

DETERMINAÇÃO DE CURVAS RESIDUAIS UTILIZANDO MODELAGEM DE EQUILÍBRIO E COM CORREÇÃO POR EFICIÊNCIA

A. S.ROSSI¹, L. L. ROMANIELO¹, M. H. M. REIS¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: arleyrossi@yahoo.com.br

RESUMO – Mapas de curvas residuais são ferramentas utilizadas para testar a viabilidade de separação em determinada coluna de destilação. Estes mapas podem ser utilizados como uma estimativa preliminar de prováveis produtos que serão obtidos após a destilação de uma dada mistura. O objetivo deste trabalho foi calcular curvas residuais aplicando modelos de equilíbrio com e sem correção por eficiência. Os valores de eficiência foram determinados pelas correlações de Barros & Wolf. Diferentes modelos de atividade (NRTL, UNIQUAC e WILSON) foram avaliados para descrever a não idealidade da fase líquida. A utilização de diferentes modelos de atividade não resultou em curvas residuais significativamente diferentes. Aplicando o modelo de equilíbrio com e sem correção por eficiência, ocorreu um desvio médio entre as curvas da ordem de 5,2% para o caso de estudo formado pela mistura não ideal clorofórmio-acetona-benzeno. Desde modo, a utilização de diferentes modelagens resulta em diferentes regiões de destilação devido à sensibilidade da fronteira de destilação, podendo levar a conclusões equivocadas a cerca do produto obtido e da possibilidade de cruzamento de fronteiras de destilação.

1. INTRODUÇÃO

O processo de destilação é o método de separação mais largamente utilizado na indústria química. As primeiras publicações científicas sobre o assunto foram realizadas em torno do século XVI. Uma ferramenta bastante utilizada nos projetos de colunas de destilação é o mapa de curvas residuais. Esses diagramas representam a variação da composição da fase líquida com o tempo em um processo de destilação (Doherty e Perkins, 1978). Os mapas de curvas residuais são ferramentas bastante úteis, pois servem como parâmetro inicial para estimar possíveis produtos do processo de destilação. Diagramas residuais podem ser empregados na seleção do melhor solvente de arraste para determinado arranjo de colunas de destilação (Perry e Green, 2007). Estes diagramas são geralmente apresentados para misturas ternárias, visto que cada componente é localizado no vértice do triângulo e as curvas residuais podem ser visualizadas no campo bidimensional. A disposição dos componentes no diagrama deve ser favorável para uma rápida interpretação. Curvas residuais são geralmente calculadas aplicando a suposição de equilíbrio de fases, ou seja, as correntes que deixam um prato qualquer em um processo de destilação estão em equilíbrio. Contudo, sabe-se que o modelo de equilíbrio é uma suposição hipotética que dificilmente pode ser alcançada num processo real de destilação.

Uma maneira simples de corrigir a suposição de equilíbrio de fases é a consideração de valores de eficiência que são calculados por correlações específicas. Barros e Wolf (1997) propuseram correlações para o cálculo de valores de eficiência que levam em conta parâmetros importantes de transferência de massa e calor. Essas correlações foram obtidas através de ajuste de parâmetros que variam com a eficiência. O procedimento utilizado pelos autores consistiu em perturbar os valores de eficiência, através de simulação, e observar a resposta em função de determinados parâmetros da mistura como condutividade térmica, densidade, capacidade calorífica e viscosidade. Devido ao fato da modelagem com correção pela eficiência levar em conta parâmetros referentes a transferência de massa e energia estima-se que essa modelagem consegue prever com maior eficácia as trajetórias líquidas dos componentes assegurando com maior precisão os dados do sistema. Reis *et al.* (2006) utilizaram as correlações de Barros e Wolf (1997) com o objetivo de comparar os resultados gerados pelo modelo de equilíbrio corrigidos pela correlação com os resultados gerados utilizando a modelagem de não equilíbrio. Segundo os autores as correlações se mostraram confiáveis, visto que as mesmas se ajustam corretamente aos dados calculados pela modelagem de não equilíbrio. Junqueira *et al.* (2012) utilizaram as correlações de Barros e Wolf (1997) para avaliar um processo de produção de bioetanol por destilação convencional e extrativa. Deve-se ainda reiterar que o uso das correlações de Barros e Wolf (1997) diminui o esforço computacional na realização de simulações visto que a modelagem de não equilíbrio pelas equações de Maxwell-Stefan eleva o tempo computacional, bem como sua complexidade, levando o sistema a problemas indesejáveis de convergência.

