



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

Estudo de diagramas de fase líquido-vapor e
destilação

Aluno: Fernando Monteiro de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Fernando de Magalhães
Coutinho Vieira

Brasília, DF

08/02/2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Fernando Monteiro de Oliveira**, matrícula nº **17/0088961**, intitulada “***Estudo de diagramas de fase líquido-vapor e destilação***”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 8 de fevereiro de 2019.

Prof. Dr. Fernando de Magalhães Coutinho Vieira

Presidente de Banca

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi

Membro Titular

Prof. Dr. Ricardo Gargano

Membro Titular IF/UnB

Prof. Dr. Gerson de Souza Mól

Membro Suplente

Em 8 de fevereiro de 2019.

Sumário

1. Introdução e Objetivos	6
2. Revisão Bibliográfica	8
2.1 Sistemas Binários	8
2.2 Destilação fora do Equilíbrio	9
3. Fundamentação Teórica	11
3.1 Diagrama de Equilíbrio Isomorfo	11
3.2 Diagrama Azeotrópico	14
3.3 Soluções Regulares	15
3.4 Destilação	18
3.5 Método de McCabe-Thiele	21
4. Metodologia	24
5. Resultados e Discussão	29
5.1 Diagramas de Equilíbrio	29
5.2 Método de McCabe-Thiele	39
6. Conclusão e Perspectivas	46
7. Referências	48

Resumo

A destilação é muito utilizada industrialmente para purificação de substâncias e os diagramas de equilíbrio de misturas são de extrema importância para tal processo. Através do uso das equações do modelo regular, foi feito um estudo para que se pudesse obter os diagramas de quatro sistemas e, a partir destes e do método de McCabe-Thiele, obter informações relevantes sobre o número de estágios de equilíbrio no processo de separação desses sistemas. Os resultados obtidos mostraram que o modelo regular se adequa muito bem às soluções ideais, mas possui limitações quanto às azeotrópicas relacionadas ao cálculo de β . A partir dos mesmos foi possível ter uma melhor compreensão do comportamento dessas misturas e, conseqüentemente, visar uma melhora no processo de separação.

Palavras-Chaves: Destilação, McCabe-Thiele, Diagrama de Equilíbrio, Modelo Regular.

Abstract

Distillation is widely used industrially for purification of substances and the equilibrium diagrams of mixtures are of extreme importance for such process. Through the use of the equations of the regular model, a study was made to obtain the diagrams of four systems and, from these and the McCabe-Thiele method, to obtain relevant information on the number of equilibrium stages in the separation process of these systems. The results obtained showed that the regular model fits the ideal solutions very well, but it has limitations on the azeotropics related to the calculation of β . From these, it was possible to have a better understanding of the behavior of these mixtures and, consequently, to improve the separation process.

Keywords: Distillation, McCabe-Thiele, Equilibrium Diagram, Regular Model.

1. Introdução e Objetivos

Existem inúmeras misturas de substâncias, sólidas, líquidas ou gasosas. Algumas delas possuem pontos azeotrópicos ou eutéticos. No ramo industrial, mais especificamente em destilação, a maior parte das misturas de interesse se apresentam no estado líquido e são homogêneas. Nessa atividade, o interesse principal é sempre a possibilidade de separação das substâncias dessas misturas, normalmente visando a purificação de alguma delas para uso comercial. O melhor exemplo para esse tipo de purificação são os produtos derivados do óleo cru, como butano e propano, entre outros, além de bebidas alcoólicas destiladas como vodca, uísque, tequila, entre outros, ou até mesmo a purificação de álcool para limpeza de placas eletrônicas. A porcentagem de álcool presente nos rótulos desses produtos está diretamente ligada ao processo de destilação.

Para tal, é necessário o estudo e entendimento de como as substâncias de determinado sistema se comportam nas fases líquida e vapor. Esse comportamento pode ser compreendido através dos diagramas de equilíbrio para cada sistema, os quais apresentam informações que podem apresentar variações com a temperatura ou com a pressão e, a partir delas, ser proposto um melhor processo de separação. Os diagramas são obtidos através de modelos que apresentam algumas premissas. O mais utilizado normalmente é o modelo ideal. Segundo tal modelo, não há entalpia de mistura no sistema. Além dele, outro modelo muito conhecido é o modelo regular, já levando em consideração as entalpias de excesso. Evidentemente existem outros modelos mais ou menos sofisticados, cada um possuindo suas determinadas premissas.

O estudo de sistemas binários tem mudado com o passar dos anos, no sentido de que o foco atual está em misturas com compostos de estrutura mais complexa. Além disso, os estudos mais recentes também costumam apresentar informações acerca de sistemas ternários. Alguns dos trabalhos atuais trazem estudos relacionados ao comportamento do equilíbrio de determinadas misturas binárias, ao efeito de sais no equilíbrio líquido-vapor, às informações de viscosidade e volumetria de sistemas binários. Outros trazem estudos sobre sistemas regulares ou semirregulares.

As propriedades de sistemas binários simples, assim como o modelo regular, já são utilizadas em estudos há anos, no entanto, existem características e limitações do modelo que podem não estar sendo consideradas, justamente pelo fato de seu uso já ser

comum. Com isso em vista, este trabalho tem o objetivo de mostrar algumas limitações do modelo regular, buscando uma utilização mais completa e detalhada do mesmo para estudos futuros como os citados acima. Além disso, o trabalho trará o estudo dos diagramas de equilíbrio gerados através da utilização do modelo regular de quatro sistemas, dos quais dois são considerados misturas ideais e dois são misturas azeotrópicas. Também será realizado um estudo, baseado em gráficos xy, para a obtenção de informações relativas ao número de estágios teóricos na destilação desses sistemas por meio do método de McCabe-Thiele.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Sistemas Binários

O estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários continua sendo foco dos pesquisadores. Utilizando métodos matemáticos analíticos ou computacionais, busca-se entender o comportamento do equilíbrio. Equações de estado (EoS) cúbicas são largamente utilizadas, mas as duas mais populares que servem como base para o desenvolvimento de modelos mais recentes são as equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Mesmo com a contínua evolução dos métodos computacionais, esses tipos de equações continuam sendo amplamente utilizadas devido à suas simplicidades e acurácias.^[1] O conteúdo empírico presente nessas equações é elevado, principalmente relacionado a leis de mistura, tornando-as incapazes de representar propriedades termodinâmicas em diferentes pressões e temperaturas. Dessa forma, muitos estudos buscam propor melhorias para essas equações, como ajuste de pressão de vapor^[2] e volume de líquido saturado^[3].

Modelos de G^{XS} são implementados em equações cúbicas pela sua capacidade de lidar com a não-idealidade de alguns sistemas.^[3] Por esse motivo, as equações passam a ser utilizadas em faixas maiores de temperatura e pressão, onde as diferenças entre as propriedades se tornam mais tênues.^[4] Esta evolução origina o modelo EoS/ G^{XS} , apresentado no trabalho de Vidal e Huron.^[5,6] Utilizando, então, a equação cúbica de Peng-Robinson acoplado ao modelo UNIQUAC, foram obtidos os diagramas de equilíbrio para diversas misturas binárias, sendo uma delas o sistema benzeno-tolueno.^[6] Os diagramas de equilíbrio de sistemas que formam solventes que serão utilizados no estudo de soluções eletrolíticas também vêm sendo observados.^[7] Um desses sistemas é o 1,4-dioxano-água, que possui muitos estudos em temperaturas diferentes.^[7-9] O diagrama de fase líquido-vapor isobárico determinado mostra um azeótropo com x variando de 0,48 a 0,49.^[10,11] Esse diagrama é utilizado para que seja possível calcular os coeficientes de atividade dos dois componentes no estado líquido, tornando possível descrever o sistema no estado líquido.^[7]

Outros estudos têm seu foco voltado para algumas propriedades das misturas binárias como viscosidade e volumetria. Informações precisas de viscosidade são necessárias para um desenvolvimento confiável de equipamentos para transporte de massa e calor. Além disso, também se faz necessário o entendimento do comportamento das misturas binárias em relação à temperatura para a maioria dos processos químicos.

A dependência da viscosidade da mistura, dependente da composição, possui dados escassos na literatura, apesar de serem essenciais para compreensão da interação entre as diferentes moléculas da mistura. Foram estudadas misturas binárias, ternárias, quaternárias e quinárias, os últimos sendo sistemas regulares, com diferenças na sua estrutura e forma.^[12,13] Alguns modelos testados, utilizando os resultados de composição-viscosidade, foram os modelos de previsão de três corpos de McAllister, proposto por Asfour e Nhaesi^[14-16], princípio dos estados correspondentes generalizados (GCSP), proposto por Teja e Rice^[17], um método de contribuição de grupo (GC-UNIMOD) relatado por Cao et al.^[18] e a correlação de Allan e Teja^[19].

2.2 Destilação fora do Equilíbrio

A criação de modelos de estágios fora do equilíbrio tem sido o foco dos estudos mais recentes relacionados à destilação.^[20,21] Por ser mais próxima da realidade, a destilação fora do equilíbrio não depende apenas do equilíbrio termodinâmico, mas também dos balanços de massa e calor envolvidos.^[22] Apesar de não considerar a eficiência dos estágios, o entendimento do processo fora do equilíbrio passa por esse conceito. Inicialmente, a eficiência foi definida como eficiência de Murphree, na qual o vapor encontra-se em equilíbrio com o líquido que sai do estágio. Onda et al. definiram uma versão modificada dessa eficiência, em que o vapor encontra-se em equilíbrio com o líquido no centro do estágio.^[23] Posteriormente, foi mostrado como a mistura do líquido afeta o número de estágios de uma coluna de destilação: o número de estágios é máximo quando ocorre uma mistura completa do líquido.^[24]

Para o desenvolvimento de novos modelos de estágios, deve-se levar em consideração os balanços de massa e calor, como citado acima. Um modelo fora do equilíbrio foi desenvolvido para uma coluna de separação de ar com aquecimento integrado (HIASC) com o intuito de otimizar o consumo de energia, comparativamente às colunas de separação de ar comuns (CASC). Até então haviam estudos apenas baseando-se em modelos de estágios no equilíbrio. Recentemente, os estudos relacionados a colunas de destilação com aquecimento integrado têm crescido ao redor do mundo, sendo objeto de estudo de grupos de pesquisa.^[20] Também chamado de vaporização e refluxo secundário (SRV), esse tipo de coluna tem sido estudada desde 1977.^[25-27] Esse modelo fora do equilíbrio mostrou-se mais valioso e mais preciso e, portanto, forneceu uma ferramenta mais confiável para os estudos sobre desenvolvimento de colunas, otimização e controle.^[20]

