. É necessária uma maior quantidade de tetraetileno glicol para promover a separação da mistura etanol (1)/água (2) do que quando se usa o etileno glicol. A energia fornecida ao refeedor também será maior. A coluna que utiliza tetraetileno glicol como solvente necessita de um número maior de estágios para promover a mesma separação que a coluna que utiliza etileno glicol.

#### 4.4.4 Trocador de calor

A Tabela 4.18 mostra o efeito do resfriamento da corrente de solvente. As simulações foram feitas com as correntes de alimentação otimizadas. Quanto maior a temperatura, maior a razão de refluxo e a energia fornecida ao refeedor. Enquanto ocorre apenas uma pequena variação na energia fornecida ao refeedor entre 25 e 300 °C, a razão de refluxo sofre uma variação de 300%.

Tabela 4.18: Temperatura de entrada do solvente versus carga térmica fornecida ao refeedor

Simulação	$T_{\text{Solvente}} (^{\circ} \text{C})$	$Q_{\text{Refeedor 1}}$ (kJ/h)	Razão de refluxo 1
2	25	$2,159 \cdot 10^7$	2,01
3	50	$2,161 \cdot 10^7$	2,40
1	60	$2,160 \cdot 10^7$	2,58
4	75	$2,161 \cdot 10^7$	2,78
5	100	$2,163 \cdot 10^7$	3,18
6	125	$2,163 \cdot 10^7$	3,59
7	150	$2,166 \cdot 10^7$	4,01
8	175	$2,166 \cdot 10^7$	4,45
9	200	$2,168 \cdot 10^7$	4,90
10	225	$2,169 \cdot 10^7$	5,36
11	250	$2,171 \cdot 10^7$	5,84
12	275	$2,171 \cdot 10^7$	6,33
13	300	$2,173 \cdot 10^7$	6,84

#### 4.5 Refluxo mínimo prático

Foi otimizado o processo de destilação extrativa com etileno glicol. A partir de um certo número de estágios não há mais redução na energia fornecida ao refeedor ( $Q_R$ ). À razão de refluxo correspondente dá-se o nome de refluxo mínimo prático (isto corresponde a um número de estágios máximo prático). Todas as simulações foram feitas com a posição ótima de alimentação.

##### **Solvente: Etileno glicol**

A Figura 4.3 mostra a variação de energia fornecida em relação ao número de estágios da coluna para a determinação do número de estágios máximo prático.

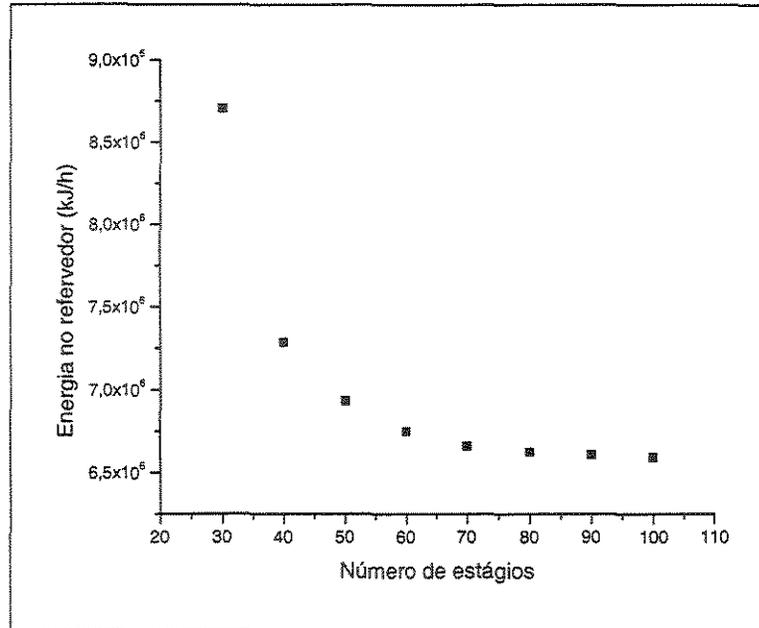


Figura 4.3: Variação da energia fornecida ao refeedor em relação ao número de estágios da coluna de destilação extrativa

NST = 60 estágios

Posição ótima de alimentação: 48

Posição ótima do solvente: 3

$Q_R = 6,751 \cdot 10^6$  kJ/h

$Q_C = 6,523 \cdot 10^6$  kJ/h

Razão de Refluxo = 0,904

Vazão de solvente = 20 kmol/h.

O número máximo de estágios prático é 60, onde se tem uma energia fornecida ao refeedor de  $6,751 \cdot 10^6$  kJ/h e uma vazão de solvente alimentado na coluna de 20 kmol/h. A coluna foi otimizada visando obter a menor carga térmica fornecida ao refeedor e uma razão de refluxo mínima.

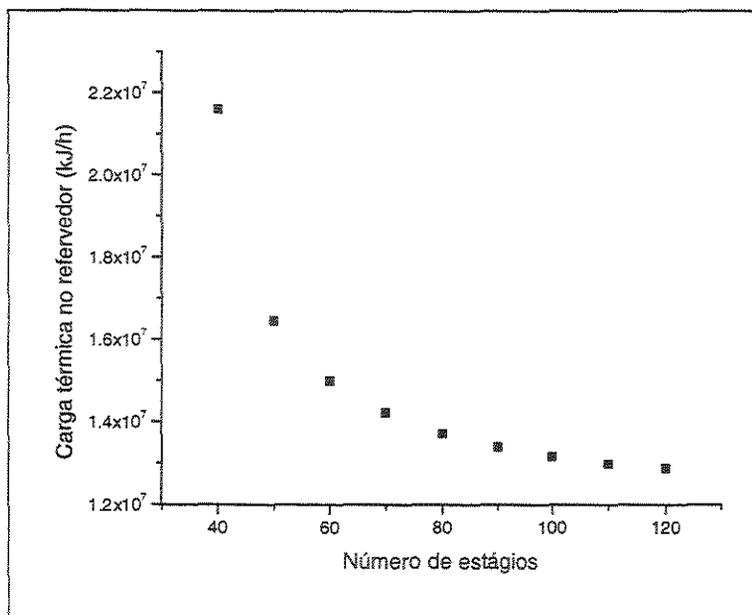
**Solvente: tetraetileno glicol**

Figura 4.4: Variação da energia fornecida ao refeedor em relação com o número de estágios da coluna de destilação extrativa

A Figura 4.4 mostra a carga térmica no refeedor versus o número de estágios para a coluna de destilação extrativa, utilizando o tetraetileno glicol como solvente.

NST = 100 estágios

Posição ótima de alimentação: 87

Posição ótima do solvente: 2

$Q_R = 1,316 \cdot 10^7$  kJ/h.

$Q_C = 7,066 \cdot 10^6$  kJ/h

Razão de refluxo = 1,06

Vazão de solvente = 92 kmol/h.

O número de estágios máximo prático é 100 estágios. É necessário fornecer uma maior quantidade de energia ao refeedor no sistema etanol (1)/água (2)/tetraetileno glicol (3) do que ao sistema etanol (1)/água (2)/etileno glicol (3). A vazão de solvente alimentada na coluna de destilação azeotrópica é maior para o solvente tetraetileno glicol e o número de estágios máximo prático é também maior neste caso.

### 4.6 Destilação azeotrópica heterogênea

Para realizar a montagem do modelo do processo em um simulador comercial, a primeira etapa é a escolha do modelo termodinâmico adequado. Para representação de processos que envolvem misturas com não idealidade na fase líquida, como é o caso dos processos em estudo neste trabalho, é necessário utilizar um modelo de coeficiente de atividade. Os modelos NRTL ou UNIQUAC, normalmente, apresentam bons resultados. Para que o modelo represente bem o comportamento da mistura, são necessários bons parâmetros de interação entre os componentes.

Vasconcelos (1999) realizou a análise de diferentes configurações de sequenciamento das colunas para o processo de destilação quanto ao consumo de energia e a manipulação de variáveis dentro do processo, com o objetivo de evitar a formação de duas fases líquidas nos pratos interiores da coluna de destilação azeotrópica.

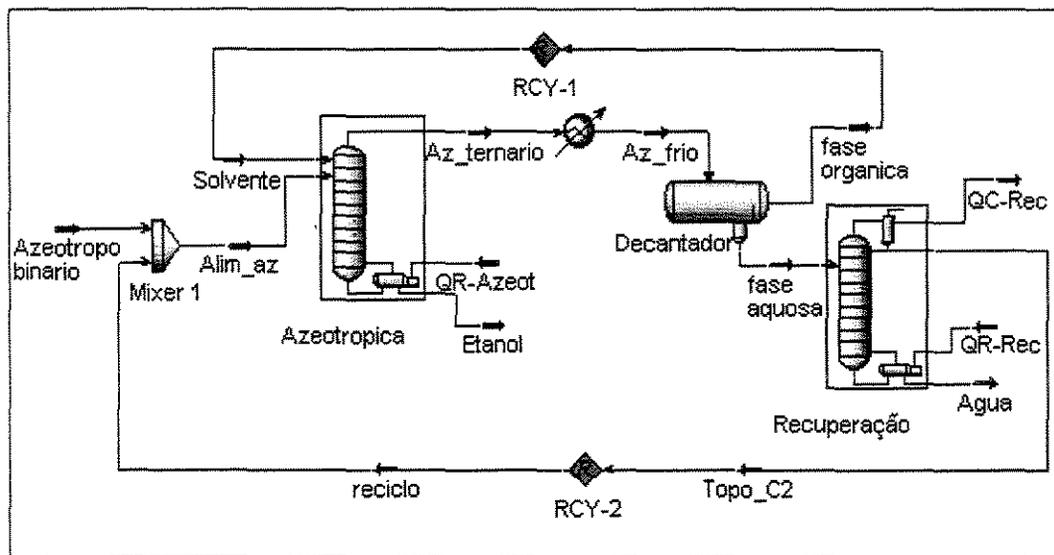


Figura 4.5: Fluxograma para o processo de destilação azeotrópica

O esquema para a simulação do processo de destilação azeotrópica heterogênea é mostrado na Figura 4.5. Como as estimativas iniciais para as correntes de reciclo não eram conhecidas foi utilizada a metodologia proposta por Vasconcelos (1999). Esta metodologia consiste em se considerar a corrente de refluxo como solvente puro e depois tomar a média aritmética entre as composições da estimativa inicial e da corrente de saída. Quando os valores

estiverem próximos, instalar a corrente de reciclo. Proceder da mesma maneira para ajustar a corrente de refluxo através das médias aritméticas até obter valores próximos o suficiente para fechar o reciclo.

#### **4.6.1 Destilação azeotrópica heterogênea para o caso estudo: sistema etanol/água/benzeno**

O benzeno foi utilizado como solvente na desidratação do etanol, apesar de sua toxicidade. Sua presença nas correntes de produtos deve ser evitada, mesmo em concentrações mínimas, segundo Schiavolin (2001). O máximo permitido em corrente de água é 10 ppb segundo CONAMA 20 – (Conselho Nacional de Meio Ambiente, 1992). O ciclohexano é um dos substitutos ao benzeno para a destilação azeotrópica, além do etileno glicol usado na destilação extrativa. Foram utilizados parâmetros conforme Tabela 4.19 obtidos por Vasconcelos (1999) através do simulador Pro II (Simulation Sciences, Inc.).

Tabela 4.19: Parâmetros de interação  $a_{i,j}$ ,  $b_{i,j}$  e  $\alpha_{i,j}$  para o etanol (1) água (2) e benzeno (3) para o modelo NRTL.

$a_{i,j}$ (cal/gmol)	Etanol (1)	Água (2)	Benzeno (3)
Etanol (1)	-	1065,557	2925,341
Água (2)	- 906,076	-	5735,157
Benzeno (3)	875,301	436,514	-
$b_{i,j}$ (cal/gmolK)			
Etanol (1)	-	2,017	- 5,460
Água (2)	0,991	-	- 11,217
Benzeno (3)	- 0,891	10,444	-
$\alpha_{i,j}$	$\alpha_{1,2}$	$\alpha_{1,3}$	$\alpha_{2,3}$
	0,145	0,535	0,200

**Alimentação:**

- Líquido saturado a 1,0 atm;
- Vazão = 100 kmol/h;
- Fração molar de etanol = 0,89.

**Coluna azeotrópica:**

- Número de estágios: 30;
- Vazão de solvente: 187 kmol/h;
- Posição de alimentação: 6;
- Especificação:
  - Fração molar do etanol: 0,9999.

**Coluna de recuperação:**

- Número de estágios: 10;
- Posição de alimentação: 5;
- Especificação: razão de refluxo = 1 e fração molar de água = 0,9999.

**4.6.1.1 Posição da corrente de alimentação**

A posição ótima de alimentação é no estágio 6 conforme mostra a Tabela 4.20. Próximo ao topo da coluna a carga térmica fornecida ao refeedor é maior.

Tabela 4.20: Estudo da posição ótima da corrente de alimentação na primeira coluna de destilação

Simulação	Posição da corrente de alimentação	$Q_R 1$ (kJ/h)	$Q_R 2$ (kJ/h)
9	7	$8,363 \cdot 10^6$	$2,269 \cdot 10^6$
1	6	$8,340 \cdot 10^6$	$2,271 \cdot 10^6$
5	5	$8,341 \cdot 10^6$	$2,271 \cdot 10^6$
6	4	$8,345 \cdot 10^6$	$2,273 \cdot 10^6$
7	3	$8,363 \cdot 10^6$	$2,276 \cdot 10^6$
8	2	$8,461 \cdot 10^6$	$2,283 \cdot 10^6$

Obs: A simulação número 9 foi realizada com uma especificação diferente. A fração molar de etanol na corrente de produto de base especificada é 0,9998 e não 0,9999 como nas simulações anteriores.

#### **4.6.1.2 Razão S/F**

Tabela 4.21: Estudo da razão S/F

Simulação	S/F	QR1 (kJ/h)	QR2 (kJ/h)
1	1,87	$8,340 \cdot 10^6$	$2,271 \cdot 10^6$
10	2,0	$8,899 \cdot 10^6$	$2,278 \cdot 10^6$
11	2,5	$1,095 \cdot 10^7$	$2,234 \cdot 10^6$
12	3,0	$1,310 \cdot 10^7$	$2,098 \cdot 10^6$
13	4,0	$1,723 \cdot 10^7$	$1,761 \cdot 10^6$

Para razões S/F menores que 1,87 não se conseguiu obter a convergência. A razão S/F igual a 1,87 é a razão mínima para este processo conforme a Tabela 4.21.

#### 4.6.2 Destilação azeotrópica para o sistema etanol/água/ciclohexano

A utilização do benzeno como solvente no processo de separação do azeótropo etanol/água foi proibida devido à sua toxicidade. O benzeno possui propriedades carcinogênicas. O ciclohexano é um dos seus substitutos. A Tabela 4.22 mostra os parâmetros de interação do modelo NRTL obtidos no simulador HYSYS. Os parâmetros de interação foram analisados e considerados coerentes com a literatura por Xavier (2000).

Tabela 4.22: Parâmetros de interação  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  e  $\alpha_{i,j}$  para o etanol (1) água (2) e ciclohexano (3) para o modelo NRTL.

$a_{i,j}$ (cal/gmol)	Etanol (1)	Água (2)	Ciclohexano (3)
Etanol (1)	-	1332,312	1253,430*
Água (2)	- 109,634	-	3428,929
Ciclohexano (3)	545,702*	4369,711	-
$b_{i,j}$ (cal/gmolK)			
Etanol (1)	-	0,00	0,00
Água (2)	0,00	-	0,00
Ciclohexano (3)	0,00	0,00	-
$\alpha_{i,j}$	$\alpha_{1,2}$	$\alpha_{1,3}$	$\alpha_{2,3}$
	0,303	0,290	0,200

\* estimados pelo UNIFAC – ELL (Hysys.process)

Alimentação:

- Líquido saturado a 1,0 atm;
- Vazão = 100 kmol/h;
- Fração molar de etanol = 0,89;

Coluna azeotrópica:

- Número de estágios: 30;
- Vazão de solvente: 175,3 kmo/h;
- Posição de alimentação: 6;
- Especificação:
  - Fração molar do etanol: 0,9999;

Coluna de recuperação:

- Número de estágios: 16;
- Posição de alimentação: 8;
- Especificação:
  - Razão de refluxo = 2;
  - Fração molar de água = 0,9999.

#### **4.6.2.1 Posição da corrente de alimentação**

Tabela 4.23: Estudo da posição ótima de alimentação

Simulação	Estágio	QR 1 (kJ/h)	QR2 (kJ/h)
9	3	$1,216 \cdot 10^7$	$1,744 \cdot 10^7$
8	4	$1,216 \cdot 10^7$	$1,742 \cdot 10^7$
6	5	$1,217 \cdot 10^7$	$1,742 \cdot 10^7$
1	6	$1,217 \cdot 10^7$	$1,744 \cdot 10^7$
7	7	$1,218 \cdot 10^7$	$1,744 \cdot 10^7$
10	8	$1,218 \cdot 10^7$	$1,746 \cdot 10^7$
11	9	$1,218 \cdot 10^7$	$1,745 \cdot 10^7$

Para o sistema etanol (1)/água (2)/ciclohexano (3) a energia fornecida ao refeedor não sofre grandes alterações conforme mostra a Tabela 4.23. A posição ótima de alimentação é no estágio 4 se considerarmos as duas colunas de destilação.

#### **4.6.2.2 Razão S/F**

Tabela 4.24: Estudo da razão S/F

Simulação	S/F	QR1 (kJ/h)	QR2 (kJ/h)
16	1,50	1,074*10 <sup>7</sup>	1,488*10 <sup>7</sup>
15	1,70	1,187*10 <sup>7</sup>	1,690*10 <sup>7</sup>
1	1,75	1,217*10 <sup>7</sup>	1,744*10 <sup>7</sup>
14	1,90	1,300*10 <sup>7</sup>	1,887*10 <sup>7</sup>
12	2,00	1,355*10 <sup>7</sup>	1,989*10 <sup>7</sup>
13	2,50	Não converge	instável

A Tabela 4.24 mostra o estudo da razão S/F, onde a menor razão obtida é 1,5. Para razões menores que 1,5 não se consegue obter a convergência da simulação.

#### **4.6.3 Comparação entre benzeno e ciclohexano**

O solvente ciclohexano necessita de uma maior quantidade de energia fornecida ao refeedor que o solvente benzeno para promover a destilação azeotrópica e separar a mistura binária etanol (1)/água (2), conforme Tabela 4.25. O benzeno é um composto tóxico e o seu uso é restringido por leis ambientais governamentais.

Segundo Vasconcelos (1999), o consumo de energia da coluna de recuperação do solvente está relacionado com o equilíbrio do decantador. O benzeno consome menor quantidade de energia, pois a vazão da fase aquosa e da corrente de

reciclo são menores do que para o ciclohexano, além da fração de água na fase aquosa do decantador ser maior.

Tabela 4.25: Comparação entre os solventes e a energia no refeedor

Solvente	Coluna 1	Coluna 2	Energia refeedor (kJ/h)
Benzeno	$8,340 \cdot 10^6$	$2,271 \cdot 10^6$	$1,061 \cdot 10^7$
Ciclohexano	$1,217 \cdot 10^7$	$1,744 \cdot 10^7$	$2,961 \cdot 10^7$

#### 4.7 Conclusão

Todas as colunas foram otimizadas quanto à posição de alimentação e razão S/F. Quanto menor a razão S/F, menor a carga térmica fornecida ao refeedor.

Neste capítulo, observou-se que o processo de destilação convencional e a nova configuração para a destilação extrativa consomem energias térmicas semelhantes, com vantagem estrutural para a nova configuração. A vazão de etileno glicol é maior do que a vazão de tetraetileno glicol para a coluna extrativa, e, conseqüentemente, o processo utilizando o tetraetileno glicol como solvente gastará mais energia. Apesar do processo utilizando etileno glicol ser mais econômico em termos energéticos, o etileno glicol é um solvente tóxico, podendo seu uso ser restringido. Então, o tetraetileno glicol pode vir a ser o seu substituto.

O ciclohexano consome maior quantidade de energia no refeedor que o benzeno para o processo de destilação azeotrópica heterogênea. O benzeno é um composto tóxico, tendo seu uso restrito por leis ambientais. No processo de destilação azeotrópica heterogênea, a coluna de destilação convencional para o benzeno como solvente possui 10 estágios e a coluna de destilação convencional tendo ciclohexano como solvente possui 16 estágios. Isto ocorre porque a vazão da fase aquosa proveniente do decantador e é alimentada na coluna de destilação convencional é maior para a situação onde o ciclohexano é utilizado como solvente.

## **Capítulo 5 – Simulação dinâmica para o processo de destilação convencional**

### ***5.1 Introdução***

Neste capítulo, serão realizadas as simulações dinâmicas para as misturas n-hexano (1)/n-heptano (2) e n-hexano(1)/ n-heptano (2)/ n-octano (3). As simulações dinâmicas foram feitas para avaliar as respostas do sistema mediante perturbações na carga térmica do refeedor e vazão e composição das correntes de alimentação da coluna. As perturbações positiva e negativa nas variáveis, ou seja, aumentos e diminuições nos valores iniciais de determinadas variáveis foram realizadas com o objetivo de se estudar o comportamento dinâmico da coluna de destilação e avaliar os efeitos das perturbações.

### ***5.2 Sistema n-hexano/n-heptano***

A simulação de processos em estado estacionário permite otimizar os processos, obtendo as vazões e pureza desejadas. A partir da solução obtida no estado estacionário, pode-se trabalhar no modo dinâmico. Foi utilizada a simulação 3 do estado estacionário para realizar as simulações dinâmicas. No instante  $t = 50$  minutos, o estado estacionário sofre uma perturbação degrau.

#### **5.2.1 Perturbação na vazão de alimentação**

A vazão de alimentação sofreu uma perturbação positiva de +10 % passando de 100 kmol/h para 110 kmol/h e negativa de - 10%, passando de 100 para 90 kmol/h. As Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 mostram os resultados das perturbações positiva e negativa de 10% na vazão da corrente de alimentação.

