

ANÁLISE DE DIFERENTES MODELOS DE PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS PARA BALANÇOS DE EXERGIA NA DESTILAÇÃO ETANOL/ÁGUA.

L. B. Rocha¹, M. L. Gimenes¹, M. de Souza¹ e S. H. B. de Faria¹
pg48138@uem.com.br, sergio@deq.uem.br

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

RESUMO - Dentre os processos de separação industriais, a destilação é um dos maiores consumidores de energia. Justifica-se assim a busca de métodos para otimização energética de colunas de destilação. A otimização de parâmetros como estágio de alimentação, condição térmica da alimentação, utilização de revedores intermediários pode ser obtida por balanços de *exergia* na coluna, o que por sua vez depende da determinação de propriedades termodinâmicas consistentes. Neste trabalho, diferentes equações de estado foram utilizadas para o cálculo de entalpia e entropia das correntes internas de uma coluna com o sistema etanol/água, com a finalidade de identificar modelos que resultem em balanços consistentes de *exergia* para a coluna. Os resultados mostram que equações de estado tradicionais permitem obter balanços consistentes apenas em um conjunto restrito de casos, e que, para corrigir isto, é necessária a utilização de modelos que considerem os valores de entalpia e entropia em excesso.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a crescente preocupação com o meio ambiente tem levado a indústria química mundial à busca de processos mais eficientes, sob o ponto de vista de aproveitamento da energia disponível, e menos poluentes. Normalmente, uma etapa grande consumidora de energia é a destilação (Fonyo *et al.*, 2001). Por esta razão, muitos trabalhos já propuseram alternativas visando aproveitar melhor a energia empregada nesta etapa. Historicamente, trabalhos como o apresentado por Mah *et al.* (1977) já citavam, por exemplo, a importância de utilização de trocadores de calor intermediários em colunas de destilação, para reaproveitamento de correntes quentes disponíveis no processo. Trabalhos como Dhole and Linhoff (1993), Zemp *et al.* (1997), Chang e Li (2005) e Tarighaleslami *et al.* (2012) abordaram procedimentos para análise termodinâmicas de colunas de destilação, inclusive com o uso de *perfis de perdas de exergia*.

Entretanto, apesar da utilização de perfis de perdas de *exergia* para otimização de colunas de destilação ser uma técnica viável, a correta geração de perfis de perdas de *exergia*, depende da obtenção de propriedades termodinâmicas consistentes, que muitas vezes são baseadas em equações de estado. Já foi relatado na literatura, que para alguns sistemas, o uso de equações de estado clássicas no cálculo das propriedades termodinâmicas, faz com que os balanços de *exergia* resultem em valores inconsistentes, com *geração de exergia*, ao invés de *destruição*.

Para estes casos é necessário o emprego de modelos mais complexos para o cálculo destas propriedades. Estes modelos precisam de várias constantes que não estão disponíveis na literatura para uma série de sistemas. Sendo necessário inclusive em alguns casos, como no sistema metanol/água, o cálculo de dos termos de entalpia de excesso e entropia de excesso de cada corrente da coluna (Faria e Zemp, 2005).

Neste contexto, o presente trabalho, aborda a análise de três equações de estado tradicionalmente utilizadas para o cálculo de propriedades termodinâmicas, verificando se as propriedades geradas por estas equações resultam em balanços de *exergia* consistentes em cada estágio de uma coluna de destilação etanol/água. Para esta análise, além dos balanços de *exergia* propriamente ditos, também foram construídos os perfis de perdas de *exergia* da coluna em estudo para cada um dos três modelos.

2. SISTEMA ADOTADO

Neste trabalho o estudo de uma coluna de destilação com o sistema binário etanol/água foi adotado. Todos os cálculos foram baseados numa coluna com 30 estágios ideais (no interior da coluna) para as equações de Soave e Peng-Robinson e numa coluna de 9 estágios (no interior da coluna) para as correlações de Lee-Kesler, nas seguintes condições:

- $P = 1 \text{ atm}$ – sem queda de pressão ao longo da coluna
- $F = 100 \text{ kmol/h}$ (Vazão molar de entrada na coluna, como líquido saturado)
- $x_F = 0,5$ (fração molar de etanol na alimentação da coluna)
- $x_D = 0,8$ (fração molar de etanol obtida no topo da coluna)
- $R = 1,8$ (Razão de refluxo da coluna)

Utilizou-se o método clássico de McCabe e Thiele para a determinação de composições e temperaturas em cada estágio da coluna, sendo que a linha de equilíbrio líquido vapor para este sistema foi gerada por meio do software *ChemSep*. Estes dados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição e temperatura do líquido e do vapor ao longo da coluna