Outra característica importante em mapas de curvas residuais é a presença de fronteiras de destilação. Uma fronteira de destilação divide o diagrama em regiões distintas de destilação, tornando impossível a obtenção de todos os componentes da mistura puros. Pode-se entender que a fronteira de destilação também é uma trajetória líquida de composição, com a característica de dividir o diagrama em diferentes regiões de destilação. Desta forma, a fronteira de destilação também sofre modificações em sua trajetória quando modelos diferentes são aplicados em sua construção. A partir da década de 90, diversos trabalhos científicos foram publicados discutindo a influência dos parâmetros de transferência de massa no cálculo de curvas residuais, bem como a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação. Springer *et al.* (2002a,b,c) e Springer *et al.* (2003) colocaram a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação quando modelos de não equilíbrio baseados na equação de Maxwell-Stefan são utilizados no cálculo das curvas residuais. Mais recentemente Malinen e Tanskanen (2009) desenvolveram um trabalho onde testaram diversos arranjos complexos de colunas de destilação para separação de várias misturas ternárias dentre elas acetona-clorofórmio-benzeno onde observaram que dependendo do arranjo de colunas de destilação poderia ocorrer o cruzamento de fronteira de destilação sempre do seu lado côncavo em direção ao lado convexo.

Além da sensibilidade das curvas residuais com o modelo de equilíbrio ou de não-equilíbrio, deve-se considerar a dependência das mesmas com os modelos de atividade utilizados para descrever a não idealidade da fase líquida. Gutierrez *et al.* (2008) realizaram um estudo sobre os diferentes modelos de atividades no cálculo de curvas residuais utilizando várias misturas ternárias. Os autores constataram que, para os casos avaliados, os modelos termodinâmicos se comportaram de maneira semelhante apresentando pequenas diferenças entre as trajetórias líquidas calculadas.

O objetivo central desse trabalho foi verificar a sensibilidade de curvas residuais, bem como a

possibilidade de cruzamento de fronteiras de destilação, aplicando diferentes modelagens no cálculo das mesmas. Aplicaram-se diferentes modelos de atividade (NRTL, UNIQUAC e WILSON) para descrever a não idealidade da fase líquida. A sensibilidade das curvas residuais e a possibilidade de cruzamento da fronteira de destilação foi também verificada aplicando modelos de equilíbrio com e sem correção por eficiência. Os valores de eficiência foram calculados utilizando a correlação de Barros e Wolf (1997).

2. METODOLOGIA

A investigação do presente trabalho envolveu o cálculo de curvas residuais utilizando a modelagem de equilíbrio com e sem correção por eficiência. Os valores de eficiência foram inseridos no cálculo de curvas residuais para levar em conta efeitos de transferência de massa e energia. Desta forma, as curvas residuais foram geradas utilizando um conjunto de equações diferenciais proposto por Castillo e Towler (1998) conforme Equação 1. O conjunto de equações envolve o termo de eficiência na equação original proposta inicialmente por Doherty e Perkins (1978) para descrever a variação da composição da fase líquida num processo de destilação simples.