A integração de processos, como o aquecimento da coluna HIASC, serve para que haja otimização e redução do custo energético em processos industriais. Apesar disso, normalmente, utilizam-se processos não integrados pela sua maior simplicidade, o que diminui as incertezas.^[28,29] A coluna Petlyuk, utilizada para separações com três produtos, é um ótimo exemplo da otimização e do aumento do uso de processos integrados citados.^[21] Se o ponto ótimo de separação for escolhido, essa coluna reduz em até 50% o consumo de energia quando comparada a processos não integrados.^[30-32] Os estudos feitos na coluna Petlyuk mostraram que é possível obter purezas acima de 99,2 % (em massa) para os três produtos que compõem o sistema. O modelo fora do equilíbrio, que foi desenvolvido para este estudo, se adaptou muito bem à coluna Petlyuk, além de mostrar que os obstáculos existentes relacionados à construção e operação desta na indústria podem ser superados.^[21]

3. Fundamentação Teórica

3.1 Diagrama de Equilíbrio Isomorfo

O comportamento do equilíbrio entre duas fases em uma mistura binária ideal pode ser descrito através de um diagrama de equilíbrio. De modo geral, este diagrama é mostrado em termos da temperatura (T) e da fração molar (x) do composto mais volátil, mas também pode ser descrito em termos da pressão total (P) do sistema. É possível obter um diagrama de equilíbrio através das energias de Gibbs das fases em estudo, que no caso da destilação são a líquida e a vapor.^[33]

Uma outra maneira de obtê-lo é através da pressão total e das pressões parciais de cada composto, por meio das expressões abaixo^[34]:

$$p_1 = x_1 p_1^0 \quad (1)$$

$$p_2 = x_2 p_2^0 = (1 - x_1) p_2^0 \quad (2)$$

$$p = p_1 + p_2 = p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0) x_1 \quad (3)$$

A partir da Equação (3) é possível obter a parte superior do diagrama, essa sendo uma reta, em que x_1 é a fração molar do composto mais volátil na fase líquida, p_1^0 e p_2^0 são as pressões de vapor dos componentes 1 e 2 puros a dada temperatura e p é a pressão total do sistema. Analogamente, a curva inferior pode ser obtida através das pressões padrão e total, e da fração molar do composto mais volátil na fase de vapor (y_1), utilizando a Equação (1) na Equação (4) abaixo:

$$y_1 = \frac{p_1}{p} \quad (4)$$

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^0}{p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0) x_1} \quad (5)$$

Resolvendo a Equação (5) para x temos:

$$x_1 = \frac{y_1 p_2^0}{p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) y_1} \quad (6)$$

Substituindo a Equação (6) na Equação (3), obtem-se a expressão para construção da curva de pressão em função da fração molar do composto mais volátil no vapor (y_1):

$$p = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) y_1} \quad (7)$$

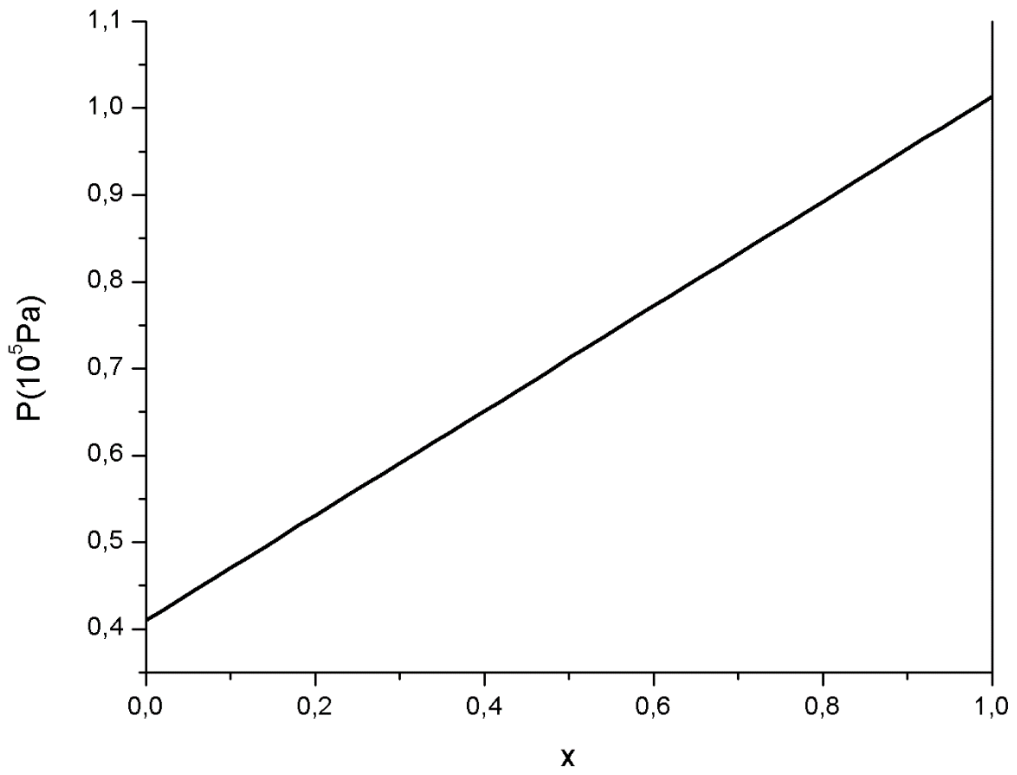


Figura 1. Curva da fase líquida Px

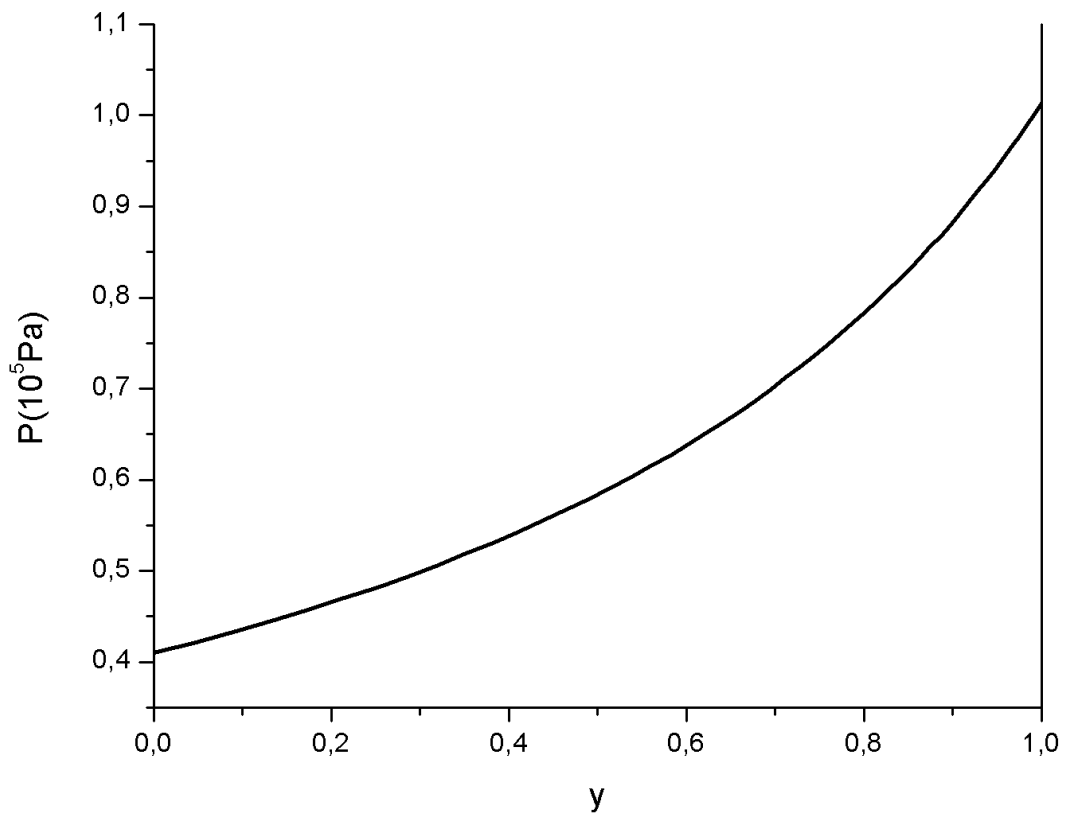


Figura 2. Curva da fase vapor Py

Como a variável x é a fração molar no líquido, ela não é capaz de representar os estados totalmente gasosos do sistema. Analogamente, y é incapaz de descrever os estados totalmente líquidos. Portanto, apenas os estados totalmente líquidos e aqueles em cima da linha em que líquido e gás coexistem, são representados pela Figura 1. Similarmente, apenas os estados totalmente gasosos e, aqueles em cima da curva, em que gás e líquido coexistem, são representados pela Figura 2.

Os estados totalmente líquidos e gasosos são, respectivamente mais estáveis a altas e baixas pressões. Ao se fazer a junção das duas curvas em único gráfico, é possível descrever todas as configurações de estado possíveis do sistema simultaneamente, em que a variável X é a composição global do sistema, possibilitando uma análise mais completa da mistura.

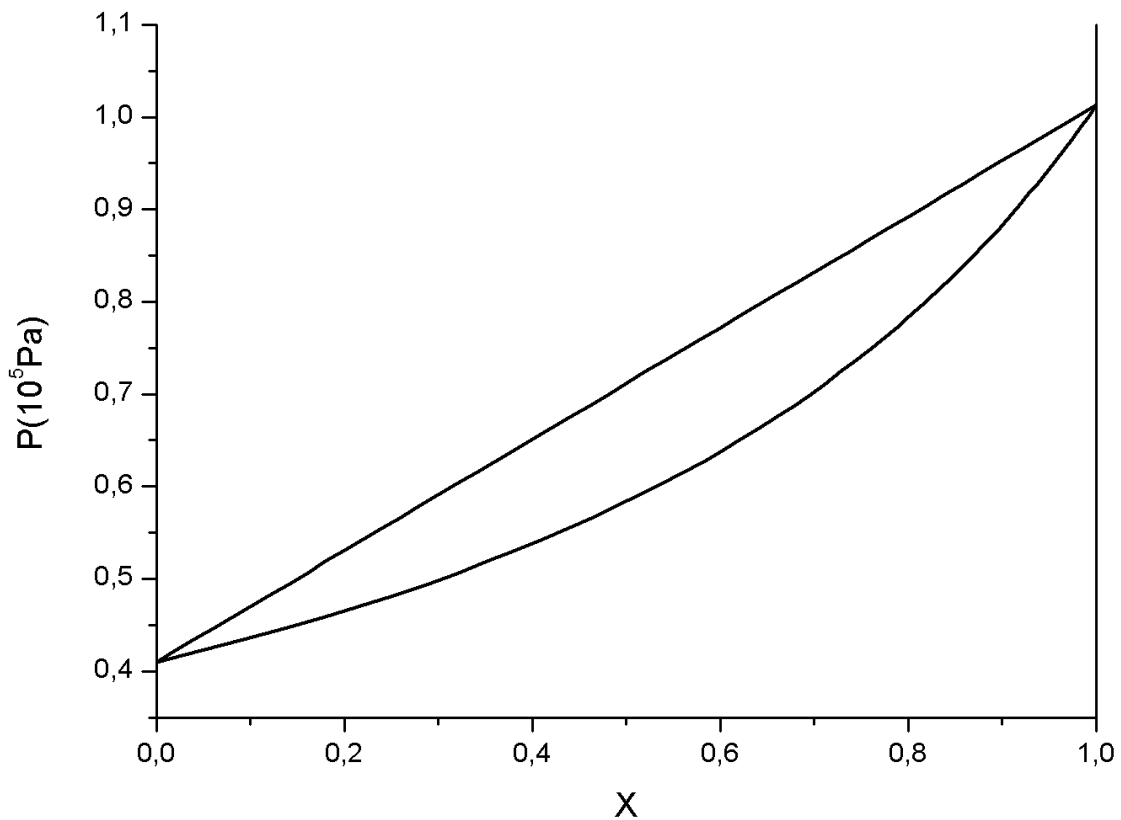


Figura 3. Diagrama de equilíbrio isomorfo para P

Para se obter o análogo deste, em termos da temperatura, é necessário fazer uso da equação de Clapeyron.^[34] A partir desta expressão pode-se obter a Equação descrita a seguir.^[35]

$$p_1 = p_1^0 \exp \left\{ \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T} \right) \right\} \quad (8)$$

A partir da Equação (8) é possível obter T em função de x_1 e y_1 e, da mesma forma que foi feito para a pressão, construir o diagrama de equilíbrio.