Estágio	Xetanol	X _{H₂O}	Yetanol	y _{H₂O}	T estágio (K)
Condensador	0,8000	0,2000	-	-	351,2
1	0,7705	0,2295	0,8000	0,2000	351,3
2	0,7466	0,2534	0,7844	0,2156	351,4
3	0,7266	0,2734	0,7717	0,2283	351,5
:	:	:	:	:	:
29	0,0131	0,9869	0,1478	0,8522	368,8
30	0,0012	0,9988	0,0165	0,9835	372,5
Revededor	0,0001	0,9999	0,0014	0,9986	372,9

3. DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

3.1 Equações para cálculo de Entalpia e entropia

Para a realização dos balanços de *exergia*, propriedades termodinâmicas consistentes devem ser obtidas para cada corrente interna da coluna de destilação. A determinação destas propriedades pode se feita com base em diferentes equações de estado. Neste trabalho, serão analisados as equações apresentadas a seguir:

Equação de Soave:

$$\frac{H^R}{R T} = (Z - 1) - \frac{\left(a - \frac{T \frac{da}{dT}}{b}\right)}{b R T} \ln(1 + h) \quad (1)$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln(Z - Z h) - \frac{T \frac{da}{dT}}{b R T} \ln(1 + h) \quad (2)$$

Equação de Peng-Robinson:

$$\frac{H^R}{R T} = (Z - 1) - \frac{\left(a - \frac{T \frac{da}{dT}}{2\sqrt{2} b R T}\right)}{2\sqrt{2} b R T} \ln\left(\frac{1+h(1+\sqrt{2})}{1+h(1-\sqrt{2})}\right) \quad (3)$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln(Z - Z h) - \frac{T \frac{da}{dT}}{2\sqrt{2} b R T} \ln\left(\frac{1+h(1+\sqrt{2})}{1+h(1-\sqrt{2})}\right) \quad (4)$$

Equação de Lee-Kesler:

$$H^R = H^{R_0} + \omega H^{R_1} \quad (5)$$

$$S^R = S^{R_0} + \omega S H^{R_1} \quad (6)$$

As variáveis necessárias a estas equações são apresentadas nas Tabelas 2 e 3 (Smith *et al.*, 1996):

Tabela 2 – Parâmetros para etanol/água

Composto	Massa Molar	ω	T _c (K)	P _c (Pa)	Z _c	V _c (m ³ /mol)	T _n (K)
Etanol	46,069	0,645	513,9	6148000	0,240	0,000167	351,4
Água	18,015	0,345	647,1	22055000	0,229	0,0000559	373,2

Tabela 3 – Parâmetros reduzidos para os compostos etanol e água em cada estágio da coluna^[3]

Composto	Etanol		Água		
	Estágio	T _r	P _r	T _r	P _r
Condensador	0,6850	0,016481	0,5440	0,004594	
1	0,6853	0,016481	0,5443	0,004594	
:	:	:	:	:	:
30	0,7122	0,016481	0,5656	0,004594	
Refrigerador	0,7258	0,016481	0,5764	0,004594	

3.2 Cálculo de entalpia e entropia

Utilizando as equações de Soave, Peng-Robinson e Lee-Kesler, os valores de entalpia e entropia foram calculados para cada uma das correntes líquida em vapor no interior da coluna. Em seguida um balanço de entalpia e entropia foi feito para cada estágio n :

$$\Delta H_n = H_{Ln-1} + H_{Vn+1} + H_{Ln} + H_{Vn} \quad (7)$$

$$\Delta S_n = S_{Ln-1} + S_{Vn+1} + S_{Ln} + S_{Vn} \quad (8)$$

Os valores obtidos são apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6:

Tabela 4 – Balanço de Entalpia realizado em cada estágio da coluna

Estágio	Soave (kJ/mol)	Peng-Robinson (kJ/mol)	Estágio	Lee-Kesler (J/mol)
1	1,8083	1,8747	1	4,1877
2	1,4903	1,4968	2	3,0898
3	1,1949	1,2374	3	5,8492
4	1,0741	1,0494	4	2,6205
:	:	:	5	3,7589
27	6,4959	5,4101	6	20,4573
28	10,5520	9,4523	7	7,2828
29	2,1339	0,1267	8	22,2384
30	1,4489	0,6965	9	1,1288

