

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROGRAMA PARA GERAÇÃO DE
MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS E APLICAÇÃO A PROCESSOS DE
DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA E EXTRATIVA**

Nome: Miria Hespanhol Miranda Reis

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel

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

Campinas – São Paulo

Outubro, 2002

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

R277d Reis, Miria Hespanhol Miranda
Desenvolvimento de um programa para geração de mapas de curvas residuais e aplicação a processos de destilação azeotrópica e extrativa / Miria Hespanhol Miranda Reis.--Campinas, SP: [s.n.], 2002.

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

1. Destilação. 2. Azeótropo. 3. Diagramas de fase. 4. Equilíbrio líquido-vapor. 5. Equilíbrio líquido-líquido. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Miria Hespanhol Miranda Reis e aprovada em 28 de outubro de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel - Orientador

Prof. Dr. Martin Aznar

Dr. Rogério Favinha Martini

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

Prof^a Dr. Maria Regina Wolf Maciel - Orientadora

Dedico todo empenho desprendido nesta
pesquisa à minha mãe, que sempre me
encorajou a lutar pelos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Concluir essa dissertação faz de mim uma pessoa mais completa e realizada. Certamente muitas foram as dificuldades. No início, era difícil visualizar a finalização desse projeto, o caminho a percorrer ainda era desconhecido. Cada palavra, cada frase escrita, cada resultado obtido, fazem parte de um processo de construção efetiva desta pesquisa. E nesta trajetória, muitas foram as pessoas que fizeram parte da minha vida, cada uma deixando sua marca, sua contribuição.

Em primeiríssimo lugar, jamais poderei deixar de agradecer minha mãe. Uma mulher que eternamente será para mim um exemplo de luta, garra e determinação. As palavras da minha mãe, sempre tão profundas e verdadeiras, contribuíram imensamente para minha formação enquanto engenheira e ser humano.

Não poderia esquecer da minha família, que sempre torceu por mim e esteve na expectativa da conclusão deste trabalho. Em especial, as minhas tias Elza, Marta e Bia e aos meus primos Leandro e Fia. Para minha vó Emília, pelas brincadeiras no parquinho da igreja, pelo carinho e atenção, principalmente durante minha infância.

Ao Emerson, pelo carinho, companheirismo e compreensão nos momentos de cansaço.

As minhas amigas cianortenses, Juliana e Cleide, pela companhia sempre que estive em Cianorte. Para minha amiga Marta, companheira de república aqui em Campinas.

À minha orientadora, prof. Maria Regina, por sua imensa contribuição na realização deste trabalho. Em singulares momentos, suas sugestões foram cruciais para o entendimento desta pesquisa.

A todos meus amigos do laboratório: Mylene, Urso, Basilino, Delba, Vanessa, Cristiano, Meleiro, Claudia, Favinha, Nagel, enfim, todos mesmo. Em especial, ao José Marcos pelas sugestões diretas durante todo o trabalho. Aos amigos Dirceu e Caliane pelo companheirismo nas disciplinas de mestrado cursadas juntos.

A todos os professores que passaram pela minha vida escolar e acadêmica, por todos seus ensinamentos e, principalmente, àqueles que, com paixão, mostraram-me o poder do conhecimento. Em especial, ao professor Vandoel Pedro Barbosa Júnior, por contribuir com minha formação crítica.

A todos escritores, compositores, artistas e cantores que fizeram-me olhar para o mundo em várias perspectivas. Obrigada Chico Buarque por suas lindas músicas. Obrigada Revista Caros Amigos pela leitura tão prazerosa e realista que me proporciona a cada mês. Ao guerreiro Che Guevara por ter lutado um mundo mais justo e igualitário.

Aos funcionários da FEQ, principalmente para as secretárias Marta e Célia e ao Sr. Adalberto.

À CAPES pelo apoio financeiro.

“ Nada lhe posso dar que já não exista em você mesmo. Não posso abrir-lhe outro mundo de imagens... Nada lhe posso dar a não ser a oportunidade, o impulso, a chave... ajudarei-o tornar visível o seu próprio mundo, e isso é tudo.” (Hermann Hesse)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XXI
LISTA DE TABELAS.....	XXIX
LISTA DE SÍMBOLOS	XXXV
RESUMO.....	XXXIX
ABSTRACT	XLI
CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DESTE TRABALHO DE TESE	1
CAPÍTULO II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
II.1- PROCESSO DE DESTILAÇÃO.....	7
<i>II.1.1- Processos de Destilação Extrativa e Azeotrópica</i>	<i>8</i>
II.2- MISTURAS AZEOTRÓPICAS.....	12
II.3- MODELAGEM DO EQUILÍBRIO DE FASES.....	15
II.4- CURVAS RESIDUAIS.....	21
<i>II.4.1- Mapas de Curvas Residuais para Sistemas Homogêneos</i>	<i>27</i>
<i>II.4.2- Mapas de Curvas Residuais para Sistemas Heterogêneos</i>	<i>29</i>
<i>II.4.3- Aplicação dos Mapas de Curvas Residuais no Seqüenciamento de Colunas... ..</i>	<i>34</i>
II.5- CONCLUSÃO	43
CAPÍTULO III – DESENVOLVIMENTO DO SOFTWARE RESIDUAL	44
III.1- PROGRAMA BOLHA T.....	45

III.2- SOFTWARE BINODAL	48
III.3- SOFTWARE RESIDUAL	52
CAPÍTULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
IV.1- SISTEMAS IDEAIS (CASO DE ESTUDO: N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO).....	57
<i>IV.1.1- Mapa de Curvas Residuais para o Sistema n-pentano- n-hexano- n-heptano</i>	<i>57</i>
<i>IV.1.2- Simulação e Otimização do Processo de Separação da Mistura n-pentano- n-hexano- n-heptano</i>	<i>60</i>
<i>IV.1.3- Conclusão</i>	<i>70</i>
IV.2- ESTUDO DE SISTEMAS TERNÁRIOS NÃO-IDEAIS HOMOGÊNEOS	71
<i>IV.2.1- Processo de Destilação Extrativa do Sistema Etanol- Água, Utilizando Etilenoglicol como Solvente.....</i>	<i>72</i>
IV.2.1.1- Mapas de Curvas Residuais para a Mistura Etanol- Água- Etilenoglicol	72
IV.2.1.2- Simulação e Otimização do Processo de Separação da Mistura Etanol- Água- Etilenoglicol.....	76
<i>IV.2.2- Processo de Destilação Extrativa do Sistema Etanol- Água, Utilizando Tetraetilenoglicol como Solvente.....</i>	<i>79</i>
IV.2.2.1- Mapas de Curvas Residuais da Mistura Etanol- Água- Tetraetilenoglicol	79
IV.2.2.2- Simulação e Otimização do Processo de Separação da Mistura Etanol- Água- Tetraetilenoglicol.....	82

IV.2.3- Sistema Etanol- Água- Acetona.....	84
IV.2.3.1- Mapa de Curvas Residuais da Mistura Etanol- Água- Acetona a 10 atm	87
<i>IV.2.4- Conclusão</i>	<i>91</i>
IV.3- ESTUDO DE SISTEMAS TERNÁRIOS HETEROGÊNEOS.....	92
<i>IV.3.1- Destilação Azeotrópica da Mistura Fenol- Água, Usando Tolueno como Solvente.....</i>	<i>92</i>
IV.3.1.1- Determinação da Curva Binodal do Sistema Fenol- Água- Tolueno.....	92
IV.3.1.2- Mapas de Curvas Residuais para a Mistura Fenol- Água- Tolueno	98
IV.3.1.3- Simulação e Otimização do Processo de Separação da Mistura Fenol- Água- Tolueno.....	101
<i>V.3.2- Conclusão.....</i>	<i>104</i>
CAPÍTULO V - CONSIDERAÇÕES FINAIS	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
ANEXO: ARTIGO SUBMETIDO.....	114

LISTA DE FIGURAS

FIGURA II.1 - ESQUEMA DE UM PROCESSO DE DESTILAÇÃO SIMPLES	8
FIGURA II.2 – DIAGRAMA X-Y DE UMA MISTURA AZEOTRÓPICA	12
FIGURA II.3 – EXEMPLOS DE SISTEMAS BINÁRIOS.....	14
FIGURA II.4 - TANQUE DE DESTILAÇÃO SIMPLES.....	22
FIGURA II.5 - MAPA DE CURVA RESIDUAL PARA UM SISTEMA IDEAL (A) E PARA UM SISTEMA APRESENTANDO DOIS AZEÓTROPOS (B) (PERRY, 1997)	24
FIGURA II.6 - CARACTERÍSTICAS DAS CURVAS RESIDUAIS NAS PROXIMIDADES DE PONTOS AZEOTRÓPICOS (WIDAGDO E SEIDER, 1996)	26
FIGURA II.7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM TANQUE DE UM PROCESSO DE DESTILAÇÃO HETEROGÊNEA SIMPLES	30
FIGURA II.8 - SEQÜÊNCIAS DE DESTILAÇÃO PARA MISTURAS TERNÁRIAS NÃO-AZEOTRÓPICAS	35
FIGURA II.9 - SEQÜÊNCIA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO COM RECICLO INTERNO (A) E ESBOÇO DO MAPA DE CURVA RESIDUAL (B).....	38
FIGURA II.10 – FLUXOGRAMA EQUIVALENTE DA PRIMEIRA COLUNA DE DESTILAÇÃO MOSTRADA NA FIGURA 9 (A).....	39
FIGURA II.11 – LINHAS DE BALANÇO MATERIAL DA PRIMEIRA COLUNA APRESENTADA NA FIGURA 9 (A).....	40
FIGURA II.12 – SEQÜENCIAMENTO POSSÍVEL DE COLUNAS PARA SEPAÇÃO DE UMA MISTURA AZEOTRÓPICA HETEROGÊNEA (ETANOL – ÁGUA – BENZENO) (RYAN E DOHERTY, 1989).	42
FIGURA III.1 - FLUXOGRAMA DO PROGRAMA BOLHA T PROPOSTO	47
FIGURA III.2- FLUXOGRAMA DO SOFTWARE BINODAL PARA GERAÇÃO DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO.....	52

FIGURA III.3- FLUXOGRAMA DO SOFTWARE RESIDUAL PARA GERAÇÃO DAS CURVAS RESIDUAIS	55
FIGURA IV.1- MAPA DE CURVAS RESIDUAIS PARA O SISTEMA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO, A 1 ATM	58
FIGURA IV.2- MAPA DE CURVAS RESIDUAIS PARA O SISTEMA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO, A 1 ATM (PERRY E GREEN, 1997)	58
FIGURA IV.3 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS OBTIDO PELO SIMULADOR ASPEN PLUS PARA O SISTEMA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO, A 1 ATM.	59
FIGURA IV.4- SEQÜENCIAMENTO INDIRETO PARA SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO, A 1 ATM	61
FIGURA IV.5 – LINHA DE BALANÇO MATERIAL PARA O SISTEMA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO INDIRETO)	65
FIGURA IV.6 – SEQÜENCIAMENTO DIRETO PARA SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO-N-HEPTANO, A 1 ATM.....	66
FIGURA IV.7 – LINHA DE BALANÇO DE MATERIAL PARA O SISTEMA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO DIRETO)	70
FIGURA IV.8 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA ETANOL- ÁGUA, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL	74
FIGURA IV.9 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ETILENOGLICOL, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL.....	75
FIGURA IV.10 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS OBTIDO PELO SIMULADOR ASPEN PLUS PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ETILENOGLICOL, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL.....	75
FIGURA IV.11 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA DO SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ETILENOGLICOL.....	77
FIGURA IV.12 – LINHAS DE BALANÇO MATERIAL PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ETILENOGLICOL.....	78

FIGURA IV.13 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- TETRAETILENOGLICOL, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL.....	81
FIGURA IV.14 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS OBTIDO PELO SIMULADOR ASPEN PLUS PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- TETRAETILENOGLICOL, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL.....	82
FIGURA IV.15 – LINHA DE BALANÇO MATERIAL PARA O SISTEMA ETANOL-ÁGUA- TETRAETILENOGLICOL	83
FIGURA IV.16 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS, PARA O SISTEMA ÁGUA- ETANOL- ACETONA, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL ..	85
FIGURA IV.17 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS OBTIDO PELO SIMULADOR ASPEN PLUS PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ACETONA, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL	86
FIGURA IV.18 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA ÁGUA- ACETONA, A 10 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL	88
FIGURA IV.19 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA ETANOL- ACETONA, A 10 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL	88
FIGURA IV.20 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS PARA O SISTEMA ÁGUA- ETANOL- ACETONA(3), A 10 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL	89
FIGURA IV.21 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS OBTIDO PELO SIMULADOR ASPEN PLUS PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ACETONA, A 10 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL	90
FIGURA IV.22 – DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO A 1 ATM (PARÂMETROS ESTIMADOS PELO MÉTODO UNIFAC ELL).....	95
FIGURA IV.23 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO GERADO PELO SIMULADOR HYSYS (PARÂMETROS ESTIMADOS PELO MÉTODO UNIFAC ELL).....	96
FIGURA IV.24 – DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO A 1 ATM (PARÂMETROS REGREDIDOS EXPERIMENTALMENTE).....	97

FIGURA IV.25 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO GERADO PELO SIMULADOR HYSYS (PARÂMETROS REGREDIDOS EXPERIMENTALMENTE)	98
FIGURA IV.26 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DOS SISTEMAS FENOL- ÁGUA, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL	99
FIGURA IV.27 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS PARA O SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO(3), A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL	100
FIGURA IV.28 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS OBTIDO PELO SIMULADOR ASPEN PLUS PARA O SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO(3), A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL	100
FIGURA IV.29 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DO SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO	102
FIGURA IV.30 - LINHAS DE BALANÇO MATERIAL PARA O SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO	103

LISTA DE TABELAS

TABELA IV.1 - COEFICIENTES DE ANTOINE PARA O SISTEMA N-PENTANO, N-HEXANO E N-HEPTANO.....	57
TABELA IV.2 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS DA PRIMEIRA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO INDIRETA)	61
TABELA IV.3 – VARIAÇÃO DA POSIÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DA PRIMEIRA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO INDIRETA)	62
TABELA IV.4 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS DA SEGUNDA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO INDIRETA)	63
TABELA IV.5 – VARIAÇÃO DA POSIÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DA SEGUNDA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO INDIRETA)	63
TABELA IV.6 – CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO INDIRETO).....	64
TABELA IV.7 – COMPOSIÇÃO MOLAR DAS CORRENTES DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO INDIRETO)	64
TABELA IV.8 – GASTO EMERGÉTICO NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO INDIRETO).....	65
TABELA IV.9 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS DA PRIMEIRA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO DIRETA).....	67
TABELA IV.10 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS DA SEGUNDA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO DIRETA).....	67
TABELA IV.11 – VARIAÇÃO DA POSIÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DA PRIMEIRA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO DIRETA).....	67
TABELA IV.12 – VARIAÇÃO DA POSIÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DA SEGUNDA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO-N-HEXANO-N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO DIRETA).....	68

TABELA IV.13 – CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO DIRETO)	68
TABELA IV.14 – COMPOSIÇÃO MOLAR DAS CORRENTES DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO DIRETO).....	69
TABELA IV.15 – GASTO ENERGÉTICO NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO DIRETO)	69
TABELA IV.16 - COEFICIENTES DE ANTOINE PARA O SISTEMA ETANOL, ÁGUA E ETILENOGLICOL.....	72
TABELA IV.17 - PARÂMETROS DO MODELO NRTL PARA O SISTEMA ETANOL(1)- ÁGUA-(2) ETILENOGLICOL(3)	73
TABELA IV.18 - COEFICIENTES DE ANTOINE PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- TETRAETILENOGLICOL	80
TABELA IV.19 - PARÂMETROS DO MODELO NRTL PARA O SISTEMA ETANOL(1)- ÁGUA(2)- TETRAETILENOGLICOL(3)	80
TABELA IV.20 - PARÂMETROS DO MODELO NRTL PARA O SISTEMA ETANOL(1)- ÁGUA-(2) ACETONA(3)	84
TABELA IV.21 - COEFICIENTES DE ANTOINE PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ACETONA.....	84
TABELA IV.22 – COMPOSIÇÕES MOLARES AZEOTRÓPICAS DO SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ACETONA A 10 ATM.....	87
TABELA IV.23 - PARÂMETROS DO MODELO NRTL, REGREDIDOS VIA UNIFAC ELL, PARA O SISTEMA FENOL(1)- ÁGUA(2)- TOLUENO(3)	94
TABELA IV.24 - COEFICIENTES DE ANTOINE PARA O SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO.....	94
TABELA IV.25 - PARÂMETROS DO MODELO NRTL, ESTIMADOS EXPERIMENTALMENTE, PARA O SISTEMA FENOL(1)- ÁGUA(2)- TOLUENO(3).....	97
TABELA IV.26 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DO SISTEMA FENOL- ÁGUA -TOLUENO.....	103

TABELA VI.27 - COMPOSIÇÃO MOLAR DAS CORRENTES DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DO SISTEMA FENOL- ÁGUA -TOLUENO.....104

TABELA IV.28 - GASTO ENERGÉTICO NO PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DO SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO104

LISTA DE SÍMBOLOS

B: vazão molar do produto de fundo (kgmol/h)

C: número de componentes presentes na mistura

D: vazão molar do produto de topo (kgmol/h)

E_i^{MV} : eficiência de Murphree

ELLV: equilíbrio líquido- líquido- vapor

ELV: equilíbrio líquido- vapor

ELL: equilíbrio líquido- líquido

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

f_i^L : fugacidade do componente i na fase líquida

f_i^V : fugacidade do componente i na fase vapor

f_i^0 : fugacidade referência

K_i : constante termodinâmica do componente i

L: fluxo de líquido

P: pressão do sistema

P_i^{sat} : pressão de saturação do componente i

PM: peso molecular

POY_i: fator de Poynting

Q: Energia

S: vazão de solvente (kgmol/h)

T: temperatura

t: tempo

x_i : fração molar da fase líquida do componente i

x_i^I : fração molar de líquido na fase I

x_i^{II} : fração molar de líquido na fase II

x_i^0 : fração molar global da fase líquida do componente i

y_i : fração molar da fase vapor do componente i

LETRAS GREGAS

ξ : tempo adimensional

γ_i : coeficiente de atividade da fase líquida, do componente i

ϕ_i : coeficiente de fugacidade do componente i, na fase vapor

RESUMO

Apesar da descoberta de inovadores processos de separação, a operação unitária que ainda predomina nas indústrias químicas é a destilação, especialmente, para separação de misturas não-ideais em larga escala. Muitos artigos têm dedicado atenção especial para o estudo de misturas azeotrópicas, procurando desenvolver ferramentas que auxiliem no projeto e na síntese de processos. Mapas de curvas residuais têm um papel importante na interpretação do comportamento e da viabilidade de colunas de destilação azeotrópicas homogêneas e/ou heterogêneas. Os principais objetivos deste trabalho são desenvolver um software próprio para construção de mapas de curvas residuais analiticamente e analisar as simulações e otimizações de sistemas de interesse, usando informações destes mapas. A programação é feita em linguagem FORTRAN 90 e o simulador comercial HYSYS é utilizado nas simulações e otimizações dos processos. São obtidos resultados para sistemas azeotrópicos homogêneos (etanol- água- etilenoglicol, etanol- água-tetraetilenoglicol e etanol- água- acetona) e heterogêneos (fenol- água- tolueno). Para que seja possível o uso de um processo de destilação extrativa, o mapa de curvas residuais do sistema não deve apresentar fronteiras de destilação. O mapa de curvas residuais da mistura etanol- água- tetraetilenoglicol está de acordo com tal definição, confirmando a potencialidade do tetraetilenoglicol como solvente na separação da mistura etanol- água. O mapa de curvas residuais da mistura etanol- água- acetona apresenta uma fronteira de destilação, impossibilitando um processo de destilação extrativa. Entretanto, devido à sensibilidade desta fronteira à variação de pressão, propõe-se um sistema de separação da mistura operando duas colunas em diferentes pressões. Em um sistema heterogêneo, a separação das fases líquidas é utilizada para atravessar a fronteira de destilação. Por fim, ressalta-se a importância de uma análise prévia dos mapas de curvas residuais de um sistema, facilitando a simulação do processo.

ABSTRACT

Despite the development of new separation processes, the predominant unit operation used in chemical industries is, still, distillation, especially for large-scale separation of non-ideal mixtures. Many papers have dedicated special attention to the study of azeotropic mixtures, looking for the development of design and synthesis tools. Residue curve maps play an important role in the interpretation of the behavior and feasibility of homogeneous and/or heterogeneous azeotropic distillation columns. The main objectives of this work are to develop a software for building up the residue curve maps analytically and to analyze simulations and optimizations of systems of interest, using information from these maps. The program is written in FORTRAN 90 language and the software HYSYS is used to realize the computer process simulations and optimizations. The results consider homogeneous azeotropic systems (ethanol- water-ethyleneglycol, ethanol- water-tetraethyleneglycol and ethanol- water- acetone) and heterogeneous systems (phenol- water- toluene). In order to be possible to use extractive distillation process, the map of residual curves of the mixture must not have distillation boundaries. The map of residual curves of the mixture ethanol- water- tetraethyleneglycol is in accordance with such definition, confirming the potential of tetraethyleneglycol as a solvent in the separation of the mixture ethanol-water. The residue curve map of the mixture ethanol- water-acetone presents a distillation boundary, in such a way that a process of extractive distillation is not applicable. However, due to the sensitivity of this boundary to swing-pressure, the separation of the mixture using two columns operating in different pressures is proposed. In a heterogeneous system, the liquid splitting is used to cross the distillation boundary. Finally, the previous analysis of the residue curve maps of a system is very important, facilitating the simulation of the process.

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DESTE TRABALHO DE TESE

O homem, sendo agente de transformação da natureza, sempre utilizou processos de separação de misturas. As civilizações antigas já dominavam técnicas de extração de metais de minérios, perfumes de flores, tintas de plantas e potássio de cinzas. O próprio corpo humano não funcionaria se não possuísse um eficiente processo de separação: as membranas.

Dentre os vários processos de separação, a destilação destaca-se, principalmente, por separar misturas não-ideais, em larga escala. O processo de destilação, embora, ainda, não tão aprimorado, já era praticado pelas civilizações desde anos a.C., principalmente para concentração de bebidas alcoólicas. A primeira publicação científica sobre o processo de destilação foi publicada por Brunswig em 1500 (Brunswig, apud McKetta, 1993). Holland (1981) cita que o primeiro processo de destilação comercial, ainda em batelada, foi desenvolvido por Coffey em 1832 e que o primeiro estudo sobre este processo foi realizado por Sorel, em 1893.

Nos dias de hoje, o aprimoramento desses processos torna-se imprescindível, buscando melhorar a qualidade dos produtos e minimizar os custos e o impacto ambiental. A engenharia química é uma ciência que, além de outros assuntos, trata da obtenção de produtos químicos, utilizando métodos de separação econômicos e em larga escala.

Em linhas gerais, as misturas são classificadas em ideais e não-ideais. Geralmente, uma mistura pode ser considerada ideal em pressões próximas à ambiente e para misturas de isômeros ou de componentes de estrutura molecular parecida.

A modelagem de misturas não-ideais não é tão simples. São necessárias equações constitutivas para expressar as equações de estado e os coeficientes de atividade. Estas equações dependem da constituição ou da natureza dos componentes da mistura.

As misturas ideais são raramente encontradas em processos industriais. Para separação de misturas não ideais, são aplicados os processos de destilação extrativa e azeotrópica, sendo estas técnicas importantes e com grande aplicação industrial.

A separação de misturas não ideais também é uma aplicação antiga, conhecida pela humanidade desde o século passado. O primeiro processo de destilação azeotrópica foi realizado em 1902, por Young, para a fabricação de álcool anidro, utilizando benzeno como solvente. Em 1908, Emile Guillaume patenteou um processo de destilação extrativa para remover óleo fúsel da fermentação do álcool (Guillaume, apud Holland, 1981).

Os processos de destilação azeotrópica e extrativa tornaram-se amplamente utilizados por volta dos anos 30. Algumas crises na história mundial fizeram com que fossem retomadas as pesquisas a respeito de processos de separação de misturas não-ideais. Durante a Primeira Guerra Mundial, houve uma grande necessidade de obtenção de butanol, que era produzido via destilação extrativa. A demanda por ácido acético também aumentou e os engenheiros descobriram que substanciais diminuições no gasto energético e aumentos na taxa de produção poderiam ser alcançados convertendo um processo não azeotrópico em um azeotrópico.

Atualmente, destilações azeotrópica e extrativa são utilizadas em diversas aplicações: desidratação de ácido acético, produção de 2-propanol, produção de vinil acetato, demulsificação de óleo, entre outras. Nos últimos anos, os processos de separação de misturas não ideais têm recebido especial aplicação na separação de valiosos produtos petroquímicos.

Apesar de os processos de destilação azeotrópica e extrativa serem tão intensivamente aplicados nas indústrias, o estudo de misturas não-ideais ainda tem um vasto campo a ser explorado. Determinação de seqüências, projeto e otimização de colunas de destilação podem ser obtidos por métodos rigorosos para misturas multicomponentes ideais. Entretanto, a mesma tarefa não é facilmente realizada para misturas não-ideais. As técnicas gráficas, principalmente de misturas ternárias, vêm diminuir esses esforços em cálculos rigorosos.

Os mapas de curvas residuais são diagramas que indicam a variação da composição da fase líquida com o tempo, em um processo de destilação simples. Podem ser utilizados como uma estimativa preliminar de prováveis produtos que serão obtidos após a destilação de uma dada mistura. Em linhas gerais, os mapas de curvas residuais são uma ferramenta útil para avaliar um projeto inicial de um processo de destilação.

O conceito de mapas de curvas residuais foi desenvolvido por Schreinemakers em 1901. No ano de 1978, Doherty e Perkins (1978) apresentaram um tratamento matemático ao conceito de Schreinemakers, permitindo a construção de mapas de curvas residuais algebricamente. Até então, estes diagramas eram desenhados a partir de resultados laboratoriais. Após o ano de 1978, o grupo liderado por Doherty publica vários trabalhos a respeito do assunto (Dongen e Doherty, 1985; Doherty e Caldarola, 1985; Ryan e Doherty, 1989; Pham et al. 1989; Pham e Doherty, 1990 a,b,c; Knapp e Doherty, 1992; Fidkowski et al., 1993; Rooks et al. 1996; Doherty e Malone, 2001).

Widagdo e Seider (1996) publicaram uma revisão sobre destilação azeotrópica, dedicando especial atenção aos conceitos e aplicações de mapas de curvas residuais. O trabalho publicado por Fien e Liu (1994) é uma revisão específica sobre mapas de curvas residuais.

No capítulo sobre destilação do manual de engenharia química de Perry e Green (1997), são encontradas também explicações sobre mapas de curvas residuais, além da reprodução do trabalho de Matsuyama (1977), que apresenta uma classificação dos mapas.

Dos livros da área de engenharia química disponíveis consultados, apenas a edição mais recente de Seader e Henley (1998) apresenta explicações sobre mapas de curvas residuais, baseando-se, principalmente, nos trabalhos publicados por Doherty. Atualmente, Doherty e Malone (2001) publicaram um livro sobre destilação, onde mostram explicações a respeito de mapas de curvas residuais.

Os mapas de curvas residuais permitem uma interpretação gráfica eficiente do processo de destilação e poderiam ser apresentados nos cursos de engenharia química, contribuindo para compreensão desse processo das operações unitárias.

O objetivo desse trabalho é desenvolver um programa computacional para construção de mapas de curvas residuais para sistemas de interesse. Com as informações obtidas a partir do diagrama construído, pode-se, então, analisar a simulação e otimização desses sistemas. Tais simulações são realizadas utilizando-se o simulador comercial de processos HYSYS (Hyprotech, Ltd), versão 2.4.1. Além de realizar os cálculos de diversas operações unitárias, principalmente de colunas de destilação, o simulador foi bastante útil nesse trabalho devido ao seu amplo banco de dados de propriedades físicas e parâmetros de modelos de equilíbrio.

Os sistemas estudados nesse trabalho são etanol- água e fenol- água. O sistema etanol- água é de grande interesse industrial, haja visto a potencialidade do etanol como fonte de energia renovável. A produção de etanol anidro é realizada atualmente utilizando benzeno como solvente. Entretanto, tal solvente deve ser abolido das indústrias nos próximos anos, dada sua alta toxicidade. A busca por solventes alternativos é de suma importância para os processos de destilação, visando maximizar a produção e minimizar os gastos, além de estar de acordo com

as vigências ambientais. Os mapas de curvas residuais são bastante úteis na determinação de potenciais solventes para a separação de um dado sistema. Os solventes analisados para a separação da mistura etanol- água são etilenoglicol e tetraetilenoglicol, em um processo de destilação extrativa.

O estudo do sistema fenol- água visa retirar os traços de fenol da corrente de água, obtendo produtos de acordo com as normas ambientais vigentes. A legislação (Artigo 21 da CONAMA 20) regulamenta que o máximo de fenol que pode ser encontrado em uma corrente efluente classe 2 é de 0,5 mg/L (Schiavolin, 2001).