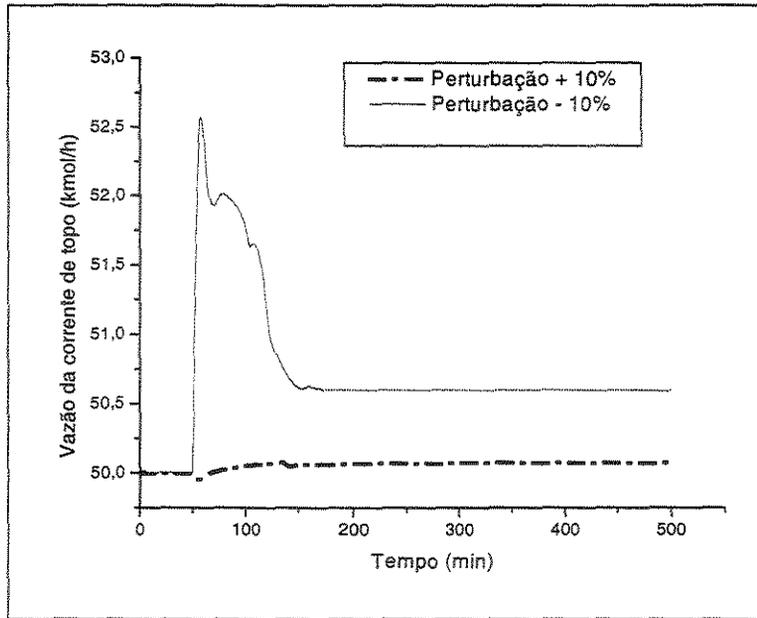


Figura 5.1: Vazão da corrente de topo

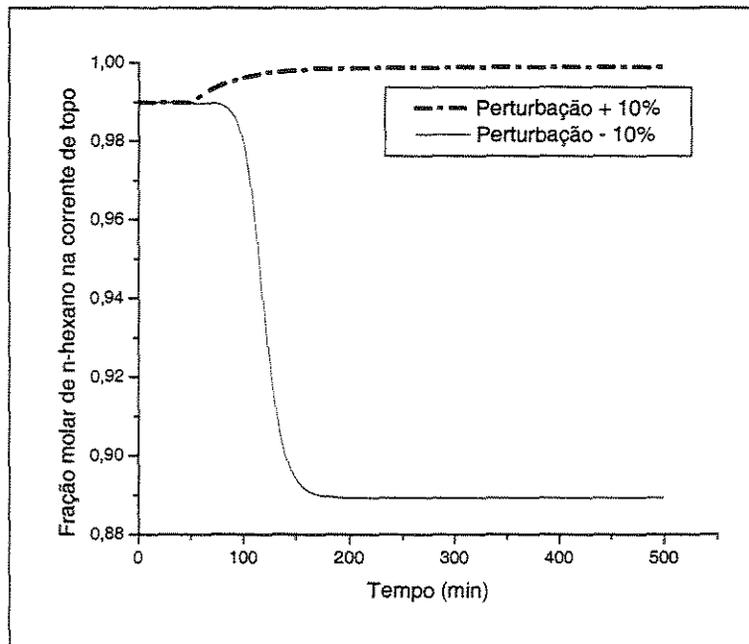


Figura 5.2: Fração molar de n-hexano na corrente de topo

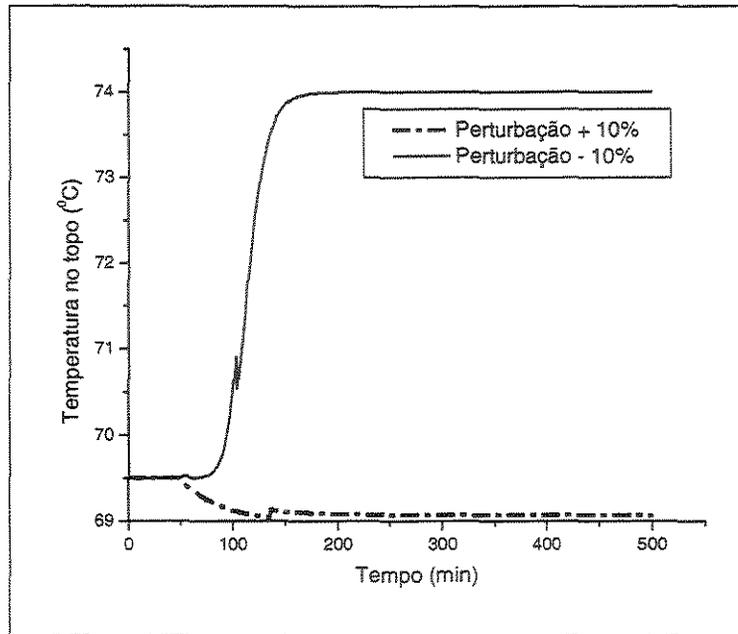


Figura 5.3: Temperatura no topo da coluna

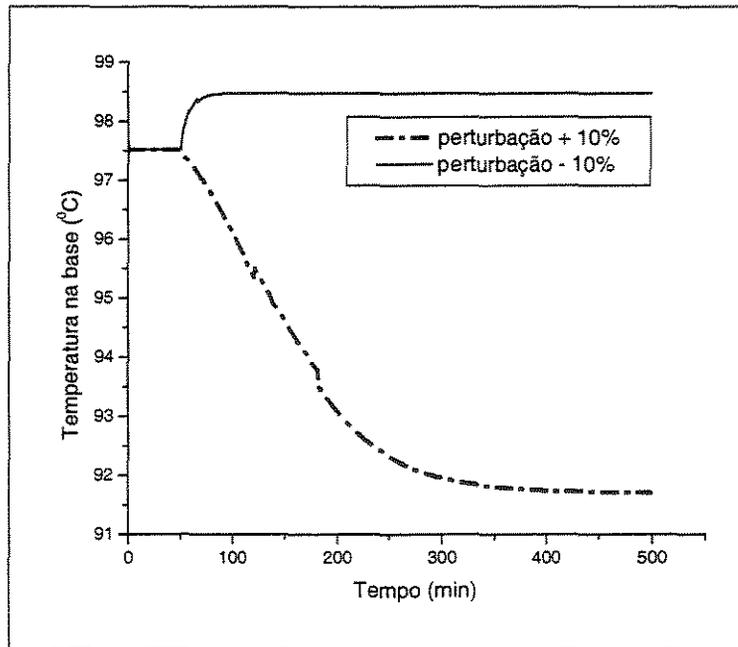


Figura 5.4: Temperatura na base da coluna

A energia térmica fornecida ao refeedor e a razão de refluxo foram mantidas constantes. O aumento na vazão de alimentação causa modificações em toda a coluna. Observa-se a diminuição da temperatura (Figuras 5.3 e 5.4) acompanhada de um pequeno aumento da fração molar de n-hexano (componente mais volátil) na corrente de produto de topo (Figura 5.2).

Praticamente, toda a alimentação a mais que entra na coluna sai pela base, pois o refeedor não consegue vaporizá-la.

Quando a vazão de alimentação é reduzida, a coluna apresenta modificações resultantes do excesso de carga térmica gerado no refeedor. Há um aumento da temperatura na base da coluna (Figura 5.4) e também a diminuição da fração molar de n-hexano (Figura 5.2) que é o componente mais volátil. A redução da vazão de alimentação provoca o aumento da temperatura do topo (Figura 5.3) da coluna.

### 5.2.2 Perturbação na composição de alimentação

A composição de alimentação da coluna foi perturbada em 20% (positiva e negativamente). A fração molar de n-hexano passou de 0,5 para 0,6 quando se perturbou positivamente a composição de alimentação e de 0,5 para 0,4 para uma perturbação negativa. A perturbação foi na fração molar de n-hexano na corrente de alimentação. As Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 mostram os resultados após as perturbações na composição de alimentação.

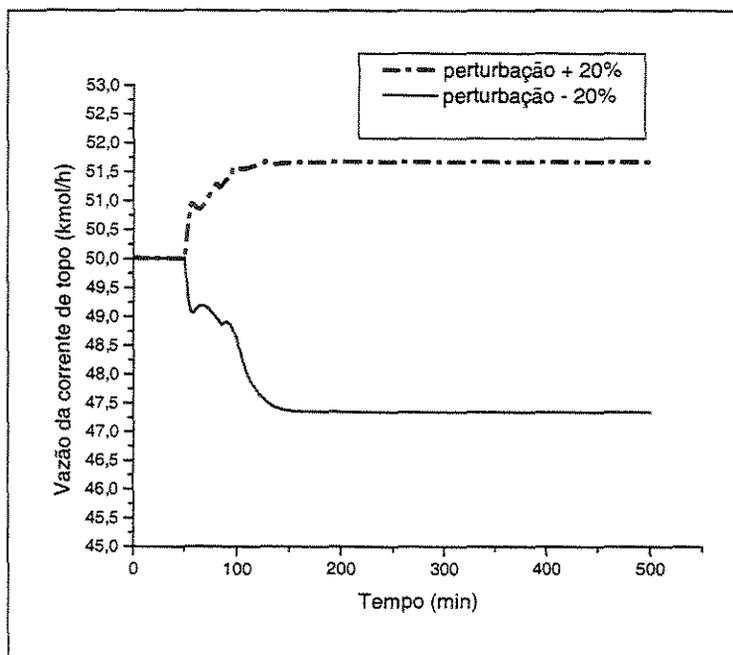


Figura 5.5: Vazão da corrente de topo

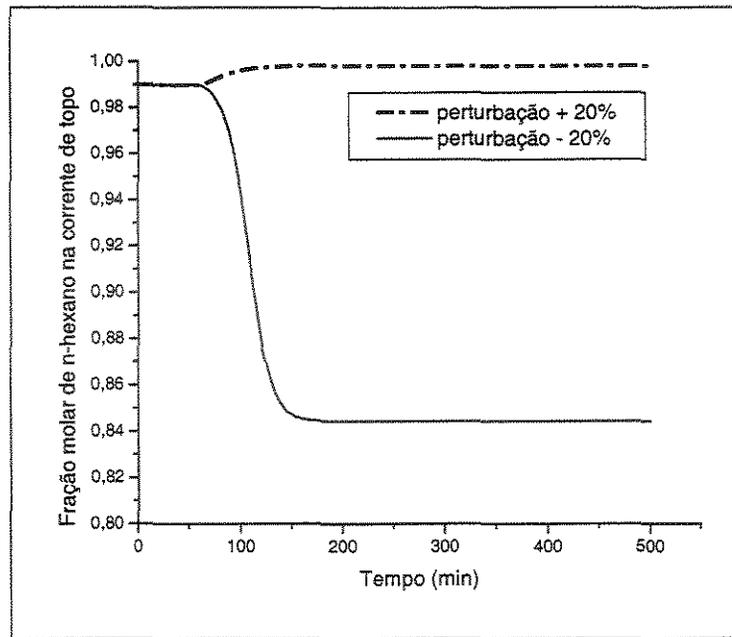


Figura 5.6: Fração molar de n-hexano na corrente de topo

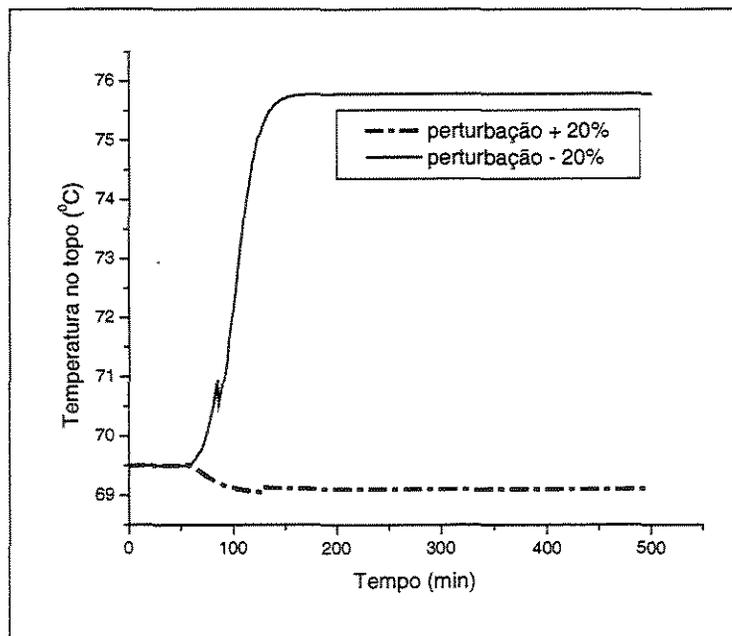


Figura 5.7: Temperatura no topo da coluna

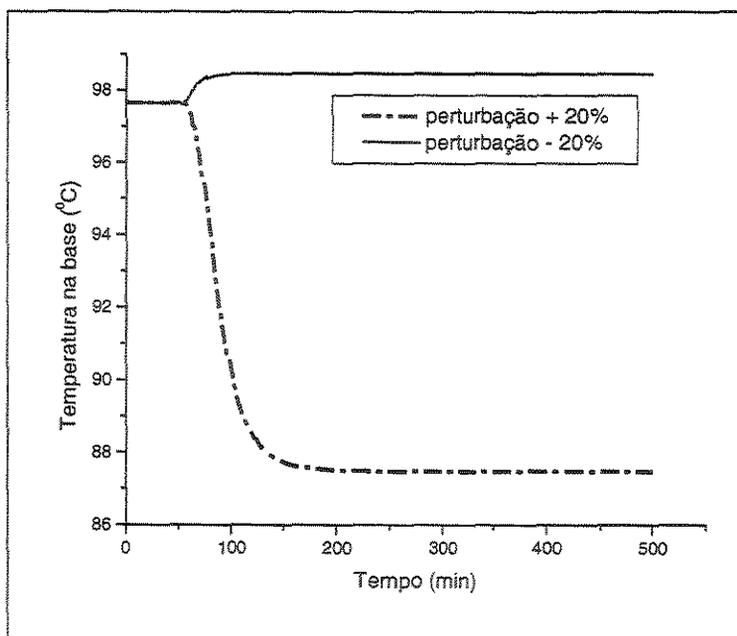


Figura 5.8: Temperatura na base da coluna

Com o aumento da quantidade do componente mais volátil, há um pequeno aumento na fração molar de n-hexano na corrente de topo (Figura 5.6) e redução da temperatura nesta corrente (Figura 5.7). Devido ao aumento da fração molar de n-hexano na alimentação, há uma redução da temperatura na base da coluna (Figura 5.8).

Com a redução do n-hexano na corrente de alimentação, provoca-se a redução da fração molar de n-hexano na corrente de topo (Figura 5.6). Há um aumento da temperatura no interior da coluna tanto na base (Figura 5.8) quanto no topo (Figura 5.7).

### 5.2.3 Perturbação na carga térmica do refeedor

As Figuras 5.9 a 5.12 mostram os perfis da coluna após a perturbação positiva e a negativa de 10% na energia fornecida ao refeedor.

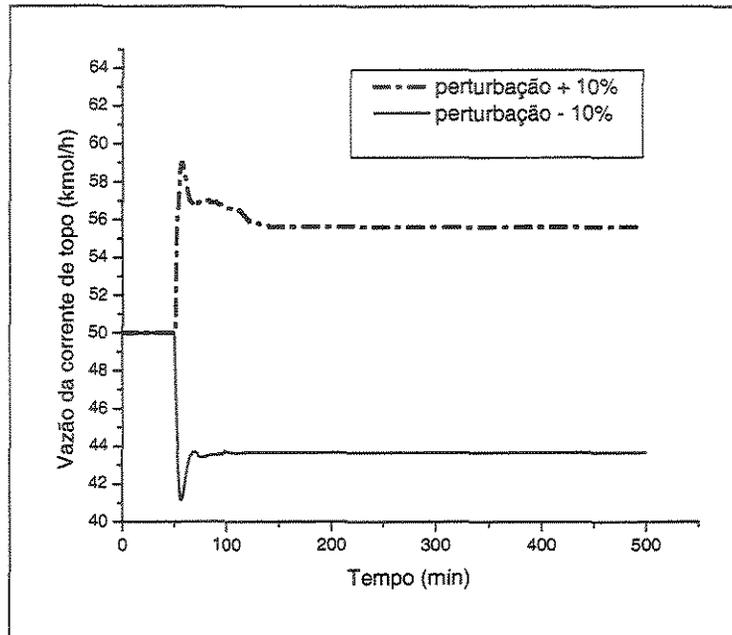


Figura 5.9: Vazão da corrente de topo

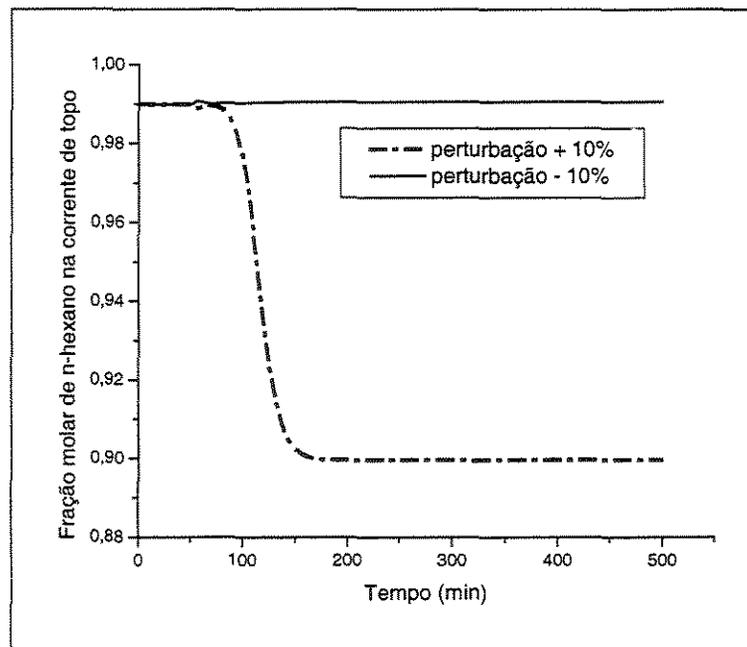


Figura 5.10: Fração molar de n-hexano na corrente de topo

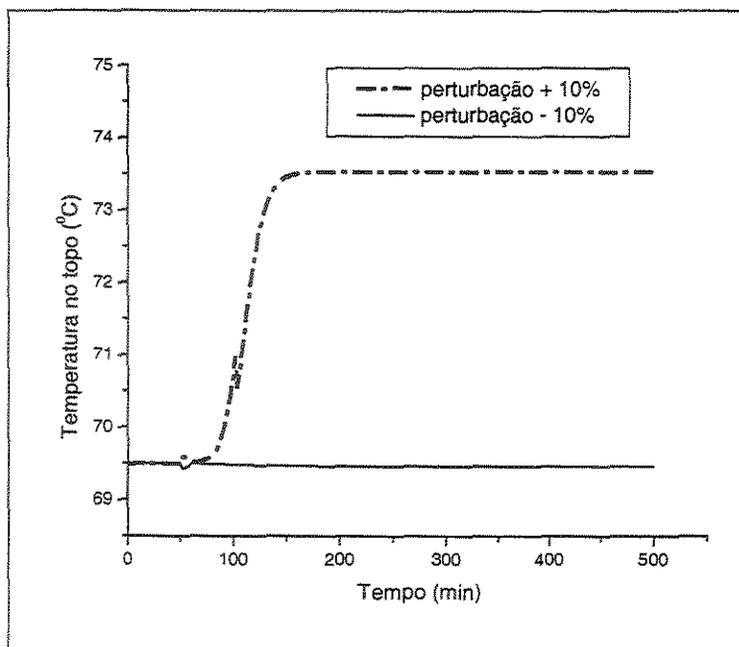


Figura 5.11: Temperatura no topo da coluna

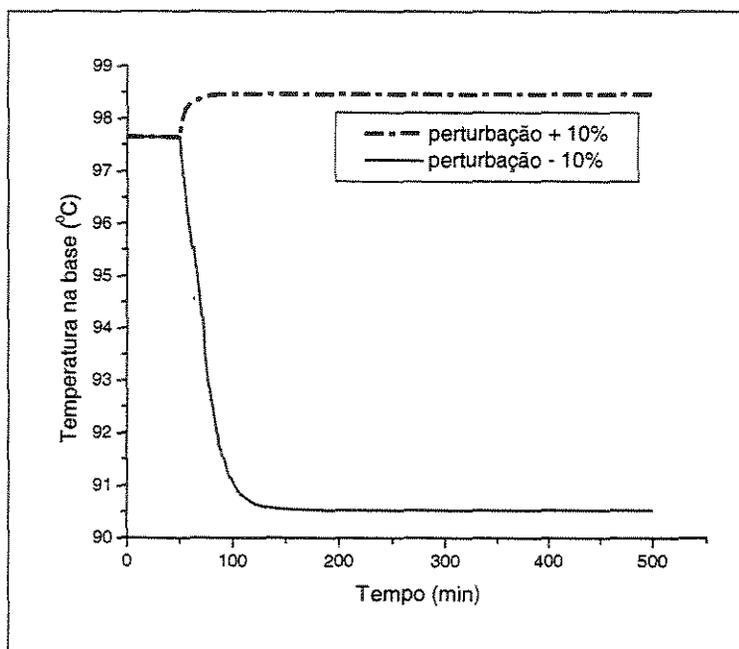


Figura 5.12: Temperatura na base da coluna

Com o aumento da quantidade de calor fornecida à coluna, mais líquido é vaporizado, portanto há um aumento do fluxo molar de vapor e um aumento da vazão de corrente de topo da coluna (Figura 5.9). Ocorre também o aumento da temperatura em toda a coluna (Figuras 5.11 e 5.12) e, conseqüentemente, diminuição da fração molar de n-hexano na corrente de topo (Figura 5.10).

Com a redução da carga térmica fornecida ao refeedor ocorre o comportamento oposto. Ocorre a diminuição da vazão da corrente de produto de topo (Figura 5.9) e diminuição da temperatura na base da coluna (Figura 5.12). A fração molar de *n*-hexano na corrente de topo (Figura 5.10) se mantém constante.

### 5.3 Sistema *n*-hexano/*n*-heptano/*n*-octano

Foi utilizada a simulação 1, item 3.3, Capítulo 3, no estado estacionário para as simulações no modo dinâmico. Aqui a característica importante é a presença de um componente intermediário em volatilidade.

#### 5.3.1 Perturbação na vazão de alimentação

Foram realizadas perturbações positiva (+ 10%) e negativa (- 10%) na vazão de alimentação da coluna de destilação, sem alterar a sua composição. A vazão de alimentação passa de 100 kmol/h para 110 kmol/h e 90 kmol/h, respectivamente.

