

Universidade de São Paulo

Escola Politécnica

João Lucas Franco Benaducci

Marcelo Martini Mazzetto

Estudo sobre coluna de destilações para a mistura binária acetato de butila-etanol

São Paulo 2014

Universidade de São Paulo

Escola Politécnica

Estudo sobre coluna de destilações para a mistura binária acetato de butila-etanol

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Doutor José Luis Pires Camacho

São Paulo 2014

DEDICATÓRIA

**Dedicamos este trabalho a nossos amigos,
familiares, funcionários e professores.**

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Luis Pires Camacho pela orientação dada para o seguimento deste trabalho, pelo estímulo e por toda a atenção sempre fornecida ao longo de todo o período.

**"As pessoas que vencem neste mundo são as que procuram as circunstâncias de que precisam e, quando não as encontram, as criam."
(George Bernard Shaw)**

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre colunas de destilação aplicadas à mistura binária acetato de butila-etanol. Tendo sido realizadas diversas simulações a fim de se obter uma coluna considerada ótima para a operação em certas condições operacionais.

O trabalho foi dividido em etapas. A primeira etapa consistiu em uma análise dos modelos termodinâmicos. Posteriormente foi realizado um estudo em torno da influência da pressão na curva de equilíbrio líquido-vapor para a mistura em questão. Ainda houve a definição de condições operacionais realísticas para processos industriais com os compostos envolvidos, e então foram realizadas simulações utilizando hipóteses simplificadoras plausíveis para o escopo do trabalho.

Com o resultado das simulações então foi realizada a análise dos dados obtidos e a discussão destes, sendo possível notar a influência de propriedades como pureza e refluxo no número de estágios de uma coluna.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Esquema de uma coluna de destilação típica (Retirado de Perry).....	13
Figura 2. Balanço no topo da coluna. (Retirado de [1])	16
Figura 3. Balanço no fundo da coluna. (Retirado de [1])	17
Figura 4. Curvas de equilíbrio líquido-vapor de diferentes modelos termodinâmicos para a pressão de 1 atm.	19
Figura 5. Curvas de equilíbrio líquido-vapor de diferentes modelos termodinâmicos para a pressão de 5 atm.	20
Figura 6. Curvas de equilíbrio líquido-vapor para pressões variando de 0,2 atm até 20 atm com o modelo de Wilson.	21
Figura 7. Comparativo entre a curva de equilíbrio líquido-vapor do modelo de Wilson e a obtida com a hipótese de volatilidade relativa constante.....	25
Figura 8. Gráfico com zoom na parte superior detalhando McCabe-Thiele na solução escolhida.	32
Figura 9. Gráfico detalhando McCabe-Thiele na solução escolhida.	32
Figura 10. Gráfico com zoom na parte inferior detalhando McCabe-Thiele na solução escolhida.	33
Figura 11. Gráfico detalhando McCabe-Thiele com zoom na parte superior para a solução com alimentação de vapor saturado.	39
Figura 12. Gráfico detalhando McCabe-Thiele com zoom na parte inferior para a solução com alimentação de vapor saturado.	40
Figura 13. Gráfico detalhando McCabe-Thiele para a solução com alimentação de vapor saturado.	40

Sumário

1. Objetivo	9
2. Introdução	9
2.1. Modelos termodinâmicos	9
2.1.1. Van Laar	9
2.1.2. Wilson	10
2.1.3. NRTL	11
2.2. Processo de destilação	12
2.2.1. McCabe-Thiele	14
2.2.2. Modelamento Analítico para obtenção do número de estágios	15
3. Resultados e Discussão	18
3.1. Escolha do modelo termodinâmico	19
3.2. Verificação da influência da pressão na curva de equilíbrio	20
3.3. Cálculo do número de estágios	22
3.3.1. Determinação da volatilidade relativa	22
3.3.2. Estudo para alimentação com líquido saturado	25
3.3.3. Estudo para alimentação com vapor saturado	34
4. Conclusões	41
5. Referências Bibliográficas	42

1. Objetivo

Este trabalho possui como objetivo o estudo de colunas de destilação aplicadas para a mistura binária acetato de butila-etanol, abrangendo a observação da relação entre as diversas propriedades existentes em um processo de destilação.

2. Introdução

Nesta seção serão tratados os assuntos que são abrangidos pelo escopo do trabalho, bem como uma introdução sobre a mistura estudada. Alguns aspectos desta seção serão apresentados de modo mais resumido, sendo estes detalhados na seção de resultados.

2.1. Modelos termodinâmicos

Nesta seção serão apresentadas breves descrições sobre alguns dos modelos estudados, o grande objetivo desta seção é apenas fazer considerações que estão na área de abrangência do trabalho, sem que haja um maior detalhamento não necessário para o completo entendimento do assunto nas seções posteriores.

2.1.1. Van Laar

As equações desse modelo também contem apenas dois parâmetros para um sistema binário (A'_{12} e A'_{21}) e são:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

Quando $x_1=0$, $\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$; Quando $x_2=0$, $\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$.

Uma equação alternativa é obtida quando x_1x_2RT/G^E é expressado como uma função linear de x_1 :

$$\frac{x_1x_2}{G^E/RT} = A' + B'(x_1 - x_2) = A' + B'(2x_1 - 1)$$

Que pode ser escrito como:

$$\frac{x_1x_2}{G^E/RT} = A'(x_1 + x_2) + B'(x_1 - x_2) = (A' + B')(x_1) + (A' - B')(x_2)$$

A substituição de $A'+B'=1/A'_{21}$ e $A'-B'=1/A'_{12}$ produz a equação:

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = \frac{A'_{12}A'_{21}}{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2}$$

O coeficiente implicado por essa equação é dado por:

$$\ln\gamma_1 = A'_{12} \left(1 + \frac{A'_{12}x_2}{A'_{21}x_1} \right)^{-2}$$

$$\ln\gamma_2 = A'_{21} \left(1 + \frac{A'_{21}x_2}{A'_{12}x_1} \right)^{-2}$$

Quando $x_1=0$, $\ln\gamma_1^\infty=A'_{12}$; Quando $x_2=0$, $\ln\gamma_2^\infty=A'_{21}$.

Essas equações são casos especiais de um tratamento baseado no fracionamento da equação de energia de Gibbs excedente em um polinômio. Apresenta grande flexibilidade no ajuste do equilíbrio líquido vapor para sistemas binários, mas não tem base teórica nem incorporar um parâmetro de dependência explícita da temperatura.

2.1.2. Wilson

Introduzido por G. M. Wilson em 1964, o desenvolvimento teórico na solução termodinâmica molecular da solução líquida é baseada no conceito da composição local, representando ligações de curto alcance e orientação molecular não randômica resultando em tamanhos moleculares e forças intermoleculares diferentes.

Esse modelo para um sistema binário contém apenas dois parâmetros (A_{12} e A_{21}) e é escrito como:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 A_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 A_{21})$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 A_{12}) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 A_{21}) - x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}} \right)$$

Em diluições finitas:

$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln A_{12} + 1 - A_{21}$$

$$\ln \gamma_2^\infty = -\ln A_{21} + 1 - A_{12}$$

Ambos A_{12} e A_{21} devem ter valores positivos.

2.1.3. NRTL

As equações desse modelo contêm três parâmetros para um sistema binário e são escritas como:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}}$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT}$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$$

Os valores de α , b_{12} e b_{21} são parâmetros específicos para um par de espécies e são independentes de composição e temperatura. Para diluições infinitas os valores dos coeficientes de atividade são:

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha \tau_{12})$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha \tau_{21})$$

2.2. Processo de destilação

A separação é um processo no qual há a coexistência de duas ou mais zonas que se diferenciam em temperatura, pressão, composição e/ou estado físico. O funcionamento da separação se baseia nas diferentes afinidades que cada uma das espécies envolvidas apresenta com cada zona. Deste modo, como há diferentes afinidades, conforme o sistema se move para o equilíbrio ocorre o estabelecimento de diferentes concentrações de cada espécie em cada zona, resultando então na separação entre as espécies químicas envolvidas [1].

O estudo de processos de separação é extremamente importante na indústria química, uma vez que grande parte dos equipamentos existentes em plantas químicas possui como objetivo a purificação de matérias-primas, intermediários e produtos por meio de operações de transferência de massa multifásicas [2].

A destilação é um processo de separação o qual se baseia na existência de fases líquida e vapor na mesma temperatura e pressão para as diferentes zonas coexistentes. O contato entre as duas fases é realizado em cada estágio ou prato. Os estágios são colocados um sobre os outros e são contidos no que é chamado de coluna.

Uma coluna pode operar de modo contínuo ou em batelada dependendo de vários fatores do processo. Um exemplo típico de coluna de destilação é esquematizado na figura a seguir:

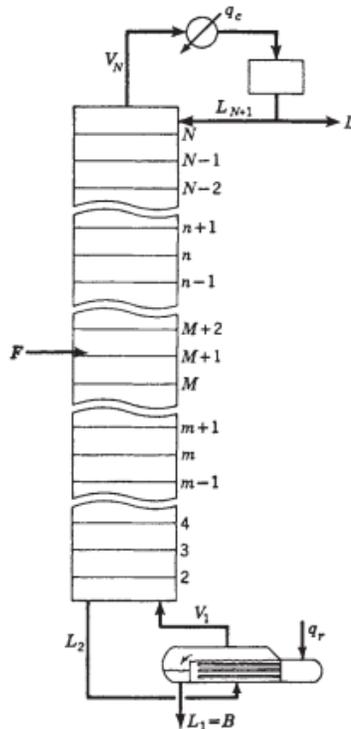


Figura 1. Esquema de uma coluna de destilação típica (Retirado de Perry).