Para separação da mistura fenol- água, utiliza-se tolueno como solvente, em um processo de destilação azeotrópica heterogênea. O sistema fenol- água- tolueno apresenta grande heterogeneidade. A separação da fase líquida é explorada para atravessar a fronteira de destilação existente no mapa de curvas residuais desta mistura.

Para tratar dos assuntos descritos acima, divide-se este texto em cinco capítulos. No Capítulo 2 é apresentada a revisão da literatura existente a respeito de processos de destilação e mapas de curvas residuais. São analisados os primeiros estudos sobre mapas de curvas residuais homogêneos, realizados principalmente por Doherty e co-autores. Embora desde a década de 70 Matsuyama (1978) já tivesse atentado para as peculiaridades de mapas de curvas residuais de sistemas heterogêneos, somente cerca de 10 anos depois Pham e Doherty (1990) apresentaram uma modelagem para a construção de mapas de curvas residuais de sistemas heterogêneos. Neste segundo capítulo, é, também, apresentado um tópico sobre aplicação de mapas de curvas residuais em processos de destilação.

Neste trabalho, foi desenvolvido um programa em linguagem Fortran 90 para a construção de mapas de curvas residuais. Este programa será doravante chamado de “software residual”. No terceiro capítulo, apresenta-se a sistemática

empregada nesta programação, isto é, as equações, “loops” e rotinas que são necessários para o cálculo das curvas residuais.

Os resultados de aplicações dos mapas de curvas residuais construídos são mostrados no Capítulo 4, onde procurou-se abranger os vários tipos de misturas existentes. Além da construção de mapas de curvas residuais para os sistemas de interesse, tem-se, neste capítulo, os resultados de simulações otimizadas, utilizando o simulador comercial HYSYS. Analisou-se um caso de sistema ideal, buscando principalmente validar o programa proposto. Além disso, são apresentados os resultados para sistemas azeotrópicos homogêneos e heterogêneos. As considerações finais são apresentadas no Capítulo 5.

CAPÍTULO II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1- PROCESSO DE DESTILAÇÃO

Os processos de separação são aplicados desde muitos séculos atrás, buscando obter produtos úteis e necessários para a vida do homem. No século 11, a destilação era utilizada na Itália para produzir bebidas alcoólicas (Seader e Henley, 1998). Nos dias de hoje, o aprimoramento desses processos torna-se imprescindível, tornando os mesmos mais econômicos e de acordo com as exigências/vigências ambientais.

Apesar do desenvolvimento de inovadores processos de separação de misturas líquidas, a destilação continua sendo o processo dominante nas indústrias químicas e petroquímicas, principalmente devido à separação em larga escala de misturas não-ideais (Widagdo e Seider, 1996).

Sendo a mistura um processo espontâneo, e portanto, com aumento de entropia, o seu processo inverso, a separação, requer um gasto de energia. A destilação têm elevado consumo de energia, sendo, portanto, necessários estudos aprofundados que possibilitem um amplo entendimento desse processo, buscando um caminho que maximize a eficiência do mesmo.

O processo de destilação é utilizado para separar componentes ou misturas de componentes pela diferença de volatilidades ou de pressões de vapor. A Figura II.1 mostra um esquema de um processo de destilação simples, onde uma alimentação é separada em produto de topo e produto de fundo. Uma coluna de destilação consiste em uma série de pratos ou bandejas, comumente chamados de estágios. Os arranjos estruturais da coluna são feitos tal que o líquido que desce pela coluna tenha o maior contato possível com o vapor ascendente. No topo da coluna,

tem-se um condensador parcial ou total. O líquido que deixa o prato do fundo entra no refeedor, onde é parcialmente vaporizado.

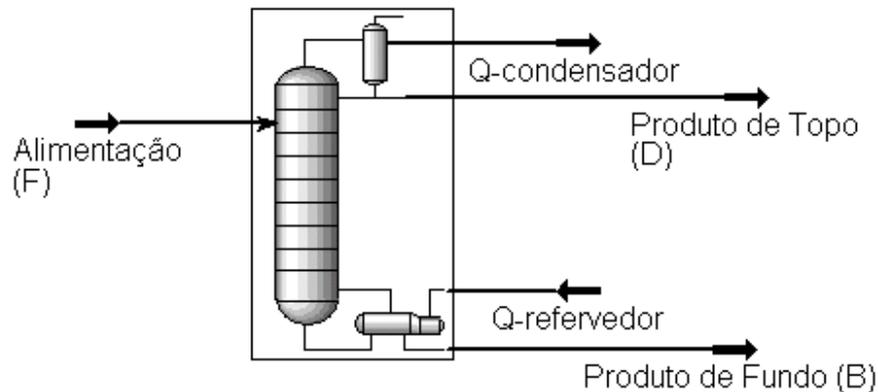


FIGURA II.1 - ESQUEMA DE UM PROCESSO DE DESTILAÇÃO SIMPLES

II.1.1- Processos de Destilação Extrativa e Azeotrópica

Muitos estudos foram realizados para o caso de processos de destilação com misturas ideais, contribuindo largamente para a compreensão desse processo. Entretanto, separações ideais são raramente encontradas nas indústrias. Logo, os esforços nas pesquisas têm sido direcionados para a síntese de destilações azeotrópicas e extrativas, ou seja, de misturas não-ideais.

Destilando-se misturas ideais, sabe-se que o produto de topo da coluna será o componente mais volátil, enquanto o de fundo será aquele menos volátil. Entretanto, no caso de misturas azeotrópicas, o produto de fundo depende da composição da alimentação.

Quando os pontos de ebulição de dois ou mais componentes de uma solução não-ideal estão relativamente próximos, o processo de destilação convencional torna-se inviável. Com a formação de azeótropos, separar uma mistura pelo processo de destilação convencional é impossível.

Na tentativa de separar misturas azeotrópicas, a primeira alternativa que deve ser investigada é a separação através de variação de pressão dentro da coluna (Fien e Liu, 1994). Caso a mistura azeotrópica seja insensível quando submetida a mudanças de pressão, ou mesmo se esta é uma alternativa economicamente inviável, então, é necessária a adição de um componente adicional.

Os métodos de destilação empregados para a separação de misturas azeotrópicas são:

- Destilação extrativa;
- Destilação azeotrópica;
- Destilação com eletrólito;
- Destilação com reação.

Neste trabalho, será dada maior atenção para os processos de destilação extrativa e azeotrópica, haja visto a maior importância industrial dos mesmos. A destilação extrativa é um método que utiliza grandes quantidades de solvente com alto ponto de ebulição, em relação aos componentes da mistura. O solvente altera os coeficientes de atividade da fase líquida da mistura, tornando a volatilidade relativa dos componentes de interesse mais favorável. O ponto de entrada do solvente deve ser acima do de alimentação e alguns pratos abaixo do topo da coluna, de forma que uma concentração apreciável de solvente é mantida em todos os pratos da coluna. A retirada do solvente ocorre no fundo da coluna, sem provocar a formação de um

novo azeótropo, pois o solvente tem apenas a função de quebrar o azeótropo existente.

Na seleção do solvente para um processo de destilação extrativa, alguns pré-requisitos devem ser satisfeitos (Van Winkle, 1967):

- a) o solvente deve ter um baixo calor latente, já que parte do mesmo será vaporizado no refeedor;
- b) deve ser termicamente estável;
- c) não deve reagir com os outros componentes da mistura em que está sendo adicionado;
- d) deve ser de fácil obtenção e economicamente viável;
- e) não deve ser corrosivo;
- f) não deve ser tóxico e;
- g) deve ser de fácil separação dos componentes da mistura.

O estudo da separação etanol- água, uma mistura não-ideal, é de grande interesse, buscando otimizar e inovar os processos industriais já existentes. A mistura etanol- água pode ser separada em uma coluna extrativa e, convencionalmente, utiliza-se etilenoglicol como solvente. Ito (2002) apresenta um processo alternativo, onde o solvente tetraetilenoglicol substitui o etilenoglicol, já que o último apresenta maior toxicidade. A otimização do processo com tetraetilenoglicol mostra, no entanto, um relativo aumento no gasto energético.

Outra maneira de obter etanol anidro é através do processo de destilação azeotrópica, onde adiciona-se um “entrainer” que forma um novo azeótropo com um ou mais componentes da mistura.

A primeira destilação azeotrópica, em batelada, foi realizada por Young (1902), para a produção de etanol anidro, usando benzeno como solvente. Este processo permaneceu ignorado por muito tempo, pois ainda não existia uma grande demanda nas indústrias por álcool anidro. Somente nos últimos anos retomaram-se as pesquisas em torno do processo de destilação azeotrópica.

Na destilação azeotrópica homogênea, o “entrainer” forma um azeótropo de mínimo ou de máximo ponto de ebulição com um ou mais componentes da alimentação, não promovendo separação de fases. Entretanto, a destilação azeotrópica heterogênea é mais comumente empregada nas indústrias. Neste caso, um azeótropo de mínimo ponto de ebulição¹ é formado pelo “entrainer”. O vapor obtido no topo da coluna tem a composição do azeótropo heterogêneo e esta mistura é separada em um decantador, explorando a separação das duas fases líquidas, uma rica no componente mais leve e outra no componente mais pesado.

Embora a destilação azeotrópica heterogênea seja uma alternativa econômica para a separação de misturas não-ideais nas indústrias, este processo é difícil de ser operado e controlado. Rovaglio e Doherty (1990) realizaram simulações do processo de destilação heterogênea da mistura etanol- água- benzeno e observaram a ocorrência de múltiplos estados estacionários, comportamento dinâmico complexo e sensibilidade paramétrica a pequenas mudanças nas condições operacionais.

¹ Azeótropos heterogêneos são sempre de mínimo ponto de ebulição, pois os coeficientes de atividade devem ser significativamente maiores que 1,0 para causar a divisão da mistura em duas fases líquidas.

II.2- MISTURAS AZEOTRÓPICAS

A palavra azeótropo, de origem grega, pode ser traduzida como “aquele que não sofre mudança ao ferver” (Widagdo e Seader, 1996). Em misturas binárias, que exibem comportamento azeotrópico, existe um ponto em que a composição da fase líquida é igual à composição da fase vapor, conforme pode ser visualizado na Figura II.2. Assim, destilando-se uma mistura azeotrópica, é impossível obter produtos com pureza acima da composição azeotrópica.

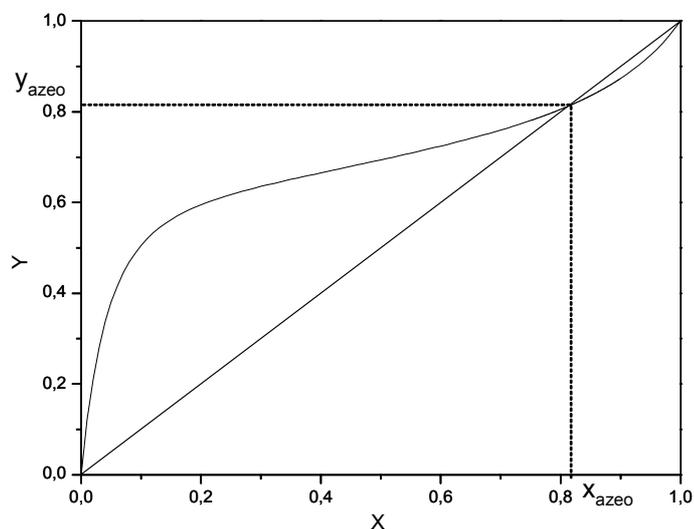
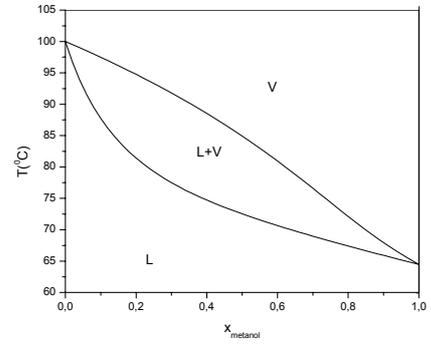
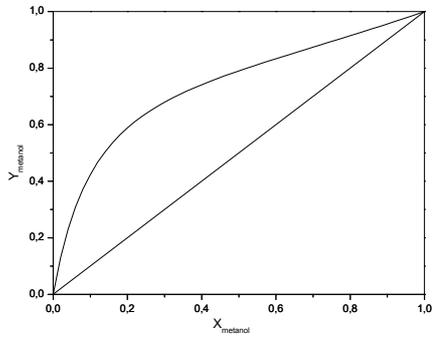
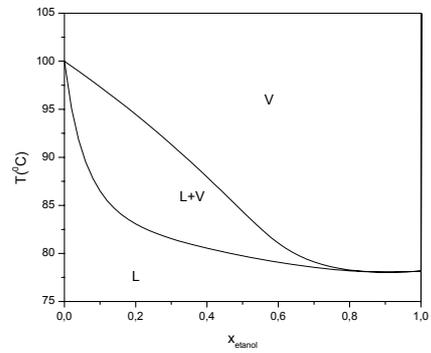
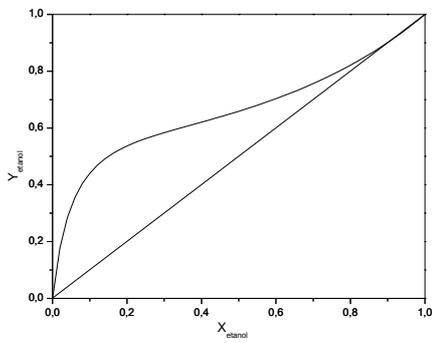


FIGURA II.2 – DIAGRAMA X-Y DE UMA MISTURA AZEOTRÓPICA

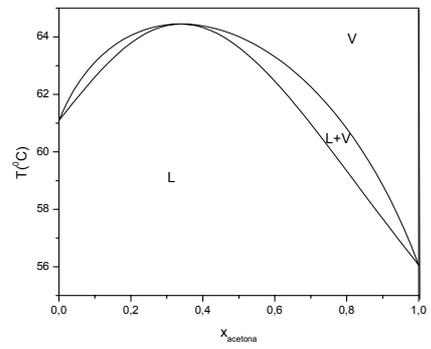
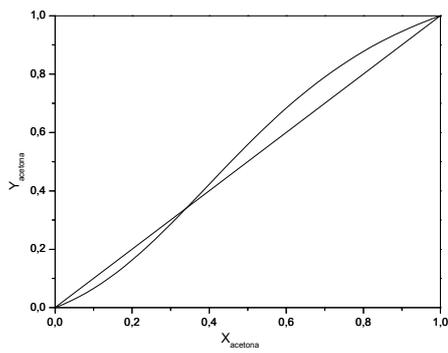
O comportamento azeotrópico de uma mistura ocorre devido às interações não ideais, isto é, desvios da Lei de Raoult, entre moléculas de duas ou mais espécies.



(a)

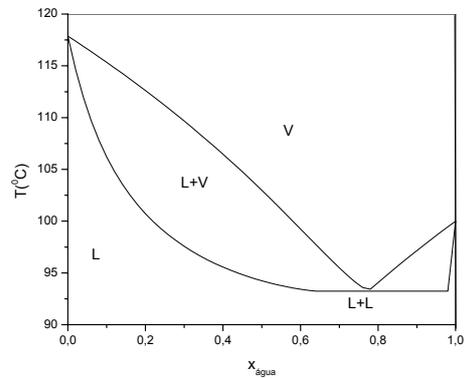
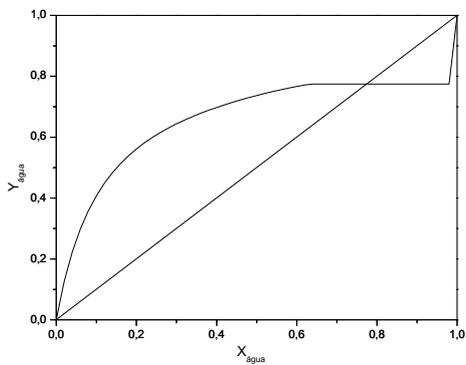


(b)

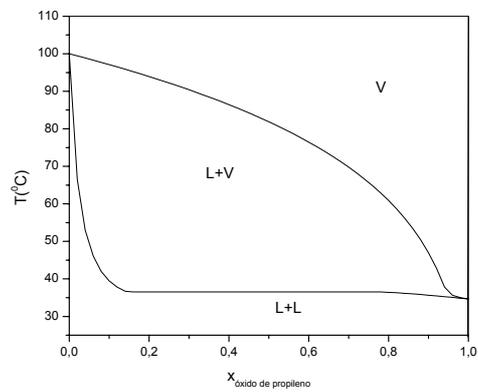
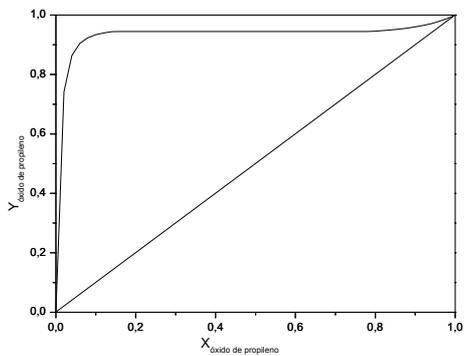


(c)

FIGURA II.3 – EXEMPLOS DE SISTEMAS BINÁRIOS (continua)



(d)



(e)

- (a) Sistema não azeotrópico (Exemplo: Metanol- Água)
- (b) Azeótropo de mínimo (Exemplo: Etanol- Água)
- (c) Azeótropo de máximo (Exemplo: Acetona- Clorofórmio)
- (d) Azeótropo heterogêneo (Exemplo: n-Butanol- Água)
- (e) Sistema não-azeotrópico heterogêneo (Exemplo: Óxido de Propileno- Água)

FIGURA II.3 – EXEMPLOS DE SISTEMAS BINÁRIOS (MCKETTA, 1993) (conclusão)

Azeótropos podem ser formados por misturas líquidas de pontos de ebulição máximos ou mínimos exibindo, portanto, desvios negativos e positivos da lei de Raoult, respectivamente. Quando o coeficiente de atividade é maior que 1,0, apresentando um desvio positivo da lei de Raoult, as moléculas dos componentes do sistema repelem-se e apresentam uma alta pressão parcial. Com isso, observa-se a formação de um azeótropo de mínimo ponto de ebulição. Para valores de coeficiente de atividade menor que a unidade, desvios negativos da lei de Raoult resultam em baixas pressões parciais e na formação de azeótropos de máximo ponto de ebulição. Azeótropos de mínimo ponto de ebulição são mais freqüentes (McKetta, 1993).

Para sistemas binários, verifica-se a existência de azeótropos heterogêneos quando o envelope de fases líquido- líquido colide com um azeótropo de mínimo ponto de ebulição. A Figura II.3 apresenta os tipos mais comuns de sistemas, onde o primeiro e o último sistema não apresentam azeótropos.

Um azeótropo homogêneo tem a composição da fase líquida (x_i) igual à composição da fase vapor (y_i). No caso de azeótropos heterogêneos, a mistura também tem $x_i^0 = y_i$, sendo x_i^0 a composição global da fase líquida do componente i . Porém, as composições de cada uma das três fases coexistindo são diferentes, dificultando o cálculo deste ponto azeotrópico.

II.3- MODELAGEM DO EQUILÍBRIO DE FASES

A base fundamental do processo de destilação é o equilíbrio entre as fases líquida e vapor de um sistema. O equilíbrio é definido como a condição alcançada depois de um tempo infinito de contato entre as fases.

Geralmente, as composições da fase líquida e vapor são diferentes depois de alcançado o equilíbrio. A relação entre as composições de um componente em diferentes fases é dada pela razão de equilíbrio, sendo função da temperatura,

pressão e composição da fase líquida. Outros termos comuns usados para a razão de equilíbrio são coeficiente de distribuição, constante de equilíbrio, constante-K ou volatilidade.

A razão de equilíbrio é definida como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (\text{II.1})$$

onde,

K_i = constante de equilíbrio para o componente i ;

y_i = fração molar do componente i na fase vapor;

x_i = fração molar do componente i na fase líquida.

Termodinamicamente, o sistema está em equilíbrio quando a energia livre de Gibbs (G) é mínima, em determinada pressão e temperatura. Outra maneira de expressar o equilíbrio termodinâmico é através da igualdade dos potenciais químicos ou das fugacidades. Segundo Winnick (1997), fugacidade significa, literalmente, a tendência a “fugir”, uma medida exata da volatilidade de um componente em solução.

Neste trabalho, a abordagem γ - ϕ é utilizada para representar o equilíbrio líquido- vapor. Segundo esta abordagem, as fugacidades da fase líquida e vapor são representadas de acordo com as equações (II.2) e (II.3), respectivamente.

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (\text{II.2})$$

$$f_i^V = \phi_i y_i P \quad (\text{II.3})$$

onde,

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

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

γ_i = coeficiente de atividade da fase líquida;

ϕ_i = coeficiente de fugacidade do componente i, na fase vapor;

P = pressão do sistema e;

f_i^0 = fugacidade padrão.

A fugacidade referência pode ser expressa de acordo com a equação (II.4).

$$f_i^0 = P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} \text{POY}_i \quad (\text{II.4})$$

onde, POY_i é o fator de Poynting e P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i, na temperatura do sistema.

Garantindo a representação do sistema, algumas simplificações tornam as equações mais simples de serem resolvidas matematicamente. A fase vapor pode ser

considerada ideal quando trabalha-se em pressões próximas à atmosférica. Assim, $\phi_i=1,0$ e $\phi_i^{\text{sat}}=1,0$. Ainda, desprezando-se o fator de Poynting, tem-se:

$$\gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} = y_i P \quad (\text{II.5})$$

Na maioria dos sistemas, a fase líquida não é ideal e o equilíbrio de fases desses sistemas é modelado calculando-se o coeficiente de atividade da fase líquida, que é dependente da temperatura e da composição da fase líquida dos componentes. Os valores dos coeficientes de atividade variam de 10^{-8} (ácidos fortes) até 10^5 (líquidos imiscíveis) (McKetta, 1993), mas usualmente variam de 0,1 a 20.

A literatura apresenta vários modelos termodinâmicos para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida. Neste trabalho, serão utilizados os modelos UNIQUAC e NRTL.

O modelo NRTL (“*non-random two liquids*”) (Renon e Prausnitz, 1968) é aplicável a sistemas multicomponentes líquido- vapor, líquido- líquido e líquido- líquido- vapor. Pode ser aplicado a sistemas ternários ou de ordens superiores, sistemas diluídos e misturas de álcool- hidrocarboneto. A equação do modelo NRTL contém cinco parâmetros ajustáveis (a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} e α_{ij}), alguns dos quais são dependentes da temperatura e outros, independentes.

Para um sistema multicomponente, a expressão NRTL para o coeficiente de atividade é:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{k=1}^C G_{ki} X_k} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{X_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^C G_{kj} X_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C X_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^C G_{kj} X_k} \right) \right] \quad (\text{II.6})$$

onde,

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji});$$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij} - b_{ij} T}{RT};$$

α_{ij} = constante não-aleatória para interação binária;

a_{ij} = parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j, não dependente da temperatura (cal/gmol);

b_{ij} = parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j, dependente da temperatura (cal/gmol.K).

Abrams e Prausnitz (1975) apresentaram o modelo UNIQUAC (“*universal quasi-chemical*”), que utiliza dois parâmetros binários ajustáveis, podendo ser utilizado tanto para o cálculo de equilíbrio líquido- vapor como para o líquido- líquido- vapor.

O modelo UNIQUAC utiliza a mecânica estatística e a teoria quase-química de Guggenheim para representar a estrutura líquida. Estende-se para misturas de moléculas de diferentes tamanhos e aspecto. Assim como no modelo NRTL, são utilizadas composições locais. Porém, além de frações volumétricas ou molares locais, o modelo UNIQUAC usa a fração de área local (θ_{ij}) como variável de concentração primária.

A equação do modelo UNIQUAC pode ser aplicada para misturas contendo água, álcoois, nitrilos, aminas, ésteres, cetona, aldeídos, hidrocarbonetos halogenados e hidrocarbonetos.

Para uma mistura líquida multicomponente, o modelo UNIQUAC calcula o coeficiente de atividade da fase líquida como:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^C x_j l_j - q_i^0 \left[\ln \left(\sum_{j=1}^C \theta_j^0 \tau_{ji} \right) - 1 + \sum_{j=1}^C \frac{\theta_j^0 \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^C \theta_k^0 \tau_{kj}} \right]$$

(II.7)

onde:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^C x_j q_j};$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^C x_j r_j};$$

$$\ln \tau_{ij} = -u_{ij}/RT;$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - r_i + 1;$$

$$z=10;$$

u_{ij} = parâmetro de energia entre os componentes i e j, não dependente de T (cal/kgmol);

q_i = parâmetro de área de van der Waals e;

r_i = parâmetro de volume de van der Waals.

A pressão de saturação dos componentes (P_i^{sat}) pode ser calculada pela equação de Antoine modificada:

$$\ln(P_i^{\text{sat}}) = A_i + \frac{B_i}{T + C_i} + D_i * \ln(T) + E_i * T^{F_i} \quad (\text{II.8})$$

onde,

P_i^{sat} = pressão de saturação do componente i , em kPa;

T = temperatura, em K e

A_i , B_i , C_i , D_i , E_i e F_i são os coeficientes da equação.

II.4- CURVAS RESIDUAIS

O conceito de curvas residuais foi introduzido em 1901 por Schreinemakers, como o “local de composição líquida remanescente de um processo de destilação simples” (Doherty e Perkins, 1978). O processo de destilação simples consiste na vaporização de uma determinada mistura líquida em uma espécie de pote ou tanque, sem que haja alimentação contínua, recíolos, pratos ou recheio, conforme mostra a Figura II.4. Assim, com o decorrer do tempo, há retirada de vapor e o líquido que permanece no pote torna-se rico, em composição, no componente menos volátil.

Curvas residuais podem ser construídas para misturas com qualquer número de componentes, entretanto, só podem ser facilmente desenhadas em gráficos para

misturas com até três componentes. As curvas residuais de misturas ternárias são apresentadas em diagramas triangulares, onde os vértices representam os componentes puros.

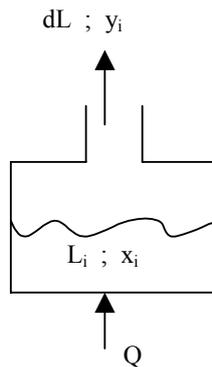


FIGURA II.4 - TANQUE DE DESTILAÇÃO SIMPLES

A localização dos componentes no diagrama torna-se importante para uma rápida interpretação das curvas residuais obtidas. Entretanto, parece não existir um consenso entre os autores quanto a isso.

Fien e Liu (1994) e Seader e Henley (1998) sugerem que o componente de mais baixo ponto de ebulição seja colocado no vértice superior do triângulo, e os componentes de ponto de ebulição mais alto e intermediário nos vértices da direita e da esquerda, respectivamente. Rooks *et al.* (1996) apresentam os mapas de curvas residuais com o componente mais pesado no vértice esquerdo, o mais leve no direito e o intermediário no superior. No caso de misturas heterogêneas, a posição dos componentes deve ser escolhida tal que possibilite uma melhor visualização do diagrama. Geralmente, os componentes com maior imiscibilidade entre si são colocados no eixo horizontal do triângulo.

As trajetórias das curvas residuais têm uma direção que é representada por setas, indicando o aumento de temperatura e também o aumento no tempo, durante o processo de destilação simples. Para misturas heterogêneas, não há provas de que a temperatura aumenta ao longo das curvas residuais. Pham e Doherty (1989) lançaram uma conjectura de que a temperatura também aumenta ao longo das curvas residuais na região de heterogeneidade.

As curvas residuais são uma poderosa ferramenta para compreender o comportamento de um processo de destilação. Perry e Green (1997) apresentam algumas de suas aplicações:

1. Visualização do sistema: localização de fronteiras de destilação, azeótropos, regiões de destilação, prováveis produtos e regiões contendo equilíbrio líquido-líquido;
2. Avaliação de dados laboratoriais: localização e confirmação de azeótropos ternários e conferência da consistência de dados termodinâmicos;
3. Síntese de Processos: desenvolvimento conceitual ,construção de fluxogramas para novos processos e modificação de um processo já existente;
4. Modelagem de Processos: identificação de não convergência pelas especificações da coluna e determinação de estimativas iniciais de parâmetros da coluna, incluindo localização da posição de alimentação, número de estágios, razão de refluxo e composição dos produtos;
5. Controle: análise de balanço e perfis da coluna para auxiliar no sistema de controle.

Especificamente, as curvas residuais são utilizadas na seleção do solvente ou do entrainer e na escolha do seqüenciamento adequado das colunas.

Uma limitação das curvas residuais é que estas são adequadas apenas para a representação de dados de equilíbrio, excluindo assim métodos baseados em comportamento cinético, como a adsorção, permeação por membranas, etc.

Para compreender algumas interpretações possíveis a partir das curvas residuais, dois mapas são apresentados na Figura II.5 (a) e (b).