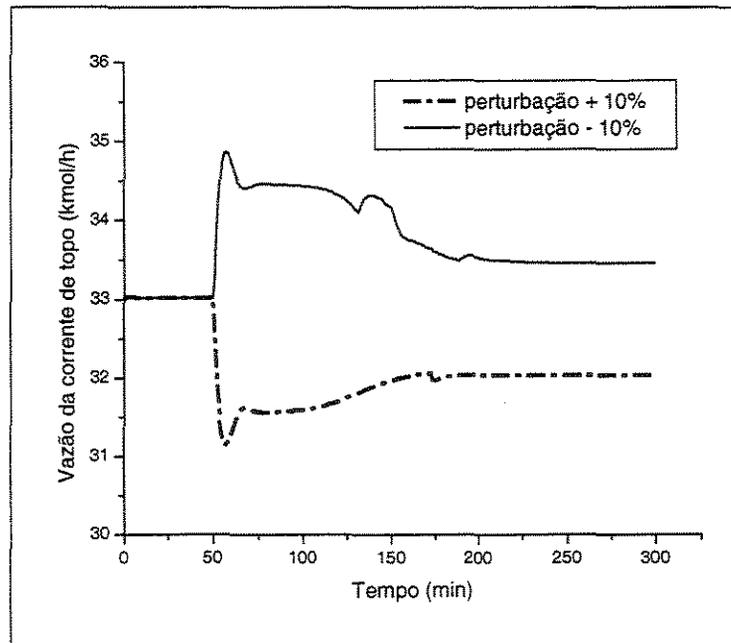


Figura 5.13: Vazão da corrente de topo

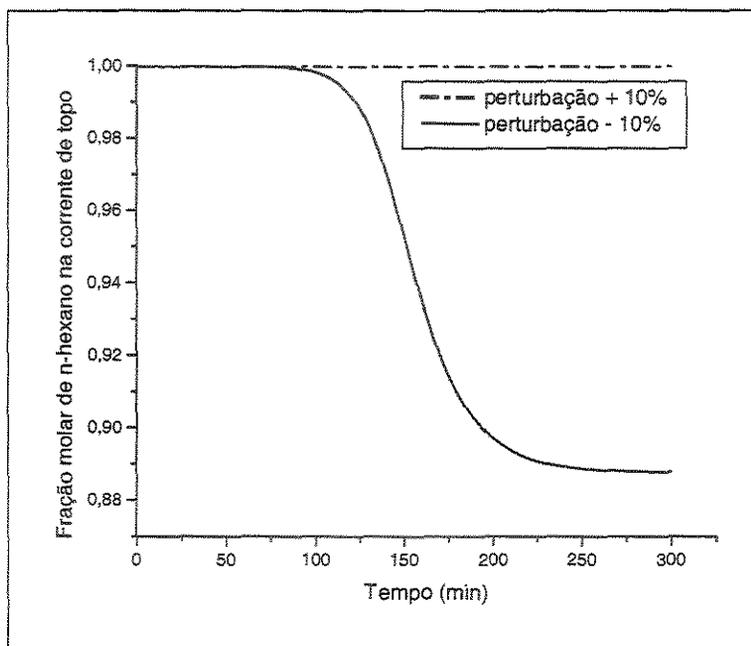


Figura 5.14: Fração molar de n-hexano na corrente de topo

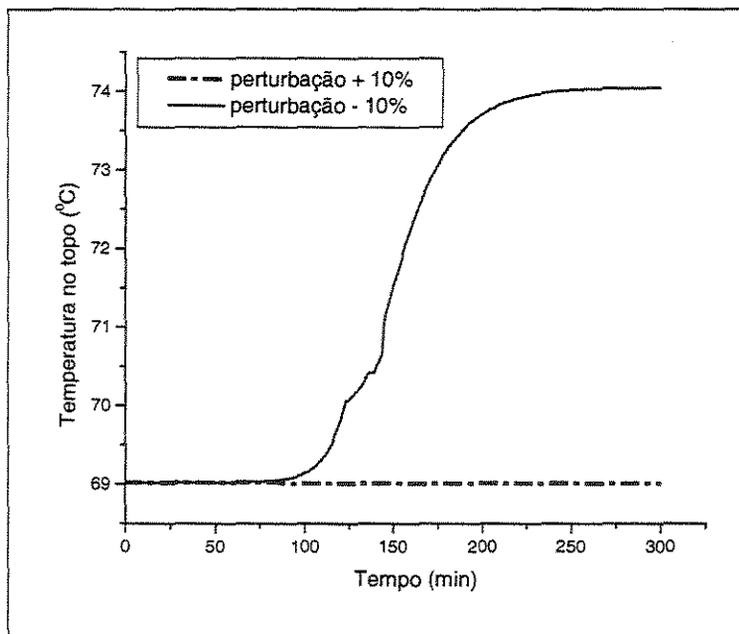


Figura 5.15: Temperatura no topo da coluna

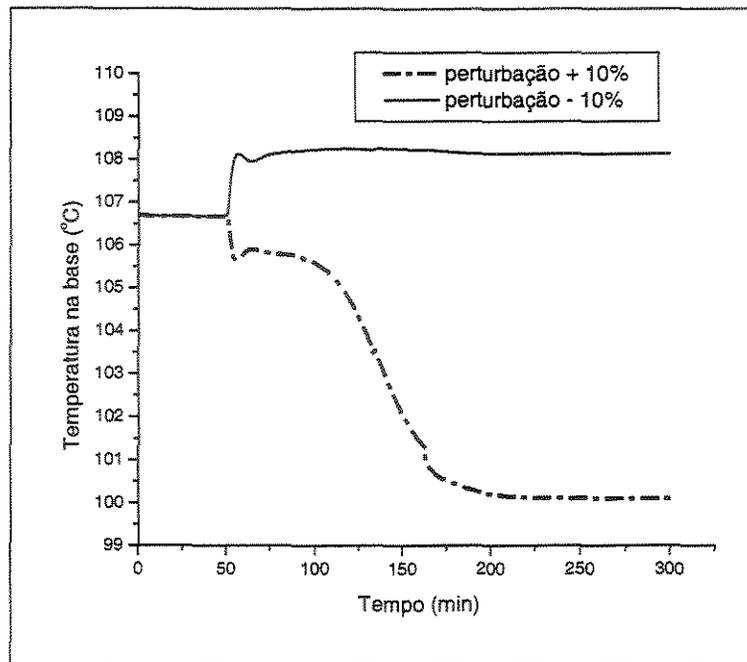


Figura 5.16: Temperatura na base da coluna

Com a perturbação positiva de 10% na vazão de alimentação, ocorre o aumento da vazão da corrente de topo (Figura 5.13). A fração molar de n-hexano (Figura 5.14) mantém-se constante e há a diminuição da temperatura na base da coluna (Figura 5.16). Com o aumento da vazão de alimentação, aumenta a quantidade de líquido no interior da coluna, o que provoca a diminuição da temperatura, pois o calor fornecido pelo refeedor permanece constante.

Aumentando-se a quantidade de líquido que entra na coluna e não se alterando o calor, há a diminuição da temperatura na coluna e o aumento da concentração do componente mais volátil na corrente do fundo e do topo.

Com a perturbação negativa de 10% na vazão de alimentação, ocorre a diminuição da vazão de produto de topo (Figura 5.13). A diminuição na quantidade do componente mais volátil (n-hexano) na corrente de alimentação provoca a sua diminuição na corrente de produto de topo (Figura 5.14). Com a redução de líquido alimentado na coluna, há um excesso de carga térmica que provoca um aumento de temperatura no interior da coluna (Figuras 5.15 e 5.16).

### 5.3.2 Perturbação na composição de alimentação

A composição do estado estacionário era fração molar de n-hexano/n-heptano/n-octano igual a 0,33/0,33/0,34, respectivamente. Perturbou-se a fração molar de n-hexano na alimentação positiva e negativamente. Para uma perturbação positiva, a composição de alimentação é: 0,5/0,1/0,4 e para uma perturbação negativa, a composição de alimentação é: 0,2/0,3/0,5. Os perfis da coluna são mostrados da Figura 5.17 a 5.20.

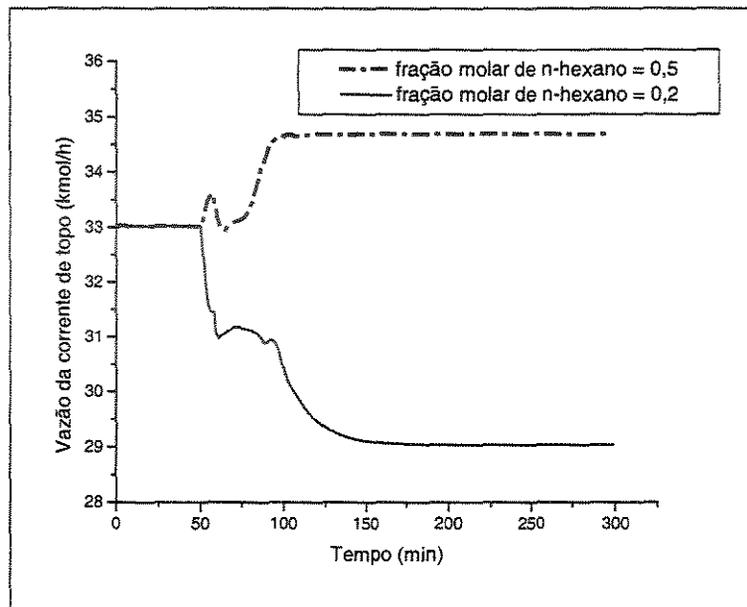


Figura 5.17: Vazão da corrente de topo

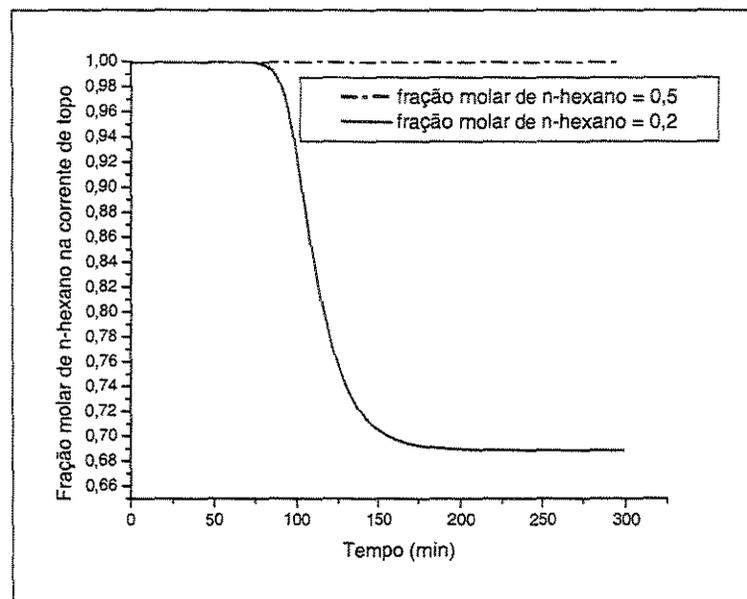


Figura 5.18: Fração molar de n-hexano na corrente de topo

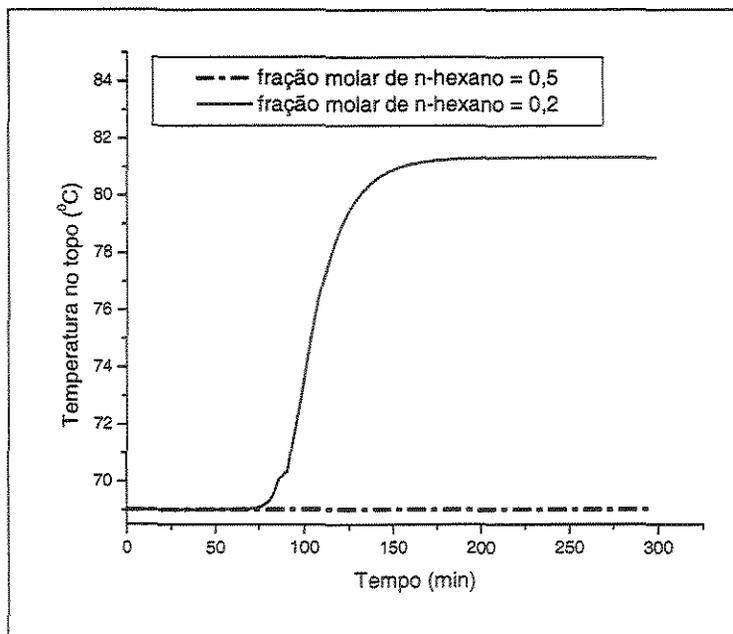


Figura 5.19: Temperatura no topo da coluna

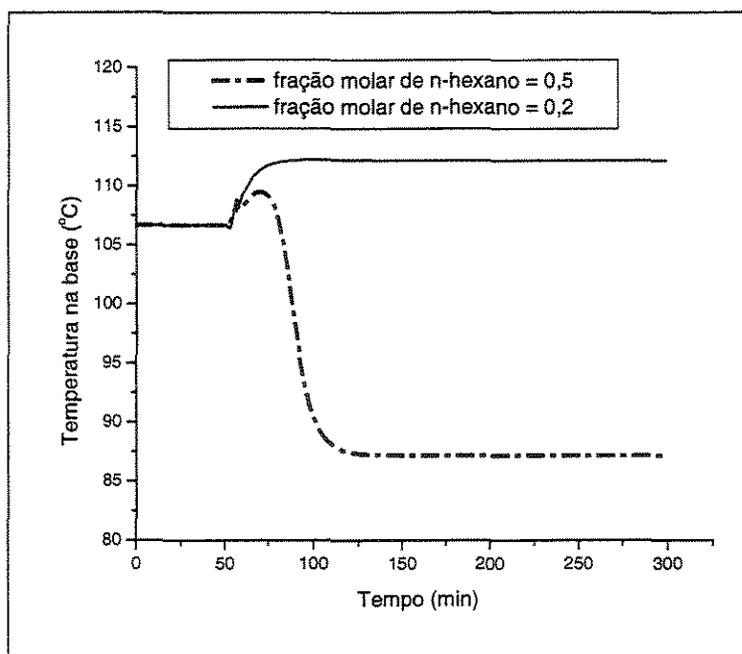


Figura 5.20: Temperatura na base da coluna

Com a perturbação positiva na composição de alimentação ocorre o aumento da vazão da corrente de produto de topo (Figura 5.17) devido ao aumento do componente mais volátil. A fração molar de n-hexano na corrente de topo (Figura 5.18) permanece constante. Devido a maior quantidade de n-hexano

na base da coluna, a temperatura da base diminuiu (Figura 5.20). Mantendo a carga térmica no refeedor constante nem todo n-hexano é vaporizado para o topo da coluna.

Com a perturbação negativa na composição de alimentação ocorre a diminuição na vazão de alimentação (Figura 5.17) e da fração molar de n-hexano na corrente de topo (Figura 5.18), devido à vaporização do n-heptano. Com a menor quantidade de n-hexano alimentada na coluna e mantendo a carga térmica no refeedor constante, há um aumento da temperatura em toda a coluna (Figuras 5.19 e 5.20).

### 5.3.3 Perturbação na carga térmica do refeedor

Foram provocadas uma perturbação positiva (+ 10%) e uma negativa (- 10%) na carga térmica do refeedor.

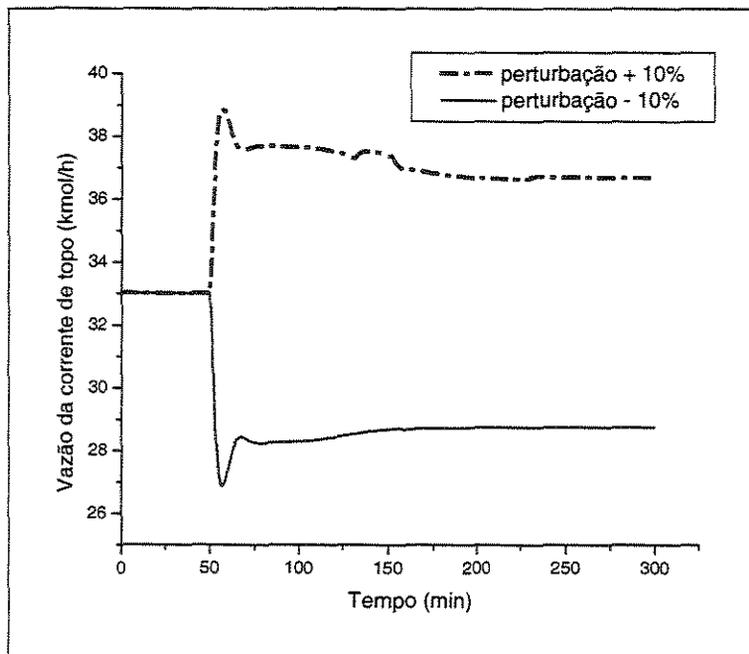


Figura 5.21: Vazão da corrente de topo

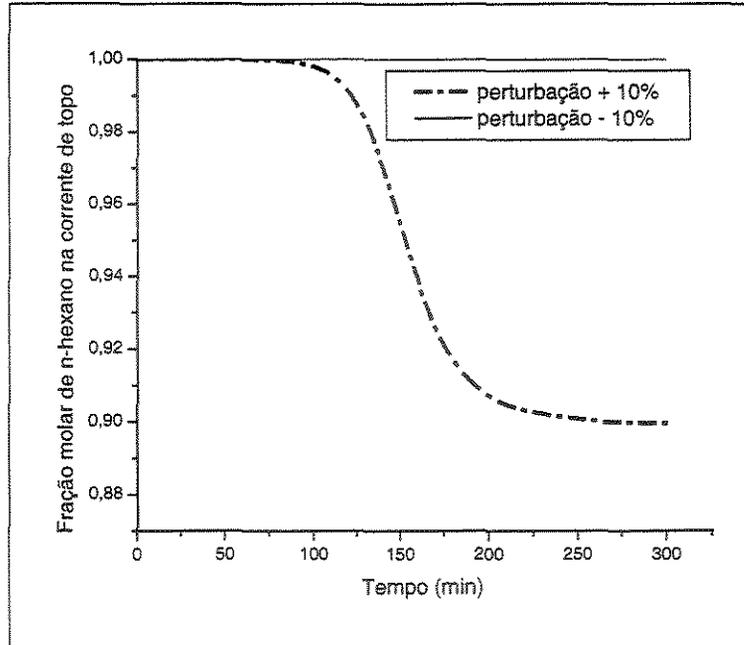


Figura 5.22: Fração molar de n-hexano na corrente de topo

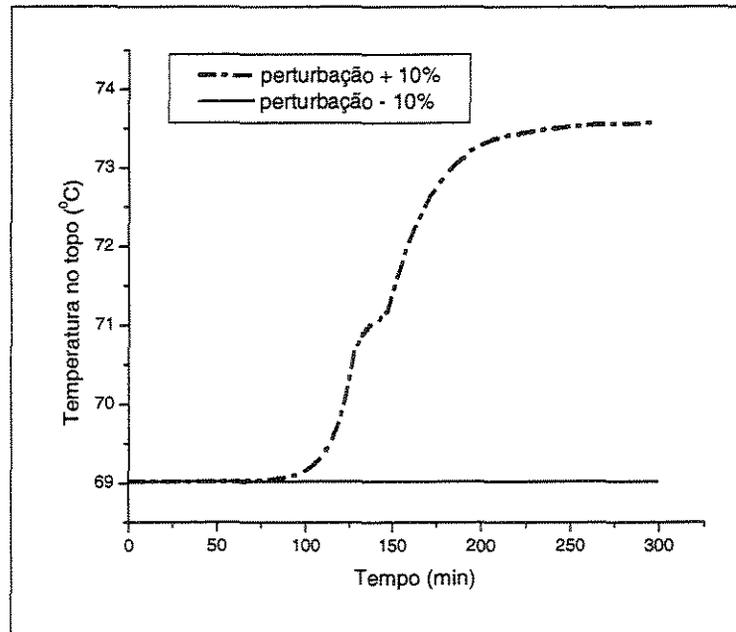


Figura 5.23: Temperatura no topo da coluna

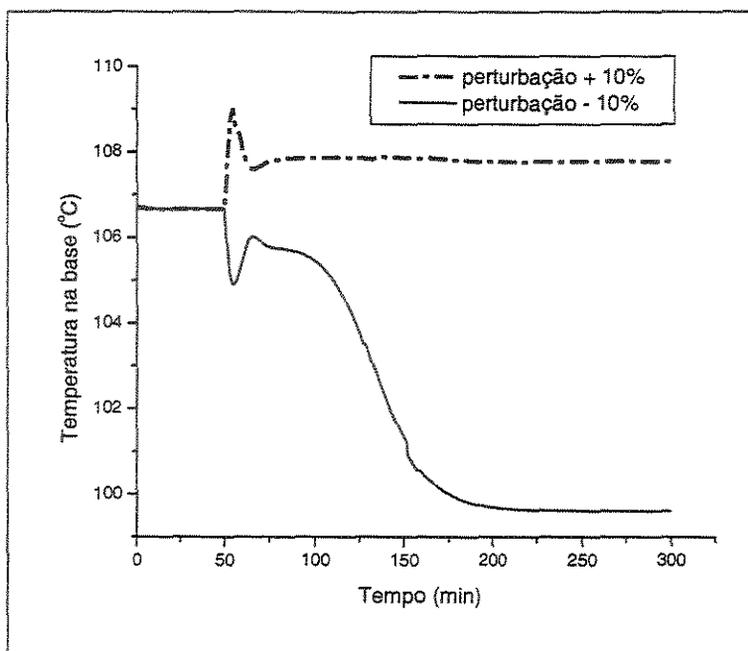


Figura 5.24: Temperatura na base da coluna

Com a perturbação positiva (+ 10%) na carga térmica do refeedor, ocorreu um aumento da vazão da corrente de topo (Figura 5.21), pois ocorre um aumento no fluxo molar de vapor em toda a coluna em relação ao estado estacionário anterior. O aumento da carga térmica provocou um aumento da vaporização dos componentes menos voláteis tendo como consequência à redução da fração molar de n-hexano na corrente de topo (Figura 5.22). Ocorre também o aumento da temperatura em toda a coluna (Figuras 5.23 e 5.24).

Devido à perturbação negativa (- 10%) na carga térmica do refeedor, houve a redução da vazão da corrente de topo (Figura 5.21). A fração molar de n-hexano no topo se manteve constante (Figura 5.22). Houve a redução da temperatura na base da coluna (Figura 5.24).

#### 5.4 Conclusão

Com o aumento da vazão da corrente de alimentação, a carga térmica do refeedor torna-se insuficiente para manter a vaporização necessária. O oposto ocorre quando a vazão de alimentação diminui, ou seja, a carga térmica se torna maior. Para os dois sistemas, as respostas às perturbações positiva e negativa na vazão de alimentação foram semelhantes.

A perturbação positiva na composição de alimentação provoca o aumento da concentração do componente mais volátil no interior da coluna. A temperatura na base diminuiu devido à maior quantidade de n-hexano na base da coluna que não é vaporizado totalmente. A energia térmica do refeedor não é suficiente para vaporizá-lo. Com uma perturbação negativa, os efeitos da perturbação são contrários aos efeitos da perturbação positiva.

Com o aumento no calor fornecido ao refeedor, mais líquido é vaporizado no interior da coluna e a temperatura aumenta em toda a coluna. Esse aumento provoca um maior vaporização, inclusive dos componentes mais voláteis. Consequentemente, ocorre uma diminuição da fração molar de n-hexano na corrente de topo. Quando se reduz a quantidade de calor, as respostas dinâmicas são inversas das obtidas com o aumento da quantidade de calor no refeedor.



## **Capítulo 6 – Simulação dinâmica para o processo de destilação azeotrópica homogênea**

### ***6.1 Introdução***

A dinâmica de colunas de destilação azeotrópicas é mais complexa que a de colunas de destilação binárias ou convencionais, devido à presença do solvente e à não idealidade do sistema.

Andersen et al. (1991) estudaram a dinâmica de coluna de destilação azeotrópica homogênea no caso onde o azeótropo de mínimo ponto de ebulição é separado por meio de um solvente de alto ponto de ebulição e compararam os resultados com os obtidos para uma destilação binária. O sistema estudado por Andersen et al. (1991) foi acetona (1)/ heptano (2)/tolueno (3) e foram realizadas perturbações na vazão de solvente.

### ***6.2 Caso estudo: Sistema etanol / água / etileno glicol***

Para a simulação em modo dinâmico foi utilizada a simulação 1 em modo estacionário do item 4.3, com o objetivo de avaliar o efeito das perturbações, positiva e negativa nas dinâmicas do processo de destilação extrativa. A vazão da corrente de alimentação, vazão de solvente e perturbação na carga térmica do refeedor foram perturbadas no tempo (t) igual a 50 minutos.

#### ***6.2.1 Perturbação na vazão de alimentação***

Foram provocadas perturbação de 10% positiva e 10% negativa. O aumento e a redução da vazão de alimentação foram realizados para um tempo de 50 minutos.