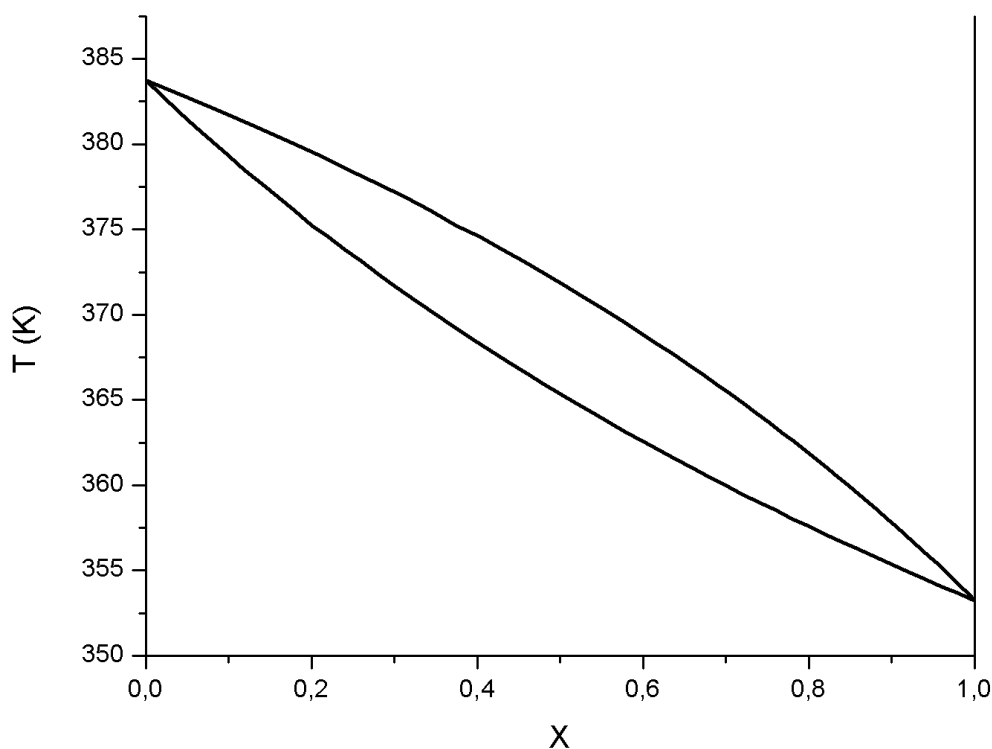


Figura 4. Diagrama de equilíbrio isomorfo para T

3.2 Diagrama Azeotrópico

A principal diferença desse diagrama em relação ao isomorfo é a presença de um ponto no qual as duas curvas, líquido e vapor, são tangentes entre si. Nesse caso, pode haver mudança de estado físico na mistura, sem alteração de composição, temperatura ou pressão (Figura 5). O maior ou menor valor da pressão ou temperatura de um sistema desse tipo sempre será no ponto descrito acima, uma vez que ele sempre é um ponto de inflexão. Por possuir esse ponto característico na composição, esse tipo de sistema traz problemas para o processo de destilação. Isso ocorre porque em um processo de destilação comum não é possível atingir concentrações de destilado superiores ao valor do ponto azeotrópico. Para tal faz-se necessário o uso de outros métodos como destilação azeotrópica, esta consiste em utilizar um terceiro composto, denominado componente de arraste, para formar uma nova mistura azeotrópica que seja heterogênea. Isso possibilita a separação de um dos componentes puros do azeótropo original. Outra forma é utilizar a destilação em uma pressão diferente da qual se forma o azeótropo. Por

exemplo, o ácido clorídrico forma mistura azeotrópica com água a 1 bar, uma destilação a uma pressão diferente possibilita obtenção do destilado com maior concentração.^[36]

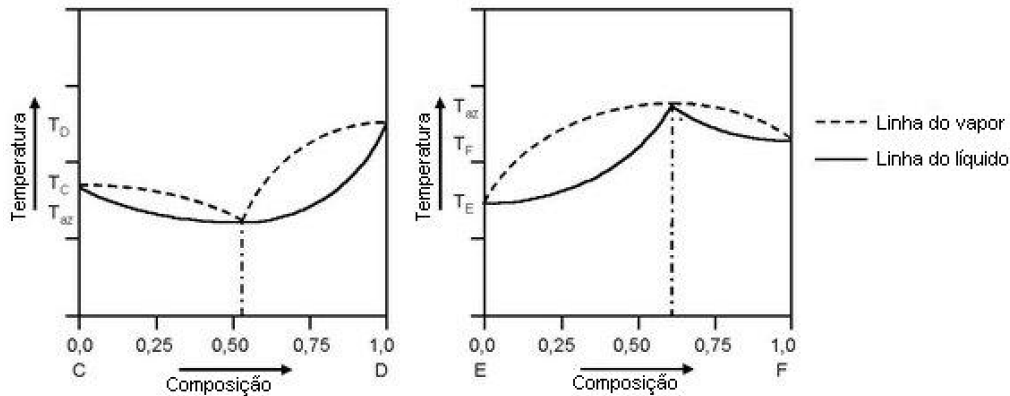


Figura 5. Diagramas azeotrópicos de mínimo e máximo

Retirado de (Wikipédia em português, Domínio público,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3611160>)

3.3 Soluções Regulares

O termo “solução regular” foi utilizado por Hildebrand em 1927^[37] para designar soluções que obedecessem às Equações abaixo, em que γ_i é o coeficiente de atividade, dado por a_i/x_i .

$$RT \ln \gamma_B = \alpha' x_A^2 \quad (9)$$

$$RT \ln \gamma_A = \alpha' x_B^2 \quad (10)$$

As soluções regulares são casos nos quais não se considera a mistura como sendo ideal. Nessas soluções, deve-se considerar que a interação entre as espécies (A-A, B-B e A-B) são diferentes umas das outras, o que define a energia interna do sistema. Este modelo presume que as interações entre os átomos não interferem em sua distribuição, sendo assim aleatória. Também assume que não há alteração de volume na mistura e que a entropia é proveniente única e exclusivamente das configurações e igual à entropia de mistura de uma solução ideal.^[38]

Para melhor descrever as propriedades de uma solução regular, utiliza-se o conceito de função de excesso. A função de excesso de qualquer propriedade termodinâmica, é simplesmente dada pela subtração do seu valor real pelo valor que teria caso a solução fosse ideal.^[37,39]

$$G = G^{id} + G^{XS} \quad (11)$$

Sabendo que, para qualquer solução, $\Delta G^{Mix} = \Delta H^{Mix} - T\Delta S^{Mix}$ e que para a solução ideal $\Delta G^{Mix,id} = -T\Delta S^{Mix,id}$, tem-se que

$$G^{XS} = \Delta G^{Mix} - \Delta G^{Mix,id} = \Delta H^{Mix} - T(\Delta S^{Mix} - \Delta S^{Mix,id})^{[4]}$$

Para as soluções regulares, $\Delta S^{Mix} = \Delta S^{Mix,id}$ e a partir da expressão acima, obtém-se

$$G^{XS} = \Delta H^{Mix} \quad (12)$$

Como $\Delta G^{Mix} = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)$ e $\Delta G^{Mix,id} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ então

$$G^{XS} = RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) \quad (13)$$

Para soluções regulares, $\ln \gamma_A = \alpha x_B^2$ e $\ln \gamma_B = \alpha x_A^2$.^[37] Substituindo essas expressões na Equação 10, obtém-se a função de excesso da energia de Gibbs.

$$G^{XS} = \alpha' x_A x_B \quad (14)$$

em que $\alpha' = RT\alpha$.

Assim, determina-se a energia livre de Gibbs de uma solução regular como sendo

$$\Delta G^{Mix} = \alpha' x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (15)$$

Sendo que o termo $\alpha' x_A x_B$ indica o “desvio da idealidade”. Sabendo-se que esse termo é a entalpia de mistura, observa-se que, quando o mesmo for igual a 0, obtém-se a energia livre de Gibbs para a solução ideal, uma vez que não há desvio. Pode-se obter diferentes curvas da energia de Gibbs de mistura para um mesmo termo $\alpha' x_A x_B$ ao se fazer uma variação na temperatura, como mostra a Figura 6.^[40] Os pontos em que as curvas se cruzam, são os pontos que fazem parte do diagrama de equilíbrio. Na Figura (6) abaixo, não há interseção das curvas apenas na temperatura T_1 e, por isso, essa temperatura não descreve nenhuma parte do diagrama de equilíbrio.