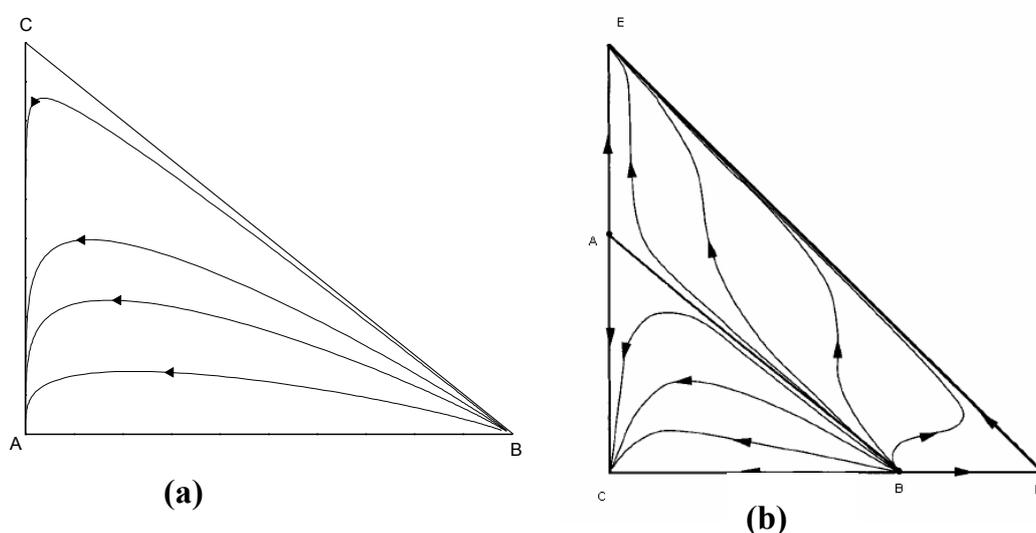


FIGURA II.5 - MAPA DE CURVA RESIDUAL PARA UM SISTEMA IDEAL (A) E PARA UM SISTEMA APRESENTANDO DOIS AZEÓTROPIS (B) (PERRY, 1997)

O sistema apresentado na Figura II.5 (a) não forma nenhum azeótropo, ou seja, é um sistema zeotrópico. Como o diagrama não está dividido em regiões distintas, na destilação desta mistura o produto de fundo será sempre o componente A (menos volátil), independente da composição de alimentação da coluna.

Na Figura II.5 (b) as curvas residuais estão separadas em dois grupos pela reta AB. Se um líquido saturado com composição inicial situada na região ACB for destilado, a composição do resíduo estará sempre dentro dessa região. A curva AB

funciona como uma barreira e é chamada de “separatriz”. Doherty e Perkins (1978) definem separatriz como “uma trajetória que termina ou começa em um ponto singular”. Uma característica importante da separatriz é, portanto, que esta não pode ser cruzada, em nenhum dos seus lados, por uma curva residual. Esta divisão do triângulo em regiões distintas é a característica que difere misturas azeotrópicas daquelas ideais.

Os pontos singulares de curvas residuais são aqueles em que a força de direcionamento para mudar a composição líquida é zero, ou seja, $dx_i/dt=0$. Esta condição é trivialmente satisfeita por azeótropos e pelos vértices do triângulo, onde situam-se os componentes puros. Por exemplo, para uma mistura com três componentes e um azeótropo binário, existem quatro pontos singulares: o azeótropo binário e os três vértices.

Como as curvas residuais seguem em direção do aumento de temperatura, elas irão divergir daqueles vértices onde os componentes têm o mais baixo ponto de ebulição e irão convergir em direção ao de mais alto ponto de ebulição. Contudo, existem os vértices com os componentes de ponto de ebulição intermediários, onde as curvas residuais nunca irão começar ou terminar. O ponto onde as curvas residuais começam ou terminam são chamados de nós e todos os outros são selas. Os nós podem ser estáveis ou instáveis. As curvas residuais começam em um nó instável e terminam em um estável. Em qualquer região de destilação, o vértice com o componente de ponto de ebulição mais alto é um nó estável, e o de mais baixo é um nó instável. Um ponto em sela não tem curvas residuais começando ou terminando.

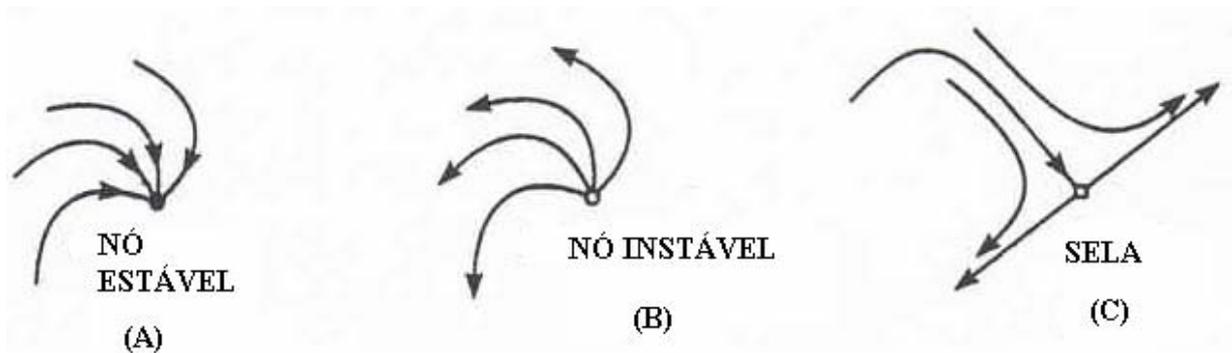


FIGURA II.6 - CARACTERÍSTICAS DAS CURVAS RESIDUAIS NAS PROXIMIDADES DE PONTOS AZEOTRÓPICOS (WIDAGDO E SEIDER, 1996)

Resultados experimentais mostram que, com poucas exceções, uma mistura ternária pode apresentar no máximo um azeótropo ternário e três binários. Se um azeótropo ternário existe, é necessário decidir se este será um nó ou uma sela. Neste caso, pode ser aplicada a seguinte regra básica:

“um azeótropo ternário é um nó (1) se for uma das espécies com maior ou menor ponto de ebulição ou (2) quando a soma do número dos nós de componentes puros e o número de binários azeotrópicos é menor que quatro. De outra forma, o azeótropo ternário é uma sela”. (Fien e Liu, 1994)

O restante dos vértices pode ser classificado pelas seguintes expressões:

$$N2 = \frac{(2 + B - N1 - 2N3 + 2S3)}{2} \quad (II.9)$$

$$S2 = B - N2 \quad (II.10)$$

onde,

B= número de azeótropos binários;

N1= número de componentes puros que comportam-se como nós;

N2= número de azeótropos binários que comportam-se como nós;

N3= número de azeótropos ternários que comportam-se como nós;

S1= número de componentes puros que comportam-se como selas;

S2= número de azeótropos binários que comportam-se como selas;

S3= número de azeótropos ternários que comportam-se como nós.

Paralelamente aos estudos de Doherty e co-autores, Matsuama e Nishimura (1977) realizaram um trabalho de classificação de sistemas ternários, analisando a existência de azeótropos e as características dos mapas de curvas residuais destes sistemas.

II.4.1- Mapas de Curvas Residuais para Sistemas Homogêneos

O trabalho pioneiro de Doherty (Doherty e Perkins, 1978) apresenta uma metodologia para a construção de curvas residuais para misturas líquidas homogêneas não ideais, sem reação química e para um número arbitrário de componentes. Manipulando equações de balanço de massa, Doherty e Perkins(1978) obtiveram o seguinte conjunto de equações diferenciais ordinárias não-lineares:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = (x_i - y_i) \quad i= 1, 2, \dots, C-1 \quad (\text{II.11})$$

onde, x_i e y_i são as frações molares do componente i na fase líquida e vapor, respectivamente, e C é o número de componentes presentes na mistura.

Fidkowski (1993) designa dois significados para ξ :

- comprimento adimensional de uma coluna empacotada. Neste caso, as soluções da equação (II.11) são o perfil de composições em uma coluna empacotada a refluxo total.
- tempo adimensional para um processo de evaporação em um tanque aberto. Neste caso, as soluções da equação (II.11) são as curvas residuais do processo de destilação simples.

Como esta dissertação estuda o processo de destilação sem recheio, entende-se ξ como tempo adimensional.

A equação (II.11) é um conjunto de $(C-1)$ equações diferenciais ordinárias autônomas, linearmente independentes, que modelam o perfil de composição líquida como função do tempo. Para um sistema com três componentes, são necessárias apenas duas equações diferenciais não-lineares para descrevê-lo, pois

$$\sum_i^C x_i = 1 \quad \sum_i^C y_i = 1 \quad (\text{II.12})$$

Para resolver as equações (II.11) e (II.12) é necessário indicar as condições iniciais, ou seja, as composições de alimentação da fase líquida:

$$x_i(\xi) \quad i=1, 2, \dots, C-1 \quad \text{em } \xi=0 \quad (\text{II.13})$$

II.4.2- Mapas de Curvas Residuais para Sistemas Heterogêneos

A destilação azeotrópica heterogênea é um processo amplamente utilizado nas indústrias por ser um processo mais econômico (Rovaglio, 1990). Entretanto, este é um processo mais difícil de ser operado e controlado, ocorrendo muitas vezes perda na pureza do produto.

Matsuyama (1978) apresentou o primeiro trabalho sobre mapas de curvas residuais para sistemas heterogêneos, descrevendo as características topológicas e relações de equilíbrio líquido- vapor.

Em um processo de destilação heterogêneo simples (Figura II.7), uma mistura líquida multicomponente parcialmente imiscível é vaporizada em um pote e o vapor que é retirado, deixando o pote como destilado, está termodinamicamente em equilíbrio com todas as fases líquidas que coexistem. Como este processo ocorre em batelada, a composição da fase líquida muda continuamente com o tempo.

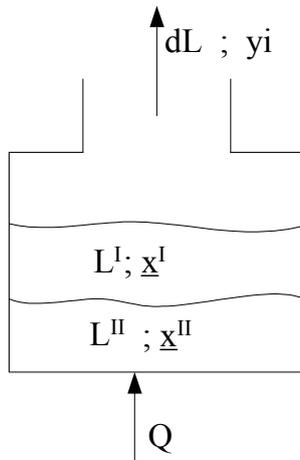


FIGURA II.7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM TANQUE DE UM PROCESSO DE DESTILAÇÃO HETEROGÊNEA SIMPLES

O total de líquido que permanece no pote (L) é dado pela soma das duas fases líquidas em equilíbrio (equação II.14).

$$L = L^I + L^{II} \quad (\text{II.14})$$

O balanço de massa global é dado por

$$\frac{dL}{dt} = -V \quad (\text{II.15})$$

onde, V é o fluxo de vapor que deixa o pote.

Definindo-se x_i^0 como a fração molar total da fase líquida do componente i , então:

$$Lx_i^0 = L^I x_i^I + L^{II} x_i^{II} \quad (i = 1, 2, \dots, C - 1) \quad (\text{II.16})$$

Um balanço de massa do componente i é dado por:

$$\frac{d(Lx_i^0)}{dt} = -Vy_i \quad (i = 1, 2, \dots, C - 1) \quad (\text{II.17})$$

que ainda pode ser escrito da seguinte forma:

$$x_i^0 \frac{dL}{dt} + L \frac{dx_i^0}{dt} = -Vy_i \quad (i = 1, 2, \dots, C - 1) \quad (\text{II.18})$$

Substituindo dL/dt na equação (II.18) conforme a equação (II.15):

$$\frac{dx_i^0}{dt} = \frac{V}{L} (x_i^0 - y_i) \quad (i = 1, 2, \dots, C - 1) \quad (\text{II.19})$$

Aplicando a mesma transformação que foi usada por Doherty e Perkins (1978) para misturas homogêneas, então a equação (II.19) torna-se:

$$\frac{dx_i^0}{d\xi} = (x_i^0 - y_i) \quad (i=1, 2, \dots, C-1) \quad (\text{II.20})$$

Assim, a curva residual descreve a variação da composição de todas as fases líquidas existentes no pote. Para sistemas heterogêneos, a construção do mapa de curvas residuais torna-se mais complicada em apenas alguns pontos do diagrama. Pham e Doherty (1990 a,b,c) trabalharam no cálculo de equilíbrio de fase e na construção de mapas de curvas residuais para sistemas ternários heterogêneos.

A maior dificuldade na modelagem da destilação azeotrópica heterogênea é encontrar as composições individuais das fases líquidas, x_i^I e x_i^{II} , embora elas não apareçam explicitamente na equação (II.20).

Na construção de mapas de curvas residuais tem-se, então, uma mesma equação que governa a mudança da fase líquida na região homogênea e heterogênea. Portanto, não é preciso mudar o conjunto de equações diferenciais quando a curva residual atravessa o envelope de fases. Entretanto, a modelagem de equilíbrio muda, isto é, na região homogênea no diagrama de composições, devem ser utilizadas as equações de equilíbrio líquido- vapor (ELV) e na região de heterogeneidade a modelagem aplicada é a de equilíbrio líquido- líquido- vapor (ELLV). Aparentemente, isto não apresentaria grandes problemas adicionais na construção do mapa de curvas residuais.

Contudo, dada uma pressão e composição global, deve-se decidir se o líquido é homogêneo ou heterogêneo, executando um teste de estabilidade da fase líquida. Se a composição líquida permanecer em uma região instável, então a mistura será separada em duas ou mais fases, caso contrário, a mistura será homogênea. A maior dificuldade está em distinguir entre uma região absolutamente estável e outra metaestável. A fronteira entre as regiões estável e metaestável é o envelope de equilíbrio líquido- líquido, isto é, a curva binodal. Portanto, o problema reduz-se a encontrar técnicas para responder se a composição líquida permanece dentro ou fora da curva binodal.

Associado ao cálculo de ELLV tem-se o “problema de solução trivial”, onde a composição de cada fase coexistindo é idêntica. A solução trivial sempre satisfaz as equações do ELLV.

Pham e Doherty (1990a) apresentam uma metodologia para a construção de diagramas de fase heterogêneos. Os autores utilizaram um teste de estabilidade de fase baseado nas propriedades da função de Gibbs, de acordo com o método de Michelsen (1982a, b).

Os pontos singulares encontrados nos mapas de curvas residuais de sistemas que apresentam heterogeneidade são também, como no caso de misturas homogêneas, os vértices do triângulo e os azeótropos homogêneos e heterogêneos, se existirem. Em sistemas homogêneos estes pontos singulares são classificados em nós instáveis, nós estáveis e selas. Como os azeótropos heterogêneos não podem ser de máximo ponto de ebulição, esses pontos são classificados apenas como nós instáveis ou selas.

Pham e Doherty (1990b) construíram curvas residuais para o sistema metanol- benzeno- heptano, que apresenta dois azeótropos binários homogêneos, um azeótropo binário e outro ternário heterogêneos. A curva residual obtida mostra

que podem ser alcançados heptano ou metanol puros, dependendo da composição da alimentação. Os autores analisaram também outros dois sistemas com um azeótropo ternário heterogêneo: isopropanol- água- benzeno e etanol- água- benzeno. Para ambos sistemas, as curvas residuais apresentam três regiões de destilação.

Assim como nos sistemas homogêneos, em sistemas heterogêneos as curvas residuais não podem atravessar as fronteiras de destilação, entretanto, atravessam continuamente o envelope de fases. As duas fases líquidas em equilíbrio, resultantes de uma composição líquida total x_i^0 , são ligadas pela linha de amarração. A separação da fase líquida pode acarretar que as composições individuais de cada uma das fases estejam em duas regiões distintas do mapa de curvas residuais. Assim, pode-se explorar a separação de fases líquido- líquido para “pular” as fronteiras de destilação heterogênea, de uma maneira que não seria possível para sistemas homogêneos.

II.4.3- Aplicação dos Mapas de Curvas Residuais no Seqüenciamento de Colunas

A busca pelo melhor seqüenciamento de colunas é fundamental para tornar o processo de destilação mais barato e eficiente.

Dongen e Doherty (1985) apresentaram um trabalho com o objetivo de desenvolver uma técnica que proporcione uma melhor compreensão dos processos de destilação, concluindo que os mapas de curvas residuais contêm informações essenciais para o projeto de um sistema de separação.

Para separar uma mistura com C componentes em seus componentes puros são necessárias $C-1$ colunas de destilação, isto se não existirem retiradas laterais nas

colunas. Para uma mistura ternária, duas configurações são possíveis: a direta e a indireta. Supondo-se uma mistura não-azeotrópica dos componentes A (mais volátil), B (intermediário) e C (menos volátil) tem-se que, na seqüência direta, A é obtido no topo da primeira coluna e os componentes B e C são alimentados na segunda coluna (Figura II.8a). Na seqüência indireta, C é obtido como produto de fundo e A e B como produto de topo da primeira coluna (Figura II.8b).

Para representar as composições do produto de topo e do produto de fundo obtidos de uma certa alimentação, em um processo de destilação, é interessante traçar as linhas de balanço material dentro do diagrama de composição. Estas linhas são retas que ligam as composições de alimentação e produtos.

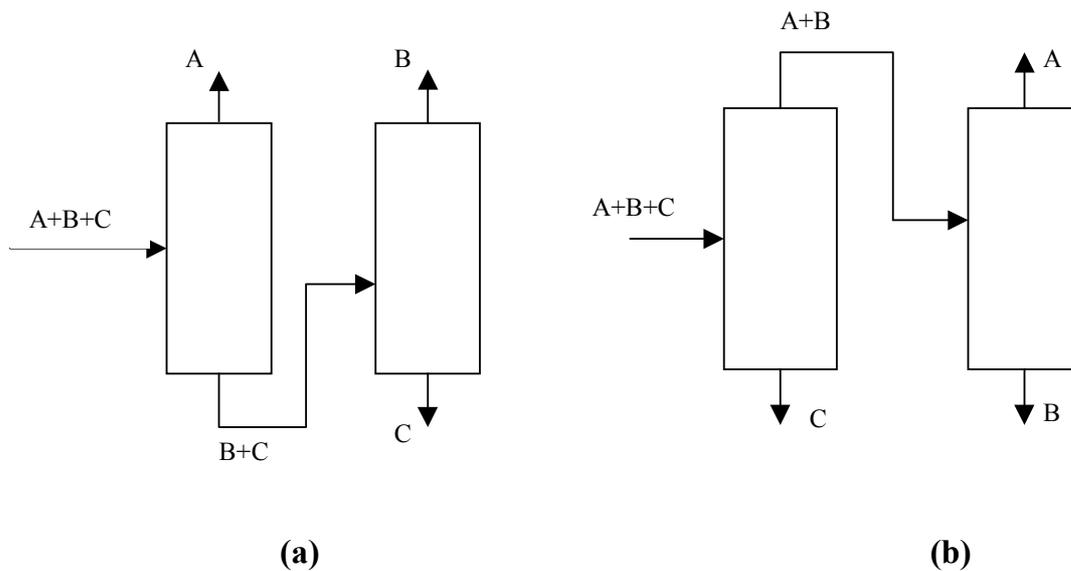


FIGURA II.8 - SEQÜÊNCIAS DE DESTILAÇÃO PARA MISTURAS TERNÁRIAS NÃO-AZEOTRÓPICAS

Em um mapa de curvas residuais de um sistema ideal verifica-se que não há barreiras que dividam o diagrama em regiões distintas e portanto, as linhas do balanço material podem atravessar todo o diagrama sem nenhuma restrição. Entretanto, para misturas azeotrópicas, há razoáveis evidências de que as linhas de balanço material geralmente não atravessam as barreiras de destilação² (Doherty e Calderola, 1985). Uma linha de balanço material pode atravessar uma barreira de destilação em regiões de grande curvatura da mesma (Widagdo e Seider, 1996).

Castillo e Towler (1998) mostram que ao construir as curvas residuais em situação de não equilíbrio, isto é, levando-se em consideração a eficiência de Murphree (E_i^{MV}), aumenta-se a curvatura das fronteiras de destilação. Os autores obtêm a seguinte equação para construir o mapa de curva residual de não-equilíbrio:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = E_i^{MV} x_i (1 - K_i) \quad (\text{II.21})$$

onde,

K_i representa a constante termodinâmica de equilíbrio e E_i^{MV} é a eficiência de Murphree, para o componente i .

² Rev (1992) faz uma distinção entre *separatrizes* e *fronteiras de destilação*. Para o autor as separatrizes são todas as curvas residuais que conectam dois vértices e fronteiras de destilação são separatrizes que chegam em pontos de sela. O conceito de separatriz, definido por Doherty e Perkins(1978), é mais abrangente, sendo uma trajetória terminando ou começando em um ponto singular. Entretanto, a literatura não é muito consistente no uso desses dois termos.

Resolvendo a equação (II.21), os autores apresentam resultados para os sistemas metanol- etanol- água e acetona- etanol- água, que contêm apenas um azeótropo binário de baixo ponto de ebulição. Para ambos os sistemas verificou-se um aumento na curvatura da separatriz. Já para o sistema metilacetato- etanol- água, que contém dois azeótropos binários de mínimo ponto de ebulição e para o sistema acetona- clorofórmio- metanol, que contém três azeótropos binários e um azeótropo ternário, os autores verificaram que os efeitos de transferência de massa não produzem consideráveis mudanças na curvatura da barreira de destilação.

Doherty e Caldarola (1985) desenharam as fronteiras de destilação como linhas retas no mapa de curvas residuais e assim, assumiram que as linhas de balanço material eram “proibidas” de atravessar as fronteiras de destilação.

Como na maioria dos processos de destilação deseja-se obter os produtos praticamente puros no fim do processo, é necessário buscar uma maneira de “pular” as fronteiras de destilação apresentadas no mapa de curva residual do sistema de interesse.

Uma das indagações que pode surgir é se misturando duas correntes do processo pode-se atravessar uma fronteira de destilação, já que assim as composições das correntes são modificadas. Para comprovar que a afirmação acima é falsa, Doherty e Caldarola (1985) apresentam uma ilustração da separação de água e etanol, adicionando um entrainer que forma um azeótropo binário apenas com a água. O seqüenciamento de colunas possível para produzir água e etanol puros e as linhas de balanço material são mostrados na Figura II.9 (a) e (b), respectivamente.

A alimentação da primeira coluna é uma mistura das correntes F (alimentação fresca) e D3 (azeótropo formado por água e entrainer). Nesta primeira coluna obtém-se água pura como produto de fundo e D1(destilado) como produto de topo. Para obter etanol puro é necessário atravessar a barreira de destilação para

estar na região II da Figura II.9 (b). Para isso alimenta-se a segunda coluna com uma mistura das correntes D1 e B3 (produto de fundo da terceira coluna), obtendo-se F2 (produto de topo do primeira coluna e alimentação da segunda).

Etanol puro é obtido na segunda coluna e seu produto de topo (D2) é separado na terceira coluna. O destilado da terceira coluna é o entrainer puro (D3), que retorna ao processo.

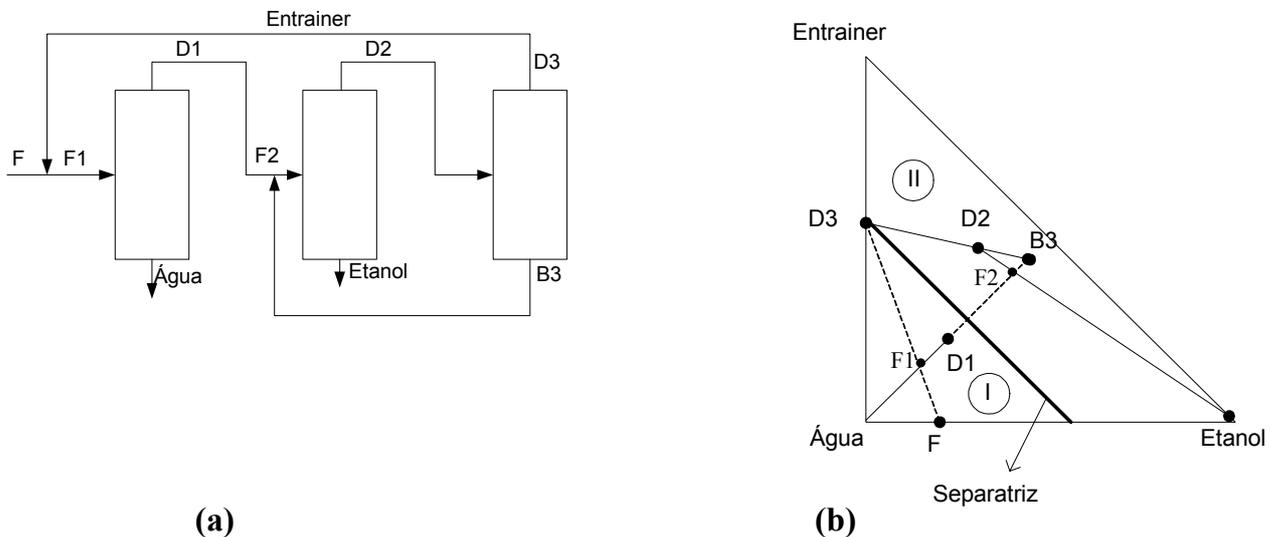


FIGURA II.9 - SEQÜÊNCIA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO COM RECICLO INTERNO (A) E ESBOÇO DO MAPA DE CURVA RESIDUAL (B)

Tudo parece perfeitamente correto... Entretanto, existe um erro fundamental no balanço material desse seqüenciamento. Na primeira coluna, que funciona como um misturador e uma coluna de destilação, obtém-se água pura como produto de fundo. A primeira coluna pode ser simplificada como apresentado na Figura II.10

(b), mostrando que as correntes D3, D1 e etanol puro devem estar conectadas por uma linha reta, a linha de balanço material, fazendo com que a corrente D1 permaneça na região II da Figura 10 (b). Analisando ainda a primeira coluna, conforme apresentada na Figura II.10 (a), conclui-se que as correntes F1, D1 e água pura também devem estar conectadas por uma linha de balanço material. Tais linhas de balanço material são apresentadas na Figura II.11.

Entretanto, o destilado da primeira coluna deve, obrigatoriamente, permanecer na região I da Figura II.9 (b). Logo, a configuração proposta não é verdadeiramente possível.

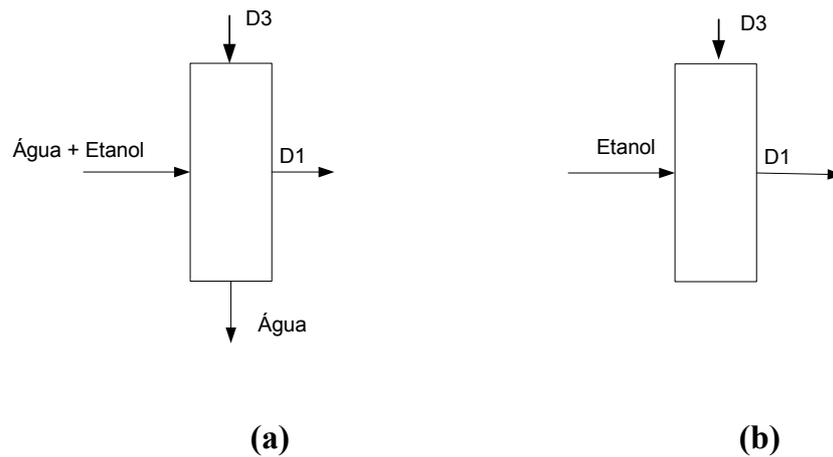


FIGURA II.10 – FLUXOGRAMA EQUIVALENTE DA PRIMEIRA COLUNA DE DESTILAÇÃO MOSTRADA NA FIGURA 9 (A)

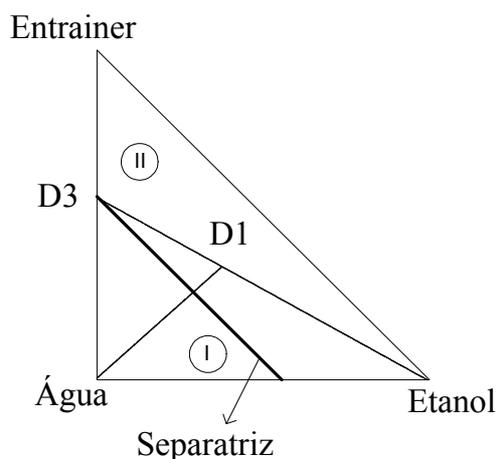


FIGURA II.11 – LINHAS DE BALANÇO MATERIAL DA PRIMEIRA COLUNA APRESENTADA NA FIGURA 9 (A)

Repetindo essa análise para vários sistemas, Doherty e Caldarola (1985) concluem que as fronteiras de destilação não podem ser atravessadas apenas misturando-se correntes do processo. Uma alternativa apresentada pelos autores é utilizar a separação de fases líquido- líquido na destilação azeotrópica heterogênea para mover-se de uma região para outra dentro do diagrama de fases.

Então, se as linhas de balanço material não podem atravessar as fronteiras de destilação, para obter produtos puros em uma destilação azeotrópica homogênea é necessário que não existam fronteiras de destilação no mapa de curvas residuais. Ou seja, a linha da separatriz não pode ligar os dois azeótropos existentes na mistura. Para tanto, apenas um dos azeótropos deve ser um ponto em sela.