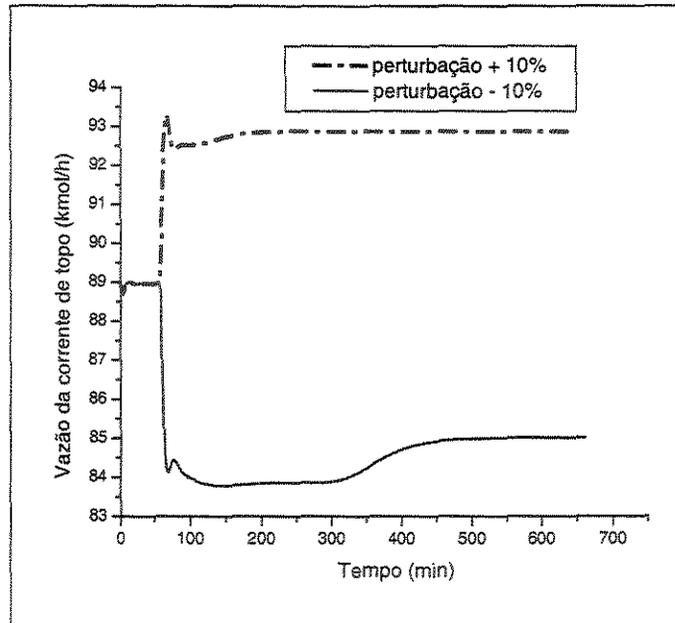


Figura 6.1: Vazão da corrente de topo

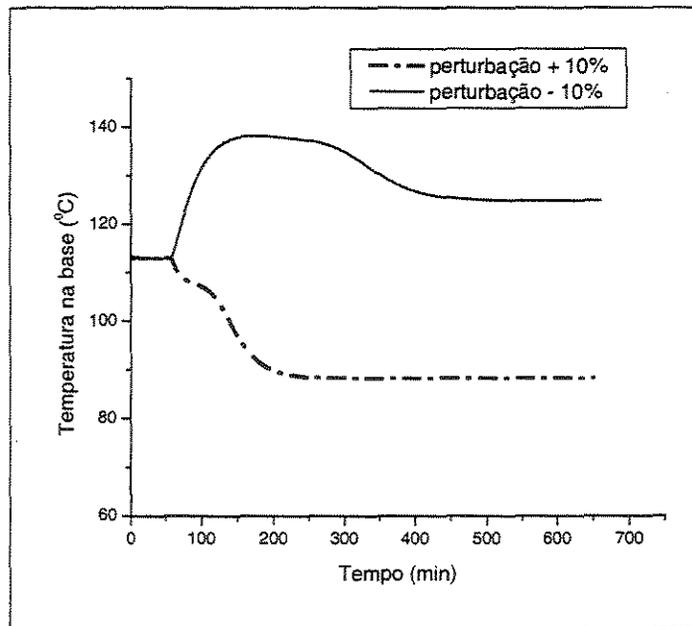


Figura 6.2: Temperatura na base da coluna

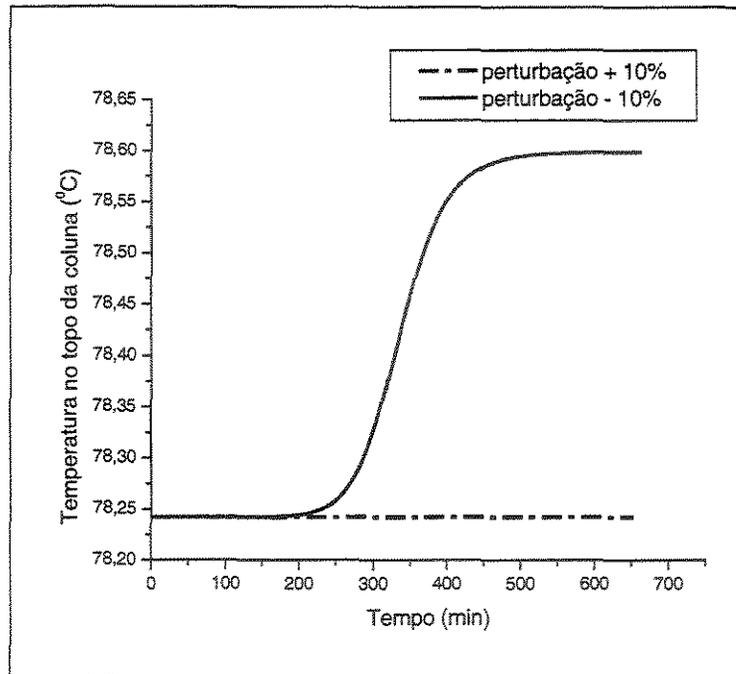


Figura 6.3: Temperatura no topo da coluna

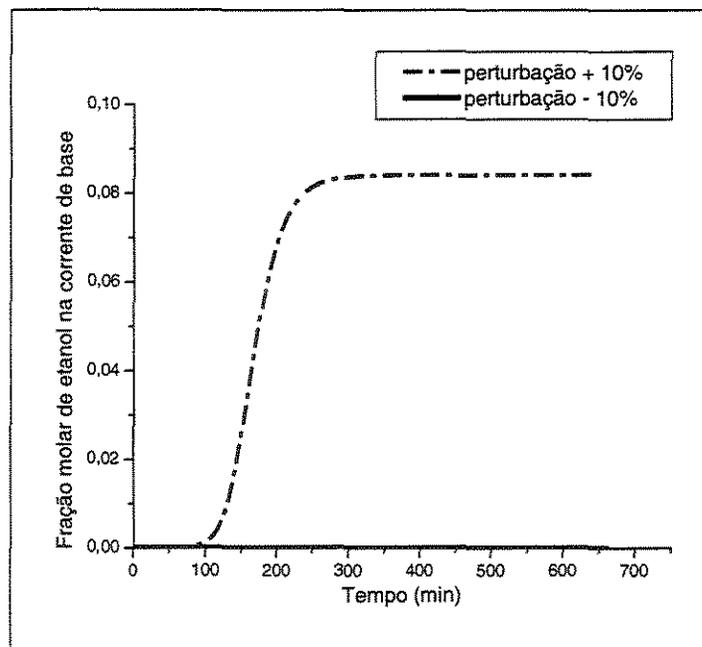


Figura 6.4: Fração molar de etanol da corrente de base

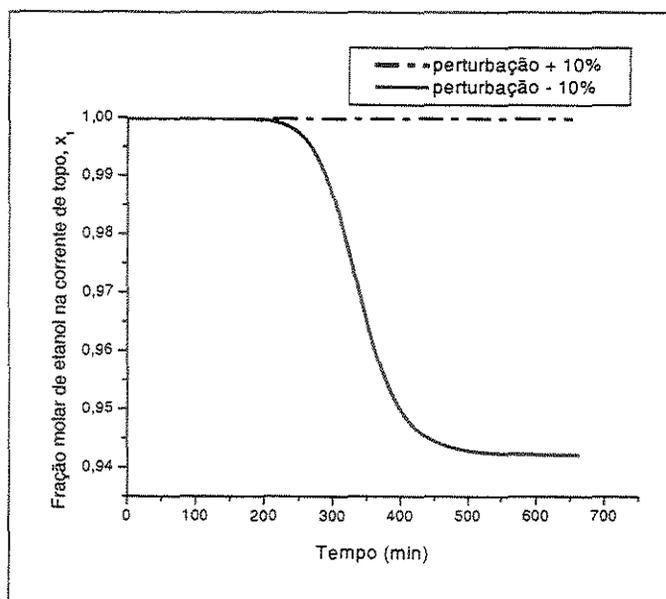


Figura 6.5: Fração molar de etanol da corrente de topo

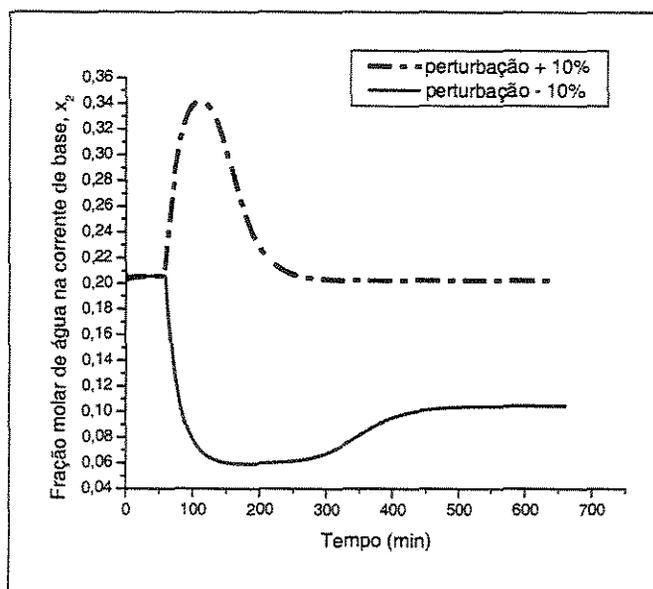


Figura 6.6: Fração molar de água da corrente de fundo

Quando a vazão de alimentação foi aumentada, a carga térmica do refeedor, que se manteve constante, tornou-se insuficiente para manter a vaporização necessária. Comportamento contrário foi observado quando a vazão foi reduzida.

Com o aumento da vazão da corrente de alimentação ocorreram modificações na base da coluna. Ocorreu um aumento na fração molar de água na

corrente de produto de fundo da coluna (Figura 6.6). A fração molar de água apresenta uma inversão. Ocorre o mesmo comportamento nos resultados obtidos por Brito (1997).

Observa-se um aumento na fração molar de etanol na corrente de produto de fundo (Figura 6.4) quando ocorre uma perturbação positiva de +10% na vazão de alimentação.

No topo da coluna pouco se observa, segundo Brito. A carga térmica do refeedor não é suficiente para vaporizar a quantidade de água a mais que entra no sistema, de modo que, praticamente, toda a água a mais, sai pela base da coluna, pouco interferindo no meio e no topo. A fração molar de etanol no topo se mantém inalterada. Brito observou que as respostas são rápidas e que há uma diminuição da temperatura com o aumento da vazão da corrente do binário. A diminuição na temperatura na base e topo da coluna (Figuras 6.2 e 6.3) é resultado do aumento da fração molar de etanol na base, pois o aumento na fração molar da água é pequeno.

Quando a vazão da corrente de alimentação foi reduzida, a coluna inteira sofreu modificações. No início, ocorre a diminuição da fração molar de água na base (Figura 6.6) devido à redução da quantidade de água alimentada na coluna. Porém após um tempo, a água passa a ser vaporizada e sai pelo topo da coluna, alterando a fração molar de etanol no topo (Figura 6.5), que diminui de cerca de 0,999 para 0,94. Em relação à base, o topo apresenta um atraso.

Quando se reduziu a vazão de alimentação é como se a carga térmica do refeedor tivesse sido aumentada, pois a quantidade de alimentação é menor que a projetada para tal carga.

Ocorre um aumento na temperatura do topo da coluna (Figura 6.3) devido ao aumento da água vaporizada na coluna. As alterações no topo da coluna não ocorrem imediatamente após a perturbação, há um certo intervalo, pois as alterações ocorrem primeiro na base da coluna.

### 6.2.2 Perturbação na vazão de solvente

A vazão de solvente sofreu perturbações positiva (+ 10%) e negativa (-10%). Uma variação na vazão do solvente causará alteração na concentração do solvente em toda a coluna.

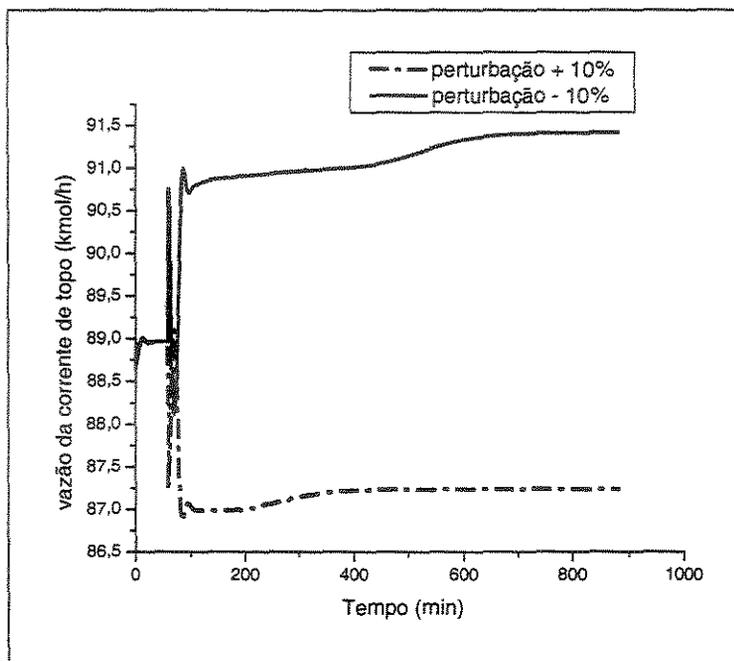


Figura 6.7: Vazão da corrente de topo

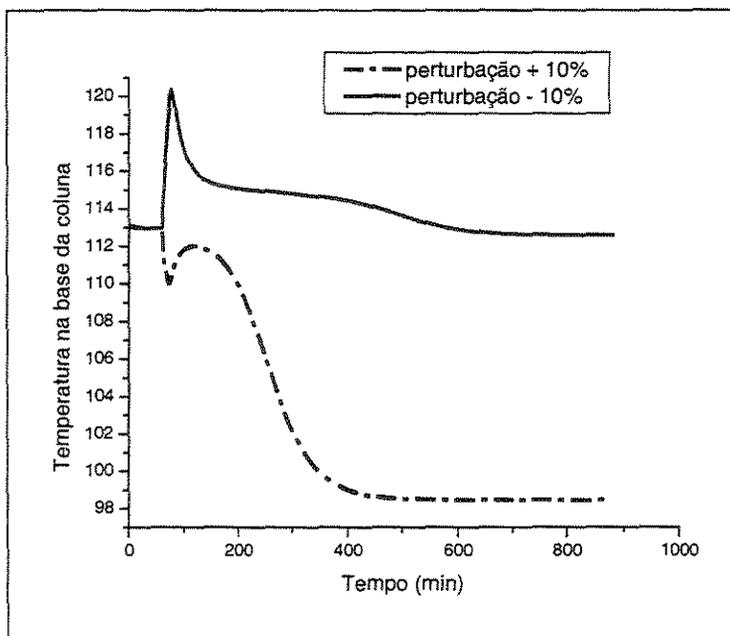


Figura 6.8: Temperatura na base da coluna

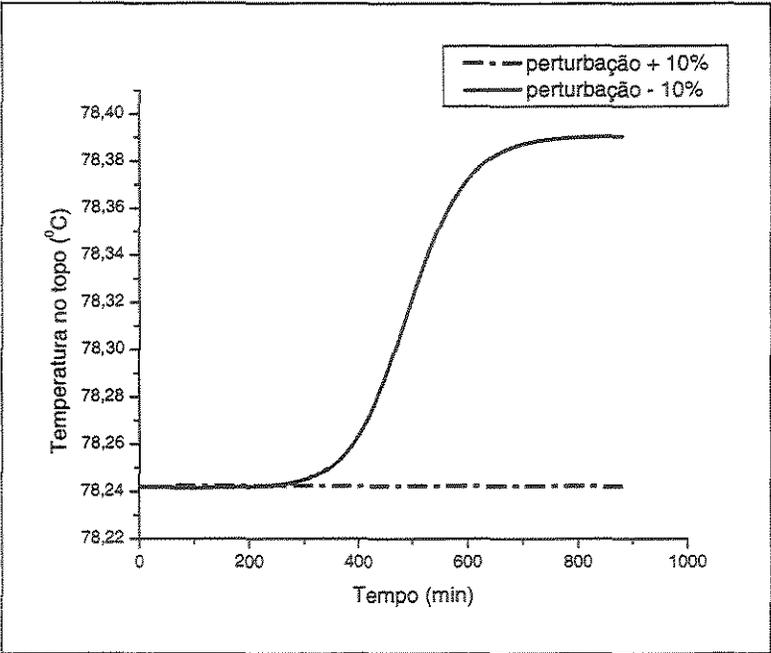


Figura 6.9: Temperatura no topo da coluna

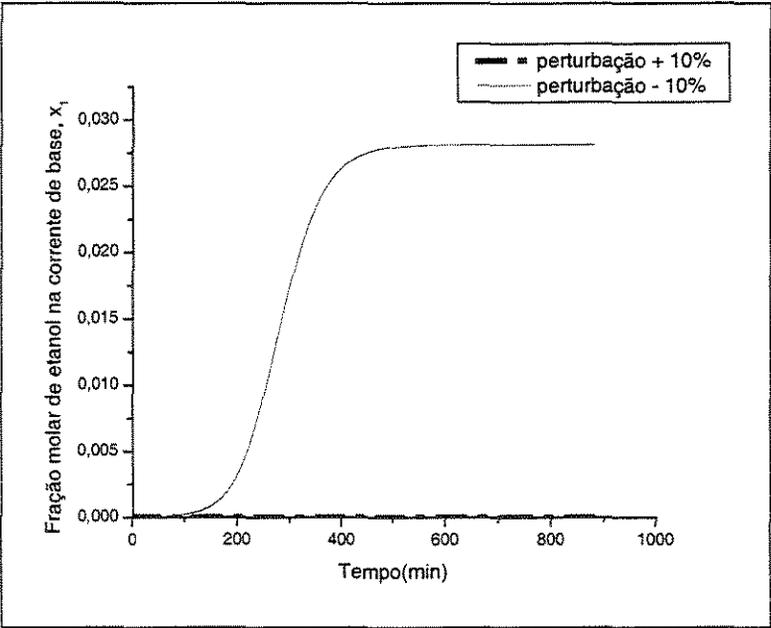


Figura 6.10: Fração molar de etanol da corrente de base

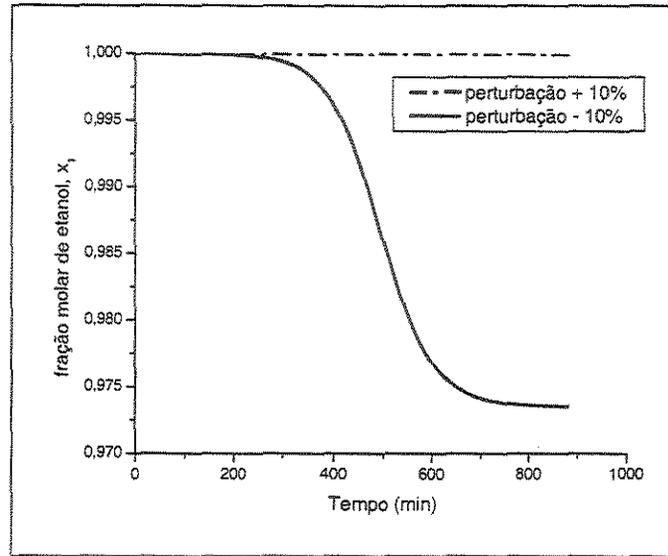


Figura 6.11: Fração molar de etanol na corrente de topo

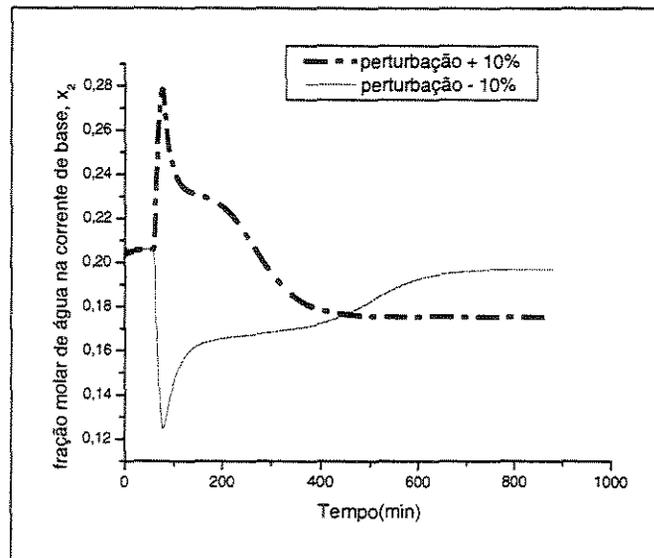


Figura 6.12: Fração molar de água na corrente de base

O etileno glicol apresenta ponto de ebulição extremamente elevado. Isto faz com que o aumento na vazão deste componente, não cause a contaminação do produto de topo. A diminuição da vazão fará com que a região de extração seja

menos eficiente. As respostas são rápidas, na base da coluna para o aumento na vazão do solvente.

Observa-se tanto em Brito quanto nesta dissertação, que há um aumento na fração molar de água na corrente de fundo (Figura 6.12). Porém, depois de um certo tempo, a fração molar de água começa a cair.

Em Brito (1997), a corrente de topo apresenta um aumento na concentração do etanol obtido. Contudo, a variação é pequena. No caso simulado, a concentração de etanol mantém-se constante (Figura 6.11). Porém, este já era próximo de 1.

A diminuição na temperatura da base da coluna ocorre devido ao aumento da fração molar da água. No entanto, depois de um certo tempo, a fração molar de água começa a cair e a temperatura não o faz.

Com a redução da vazão de solvente na coluna, é observada uma diminuição da fração molar de água na base seguida de uma inversão. Há uma diminuição na quantidade de líquido na base da coluna. Como a energia térmica fornecida ao refeedor permanece constante, a água é vaporizada diminuindo a pureza obtida na corrente de topo (Figura 6.11). A diminuição da qualidade do produto de topo, somente é observada depois de um período de tempo. A fração molar de etanol na corrente da base sofre um aumento, indicando perda de etanol pela base (Figura 6.10).

Com a redução da vazão do solvente ocorre um aumento na temperatura da base da coluna (Figura 6.8) e após um certo tempo esta começa a cair e se estabiliza próxima à temperatura antes de sofrer a perturbação. A temperatura do topo da coluna aumenta com a perturbação negativa de - 10% na vazão de alimentação (Figura 6.9).

### **6.2.3 Perturbação na carga térmica do refeedor**

A carga térmica do refeedor normalmente é utilizada como variável manipulada. A principal função da carga térmica é a manutenção das especificações da composição do produto de base. A modificação na carga térmica é realizada através da variação na vazão de vapor para o refeedor. Uma

das grandes dificuldades na utilização de solventes de alto ponto de ebulição em processos de destilação extrativa é a necessidade de utilizar vapor de alta pressão.