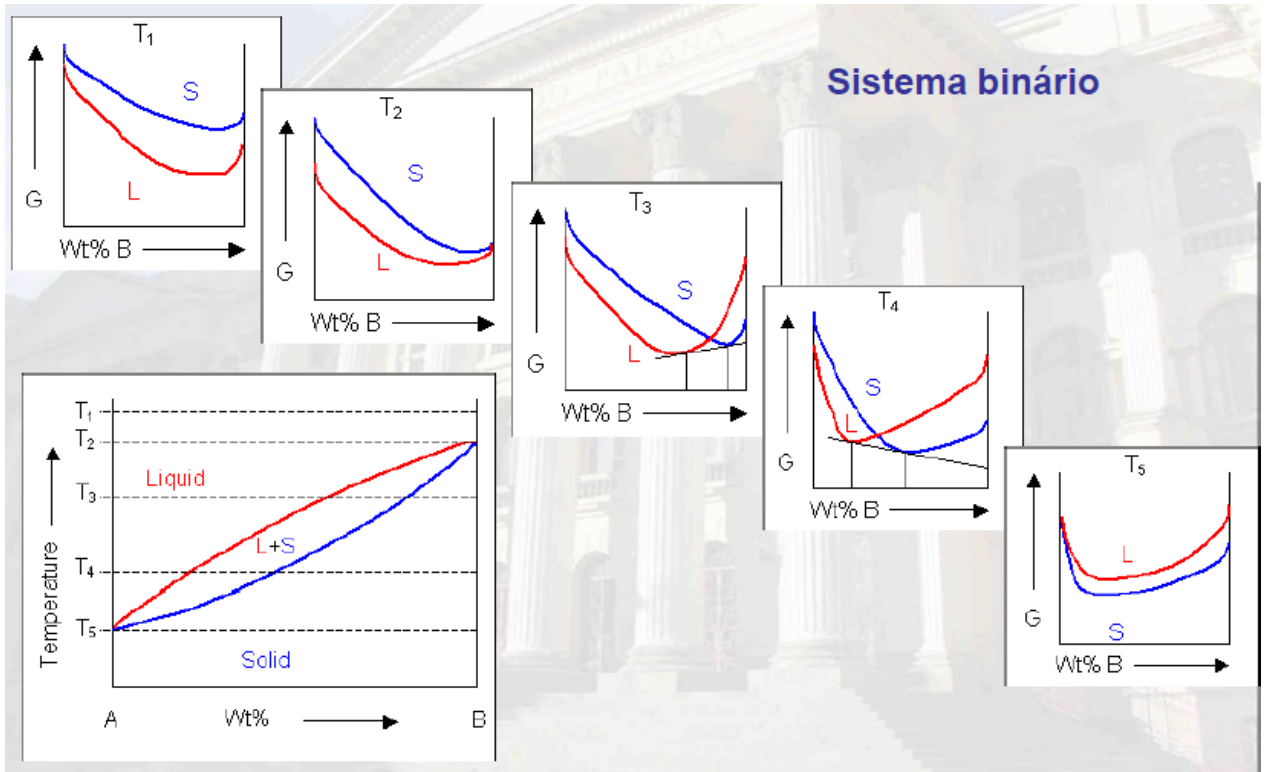


Figura 6. Curvas de Energia de Gibbs com variação da Temperatura

Retirado de [33]

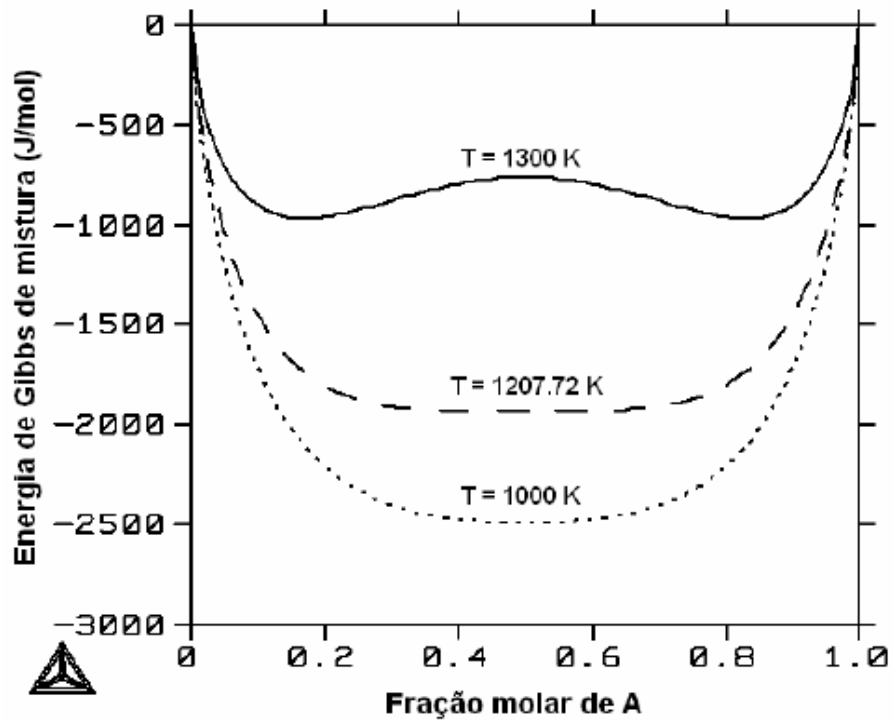


Figura 7. Curvas de Energia de Gibbs de mistura

Retirado de [38]

É interessante perceber que na Figura 7 existe simetria no ponto $x_A = 0,5$. Como a única diferença entre a forma ideal e a regular é a entalpia de mistura, a forma matemática da energia de Gibbs de mistura não se altera, ou seja, tanto a curva ideal quanto as regulares possuem simetria no mesmo valor de x_A .^[33] Considerando-se, então, uma solução regular, pode-se construir o diagrama de equilíbrio da mesma forma que foi feito para a mistura ideal. A expressão para a pressão de determinado componente em uma mistura regular e binária é dada pela equação a seguir.^[40]

$$p_1 = (x_1 \exp(\beta(1 - x_1)^2))p_1^0 \quad (16)$$

em que β representa o balanço das energias de interação das espécies. Consequentemente, pode-se obter uma expressão para a pressão total.

3.4 Destilação

A destilação é um método muito antigo e utilizado já a milhares de anos para separar componentes de uma mistura líquida. Inicialmente, utilizavam-se apenas equipamentos de vaporização e condensação para aumentar a concentração alcoólica de bebidas. O uso de colunas verticais data do início do século XIX e foi primeiramente desenvolvido por Cellier-Blumenthal, na França. Ao longo do século, outros modelos como os pratos de tampa de bolha (bubble-cap tray) e a coluna com pratos de peneira (sieve tray column) foram desenvolvidos em outros países.^[41] Durante a primeira metade do século seguinte, a destilação teve seu uso ampliado de simplesmente uma ferramenta de aumento do teor alcoólico em bebidas para o primeiro método de separação na indústria química. Houve uma expansão muito grande de seu uso quando se percebeu que poderia ser utilizada para fazer a separação do óleo cru em diversos componentes. A partir daí, sua utilização foi ampliada para a maioria dos processos químicos.^[41]

Destilação é um processo de separação física de mistura em dois ou mais produtos que possuem diferentes pontos de ebulição, ebulindo o composto mais volátil. Quando uma mistura líquida é aquecida, o vapor gerado terá uma concentração maior do composto mais volátil do que o líquido do qual foi originado. Analogamente, se uma mistura no estado de vapor for resfriada, o líquido obtido terá uma concentração maior do composto menos volátil.^[41] Apesar de apresentar uma baixa eficiência termodinâmica, inerente do próprio processo, esse método de separação continua sendo o mais utilizado atualmente. Por ser muito importante para a separação de misturas

fluidas, é muito improvável que a destilação deixe de ser utilizada. Essa importância vem tanto de fatores cinéticos quanto termodinâmicos. Do ponto de vista cinético, a destilação apresenta alta transferência de massa, uma vez que esta é limitada apenas pelas resistências de difusão na interface líquido-vapor de fases turbulentas, sem a presença de material inerte. Na maioria dos outros processos de separação, existem solventes inertes ou uma matriz sólida que diminuem o fluxo de transferência de massa. Portanto, a destilação apresenta uma alta taxa de transferência, o que minimiza o valor capital a ser utilizado.^[41]

Já do ponto de vista termodinâmico, a destilação apresenta uma eficiência de aproximadamente 10%. Apesar desse valor parecer baixo, a maioria dos processos de separação não apresentam eficiência maior.^[41] Em geral, a destilação apresenta a forma mais barata e simples de se separar uma mistura líquida em seus componentes, exceto em determinadas situações.^[41,42]

1. Os componentes da mistura apresentam pontos de ebulição muito próximos.
2. Quando se quer recuperar apenas uma pequena quantidade do composto com maior ponto de ebulição. Para tal, é necessário que todo o material de alimentação seja vaporizado.
3. Um composto é termicamente instável, mesmo em condições onde há vácuo.
4. A mistura é altamente corrosiva ou extremamente suja.

Em uma planta de indústria química o equipamento que aplica essa técnica de separação é a torre de destilação. A torre apresenta estágios, que são regiões consideravelmente grandes e bem divididas do aparelho. Para uma coluna de pratos, considera-se como estágio cada um dos pratos individualmente.

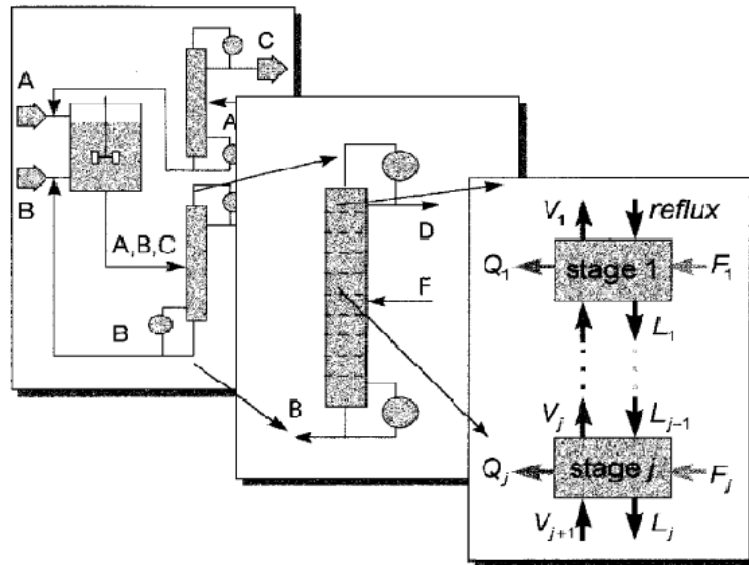


Figura 8. Planta, separação do aparelho e estágios

Retirado de [43]

Os fluxos de material que entram e saem em cada estágio são bem definidos, que podem ser os fluxos principais de líquido e vapor dentro da coluna, ou fluxos de alimentação ou de saída, e podem consistir em massa ou calor. A Figura 8 mostra os fluxos de líquido, de vapor, de alimentação e de saída, representados respectivamente pelas letras L, V, F e, para saída, B e D. O tipo de estágio mais simples existente, conceitualmente falando, seria o estágio de equilíbrio, também conhecido como prato teórico. Nesse conceito, assume-se que a corrente de líquido e vapor que saem de um prato estão em equilíbrio. Essa ideia implica que o potencial químico de qualquer componente da mistura tem o mesmo valor no líquido e no vapor, e que o vapor e o líquido estão à mesma temperatura.^[43]

Com este modelo, é possível simular muitas das propriedades de sistemas reais. Apesar de ser muito consistente, o modelo apresenta um grave problema: ele não possui conexão direta com equipamentos reais. Tendo isso em vista, os engenheiros têm buscado novos modelos para descrever a realidade, chamada de destilação no não-equilíbrio.^[43] Esses modelos consideram muitos outros aspectos além de apenas o equilíbrio das fases e o balanço de massa e energia, como no descrito acima. Além de existirem diferentes formas de se calcular a eficiência para diferentes modelos no não-equilíbrio, existem aspectos que poderiam ser considerados irrelevantes, mas na verdade

são de grande importância para esse modelo, como o formato dos pratos ou até mesmo das bolhas que são formadas quando o líquido entra em ebulição.^[44]