$$\frac{dx_i}{d\xi} = E_i x_i (1 - K_i) \quad (1)$$

Cada curva residual foi obtida pela integração positiva e negativa da Equação 1 independente do valor de composição inicial do sistema. A fase líquida e vapor foram relacionadas utilizando a abordagem γ - ϕ tal como mostrada na Equação 2. Esta equação foi simplificada admitindo que a fase vapor é ideal e que o fator de correção de Poynting é igual a 1,0 devidos as baixas pressões utilizadas no sistema (1 atm). A pressão de saturação foi calculada utilizando a equação de Antoine estendida e os parâmetros dos componentes puros bem como, os parâmetros dos modelos de atividade foram retirados do banco de dados Dechema (1977).

$$x_i \gamma_i P_i^{sat} = y_i P \quad (2)$$

Os valores de eficiência foram calculados a fim de corrigir a suposição de equilíbrio entre as fases líquida e vapor utilizando a correlação de Barros e Wolf (1997) como apresentado na Equação 3

$$E_i = 19.3727 \left(\frac{k_i D_i \rho_i M M_i}{C_{p_i} T_i^2} \right)^{-0.10959} \quad (3)$$

Neste trabalho, as propriedades dos fluídos puros foram determinados para cada componente com correlações apresentadas em Perry e Green (2007).

Um programa computacional foi desenvolvido em linguagem Fortran para resolver o conjunto de equações diferenciais não lineares e para obter as curvas residuais com e sem correção por eficiência. O primeiro passo foi calcular a composição do vapor que está em equilíbrio com a composição líquida em uma dada temperatura através da abordagem γ - ϕ (Equação 2). A pressão total do sistema foi fixada em 101,3 kPa para o caso de estudo. O valor do termo de eficiência para Equação 1 foi definido como 1,0 utilizando a modelagem de equilíbrio e foi calculado utilizando a

correlação de Barros e Wolf (1997) a fim de corrigir a suposição de equilíbrio. O conjunto de equações algébricas não lineares (Equação 2) foi calculado através de um algoritmo híbrido modificado de Powell e uma aproximação por diferenças finitas para o Jacobiano. O conjunto de equações diferenciais (Equação 1) foi integrado aplicando a técnica Runge-Kutta de várias ordens.

As fronteiras de destilação foram construídas a partir de composições líquidas relativamente próximas ao ponto azeotrópico da mistura. Por exemplo, para o sistema ternário acetona-clorofórmio-benzeno, é sabido que, existe apenas um azeótropo formado pela mistura binária acetona-clorofórmio. Deste modo, toma-se uma concentração aleatória de acetona e clorofórmio fazendo a concentração de benzeno tender a zero, assim a fronteira de destilação é construída partindo-se desse valor inicial aleatório indo até a concentração de 100% de benzeno, ou seja, fazendo a concentração de clorofórmio e acetona tender a zero. Seguindo essa metodologia, as fronteiras de destilação são entendidas como curvas residuais, como inicialmente afirmado por Doherty e Perkins (1978).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Mapas de Curvas Residuais Aplicando Diferentes Modelos de Atividade

O objetivo desse estudo foi avaliar a influência de diferentes modelos de atividade no cálculo de mapas de curvas residuais. Para isso optou-se por utilizar a mistura contendo acetona-clorofórmio-benzeno porque a mistura forma um azeótropo binário entre acetona e clorofórmio, do tipo ponto de sela, fazendo com que as curvas residuais sofram grandes inflexões na região central do diagrama. A Figura 1 mostra o diagrama residual para a mistura acetona-clorofórmio-benzeno utilizando diferentes modelos de atividade (NRTL, WILSON e UNIQUAC). Ao lado do diagrama tem-se uma vista expandida da região central do gráfico mostrando a diferença entre os modelos utilizados.