A alimentação, que é a corrente que terá suas espécies separadas, é introduzida em um ou mais pontos ao longo da coluna de destilação. Por causa da diferença de densidade, o líquido flui para os pratos localizados abaixo do estágio de alimentação, enquanto o vapor ascende para os pratos superiores.

No fundo da coluna há a presença de um elemento térmico denominado reboiler que é responsável por vaporizar parte do líquido que chega até este estágio, o líquido vaporizado é mandado de volta para a coluna, enquanto que o restante do líquido é retirado como fundo. O vapor que chega até o topo da coluna passa por um processo semelhante, sendo resfriado e condensado em um condensador que pode ser total ou parcial, ou seja, o vapor pode ser totalmente condensado ou apenas parcialmente. Parte do líquido então retorna para a coluna como refluxo. O restante é retirado como destilado ou produto de topo.

No processo de destilação, os componentes leves, que são aqueles com menor ponto de ebulição, tendem a se concentrar na fase vapor, enquanto os componentes pesados, que são aqueles com maior

temperatura de ebulição, tendem a se concentrar na fase líquida, esta configuração se deve exatamente às diferenças de temperatura de ebulição. De modo simplificado, em decorrência deste padrão existente em colunas o resultado é que a fase de vapor torna-se cada vez mais rica em componentes leves a medida que atinge estágios mais superiores, e a fase líquida por sua vez torna-se mais rica em componentes pesados a medida que atinge os pratos mais inferiores.

Surge neste contexto uma das propriedades mais importantes para a eficiência de uma coluna de destilação, a chamada volatilidade relativa dos componentes, esta é essencial para a realização de estimativas do número de estágios e auxilia na simplificação da curva de equilíbrio líquido-vapor para análises de estágios.

Para colunas onde a alimentação ocorre em um estágio pode-se dividir esta em duas seções: retificação e esgotamento. A seção de retificação é localizada acima do estágio de alimentação, enquanto a seção de esgotamento é a que contém os pratos localizados abaixo do estágio de alimentação.

Esta breve introdução sobre o processo permite um entendimento geral dos componentes que serão utilizados posteriormente no trabalho.

2.2.1. McCabe-Thiele

McCabe-Thiele é um método formulado em 1925 por Warren McCabe e Ernest Thiele, onde é possível representar graficamente os estágios de equilíbrio em uma coluna de destilação. Esse método é baseado na representação das equações de balanço material como linhas de operação em um diagrama $y-x$, onde y é a fração do componente na fase vapor e x a fração do mesmo componente na fase líquida.

Algumas premissas são necessárias, como uma vazão molar constante que elimina a necessidade de um balanço energético, calor de vaporização igual para os dois componentes, a coluna operada é adiabática e não existe calor de mistura. Essas premissas são mais válidas para componentes com pontos de ebulição próximos.

Esse método pode ser tanto para projetar uma coluna quanto para analisar resultados que mudanças na operação de uma coluna já existente acarretaria.

2.2.2. Modelamento Analítico para obtenção do número de estágios

Como é assumida uma vazão líquida constante de estágio para estágio, se a vazão do líquido é constante a de vapor também será, na retificação é possível fazer um balanço mássico para ambos os componentes e pode ser representado pela equação a seguir:

$$y_n = \left(\frac{L}{V}\right)x_{n+1} + \frac{Dx_d}{V}$$

Onde y (fração molar do componente no vapor) e x (fração do componente no líquido) nos estágios n e $n+1$, mas L (vazão do líquido) e V (vazão do vapor) precisam ser referentes a seção da coluna que está sendo aplicado. Essa equação tem como inclinação (L/V) e Dx_d/V (onde D é a vazão do destilado e x_d a fração do componente no destilado) é onde a reta intercepta y quando $x=0$. Uma figura do topo da coluna que mostra esse balanço a seguir:

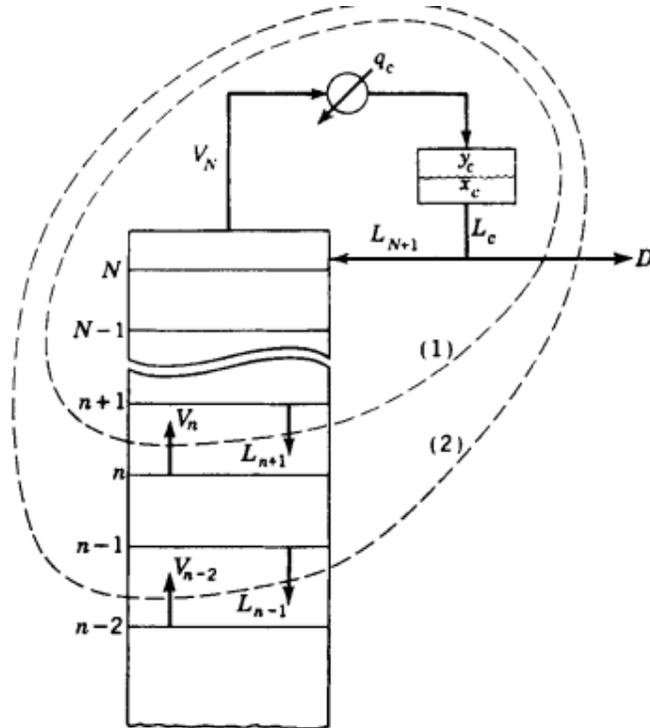


Figura 2. Balanço no topo da coluna. (Retirado de [1])

Uma equação similar pode ser escrita para a parte inferior da coluna:

$$y_m = \frac{L'}{V'} x_{m+1} - \frac{B x_B}{V'}$$

Onde o subscrito m é usado para identificar o estágio no esgotamento, B é a vazão no fundo e x_b é a fração do componente no fundo da coluna. A figura representando a parte do esgotamento da coluna está a seguir:

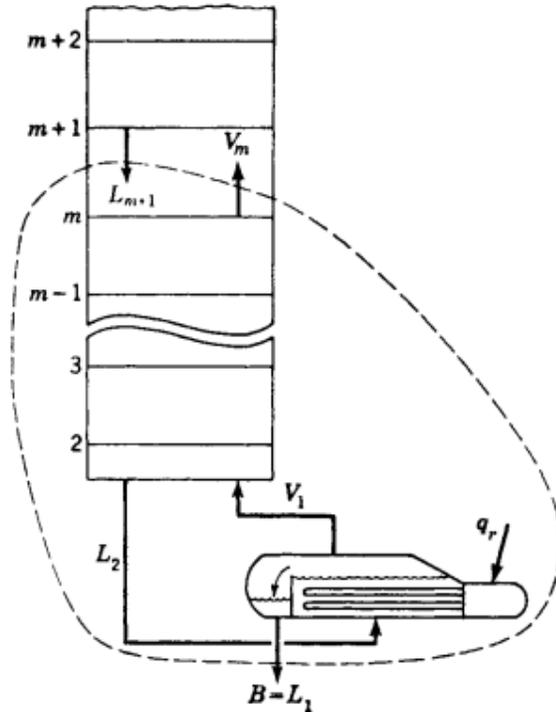


Figura 3. Balanço no fundo da coluna. (Retirado de [1])

Quando as duas equações que foram apresentadas anteriormente forem plotadas no diagrama $y-x$, representam as linhas de operação da coluna. Mas essa curva de operação varia dependendo com a alimentação recebida pela coluna, q é uma medida da condição térmica da vazão de entrada e representa a quantidade molar de líquido saturado por mol de alimentação e esse valor deriva uma “linha q ” para a alimentação. Essa linha é onde as outras linhas de operação se encontram, nesse ponto de encontro os mesmos pontos x e y devem satisfazer a linha de operação. A equação usada para o calculo dessa “linha q ” estão a seguir:

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{z_f}{q-1}$$

Com a construção dessa linha de operação e da curva de equilíbrio é possível fazer a construção dos estágios de equilíbrio da coluna, onde é possível localizar pontos de equilíbrio líquido e vapor em um determinado estágio pela curva de equilíbrio em um ponto x_n e y_n (em um estágio n). A linha de operação é onde podemos observar todas as possibilidades de pares de vazões passando pela seção, uma linha horizontal saindo de um ponto (y_n, x_{n+1}) na linha de operação até a curva de equilíbrio representa a

passagem das vazões e uma linha vertical saindo de um ponto x_n deve interceptar a linha de operação no ponto (y_{n-1}, x_n) . Processo de traçar linhas verticais e horizontais é repetido alternadamente para encontrar o número total de estágios de equilíbrio.

O local ótimo de localização do estágio de alimentação é onde para uma certa configuração requerida encontrasse a melhor separação entre a fração do destilado e a fração do fundo para um dado número de estágios, mas se o número de estágios não é dado esse ponto ótimo é aquele onde um menor número de estágios alcança o nível de separação necessário.

Uma coluna com o menor número de estágios é aquela onde o refluxo no condensar é máximo, ou seja, não existe retirada de destilado nem alimentação apresentando o menor número de estágios para alcançar uma fração no topo e no fundo desejada.

O refluxo mínimo é definido por uma fração onde uma diminuição infinitesimal faz com que a coluna demande um número infinito de estágios para operação. Esse é um dado importante para separações onde não é determinado um número de estágios, tornando em um parâmetro para análise do refluxo ótimo de operação da coluna, onde ocorre entre valores de 1.1 e 2 vezes o refluxo mínimo. Existe ainda uma relação que relaciona a inclinação da linha de operação com a fração de refluxo, como a seguir:

$$\frac{L}{V} = \frac{L_{n+1}}{V_n} = \frac{RD}{(1+R)D} = \frac{R}{1+R}$$

Essa equação é plausível quando a vazão L_{n+1} é de líquido saturado.