3.5 Método de McCabe-Thiele

O método de McCabe-Thiele é tido como um dos mais simples para descrever a separação de misturas binárias. O método data do início do século XX, sendo utilizado como um método introdutório para o projeto de colunas de destilação. O método combina equilíbrio e balanço de massa, utiliza o conceito de fluxo molar constante e aproximações dos efeitos do balanço de energia.^[46,47] O principal pressuposto utilizado no método é o de que o vapor que chega a um determinado prato entra em contato com o líquido saindo do mesmo prato, deixando-o em um estado de equilíbrio.^[45,46] Também presume-se que os fluxos de vapor e líquido são constantes, mas não necessariamente iguais.^[46]

Por ser um método gráfico, apresenta uma boa visualização do número de estágios de equilíbrio e do número mínimo de pratos necessários,^[45,46] e ainda é muito utilizado, mesmo na era atual dos computadores. O método consiste, primeiramente, na construção de uma curva xy , onde x e y são frações molares no líquido e no vapor, respectivamente, juntamente com uma reta de 45° que sai da origem da curva xy ($x = 0$ e $y = 0$), indo até o ponto final da mesma ($x = 1$ e $y = 1$). Em seguida deve-se plotar uma reta, chamada de linha q , que é referente às informações da alimentação da torre de destilação, dada pela Equação abaixo, onde x_F é a composição do material que está alimentando a torre:

$$y = \left(\frac{q}{q-1}\right)x - \frac{x_F}{q-1} \quad (17)$$

em que,

$$q = \frac{\bar{L}-L}{F} \quad (18)$$

sendo L e \bar{L} os fluxos líquidos que entram e saem do prato de alimentação dentro da torre, respectivamente, e F o fluxo do material que alimenta a torre. A função da linha q é servir como referência para o encontro das duas linhas de operação. O passo seguinte é a construção dessas linhas para a seção superior (rectifying section) e inferior (stripping section) da torre. A Equação para a linha superior é dada a seguir, onde L e V são fluxos de líquido e vapor, respectivamente. R é o refluxo da torre e x_D é a composição do material destilado:

$$y = \frac{L}{V}x + \frac{D}{V}x_D \text{ ou } y = \left(\frac{R}{R+1}\right)x + \frac{1}{R+1}x_D \quad (19)$$

Ao cruzar com a linha q , a linha de operação superior marca o ponto onde a linha inferior deverá cruzar também. O ponto inicial da linha superior é a fração molar que se deseja do destilado (x_D). Analogamente, o ponto inicial da linha inferior é a fração molar que se deseja no produto liberado nessa seção (x_B). Após todas as linhas terem sido plotadas no gráfico, deve-se fazer espécies de degraus partindo de x_D na reta de 45°, indo até a curva xy e novamente descendo para a reta. O processo repete-se até chegar no ponto x_B , ou até que se passe do mesmo.

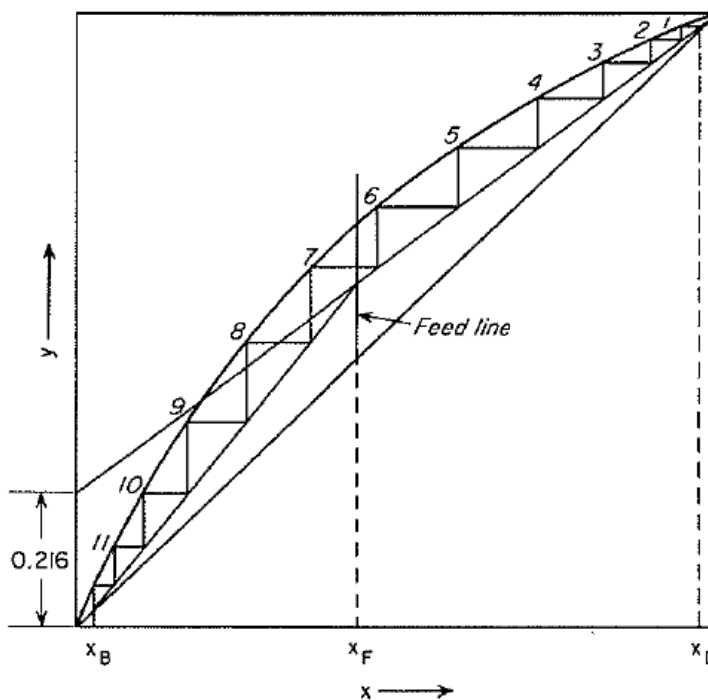


Figura 9. Ilustração gráfica do método de McCabe-Thiele

Retirado de [45]

O primeiro degrau representa o condensador, enquanto o último representa o resfriador. Portanto, o número de estágios de equilíbrio presentes no exemplo da imagem acima, são 12, uma vez que também se considera o líquido e vapor em equilíbrio dentro do condensador e do resfriador, e o número de pratos no interior da coluna é 10, onde o ponto ótimo para alimentação é no 7°. O ponto ótimo é escolhido como sendo o estágio no qual há a mudança de uma linha de operação para a outra, por ser o estágio que cruza a linha q , que está relacionada com a composição do fluxo de alimentação.

4. Metodologia

Sabe-se que existem diferenças consideráveis na construção de diagramas de equilíbrio utilizando o modelo ideal ou experimentalmente. Apesar disso, o modelo ideal ainda é muito utilizado para tal estudo por sua fácil compreensão e boas aproximações. Com isso em mente, esta seção trará os estudos realizados utilizando o modelo regular para as misturas binárias entre benzeno-tolueno (B-T), etanol-metanol (E-M), clorofórmio-acetona (C-A) e benzeno-etanol (B-E), uma vez que esse se aproxima um pouco mais da realidade, quando comparado com o modelo ideal.

Utilizando programas computacionais para a execução de cálculos contendo variáveis que não são independentes e construção das curvas, serão comparados os resultados obtidos com informações experimentais e teóricas de outros modelos. Com isso serão avaliadas as situações nas quais o modelo é bom e suas limitações para cada caso, tendo em mente que os sistemas a serem estudados são misturas binárias.

O primeiro software que foi utilizado para a realização de cálculos foi o Mathcad.^[47] Este programa foi escolhido por apresentar os valores dos resultados em tabelas, já mostrando a relação com os valores padrões utilizados, permitir uma fácil mudança em parâmetros das equações, possibilitando assim verificar rapidamente mudanças nos resultados e por já trazer uma prévia da curva que será construída. Dessa forma, também é possível verificar como o gráfico é alterado, a partir de mudanças realizadas nos parâmetros das expressões matemáticas.

O segundo programa escolhido foi o Maxima.^[48] Sua utilização é um pouco mais difícil do que o Mathcad por causa da forma que se faz necessária a escrita das equações e dos métodos de cálculo que se deseja utilizar. Este programa em específico foi escolhido por apresentar uma grande variedade de métodos matemáticos para encontrar valores de variáveis, que não necessariamente devem ser variáveis independentes. O Maxima teve seu principal uso para que fosse possível fazer a conversão dos dados utilizados na construção dos diagramas de equilíbrio para P, para que fosse possível obter os diagramas em T correspondentes. O método que foi preferencialmente utilizado foi o de Newton, que utiliza valores de derivadas e aproximações desses valores para resolver a equação na variável desejada.

Já para a construção dos diagramas de equilíbrio em si, foi escolhido o Origin Pro 8.^[49] Este programa foi utilizado para se obter valores de β para diferentes sistemas binários utilizando-se a função de regressão não-linear.

Analogamente ao que foi feito com a Equação (1), utilizou-se a equação do modelo regular para se obter uma expressão para a pressão total (p).

$$p_1 = \{x_1 \exp[\beta(1 - x_1)^2]\} p_1^0 \quad (20)$$

$$p_2 = \{x_2 \exp[\beta(1 - x_2)^2]\} p_2^0 \quad (21)$$

A partir das expressões acima obtemos a equação desejada descrita abaixo.

$$p = p_2^0 \exp(\beta x_1^2) + x_1 [\exp(\beta(1 - x_1)^2) p_1^0 - \exp(\beta x_1^2) p_2^0] \quad (22)$$

Para verificarmos se a equação está correta foram utilizados alguns métodos simples. Um deles foi substituir x_1 por 0 e 1, conferindo se os valores de p seriam iguais aos valores extremos. Fazendo essas substituições simples, percebe-se que os valores encontrados estão de acordo com o esperado. Uma outra forma é calcular a derivada da expressão matemática igualando-a a zero, possibilitando encontrar um valor de x para o qual exista um valor máximo da função.

$$p' = 2x\beta p_2^0 e^{\beta x^2} + e^{\beta(1-x)^2} p_1^0 - x\beta 2(1-x) e^{\beta(1-x)^2} p_1^0 - e^{\beta x^2} p_2^0 - 2x^2 \beta e^{\beta x^2} p_2^0 = 0 \quad (23)$$

$$x = \frac{\ln\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}\right) + \beta}{2\beta} \quad (24)$$

A partir da expressão matemática abaixo (Equação 25) podemos encontrar um valor da função quando $x = y$. Comparando esse resultado com o encontrado na derivada acima, percebe-se que são iguais. Podemos concluir que a função de p pode descrever sistemas azeotrópicos, uma vez que o ponto máximo encontrado pela derivada da Equação 23 é o mesmo para x e para y, ou seja, o máximo ou mínimo da função ocorre para $x = y$, que caracteriza um ponto azeotrópico. A Equação abaixo é obtida substituindo as Equações (20) e (22) na Equação (4).

$$y = \frac{x e^{\beta(1-x)^2} p_1^0}{p_2^0 e^{\beta x^2} + x [e^{\beta(1-x)^2} p_1^0 - e^{\beta x^2} p_2^0]} \quad (25)$$

A obtenção de p em função de y_1 depende, em primeira instância, em obter x em função de y a partir da Equação (25), fazendo sua substituição na expressão dependente de x (Equação 22). Como a expressão matemática da pressão para um caso regular é muito complexa, não é possível obter x explicitamente em função de y . Portanto, obtém-se uma função implícita $f(x,y)$. Como os valores calculados para a pressão total são iguais para a função em x ou em y , então não há problema em utilizar a Equação (25) para encontrar os valores desejados de y para a construção dos diagramas.