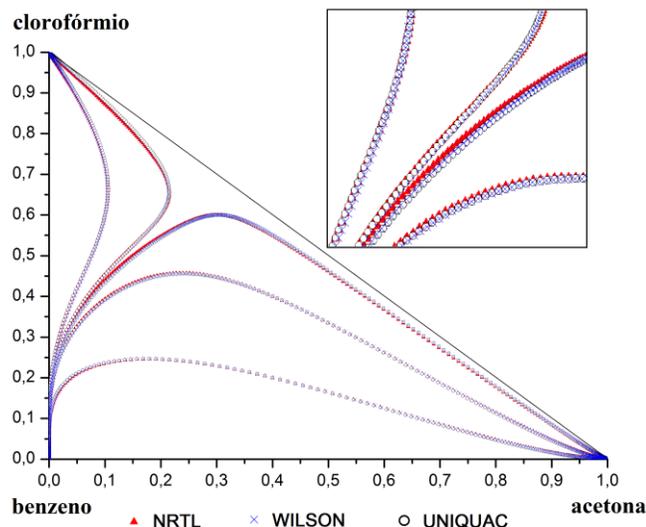


Figura 1 - Mapas de curvas residuais aplicando diferentes modelos de atividade.

Ao se observar o diagrama e a vista expandida da Figura 1 percebe-se que não existe uma

diferença considerável dos modelos de atividade na formação das curvas residuais para esse caso de estudo. Portanto, fica evidente que, para o caso avaliado, os três modelos testados apresentam comportamento bastante semelhante e eficiente exibindo com clareza as trajetórias líquidas de formação das curvas residuais da mistura. Assim, o usuário pode utilizar, dentre esses três modelos, o que mais lhe convir e o que possuírem com maior facilidade parâmetros disponíveis na literatura. As conclusões obtidas nessa seção concordam com o trabalho realizado por Gutierrez *et al.* (2008) que desenvolveram um trabalho semelhante ao construir o diagrama residual utilizando modelos de atividade diferentes para a mistura acetona-isopropanol-água. Segundo os autores os modelos termodinâmicos se comportaram de maneira equivalente apresentando pequenas diferenças nas trajetórias líquidas calculadas.

3.2. Avaliação da Modelagem de Equilíbrio com Correção por Eficiência

Para o caso a seguir foi utilizado o modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida. A Figura 2 mostra as curvas residuais do sistema acetona-clorofórmio-benzeno calculadas como o modelo de equilíbrio com e sem correção por eficiência utilizando a correlação de Barros e Wolf (1997).

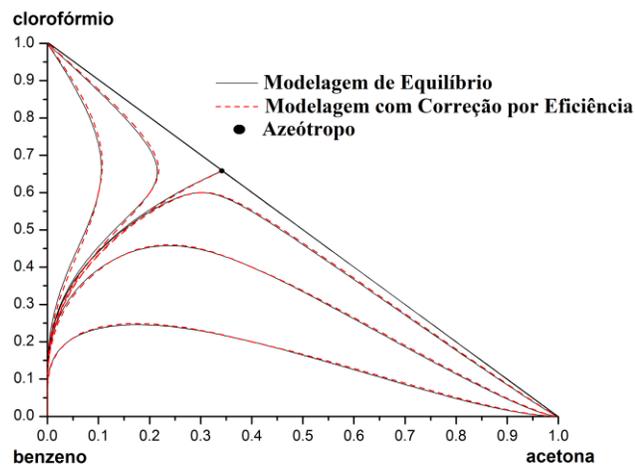


Figura 2 – Curvas residuais para mistura acetona-clorofórmio-benzeno calculadas com modelos de equilíbrio e corrigidas pela correlação de Barros e Wolf (1997).