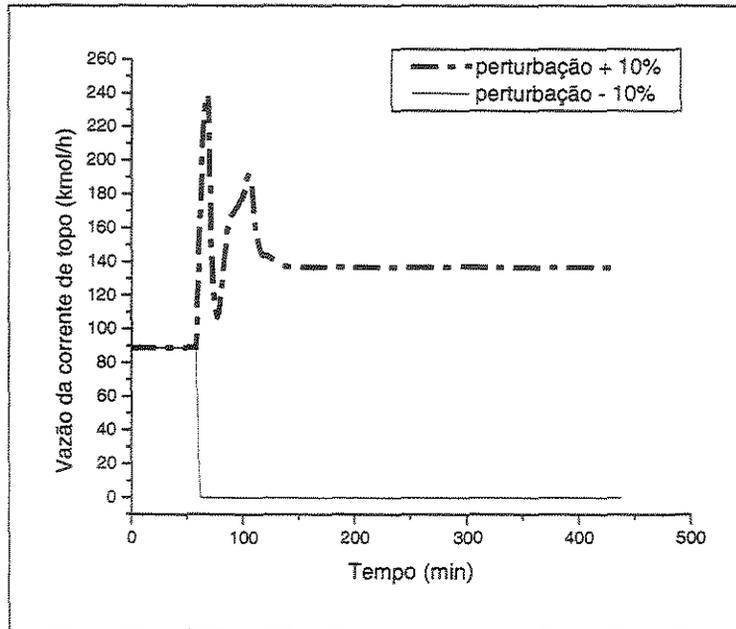


Figura 6.13: Vazão de etanol versus tempo

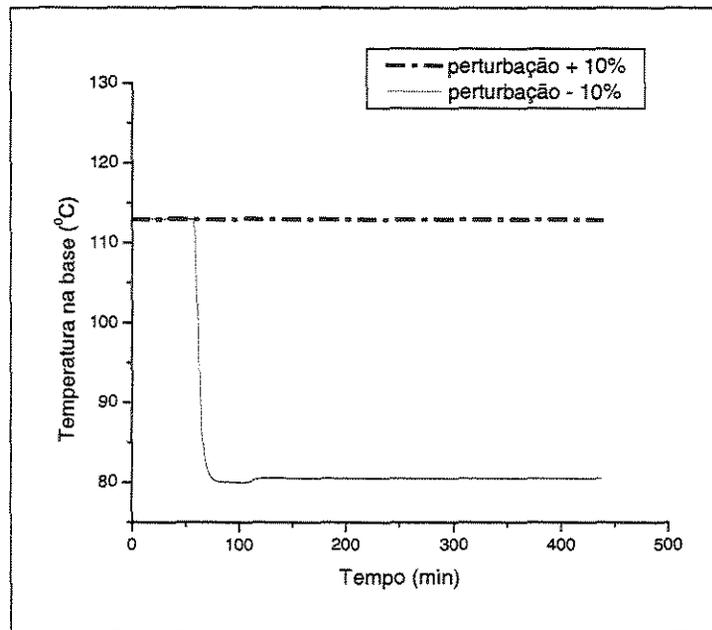


Figura 6.14: Temperatura da base versus tempo

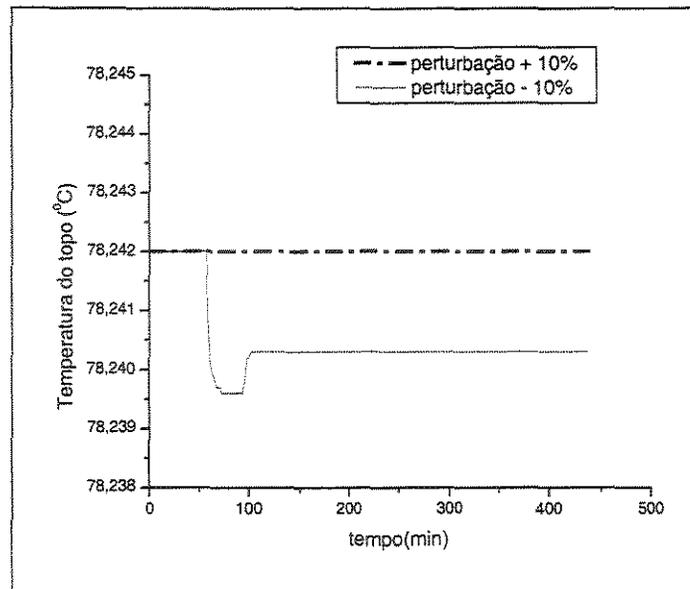


Figura 6.15: Temperatura do topo versus tempo

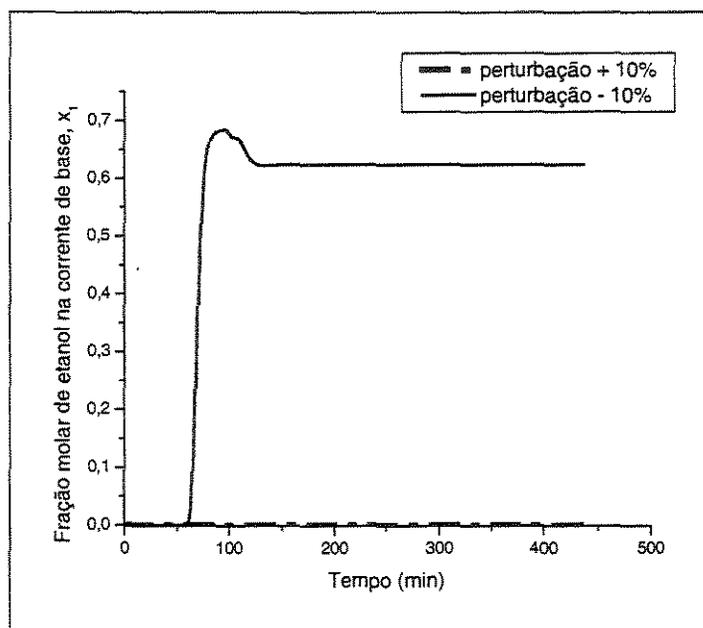


Figura 6.16: Fração molar de etanol da corrente de base

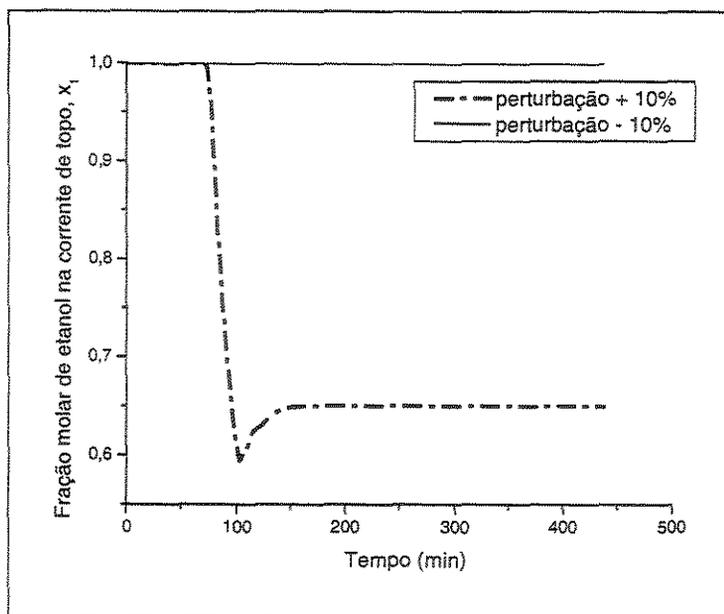


Figura 6.17: Fração molar de etanol da corrente de topo

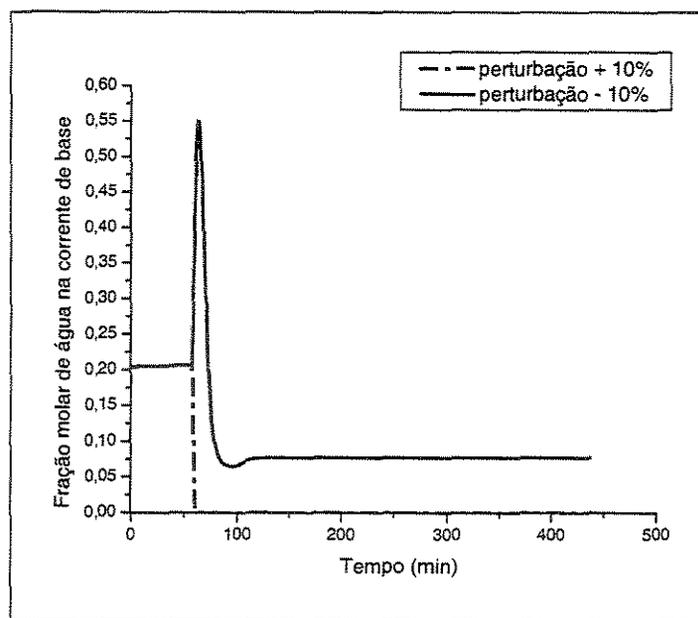


Figura 6.18: Fração molar de água da corrente de base

Com o aumento da carga térmica, a água que se encontra na base passa a ser vaporizada com maior intensidade. A água vaporizada na base da coluna sai como produto de topo prejudicando a qualidade deste. Ocorre, também, o aumento da vazão da corrente de topo. A fração molar de etanol na corrente de base mantém-se constante. Ocorre uma diminuição na fração molar de etanol

(Figura 6.17) na corrente de topo devido a maior vaporização de água. Esta alteração não ocorre imediatamente após a perturbação. A temperatura da base da coluna mantém-se constante (Figura 6.14).

Com a diminuição da carga térmica, observa-se uma inversão na resposta da fração molar de água, o valor final é abaixo do valor obtido antes da perturbação (Figura 6.18). Isto significa perda de etanol pela base da coluna, ou seja, há um aumento na fração molar de etanol (Figura 6.16). Não há alteração na qualidade do produto de topo da coluna (Figura 6.17). Há um aumento da fração molar de etanol no produto da corrente de base.

Há uma pequena diminuição na temperatura de topo, mas é muito pequena, pode-se dizer que é constante.

Com a diminuição na carga térmica do refeedor, há a diminuição no valor da temperatura da base. A carga térmica não é suficiente para vaporizar todo o líquido que há na coluna.

### 6.3 Caso estudo: etanol/água/tetraetileno glicol

#### 6.3.1 Perturbação na vazão de alimentação

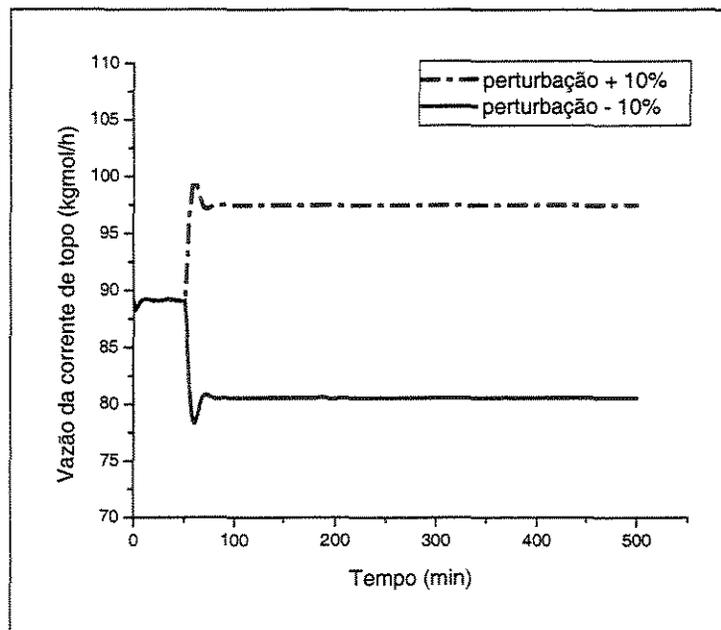


Figura 6.19: Vazão da corrente de topo

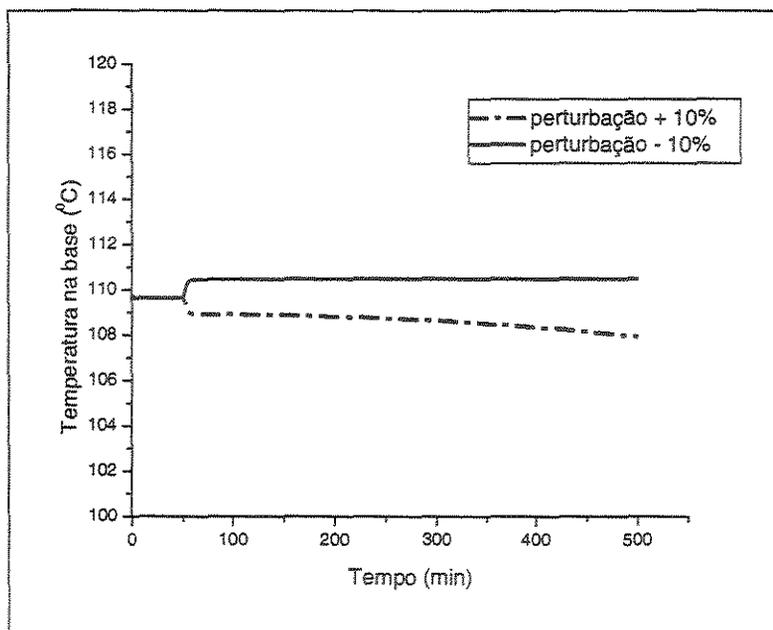


Figura 6.20: Temperatura na base da coluna

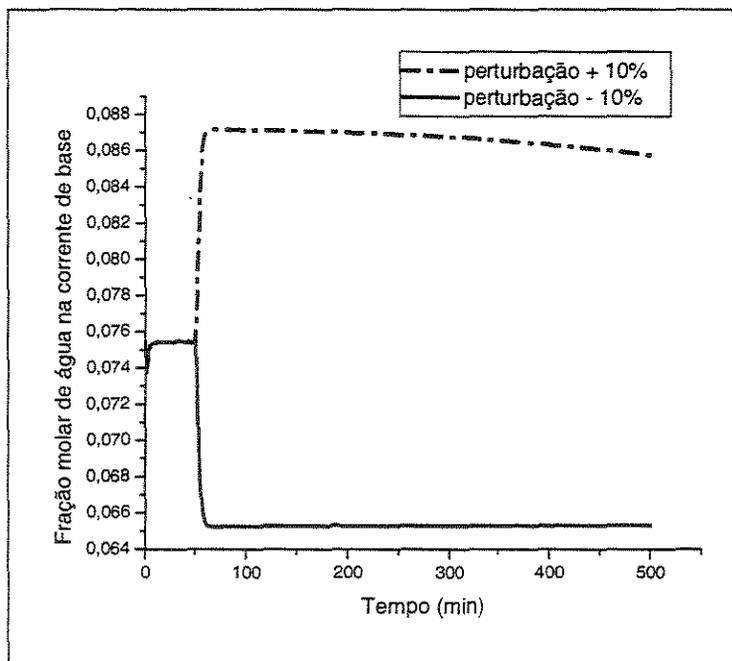


Figura 6.21: Fração molar de água da corrente de base

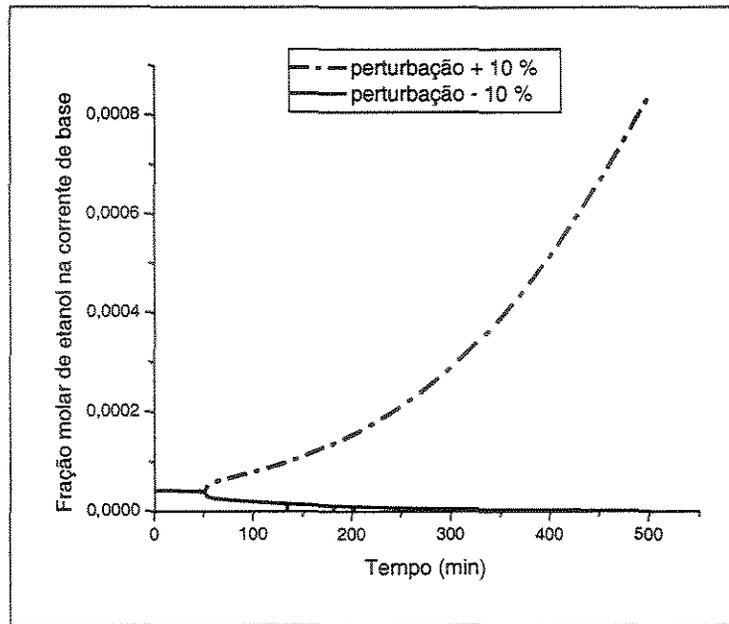


Figura 6.22: Fração molar de etanol da corrente de base

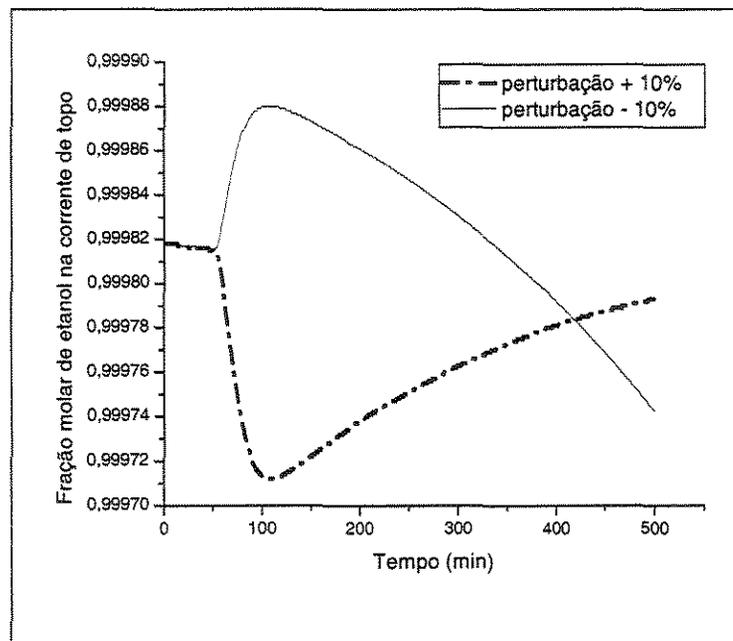


Figura 6.23: Fração molar de etanol da corrente de topo

Com o aumento da vazão de alimentação houve uma pequena redução na temperatura da base da coluna (Figura 6.20). Houve um pequeno decréscimo na fração molar de etanol na corrente de topo. As alterações ocorreram na quarta casa decimal. Houve também um aumento na fração molar de água na corrente de produto de fundo (Figura 6.23).

Com a redução da vazão de alimentação, há um aumento na fração molar de etanol na corrente do produto de topo (Figura 6.22). As respostas às perturbações são rápidas. Em compensação, há uma diminuição da fração molar de etanol no produto de fundo (Figura 6.21).

O tempo de resposta para atingir um novo estado estacionário após a perturbação é menor para o etileno glicol do que para o tetraetileno glicol. Para os dois solventes, com o aumento da vazão de alimentação, a carga térmica foi mantida constante, a energia fornecida ao refeedor torna-se insuficiente para vaporizar o líquido que entrou a mais na coluna. Isto diminui a vaporização de água e etanol para o topo da coluna, diminuindo a pureza do produto de topo (etanol).

### 6.3.2 Perturbação na vazão de solvente

A vazão de solvente foi perturbada positiva e negativamente em 10%. As Figuras 6.24 a 6.29 mostram os perfis da coluna após estas perturbações.

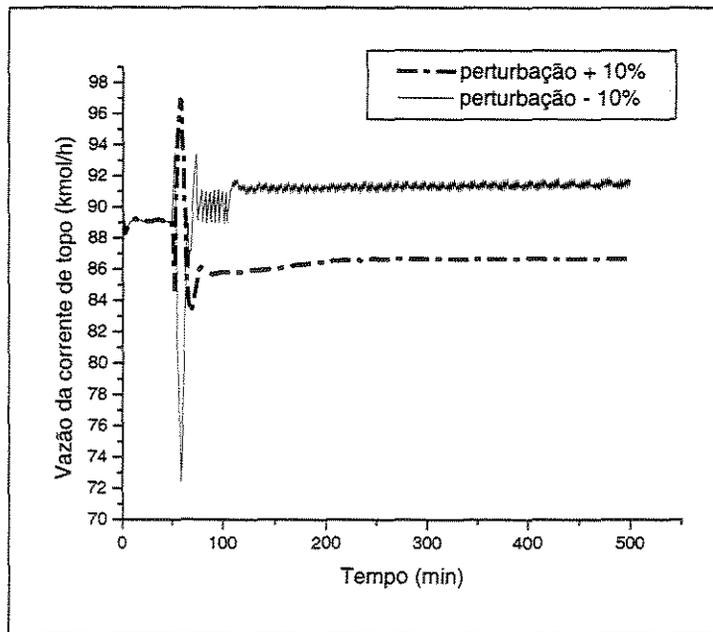


Figura 6.24: Vazão da corrente de topo

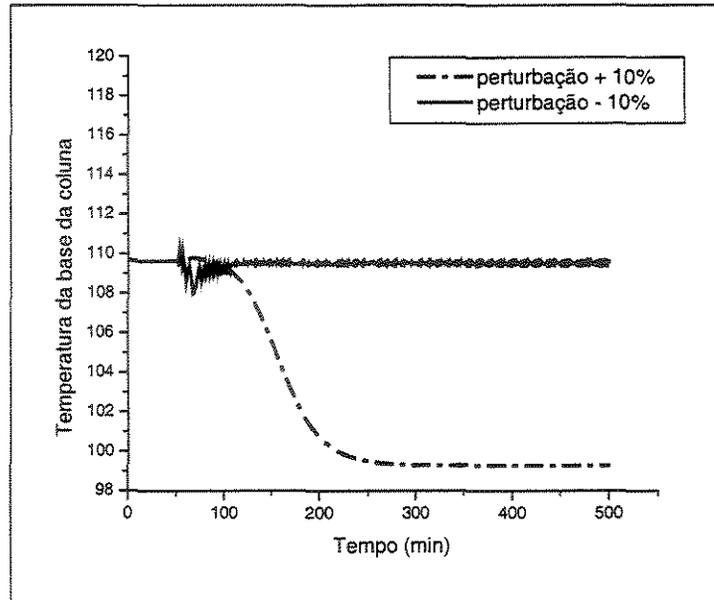


Figura 6.25: Temperatura na base da coluna

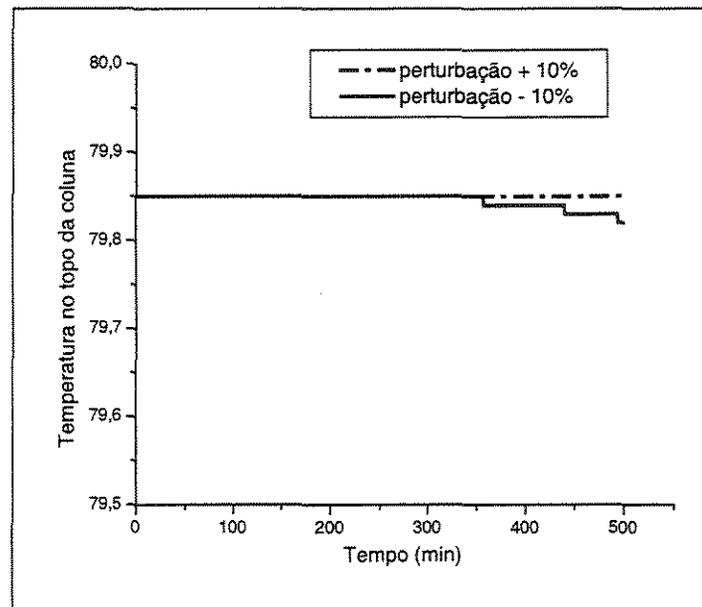


Figura 6.26: Temperatura no topo da coluna

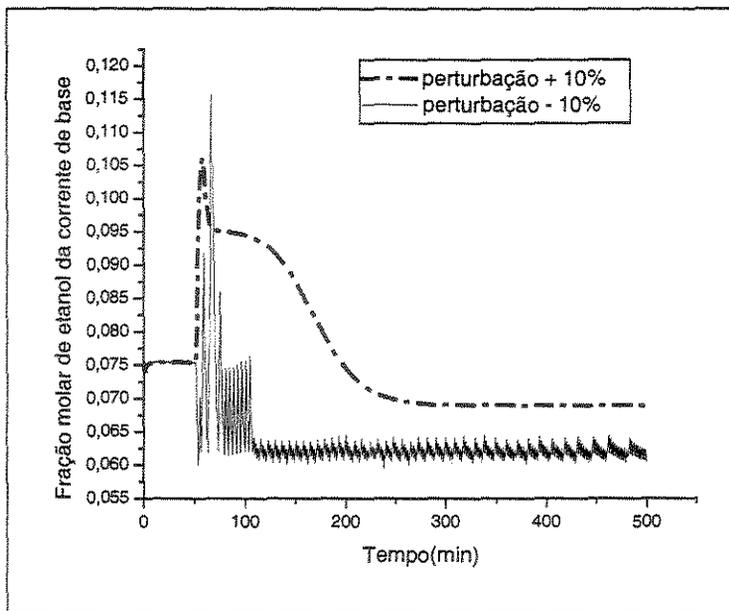


Figura 6.27: Fração molar de etanol da corrente de base

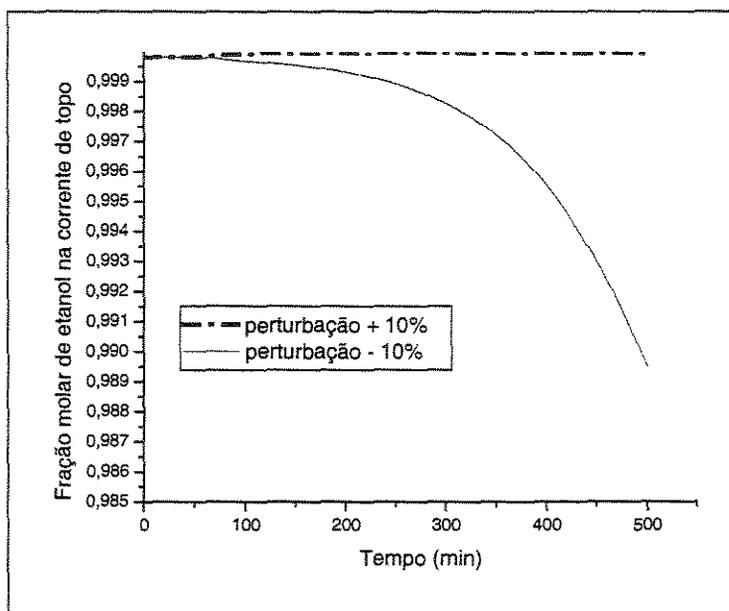


Figura 6.28: Fração molar de etanol da corrente de topo

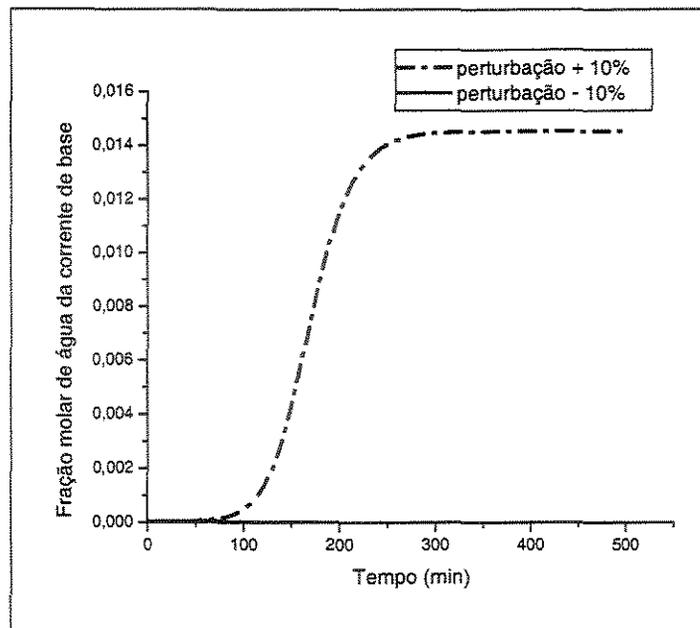


Figura 6.29: Fração molar de água na corrente de base

Com o aumento da vazão de solvente na coluna de destilação azeotrópica homogênea, a resposta da coluna é oscilatória para a vazão de etanol. Há uma redução na vazão de etanol de 89 kmol/h para 86 kmol/h.