3. Resultados e Discussão

Nesta seção do relatório serão apresentados os resultados obtidos e também será dado um tratamento com maior detalhe para algumas propriedades introduzidas na seção anterior.

3.1. Escolha do modelo termodinâmico

O estudo dos modelos termodinâmicos foi realizado com auxílio do software Aspen Plus®, foram testados alguns modelos e verificadas as curvas de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária acetato de butila-etanol. Para efeito do relatório serão explicitados os resultados obtidos para os modelos van Laar, NRTL e Wilson, o objetivo é demonstrar a importância da escolha de um modelo termodinâmico adequado e o efeito que uma escolha errada poderia ocasionar no resultado final.

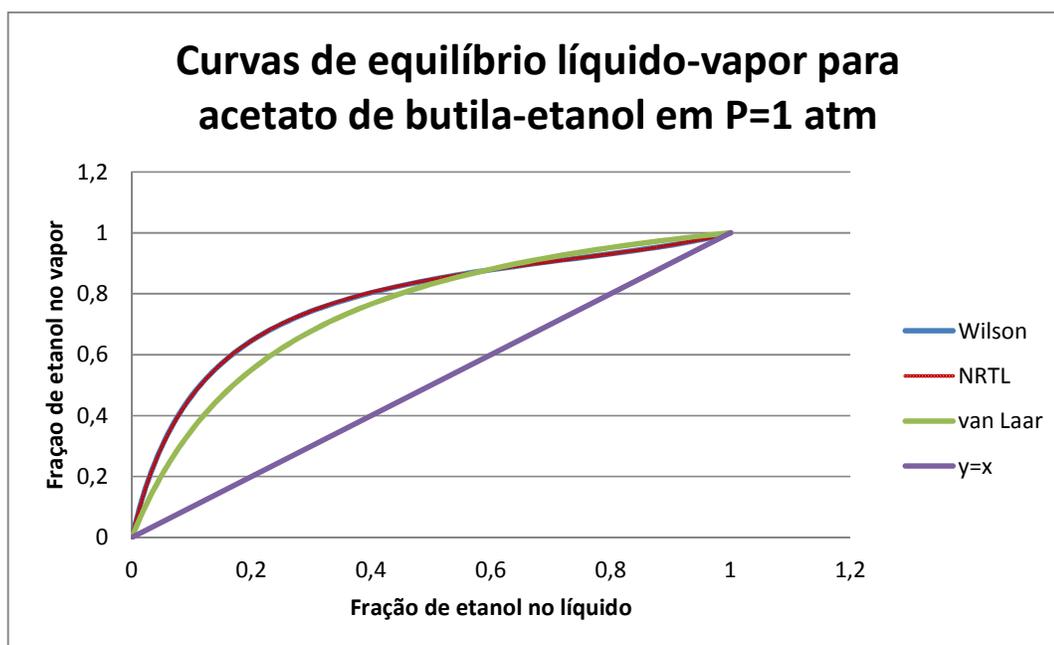


Figura 4. Curvas de equilíbrio líquido-vapor de diferentes modelos termodinâmicos para a pressão de 1 atm.

Por meio das curvas explicitadas se pode verificar que o efeito da adoção de um modelo termodinâmico inadequado como, por exemplo, o modelo de van Laar ocasionaria erros graves nas etapas posteriores com grande efeito no número de estágios obtidos para a coluna que se pretende dimensionar. Os modelos de Wilson e NRTL estão praticamente sobrepostos para esta pressão, isto se deve à polaridade dos compostos da mistura e as características da mistura. Para a consolidação desta configuração relativa entre os modelos foi realizado mais uma análise das curvas de equilíbrio líquido-vapor para a mistura em uma pressão diferente, a seguir está o gráfico obtido:

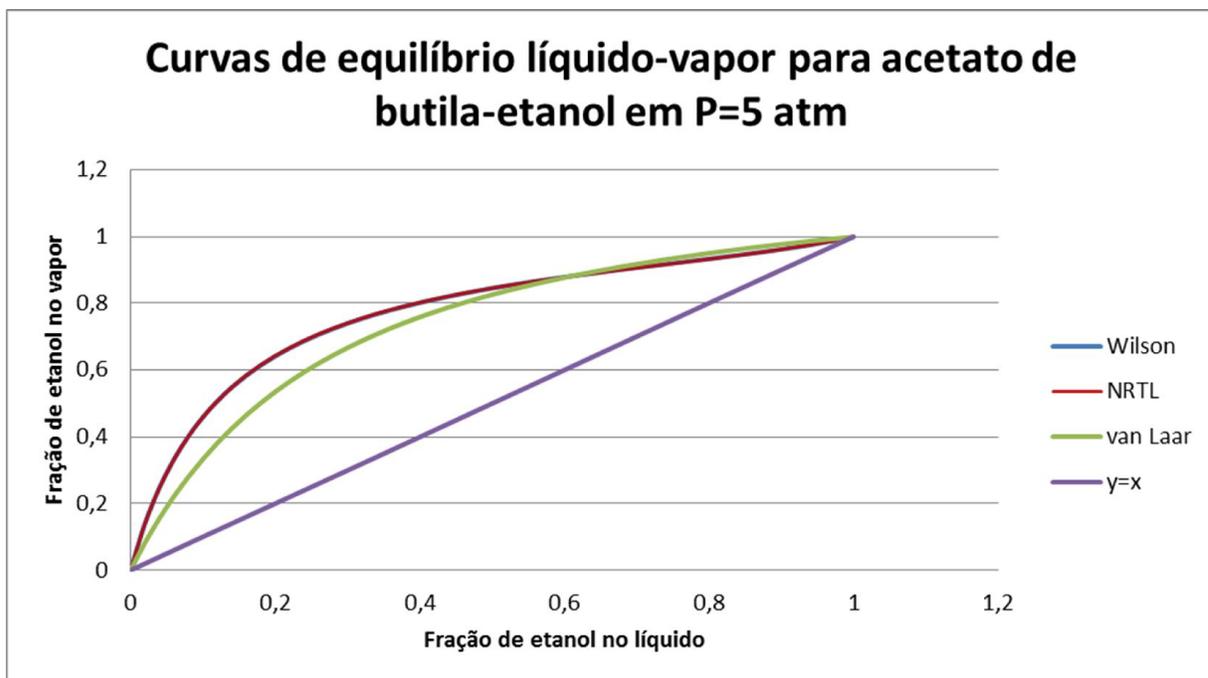


Figura 5. Curvas de equilíbrio líquido-vapor de diferentes modelos termodinâmicos para a pressão de 5 atm.

Mais uma vez foram obtidas curvas que demonstram o comportamento já explicado anteriormente, a não adequação do modelo de van Laar se deve principalmente às limitações do mesmo, sendo este muito mais simples do que o NRTL e o Wilson. Para estudos posteriores foi utilizado o modelo de Wilson em razão de ser verificada uma maior adequação deste para misturas semelhantes [3].

Convém citar que foram realizadas análises para outros modelos bem como para outras pressões sendo selecionadas algumas imagens que melhor ilustrassem o comportamento observado na maioria das análises realizadas.

3.2. Verificação da influência da pressão na curva de equilíbrio

Após a escolha do modelo termodinâmico então foi realizado um estudo em torno do efeito da pressão, a qual está inserida a mistura, na curva de equilíbrio obtida. Esta análise é importante, pois por meio dela é

possível avaliar a necessidade ou não de se operar a coluna em alta pressão.

Para tal análise, foram realizadas variações na pressão de 0,2 atm em 0,2 atm na faixa de 0,2 atm até 20 atm, além disto estas variações foram realizadas utilizando-se o modelo de Wilson anteriormente escolhido como o ideal para a análise do comportamento termodinâmico da mistura.