A restrição de que os produtos desejados devem permanecer em uma mesma região de destilação restringe e dificulta a seleção de um entrainer para a separação. Seader e Henley (1998) apresentam uma classificação em cinco grupos dos mapas de curvas residuais que enquadram-se dentro dessas especificações.

A literatura apresenta muitas opções para o seqüenciamento de colunas em um processo de destilação azeotrópica heterogênea. Uma das alternativas é um processo de separação composto por uma coluna pré-concentradora, a coluna azeotrópica, o decantador e a coluna de recuperação do entrainer (Figura II.12). De todos estes equipamentos, o ponto chave de uma destilação azeotrópica heterogênea é o decantador (Ryan e Doherty, 1989).

Pham e Doherty (1990c), através da análise das linhas de balanço material e dos mapas de curvas residuais, analisaram as possíveis opções de reciclo da corrente de solvente que sai da terceira coluna, haja visto que este é o ponto chave na convergência da simulação de um processo de destilação azeotrópica heterogênea. Os casos analisados pelos autores foram: (a) o destilado da terceira coluna é alimentado na coluna 2; (b) o destilado da terceira coluna é adicionado à corrente de refluxo da coluna 2 ou (c) o destilado da terceira coluna retorna no condensador da coluna 2. Os autores concluem que a alternativa (c) é menos atrativa que as outras, pois para convergência deste caso são necessárias altas razões de refluxo na coluna azeotrópica e, portanto, o gasto energético é maior.

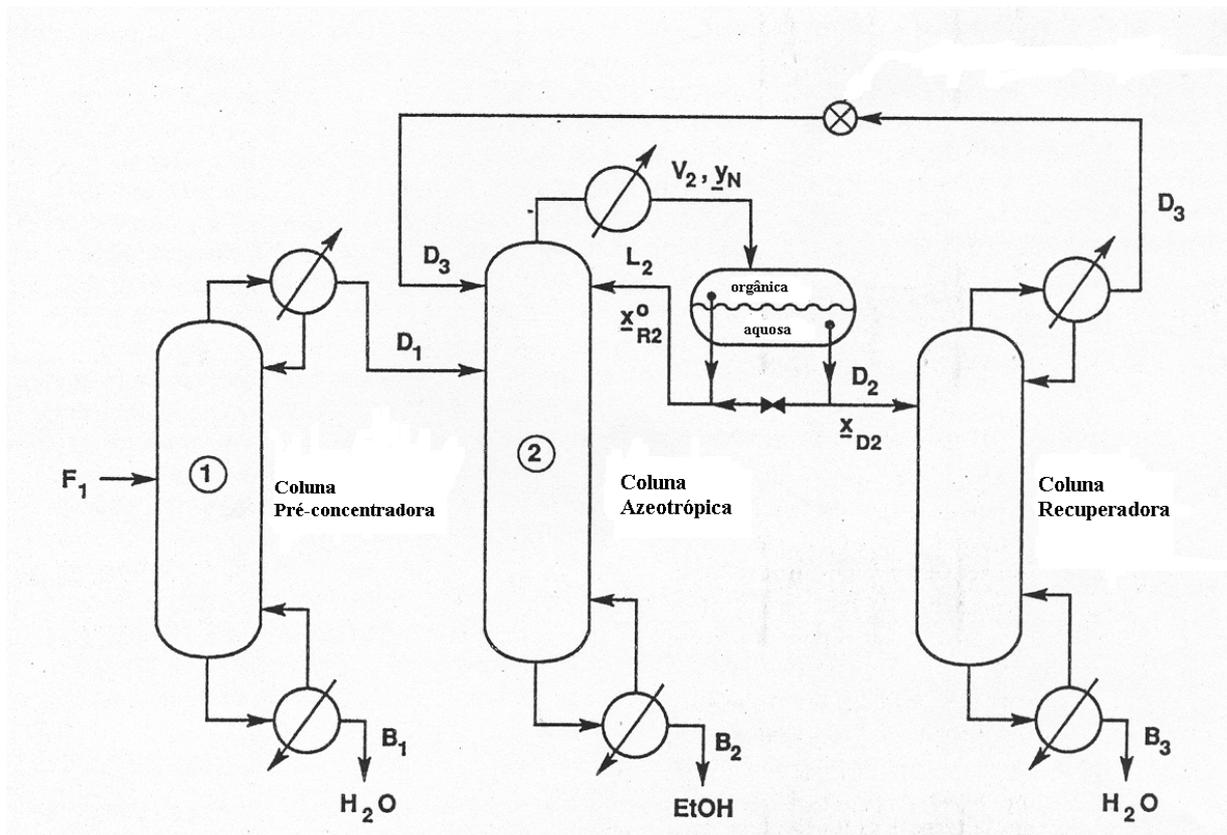


FIGURA II.12 – SEQÜENCIAMENTO POSSÍVEL DE COLUNAS PARA SEPAÇÃO DE UMA MISTURA AZEOTRÓPICA HETEROGÊNEA (ETANOL – ÁGUA – BENZENO) (RYAN E DOHERTY, 1989).

Ryan e Doherty apresentaram um método de simulação e otimização de colunas de destilação azeotrópicas heterogêneas que não envolve a convergência de correntes de reciclo, obtendo sucesso na simulação de vários casos de estudo.

Vasconcelos (1999) estudou a separação de misturas não ideais, utilizando processos de destilação extrativa, azeotrópica e extração líquido-líquido. A autora propõe uma metodologia eficiente para implementação de uma coluna azeotrópica heterogênea em um simulador comercial, já que este caso é de difícil convergência.

II.5- CONCLUSÃO

Como visto neste capítulo, o mapa de curva residuais é uma ferramenta útil no estudo de misturas, principalmente, de misturas azeotrópicas. A literatura atual apresenta aplicações de mapas de curvas residuais, avaliando prováveis regiões de composição de produtos, bem como, potenciais solventes e entrainer para a separação de misturas não-ideais.

No próximo capítulo será apresentado um algoritmo para a construção de mapas de curvas residuais. Poderão, então, ser construídos mapas de curvas residuais para sistemas de interesse. As conclusões obtidas da análise desses mapas serão utilizadas nas simulações e otimizações dos processos escolhidos.

CAPÍTULO III – DESENVOLVIMENTO DO SOFTWARE RESIDUAL

Neste capítulo serão apresentados os programas desenvolvidos neste trabalho. O primeiro deles tem por objetivo calcular as composições de azeótropos homogêneos. Este programa será chamado ao longo do texto de “Bolha T”. Os pontos azeotrópicos calculados pelo programa Bolha T serão marcados no mapa de curvas residuais que será construído para as misturas analisadas.

Sabe-se que uma das aplicações de mapas de curvas residuais é justamente a determinação da existência e da composição de azeótropos existentes na mistura (Perry e Green, 1997). Isto eliminaria a necessidade de calcular separadamente as composições azeotrópicas da mistura. Entretanto, Caldarola e Doherty (1985) explicitam a importância do conhecimento prévio destas composições, permitindo uma visualização do comportamento da mistura antes mesmo da construção do mapa de curvas residuais.

Em sistemas heterogêneos é interessante desenhar a curva binodal no mesmo diagrama que as curvas residuais da mistura. Para tanto, desenvolveu-se um programa, denominado Software Binodal para o cálculo dos dados de equilíbrio líquido- líquido- vapor necessários para a construção da curva binodal.

Por fim, serão apresentadas as características do programa desenvolvido para a geração de curvas residuais.

III.1- PROGRAMA BOLHA T

O cálculo dos pontos de bolha de uma dada mistura é um dos problemas mais usuais da engenharia química. Trata-se da resolução de equações de equilíbrio líquido- vapor. Para representar este equilíbrio é utilizada a abordagem γ - ϕ , conforme apresentado no capítulo II.

Para a resolução do problema bolha T são especificadas as variáveis P e x_i e deve-se calcular a temperatura de bolha (T) e a composição da fase vapor (y_i), em equilíbrio.

Como resultado da abordagem γ - ϕ já simplificada (fase vapor ideal e fator de Poynting igual a 1,0), tem-se a seguinte expressão:

$$\gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} = y_i P \quad (\text{III.1})$$

Isolando y_i na equação (II.1) e fazendo o somatório das composições, obtém-se o seguinte sistema de C equações não-lineares:

$$\sum_{i=1}^C y_i = \sum_{i=1}^C \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P} = 1 \quad (\text{III.2})$$

Para resolver este sistema de equações (equação III.2) necessita-se de um cálculo iterativo, já que o coeficiente de atividade é função da temperatura e das composições da fase líquida e a pressão de saturação é função da temperatura.

No programa bolha T deste trabalho, a pressão de saturação é calculada pela equação de Antoine modificada (equação II.8) e o coeficiente de atividade pode ser calculado pelos métodos NRTL (equação II.6) ou UNIQUAC (equação II.7), dependendo dos componentes da mistura.

Os parâmetros dessas equações são obtidos do banco de dados do simulador HYSYS. Xavier (2000) comparou os parâmetros termodinâmicos do banco de dados do simulador com dados experimentais existentes na literatura (Gmehling e Onken, 1981), concluindo que a maioria dos dados regredidos via simulador são coerentes com os parâmetros obtidos diretamente da literatura.

O programa é desenvolvido na linguagem FORTRAN 90. O sistema de equações é resolvido usando a rotina DNEQNF da biblioteca IMSL. Esta rotina resolve um sistema de equações não-lineares usando um algoritmo híbrido modificado de Powell e uma aproximação por diferenças-finitas para o Jacobiano. São necessárias estimativas iniciais para a temperatura e a composição da fase vapor, isto é, das variáveis que serão calculadas. A Figura III.1 mostra o fluxograma desta programação.

Com os resultados obtidos com este programa é possível traçar os diagramas x-y e T-xy para as misturas de interesse.

Uma das definições de um ponto azeotrópico é que a composição da fase líquida é igual à composição da fase vapor. Comparando-se os resultados da composição da fase vapor calculados pelo programa Bolha T com o programa com os dados da composição da fase líquida, pode-se determinar a composição azeotrópica, se existir.

Os pontos azeotrópicos encontrados são marcados no diagrama triangular onde será construído o mapa de curvas residuais.

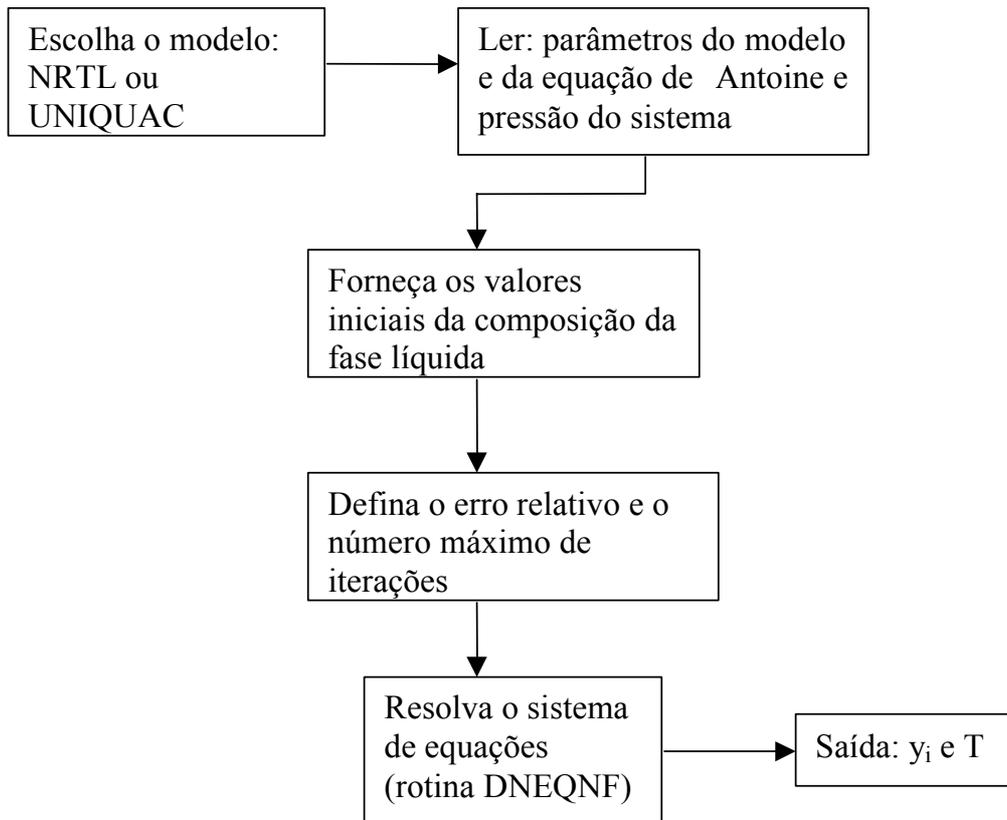


FIGURA III.1 - FLUXOGRAMA DO PROGRAMA BOLHA T PROPOSTO

III.2- SOFTWARE BINODAL

Pham e Doherty (1990a,b,c) apresentaram uma série de três artigos sobre mapas de curvas residuais de sistemas heterogêneos. O primeiro deles (Pham e Doherty, 1990a) descreve uma técnica para executar os cálculos necessários para o equilíbrio de fases. Esta técnica é aplicável a sistemas limitados por uma temperatura crítica superior e que exibem, no máximo, duas fases líquidas em equilíbrio. Certamente, mesmo com tal restrição, pode-se abranger a maioria dos sistemas azeotrópicos heterogêneos possíveis de serem encontrados.

O Software Binodal tem por objetivo calcular as condições de equilíbrio líquido- líquido- vapor, dada a pressão do sistema (P) e a composição global da fase líquida (\underline{x}^0).

Assumindo que a fase vapor é ideal, a equação III.1 irá calcular o equilíbrio entre a fase líquida e a fase vapor. Neste sistema de equações, o coeficiente de atividade da fase líquida é calculado como função da temperatura e da composição líquida global.

As duas fases líquidas devem satisfazer a seguinte relação de equilíbrio:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (i = 1, 2, \dots, C) \quad (\text{III.3})$$

onde μ_i^I e μ_i^{II} representam o potencial químico do componente i na fase I e na fase II, respectivamente.

Reescrevendo a equação (III.3) em termos do coeficiente de atividade, para um sistemas com três componentes:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (\text{III.4})$$

Na equação (III.4) os coeficientes de atividade da fase líquida I (γ_i^I) e II (γ_i^{II}) são dependentes da temperatura e da composição da fase líquida I (x_i^I) e II (x_i^{II}), respectivamente.

Além destas duas relações de equilíbrio (equações III.3 e III.4), para estar coerente com o balanço de massa, a quantidade total do componente i presente nas duas fases deve ser igual à quantidade do componente i presente na composição global, ou seja, a linha de amarração que conecta os pontos \underline{x}^I e \underline{x}^{II} deve passar por \underline{x}^0 . Isto pode ser expresso por:

$$(x_2^0 - x_2^I)(x_1^{II} - x_1^I) - (x_2^{II} - x_2^I)(x_1^0 - x_1^I) = 0 \quad (\text{III.5})$$

As equações (III.4), (III.5) e (III.6) juntamente com os somatórios das composições, ou seja

$$\sum_{i=1}^3 x_i^0 = 1 \quad (\text{III.6})$$

$$\sum_{i=1}^3 x_i^I = 1 \quad (\text{III.7})$$

$$\sum_{i=1}^3 x_i^{II} = 1 \quad (\text{III.8})$$

totalizam um conjunto de 11 equações e 14 incógnitas. Portanto:

- dados: P , x_1^0 e x_2^0 ;
- calcula-se: T , y_1 , y_2 , y_3 , x_1^I , x_2^I , x_3^I , x_1^{II} , x_2^{II} e x_3^{II} .

O conjunto de 11 equações não-lineares é resolvido utilizando a subrotina DNEQNF da biblioteca IMSL. A pressão de saturação dos componentes da mistura é calculada pela equação de Antoine modificada, conforme já apresentado.

Para o cálculo do coeficiente de atividade deve-se escolher um modelo que represente adequadamente o sistema. Para todos os sistemas analisados neste trabalho, utilizou-se o modelo NRTL para representar a não idealidade da fase líquida. Uma dificuldade adicional encontrada na resolução do equilíbrio líquido-líquido- vapor é encontrar os parâmetros do modelo para representação do sistema. O banco de dados do simulador HYSYS, além de oferecer os parâmetros obtidos experimentalmente, na sua maioria disponíveis do manual DECHEMA (Gmehling e Onken, 1981), fornece uma estimativa de parâmetros regredidos por UNIFAC, tanto para o equilíbrio líquido-líquido quanto para o equilíbrio líquido- vapor. Estes parâmetros podem ser utilizados, principalmente quando dados experimentais não estão disponíveis na literatura.

Para a resolução do conjunto de equações apresentado é necessária uma estimativa inicial dos parâmetros que serão calculados. Este fato adiciona um alto grau de complicação na obtenção dos resultados, principalmente devido à ocorrência de soluções triviais. Ou ainda, dependendo da estimativa inicial, a convergência para o resultado esperado não é alcançada.

Para minimizar esta dificuldade, elaborou-se esta programação de forma que são gerados resultados para um intervalo de estimativas iniciais. Estes resultados obtidos são então analisados e as soluções triviais e/ou incoerentes são descartadas.

Durante a geração de resultados, percebeu-se que estes são mais dependentes da estimativa inicial da temperatura que das composições. Assim, os cálculos são realizados em um intervalo de temperatura especificado, abrangendo os pontos de fusão e ebulição dos componentes da mistura. De acordo com a literatura, um intervalo de 200 a 0°C com incrementos de 10°C é satisfatório para a maioria dos sistemas azeotrópicos heterogêneos existentes (Pham e Doherty, 1990a).

O algoritmo proposto para o cálculo do equilíbrio -líquido- líquido- vapor é

- 1- Forneça os parâmetros do modelo e da equação para o cálculo da pressão de saturação;
- 2- Defina valores para o erro relativo e para o número máximo de iterações na solução do conjunto de equações;
- 3- Estabeleça a pressão do sistema (P) e as composições da fase líquida globais do componente 1 e do componente 2 (x_1^0 e x_2^0);
- 4- Forneça os valores das estimativas iniciais para $y_1, y_2, y_3, x_1^I, x_2^I, x_3^I, x_1^{II}, x_2^{II}, x_3^{II}$ e para T, sendo que $T = 473,15 - \text{ITE} * 10$, onde ITE é o número de iterações computadas até o momento;
- 5- Resolva os sistema de equações não-lineares;
- 6- Faça que $\text{ITE} = \text{ITE} + 1$ e volte para o passo 4 até que T tenha estabelecido um limite inferior de 0°C.

A Figura III.2 apresenta o fluxograma da programação elaborada para a geração de diagramas de equilíbrio líquido-líquido-vapor.

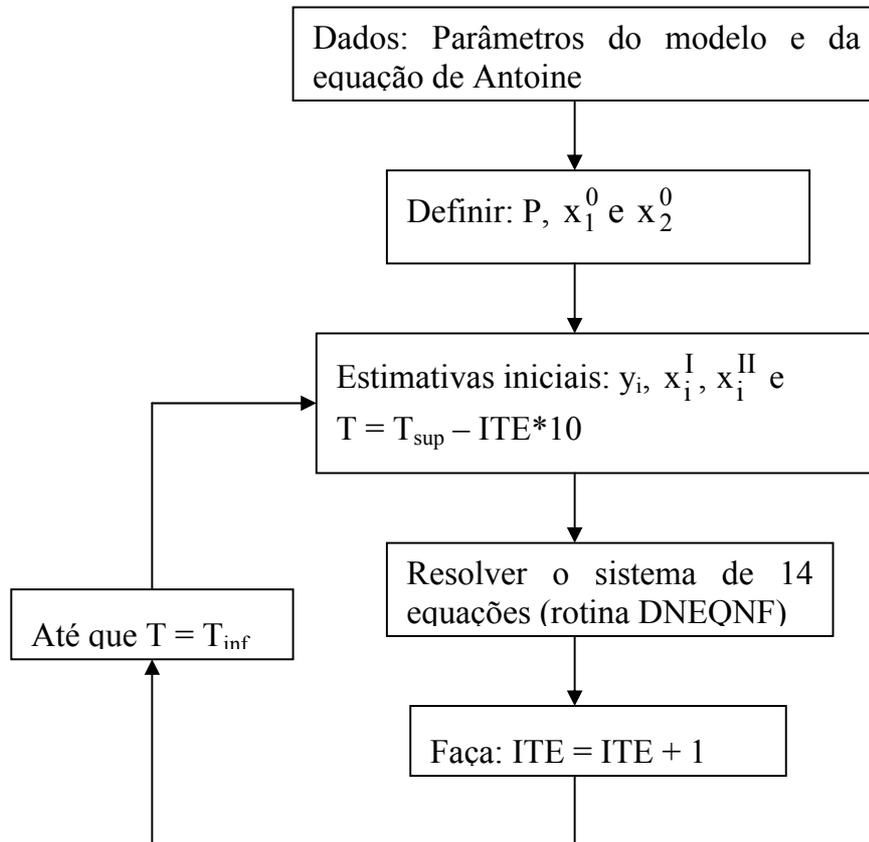


FIGURA III.2- FLUXOGRAMA DO SOFTWARE BINODAL PARA GERAÇÃO DE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

III.3- SOFTWARE RESIDUAL

O programa de geração das curvas residuais também foi feito na linguagem de programação FORTRAN 90.

Para geração das curvas residuais é necessário resolver algebricamente o seguinte conjunto de equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = (x_i - y_i) \quad i= 1, 2, \dots, C-1 \quad (\text{III.9})$$

As composições das fases líquida e vapor são relacionadas através da constante termodinâmica K_i .

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (\text{III.10})$$

Substituindo y_i conforme apresentado na equação (III.1) na equação acima:

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P} \quad (\text{III.11})$$

Se a fase líquida do sistema for ideal, então γ_i é igual a 1,0 e:

$$K_i = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P} \quad (\text{III.12})$$

Substituindo y_i por K na equação (III.9):

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i(1 - K_i) \quad (\text{III.13})$$

Para obtenção das curvas residuais, o conjunto de equações diferenciais acima é integrado positiva e negativamente.

Neste programa, o coeficiente de atividade da fase líquida e a pressão de saturação também são calculados por NRTL ou UNIQUAC e pela equação de Antoine, respectivamente.

Com os valores iniciais da composição da fase líquida, calcula-se os valores da temperatura de bolha e da composição da fase vapor através da rotina DNEQNF, conforme descrito na programação Bolha T. Obtendo-se os valores de T, pode-se calcular o coeficiente de atividade e a pressão de saturação do sistema, para aquela dada composição da fase líquida. Assim, calcula-se K_i .

O conjunto de equações diferenciais (equação III.13) é integrado positiva e negativamente utilizando a rotina DIVMRK da livreria IMSL. Esta rotina resolve equações diferenciais ordinárias usando a técnica Runge-Kutta de várias ordens. A Figura III.2 apresenta o fluxograma da programação desenvolvida para a geração de curvas residuais.

O passo da integração, isto é, os incrementos que são feitos em ξ , é especificado em 0,05 e os resultados são gerados até que ξ seja suficiente para traçar a curva residual completamente. Geralmente o programa alcança a convergência desejada em ξ igual a 100.

Para cada valor inicial de composição da fase líquida é gerada uma curva residual do sistema. Para completar o mapa, os cálculos são realizados para várias composições iniciais da fase líquida, em pontos de interesse do diagrama.

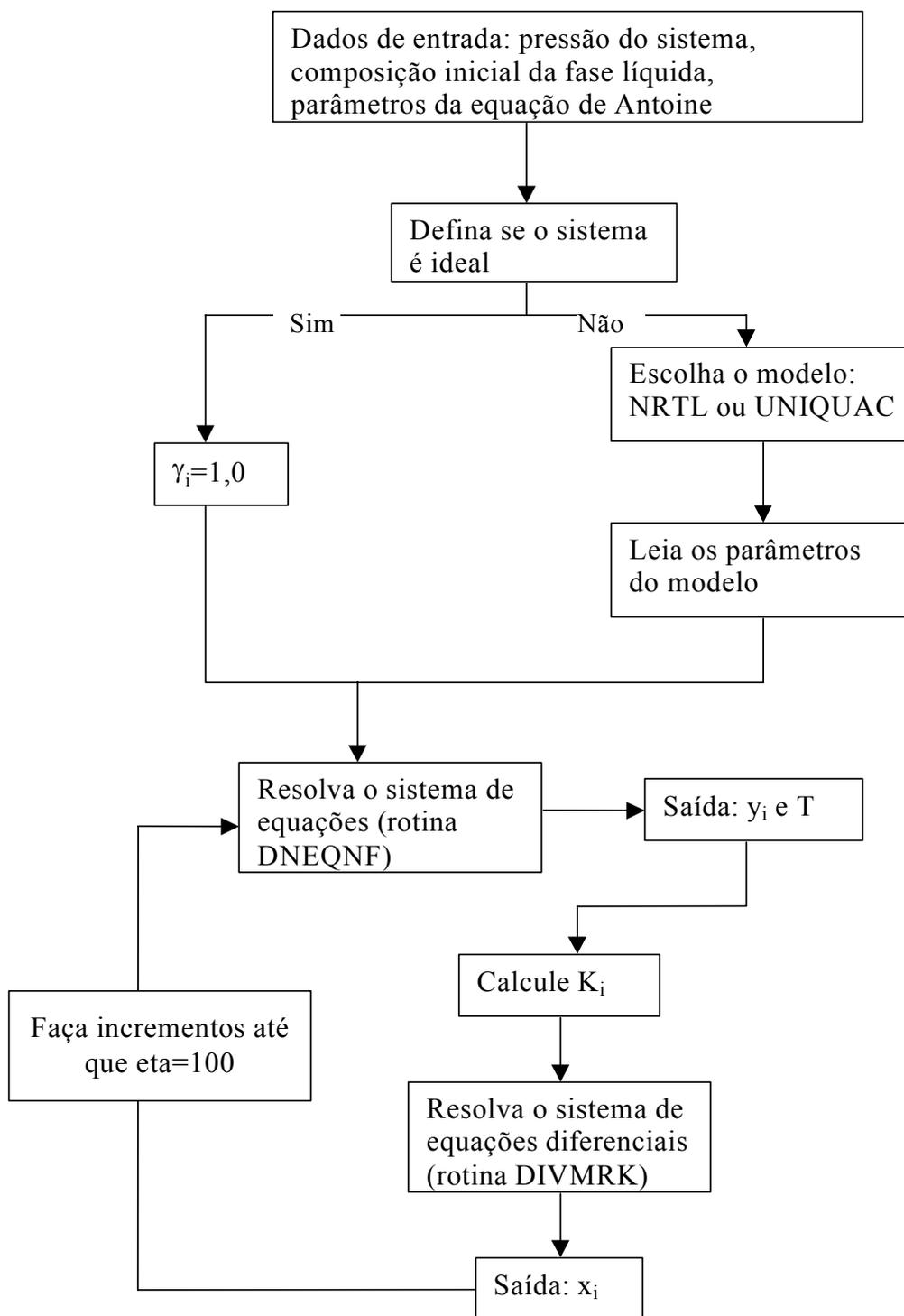


FIGURA III.3- FLUXOGRAMA DO SOFTWARE RESIDUAL PARA GERAÇÃO DAS CURVAS RESIDUAIS

CAPÍTULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para fins de interpretação e também para validação da programação elaborada, o primeiro mapa de curva residual construído é para uma mistura ideal formada por n-pentano, n-hexano e n-heptano.

Para analisar sistemas homogêneos, construíram-se os mapas de curvas residuais da mistura etanol- água contendo os seguintes solventes: etilenoglicol, tetraetilenoglicol e acetona. Para estudo de um sistema heterogêneo é apresentado o mapa de curva residual da mistura fenol- água- tolueno.

A partir das informações obtidas dos mapas de curvas residuais construídos, faz-se, então, a simulação de cada sistema citado acima. O mapa de curvas residuais irá prever, principalmente, a possibilidade de se obter produtos puros a partir de uma dada composição de alimentação, analisando-se as fronteiras de destilação existentes. No caso de destilação azeotrópica homogênea pode-se previamente saber se um dado solvente é adequado para promover a separação requerida. Analisando-se conjuntamente o mapa de curvas residuais e o envelope de fases de um sistema heterogêneo pode-se prever os produtos que serão obtidos pelo processo de destilação azeotrópica, explorando a separação da fase líquida para atravessar a fronteira de destilação existente.

As simulações são feitas utilizando o simulador comercial HYSYS. A otimização destas simulações tem por objetivo minimizar o gasto energético do processo, buscando o número de estágios, a posição da alimentação e a razão de refluxo ótimos.

IV.1- SISTEMAS IDEAIS (CASO DE ESTUDO: N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO)

Serão apresentados o mapa de curvas residuais e a simulação do processo de separação da mistura ideal contendo n-pentano- n-hexano e n-heptano.