O tetraetileno glicol é um solvente de alto ponto de ebulição, portanto, o aumento na sua vazão de alimentação não irá contaminar a corrente de topo etanol.

Com o aumento da vazão de solvente num primeiro momento, ocorre o aumento da fração molar de etanol seguida de uma redução da fração molar de etanol na corrente de produto de fundo. Houve também um aumento na fração molar de água na corrente de fundo (Figura 6.29).

A temperatura da base da coluna diminui por causa do aumento da fração molar de água no fundo da coluna (Figura 6.25).

A temperatura do topo (Figura 6.26) não se altera uma vez que o tetraetileno glicol possui um ponto de ebulição elevado e não chega ao topo da coluna.

Com a redução da vazão de alimentação do solvente, a vazão da corrente de topo (Figura 6.24) sofreu grandes oscilações, ocorrendo um aumento de sua

vazão. Porém, com a redução de fluxo de solvente houve uma diminuição na fração molar de etanol no topo (Figura 6.28), pois o solvente não é suficiente para provocar a separação dos componentes da mistura binária azeotrópica etanol (1) /água (2).

A fração molar de etanol sofre uma redução devido à diminuição da vazão de etanol, resultante de uma vaporização da água para o topo da coluna.

A fração molar de água no fundo permanece constante (Figura 6.29). A temperatura na base da coluna permanece constante, pois não há alteração na composição da corrente de fundo (Figura 6.25).

O sistema etanol (1)/água (2)/ tetraetileno glicol (3) sofre o efeito de oscilações nas curvas de resposta após a perturbação negativa na vazão de solvente. O sistema utilizando etileno glicol como solvente não sofre estas oscilações.

### 6.3.3 Perturbação na carga térmica do refeedor

A energia fornecida ao refeedor foi perturbada positiva (+10%) e negativamente (-10%) e os perfis da coluna são mostrados nas Figuras 6.30 a 6.35.

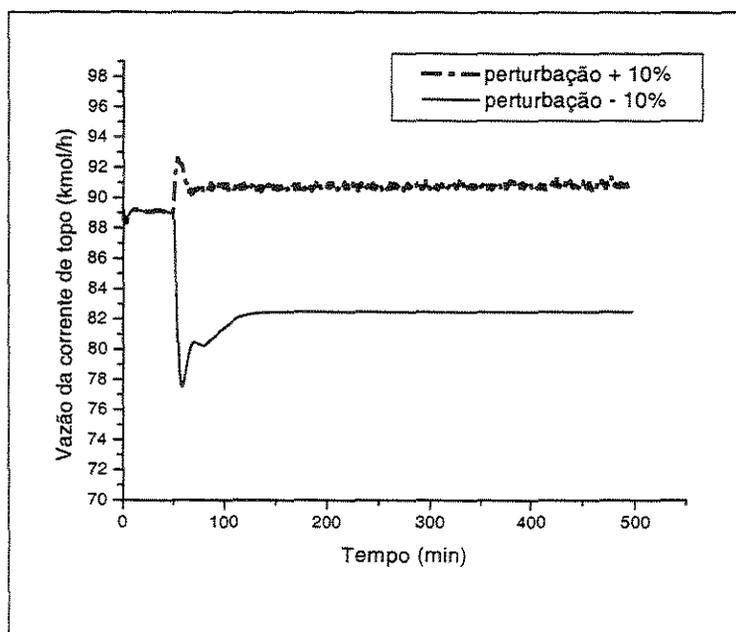


Figura 6.30: Vazão da corrente de topo

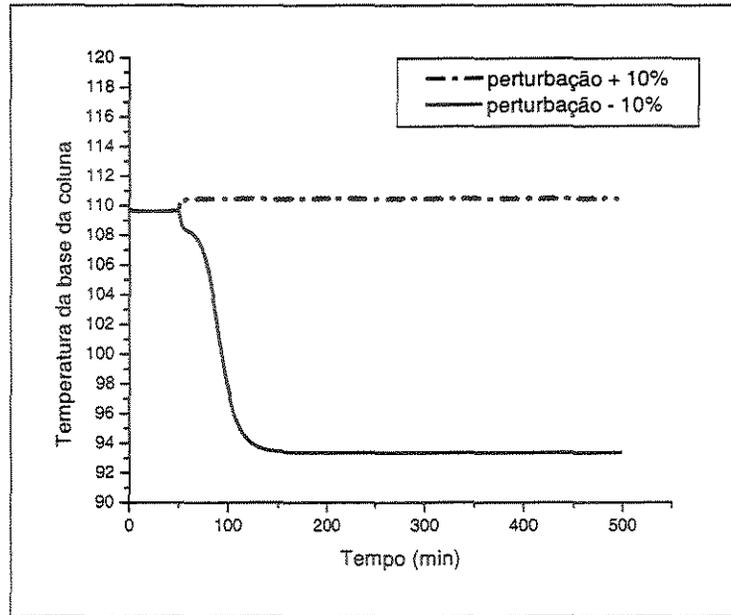


Figura 6.31: Temperatura na base da coluna

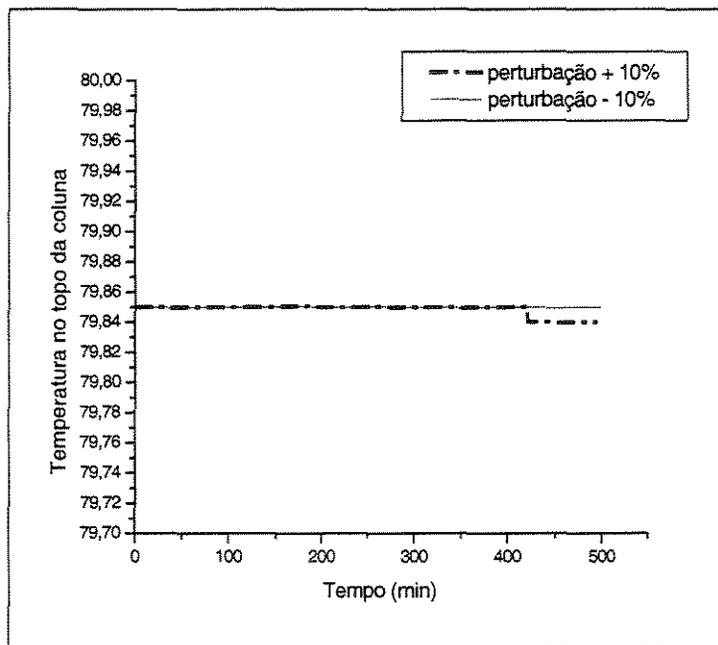


Figura 6.32: Temperatura no topo da coluna

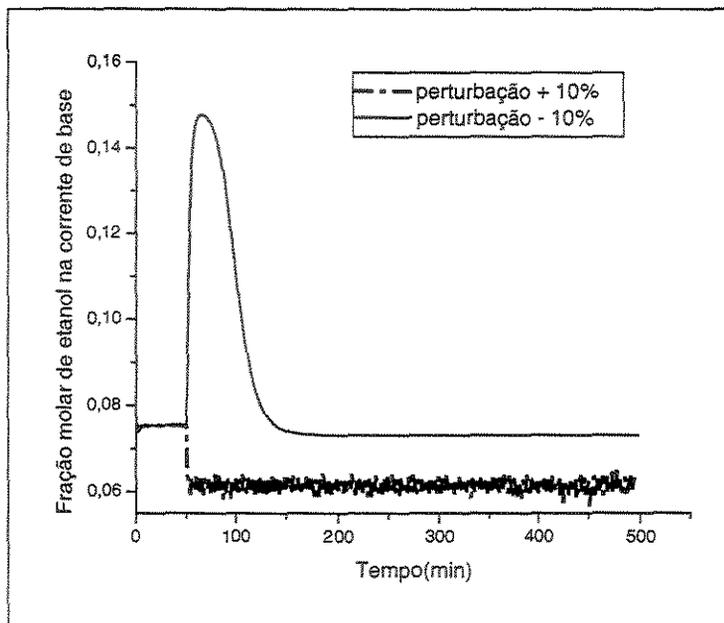


Figura 6.33: Fração molar de etanol na corrente de base

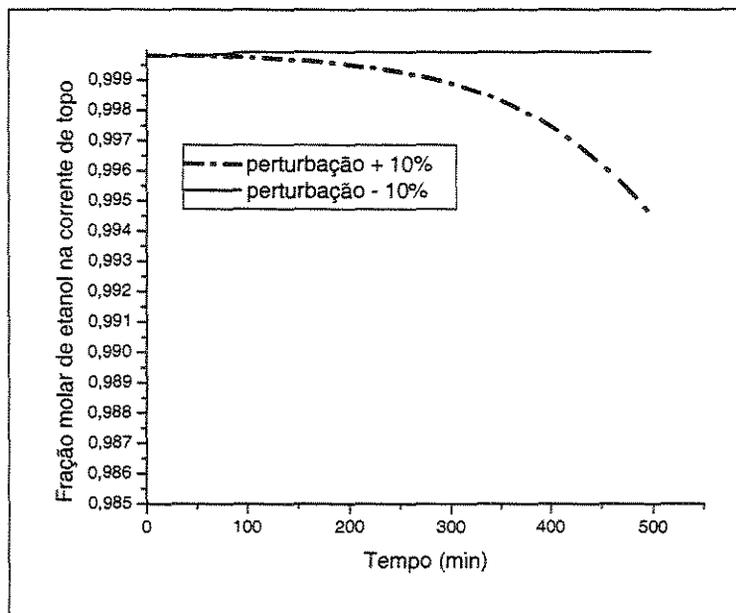


Figura 6.34: Fração molar de etanol na corrente de topo

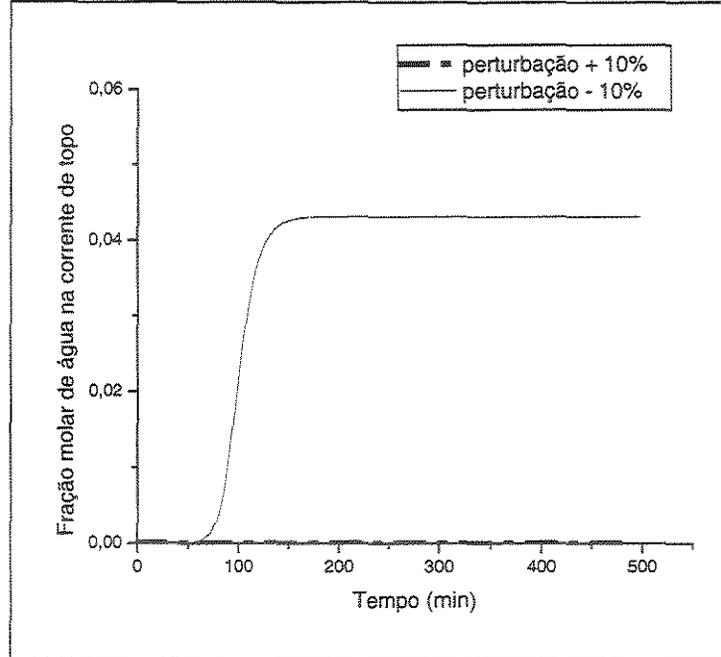


Figura 6.35: Fração molar de água na corrente de topo

Com o aumento da carga térmica fornecida ao refeedor, há um aumento de 89 para 91 kmol na vazão de etanol (Figura 6.30). O aumento da carga térmica provoca uma maior vaporização da água no fundo da coluna e, conseqüentemente, há a diminuição da fração molar de etanol na corrente de topo (Figura 6.34). Há uma diminuição da fração molar de etanol na corrente de fundo (Figura 6.33). A temperatura da base e do topo mantém-se constantes (Figuras 6.31 e 6.32).

Com a redução da carga térmica, há a redução da vazão da corrente de topo (Figura 6.30), pois não há energia suficiente para vaporizar todo o etanol presente na coluna.

Apesar da redução da vazão, a fração molar de etanol (Figura 6.34) permanece constante. Com a redução da carga térmica, há um aumento na fração molar de água, pois esta fica retida no fundo da coluna. A fração de etanol mantém-se constante. Há uma redução da temperatura da base da coluna (Figura 6.31), devido à maior presença de água no fundo e menor carga térmica fornecida.

A coluna que utiliza o solvente etileno glicol é mais sensível a perturbação na energia fornecida ao refeedor que a coluna que utiliza o tetraetileno glicol. Na primeira coluna ao se perturbar positivamente a carga térmica observa-se uma grande perda na pureza de etanol na corrente de topo. O que não acontece com a coluna que utiliza o tetraetileno glicol.

#### **6.4 Conclusão**

O aumento da vazão de alimentação, mantendo a energia fornecida ao refeedor constante, provoca a redução na temperatura da coluna e um aumento na vaporização da qual decorre uma diminuição do fluxo molar líquido. Com isso, aumenta-se a quantidade de água vaporizada provocando a perda de qualidade do etanol extraído na corrente de topo para os dois sistemas estudados.

Tanto o etileno glicol como o tetraetileno glicol possuem ponto de ebulição elevado.

O aumento na carga térmica do refeedor acarreta um aumento na temperatura e um aumento na vaporização de líquido. Com a maior quantidade de água vaporizada, há uma diminuição na fração molar de etanol na corrente de produto de topo. A diminuição da carga térmica acarreta o efeito inverso do aumento, ou seja, uma redução da temperatura no interior da coluna. O etanol extraído no topo da coluna possui uma melhor qualidade.

O tetraetileno glicol apresenta um maior tempo de resposta que o etileno glicol para uma perturbação na vazão de alimentação. É necessário um tempo maior para se atingir um novo estado estacionário.

Ao se perturbar a vazão do solvente, o uso de tetraetileno glicol como solvente provoca oscilações nos perfis de resposta da coluna de destilação.

## **Capítulo 7 – Simulação dinâmica para o processo de destilação azeotrópica heterogênea**

### ***7.1 Introdução***

Rovaglio e Doherty (1990) estudaram a dinâmica de colunas de destilação azeotrópica heterogênea para o sistema etanol/água/benzeno. Prokopakis e Seider (1983) estudaram os sistemas isopropanol (1)/água (2)/ciclohexano (3) e etanol (1)/água (2)/benzeno (3). Os sistemas estudados apresentaram múltiplos estados estacionários, comportamento dinâmico complexo e sensibilidade a pequenas mudanças nas condições de operação. Neste trabalho, foram estudados o comportamento dinâmico das colunas de destilação azeotrópica heterogênea para os sistemas etanol (1)/água (2)/ benzeno (3) e etanol (1)/água (2)/ ciclohexano (3).

### ***7.2 Caso estudo: Sistema etanol/água/benzeno***

A simulação em modo dinâmico do processo de destilação azeotrópica é feita através da solução em estado estacionário para o sistema etanol/água/benzeno (simulação 1 – item 4.6.1). Foram realizadas perturbações na vazão de alimentação, vazão de solvente e carga térmica do refeedor. Estas perturbações foram realizadas para um tempo (t) igual a 50 minutos.

#### ***7.2.1 Perturbação na vazão de alimentação***

Foram provocadas perturbações positiva de 10% e negativa de 10% na vazão de alimentação da coluna de destilação azeotrópica.

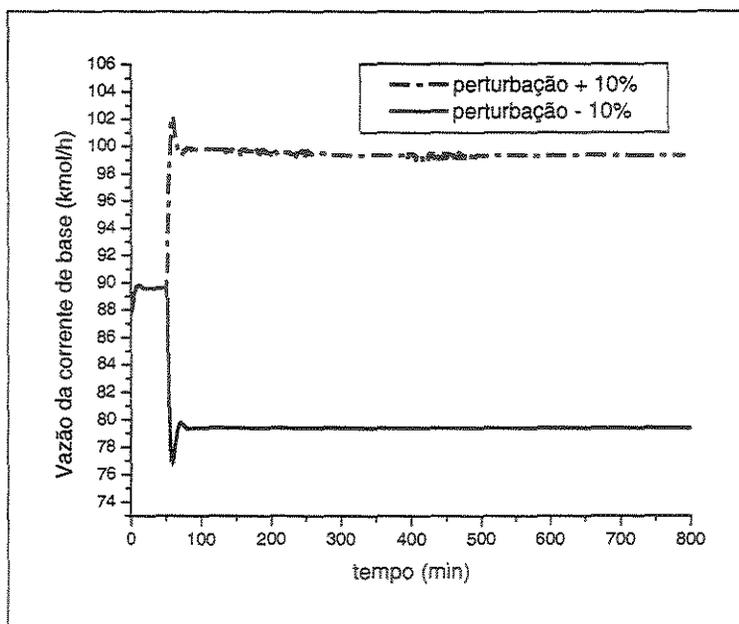


Figura 7.1: Vazão da corrente de base

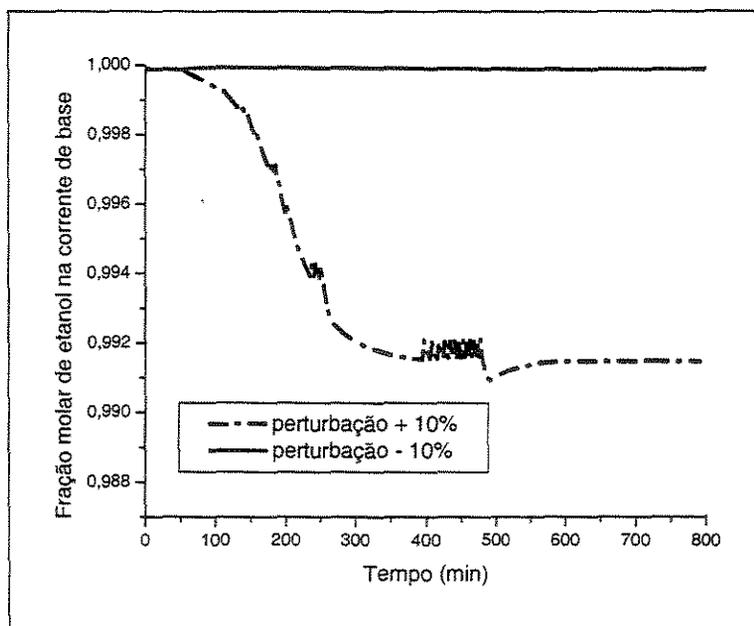


Figura 7.2: Fração molar de etanol na corrente de base

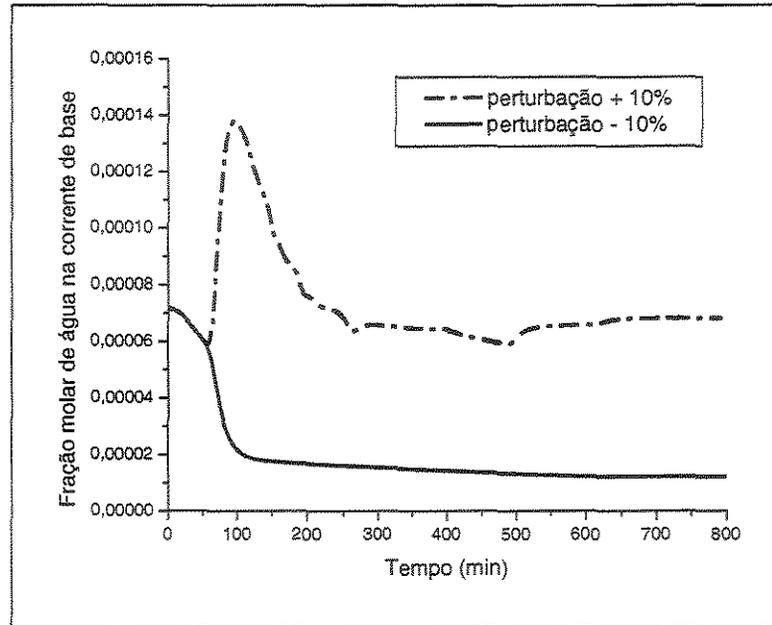


Figura 7.3: Fração molar de água na corrente de fundo

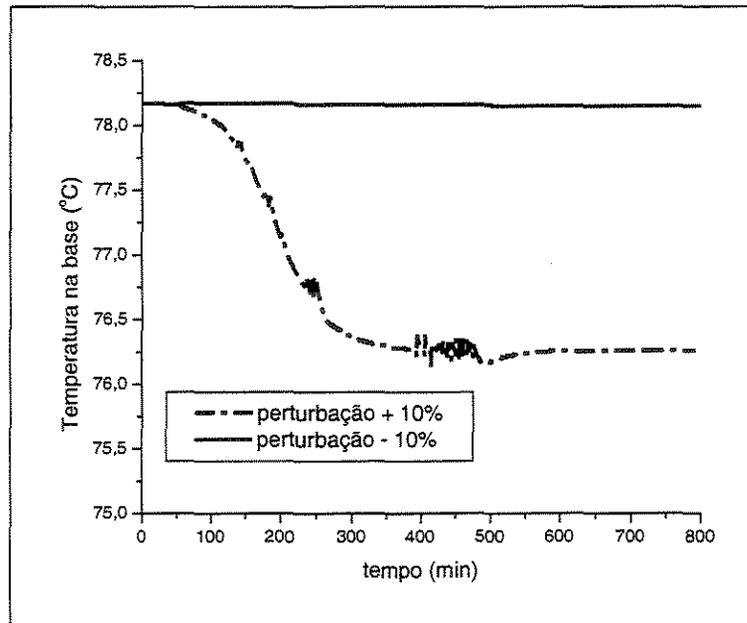


Figura 7.4: Temperatura da base da coluna

Em Rovaglio e Doherty (1990) observou-se a diminuição da temperatura na base da coluna de 78 para 67 °C, quando se perturba a vazão de alimentação com uma rampa positiva de 10%. A vazão de alimentação estudada por Rovaglio foi de 6 kmol/h (fração molar de etanol = 0,89 e de água = 0,11). É observada uma pequena redução na temperatura da base da coluna também nesta simulação de 78,3 °C para 76,3 °C (Figura 7.4).

Com a perturbação positiva de 10% na vazão de alimentação na coluna azeotrópica, há um aumento na vazão da corrente de produto de base da coluna (Figura 7.1). A composição de etanol sofre uma perda na pureza, pois tem-se a queda na fração molar de etanol da corrente de base (Figura 7.2) e aumento na fração molar de água (Figura 7.3), prejudicando a pureza de etanol desejada nesta corrente.

Com a perturbação negativa de 10% na vazão de alimentação ocorre uma diminuição na vazão da corrente de produto de fundo (Figura 7.1). A fração molar de água na corrente de produto de fundo sofre uma redução, enquanto a fração molar de etanol permanece constante. Isto causa um aumento na pureza da corrente de produto de fundo. A temperatura da base da coluna permanece constante conforme mostra a Figura 7.4.

A constante de tempo, ou seja, o tempo necessário para o sistema atingir o novo estado estacionário após a perturbação é maior para a perturbação positiva do que para a perturbação negativa. O sistema atingiu um novo estado estacionário para a perturbação positiva na vazão de alimentação após 500 minutos. O sistema apresentou também oscilações após a perturbação.

### 7.2.2 Perturbação na vazão de solvente

A vazão de solvente foi perturbada em 10% positiva e negativamente. As Figuras 7.5 a 7.8 mostram os perfis da coluna de destilação azeotrópica heterogênea.