Tabela 5 – Balanço de Entropia realizado em cada estágio da coluna

Estágio	Soave (kJ/mol)	Peng-Robinson (kJ/mol)	Estágio	Lee-Kesler (J/mol)
1	0,0037	0,0038	1	0,7372
2	0,0031	0,0030	2	1,0823
3	0,0024	0,0025	3	0,7314
4	0,0022	0,0021	4	1,4330
:	:	:	5	1,0944
27	0,0125	0,0122	6	4,4807
28	0,0203	0,0200	7	11,1956
29	0,0029	0,0025	8	4,79231
30	0,0023	0,0021	9	39,7157

Para a corrente de alimentação determinaram-se também as propriedades para cada uma das correlações já apresentadas:

Tabela 6 – Propriedades de Entalpia e Entropia determinadas para a corrente de alimentação

Entalpia	Soave (kJ/mol)	Peng-Robinson (kJ/mol)	Lee-Kesler (J/mol)
Alimentação	0,1394	0,1348	25,2574
Entropia	Soave (kJ/mol)	Peng-Robinson (kJ/mol)	Lee-Kesler (J/mol)
Alimentação	0,0027	0,0025	0,4765

3.3 Cálculo do conteúdo *exergético*

O cálculo do conteúdo *exergético* de cada estágio segundo Zemp *et al.* (1997) é definido para um processo reversível como segue:

$$\Delta Ex_{estágion} = \Delta H_{estágion} - T_o \cdot \Delta S_{estágion} \quad (9)$$

A seguir são apresentadas as correntes utilizadas nos balanços em cada estágio, em conjunto com suas entalpias e entropias.

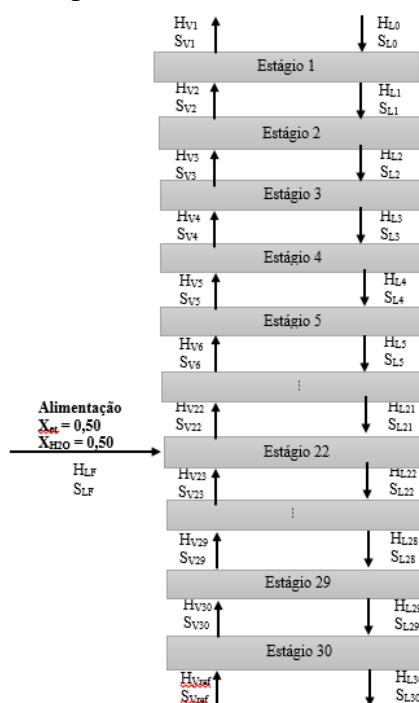


Figura 1 – Correntes para balanço de entalpia e entropia em cada estágio da coluna

Para um estágio “n” qualquer, que não seja o estágio de alimentação, o balanço de *exergia* para o estágio é dado pela Equação 7. No caso específico do estágio de alimentação, é necessário considerar na Equação 7 a contribuição do conteúdo *exergético* da corrente de alimentação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com estes dados, pode-se determinar a variação de *exergia* de cada estágio da coluna estudada, obtendo-se um *perfil* de sua variação ao longo de toda a coluna. Este perfil é conhecido como *perfil de perdas de exergia*, pois os balanços de *exergia* provam em cada estágio da coluna uma parcela da *exergia* é destruída. As figuras 2, 3 e 4 mostram os *perfis de perdas de exergia* obtidos neste trabalho, com as propriedades termodinâmicas calculadas pelas equações 1 a 6.

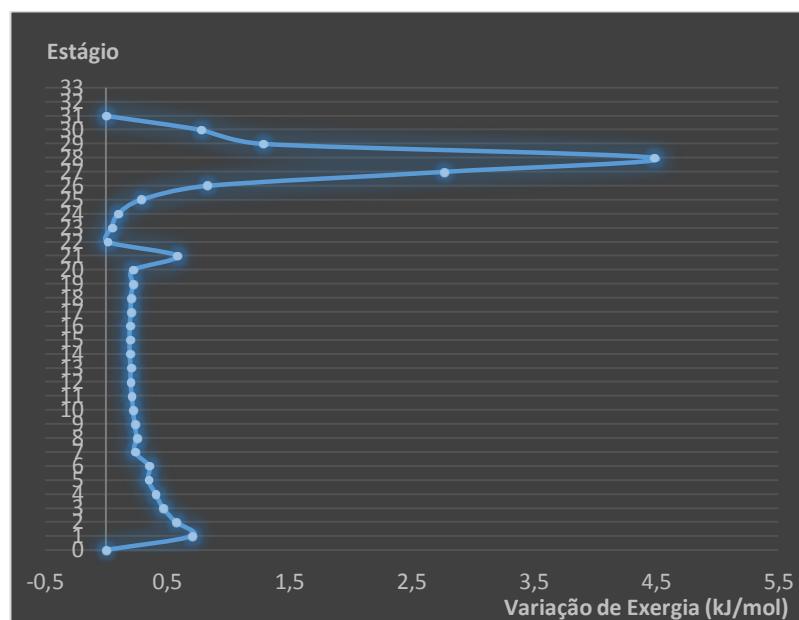


Figura 2 – Perfil de perdas de exergia – propriedades calculadas pela equação de Soave