IV.1.1- Mapa de Curvas Residuais para o Sistema n-pentano- n-hexano- n-heptano

Sendo o sistema ideal, considerou-se o coeficiente de atividade da fase líquida também igual a 1,0, além dos coeficientes de fugacidade.

A pressão de saturação dos componentes da mistura (P_i^{sat}) é calculada pela equação de Antoine modificada, conforme a Equação II.8 apresentada no Capítulo II, e seus parâmetros são apresentados na Tabela IV.1. A pressão do sistema é igual a 1 atm.

TABELA IV.1 - COEFICIENTES DE ANTOINE PARA O SISTEMA N-PENTANO, N-HEXANO E N-HEPTANO

Componentes	T_{min} (K)	T_{max} (K)	A	B	C	D	E	F
n-pentano	195,0	469,6	63,33	-5118,0	0,0	-7,483	7,76E-6	2,0
n-hexano	220,0	507,5	70,43	-6056,0	0,0	-8,379	6,62E-6	2,0
n-heptano	230,0	540,2	78,33	-6947,0	0,0	-9,449	6,47E-6	2,0

FONTE: Banco de dados do simulador HYSYS.

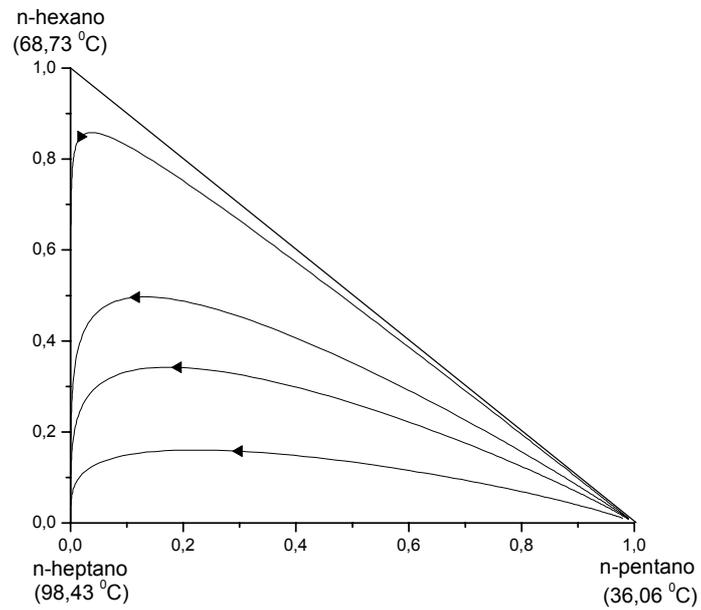


FIGURA IV.1- MAPA DE CURVAS RESIDUAIS PARA O SISTEMA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO, A 1 ATM

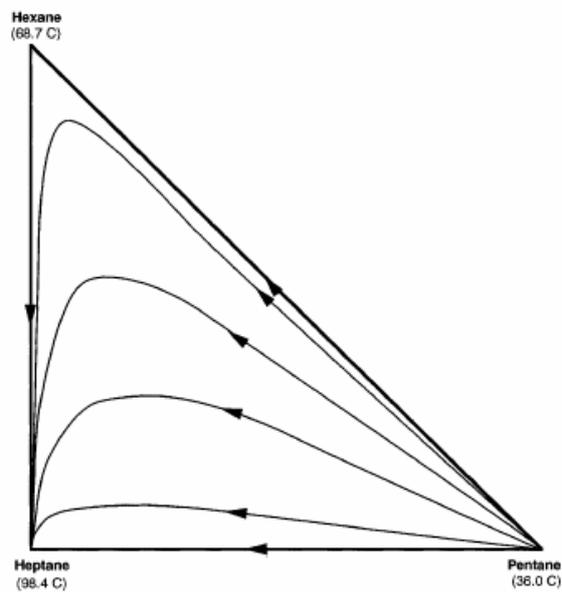


FIGURA IV.2- MAPA DE CURVAS RESIDUAIS PARA O SISTEMA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO, A 1 ATM (PERRY E GREEN, 1997)

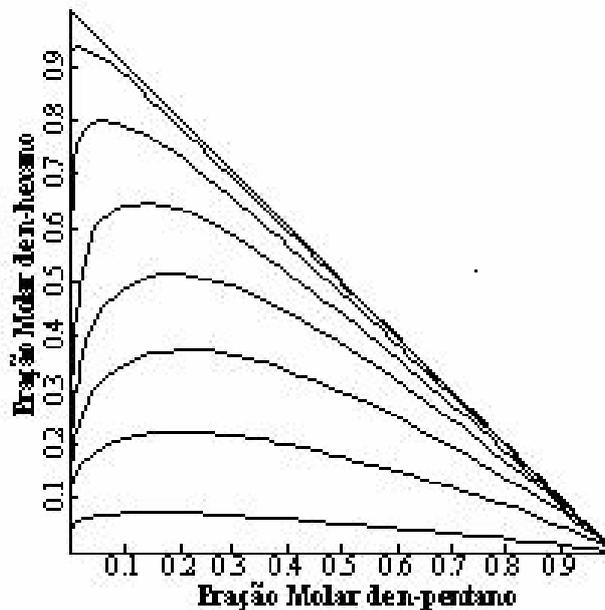


FIGURA IV.3 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS OBTIDO PELO SIMULADOR ASPEN PLUS PARA O SISTEMA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO, A 1 ATM.

Variando-se a composição de alimentação da mistura n-pentano- n-hexano- n-heptano, construiu-se o seguinte mapa de curvas residuais (Figura IV.1).

Perry e Green (1997) apresentam, dentre outros, o mapa de curva residual para este mesmo sistema, conforme mostra a Figura (IV.2). Percebe-se que o mapa de curvas residuais obtido pelo Software Residual está de acordo com aquele mostrado por Perry e Green (1997), bem como com o gerado pelo simulador comercial Aspen Plus (AspenTech, versão 11.1) (Figura IV.3).

O sistema não apresenta nenhum azeótropo e obviamente o composto que permanece na fase líquida no fim do processo de destilação é aquele menos volátil, no caso, n-heptano.

IV.1.2- Simulação e Otimização do Processo de Separação da Mistura n-pentano- n-hexano- n-heptano

Como não existem fronteiras de destilação que dividam o mapa de curvas residuais, as linhas de balanço material podem cruzar todo o diagrama. A linha de balanço material é uma reta que liga os pontos de composição da alimentação e dos produtos. Assim, pode-se optar pelo seqüenciamento direto ou indireto.

Para a simulação deste processo fixaram-se as seguintes especificações iniciais:

- equação de estado Peng-Robinson para modelagem da fase vapor;
- pressão do sistema igual a 1 atm;
- alimentação equimolar;
- fluxo da alimentação igual a 100 kgmol/h e;
- fração da fase vapor na alimentação igual a zero.

No seqüenciamento indireto (Figura IV.4), obtém-se n-heptano puro no fundo da primeira coluna. Especificou-se uma pureza na corrente C7 de 0,9999 molar de n-heptano e ainda, a fração molar de heptano no topo da primeira coluna não deve ser maior que 0,0001 molar.

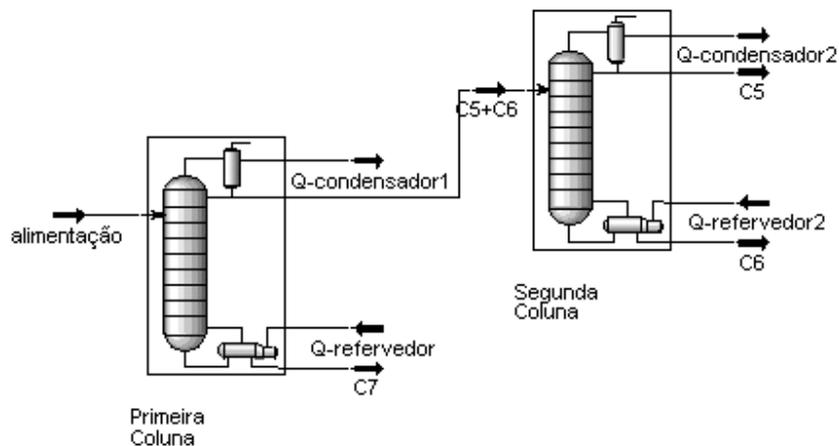


FIGURA IV.4– SEQÜENCIAMENTO INDIRETO PARA SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO, A 1 ATM

Com essas especificações, variou-se o número de estágios da primeira coluna e observou-se que não houve diminuição significativa no gasto energético com mais de 40 estágios (Tabela IV.2).

Fez-se, então, a otimização da posição de alimentação para uma coluna com 40 estágios e conclui-se que a posição ótima de alimentação é aproximadamente no meio da coluna, conforme os dados mostrados na Tabela IV.3.

TABELA IV.2 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS DA PRIMEIRA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO INDIRETA)

Número de Estágios	Razão de Refluxo	Calor no refervedor 1(kJ/h)
20	não convergiu	
30	1,4	$4,796 \cdot 10^6$
40	1,0	$4,028 \cdot 10^6$
50	0,9	$3,836 \cdot 10^6$

TABELA IV.3 – VARIAÇÃO DA POSIÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DA PRIMEIRA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO INDIRETA)

Posição de alimentação	Razão de Refluxo	Calor no refeedor 1 (kJ/h)
15	1,2	$4,412 \cdot 10^6$
17	1,0	$4,028 \cdot 10^6$
19	1,0	$4,028 \cdot 10^6$
20	1,0	$4,028 \cdot 10^6$
21	0,9	$3,836 \cdot 10^6$
23	1,0	$4,028 \cdot 10^6$
25	1,1	$4,220 \cdot 10^6$

Para que a composição das correntes C6 e C5 na segunda coluna sejam de, no mínimo, 0,999 molar é necessário uma coluna com 30 estágios. A Tabela IV.4 apresenta a energia térmica do refeedor 2, variando-se o número de estágios da segunda coluna.

Variando-se a posição de alimentação conclui-se, pela análise dos dados apresentados na Tabela IV.5, que a posição ótima da alimentação é no meio da coluna.

TABELA IV.4 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS DA SEGUNDA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO INDIRETA)

Número de Estágios	Razão de Refluxo	Calor no refervedor 1(kJ/h)
20	2,5	3,087*10 ⁶
30	1,4	2,138*10 ⁶
40	1,3	2,051*10 ⁶

As Tabelas IV.6, IV.7 e IV.8 apresentam as condições do processo, as composições das correntes e o gasto energético, respectivamente, para o seqüenciamento indireto da separação de n-pentano- n-hexano- n-heptano.

TABELA IV.5 – VARIAÇÃO DA POSIÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DA SEGUNDA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO INDIRETA)

Posição de alimentação	Razão de Refluxo	Calor no refervedor 1 (kJ/h)
13	1,5	2,224*10 ⁶
14	1,4	2,138*10 ⁶
15	1,4	2,137*10 ⁶
16	1,4	2,137*10 ⁶
17	1,4	2,137*10 ⁶
18	1,5	2,224*10 ⁶

TABELA IV.6 – CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO INDIRETO)

Correntes	alimentação	C5+C6	C7	C5	C6
Temperatura (⁰ C)	59,00	48,76	98,47	36,25	68,98
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Fluxo (kgmol/h)	Molar 100,00	66,66	33,34	33,33	33,33
Fluxo Mássico (kg/h)	8618	5277	3340	2405	2872

FONTE: HYSYS

TABELA IV.7 – COMPOSIÇÃO MOLAR DAS CORRENTES DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO INDIRETO)

Correntes	alimentação	C5+C6	C7	C5	C6
Fração Molar (n-Pentano)	0,3333	0,5000	0,0000	0,9994	0,0007
Fração Molar (n-Hexano)	0,3333	0,5000	0,0001	0,0006	0,9993
Fração Molar (n-Heptano)	0,3333	0,0000	0,9999	0,0000	0,0000

FONTE: HYSYS

TABELA IV.8 – GASTO EMERGÉTICO NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO INDIRETO)

Corrente	Q-condensador1	Q-refervedor1	Q-condensador2	Q-refervedor2
Energia (kJ/h)	3,84E+06	4,03E+06	2,16E+06	2,22E+06

FONTE: HYSYS

A Figura IV.5 apresenta as linhas de balanço material do processo de separação da mistura em estudo pelo seqüenciamento indireto. As correntes de alimentação e produtos das colunas estão assinaladas no diagrama.

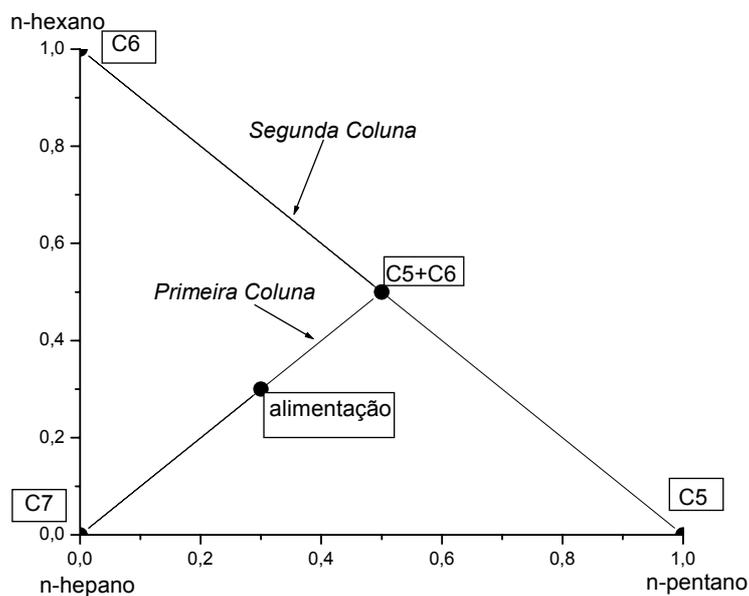


FIGURA IV.5 – LINHA DE BALANÇO MATERIAL PARA O SISTEMA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO INDIRETO)

A configuração do seqüenciamento direto é apresentada na Figura IV.6. As Tabelas IV.9 e IV.10 apresentam, respectivamente, a variação da energia térmica do refeedor com o número de estágios da primeira e da segunda coluna. Pela análise dos dados destas tabelas, conclui-se que o número de estágios necessário para a dada separação deve ser igual a 30.

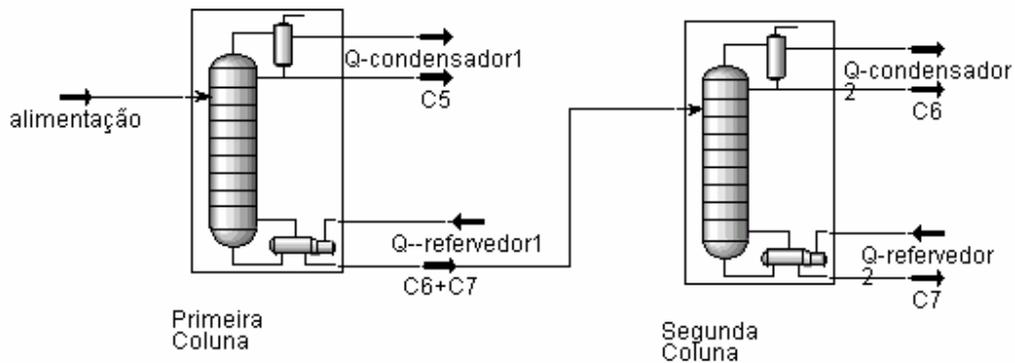


FIGURA IV.6 – SEQÜENCIAMENTO DIRETO PARA SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO-N-HEXANO-N-HEPTANO, A 1 ATM

As Tabelas IV.11 e IV.12 mostram que a posição ótima da alimentação de ambas colunas é no estágio número 15.

As condições operacionais do processo, as composições de cada corrente e o gasto energético dos equipamentos são apresentados nas Tabelas IV.13, IV.14 e IV.15, respectivamente, para o seqüenciamento direto da separação de n-pentano- n-hexano- n-heptano.

TABELA IV.9 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS DA PRIMEIRA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO DIRETA)

Número de Estágios	Razão de Refluxo	Calor no refeedor 1(kJ/h)
20	5,1	5,457*10 ⁶
30	1,9	2,696*10 ⁶
40	1,6	2,438*10 ⁶

TABELA IV.10 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS DA SEGUNDA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO DIRETA)

Número de Estágios	Razão de Refluxo	Calor no refeedor 1(kJ/h)
20	3,5	4,312*10 ⁶
30	2,0	2,602*10 ⁶
40	1,7	2,672*10 ⁶

TABELA IV.11 – VARIAÇÃO DA POSIÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DA PRIMEIRA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO DIRETA)

Posição de alimentação	Razão de Refluxo	Calor no refeedor 1 (kJ/h)
13	2,2	2,956*10 ⁶
14	2,0	2,783*10 ⁶
15	2,0	2,782*10 ⁶
16	2,1	2,869*10 ⁶

TABELA IV.12 – VARIAÇÃO DA POSIÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DA SEGUNDA COLUNA PARA SEPARAÇÃO DE N-PENTANO-N-HEXANO-N-HEPTANO (CONFIGURAÇÃO DIRETA)

Posição de alimentação	Razão de Refluxo	Calor no refeedor 1 (kJ/h)
13	2,3	3,252*10 ⁶
14	2,1	3,058*10 ⁶
15	2,1	3,058*10 ⁶
16	2,1	3,059*10 ⁶
17	2,2	3,155*10 ⁶

TABELA IV.13 – CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO DIRETO)

Correntes	alimentação	C5	C6+C7	C6	C7
Temperatura (°C)	59,00	36,24	80,86	69,02	98,44
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Fluxo Molar (kgmol/h)	100,0	33,33	66,67	33,33	33,34
Fluxo Mássico (kg/h)	8618	2405	6213	2872	3340

FONTE: HYSYS

TABELA IV.14 – COMPOSIÇÃO MOLAR DAS CORRENTES DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO DIRETO)

Correntes	alimentação	C5	C6+C7	C6	C7
Fração Molar (n-Pentano)	0,3333	0,9999	0,0001	0,0002	0,0000
Fração Molar (n-Hexano)	0,3333	0,0001	0,4999	0,9991	0,0009
Fração Molar (n-Heptano)	0,3333	0,0000	0,5000	0,0007	0,9991

FONTE: HYSYS

TABELA IV.15 – GASTO ENERGÉTICO NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO DIRETO)

Corrente	Q-condensador1	Q-refervedor1	Q-condensador2	Q-refervedor2
Energia (kJ/h)	2,59E+06	2,78E+06	3,09E+06	3,16E+06

FONTE: HYSYS

A Figura IV.7 apresenta as linhas de balanço material do seqüenciamento direto para separação da mistura ideal n-pentano- n-hexano- n-heptano. A linha de balanço material da segunda coluna deste seqüenciamento coincide com o eixo y do diagrama triangular.

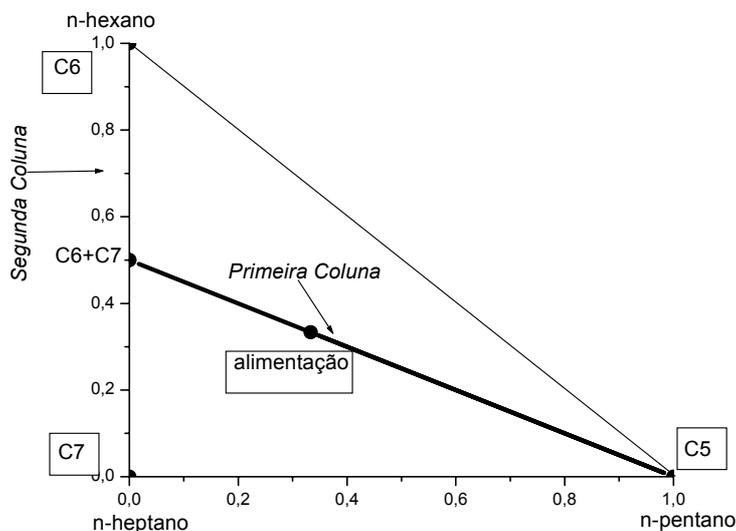


FIGURA IV.7 – LINHA DE BALANÇO DE MATERIAL PARA O SISTEMA N-PENTANO- N-HEXANO- N-HEPTANO (SEQÜENCIAMENTO DIRETO)

IV.1.3- Conclusão

O mapa de curvas residuais da mistura n-pentano- n-hexano- n-heptano não apresenta nenhuma fronteira de separação, permitindo que as linhas de balanço material atravessem todo o diagrama. Conforme esperado, o produto de fundo de um processo de separação desta mistura será o seu componente mais pesado, o n-heptano.

A definição de mapas de curvas residuais parte de um processo de separação em um tanque de destilação simples, isto é, não há um conjunto de colunas de destilação operando. Assim, não podemos, por exemplo, analisar apenas a primeira coluna do seqüenciamento direto e concluir, erroneamente, que o produto de fundo é uma mistura de n-hexano e n-heptano e não n-heptano puro, como prediz o mapa de curvas residuais do sistema. Se olharmos ambos seqüenciamentos como um todo, englobando suas duas colunas, veremos que o produto de fundo é o composto n-

heptano puro e os produtos de topo são n-pentano e n-hexano, exatamente como apresentado no mapa de curvas residuais.

A otimização dos processos mostra que a posição ótima da alimentação é no meio da coluna, para os quatro casos analisados. Esta conclusão pode ser estendida para a separação de misturas fortemente ideais, entretanto, não deve ser generalizada, pois no caso de misturas não-ideais os resultados mostram que a posição da alimentação é um fator determinante até mesmo para a convergência do processo.

Com os resultados das simulações otimizadas das configurações direta e indireta conclui-se que o seqüenciamento direto tem um gasto energético menor que o indireto, além do número de estágios da primeira coluna ser menor.

IV.2- ESTUDO DE SISTEMAS TERNÁRIOS NÃO-IDEAIS HOMOGÊNEOS

Existe um grande interesse industrial na separação da mistura azeotrópica etanol- água. Uma das maneiras de obter os componentes da mistura puros é através da destilação extrativa.

O processo convencional de recuperação de água e etanol, através da destilação extrativa, utiliza etilenoglicol como solvente. Ito (2000), em sua dissertação de mestrado, realizou a otimização desse processo utilizando um solvente alternativo: o tetraetilenoglicol. Neste trabalho, analisa-se o mapa de curvas residuais para ambos sistemas.

Além do solventes etilenoglicol e tetraetilenoglicol, analisa-se também, neste tópico, o mapa de curvas residuais da mistura etanol- água com acetona como

solvente. Para possível separação da mistura etanol- água- acetona é necessária a presença de um agente externo: a variação de pressão (Knapp e Doherty, 1992)

IV.2.1- Processo de Destilação Extrativa do Sistema Etanol- Água, Utilizando Etilenoglicol como Solvente

Apresenta-se neste tópico o mapa de curvas residuais da mistura etanol- água- etilenoglicol. A interpretação deste mapa é utilizada para analisar os resultados de otimização obtidos por Ito (2002).

IV.2.1.1- Mapas de Curvas Residuais para a Mistura Etanol- Água- Etilenoglicol

A Tabela IV.16 mostra os valores dos coeficientes da equação de Antoine, para o cálculo da pressão de saturação dos componentes da mistura.

TABELA IV.16 - COEFICIENTES DE ANTOINE PARA O SISTEMA ETANOL, ÁGUA E ETILENOGLICOL

Componentes	T _{min} (K)	T _{max} (K)	A	B	C	D	E	F
Etanol	293,0	512,0	86,49	-7931,0	0,0	-10,25	6,39E-6	2,0
Água	275,0	647,3	65,93	-72228,0	0,0	-7,177	4,03E-6	2,0
Etilenoglicol	332,0	482,0	57,94	-8861,0	0,0	-5,717	3,11E-6	2,0

FONTE: Banco de dados do simulador HYSYS

O modelo termodinâmico escolhido para a representação da fase líquida é o NRTL, por corresponder aos resultados experimentais obtidos por Meirelles *et al.* (1992). Os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela IV.17.

TABELA IV.17 - PARÂMETROS DO MODELO NRTL PARA O SISTEMA ETANOL(1)-ÁGUA-(2) ETILENOGLICOL(3)

I	J	A_{IJ}	A_{JI}	α_{IJ}
1	2	-109,6	1332,0	0,303
1	3	1644,0	-203,8	0,370
2	3	1716,0	771,7	0,858

FONTE: Banco de dados do simulador HYSYS

Uma análise prévia da existência e composição de azeótropos do sistema auxilia na interpretação do processo e na construção do mapa de curvas residuais da mistura. Os dados para a construção do diagrama de equilíbrio x-y são obtidos pelo programa Bolha T, apresentado no capítulo III.

O etilenoglicol não provoca a formação de novos azeótropos no sistema, estando de acordo com a definição de destilação azeotrópica homogênea. A Figura IV.8 mostra o diagrama x-y do sistema etanol- água, onde a composição azeotrópica de etanol calculada é 0,9184 molar.

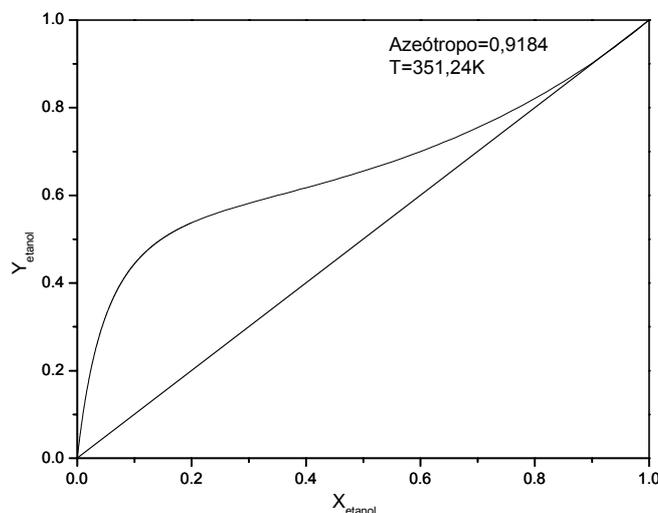


FIGURA IV.8 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA ETANOL- ÁGUA, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

Executando o “Software Residual” para algumas composições iniciais tem-se o mapa de curvas residuais para a mistura etanol- água- etilenoglicol, conforme apresentado na Figura IV.9. A escolha da composição inicial de cada curva residual é aleatória, de forma a preencher de forma adequada o diagrama de composição. Este diagrama está de acordo com o construído pelo simulador comercial Aspen Plus (Figura IV.10).

Doherty e Calderola (1985) estabelecem que para um solvente ser viável em um processo de destilação azeotrópica ternária homogênea é necessário que a adição deste terceiro componente na mistura binária não provoque a formação de uma separatriz no diagrama do mapa de curvas residuais da mistura. Isto é, não podem haver barreiras que dividam o diagrama de composição em regiões distintas, pois desta forma é impossível obter os três produtos puros, já que a linha de balanço material não pode atravessar uma separatriz.

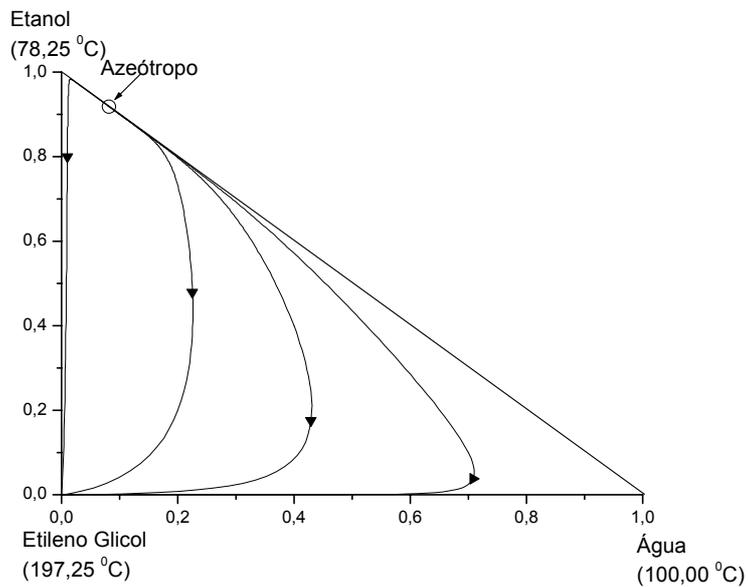


FIGURA IV.9 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ETILENOGLICOL, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

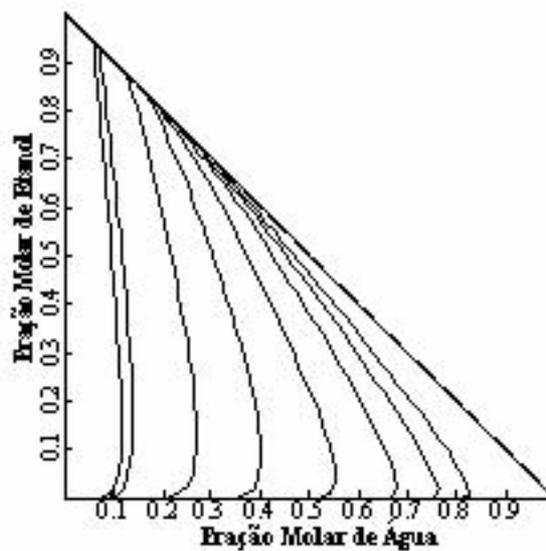


FIGURA IV.10 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS OBTIDO PELO SIMULADOR ASPEN PLUS PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ETILENOGLICOL, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

A utilização de etilenoglicol como solvente não provoca a formação de regiões distintas dentro do mapa, isto é, a partir de qualquer composição inicial obtém-se o solvente etilenoglicol puro como produto de fundo de um processo de destilação. O mapa de curvas residuais da mistura etanol- água- etilenoglicol está de acordo com a regra estabelecida por Doherty e Caldarola (1985) para realização de um processo de destilação extrativo. O ponto azeotrópico deste sistema funciona como um nó instável, de onde emergem todas as curvas residuais.