O desvio relativo entre as duas modelagens aplicadas foi de 5,21%. Apesar dos valores calculados de composição ao longo das curvas residuais serem relativamente diferentes os produtos finais são os mesmos independente da modelagem utilizada. Assim, observa-se que os pontos singulares do mapa de curvas residuais, incluindo o ponto azeotrópico, não são modificados quando aplicam-se diferentes modelagens. Ainda é importante salientar que a fronteira de destilação também é uma trajetória de composição, com a característica de dividir o diagrama em diferentes regiões de destilação. Desta forma, a fronteira de destilação também sofreu modificações em sua trajetória quando diferentes modelos foram aplicados na sua construção. Malinen e Tanskanen (2009) trabalharam com essa mesma mistura e constataram que a fronteira de destilação exibiu uma

pronunciada curvatura e essa poderia ser atravessada partindo-se do seu lado côncavo para o convexo utilizando um arranjo complexo de colunas de destilação. Deste modo, para verificar a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação (Figura 3) calculou-se as curvas residuais com as duas modelagens partindo-se de uma mesma composição inicial próxima a fronteira de destilação ($x_{\text{clorofórmio}}=0,4765$ e $x_{\text{acetona}}=0,1231$).

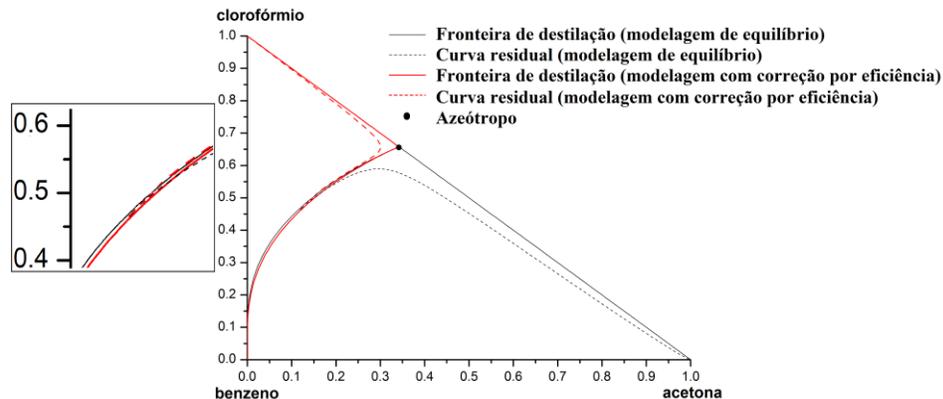


Figura 3 – Análise da possibilidade de cruzamento das fronteiras de destilação calculadas com os modelos de equilíbrio e corrigidas pela correlação de Barros e Wolf (1997) para mistura clorofórmio-acetona-benzeno.

Constatou-se que as curvas calculadas com diferentes modelagens partiam do mesmo ponto inicial (vista expandida Figura 3) e apontavam para produtos diferentes a depender do modelo empregado. Para a modelagem de equilíbrio obteve-se acetona como produto de fundo, enquanto que o modelo corrigido pela correlação de Barros e Wolf (1997) apontou que o clorofórmio seria o produto residual desse processo de destilação. Contudo, embora os modelos estejam predizendo produtos diferentes, a fronteira de destilação não foi cruzada, visto que a fronteira de destilação também se modificou a depender do modelo aplicado. Assim, trajetórias de composição permanecem na região delimitada pela sua respectiva fronteira de destilação impossibilitando, de qualquer maneira, o cruzamento da fronteira de destilação. Apesar de a fronteira possuir uma pronunciada curvatura não se verificou o seu cruzamento.

4. CONCLUSÕES FINAIS

Nesse trabalho foi avaliada a influência dos diferentes modelos de atividade no cálculo de mapas de curvas residuais. Observou-se que, para o sistema avaliado, os três modelos testados apresentam comportamento bastante semelhante e eficiente exibindo com clareza as trajetórias líquidas de formação das curvas residuais da mistura. Realizou-se também um estudo utilizando modelagem de equilíbrio com e sem correção por uma eficiência, verificando a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação. Não foi observado o cruzamento da fronteira de destilação para a mistura avaliada e fica reiterado que fronteiras de destilação também são trajetórias de composição e deste modo, essas podem mudar seus caminhos de acordo com os modelos utilizados no cálculo das curvas residuais. Desta maneira, trajetórias de composição permanecem na região delimitada pela sua

respectiva fronteira de destilação impossibilitando, de qualquer forma, o cruzamento da fronteira de destilação. Devido a sensibilidade da fronteira de destilação recomenda-se o uso da modelagem de equilíbrio corrigida por eficiência, pois esse modelo leva em conta parâmetros de transferência de massa e energia gerando dados mais precisos para o processo de destilação principalmente em regiões próximas a fronteira de destilação.