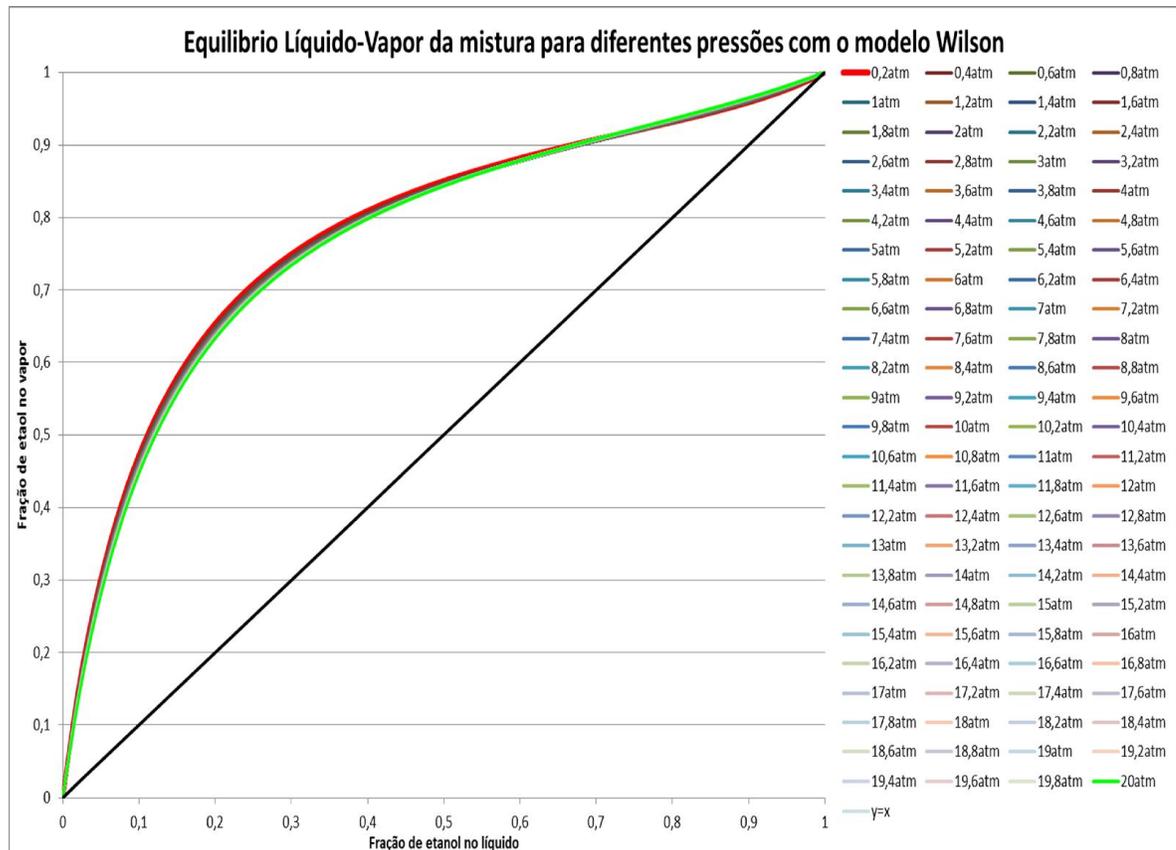


Figura 6. Curvas de equilíbrio líquido-vapor para pressões variando de 0,2 atm até 20 atm com o modelo de Wilson.

Por meio do gráfico acima, é possível observar que a pressão tem um efeito bastante baixo na curva de equilíbrio líquido-vapor da mistura binária acetato de butila-etanol, para uma melhor visualização deste baixo efeito será explicitado abaixo as curvas referentes às pressões de 0,2 atm, 1 atm, 10 atm e 20 atm. A curva acima possuía como intuito uma demonstração qualitativa deste baixo efeito se estendendo para todas as pressões localizadas na faixa analisada.

COLAR IMAGEM DA ANÁLISE

Este gráfico permite verificar de modo mais detalhado o que ocorre com a curva para estas variações na pressão. A análise de ambos gráficos permite a conclusão de que a coluna deve operar em pressão atmosférica, pois a baixa influência da pressão na curva da mesma não justificaria os custos maiores resultantes da operação em alta pressão, mesmo que os custos não estejam inseridos diretamente no escopo deste trabalho não se pode negligenciar a importância destes para a tomada de decisão. Para a sequência do relatório tem-se então a adoção da pressão de 1 atm como pressão de operação da coluna. Verificando o formato da curva, também é esperado que a destilação possa alcançar um alto grau de pureza tanto no topo quanto no fundo, isto se deve à alta volatilidade relativa entre os componentes da mistura, além da não presença de comportamento azeótropo o que poderia ocasionar maiores dificuldades na purificação da alimentação.

3.3. Cálculo do número de estágios

Após a definição do modelo termodinâmico a ser adotado, então foi realizado um estudo sobre o número de estágios que seria necessário para os processos de destilação com diferentes estados de alimentação, refluxos e purezas no topo e fundo. Todos os estudos foram realizados em pressão de 1 atm, visto que conforme a seção anterior detalha a pressão não exerce grande efeito na curva de equilíbrio líquido-vapor, logo não há necessidade de se operar a coluna em alta pressão pois haveria aumento nos custos sem que o retorno na facilidade do processo justificasse tal condição de operação.

3.3.1. Determinação da volatilidade relativa

Como o escopo deste trabalho é um estudo inicial sobre colunas de destilação para a mistura, para efeito de simplificação foi adotado que a mistura apresenta volatilidade relativa constante. Este tipo de simplificação é bastante usual em um estudo preliminar sobre a viabilidade do processo, uma vez adotada esta hipótese, foram então realizados os cálculos visando obter-se a volatilidade relativa α que melhor aproxima a curva de equilíbrio líquido-vapor da curva gerada pela

equação que relaciona a volatilidade relativa e o equilíbrio líquido-vapor, sendo a equação explicitada abaixo:

$$y_{calc} = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1) * x}$$

Utilizou-se então o Excel® e a ferramenta solver deste para se obter o α que minimiza $(y - y_{calc})^2$, sendo y o valor da fração de etanol no vapor para o método de Wilson conforme obtido anteriormente no Aspen®. A tabela que ilustra os cálculos efetuados segue abaixo:

Tabela 1. Comparativo entre os valores da fração de vapor para o modelo de Wilson e para a hipótese de volatilidade relativa constante.			
x	y	y_{calc}	(y - y_{calc})²
1	1	1	0
0,98	0,990174	0,997033	4,71E-05
0,96	0,98146	0,993962	0,000156
0,94	0,973616	0,990779	0,000295
0,92	0,966457	0,98748	0,000442
0,9	0,959838	0,984058	0,000587
0,88	0,953647	0,980506	0,000721
0,86	0,947789	0,976815	0,000843
0,84	0,942191	0,972979	0,000948
0,82	0,93679	0,968987	0,001037
0,8	0,931532	0,964832	0,001109
0,78	0,926373	0,960501	0,001165
0,76	0,921271	0,955984	0,001205
0,74	0,916191	0,951269	0,00123
0,72	0,911101	0,946342	0,001242
0,7	0,90597	0,941189	0,00124
0,68	0,90077	0,935793	0,001227
0,66	0,895472	0,930137	0,001202
0,64	0,890049	0,924203	0,001166
0,62	0,884474	0,917968	0,001122
0,6	0,878718	0,91141	0,001069
0,58	0,872751	0,904502	0,001008
0,56	0,866544	0,897216	0,000941
0,54	0,860062	0,88952	0,000868
0,52	0,85327	0,881379	0,00079
0,5	0,846129	0,872752	0,000709

0,48	0,838596	0,863594	0,000625
0,46	0,830622	0,853856	0,00054
0,44	0,822153	0,843479	0,000455
0,42	0,813129	0,8324	0,000371
0,4	0,803479	0,820545	0,000291
0,38	0,793124	0,807828	0,000216
0,36	0,781971	0,794153	0,000148
0,34	0,769912	0,779407	9,02E-05
0,32	0,75682	0,763459	4,41E-05
0,3	0,742546	0,746155	1,3E-05
0,28	0,726909	0,727316	1,65E-07
0,26	0,709696	0,706727	8,81E-06
0,24	0,690643	0,684133	4,24E-05
0,22	0,669428	0,659225	0,000104
0,2	0,64565	0,63163	0,000197
0,18	0,618806	0,600887	0,000321
0,16	0,588249	0,566425	0,000476
0,14	0,553142	0,527527	0,000656
0,12	0,51238	0,483276	0,000847
0,1	0,464465	0,432486	0,001023
0,08	0,407328	0,373592	0,001138
0,06	0,338018	0,304486	0,001124
0,04	0,252182	0,22226	0,000895
0,02	0,143126	0,122786	0,000414
0	0	0	0
Total			0,032408197
α			6,858639909

No gráfico abaixo são explicitadas as curvas para o modelo de Wilson e a obtida com a volatilidade relativa 6,8586 para efeito de comparação qualitativa:

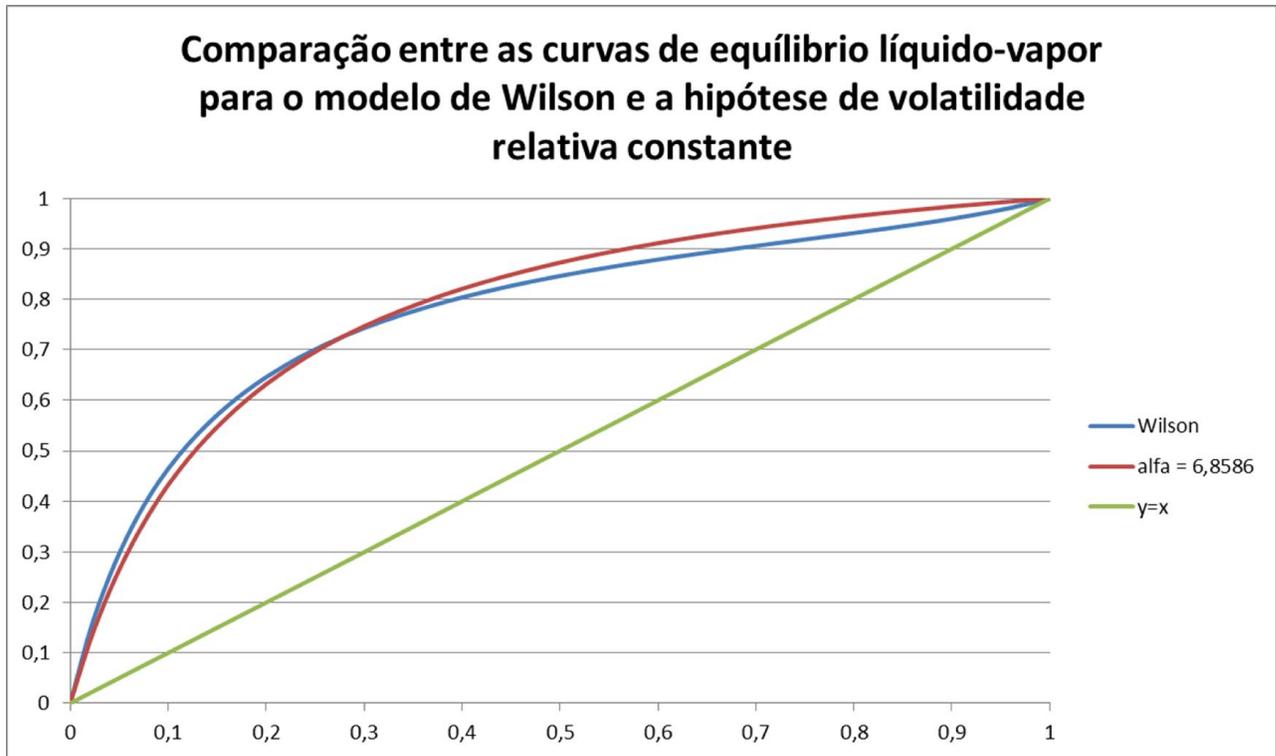


Figura 7. Comparativo entre a curva de equilíbrio líquido-vapor do modelo de Wilson e a obtida com a hipótese de volatilidade relativa constante.