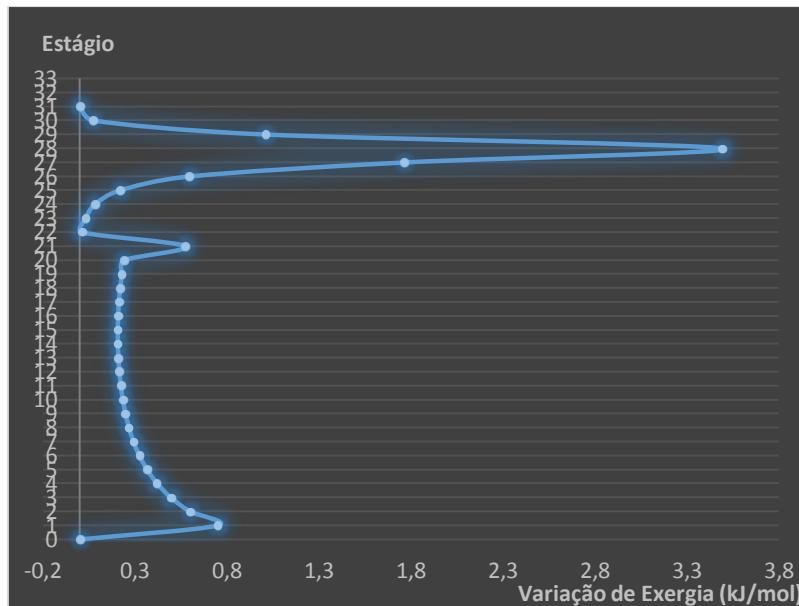


Figura 3 – Perfil de perdas de exergia – propriedades calculadas pela equação de Peng-Robinson

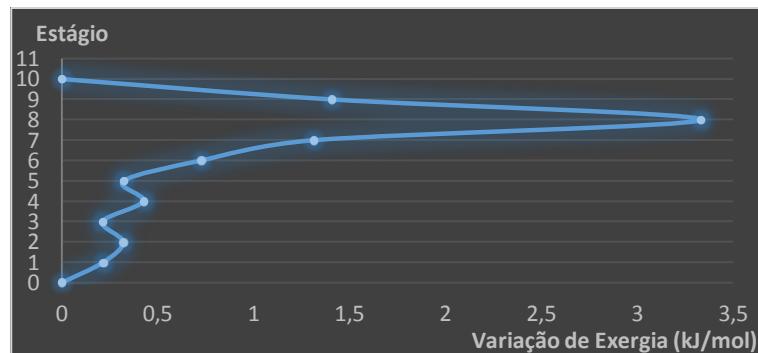


Figura 4 – Perfil de perdas de exergia – propriedades calculadas pela equação de Lee Kesler

Em cada construção gráfica, o estágio *zero* corresponde ao condensador total da coluna, o estágio 31 corresponde ao refervedor parcial da coluna, e o estágio 22 é o estágio de alimentação. Sendo que, neste trabalho, analisam-se unicamente os balanços de *exergia* em função das correntes que chegam e saem de cada estágio. Para a atual análise, não foram consideradas as influências que ocorrem no condensador e no refervedor, devido a quantidades de energia que são retiradas e adicionadas a coluna.

Analizando-se estes perfis, é possível notar que ocorrem perdas de *exergia* em cada estágio da coluna, o que está de acordo com o esperado, pois em cada estágio ocorre um processo de separação em função da existência de forças motrizes. Pela termodinâmica, um processo este processo deve ocorrer com a *geração* de entropia, e consequente *destruição* de *exergia*.