A Equação (22) serve para a construção dos diagramas de equilíbrio referentes a P para diferentes sistemas, com o intuito de comparar os resultados obtidos através deste modelo com dados experimentais. É interessante notar que, ao utilizarmos $\beta = 0$, as curvas obtidas são exatamente iguais às obtidas considerando um sistema ideal. Utilizando a equação supracitada e a Equação (8), é possível obter a expressão abaixo que possibilita a obtenção dos gráficos de T .

$$p = \exp\left[\frac{\Delta H_2}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T}\right) + \beta x^2\right] p_2^0 (1 - x) + \exp\left[\frac{\Delta H_1}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right) + \beta(1-x)^2\right] p_1^0 x \quad (26)$$

Uma vez que os valores de p_1^0 e p_2^0 são constantes para determinada temperatura, e que a fração molar x_1 varia de 0 a 1, é necessário encontrar qual valor de β deve ser utilizado para o cálculo a partir da Equação (14), onde o termo α' é reescrito como β' . Como a soma entre x_1 e x_2 é igual a 1, podemos reescrever a Equação (14) de tal forma que tenhamos a seguinte equação de segundo grau.

$$G^{XS} = \beta' x_1 - \beta' x_1^2 \quad (27)$$

Utilizando como base dados de G^{XS} experimentais,^[50,51] é possível construir um gráfico de G^{XS} versus x e, através de uma regressão não linear, é possível encontrar valores para β' . É importante notar que, na realidade, o valor obtido diretamente por meio da regressão não é o valor real de β , que deve ser no máximo igual a dois, mas sim o valor de βRT . Esse método não fornece valores idênticos dos dois parâmetros β' da equação, apesar de serem muito próximos. Assim, foram desconsiderados os erros relativos para cada um deles e feita a média para que se pudesse utilizar um único valor do parâmetro.

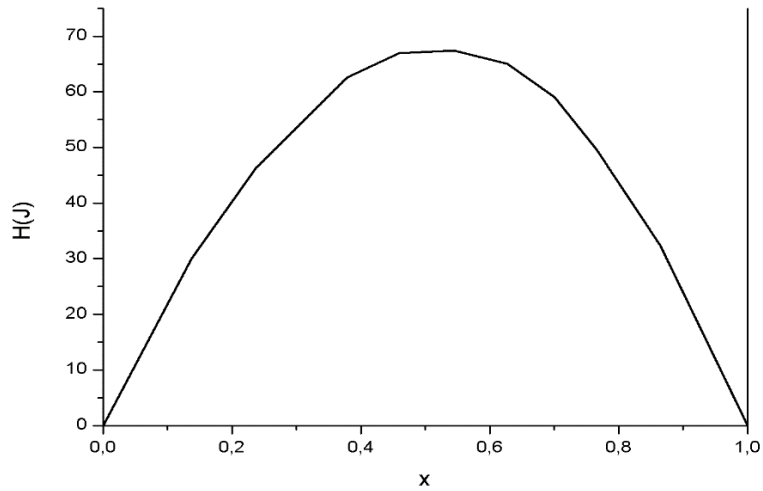


Figura 10. Curva de G^{XS} para o sistema B-T

Quanto mais deformada for a parábola, mais difícil é a obtenção de valores precisos para β , uma vez que a curva não se adequa muito bem à equação utilizada na regressão. Também deve-se frisar que existem outros formatos para essas curvas, dependendo da complexidade de interação entre os componentes. Nesses casos, a aplicação da regressão com a Equação (27) não é viável, uma vez que o erro seria muito grande (Figura 11).

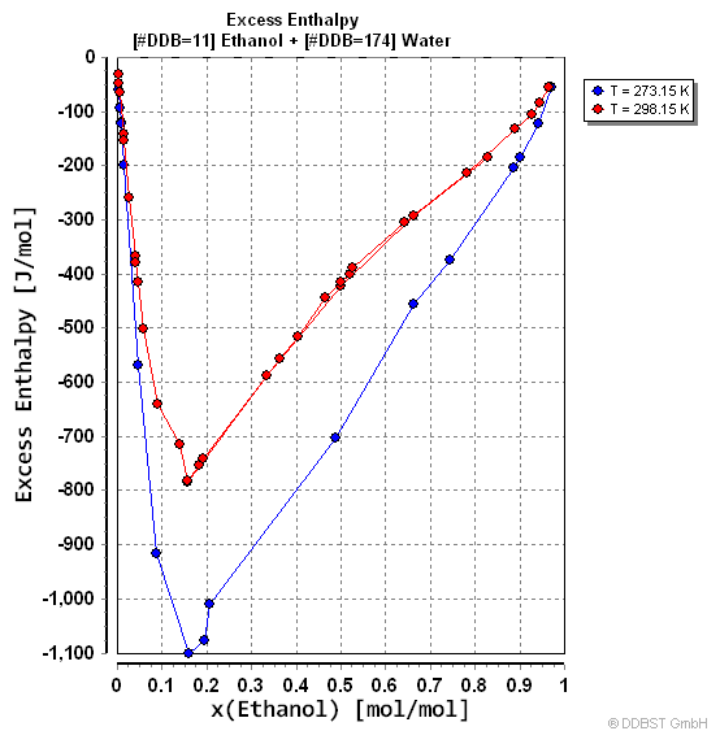


Figura 11. Gráficos de G^{XS} por x para o sistema etanol-água

Retirado de [51]

Após as análises dos diagramas de equilíbrio, utilizou-se o método de McCabe-Thiele para fazer um estudo relacionado à destilação dos sistemas analisados. Os gráficos xy foram obtidos a partir da Equação (25), utilizando para cada uma das misturas seus respectivos β . No mesmo gráfico foi feita a linha de 45°, para que fosse possível a construção das linhas de operação. Seguindo os passos seguintes do método, fez-se os degraus partindo da concentração do destilado, indo até a concentração do produto inferior. Normalmente utiliza-se uma relação entre R_{min} e R , dada a seguir:

$$R = \omega R_{min} \quad (28)$$

Onde o termo ω é um valor escolhido que, geralmente, pode variar de 1,2 até 1,5 na maioria das colunas convencionais. Mas por fatores econômicos e através da prática no dia a dia trabalhando com destilação, os engenheiros definiram o valor ótimo como sendo de 1,05 a 1,2.^[52] Os valores escolhidos para o multiplicador citado acima foram de 1,05 e 1,2 construindo-se, então, dois gráficos para cada um dos sistemas, o que possibilita fazer comparações entre o número de estágios em equilíbrio.

5. Resultados e Discussão

5.1 Diagramas de Equilíbrio

O primeiro sistema utilizado para construção dos gráficos a partir do modelo regular foi o de B-T, por ser considerado ideal, ou seja, as interações existentes do tipo B-B são iguais às do tipo T-T e B-T, fazendo com que a energia de excesso G^{XS} seja igual a zero. As imagens abaixo trazem os gráficos referentes aos dados desse sistema.

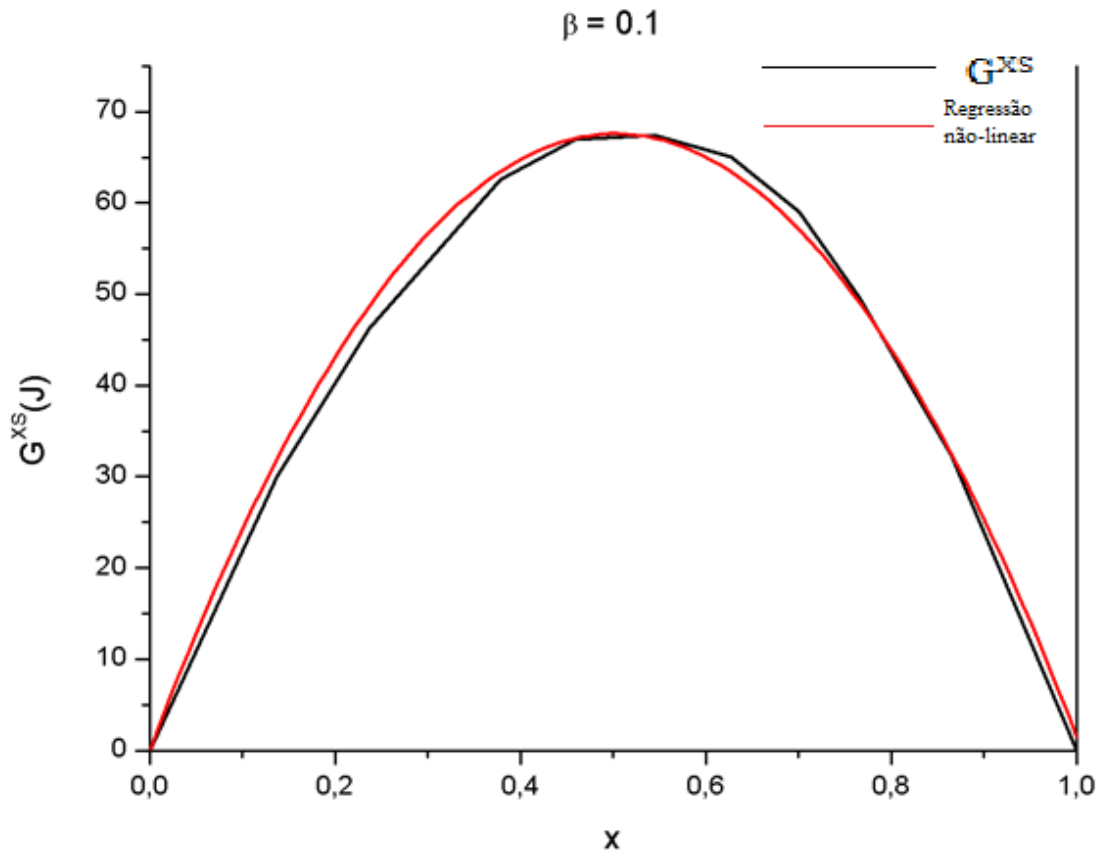


Figura 12. Curva de G^{XS} por fração molar com ajuste não linear (sistema B-T)

A partir da Figura 12 observa-se o resultado obtido para a regressão não linear para a energia livre de Gibbs de excesso do sistema B-T, com R^2 igual a 0,9991. A partir das informações obtidas foi possível calcular o valor de β , sendo igual a 0,1 para este sistema. Utilizando este valor e as Equações (22) e (26), fez-se a comparação dos gráficos do sistema acima, para os valores de β iguais a 0, considerando o modelo ideal e o encontrado a partir do gráfico acima.