Observando os dois gráficos, pode-se concluir que a curva considerando a volatilidade relativa como constante se ajusta de modo satisfatório à curva do modelo de Wilson, desta forma nas etapas seguintes do relatório os estudos serão realizados utilizando-se a hipótese de volatilidade relativa constante com objetivo de simplificação.

3.3.2. Estudo para alimentação com líquido saturado

De início adotou-se a alimentação como sendo líquido saturado com 30% de etanol e 70% de acetato de butila. Tendo sido realizados cálculos com refluxos: 1,05, 1,10, 1,15, 1,20, 1,25, 1,30, 1,35, 1,40, 1,45 e 1,50. O estudo também se estendeu para as seguintes purezas no topo e fundo: 97%, 98%, 99%, 99,9%, 99,99% e 99,999%.

Para esta etapa foi utilizada o programa Excel® e desenvolvido um código em VBA para a obtenção do número de estágios, sendo este explicitado em anexo.

Os resultados obtidos são explicitados abaixo, seguidos de uma análise destes.

Tabela 2. Valores de estágios de retificação, esgotamento, alimentação e total de estágios para as diferentes condições operacionais para alimentação com líquido saturado.				
Refluxo	1,05R _{min}	1,10R _{min}	1,15R _{min}	1,20R _{min}
x_{topo}	0,97	0,97	0,97	0,97
x_{fundo}	0,03	0,03	0,03	0,03
nº de estágios de retificação	5	5	4	4
nº de estágios de esgotamento	6	6	6	5
estágio de alimentação	Entre o 5º e o 6º	Entre o 5º e o 6º	Entre o 4º e o 5º	Entre o 4º e o 5º
nº total de estágios	11	11	10	9
Refluxo	1,25R _{min}	1,30R _{min}	1,35R _{min}	1,40R _{min}
x_{topo}	0,97	0,97	0,97	0,97
x_{fundo}	0,03	0,03	0,03	0,03
nº de estágios de retificação	4	4	3	3
nº de estágios de esgotamento	5	5	5	5
estágio de alimentação	Entre o 4º e o 5º	Entre o 4º e o 5º	Entre o 3º e o 4º	Entre o 3º e o 4º
nº total de estágios	9	9	8	8

Refluxo	$1,45R_{\min}$	$1,50R_{\min}$		
x_{topo}	0,97	0,97		
x_{fundo}	0,03	0,03		
nº de estágios de retificação	3	3		
nº de estágios de esgotamento	5	4		
estágio de alimentação	Entre o 3º e o 4º	Entre o 3º e o 4º		
nº total de estágios	8	7		
Refluxo				
Refluxo	$1,05R_{\min}$	$1,10R_{\min}$	$1,15R_{\min}$	$1,20R_{\min}$
x_{topo}	0,98	0,98	0,98	0,98
x_{fundo}	0,02	0,02	0,02	0,02
nº de estágios de retificação	8	6	5	5
nº de estágios de esgotamento	9	7	6	6
estágio de alimentação	Entre o 8º e o 9º	Entre o 6º e o 7º	Entre o 5º e o 6º	Entre o 5º e o 6º
nº total de estágios	17	13	11	11
Refluxo				
Refluxo	$1,25R_{\min}$	$1,30R_{\min}$	$1,35R_{\min}$	$1,40R_{\min}$
x_{topo}	0,98	0,98	0,98	0,98
x_{fundo}	0,02	0,02	0,02	0,02
nº de estágios de retificação	4	4	4	4
nº de estágios de esgotamento	6	6	5	5
estágio de alimentação	Entre o 4º e o 5º			
nº total de estágios	10	10	9	9

Refluxo	$1,45R_{\min}$	$1,50R_{\min}$		
x_{topo}	0,98	0,98		
x_{fundo}	0,02	0,02		
nº de estágios de retificação	4	4		
nº de estágios de esgotamento	5	5		
estágio de alimentação	Entre o 4º e o 5º	Entre o 4º e o 5º		
nº total de estágios	9	9		
Refluxo	$1,05R_{\min}$	$1,10R_{\min}$	$1,15R_{\min}$	$1,20R_{\min}$
x_{topo}	0,99	0,99	0,99	0,99
x_{fundo}	0,01	0,01	0,01	0,01
nº de estágios de retificação	Não é possível chegar ao resultado desejado com um número viável de estágios.	8	7	6
nº de estágios de esgotamento		10	7	7
estágio de alimentação		Entre o 8º e o 9º	Entre o 7º e o 8º	Entre o 6º e o 7º
nº total de estágios		18	14	13
Refluxo	$1,25R_{\min}$	$1,30R_{\min}$	$1,35R_{\min}$	$1,40R_{\min}$
x_{topo}	0,99	0,99	0,99	0,99
x_{fundo}	0,01	0,01	0,01	0,01
nº de estágios de retificação	5	5	5	5
nº de estágios de esgotamento	7	6	6	6
estágio de alimentação	Entre o 5º e o 6º	Entre o 5º e o 6º	Entre o 5º e o 6º	Entre o 5º e o 6º
nº total de estágios	12	11	11	11

Refluxo	$1,45R_{\min}$	$1,50R_{\min}$		
x_{topo}	0,99	0,99		
x_{fundo}	0,01	0,01		
nº de estágios de retificação	5	4		
nº de estágios de esgotamento	6	6		
estágio de alimentação	Entre o 5º e o 6º	Entre o 4º e o 5º		
nº total de estágios	11	10		
Refluxo				
Refluxo	$1,05R_{\min}$	$1,10R_{\min}$	$1,15R_{\min}$	$1,20R_{\min}$
x_{topo}	0,999	0,999	0,999	0,999
x_{fundo}	0,001	0,001	0,001	0,001
nº de estágios de retificação	Não é possível chegar ao resultado desejado com um número viável de estágios.	Não é possível chegar ao resultado desejado com um número viável de estágios.	10	9
nº de estágios de esgotamento			12	10
estágio de alimentação			Entre o 10º e o 11º	Entre o 9º e o 10º
nº total de estágios			22	19
Refluxo				
Refluxo	$1,25R_{\min}$	$1,30R_{\min}$	$1,35R_{\min}$	$1,40R_{\min}$
x_{topo}	0,999	0,999	0,999	0,999
x_{fundo}	0,001	0,001	0,001	0,001
nº de estágios de retificação	8	8	7	7
nº de estágios de esgotamento	9	9	9	8
estágio de alimentação	Entre o 8º e o 9º	Entre o 8º e o 9º	Entre o 7º e o 8º	Entre o 7º e o 8º
nº total de estágios	17	17	16	15

Refluxo	$1,45R_{\min}$	$1,50R_{\min}$		
xtopo	0,999	0,999		
xfundo	0,001	0,001		
nº de estágios de retificação	7	7		
nº de estágios de esgotamento	8	8		
estágio de alimentação	Entre o 7º e o 8º	Entre o 7º e o 8º		
nº total de estágios	15	15		
Refluxo				
Refluxo	$1,05R_{\min}$	$1,10R_{\min}$	$1,15R_{\min}$	$1,20R_{\min}$
xtopo	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
xfundo	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
nº de estágios de retificação	Não é possível chegar ao resultado desejado com um número viável de estágios.	Não é possível chegar ao resultado desejado com um número viável de estágios.	13	11
nº de estágios de esgotamento			14	13
estágio de alimentação			Entre o 13º e o 14º	Entre o 11º e o 12º
nº total de estágios			27	24
Refluxo				
Refluxo	$1,25R_{\min}$	$1,30R_{\min}$	$1,35R_{\min}$	$1,40R_{\min}$
xtopo	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
xfundo	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
nº de estágios de retificação	11	10	10	9
nº de estágios de esgotamento	11	11	11	11
estágio de alimentação	Entre o 11º e o 12º	Entre o 10º e o 11º	Entre o 10º e o 11º	Entre o 9º e o 10º
nº total de estágios	22	21	21	20

Refluxo	$1,45R_{\min}$	$1,50R_{\min}$	$1,50R_{\min}$
x_{topo}	0,9999	0,9999	0,99999
x_{fundo}	0,0001	0,0001	0,00001
nº de estágios de retificação	9	9	Não é possível chegar ao resultado desejado com um número viável de estágios
nº de estágios de esgotamento	10	10	
estágio de alimentação	Entre o 9º e 10º	Entre o 9º e 10º	
nº total de estágios	19	19	

A partir da análise da tabela 2, observa-se uma grande viabilidade na construção de colunas que obtenham o produto no topo com 99,99% de etanol e o produto de fundo com 99,99% de acetato de butila. Convém ressaltar novamente que foi adotada a hipótese de volatilidade relativa constante, sendo o escopo deste trabalho a discussão em torno da viabilidade de se construir colunas de destilação para esta mistura binária então a partir dos resultados é possível alcançar o objetivo do trabalho, ou seja, afirmar que é possível a construção de colunas que obtenham produto de alta pureza com um número aceitável de estágios.