IV.2.1.2- Simulação e Otimização do Processo de Separação da Mistura Etanol-Água- Etilenoglicol

Analisando-se o mapa de curvas residuais apresentado (Figura IV.9), conclui-se que etilenoglicol é obtido como produto de fundo do processo, a partir de qualquer composição de alimentação. Como para separar os três componentes da mistura são necessárias duas colunas de destilação, se estas não possuírem retiradas laterais, então, sabe-se que o produto de topo de ambas colunas será o etanol e a água. O etanol possui ponto de ebulição menor que o da água, logo, será o produto de topo da primeira coluna. Esta análise das localizações dos produtos (topo ou fundo) facilita a simulação do processo, simplificando as especificações requeridas para cada coluna.

A Figura IV.11 apresenta o fluxograma desse processo, onde a segunda coluna tem a função de recuperar o solvente. Analisando-se o conjunto das duas colunas como um todo, percebe-se que o solvente é o líquido remanescente do processo, exatamente como prediz o mapa de curvas residuais.

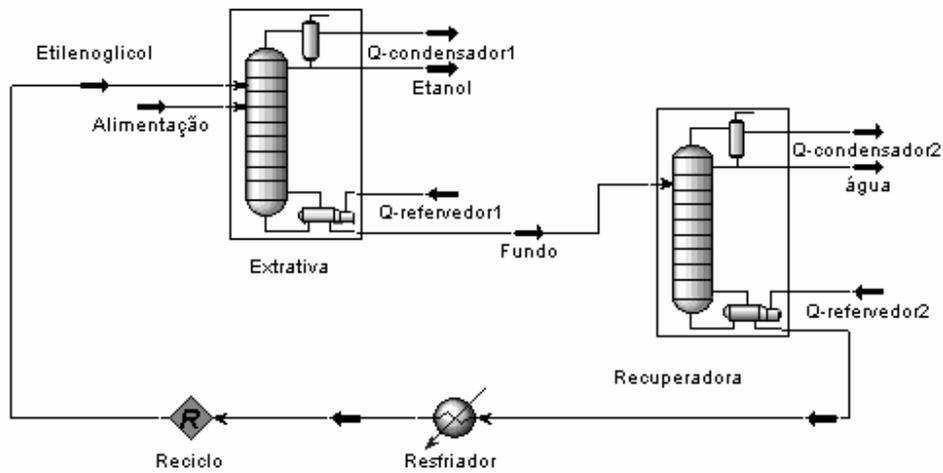


FIGURA IV.11 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA DO SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ETILENOGLICOL

Ito (2002) realizou a otimização de colunas de destilação complexas, utilizando o simulador comercial HYSYS. As colunas são otimizadas buscando a menor carga térmica fornecida ao refeedor e, conseqüentemente, uma razão de refluxo mínima. A autora apresenta os dados otimizados para a separação da mistura etanol- água- etilenoglicol.

Necessita-se de uma coluna com 60 estágios; a posição ótima de alimentação é no prato 48 e o solvente é alimentado no terceiro prato³. A razão mínima entre a vazão de solvente e a de alimentação (S/F) é igual a 0,20. A energia fornecida ao refeedor da primeira coluna é de $6,751 \cdot 10^6$ kJ/h.

Como o mapa de curva residual não apresenta fronteiras de separação, as linhas de balanço material podem atravessar todo o diagrama de composições.

³ Os estágios das colunas estão sendo computados de cima para baixo.

As duas linhas em negrito na Figura IV.12 representam o balanço material, em condições otimizadas da primeira coluna do fluxograma apresentado na Figura IV.9. A alimentação dessa coluna é uma mistura das correntes F (composição azeotrópica) e S (solvente puro), obtendo a corrente F'. A corrente F' tem composição molar de 0,7653 de etanol, 0,0680 de água e 0,1667 de etilenoglicol e é separada na primeira coluna em produto de topo (D), etanol puro, e produto de fundo (B), uma mistura de etilenoglicol e água. A corrente B é separada na segunda coluna e, de acordo com o mapa de curvas residuais (Figura IV.9), o produto de fundo obtido é etilenoglicol puro, que retorna ao processo.

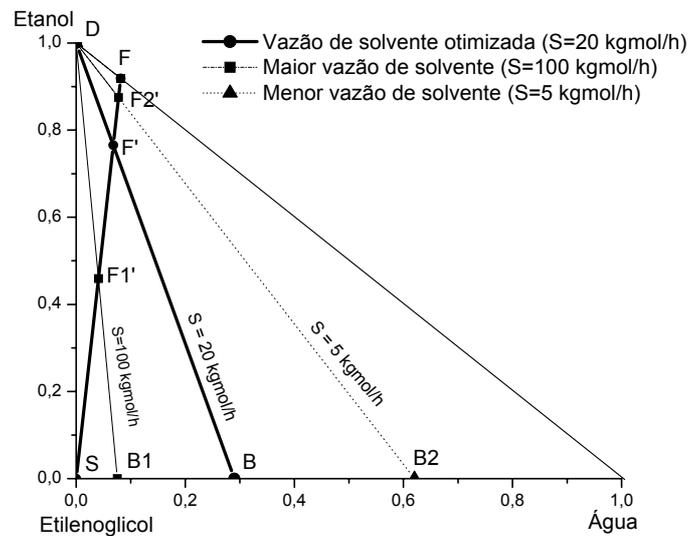


FIGURA IV.12 – LINHAS DE BALANÇO MATERIAL PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ETILENOGLICOL

Também foram traçadas, na Figura IV.12, linhas de balanço material para situação em que há excesso e falta de solvente. Para caracterizar excesso de solvente, alimenta-se 100 kgmol/h de solvente fresco e, portanto, a razão S/F é igual a 1,0. Assim, a corrente F1' é dividida em D e B1. A composição molar da corrente F1' é 0,4595 de etanol, 0,0408 de água e 0,5000 de etilenoglicol.

Com uma razão S/F igual a 0,05, misturando-se as correntes F e S obtém-se F2', com composição molar de 0,8474 de etanol, 0,0778 de água e 0,0476 de etilenoglicol. A corrente F2' é separada na primeira coluna em produto de topo (etanol puro) e o produto de fundo é uma mistura mais concentrada em água que as duas outras situações analisadas acima.

As curvas residuais caminham para o ponto etilenoglicol puro e percebe-se que quando menor a razão S/F a corrente de destilado fica mais longe do ponto de etilenoglicol puro, tornando a convergência do processo mais difícil, ou até mesmo impossível.

IV.2.2- Processo de Destilação Extrativa do Sistema Etanol- Água, Utilizando Tetraetilenoglicol como Solvente

Ito (2002) realizou a otimização do processo de separação da mistura etanol-água- tetraetilenoglicol. Neste tópico, será apresentado o mapa de curvas residuais desta mistura para análise dos resultados de simulação obtidos por Ito (2002)

IV.2.2.1- Mapas de Curvas Residuais da Mistura Etanol- Água- Tetraetilenoglicol

Os valores dos parâmetros da equação de Antoine para o sistema etanol-água- tetraetilenoglicol estão apresentados na Tabela IV.18.

Percebe-se que o intervalo de temperatura em que os dados de Antoine são válidos é bastante estreito (80 K). Isso causa alguns problemas na resolução das equações, principalmente erros do tipo “overflow”, causados principalmente pela presença de um termo logaritmo na equação de Antoine. Nestes casos, são necessários rigorosos ajustes nas estimativas iniciais da temperatura e da composição da fase vapor.

TABELA IV.18 - COEFICIENTES DE ANTOINE PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- TETRAETILENOGLICOL

Componentes	T _{min} (K)	T _{max} (K)	A	B	C	D	E	F
Tetraetilenoglicol	463,15	543,15	710,7	-4,29E+4	0,0	-103,2	7,18E-5	2,0

FONTE: Banco de dados do simulador HYSYS.

Na Tabela IV.19 estão listados os valores dos parâmetros binários do modelo NRTL, para a mistura etanol- água- tetraetilenoglicol.

TABELA IV.19 - PARÂMETROS DO MODELO NRTL PARA O SISTEMA ETANOL(1)- ÁGUA(2)- TETRAETILENOGLICOL(3)

I	J	A _{IJ}	A _{JI}	α _{IJ}
1	2	-109,6	1332,0	0,303
1	3	310,5	-442,1	0,300
2	3	-90,05	3,856	-1,296

FONTE: Banco de dados do simulador HYSYS.

Os resultados gerados pelo programa Bolha T mostram que o tetraetilenoglicol não forma azeótropo com nenhum dos componentes da mistura. Assim, o único azeótropo presente na mistura ternária é aquele formado pelos componentes etanol- água, conforme apresentado anteriormente na Figura IV.8

Com os resultados dos cálculos do “Software Residual” obtém-se o mapa de curvas residuais da mistura etanol- água- tetraetilenoglicol. O mapa de curvas residuais deste sistema (Figura IV.13) mostra que o tetraetilenoglicol também é um apropriado solvente para promover a separação da mistura etanol- água, pois não há fronteiras de destilação que dividam o mapa em diferentes regiões.

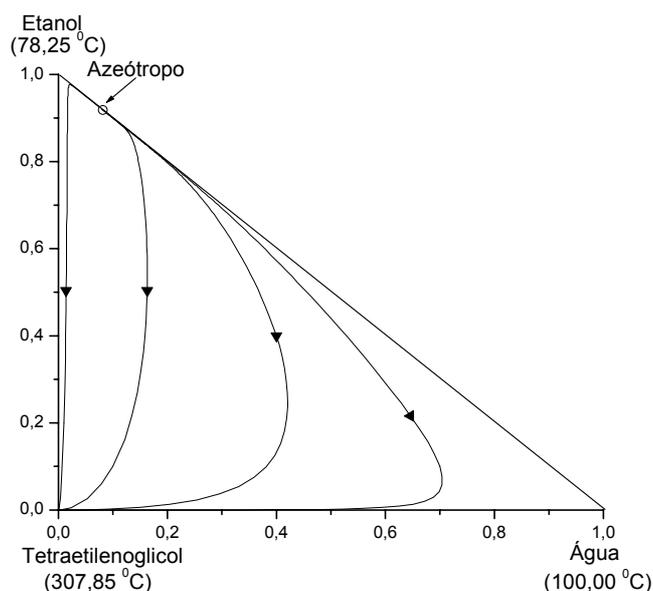


FIGURA IV.13 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- TETRAETILENOGLICOL, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

A Figura IV.14 mostra o diagrama para o mesmo sistema, gerado pelo simulador comercial Aspen Plus.

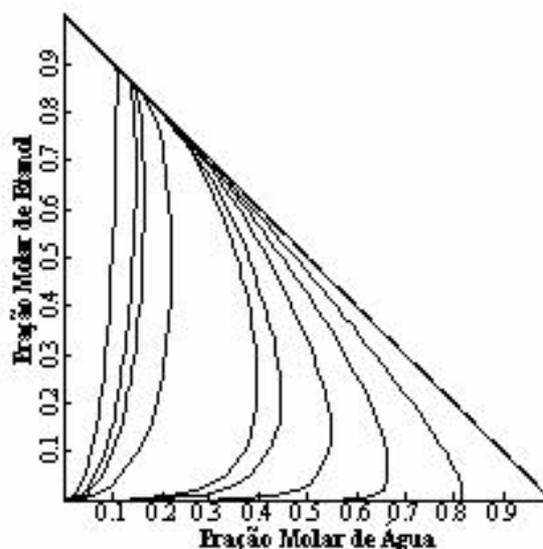


FIGURA IV.14 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS OBTIDO PELO SIMULADOR ASPEN PLUS PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- TETRAETILENOGLICOL, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

IV.2.2.2- Simulação e Otimização do Processo de Separação da Mistura Etanol-Água- Tetraetilenoglicol

O mesmo fluxograma apresentado na Figura IV.11 é proposto para a separação da mistura etanol- água com tetraetilenoglicol como solvente. Entretanto, os resultados de otimização mostraram que este sistema necessita de uma maior quantidade de energia, uma maior vazão de solvente e um maior número de estágios, quando comparado ao sistema etanol- água- etilenoglicol (Ito, 2002). Apesar destes pontos negativos, a substituição do etilenoglicol por tetraetilenoglicol justifica-se

pela menor toxicidade do tetraetilenoglicol em relação ao etilenoglicol. Os resultados otimizados para esse processo são:

- número de estágios = 100;
- posição ótima de alimentação = 87;
- posição ótima de alimentação do solvente = 2;
- calor do refeedor = $13,16 \cdot 10^6$ kJ/h e
- razão S/F = 0,92.

Da mesma forma que para a mistura etanol- água- etilenoglicol, o mapa de curvas residuais da mistura etanol- água- tetraetilenoglicol não apresenta fronteiras de destilação e portanto as linhas de balanço material podem atravessar todo o diagrama. A Figura IV.15 apresenta a linha de balanço material para a separação desta mistura, com a razão S/F otimizada.

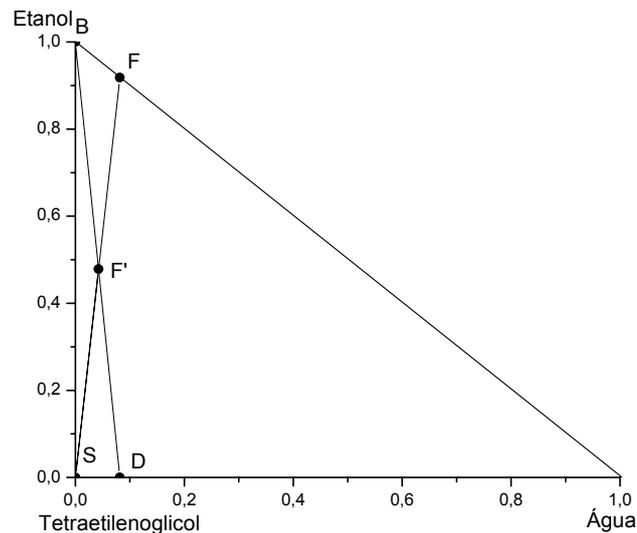


FIGURA IV.15 – LINHA DE BALANÇO MATERIAL PARA O SISTEMA ETANOL-ÁGUA-TETRAETILENOGLICOL

IV.2.3- Sistema Etanol- Água- Acetona

Ainda dentro da análise da mistura etanol- água, escolheu-se estudar o sistema etanol- água- acetona. Os pontos de ebulição dos componentes são 351,40K, 373,15K e 329,20K, respectivamente. Dentre eles, o mais pesado é a acetona (PM=58,08).

Optou-se por calcular o coeficiente de atividade da fase líquida pelo modelo NRTL. Os parâmetros do modelo e os coeficientes da equação de Antoine foram retirados do banco de dados do simulador HYSYS, conforme mostram as Tabelas IV.20 e IV.21.

TABELA IV.20 - PARÂMETROS DO MODELO NRTL PARA O SISTEMA ETANOL(1)-ÁGUA-(2) ACETONA(3)

I	J	A_{IJ}	A_{JI}	α_{IJ}
1	2	1332,0	-109,6	0,303
1	3	1299,0	750,3	0,586
2	3	375,3	45,37	0,301

FONTE: Banco de dados do simulador HYSYS

TABELA IV.21 - COEFICIENTES DE ANTOINE PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ACETONA

Componentes	T_{\min} (K)	T_{\max} (K)	A	B	C	D	E	F
Etanol	293,00	512,00	86,49	-7931,0	0,0	-10,25	6,39E-6	2,0
Água	275,00	647,30	65,93	-7228,0	0,0	-7,177	4,03E-6	2,0
Acetona	258,00	508,15	71,30	-5952,0	0,0	-8,531	7,53E-6	2,0

FONTE: Banco de dados do simulador HYSYS

Analisando os resultados obtidos pelo programa Bolha T, conclui-se que as misturas binárias etanol- acetona e água- acetona não exibem azeótropos.

Com os resultados calculados pelo “Software Residual”, construiu-se o mapa de curvas residuais apresentado na Figura IV.16. A Figura IV.17 apresenta o mapa para este sistema gerado pelo simulador Aspen Plus.

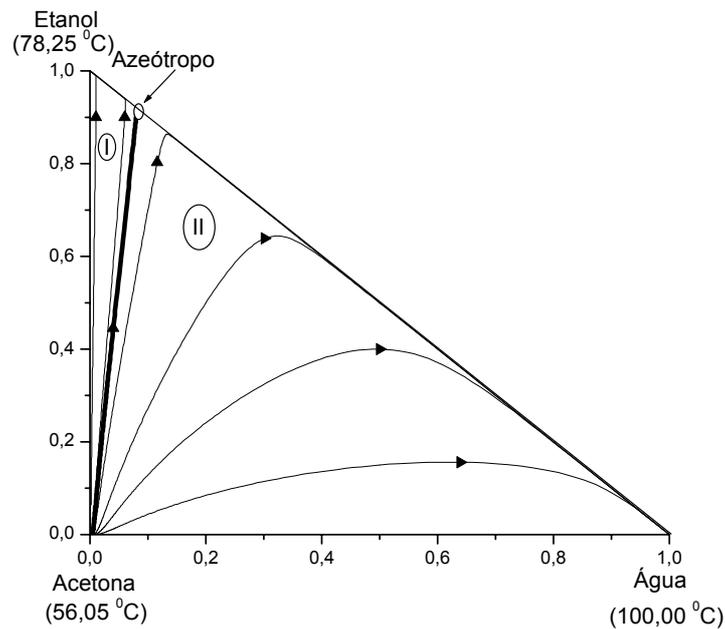


FIGURA IV.16 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS, PARA O SISTEMA ÁGUA- ETANOL- ACETONA, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

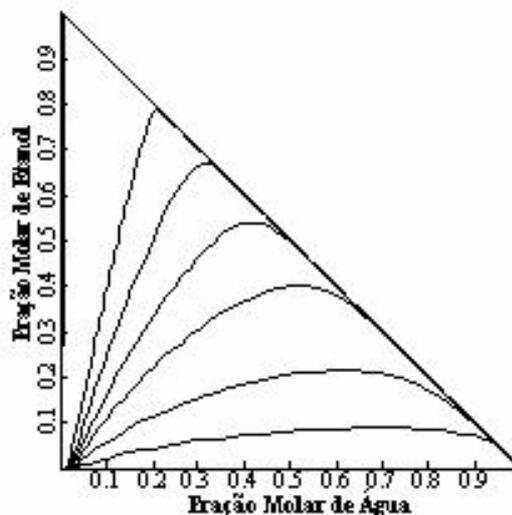


FIGURA IV.17 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS OBTIDO PELO SIMULADOR ASPEN PLUS PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ACETONA, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

O diagrama mostrado na Figura IV.13 exibe duas regiões distintas, separadas pela separatriz (linha mais espessa). Se, por exemplo, tivermos uma composição inicial na região I, então, durante a destilação, a composição líquida seguirá o caminho de uma das curvas residuais desta região e, no final do processo, obtém-se etanol como produto de fundo. Já com composições iniciais na região II, o líquido final do processo de destilação será água pura.

Assim, percebe-se que a acetona não é um solvente apropriado para separar a mistura etanol- água, através de um processo de destilação extrativa. O mapa de curvas residuais desse sistema mostra uma fronteira de destilação, impossível de ser atravessada sem adição de agentes externos ao processo.

Em um processo de destilação extrativa convencional, o solvente é o componente mais pesado da mistura. Entretanto, na mistura etanol- água- acetona a água é o componente mais pesado e será obtida no fundo de uma coluna operando a

1 atm. Isto elimina a necessidade de um pré-concentrador, utilizado na maioria dos processos extrativos para retirar o excesso de água em soluções diluídas.

IV.2.3.1- Mapa de Curvas Residuais da Mistura Etanol- Água- Acetona a 10 atm

Knapp e Doherty (1992) estudaram o mapa de curvas para este sistema e apresentam uma metodologia para a separação da mistura etanol- água, utilizando acetona como solvente. Para tanto, os autores verificaram a influência da variação de pressão na separatriz do mapa de curvas residuais da mistura. Embora o azeótropo etanol- água não apresente uma significativa sensibilidade a variações de pressão, observa-se a formação de dois novos azeótropos: um entre a acetona e o etanol e outro entre a acetona e água. Com a ocorrência de três azeótropos binários, há formação de um azeótropo ternário.

As composições azeotrópicas calculadas pelo programa Bolha T, a 10 atm, são mostradas na Tabela IV.22 e as Figuras IV.18 e IV.19 apresentam os diagramas x-y para as misturas água- acetona e etanol- acetona, respectivamente.

TABELA IV.22 – COMPOSIÇÕES MOLARES AZEOTRÓPICAS DO SISTEMA ETANOL-ÁGUA- ACETONA A 10 ATM

Componentes	Fração molar de etanol	Fração molar de água	Fração molar de acetona	T (K)
Etanol- água	0,8909	0,1091	0,0000	423,64
Água- acetona	0,0000	0,1875	0,8125	414,47
Etanol- acetona	0,3112	0,0000	0,6888	415,05
Etanol- água- acetona	0,1010	0,1530	0,74540	414,35

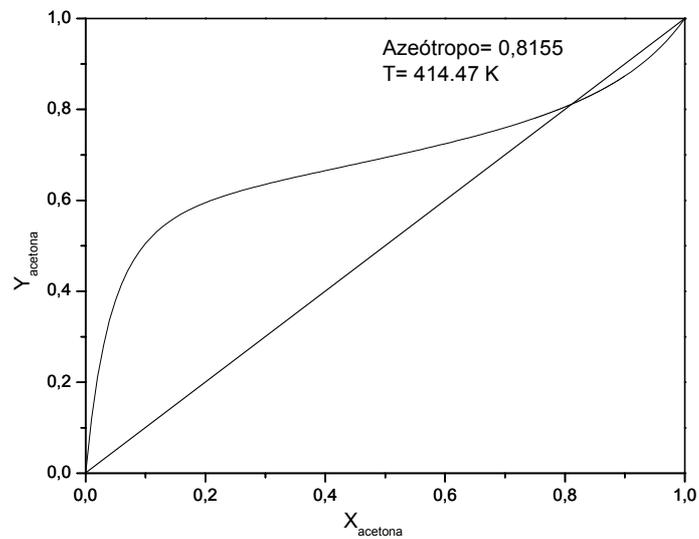


FIGURA IV.18 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA ÁGUA- ACETONA, A 10 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

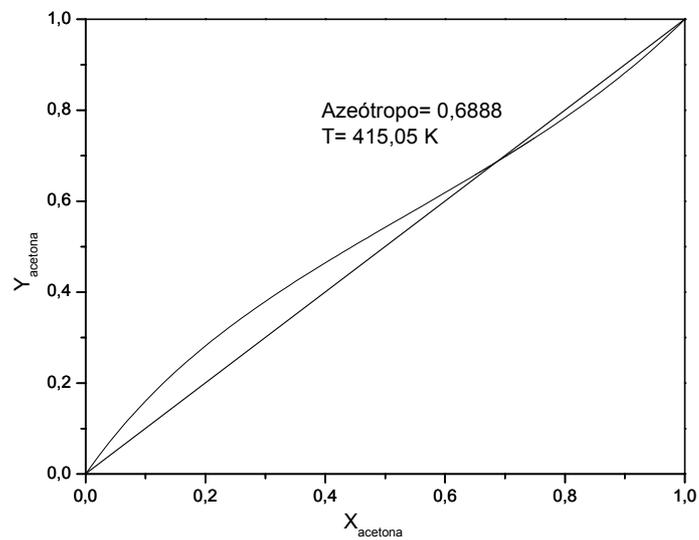


FIGURA IV.19 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA ETANOL- ACETONA, A 10 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

A Figura IV.20 apresenta o mapa de curva residual obtido pelo Software Residual para a mistura etanol- água- acetona, a 10 atm, com os coeficientes de atividade calculados pelo método NRTL.

Este mapa de curvas residuais (Figura IV.20) reproduz, qualitativamente, os resultados de Knapp e Doherty (1992), mostrando que há sensibilidade das fronteiras de destilação à variação de pressão. A Figura IV.21 apresenta o mapa gerado pelo simulador Aspen Plus, para este mesmo sistema, nas mesmas condições de operação, ou seja, pressão igual à 10 atm.

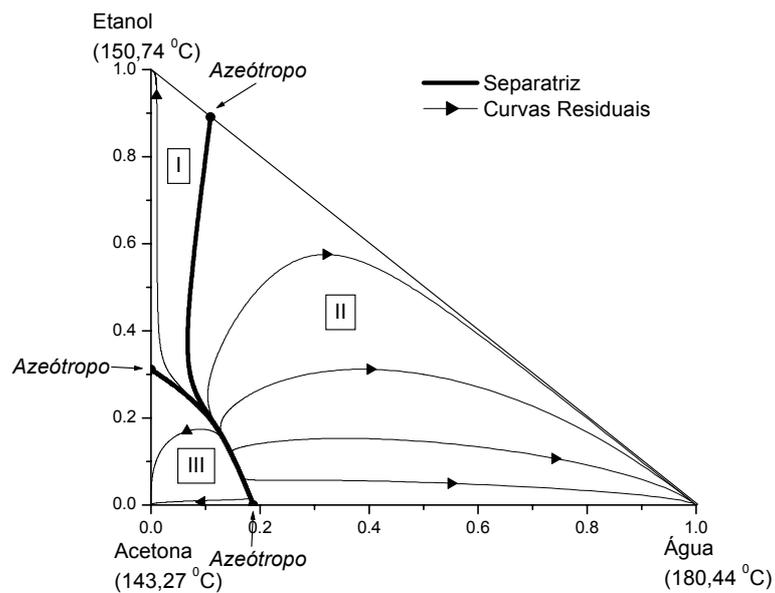


FIGURA IV.20 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS PARA O SISTEMA ÁGUA- ETANOL- ACETONA(3), A 10 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

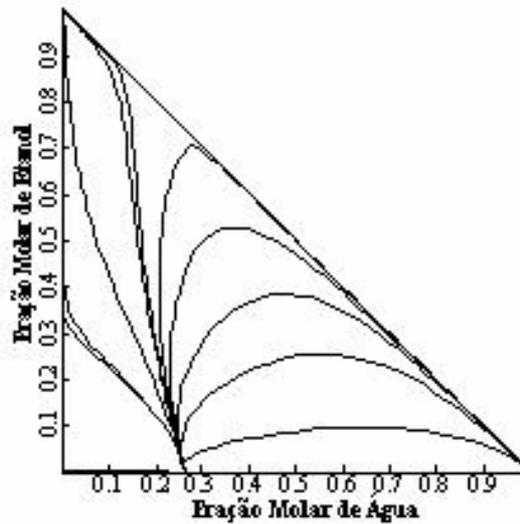


FIGURA IV.21 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS OBTIDO PELO SIMULADOR ASPEN PLUS PARA O SISTEMA ETANOL- ÁGUA- ACETONA, A 10 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

Knapp e Doherty (1992) propõem a separação da mistura utilizando duas colunas de destilação: a primeira operando a 1 atm e a segunda a 10 atm. Na primeira coluna obtém-se água como produto de fundo. Para tanto, a composição de alimentação desta primeira coluna está dentro da região II da Figura IV.16. O produto de topo desta primeira coluna será alimentado na segunda, que opera a 10 atm. Como a intenção é obter etanol puro nesta segunda coluna, a composição do produto de topo da primeira coluna deve estar dentro da região I do mapa de curvas residuais da mistura.

Os autores apresentam, portanto, a possibilidade de realizar um processo de destilação extrativa mesmo quando há fronteiras de destilação no mapa de curvas residuais. Para tanto é necessária a influência de um agente adicional, no caso, a variação de pressão.

IV.2.4- Conclusão

No estudo de sistemas azeotrópicos homogêneos o mapa de curvas residuais é útil, além de na determinação da localização dos produtos obtidos, para predizer se um dado solvente é adequado para promover a separação requerida.

Os mapas de curvas residuais dos sistemas de separação de etanol e água utilizando etilenoglicol e tetraetilenoglicol como solvente são similares, mostrando que ambos solventes podem ser aplicados em um processo de destilação extrativa da mistura etanol- água.

Os resultados das otimizações realizadas por Ito (2002) mostram que o processo de separação da mistura etanol- água utilizando tetraetilenoglicol é viável, estando de acordo com o mapa de curvas residuais obtido. Entretanto, o gasto energético deste processo é maior quando comparado com aquele do etilenoglicol. A substituição do etilenoglicol por tetraetilenoglicol justifica-se pela menor toxicidade do último.