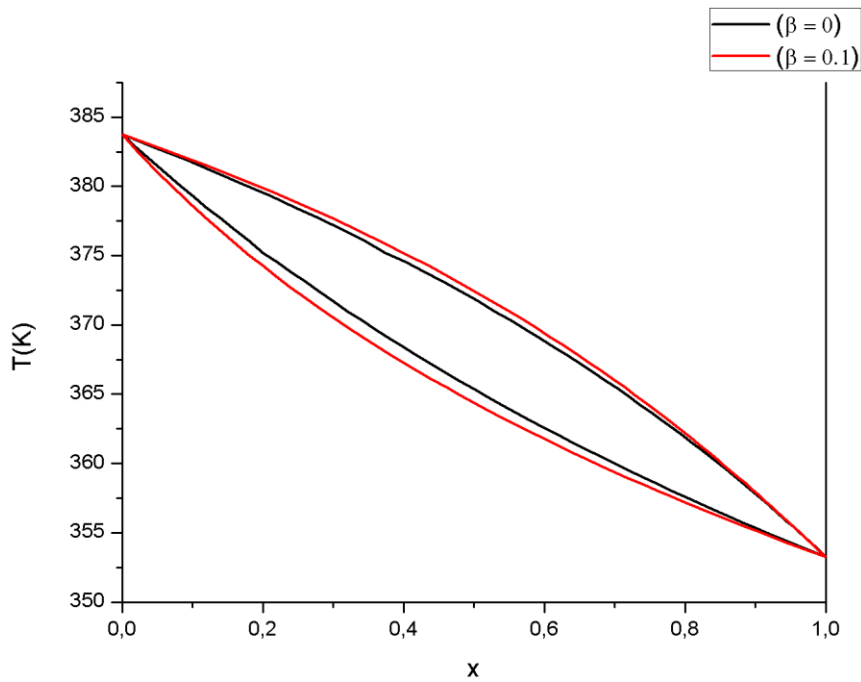


Figura 13. Diagrama de T para $\beta=0$ e $\beta=0,1$

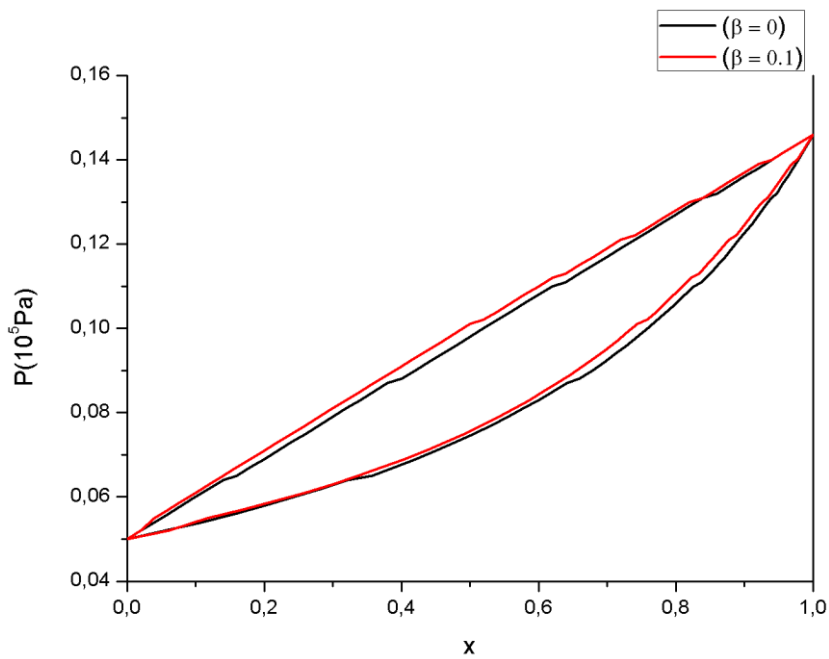


Figura 14. Diagrama de P para $\beta=0$ e $\beta=0,1$

É possível notar o desvio existente entre os modelos ideal e regular. Para as curvas em P, a diferença é um pouco menor do que em T. Considerando os desvios apresentados acima, percebe-se que, apesar de ter relativamente baixas energias de excesso ao longo da variação de fração molar, o sistema B-T apresenta desvio significativo quanto à idealidade. A seguir, comparou-se os resultados obtidos com dados experimentais.^[53]

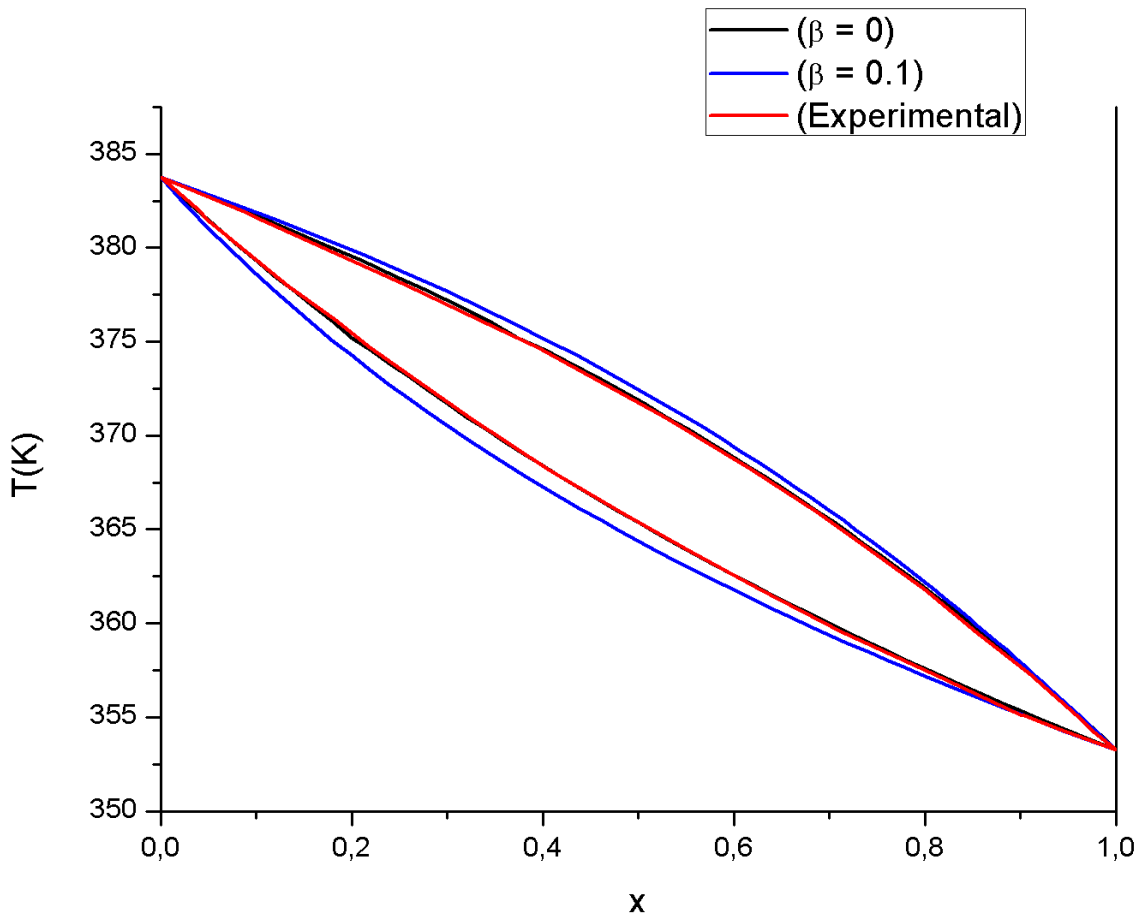


Figura 15. Comparação entre modelos teóricos e dados experimentais

A partir da Figura 15, percebe-se que os dados experimentais são praticamente idênticos aos obtidos pelo modelo ideal. Acredita-se que a diferença considerável entre o diagrama obtido para $\beta = 0,1$ e os já citados acima, não esteja no ajuste das energias G^{XS} , nem na função utilizada para obtenção dos diagramas, mas sim que os resultados experimentais sejam, na verdade, apenas aproximações a partir de dados já conhecidos para o sistema, considerando-o também como ideal. A falta de dados experimentais atuais dificultou a comparação efetiva dos resultados.

A seguir foi analisado o sistema E-M, por também estar próximo da idealidade. A partir dos dados de energia de excesso^[50,51] percebeu-se uma grande diferença em relação ao sistema B-T, e apesar do ajuste da regressão ter sido consideravelmente pior, o valor de β foi aproximadamente 15 vezes menor para o sistema E-M em relação ao anterior.

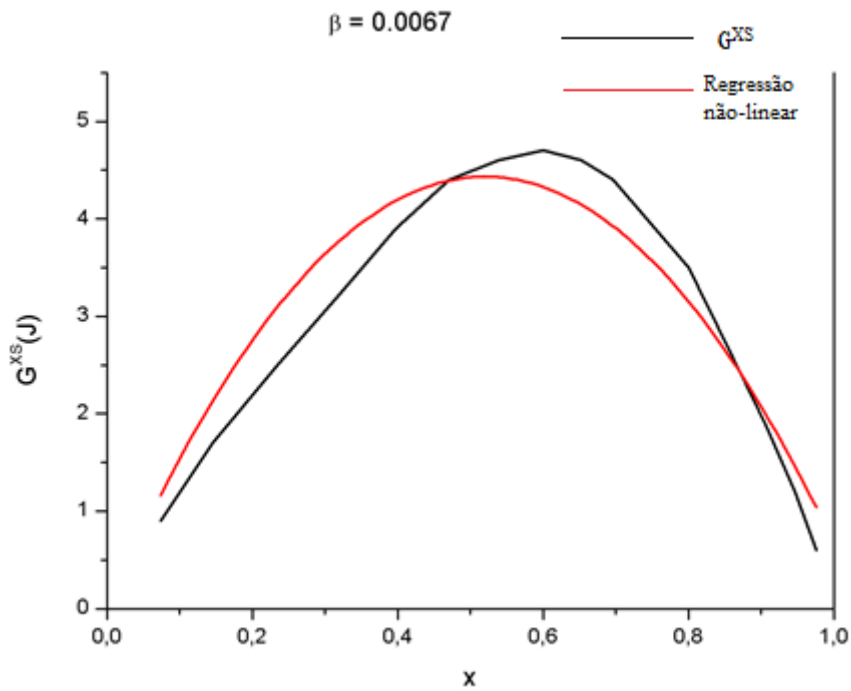


Figura 16. Gráfico de G^{XS} por fração molar para o sistema E-M

Essa diferença se dá pelo fato de as energias de excesso terem valores bem inferiores ao do sistema B-T, onde o pico da curva está aproximadamente em 67 joules, enquanto que para o sistema E-M o pico encontra-se em 4,7 joules. Portanto, quanto menores os valores das energias de excesso, menor será o valor de β para determinado sistema.