É interessante notar para a solução em torno da pureza máxima que o número de estágios para o refluxo 1,45 e 1,50 é o mesmo, sabendo-se que o aumento do refluxo gera aumento nos custos, conclui-se que uma coluna com refluxo 1,45 seria economicamente mais recomendada do que uma com refluxo 1,50, pois o aumento do refluxo não implica em aumento na eficiência do processo.

Abaixo será ilustrada de modo detalhado uma das soluções de modo detalhado, sendo demonstrado o método McCabe-Thiele graficamente:

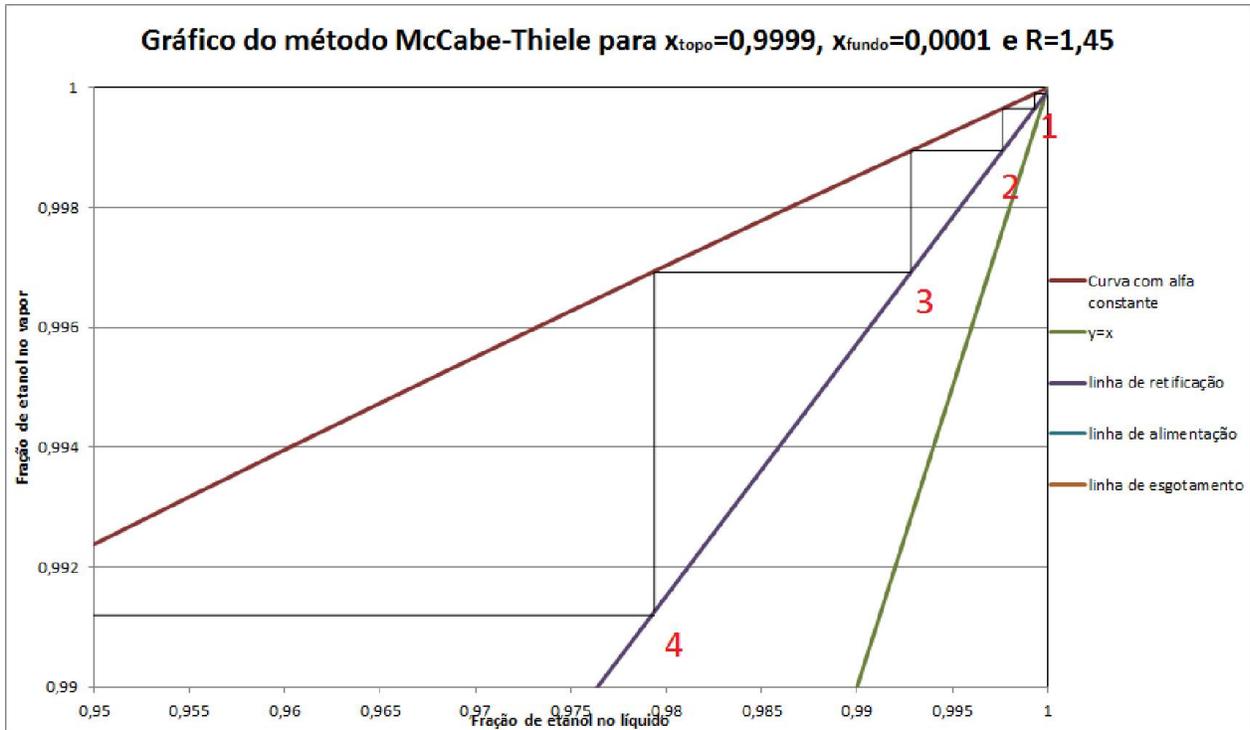


Figura 8. Gráfico com zoom na parte superior detalhando McCabe-Thiele na solução escolhida.

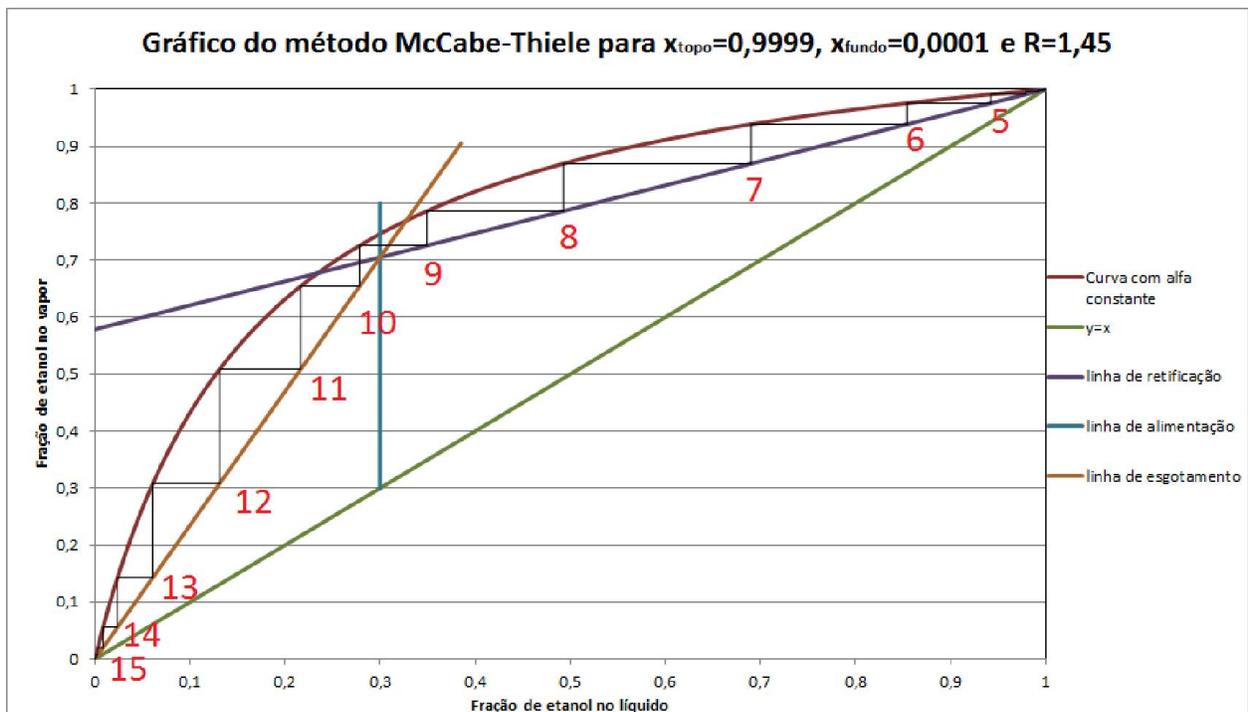


Figura 9. Gráfico detalhando McCabe-Thiele na solução escolhida.

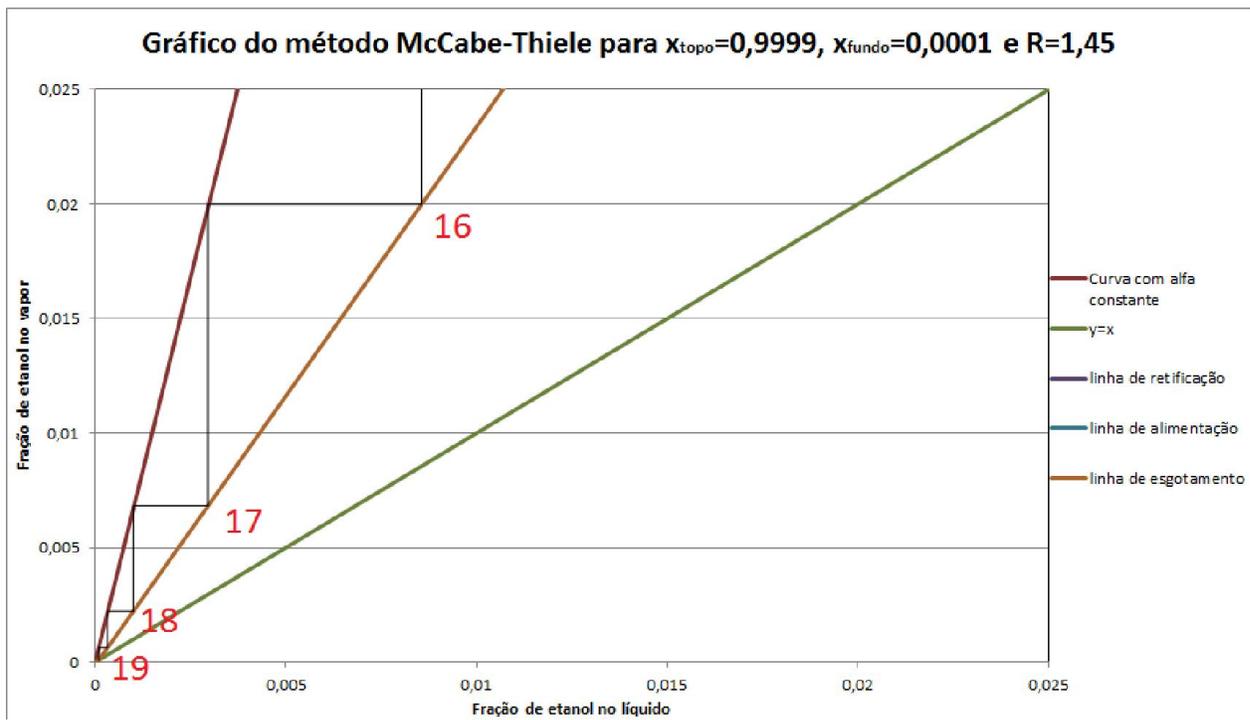


Figura 10. Gráfico com zoom na parte inferior detalhando McCabe-Thiele na solução escolhida.