O mapa de curvas residuais do sistema etanol- água- acetona, a 1 atm, mostra que, a priori, a acetona não deve ser utilizada como solvente para promover a separação desta mistura via processo de destilação extrativa. Entretanto, Knapp e Doherty (1992) verificaram que o mapa de curvas residuais deste mesmo sistema, a 10 atm, apresenta diferentes regiões de destilação em relação ao mapa de curvas residuais a 1 atm do mesmo sistema. Os autores propõem a separação da mistura com duas colunas de destilação operando em diferentes pressões. De acordo com os resultados de Knapp e Doherty (1992) esta é uma alternativa economicamente competitiva para a separação de etanol- água por um processo de destilação extrativa.

IV.3- ESTUDO DE SISTEMAS TERNÁRIOS HETEROGÊNEOS

Este tópico apresentará o mapa de curvas residuais e a curva binodal da mistura heterogênea formada pelos compostos fenol- água- tolueno. Com as informações obtidas a partir do diagrama apresentado será analisada a simulação do processo de separação da mistura realizado por Schiavolin (2001).

IV.3.1- Destilação Azeotrópica da Mistura Fenol- Água, Usando Tolueno como Solvente

Os fenóis são encontrados em correntes de água residuais de refinarias de petróleo, na produção de resinas fenólicas e em indústrias de conversão de carvão (Schiavolin, 2001). A legislação (Artigo 21 da CONAMA 20) permite um lançamento máximo de fenol em um efluente classe 2 de 0,5 mg/L (Schiavolin, 2001), devido aos relatos da alta toxicidade do composto (Mahnahan, 2000 e Oga, 1996).

Schiavolin (2001) propõe a separação do sistema fenol- água utilizando tolueno como entrainer. O tolueno forma um azeótropo binário heterogêneo com a água, entretanto, como não provoca a formação de um terceiro azeótropo, o sistema não apresenta azeótropo ternário.

IV.3.1.1- Determinação da Curva Binodal do Sistema Fenol- Água- Tolueno

Para execução do Software Binodal e conseqüente obtenção dos valores das composições de equilíbrio das fases líquidas utilizou-se o modelo NRTL, por ser um modelo que representa bem o sistema (Novák *et al.*, 1987). Heidemann e Abdel-Ghani (2001) e Prestes (1995) também utilizaram o modelo NRTL nos cálculos de equilíbrio deste sistema.

São raros os dados de parâmetros de modelos de cálculo de atividade disponíveis na literatura. Na prática usual, realiza-se a predição dos dados da região trifásica usando os parâmetros determinados a partir de informações bifásicas de ELV ou de ELL, ou de um conjunto de dados envolvendo os dois tipos de equilíbrio. (Andrade, 1997)

Zheng et al. (1985) compararam os resultados de correlações e efetuaram predições de cada tipo de equilíbrio a partir de parâmetros obtidos pelos demais. Os autores concluíram que para o ELLV a melhor predição das fases líquidas é obtida utilizando os parâmetros gerados a partir das informações de dados ternários ELL, enquanto que a melhor predição da fase vapor é obtida utilizando os parâmetros gerados a partir de informações de dados binários de ELV. Os autores sugerem que um melhor resultado poderia ser obtido por um método que correlacionasse simultaneamente dados binários de ELV e dados ternários de ELL.

Na literatura não estão disponíveis dados experimentais para os pares água/tolueno e água/fenol, nem tampouco dados de ELLV para a mistura ternária fenol- água- tolueno. Diante disso, os parâmetros do modelo NRTL foram retirados do simulador HYSYS, via regressão UNIFAC ELL (Tabela IV.23).

A pressão de saturação é calculada pela equação de Antoine modificada e seus parâmetros estão apresentados na Tabela IV.24.

TABELA IV.23 - PARÂMETROS DO MODELO NRTL, REGREDIDOS VIA UNIFAC ELL, PARA O SISTEMA FENOL(1)- ÁGUA(2)- TOLUENO(3)

I	J	A _{IJ}	A _{JI}	α _{IJ}
1	2	-741,924	3311,100	0,200
1	3	-976,111	860,318	0,200
2	3	4186,558	2603,740	0,200

FONTE: Banco de dados do simulador HYSYS

TABELA IV.24 - COEFICIENTES DE ANTOINE PARA O SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO

Componentes	T _{min} (K)	T _{max} (K)	A	B	C	D	E	F
Fenol	370,00	694,25	128,0	-1,168E+4	0,0	-16,37	7,846E-6	2,0
Água	275,00	647,3	65,93	-7228,0	0,0	-7,177	4,03E-6	2,0
Tolueno	178,18	591,45	76,45	-6995,0	0,0	-9,164	6,225E-6	2,0

FONTE: Banco de dados do simulador HYSYS

Cada linha de amarração é obtida a partir de uma composição global da fase líquida (x_i^0). Estas composições foram escolhidas de forma arbitrária, procurando preencher adequadamente o diagrama. Com resultados calculados pelo Software Binodal construiu-se o diagrama apresentado na Figura IV.22.

Na Figura IV.22 os pontos de equilíbrio líquido-líquido parecem formar uma curva binodal isotérmica. Porém, conforme mostrado na legenda da figura, a temperatura muda, embora não drasticamente, para cada linha de amarração. Na

verdade, as curvas binodais apresentadas são projeções do envelope binodal. O envelope binodal é uma superfície no espaço tridimensional T , x_1 e x_2 (Pham e Doherty, 1990).

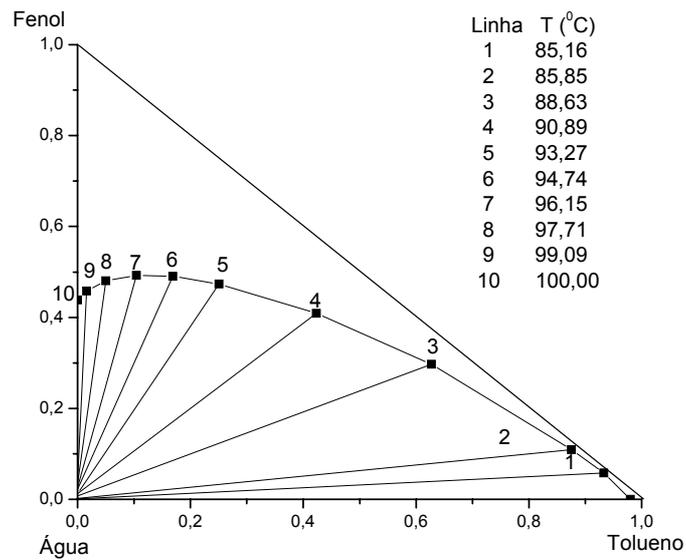


FIGURA IV.22 – DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO A 1 ATM (PARÂMETROS ESTIMADOS PELO MÉTODO UNIFAC ELL)

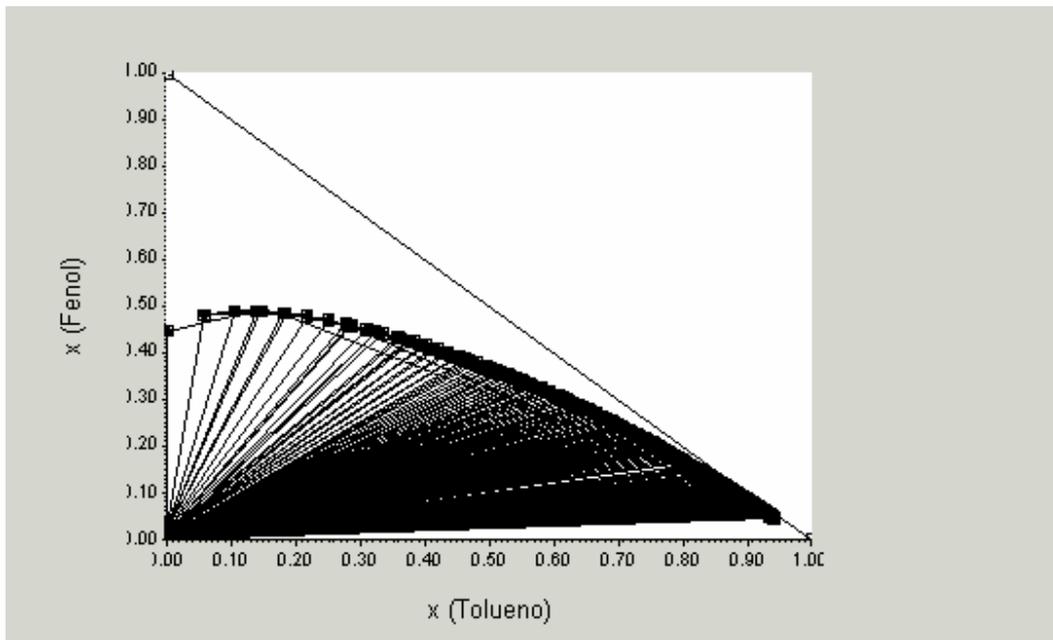


FIGURA IV.23 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO GERADO PELO SIMULADOR HYSYS (PARÂMETROS ESTIMADOS PELO MÉTODO UNIFAC ELL)

A Figura IV.23 apresenta a curva binodal obtida no simulador HYSYS a partir dos mesmos parâmetros do modelo NRTL utilizados no Software Binodal para a construção da Figura IV.22. Verifica-se a semelhança entre as regiões de heterogeneidade das duas figuras.

Afim de analisar os envelopes de fases obtidos a partir de dois diferentes dados de parâmetros do modelo NRTL, construiu-se o envelope a partir de dados regredidos experimentalmente pelo simulador HYSYS para a mistura fenol- água-tolueno. A Tabela IV.25 apresenta estes valores.

TABELA IV.25 - PARÂMETROS DO MODELO NRTL, ESTIMADOS EXPERIMENTALMENTE, PARA O SISTEMA FENOL(1)- ÁGUA(2)- TOLUENO(3)

I	J	A_{IJ}	A_{JI}	α_{IJ}
1	2	1841,0	2423,0	0,632
1	3	-64,34	847,8	0,172
2	3	4294,0	5642,0	0,200

FONTE: Banco de dados do simulador HYSYS

O diagrama construído com os resultados gerados pelo Software Binodal está apresentado na Figura IV.24. Para validação da programação elaborada, apresenta-se, na Figura IV.25, o diagrama obtido no simulador HYSYS, com os mesmos parâmetros do modelo NRTL.

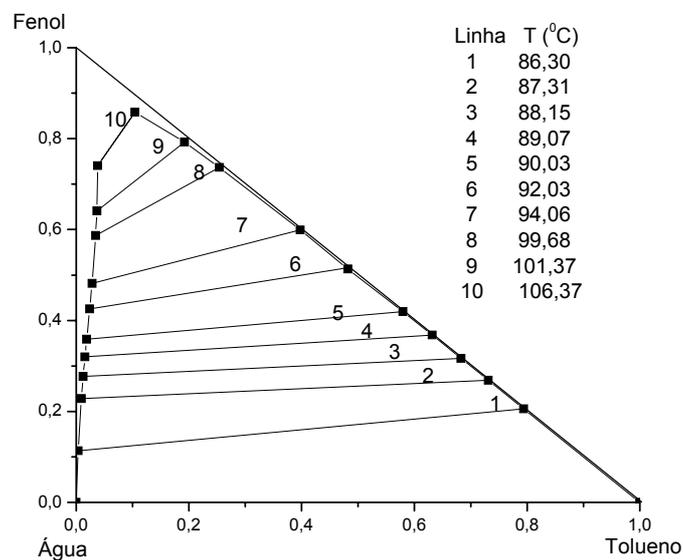


FIGURA IV.24 – DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO A 1 ATM (PARÂMETROS REGREDIDOS EXPERIMENTALMENTE)

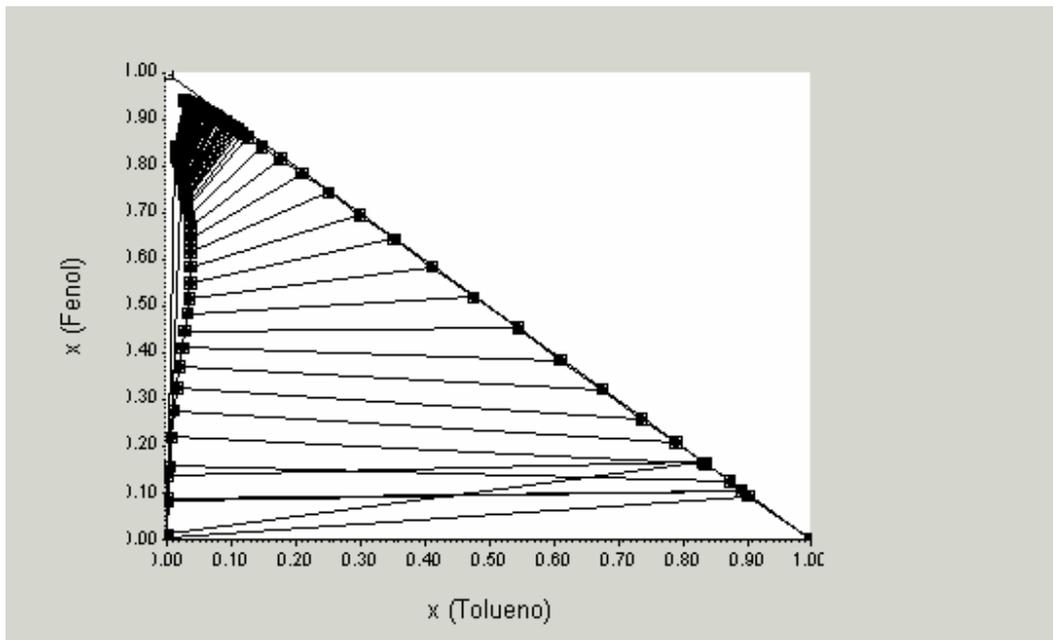


FIGURA IV.25 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO GERADO PELO SIMULADOR HYSYS (PARÂMETROS REGREDIDOS EXPERIMENTALMENTE)

Percebe-se, comparando-se as Figuras IV.22 e IV.24, que uma maior região de heterogeneidade entre os três componentes da mistura é obtida quando o envelope binodal é construído a partir de parâmetros regredidos experimentalmente.

IV.3.1.2- Mapas de Curvas Residuais para a Mistura Fenol- Água- Tolueno

O tolueno forma azeótropo heterogêneo com a água e não forma azeótropo com o fenol. Não estão disponíveis dados experimentais no DECHEMA (Gmehling e Onken, 1981) para as misturas binárias água- tolueno e água- fenol.

Xavier (2002) apresenta os diagramas x-y para estes pares binários, e os valores encontrados pela autora para a composição azeotrópica molar da mistura

água-fenol é de 0,98 e para água-tolueno é de 0,55, calculados a partir do modelo NRTL.

A partir dos resultados gerados pelo programa Bolha T, determinou-se que a composição dos azeótropos formados pela mistura fenol- água e água- tolueno é de 0,98 e 0,50, respectivamente.

A composição de fenol no azeótropo fenol- água é de apenas 0,0188 molar. Entretanto, esses traços de fenol devem ser retirados da mistura, garantindo a emissão de efluentes dentro das especificações ambientais.

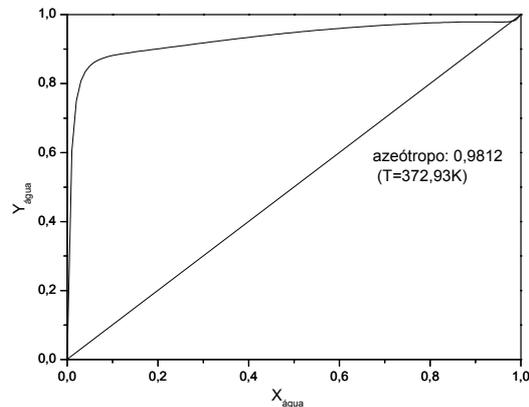


FIGURA IV.26 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DOS SISTEMAS FENOL- ÁGUA, A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

Para melhor visualização da região de heterogeneidade do sistema é interessante desenhar, em um mesmo diagrama, a curva binodal e as curvas residuais. Assim, a Figura IV.27 apresenta o mapa de curvas residuais, obtido pelo Software Residual, no mesmo diagrama em que está construída a curva binodal, gerada pelo Software Binodal. A curva em negrito divide o mapa em duas regiões. Na região I obtêm-se fenol puro como produto de fundo e, na região II, água pura.

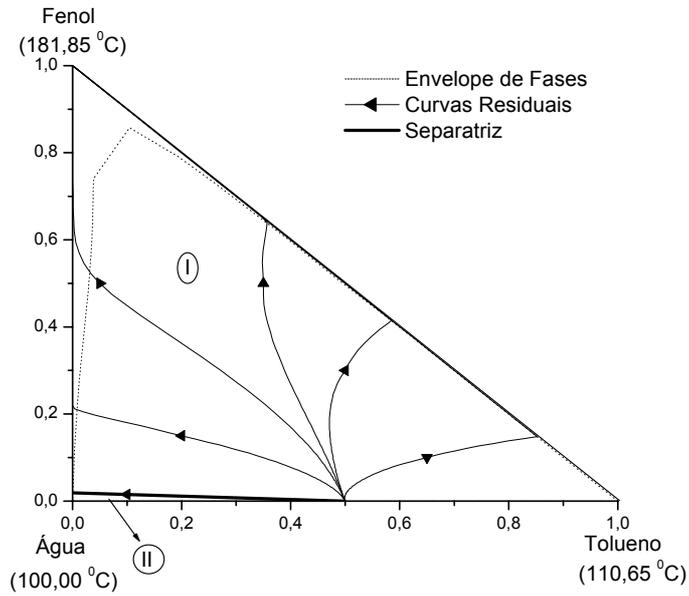


FIGURA IV.27 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS PARA O SISTEMA FENOL- ÁGUA-TOLUENO(3), A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

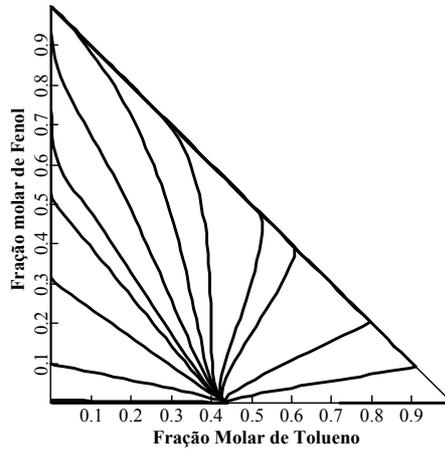


FIGURA IV.28 - MAPA DE CURVAS RESIDUAIS OBTIDO PELO SIMULADOR ASPEN PLUS PARA O SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO(3), A 1 ATM. COEFICIENTE DE ATIVIDADE CALCULADO PELO MÉTODO NRTL

Para fins comparativos, a Figura IV.28 apresenta o mapa de curvas residuais para a mesma mistura, obtido no simulador comercial Aspen Plus (AspenTech, versão 11.1). Pode-se verificar que o mapa de curvas residuais obtidos pelo Software Residual está de acordo com o gerado pelo simulador⁴.

IV.3.1.3- Simulação e Otimização do Processo de Separação da Mistura Fenol-Água- Tolueno

Schiavolin (2001) apresenta os resultados de otimização da separação da mistura fenol- água- tolueno. O autor especifica uma fração molar mínima de fenol recuperado igual a 0,99999. Além disso a fração máxima de tolueno na corrente de água é de 0,00011. Na simulação, o modelo termodinâmico escolhido também foi o NRTL. O fluxograma proposto para o processo é apresentado na Figura IV.29.

Uma mistura com composição molar 0,0188 de fenol e 0,9812 de água, referente à composição azeotrópica deste par binário, é alimentada na primeira coluna. O solvente é adicionado puro. Fixou-se, como uma base de cálculo, uma vazão de 100 kgmol/h da mistura fenol- água.

Para a separação requerida, Schiavolin (2001) determinou que o número de estágios mínimos da coluna azeotrópica é igual a 10. A posição ótima da alimentação é no prato central e o solvente é alimentado no topo da coluna.

A Figura IV.30 (a) apresenta as linhas de balanço material, para uma separação em que a composição da alimentação situa-se na região I do mapa de

⁴ É conveniente citar que o valor do azeótropo do par água-tolueno, apresentado na Figura IV.28, é de 0,43. A diferença qualitativa em relação ao valor 0,50, calculado usando os parâmetros do banco de dados do simulador HYSYS, deve-se aos diferentes valores destes parâmetros, fornecidos pelos simuladores Aspen e HYSYS.

curvas residuais da mistura fenol- água- tolueno. Na Figura IV.30 (b) o gráfico é apresentado em um escala menor, para melhor visualização do sistema próximo à linha separatriz.

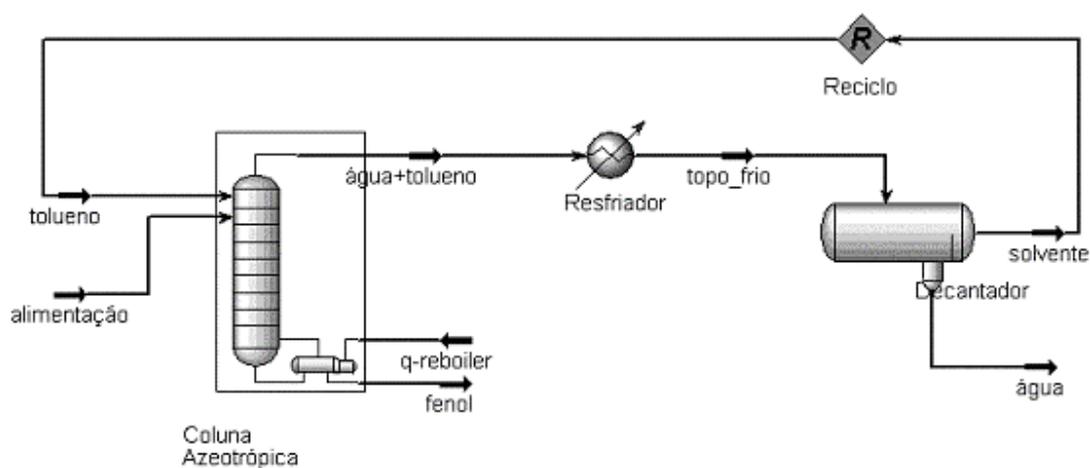
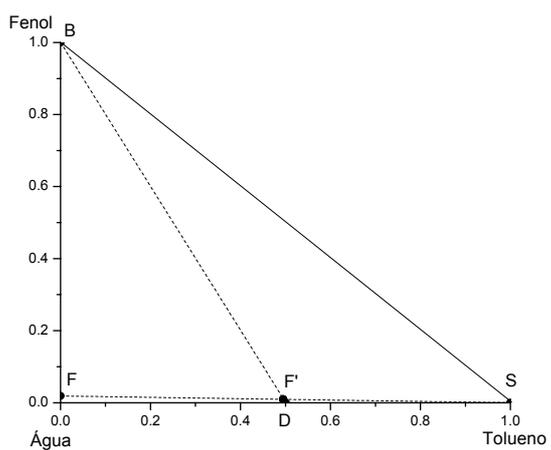
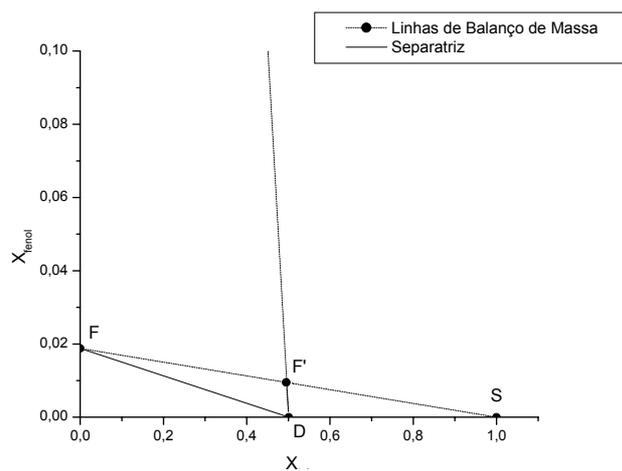


FIGURA IV.29 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DO SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO



(a)



(b)

FIGURA IV.30 - LINHAS DE BALANÇO MATERIAL PARA O SISTEMA FENOL- ÁGUA-TOLUENO

Para que a linha de balanço material não ultrapasse a fronteira de destilação, a vazão mínima de solvente deve ser de 98,51 kgmol/h. Assim, o produto de fundo da coluna será fenol puro e o produto de topo terá a composição do azeótropo entre o tolueno e a água (composição molar igual a 0,5 de tolueno e de água).

Misturando-se as correntes da alimentação (F) e do solvente (S), tem-se uma corrente com composição de 0,0095 de fenol, 0,4955 de água e 0,4949 de tolueno (ponto F'). A corrente F' é separada na primeira coluna em produto de topo (D) e produto de fundo (B).

A corrente D, como está dentro da região de equilíbrio líquido- líquido, é separada em um decantador. Schiavolin (2001) sugere que a corrente “água+tolueno” seja resfriada até uma temperatura igual a 5⁰C, melhorando a separação das fases líquidas. A fase leve, que consiste em tolueno puro, é reciclada para a coluna de destilação azeotrópica.

As Tabelas IV.26 e IV.27 apresentam os valores de fluxo e de composição, respectivamente, de todas as correntes do processo. A Tabela IV.28 apresenta o gasto energético do processo.

TABELA IV.26 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DO SISTEMA FENOL- ÁGUA -TOLUENO

Correntes	Tolueno	alimentação	fenol	água+tolueno	topo_frio	solvente	água
T (°C)	5,00	99,76	181,0	87,98	5,00	5,00	5,00

P (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Fluxo (kgmol/h)	98,48	100,00	1,88	196,60	196,60	98,46	98,13

FONTE: Banco de dados do simulador HYSYS

TABELA VI.27 - COMPOSIÇÃO MOLAR DAS CORRENTES DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DO SISTEMA FENOL- ÁGUA -TOLUENO

Correntes		tolueno	alimentação	fenol	água+tolueno	topo_frio	solvente	água
Fração (Fenol)	molar	0,0000	0,0188	0,9999	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Fração molar (água)		0,0000	0,9812	0,0000	0,4991	0,4991	0,0000	0,9999
Fração (Tolueno)	molar	1,0000	0,0000	0,0001	0,5009	0,5009	1,0000	0,0001

FONTE: Banco de dados do simulador HYSYS

TABELA IV.28 - GASTO ENERGÉTICO NO PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DO SISTEMA FENOL- ÁGUA- TOLUENO

Equipamento	Resfriador	Refervedor
Energia (kJ/h)	9,35E+06	8,68E+06

FONTE: Banco de dados do simulador HYSYS

V.3.2- Conclusão

Pelos resultados obtidos para o sistema heterogêneo fenol- água- tolueno, conclui-se que o Software Binodal elaborado neste trabalho é eficiente para o cálculo do equilíbrio líquido- líquido- vapor.

O processo de destilação azeotrópico heterogêneo, além de ser economicamente vantajoso (Rovaglio e Doherty, 1990), é uma forma eficiente de atravessar a fronteira de destilação de um mapa de curvas residuais.

O mapa de curvas residuais do sistema heterogêneo formado pela mistura fenol- água- tolueno apresenta duas regiões separadas por uma fronteira de destilação. Esta fronteira é atravessada devido à separação das fases líquidas, podendo assim obter os três produtos puros através de um processo de destilação.

CAPÍTULO V - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante da crescente necessidade de compressão dos processos de separação de misturas não-ideais, desenvolve-se, neste trabalho, um programa para geração de mapas de curvas residuais. O estudo dos mapas de curvas residuais é útil para uma análise prévia do processo de separação desejado.

O programa elaborado mostrou-se eficiente na construção de mapas de curvas residuais, dada a grande semelhança entre os mapas construídos pelo Software Residual e pelo simulador comercial Aspen Plus. A obtenção de um programa de livre utilização torna-se imprescindível, devido principalmente as novas políticas de cobrança de taxas anuais impostas pelos simuladores comerciais.

Nos resultados apresentados, estudaram-se os mapas de curvas residuais dos seguintes sistemas:

- 1) n-pentano- n-hexano- n-heptano;
- 2) etanol- água- etilenoglicol;
- 3) etanol- água- tetraetilenoglicol;
- 4) etanol- água- acetona e;
- 5) fenol- água –tolueno.

No primeiro caso de estudo, um sistema ideal, o mapa de curvas residuais obtido vem confirmar que o produto de fundo da coluna de destilação é o componente menos volátil. O mapa não apresenta nenhum azeótropo e nenhuma fronteira de separação, logo, a separação é alcançada por um processo de destilação convencional. A escolha entre o seqüenciamento direto ou o inverso dá-se pela

análise dos gastos energéticos, obtidos com a simulação do processo. A otimização do processo mostra que o seqüenciamento direto é aquele que tem o menor gasto de energia nos condensadores e nos refeedores das colunas.