Também é possível observar que as perdas de exergia, nos três casos são maiores nos estágios localizados abaixo da alimentação do que nos estágios acima da alimentação. Isto também está de acordo com o esperado, pois a alimentação da coluna estudada é líquida, fazendo com que as vazões de líquido e de vapor da coluna sejam maiores nos estágios localizados abaixo a alimentação. A consequência é que também são maiores as forças motrizes nestes estágios. Ou seja, há uma distribuição de forças motrizes ao longo da coluna, com forças motrizes maiores abaixo da alimentação, e por consequência, maiores perdas de *exergia* abaixo da alimentação da coluna. Os picos apresentados nas figuras indicam os estágios de maior perda de *exergia* e pontos a serem trabalhados para otimização da coluna.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, três equações de estado foram utilizadas para o cálculo de entalpia e entropia de cada um dos estágios de uma coluna de destilação com o sistema etanol/água. As duas primeiras partem de um equacionamento bastante similar, que levam a perfis de *exergia* também similares, diferenciando-se por parâmetros do modelo. No entanto, a terceira proporciona um diferente perfil, por ser um modelo com abordagem distinta, aplicado a uma condição operacional diferenciada.

Todos os perfis obtidos, independentemente das equações utilizadas, resultaram em formatos coerentes, tanto do ponto da termodinâmica, quanto da distribuição de forças motrizes ao longo da coluna.

Como já citado, para alguns sistemas, o uso de equações de estado clássicas no cálculo das propriedades termodinâmicas, faz com que os balanços de *exergia* resultem em valores inconsistentes, e em perfis que não podem ser interpretados. O estágio de alimentação, por exemplo, apresenta valores negativos, contudo, irrisórios nas figuras 2 e 3, decorrentes de aproximações na análise do diagrama obtido pelo método de McCabe e Thiele.

No presente trabalho, um conjunto limitado de casos foi estudado. Os perfis foram obtidos unicamente para o caso de uma coluna com alimentação líquido saturado, sem a verificação de mudanças de condição térmica da alimentação, estágio de alimentação ou a presença de trocadores de calor intermediários. Apesar disto, em princípio, os diagramas obtidos levam a crer que para o sistema etanol/água, os balanços estão sendo realizados coerentemente, e que estes perfis podem ser utilizados no direcionamento das modificações que devem ser realizadas na coluna, visado otimização do ponto de vista da termodinâmica.

6. NOMECLATURA

a	Parâmetro da força de atração intermolecular (Pa.m ³ .mol ⁻¹)
b	Parâmetro de volume molecular (m ³ .mol ⁻¹)
ΔE_x	Variação de exergia do estágio (kJ.mol ⁻¹)
h	Razão entre o parâmetro do volume molecular e o volume molecular
ΔH	Variação de entalpia do estágio (kJ.mol ⁻¹)
H^R	Entalpia residual (kJ.mol ⁻¹)
P	Pressão absoluta (Pa)
R	Constante dos gases (Pa.m ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
ΔS	Variação de entropia do estágio (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
S^R	Entropia residual (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
T_o	Temperatura de referência (298,15 K)
ω	Fator acêntrico
x	Fração molar na fase líquida
y	Fração molar na fase vapor
Z	Fator de compressibilidade

7. REFERÊNCIAS

- Chang, H.; Li, J. Anewexergy method for process analysis and optimization. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 2771 – 2784, 2005.
- Dhole, V. R., Linnhoff, B. Distillation columns targets. *Computers and Chemical Engineering*. v. 17, p. 549-560, 1993.
- Faria, S.H.B.; Zemp R.J. Using exergy loss profiles and enthalpy–temperature profiles for the evaluation of thermodynamic efficiency in distillation column. *Therm Eng*. v. 4, No 1, p.76–82, 2005.
- Fonyo, Z.; Rév, E.; Emtir, M.; Szitkai, Z.; Mizsee P. Energy savings of integrated and coupled distillation systems. *Comp. Eng.*, v. 25, p. 119-140, 2001.
- Mah, R. S. H.; Nicholas Jr. J. J.; Wodnik, R. B. Distillation with secondary reflux and vaporization: A comparative evaluation. *AIChE Journal*. v. 23, No. 5, p. 651-658, 1997.
- Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M.; *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics* 5a. Ed., New York: McGraw-Hill. 1996.
- Tarighaleslami, A. H.; Omidkhah, M. R.; Ghannadzadeh, A.; Hesas, R. H. Thermodynamic evaluation of distillation columns using exergy loss profiles: a case study on the crude oil atmospheric distillation column. *Clean Techn Environ Policy*. v. 14, p. 381–387, 2012.
- Zemp, R. J.; Faria, S. H. B.; Maia, M. L.O. Driving force distribution and exergy loss in the thermodynamic analysis of distillation columns. *Computers and Chemical Engineering*. v. 21, p. S523-S528, 1997.