O objetivo da explicitação deste gráfico é verificar que a solução obtida analiticamente é similar à obtida graficamente, o que demonstra o bom funcionamento do código desenvolvido para a execução da etapa.

Os resultados obtidos analiticamente para este exemplo verificado de modo gráfico foram:

Tabela 3. Valores da fração de etanol no líquido em cada estágio obtidos analiticamente para a solução escolhida.	
Pressão	1 atm
Refluxo	1,45
x_{topo}	0,9999
x_{fundo}	0,0001
$x_{\text{curva de equilíbrio}}$	Retificação/Esgotamento
0,999314545	Retificação
0,997636603	Retificação
0,992820345	Retificação
0,979238605	Retificação
0,942591526	Retificação
0,854439911	Retificação
0,690426974	Retificação
0,492892986	Retificação
0,349246999	Retificação
0,278532169	Esgotamento
0,2165423	Esgotamento

0,13126798	Esgotamento
0,06106297	Esgotamento
0,023829534	Esgotamento
0,008556593	Esgotamento
0,002963749	Esgotamento
0,001002008	Esgotamento
0,000324368	Esgotamento
9,15337E-05	Esgotamento
Total de estágios	19

Esta solução está sendo mais detalhada, pois foi considerada a melhor para a condição de alimentação inicialmente proposta, uma vez que é obtido um produto de alta pureza com um número de estágios bastante viável para uma coluna, o que indica que o dimensionamento da mesma é possível sem grandes complicações.

3.3.3. Estudo para alimentação com vapor saturado

O estudo também se estendeu para a alimentação com vapor saturado, esta análise é interessante, pois a alimentação já no estado de vapor retira a necessidade de um trocador para a obtenção do vapor.

As análises realizadas nesta seção são similares às realizadas na seção anterior, se diferindo apenas nas purezas mínimas analisadas. Na seção anterior foi possível observar a grande facilidade em se realizar o processo de destilação para a mistura estudada, desta forma para a alimentação com vapor saturado as purezas utilizadas no topo e fundo foram: 99%, 99,9%, 99,99% e 99,999%. As condições de refluxo foram variadas de modo similar à da seção anterior sem que houvesse alteração alguma.

Os resultados obtidos estão apresentados em forma de tabela abaixo:

Tabela 4. Valores de estágios de retificação, esgotamento, alimentação e total de estágios para as diferentes condições operacionais para alimentação com vapor saturado.				
Refluxo	1,05R _{min}	1,10R _{min}	1,15R _{min}	1,20R _{min}
x_{topo}	0,99	0,99	0,99	0,99
x_{fundo}	0,01	0,01	0,01	0,01
nº de estágios de retificação	5	5	4	4
nº de estágios de esgotamento	5	5	5	4
estágio de alimentação	Entre o 5º e o 6º	Entre o 5º e o 6º	Entre o 4º e o 5º	Entre o 4º e o 5º
nº total de estágios	10	10	9	8
Refluxo	1,25R _{min}	1,30R _{min}	1,35R _{min}	1,40R _{min}
x_{topo}	0,99	0,99	0,99	0,99
x_{fundo}	0,01	0,01	0,01	0,01
nº de estágios de retificação	4	3	3	3
nº de estágios de esgotamento	4	4	4	4
estágio de alimentação	Entre o 4º e o 5º	Entre o 3º e o 4º	Entre o 3º e o 4º	Entre o 3º e o 4º
nº total de estágios	8	7	7	7

Refluxo	$1,45R_{\min}$	$1,50R_{\min}$
x_{topo}	0,99	0,99
x_{fundo}	0,01	0,01
nº de estágios de retificação	3	3
nº de estágios de esgotamento	4	4
estágio de alimentação	Entre o 3º e o 4º	Entre o 3º e o 4º
nº total de estágios	7	7

Refluxo	$1,05R_{\min}$	$1,10R_{\min}$	$1,15R_{\min}$	$1,20R_{\min}$
x_{topo}	0,999	0,999	0,999	0,999
x_{fundo}	0,001	0,001	0,001	0,001
nº de estágios de retificação	6	5	5	5
nº de estágios de esgotamento	8	8	8	7
estágio de alimentação	Entre o 6º e o 7º	Entre o 5º e o 6º	Entre o 5º e o 6º	Entre o 5º e o 6º
nº total de estágios	14	13	13	12

Refluxo	$1,25R_{\min}$	$1,30R_{\min}$	$1,35R_{\min}$	$1,40R_{\min}$
x_{topo}	0,999	0,999	0,999	0,999
x_{fundo}	0,001	0,001	0,001	0,001
nº de estágios de retificação	5	5	5	5
nº de estágios de esgotamento	7	6	6	6
estágio de alimentação	Entre o 5º e o 6º			
nº total de estágios	12	11	11	11

Refluxo	$1,45R_{\min}$	$1,50R_{\min}$		
x_{topo}	0,999	0,999		
x_{fundo}	0,001	0,001		
nº de estágios de retificação	5	5		
nº de estágios de esgotamento	5	5		
estágio de alimentação	Entre o 5º e o 6º	Entre o 5º e o 6º		
nº total de estágios	10	10		
Refluxo				
Refluxo	$1,05R_{\min}$	$1,10R_{\min}$	$1,15R_{\min}$	$1,20R_{\min}$
x_{topo}	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
x_{fundo}	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
nº de estágios de retificação	Não é possível chegar ao resultado desejado com um número viável de estágios.	Não é possível chegar ao resultado desejado com um número viável de estágios.	7	7
nº de estágios de esgotamento			13	11
estágio de alimentação			Entre o 7º e o 8º	Entre o 7º e o 8º
nº total de estágios			20	18
Refluxo				
Refluxo	$1,25R_{\min}$	$1,30R_{\min}$	$1,35R_{\min}$	$1,40R_{\min}$
x_{topo}	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
x_{fundo}	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
nº de estágios de retificação	7	6	6	6
nº de estágios de esgotamento	9	9	9	8
estágio de alimentação	Entre o 7º e o 8º	Entre o 6º e o 7º	Entre o 6º e o 7º	Entre o 6º e o 7º
nº total de estágios	16	15	15	14

Refluxo	$1,45R_{\min}$	$1,50R_{\min}$	$1,50R_{\min}$
x_{topo}	0,9999	0,9999	0,99999
x_{fundo}	0,0001	0,0001	0,00001
nº de estágios de retificação	6	6	Não é possível chegar ao resultado desejado com um número viável de estágios
nº de estágios de esgotamento	8	7	
estágio de alimentação	Entre o 6º e o 7º	Entre o 6º e o 7º	
nº total de estágios	14	13	

Na tabela 4 é obtido um resultado semelhante ao explicitado para o líquido saturado, com o máximo grau de pureza possível de ser obtido para refluxo até $1,50R_{\min}$ sendo 99,99%, entretanto conforme esperado são necessários menos estágios para atingir a pureza desejada, isto se deve ao fato de a alimentação já ser feita em estado vapor.

Assim como na seção anterior para esta será explicitado o McCabe-Thieller gráfico para aquela que foi considerada a melhor solução, assim como a solução encontrada analiticamente. É importante ressaltar que aqui neste trabalho está sendo considerada a obtenção de maior pureza como sendo um diferencial relevante, entretanto em um processo industrial muitas vezes uma maior pureza não justifica os gastos adicionais para se obter a mesma.