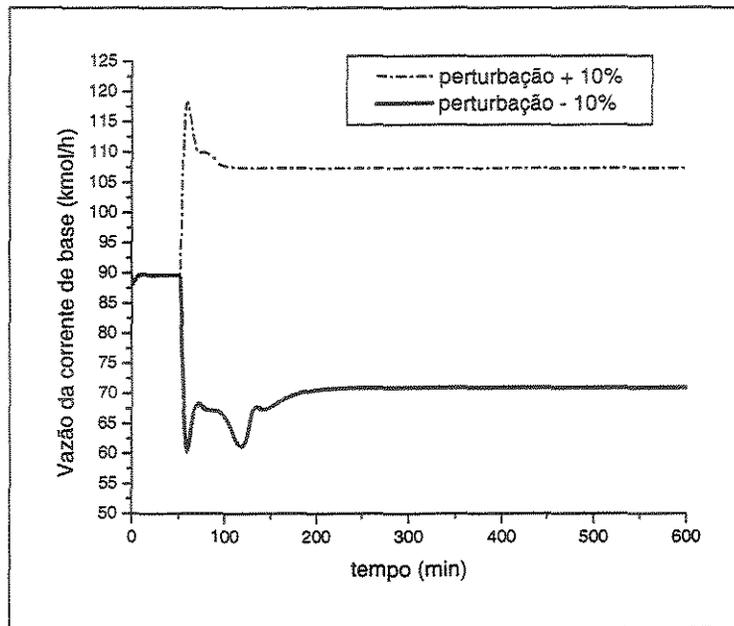


Figura 7.5 : Vazão da corrente de base

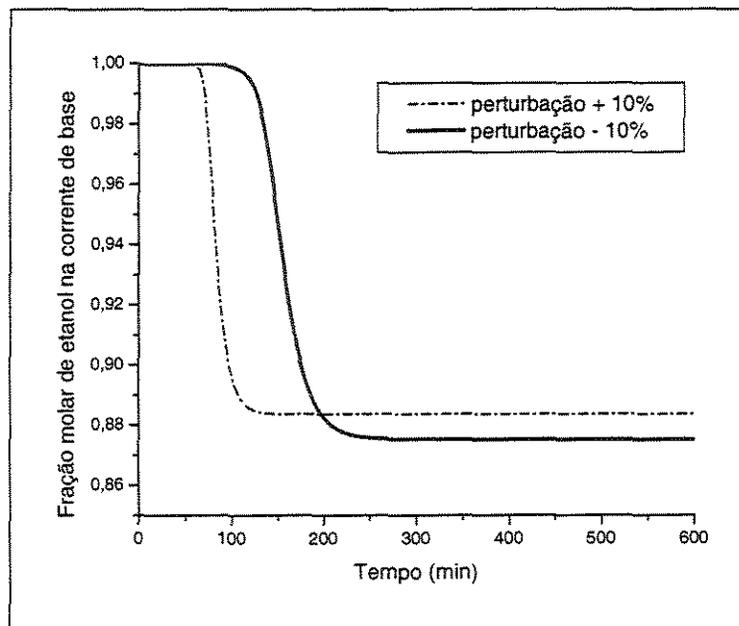


Figura 7.6: Fração molar de etanol da corrente de base

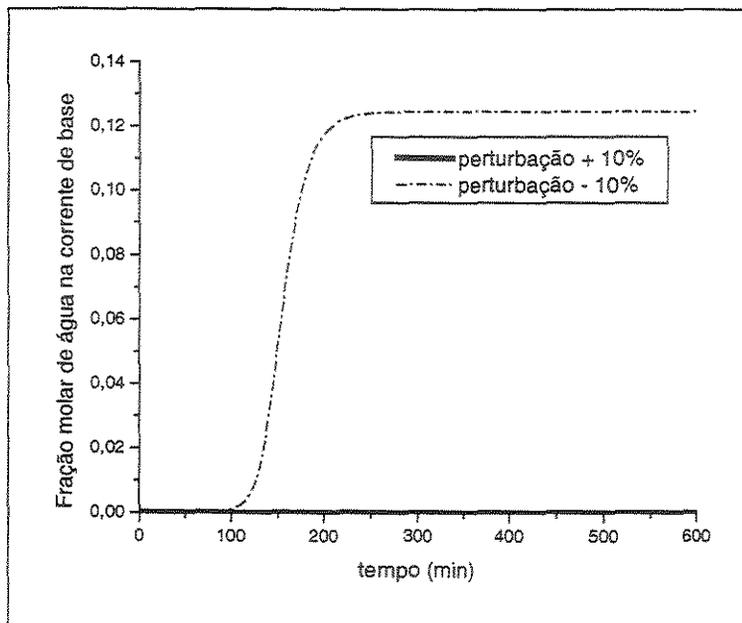


Figura 7.7: Fração molar de água da corrente de base

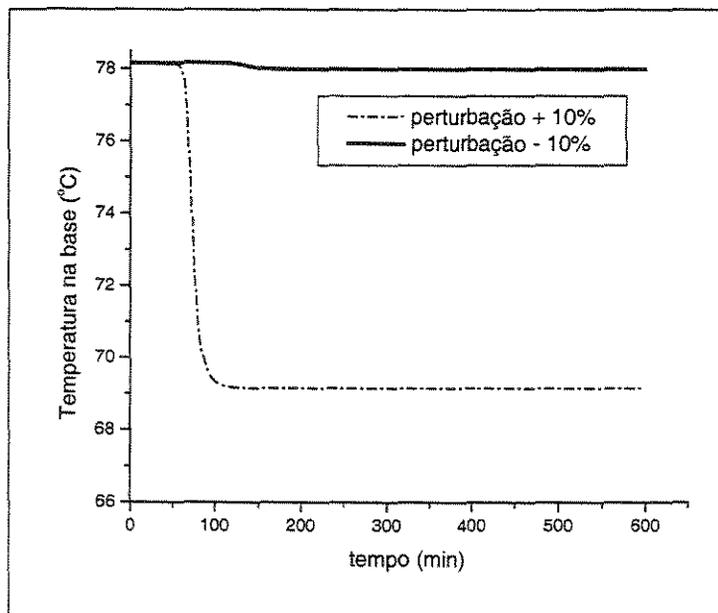


Figura 7.8: Temperatura na base

Com o aumento da vazão da corrente de solvente, há um aumento na vazão da corrente de produto de fundo (Figura 7.5) e uma queda brusca na fração molar de etanol (Figura 7.6), porém a fração molar de água permanece constante (Figura 7.7). Isto se deve à presença de solvente nesta corrente. Com o aumento

da vazão de solvente, a composição da corrente de fundo apresenta uma quantidade de benzeno. Há também, uma diminuição na temperatura da base da coluna (Figura 7.8).

Ocorre uma redução da vazão de etanol de 89 para 70 kmol/h quando perturba-se negativamente a vazão de solvente (Figura 7.5). Assim como na perturbação positiva, há uma redução da fração molar de etanol na corrente de produto de fundo de 0,9999 para 0,8753. Porém, neste caso, não há solvente na corrente e sim, água que sofre um aumento da fração molar de zero para 0,1247. A temperatura da base da coluna azeotrópica permanece constante, conforme mostra a Figura 7.8.

O tempo de resposta variou entre 100 e 200 minutos após as perturbações na vazão de solvente. O sistema não apresentou o mesmo comportamento para as duas perturbações na vazão de alimentação.

### 7.2.3 Perturbação na carga térmica do refeedor

A carga térmica fornecida ao refeedor sofre perturbações positiva (+ 10%) e negativa (- 10%). As Figuras 7.9 a 7.12 mostram os perfis da coluna após estas perturbações.

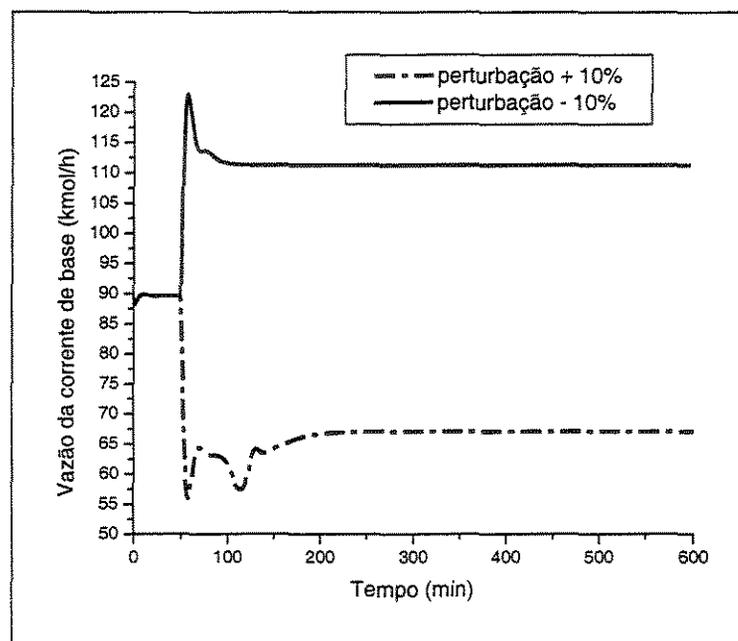


Figura 7.9: Vazão da corrente de base

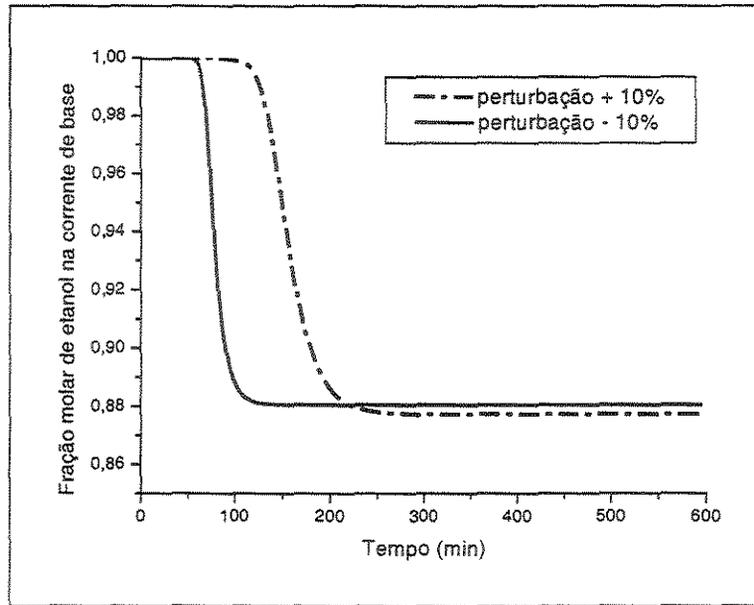


Figura 7.10: Fração molar de etanol na corrente de base

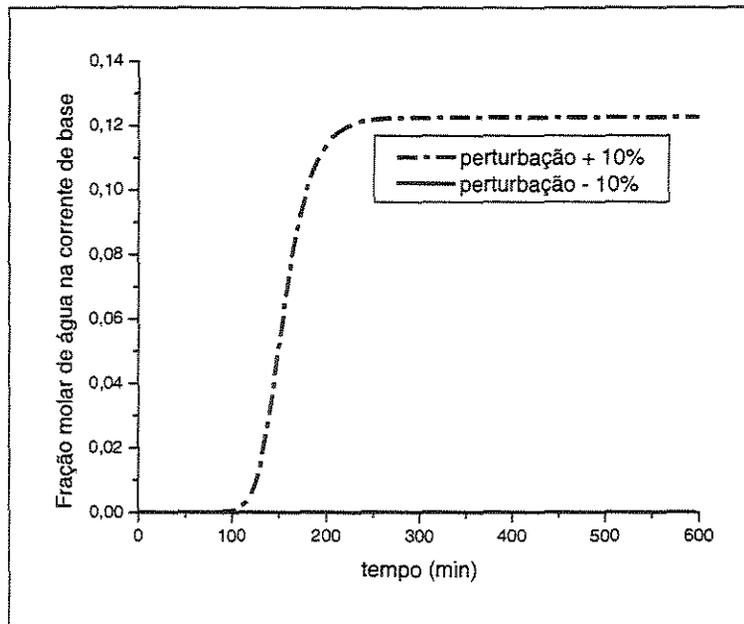


Figura 7.11: Fração molar de água na corrente de base

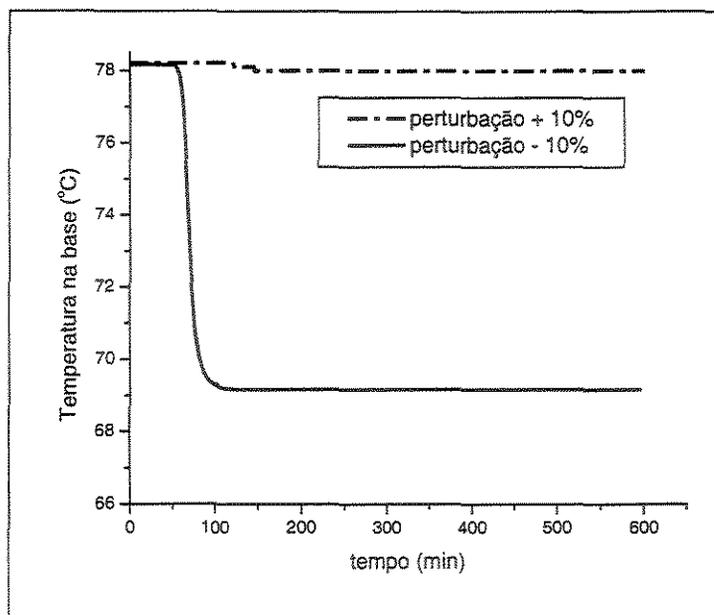


Figura 7.12: Temperatura na base da coluna

Com o aumento da energia fornecida ao refeedor, há uma redução na vazão da corrente de produto de fundo (Figura 7.9), pois uma maior quantidade de etanol é vaporizada devido a esse aumento. Há uma diminuição na fração molar de etanol nesta corrente (Figura 7.10) e um aumento na fração molar de água (Figura 7.11). A fração molar de etanol decai de 0,9999 para 0,88 (Figura 7.10) na corrente de produto de fundo. A temperatura da base da coluna permanece constante (Figura 7.12).

Com a redução da energia fornecida ao refeedor, há um aumento na vazão de etanol (Figura 7.9) e uma redução da fração molar de etanol (Figura 7.10). A fração molar de água (Figura 7.11) permanece constante, porém a redução da carga térmica não provoca a vaporização do solvente que sai como produto de fundo prejudicando a pureza desta corrente. Ocorre a diminuição da temperatura de 78 para 69<sup>o</sup> C.

A constante de tempo para a perturbação na carga térmica do refeedor é menor do que para a perturbação na vazão de alimentação.

### 7.3 Caso estudo: Sistema etanol/água/ciclohexano

Para simulação em modo dinâmico, foi utilizada a simulação 1 em estado estacionário (item 4.6.2).

#### 7.3.1 Perturbação na vazão de alimentação

A vazão de alimentação sofreu perturbações positiva (+ 10%) e negativa (- 10%) e as respostas a estas perturbações são mostradas nas Figuras 7.13 a 7.16.

O sistema etanol (1)/ água (2)/ ciclohexano (3) apresenta oscilações no perfil da vazão da corrente de base e no perfil da fração molar de água da corrente de base no modo dinâmico. Este sistema apresenta maior sensibilidade do que o sistema utilizando o benzeno como solvente

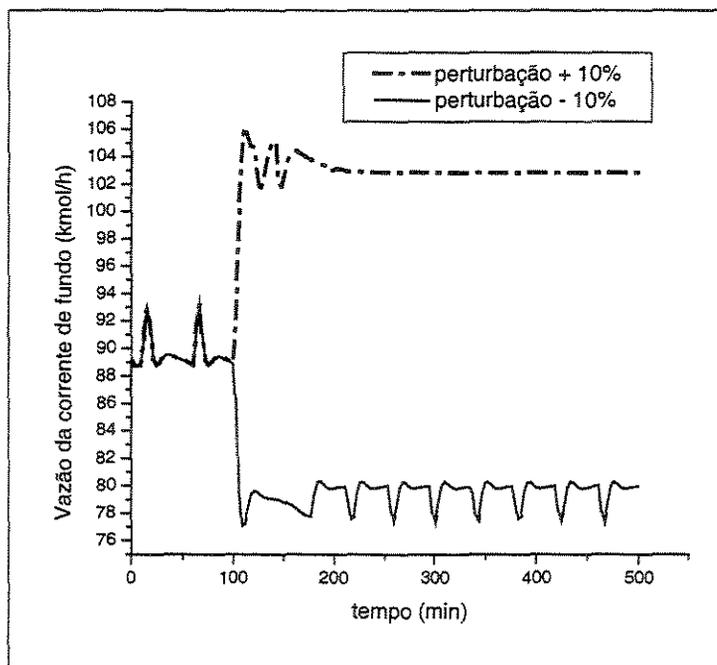


Figura 7.13: Vazão da corrente de base

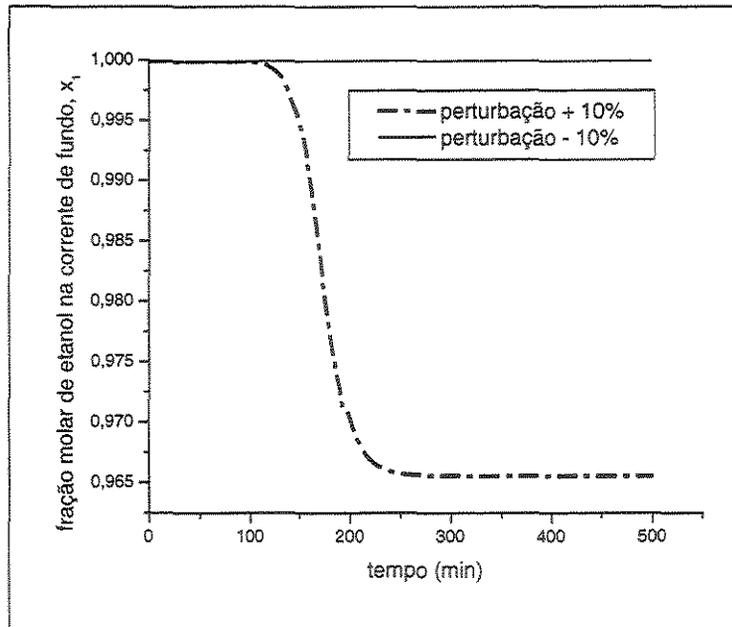


Figura 7.14: Fração molar de etanol na corrente de base

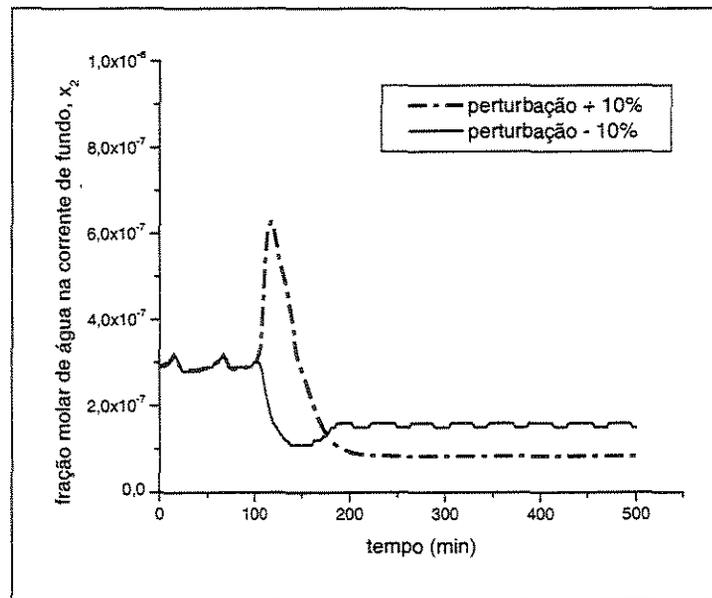


Figura 7.15: Fração molar de água na corrente de base

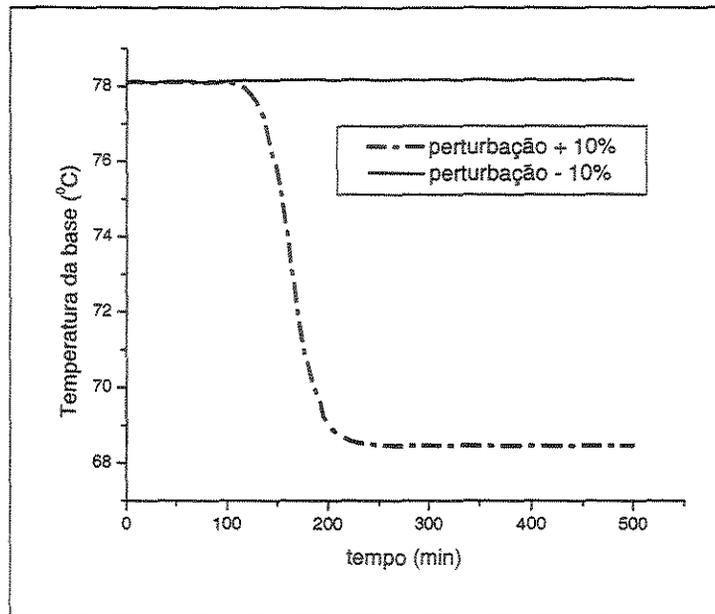


Figura 7.16: Temperatura da base da coluna

Com a perturbação positiva na vazão de alimentação, há um aumento na vazão da corrente de topo de 89 para 103,3 kmol/h (Figura 7.13). Há também a diminuição da fração molar de etanol na corrente de fundo de 0,9999 para cerca de 0,96 (Figura 7.14). A presença de água na corrente de produto de fundo é pequena da ordem de  $3 \cdot 10^{-7}$  (Figura 7.15). Portanto, há também a presença de solvente na composição da corrente de produto de fundo. A temperatura da base também diminuiu (Figura 7.16).

Com a redução na vazão de alimentação, a fração molar de etanol na corrente de produto de fundo permanece constante em torno de 1,0 (Figura 7.14). A fração molar de água, nesta corrente, é da ordem de  $10^{-7}$ . A temperatura da base também não sofreu modificações (Figura 7.16). A vazão da corrente de produto de fundo não conseguiu atingir um novo estado estacionário após a perturbação negativa na vazão de alimentação.

### 7.3.2 Perturbação na vazão do solvente

A vazão de solvente sofreu perturbações de 10% positiva e negativamente. As Figuras 7.17 a 7.20 mostram os perfis da coluna após as perturbações.