Para análise do processo de destilação extrativa, é apresentada a separação da mistura etanol- água. Os mapas de curvas residuais apresentados para as misturas etanol- água- etilenoglicol e etanol- água- tetraetilenoglicol têm o mesmo aspecto e, o que é fundamental, não apresentam fronteiras de destilação, mesmo na presença do azeótropo binário etanol- água. Este azeótropo funciona como um nó estável, de onde todas as curvas residuais emergem.

O mapa de curvas residuais do sistema etanol- água- tetraetilenoglicol está de acordo com as regras estabelecidas por Doherty e Calderola (1985) para aplicação de um processo de destilação extrativa, confirmando a possibilidade do solvente tetraetilenoglicol substituir o etilenoglicol na separação da mistura etanol- água.

Apesar do gasto energético em um sistema de separação da mistura etanol- água utilizando tetraetilenoglicol ser relativamente maior do que etilenoglicol como solvente, tal substituição é justificável devido à maior toxicidade do etilenoglicol.

Adicionando-se acetona como o terceiro componente na mistura binária etanol- água, observa-se a existência de uma fronteira de destilação no mapa de curvas residuais, impossibilitando o uso de acetona como solvente na destilação extrativa do sistema etanol- água. Neste sistema, o azeótropo binário etanol- água é um ponto em sela.

Para utilizar acetona como solvente na separação do sistema etanol- água, Knapp e Doherty (1992) apresentam a possibilidade de obter água e etanol puros utilizando um seqüenciamento de duas colunas operando em diferentes pressões.

Isto deve-se ao fato das separatrizes do mapa de curvas residuais do sistema etanol-água- acetona serem sensíveis a variações de pressão.

O mapa de curvas residuais do sistema fenol- água- tolueno apresenta dois azeótropos binários heterogêneos. O azeótropo binário formado pelos componentes água e fenol é um ponto em sela. Já o azeótropo formado por água e tolueno é um nó estável. A união destes dois pontos forma uma fronteira de separação no mapa de curvas residuais do sistema fenol- água- tolueno. Apesar da existência desta separatriz, a heterogeneidade do sistema é utilizada para obter produtos puros, a partir de um processo de destilação azeotrópico.

Por fim, o mapa de curvas residuais mostra-se uma poderosa ferramenta para análise de prováveis produtos e potenciais solventes ou entrainers em um processo de destilação. Além disso, a construção de mapas de curvas residuais pode ser utilizada para detectar azeótropos em uma mistura.

Diante da crescente necessidade de aprimorar os processos de separação já existentes, buscando minimizar os custos e os efeitos ambientais, a busca por novos processos torna-se fundamental. Na continuidade deste trabalho pretende-se investigar outros sistemas de separação, utilizando as curvas residuais para caracterizá-los e o simulador comercial HYSYS para realizar a simulação e otimização do processo.

Ainda, sugere-se que em trabalhos futuros verifique-se a relação entre os custos dos processos analisados, principalmente para o caso de substituição do etilenoglicol por tetraetilenoglicol. Deve-se também estudar outras configurações para os processos em questão, como por exemplo, colunas com retirada lateral de produto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. **AIChE Journal**, v.21, n.1, p.116-128, 1975.

ANDRADE, M. H. C. **Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido- Vapor e Simulação de Colunas de Destilação Trifásicas**. Campinas, 1997. 167 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

CASTILLO, F. J. L.; TOWLER, G. P. Influence of Multicomponent Mass Transfer on Homogeneous Azeotropic Distillation. **Chemical Engineering Science**, v.53, n.5, p.963-976, 1998.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resoluções CONAMA**. 4ª edição. IBAMA, 1992.

DOHERTY, M. F.; CALDAROLA, G. A. Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation. 3- The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations. **Ind. Eng. Chem. Fund.**, v.24, n.4, p.474-485, 1985.

DOHERTY, M. F.; MALONE, M. F. **Conceptual Design of Distillation Systems**. Mc Graw-Hill, 2001.

DOHERTY, M. F.; PERKINS, J. D. On the dynamics of distillation process: I. The simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid mixtures. **Chemical Engineering Science**, v.33, n.3, p.281-301, 1978.

DONGEN, D. B. V.; DOHERTY, M. F. Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 1. Problem Formulation for Single Column. **Ind. Eng. Chem. Fund**, v.24, n.4, p.454-463, 1985.

FIDKOWSKI, Z. T.; DOHERTY, M. F.; MALONE, M. F. Feasibility of separations for distillation of nonideal ternary mixtures. **AIChE Journal**, v.39, n.8, p.1303-1321, 1993.

FIEN, G. A. F.; LIU, Y. A. Heuristic Synthesis and Shortcut Design of Separation Process Using Residue Curve Maps: A Review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.33, n.11, p.2505-2522, 1994.

GMEHLING, J.; ONKEN, U. **Vapor-liquid equilibrium data collection**. Dechema Chemistry Data Series, v.1, parte A, 1981.

HEIDEMANN, R. A.; ABDEL-GHANI, R. M. A Ternary System with Five Equilibrium Phases. **Chemical Engineering Science**, v.56, p.6873-6881, 2001.

HOLLAND, C. D. **Fundamentals of Multicomponent Distillation**. McGrawHill, 1981.

ITO, V. **Otimização de Colunas de Destilação Complexas**. Campinas, 2002. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

KNAPP, J. P.; DOHERTY, M. F. A New Pressure-Swing-Distillation Process for Separating Homogeneous Azeotropic Mixtures. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.31, p. 346-357, 1992.

MACKETTA, J. J. **Unit Operations Handbook**. Volume 1- Mass Transfer. Marcel Dekker, Inc, 1993.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 7^a ed. CRC Press, 2000.

MATSUYAMA, H. Restrictions on Patterns of Residue Curves Around Heterogeneous azeotropes. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.11, n.6, p.427-431, 1978.

MATSUYAMA, H.; NISHIMURA, H. Topological and thermodynamic classification of ternary vapor-liquid equilibria. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.10, n.3, p.181-187, 1977.

MEIRELLES, A.; WEISS, S.; HERFURTH, H. Ethanol dehydration by extractive distillation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.56, p.181-188, 1992.

MICHELSEN, M. L. The Isothermal Flash Problems. Part I. Stability. **Fluid Phase Equilibria**, v.9, p. 1-19, 1982a.

MICHELSEN, M. L. The Isothermal Flash Problems. Part II. Phase-Split Calculations. **Fluid Phase Equilibria**, v.9, p. 21-40, 1982b.

NOVÁK, J. P.; MATOUS, J.; PICK, J. **Liquid-Liquid Equilibria**. Elsevier, 1987.

OGA, S. **Fundamentos de Toxicologia**. São Paulo: Atheneu, 1996.

PERRY, H. R.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7^a ed. McGraw Hill, 1997.

PHAM, H. N.; DOHERTY, M. F. Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations- I. Heterogeneous Phase Diagrams. **Chemical Engineering Science**, v.45, n.7, p. 1823-1836, 1990a.

PHAM, H. N.; DOHERTY, M. F. Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations - II. Residue Curve Maps. **Chemical Engineering Science**, v.45, n.7, p. 1837-1843, 1990b.

PHAM, H. N.; DOHERTY, M. F. Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations - III. Column Sequences. **Chemical Engineering Science**, v.45, n.7, p. 1845-1854, 1990c.

PHAM, H. N.; RYAN, P. J.; DOHERTY, M. F. Design and Minimum Reflux for Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns. **AIChE Journal**, v.35, n.10, p.1585-1591, 1898.

PRESTES, J. M. **Minimização da Emissão de Poluentes na Síntese de Resinas Fenólicas**. Campinas, 1995. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

RENON, H.; PRAUNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v.14, p.135-&, 1968.

REV, E. Crossing of Valleys, Ridges, and Simple Boundaries by Distillation in Homogeneous Ternary Mixtures. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.31, p.893-908, 1992.

ROOKS, R. E.; MALONE, M. F.; DOHERTY, M. F. A Geometric Design Method for Side-Stream Distillation Columns. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.35, p.3653-3664, 1996.

ROVAGLIO, M.; DOHERTY, M. F. Dynamics of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns. **AIChE Journal**, v.36, n.1, p.39-52, 1990.

RYAN, P.J.; DOHERTY, M.F. Design/Optimization of Ternary Heterogeneous Azeotropic Distillation Sequences. **AIChE Journal**, v.35, n.10, p.1592-1601. 1989.

SCHIAVOLIN, M. **Processos de Tratamento de Efluentes Aquosos: da Compilação de Técnicas Existentes a Estudos de Casos**. Campinas, 2001. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. USA: John Wiley & Sons, 1998.

VAN WINKLE, M. **Distillation**. USA: McGrawHill, 1967.

VASCONCELOS, C. J. G. **Simulação, Otimização e Controle de Processos para a Separação de Misturas não-ideias**. Campinas, 1999. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. Azeotropic distillation. **AIChE Journal**, v.42, n.1, p.96-130, 1996.

WINNICK, J. **Chemical Engineering Thermodynamics**. Canadá: John Wiley & Sons, 1997.

XAVIER, P. F. **Cálculo e Avaliação do Fator de Separação, “ $\alpha_{i,j}$ ”, para Diversos Sistemas de Interesse Industrial e para Outros, para Fins de Estudo Sistemático**. Campinas, 2000. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

YOUNG, S. Preparation of Absolute Alcohol from Strong Spirit. **J. Chem. Soc.**, v.81, p.707-717, 1902.

ZHENG, X. Y.; YANG, X. L.; ZONG, Z. L.; LI, P. Statistical Regression and Cross-Prediction of Multicomponent Fluid Phase Equilibria. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.18, p. 211-219, 1985.

ANEXO: Artigo Submetido

Congresso: VI Conferência Iberoamericana sobre Equilíbrio de Fases para o Projeto de Processos (EQUIFASE 2002)

SIMULATION AND OPTIMIZATION OF AZEOTROPIC DISTILLATION USING RESIDUE CURVE MAPS INFORMATION

M. H. M. Reis*, M. R. W. Maciel
Separation Process Development Laboratory – LDPS
Department of Chemical Process - Scholl of Chemical Engineering
(State University of Campinas – UNICAMP)
CP 6066- CEP:13081-970 Campinas- SP- Brazil
E-mail: miria@lopca.feq.unicamp.br

Abstract. Special attention is given nowadays to systems with high non-idealities, due to new applications in environment and product development areas. Residue curve maps play an important role in interpreting the behavior and feasibility of homogeneous and/or heterogeneous azeotropic distillation columns, which are the proper units to deal with such systems. In this work, an algorithm to build up these curves mathematically using a FORTRAN 90 program is being proposed, as well as the analysis of an alternative solvent for separating ethanol/water azeotropic mixture. The activity coefficient models NRTL or UNIQUAC can be used to calculate the component equilibrium properties of the liquid phase. With the information obtained from the residue curve map, the software HYSYS (Hyprotec Ltd., 1998) is used to carry out the simulations. Residue curve maps and optimization results for ethanol/water mixtures using ethyleneglycol and tetraethyleneglycol as solvents are obtained.

Keywords: phase equilibrium, residue curves, azeotropic mixtures, optimization, extractive distillation.

1. Introduction

Although many new processes have been developed, the distillation is still a useful technique for separating non-ideal liquid mixtures, mainly in large-scale processes. This is due to the fact that it is possible to know several aspects of the process through simulation, what is constantly improving its performance. However, most of the studies presented in the open literature are concerned with ideal mixtures, where the vapor-liquid equilibrium thermodynamics is relatively straightforward and impose no restrictions to the separation. In this case, it is not so difficult to know which components will be separated at the top and at the bottom of the column and the extent of the separation. On the other hand, for azeotropic mixtures or for mixtures with low relative volatility, the top and the bottom products depend on the feed composition and on the solvent chosen.

Two important guidelines should influence, nowadays, research on azeotropic and extractive distillations: waste minimization, concerned with wastewater and solvent restrictions, and energy optimization, preventing future problems with its sources.

The first important task before the synthesis of a separation problem, is to understand the behavior of the mixture in terms of its appropriate trajectory (i.e, vapor-liquid, liquid-liquid or vapor-liquid-liquid equilibrium). For ternary mixtures, most of these features can be represented on specific ternary diagrams. Residue curve maps are an important type of such diagrams, related to vapor-liquid separations (Westerberg and Hauan, 2000).

So, the main objective of this work is to develop an algorithm to calculate and to draw residue curves using FORTRAN program's language in order to be able to analyze the behavior of azeotropic mixtures (including the performance of a chosen solvent) and to apply this information to optimal distillation column sequencing. The availability of a proper algorithm to build up a residue curve map is essential, since the commercial simulators are being restricted due to the annual license payment. Besides, the construction of an open software makes it more flexible to be connected to other design and operating tools, mainly when advanced control is the final step of development and implementation.

2. Residue Curve Maps

The concept of residue curves is related to a simple distillation process, where the mixture is vaporized in a still and the vapor formed at any instant, which is in thermodynamic equilibrium with the

liquid remaining in the still, is immediately removed. The residue curves describe the trajectory of the liquid phase changing with time (Doherty and Perkins, 1978). It is, indeed, much more a thermodynamic tool than a design and/or an operating strategy, since these two last tasks depend on several other variables.

If azeotropes exist in the system, the residue curve maps will be divided into distinct regions by special curves called separatrices. The vertices, which represent pure species and azeotropes, are singular (fixed) points, where the driving force for changing the liquid composition is zero. The separatrix behaves as a distillation boundary and it plays an important role in the synthesis of distillation sequences.

Many authors use residue curves and distillation lines as synonymous, but unlike the first, the distillation line is the operating line at total reflux (Widagdo and Seider, 1996). Although distillation lines and residue curves seem to be different, they have identical properties near singular points (Castillo and Towler, 1998) and both serve as a basis for rigorous tests for split feasibility (Thong and Jobson, 2001).

3. Structure of the Algorithm

The pioneering works of Doherty and co-authors (Doherty and Perkins, 1978) present a methodology to construct mathematically residue curves of homogeneous liquid mixtures. The equation is obtained integrating the mass balances and the thermodynamic equilibrium relationships, which describe the simple distillation process. A set of non-linear differential equations describing the change of the liquid composition with time (Eq. 1) was generated. The residue curves are produced by integrating this equation in both positive and negative directions of the independent variable, starting from several initial values of the liquid composition:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad i = 1, \dots, c-1 \quad (1)$$

where:

x_i = liquid mole fraction for component i ,

y_i = vapor mole fraction for component i ,

ξ = nonlinear time scale,

c = component numbers.

In addition, it can be written:

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1 \text{ and } \sum_{i=1}^c y_i = 1 \quad (2)$$

For an ideal vapor in equilibrium with a non-ideal liquid, the equilibrium equations using the γ - ϕ approach become (Eq. 3):

$$P_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i = P y_i \quad i = 1, \dots, c-1 \quad (3)$$

The liquid phase non-ideality (γ_i) is modeled with the NRTL or UNIQUAC models. The choice of the model depends on the components of the mixture and on the availability of parameters. The vapor pressure (P_{isat}) is computed using the modified Antoine equation. The parameters of both equations are obtained from the commercial process simulator HYSYS. Xavier (2000) has carried out a systematic study of the performance of these calculations (NRTL and UNIQUAC parameters) for several combinations of substances, which form non-ideal mixtures. Taking these results into account, it can be guaranteed the quality of the calculations for the systems used in this work. The pressure of the system (P) is 1 atm.

The algorithm used to solve equation (1), for ternary mixtures, consists of the following steps:

- (1) Given $x_1(0)$, $x_2(0)$, P and Antoine parameters;
- (2) Analyze if the system is ideal:
 YES: then $\gamma_i = 1.0$;
 NO: Choose the model to calculate γ_i and provide its parameters;
- (3) Solve the set of algebraic equations (Eq. 3) in order to calculate y_i and T ;
- (4) Calculate the thermodynamic constant $K_i = y_i/x_i$;

- (5) Integrate the set of differential equations $dx_i/d\xi = x_i(1-K_i)$ for one time-step, thereby calculating x_i at the time $\xi + \delta\xi$ and go to step (3);
- (6) Continue until a singular point is reached.

This algorithm is repeated to some initial liquid phase compositions to complete the residue curve maps.

A FORTRAN 90 program was developed and the results are plotted on a triangular diagram. The set of algebraic and differential equations is solved using subroutines DNEQNF and DIVMRK, respectively, of the IMSL library. The subroutine DNEQNF solves a system of nonlinear equations using a modified Powell hybrid algorithm and a finite-difference approximation to the Jacobian and the DIVMRK solves an initial-value problem for ordinary differential equations using Runge-Kutta pairs of various orders.

4. Applications of Residue Curve Maps to Homogeneous Azeotropic Distillation

Homogeneous azeotropic distillation refers to the separation of three-component azeotropic mixtures (including the solvent), in which all components are fully miscible over their whole concentration range. According to the conventional definition of this process, the solvent can not introduce new azeotropes in the mixture and it is the least volatile component compared with the components to be separated.

Doherty and Caldarola (1985) present a study of residue curve maps for homogeneous azeotropic distillation (extractive distillation) where they conclude that no distillation boundaries appear in the residue curve map.

The residue curve maps will be used to select solvents and to identify product locations in an extractive distillation. Doherty (1985) has developed a procedure with minimal information on the mixture (uniquely from pure components and azeotropic boiling temperature data). With these results, it is possible to find a collection of feasible sequences for further screening. Also, Foucher et al. (1991) follow this procedure, but all authors conclude that the boundaries are sketched schematically as straight lines connecting the singular points. This is only valid as an approximation. On the other hand, there is no reason to do not use available accurate data. Nowadays, we have no problem with computer time calculations and we also have many facilities to get good complete thermodynamic data, so that we can eliminate the problem of to mask those distillation boundaries of large curvatures, which can be advantageous crossed. Furthermore, such good thermodynamic data need to be used further in the simulation and in the optimization of the countercurrent distillation process.

The usual way to separate ethanol and water by extractive distillation is using ethylene glycol as solvent. The residue curve map of this system is shown in Figure 1, only to provide a good representation example of the curves. The liquid activity coefficients have been calculated using UNIQUAC model.

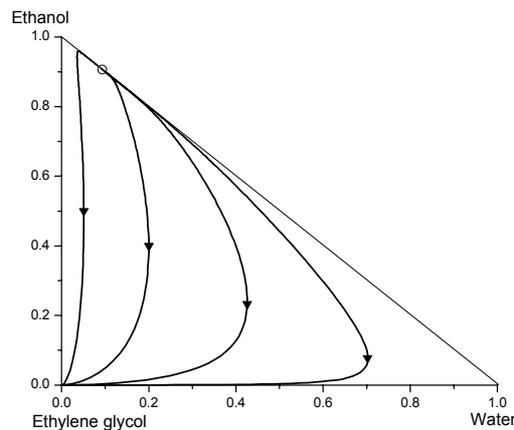


Fig. 1. Residue curve map for water, ethanol and ethylene glycol at 1 atm.

This residue curve map shows us that ethylene glycol can be obtained as bottom pure product of the recovery column from any initial liquid composition. At this point, it is quite important to mention that, only thermodynamically, we can say that the separation of the system ethanol/water using ethylene glycol as solvent is possible and more, in the sense of getting pure ethanol and pure water (waste minimization) and of recycling pure ethylene glycol. In terms of process viability and optimization, operating variables are necessary to be well integrated in the process, such as: number of stages of all distillation columns involved, feed locations, recycle temperature, ratio feed to solvent, reflux ratios, reboiler duties and degree of productivity. So, the purpose of this work is to verify in the whole range of compositions, the suitability of a given solvent and/or (from residue curve maps) to look for an alternative clean solvent. It is not the intention to develop new methodologies of visualization of residue curve maps, even so because the success of the distillation synthesis depends deeply on the factors pointed out above.

The information from the map necessary to the simulation and to the optimization we are claiming in this work is related to two characteristics: firstly, knowing the map of the conventional ethylene glycol, it is possible to compare quickly about the use of tetraethylene glycol (a non toxic solvent), which is an unheard-of purpose, since, neither Foucher et al. (1991) have screened it in the fifteen candidate solvents presented for this kind of separation. To be a suitable solvent, it can not present distillation boundaries. Secondly, it gives information if a direct or indirect sequence is better to use.

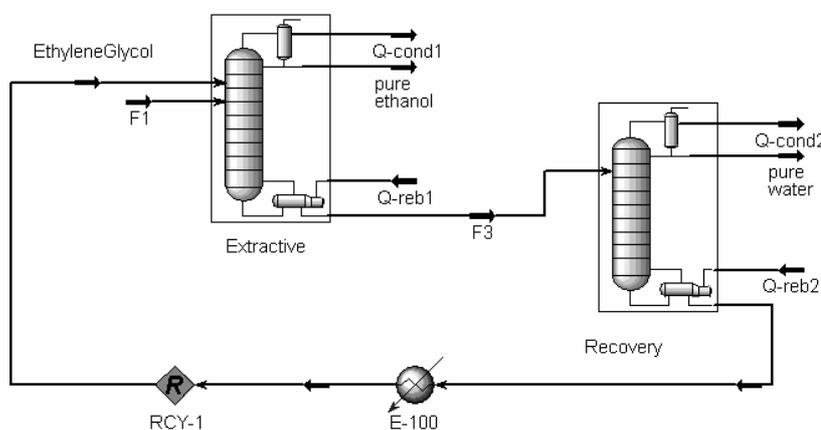


Fig. 2. Sequence for separation of ethanol/water using ethylene glycol.

This system was then simulated and optimized using HYSYS and the flowsheet is shown in Figure 2. The feed composition to the extractive column is at the azeotropic point and the distilled from this column is the desired ethanol product. The second column is to recover the solvent and pure water is being withdrawn from the top.

The minimum ratio S/F (solvent/feed) necessary for the separation is 0.9 and the reboiler duty in the first column is 9.776×10^6 kJ/h, after optimization of all feed stream positions (fresh and solvent) and number of stages. The material balance lines with these specifications are shown in Figure 3.

As distillation boundaries are not present in the residue curve map, the material balance lines cover the entire composition diagram. The line, which connects points Feed, F3 and D, represents the material balance for the optimized conditions, according to the results obtained above. Point F' is the feed stream with solvent in excess ($S/F = 4.0$) and in point F'' there is solvent lack; the ratio S/F is equal to 0.1. Analyzing Figure 3, it is clear that using larger quantity of solvent is easier to obtain pure ethanol as distillate.

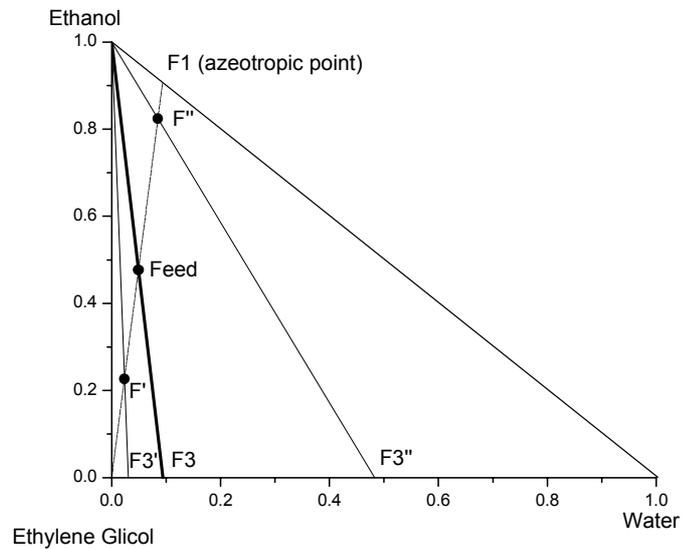


Fig.3. Material Balance Lines for ethanol, water and ethylene glycol.

4.1- Alternative Solvent

Ito (2002) studied the simulation of tetraethylene glycol as an alternative solvent for separating the mixture ethanol-water by extractive distillation. This solvent is non-toxic while ethylene glycol has a considerable toxicity level.

The residue curve map for the system ethanol/water/tetraethylene glycol is shown in Figure 4. It can be concluded that, under the thermodynamic point of view, tetraethylene glycol is also an appropriated solvent to promote the separation of ethanol/water, because the map is analogous to the conventional solvent and there are not distillation boundaries in this diagram. However, all design and operating conditions commented above must be observed to guarantee the viability of the process and its optimization.

The reboiler duty and the solvent required, however, are larger. In this case, the minimum ratio S/F is 1.0 and the energy required is 14.46×10^6 kJ/h, for optimized conditions.

Figure 5 shows the material balance lines for the optimized conditions and non-optimized conditions. The symbols are the same to those presented in Figure 3.

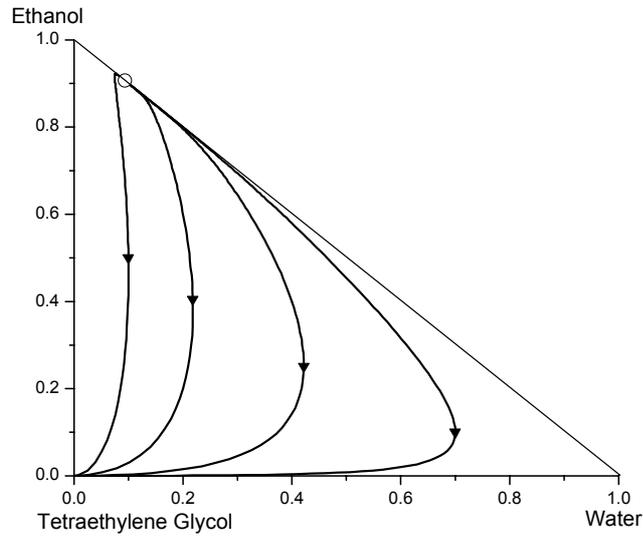


Fig. 4. Residue curve map for water, ethanol and tetraethylene glycol at 1 atm

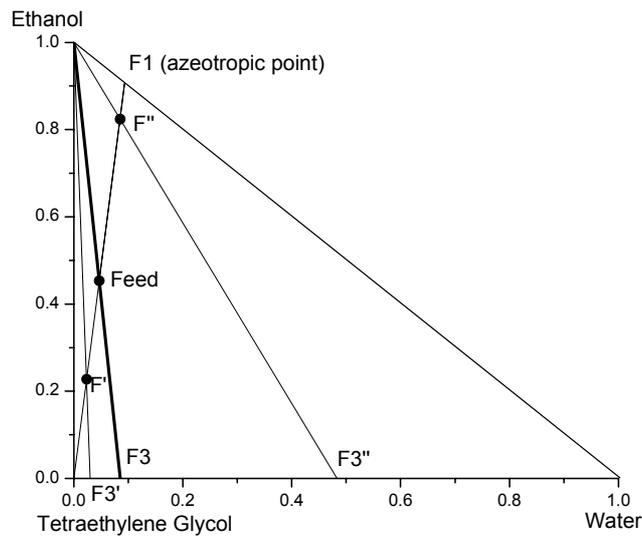


Fig. 5. Material Balance Lines for ethanol, water and tetraethylene glycol.

5. Concluding Remarks

The residue curve maps are an important tool to understand the behavior of a mixture in its whole range of molar composition (from 0.0 to 1.0) to be separated by distillation. In the case of extractive distillation, the residue curve maps give the information if the solvent is thermodynamically appropriated to promote the mixture separation. The residue curve maps of the system ethanol/water/tetraethylene glycol show that this solvent can be used to separate this azeotropic mixture, after suitable choice of design and operating

conditions of the whole process. The distillation boundaries, the boiling points of the pure components, the azeotropes, the number of stages, the sequencing, the number and locations of feeds, all need to be considered under process simulation and/or optimization levels; otherwise we can have even erroneous conclusions about the process.

Acknowledgments

The authors thank the financial support of CAPES/Brazil.

References

- Castillo, F.J.L., Towler, G.P. (1998). Influence of Multicomponent Mass Transfer on Homogeneous Azeotropic Distillation. *Chem. Eng. Sci.*, 53, 963.
- Doherty, M.F., Calderola, G.A. (1985). Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 3. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 474.
- Doherty, M.F., Perkins, J.D. (1978). The Simple Distillation Process- I. The Simple Distillation of Multicomponent non-reacting, Homogeneous Liquid Mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 33, 281.
- Doherty, M. F. (1985). The Presynthesis Problem for Homogeneous Azeotropic Distillation has a Unique Explicit Solution. *Chem. Eng. Sci.*, 40, 1885.
- Foucher, E. R.; Doherty, M. F.; Malone, M. F. (1991). Automatic Screening of Entrainers for Homogeneous Azeotropic Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 760.
- Ito, V. M. (2002). *Master Thesis*, Laboratory of Separation Process Development, State University of Campinas, Brazil.
- Thong, D.Y.C., Jobson, M. (2001). Multicomponent Homogeneous Azeotropic Distillation. 1. Assessing Product Feasibility. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 4369.
- Westerberg, A.W., Lee, et al. (2000). Synthesis of Distillation-based Process for non-ideal Mixtures. *Comp. Chem. Eng.*, 24, 2043.
- Widagdo, S., Seider, W.D. (1996). Azeotropic Distillation. *AIChE Journal*, 42, 96.
- Xavier, P.F. (2000). *Master Thesis*, Laboratory of Separation Process Development, State University of Campinas, Brazil.