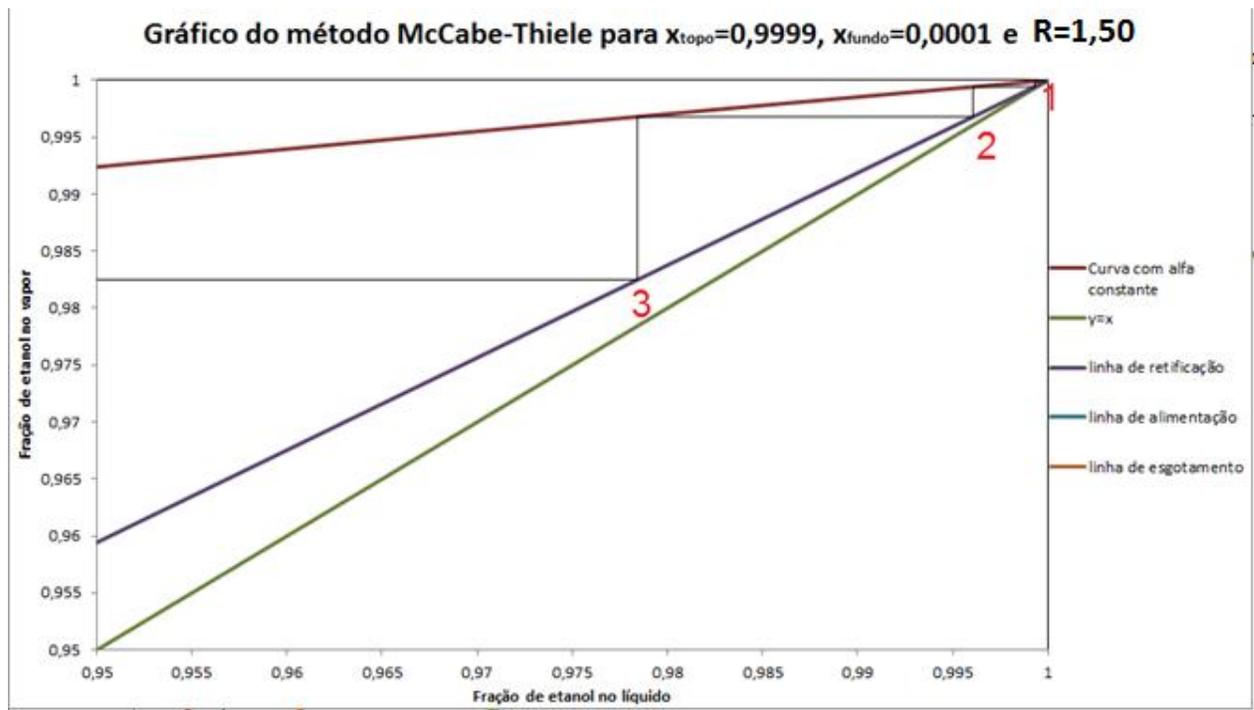


Figura 11. Gráfico detalhando McCabe-Thiele com zoom na parte superior para a solução com alimentação de vapor saturado.

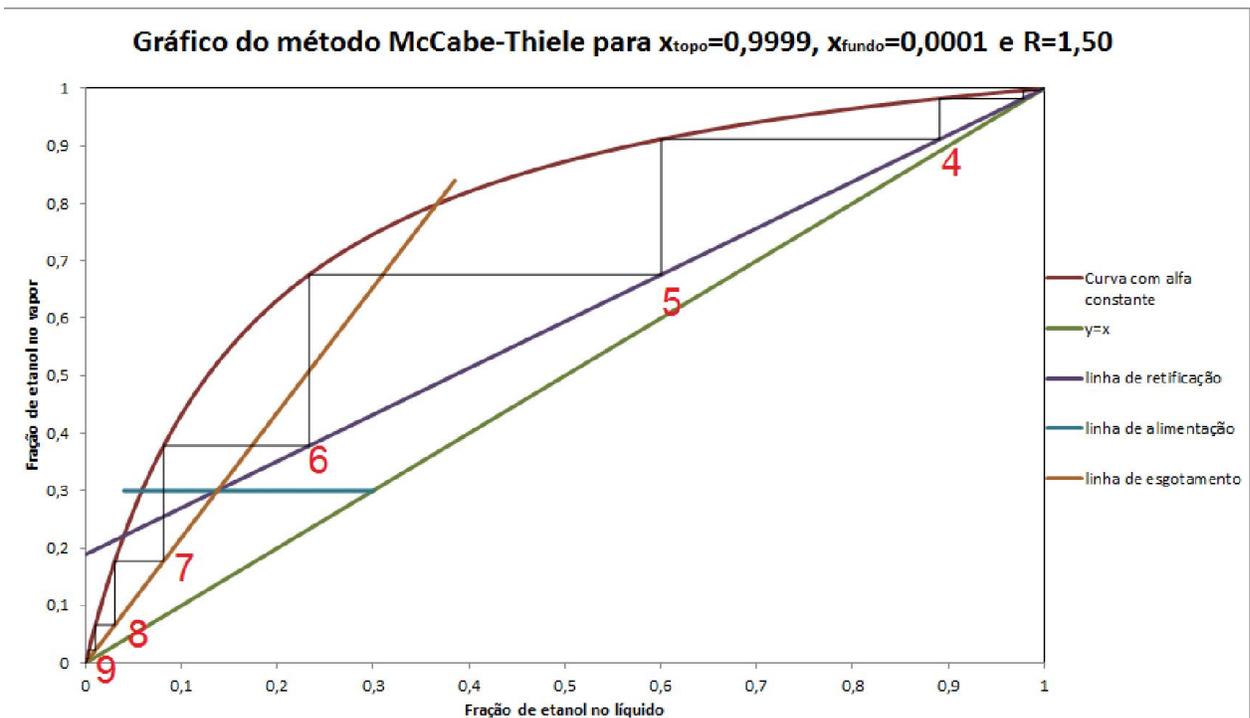


Figura 13. Gráfico detalhando McCabe-Thiele para a solução com alimentação de vapor saturado.

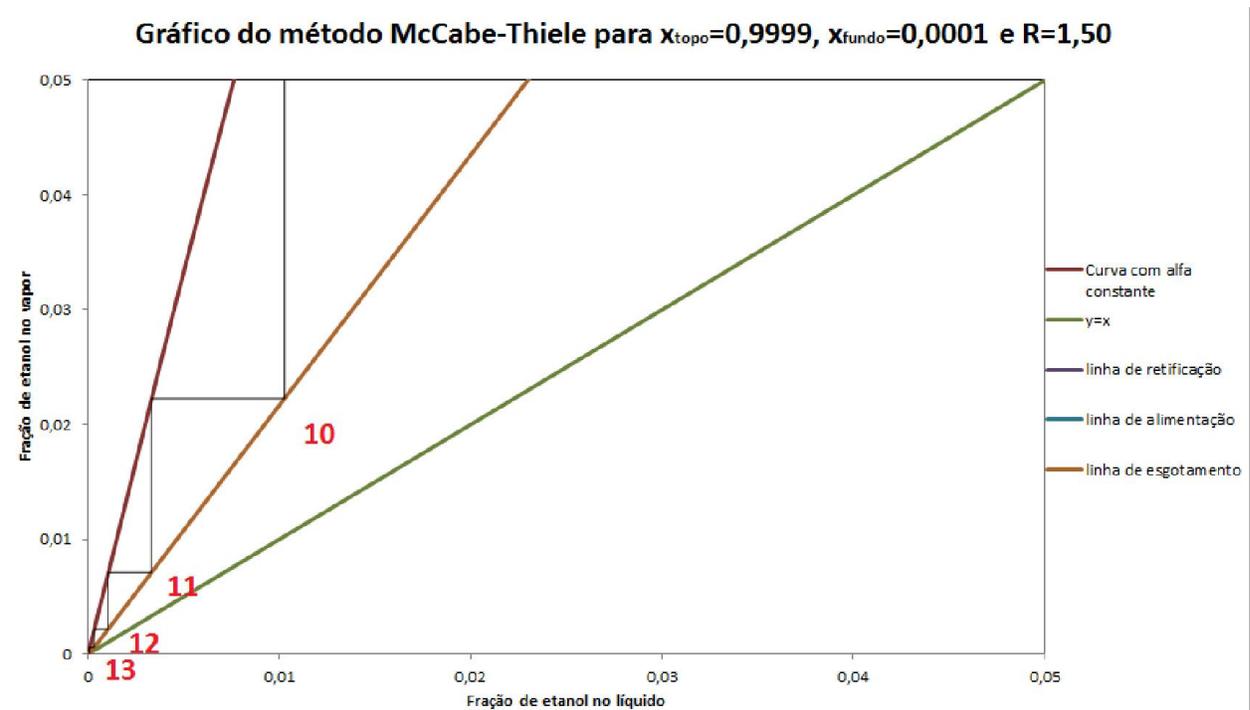


Figura 12. Gráfico detalhando McCabe-Thiele com zoom na parte inferior para a solução com alimentação de vapor saturado.

Novamente, observa-se que o número de estágios previsto analiticamente condiz com o calculado analiticamente, demonstrando o bom funcionamento do código para a condição de vapor saturado.

Tabela 4. Valores da fração de etanol no líquido em cada estágio obtidos analiticamente para a solução escolhida com alimentação de vapor saturado.	
Pressão	1 atm
Refluxo	1,50
x_{topo}	0,9999
x_{fundo}	0,0001
$x_{curva\ de\ equilíbrio}$	Retificação/Esgotamento
0,999315	Retificação
0,996071	Retificação
0,97842	Retificação
0,89102	Retificação
0,600557	Retificação
0,233273	Retificação
0,081444	Esgotamento
0,030507	Esgotamento
0,010266	Esgotamento
0,00331	Esgotamento
0,001042	Esgotamento
0,000315	Esgotamento
8,29E-05	Esgotamento
Total de estágios	13

4. Conclusões

Por meio dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o trabalho atingiu seu objetivo de desenvolver um método analítico para o cálculo de número de estágios de uma coluna de destilação, bem como observar as relações entre as propriedades que circundam esta.

Foi possível verificar que um maior refluxo implica em um menor número de estágios, característica esta já bem conhecida e esperada. Além disto foi possível observar que para condições de alta pureza há situações em que não há convergência do método McCabe-Thiele como consequência do formato da curva de equilíbrio líquido-vapor da mistura.

Sobre a mistura foi possível observar por meio da hipótese de simplificação por meio da utilização da volatilidade relativa para traçar a curva de equilíbrio líquido-vapor que o acetato de butila e o etanol

apresentam uma grande facilidade em serem separados, sendo isto consequência da elevada volatilidade relativa entre estes.

5. Referências bibliográficas

[1] PERRY, R. H., BENSCHOW, L. R., BEIMESCH, W. E., et al. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8ed. Nova York: McGraw-Hill, 2008.

[2] SEADER, J.D., HENLEY, E. J.. Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering. Wiley, 1981.

[3] <http://people.clarkson.edu/~wwilcox/Design/thermod.pdf>,
visualizado em 17/08/2014