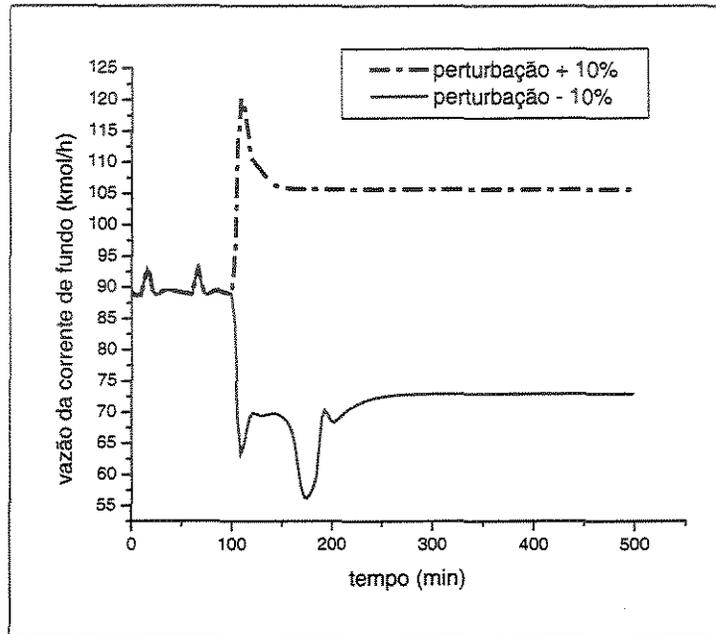


Figura 7.17: Vazão da corrente de base

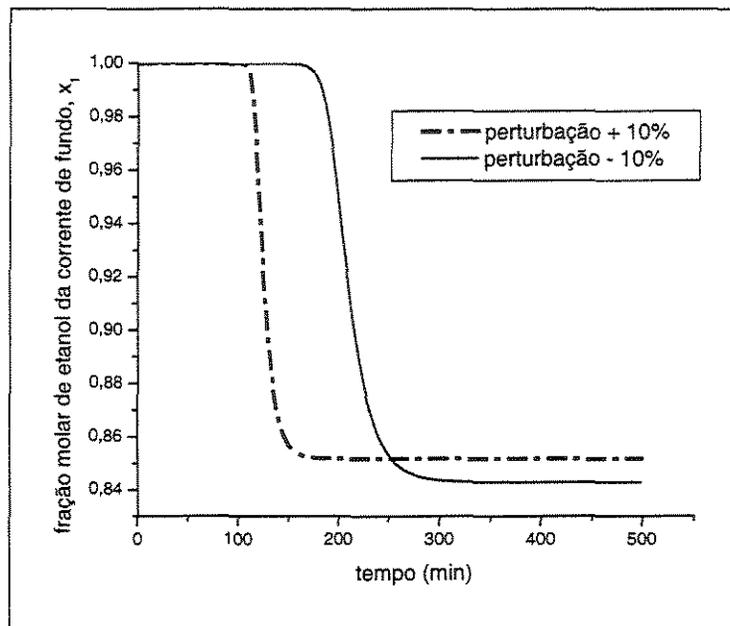


Figura 7.18: Fração molar de etanol na corrente de base

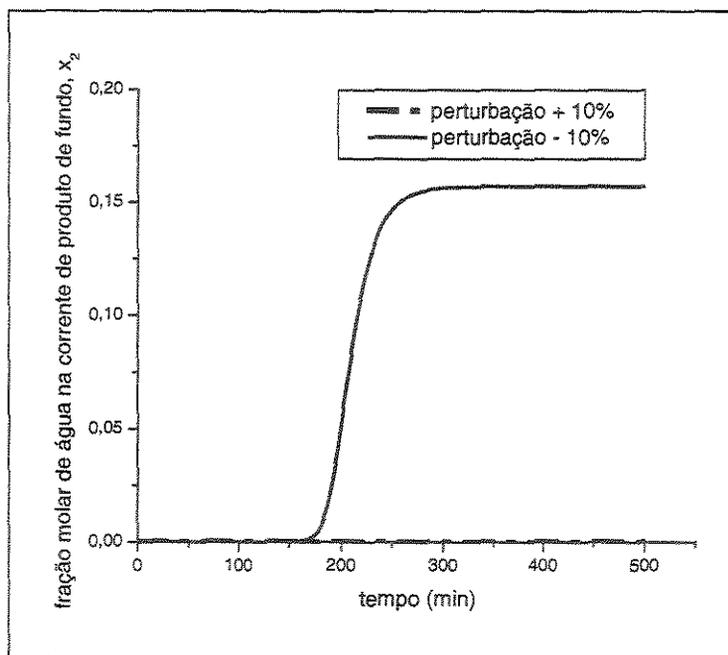


Figura 7.19: Fração molar de água na corrente de fundo

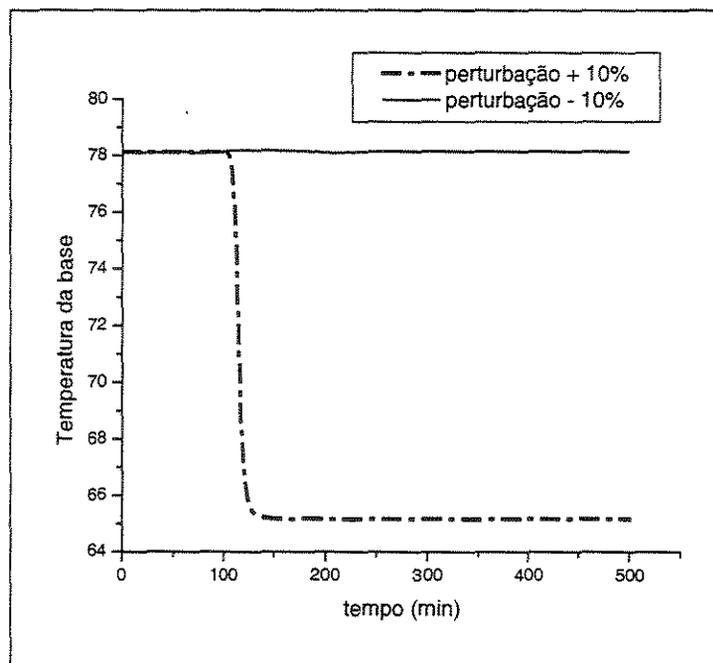


Figura 7.20: Temperatura da base

Com o aumento da vazão de solvente, a vazão de produto de fundo aumenta de 89 para 105,7 kmol/h (Figura 7.17). Há também uma redução na

fração molar de etanol de 0,89 para 0,8518 (Figura 7.18). Há um aumento na quantidade de solvente nesta corrente para 0,1482. Praticamente, não há água conforme mostra a Figura 7.19. A temperatura da base também diminuiu (Figura 7.20). O perfil da vazão da corrente de produto de base apresentou oscilações antes de atingir um novo estado estacionário.

Com a redução da vazão de solvente, há uma redução da vazão da corrente de produto de fundo (Figura 7.17). A fração de etanol na corrente de produto de fundo também sofre uma redução. Porém, ao contrário das consequências para a perturbação positiva, a fração molar de água sofre um aumento para 0,1571 conforme mostra a Figura 7.19. A temperatura da base da coluna se mantém constante como mostra a Figura 7.20.

### 7.3.3 Perturbação na carga térmica do refeedor

Perturbações de + 10% e - 10% são provocadas na carga térmica do refeedor. As Figuras 7.21 a 7.24 mostram o efeito destas perturbações na coluna de destilação.

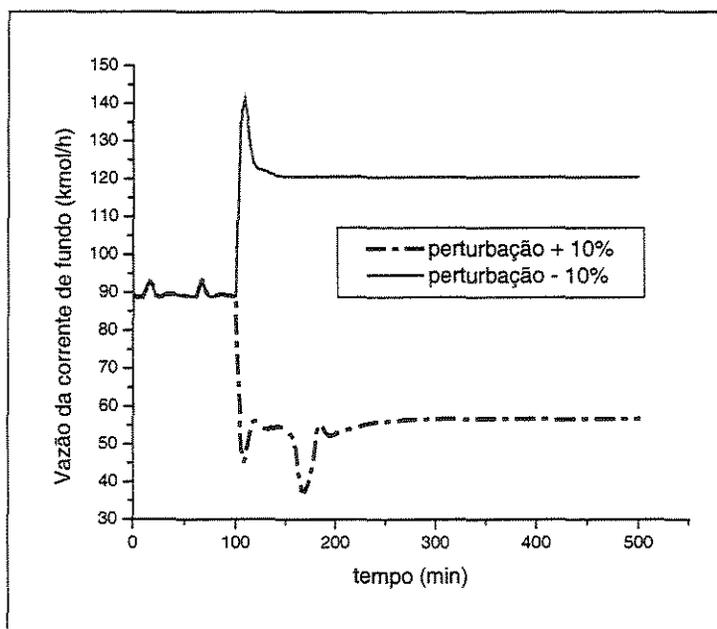


Figura 7.21: Vazão da corrente de produto de base

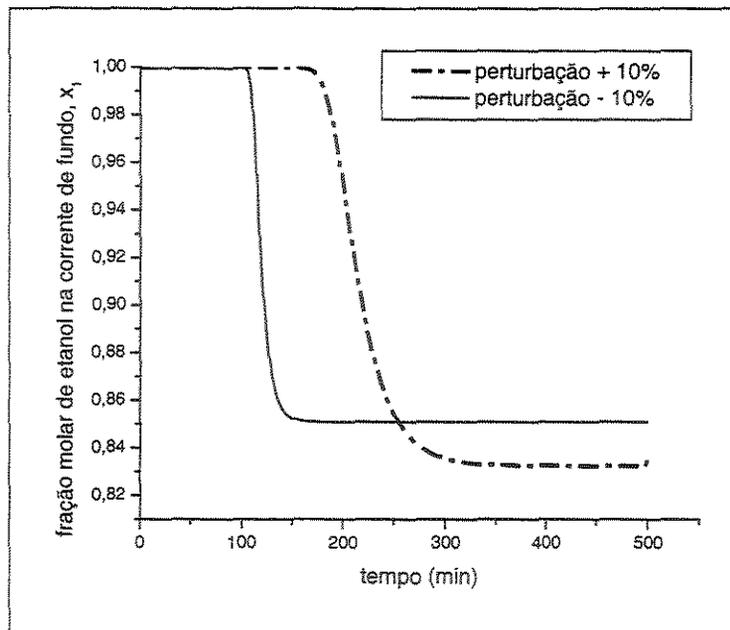


Figura 7.22: Fração molar de etanol na corrente de base

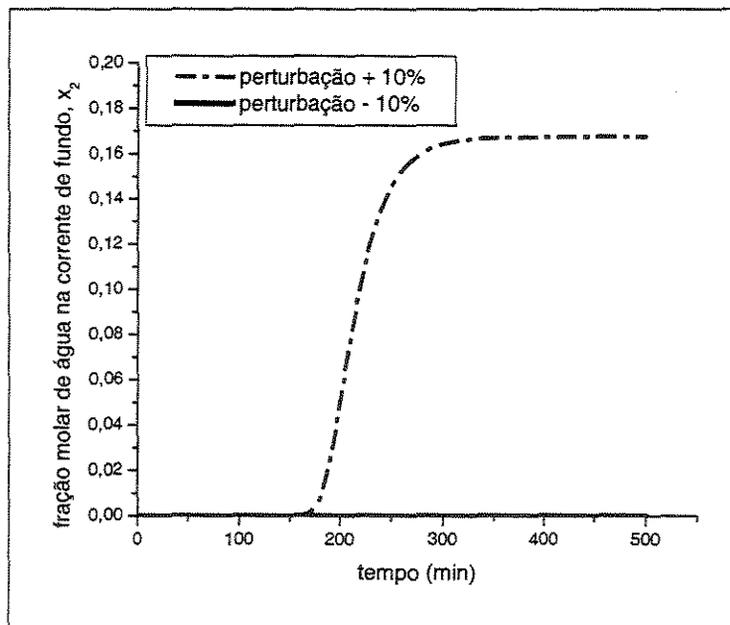


Figura 7.23: Fração molar de água na corrente de produto base

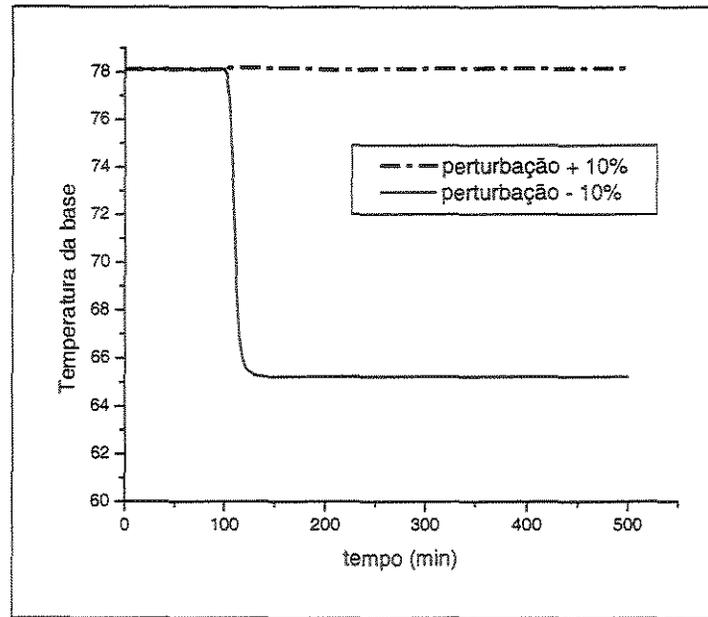


Figura 7.24: Temperatura da base

Com a perturbação na energia térmica fornecida ao refeedor, há uma redução na vazão da corrente de fundo de 89,00 para 56,75 kmol/h (Figura 7.21), antes de atingir um novo estado estacionário. O perfil da vazão de corrente de produto de base apresentou oscilações. Ocorre também redução da fração molar de etanol (Figura 7.22) e aumento da fração molar de água (Figura 7.23). A temperatura da base (Figura 7.24) manteve-se constante.

Com a perturbação negativa na carga térmica, houve um aumento da vazão da corrente de produto de fundo (Figura 7.21). Ocorreu a redução da fração molar de etanol na corrente de fundo de 0,9999 para 0,85. A fração molar de água (Figura 7.23) se manteve constante. Isto se deve ao aumento da fração molar de solvente. Houve uma redução da temperatura da base da coluna (Figura 7.24).

#### **7.4 Conclusão**

A coluna de destilação azeotrópica que utiliza benzeno como solvente apresenta menor sensibilidade às perturbações que a coluna cujo solvente é o ciclohexano. Quando se utiliza benzeno, a vazão da corrente de produto de fundo não apresenta oscilações, enquanto a coluna, cujo solvente é ciclohexano, apresenta oscilações na vazão da corrente de produto de fundo.

Quando se utiliza o ciclohexano como solvente, o tempo de respostas às perturbações na coluna é maior do que para o caso onde o benzeno é o solvente.

Ao se perturbar a vazão de alimentação positivamente, temos o empobrecimento da corrente de produto de base e a diminuição de sua temperatura. Para a perturbação negativa, tanto a composição quanto a temperatura permanecem constantes na corrente de base da coluna para os dois solventes utilizados.

Há o empobrecimento da corrente de base, quando se perturba a vazão de solvente alimentada na coluna. No caso da perturbação positiva há o aumento da quantidade de solvente na corrente de base que não é evaporada pelo refeedor. No caso da perturbação negativa, há o aumento da fração molar de água na corrente de base.

Aumentando-se a carga térmica no refeedor, ocorre a diminuição da fração molar de etanol na corrente de base da coluna e o aumento da fração molar de água nesta corrente. Diminuindo-se a carga térmica no refeedor, ocorre a diminuição da fração molar de etanol na corrente de base. A fração molar de água permanece constante, o que resulta em um aumento da fração molar de solvente nesta corrente. Ocorre a redução da temperatura da base da coluna azeotrópica tanto para o ciclohexano quanto para o benzeno.

## Capítulo 8 – Conclusões e sugestões

Nesta dissertação foram estudados os processos de destilação convencional, destilação extrativa e azeotrópica e a implementação no simulador e otimização destes processos quanto à posição da corrente de alimentação, posição da corrente de alimentação de solvente, razão S/F, temperatura da corrente de alimentação, composição da corrente de alimentação e mudança de solvente, nos casos de separação com agente mássico.

Alta pureza foi especificada para as correntes de produto. Devido as restrições ambientais, é importante obter alta pureza tanto no produto principal (etanol) quanto para a água, que será descartada ou utilizada em outro processo. As leis ambientais estão se tornando cada vez mais restritas, por isso o tetraetileno glicol foi estudado como um solvente alternativo para o processo de destilação extrativa.

Através da simulação em estado estacionário verificou-se que o número máximo prático de estágios não é infinito segundo a teoria de Underwood e sim, um valor real. O número máximo prático de estágios é altamente dependente da posição ótima de alimentação.

A destilação extrativa convencional e a nova configuração (saída lateral), para a separação da mistura azeotrópica etanol/água com etileno glicol como solvente, apresentaram gastos energéticos próximos. Há um maior gasto energético quando se utiliza o tetraetileno glicol ao invés do etileno glicol. Porém, o tetraetileno glicol não é tóxico enquanto o etileno glicol é tóxico. Para a separação da mistura etanol/água utilizando o processo da destilação azeotrópica verifica-se que o ciclohexano consome mais energia que o benzeno.

Ciclohexano e tetraetileno glicol apresentam consumos energéticos próximos. O menor consumo obtido é para o processo de destilação extrativa convencional utilizando etileno glicol como solvente.

O estudo das simulações em estado estacionário permitiu o entendimento das relações entre os parâmetros operacionais e os diferentes comportamentos apresentados por destilação convencional, extrativa e azeotrópica. As simulações

em estado estacionário foram otimizadas e utilizadas como ponto de partida para as simulações em modo dinâmico.

Foi feita a simulação dinâmica do processo de destilação convencional para os sistemas n-hexano (1)/ n-heptano (2) e n-hexano (1)/ n-heptano (2)/ n-octano (3). Os dois sistemas apresentaram respostas semelhantes às perturbações.

A simulação dinâmica do processo de destilação extrativa foi feita utilizando-se o etileno glicol e o tetraetileno glicol. Foram perturbadas a vazão da corrente de alimentação, a vazão da corrente de solvente, a composição da corrente de alimentação e a energia fornecida ao refeedor. Conclui-se dos comportamentos observados que o sistema utilizando o tetraetileno glicol apresenta maior sensibilidade às perturbações do que o sistema usando o etileno glicol.

A simulação dinâmica do processo de destilação azeotrópica foi feita para o caso da desidratação de etanol utilizando benzeno e ciclohexano como solventes. As mesmas variáveis perturbadas no processo de destilação extrativa foram perturbadas no processo de destilação azeotrópica. Apesar do benzeno apresentar uma menor sensibilidade às perturbações do que o ciclohexano, este último é utilizado em virtude do benzeno apresentar características tóxicas.

As sugestões para trabalhos futuros são:

Propor estratégias de controle avançado para os processos de destilação convencional, extrativa e azeotrópica estudados.

Estudo de solventes alternativos objetivando processos cujas correntes de produtos apresentem uma menor toxicidade devido às restrições ambientais, seguindo as metodologias e as importâncias detectadas neste trabalho.

## **Capítulo 9 – Referências bibliográficas**

- Al-Amer, A. M. Investigating polymeric entrainers for azeotropic distillation of the ethanol/water and MTBE/methanol systems. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 3901-3906, 2000.
- Al-Sahhaf, Kapetanovic, E. Measurement and prediction of phase equilibria in the extraction of aromatics from naphta reformat by tetraethylene glycol. **Fluid phase equilibria**, v. 118, p. 271-285,1996.
- Andersen, H. W.; Laroche, L.; Morari, M. Dynamics of homogeneous azeotropic distillation columns. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 30, p. 1846-1855, 1991.
- Ballard, D. M.; Brosilow, C. B. Dynamic simulation of multicomponent distillation columns. **AIChE Annual Meeting**, Miami, 1978.
- Brito, R. P. **Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração**. 1997, 202 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- Brito, R. P., Wolf Maciel, M. R., Meirelles, A. A. In: **The First European Congress on Chemical Engineering**, 1., Florença, Itália. Proceedings v. 2, p. 1333 –1336, 1997.
- Chien, I. L; Wang, C. J.; Wong, D. S. H. Dynamics and control of a heterogeneous azeotropic distillation column: conventional control approach. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.38, p. 468-478, 1999.
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente – **Resoluções CONAMA**, 1984 a 1991, 4ª edição, IBAMA, 1992.
- Conneman M.; Gaube, J.; Karrei, L.; Reuter, U. Measurement and representation of ternary vapor-liquid and liquid-liquid equilibria, **Fluid Phase Equilibria**, v. 60, p. 99-118, 1990.
- Gmehling, J.; Onken, U. **Vapor-liquid equilibrium data collection**. Dechema Chemistry Data Series, v. 1, pt. A, 1981.

Henley, E. D., Seader J. D. **Equilibrium stage separation operations in chemical engineering**. John Wiley & Sons, 1981.

Howard, G. M. Unsteady state behavior of multicomponent distillation columns: Part1: Simulation. **AIChE Journal** v. 16, 1022, 1970.

Ito, V. M., Wolf Maciel, M.R., **Dinâmica de colunas de destilação azeotrópica homogêneas e heterogêneas de alta pureza aplicadas a processos industriais**, In: Encontro de pesquisa da Faculdade de Engenharia Química, 2., 2001, Campinas, Universidade Estadual de Campinas. p. 157.

King, C. J. **Separation Processes**, Second edition, New York, Mc Graw Hill, Inc., 1980.

Kurooka, T.; Yamashita, Y. et al. Dynamic simulation and nonlinear control system design of a heterogeneous azeotropic distillation column. **Computers and Chemical Engineering**. v.24, p. 887-892, 2000.

Lee, F. M.; Pahl, R. H. Solvent screening study and conceptual extractive distillation process to produce anhydrous ethanol from fermentation broth; **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, p.168-172, 1985.

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

McCabe, J. J. **Unit operations handbook. Mass transfer**. Marcel Dekker, Inc., New York, volume 1, 1993.

Meirelles, A.; Weiss, S.; Herfurth, H. Ethanol dehydration by extractive distillation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. 53,181-188, 1992.

Perry, R.H. **Perry's chemical engineer's handbook**. Mc Graw Hill, New York, 1984.

Pescarini, M. H. **Desenvolvimento do modelo dinâmico de estágios de não equilíbrio e simulação de colunas de destilação convencional e extrativa** 1999, 341 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Prokopakis, G. J.; Seider, W. D. Dynamic simulation of azeotropic distillation towers. **AIChE Journal**. v.29, n. 6, p. 1017-1029, 1983.

Rovaglio, M.; Doherty, M. F. Dynamics of heterogeneous azeotropic distillation columns. **AIChE Journal**., v. 36, n. 1, p. 39-52, 1990.

Schiavolin, M., **Processos de tratamento de efluentes aquosos: da compilação de técnicas existentes a estudos de casos**. 2001, 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Seader, J. D.; Henley, E. J. **Separation process principles**; John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.

Seider, W. D.; Seader, J. D.; Lewin, D. R. **Process design principles. Synthesis, analysis, and evaluation**. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.

Staples, C. A. , Williams, J.B; Craig, G. R.; Roberts, K. M. Fate, effects and potential environmental risks of ethylene glycol: a review. **Chemosphere**. V. 43, p. 377-383, 2001.

Treybal, R. E. **Mass-transfer operations**, 3 ed.,New York, McGraw Hill, 1981.

Tsuji, T. et al., Isothermal vapor-liquid equilibria for the 2-propanol + water system containing poly(ethylene glycol) at 298.15 K., **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 41, p. 956-960, 1996.

Tsuji, T.; Hiaki, T.; Hongo, M. Vapor-liquid equilibria of the three binary systems: water + tetraethylene glycol (TEG), ethanol + TEG, and 2-propanol + TEG. **Industrial and Engineering Chemistry Research**., v. 37, p. 1685-1691, 1998.

Van Winkle, M. **Distillation**. McGraw Hill book company, 1967.

Vasconcelos, C.J.G. **Simulação, otimização e controle de processos para a separação de misturas não ideais**. 1999, 184 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

Vasconcelos, C. J. G.; Wolf-Maciel, M. R. **Dynamic and control of high purity heterogeneous azeotropic distillation process**. *Escape* 10, 2000.

Wang, W.; Gou, Z.; Zhu, S. Liquid-liquid equilibria for aromatics extraction systems with tetraethylene glycol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 43, p. 81-83, 1998.

Widagdo, S.; Seider, W.D.; Sebastian, D. H. Dynamic analysis of heterogeneous azeotropic distillation. **AIChE Journal**, v.38, n. 8, p. 1229-1242, 1992.

Wolf Maciel, M. R.; Brito, R. P. Evaluation of the dynamic behavior of an extractive distillation column for dehydration of aqueous ethanol mixtures. **Computers Chemical Engineering**, v. 19, Suppl., p. S405-S408, 1998.

Wong, D. S. H.; Jang, S. S.; Chang, C. F. Simulation of dynamics and phase pattern changes for an azeotropic distillation column. **Computers and Chemical Engineering**, v. 15, n. 5, p. 325-335, 1991.

Xavier, P. F. **Cálculo e avaliação do fator de separação “ $\alpha_{i,j}$ ” para diversos sistemas de interesse industrial e para outros, para fins sistemático** 2000, 234 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

Yu, Y.; Liu, J.; Gao, G. Isobaric vapor-liquid equilibria and excess volumes for the binary mixtures water + sulfolane, water + tetraethylene glycol, and benzene + tetraethylene glycol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.45, p. 570 - 574, 2000.