5. NOMENCLATURA

Cp_i	capacidade calorífica do componente i [J/mol K];
γ_i	coeficiente de atividade da espécie i na fase líquida;
k_i	condutividade térmica do componente i [W/m K];
K_i	constante termodinâmica de equilíbrio;
ρ_i	densidade do componente i [kg/m ³];
D_i	difusividade térmica do componente i [m ² /s];
x_i	fração molar do componente i na fase líquida;
y_i	fração molar do componente i na fase vapor;
MM_i	massa molecular do componente i [kg/mol];
P_i^{sat}	pressão de saturação do componente i [kPa];
P	pressão total do sistema [kPa];
ξ	tempo adimensional em um processo de destilação simples [s];
E_i	termo de eficiência para o componente i ;
μ_i	viscosidade do componente i [kg m/s].

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG (Processo PCE-00089-14) pelo apoio concedido.

7. REFERÊNCIAS

- BARROS, A.A. C.; WOLF, M.R. Validations of the non-equilibrium stage model and of a new efficiency correlation for non-ideal distillation process through simulated and experimental data. *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, 1997.
- CASTILLO, F. J. L.; TOWLER, G. P. Influence of multicomponent mass transfer on homogeneous azeotropic distillation. *Chem. Eng. Sci.*, v.53, n.5, p.963-976, 1998.
- DECHEMA. Chemistry Data Series; *DECHEMA*: Frankfurt/Main, Germany, 1977.
- DOHERTY, M. F.; PERKINS, J. D. On the dynamics of distillation process: I. The simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, v.33, n.3, p.281-301, 1978.
- GUTIERREZ, C.A.; IGLESAS, S.; JIMENEZ, A. G. Effect of different thermodynamic models on the design of homogeneous azeotropic distillation columns. *Chem. Eng. Comm.*, 195:1059-1075, 2008.

- JUNQUEIRA, T. L.; WOLFMACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. Evaluation of Barros and Wolf efficiency correlations for conventional and extractive distillation columns in bioethanol production process. *Sep. Sci. Tech.* 47: 1031-1037, 2012.
- MALINEN, I.; TANSKANEN, J. Thermally coupled side-column configurations enabling distillation boundary crossing. 1. An overview and a solving procedure. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 6387-6404, 2009.
- PERRY, H. R.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers Handbook*. 8^a ed. McGraw Hill, 2007.
- REIS, M.H.M.; BARROS, A. C.; MEIRELES, A.J. A.; WOLF, M.R. - Application of plate and component efficiency correlations in homogeneous azeotropic distillation processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 5755-5760, 2006.
- SPRINGER, P.A. M.; BAUR, R.; KRISHNA, R. Influence of interphase mass transfer on the composition trajectories and crossing of boundaries in ternary azeotropic distillation. *Sep. Purif. Technol.* 29, 1-13, 2002a.
- SPRINGER, P.A. M.; MOLEN, S.V.D; KRISHNA, R. The need for using rigorous rate-based models for simulations of ternary azeotropic distillation. *Sep. Purif. Technol.* 29, 1-13, 2002b.
- SPRINGER, P.A. M.; BUTTINGER, B.; BAUR, R.; KRISHNA, R. Crossing of the distillation boundary in homogeneous azeotropic distillation: influence of interphase mass transfer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 1621-1631, 2002c.
- SPRINGER, P.A. M.; BAUR, R.; KRISHNA, R. Composition trajectories for heterogeneous azeotropic distillation in a bubble-cap tray column – Influence of mass transfer. *Chem. Eng. Res. Des.* 81, 413-426, 2003.