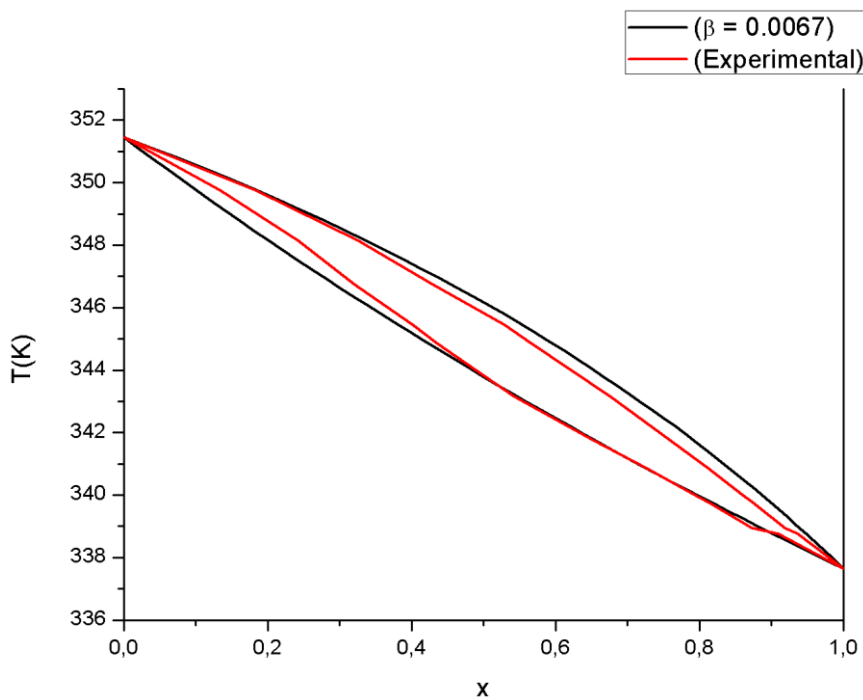


Figura 17. Comparação entre modelo regular e dados experimentais para o sistema E-M

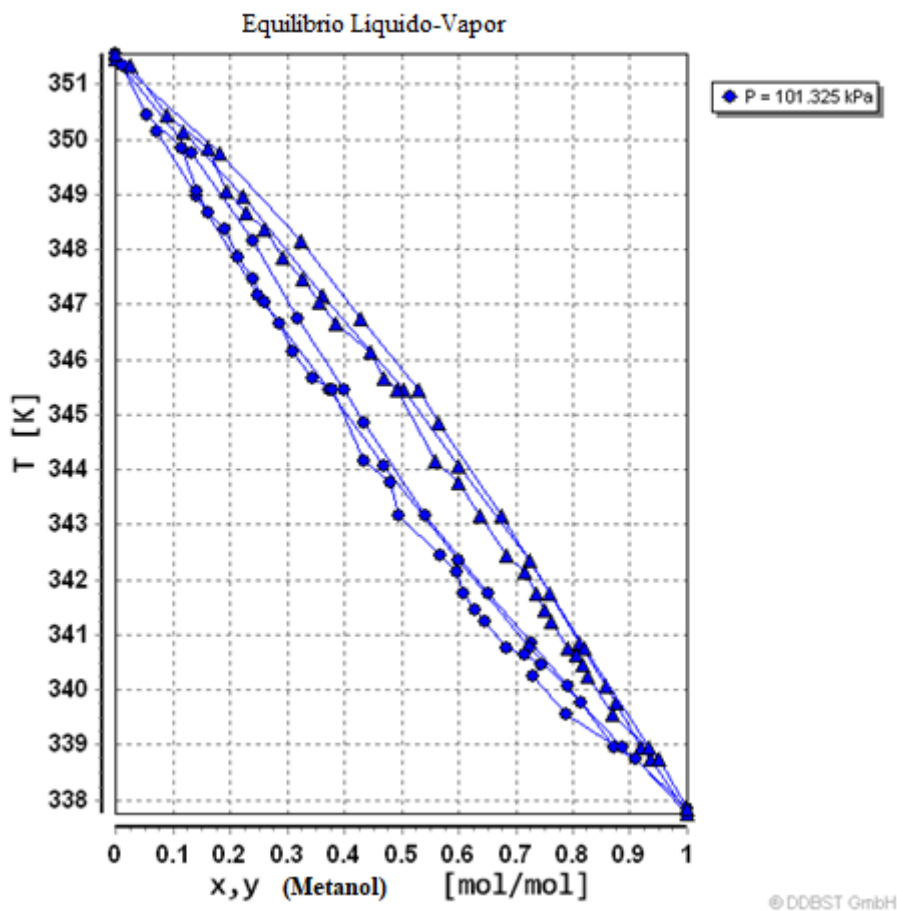


Figura 18. Medidas experimentais para o sistema E-M

Retirado de [51]

A Figura 17 mostra que o diagrama obtido através do modelo regular é muito próximo do experimental.^[53] Na maior parte dos pontos os gráficos se superpõem, apresentando desvios extremamente pequenos. Comparando com os dados experimentais na Figura 18, percebe-se que há considerável incerteza na medida dos valores, o que mostra que, mesmo com os desvios existentes, o modelo consegue representar de forma adequada o sistema E-M.

O terceiro sistema analisado foi o C-A, como é uma mistura azeotrópica espera-se que o valor de β seja relativamente alto, uma vez que a mistura apresenta valores consideravelmente mais altos de energia de excesso do que os dois sistemas anteriormente estudados.

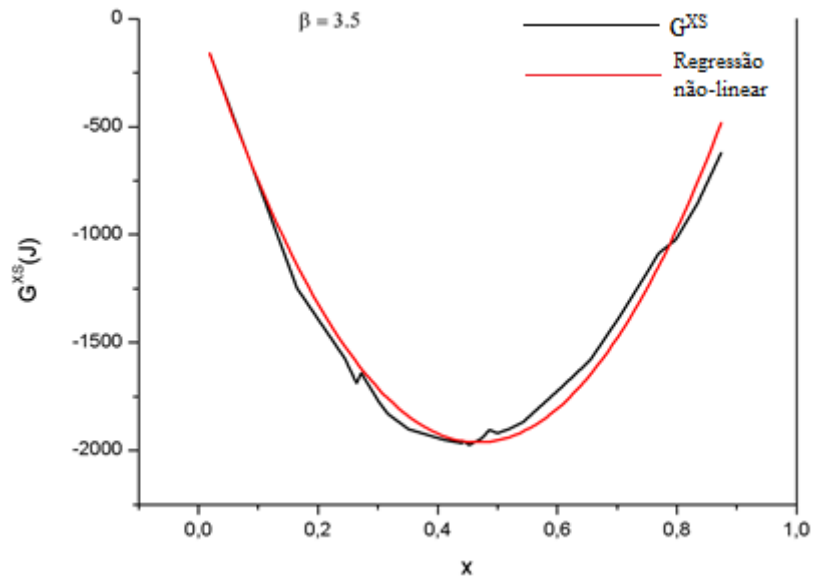


Figura 19. Gráfico de G^{XS} para o sistema C-A

Apesar de a regressão ter sido muito boa, apresentando R^2 de 0,998, os valores de G^{XS} são extremamente altos. Por esse motivo, o sistema C-A apresentou um valor de β igual a 3,5, bem acima do esperado, impossibilitando a construção do diagrama de equilíbrio para essa mistura. A Figura 20 mostra o que ocorre quando β é maior do que 2.

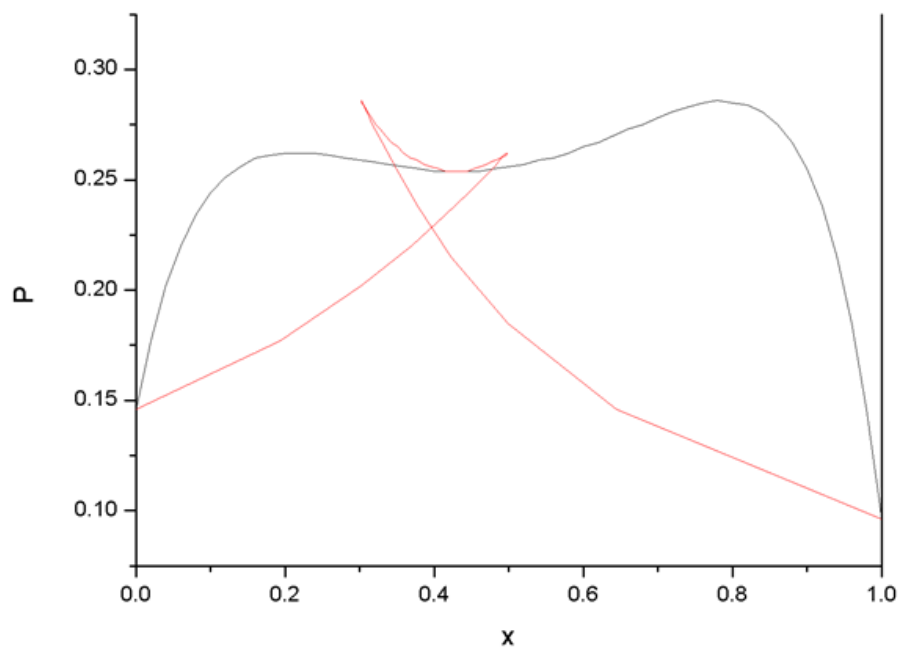


Figura 20. Diagrama obtido quando β é maior que 2

O quarto e último sistema analisado foi a mistura B-E, também azeotrópica. Da mesma forma que no azeótropo anterior, espera-se que o valor do parâmetro β esteja entre 1 e 2, já que caso seja menor que 1 o diagrama obtido será, obrigatoriamente, isomorfo. Já para o caso de β maior que 2, o diagrama obtido não apresenta significado físico algum, tornando inviável o estudo do sistema através da utilização do modelo regular, como mostrado pela Figura 20 acima. Observando-se os valores de G^{XS} deste sistema, estimou-se que, de fato, o valor de β estaria no intervalo desejado.

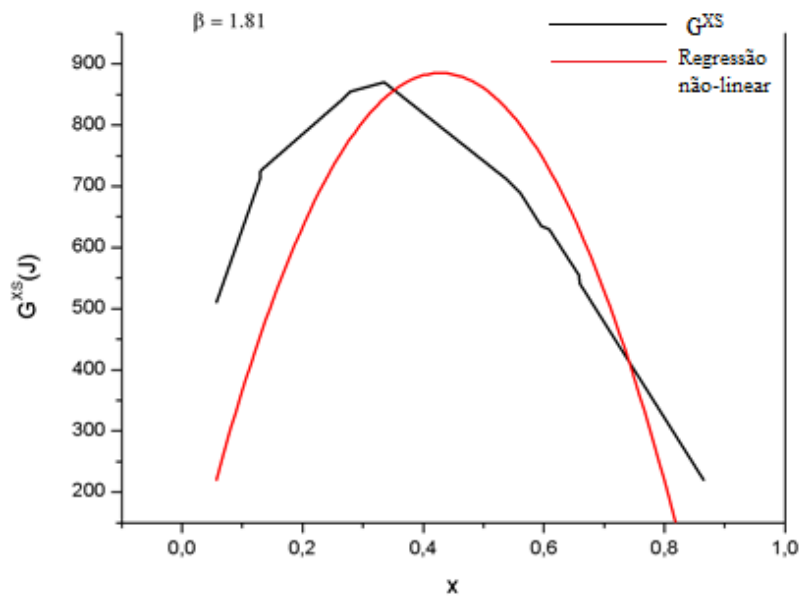


Figura 21. Gráfico de G^{XS} para o sistema B-E

Com um R^2 aproximadamente igual a 0,93, a regressão não linear para a mistura azeotrópica B-E foi a que menos se adequou à curva. Porém, por possuir energias de excessos cerca de 0,5 vezes menores que as do sistema C-A, foi possível obter um valor aceitável para o parâmetro β de 1,81. Uma vez obtido este valor, fez-se o mesmo procedimento utilizado nos dois primeiros sistemas estudados, construindo, então, os diagramas de equilíbrio. Diferente dos casos anteriores, foi possível comparar os diagramas tanto de pressão quanto de temperatura (P e T), apenas com uma pequena diferença na temperatura considerada para o gráfico de P.

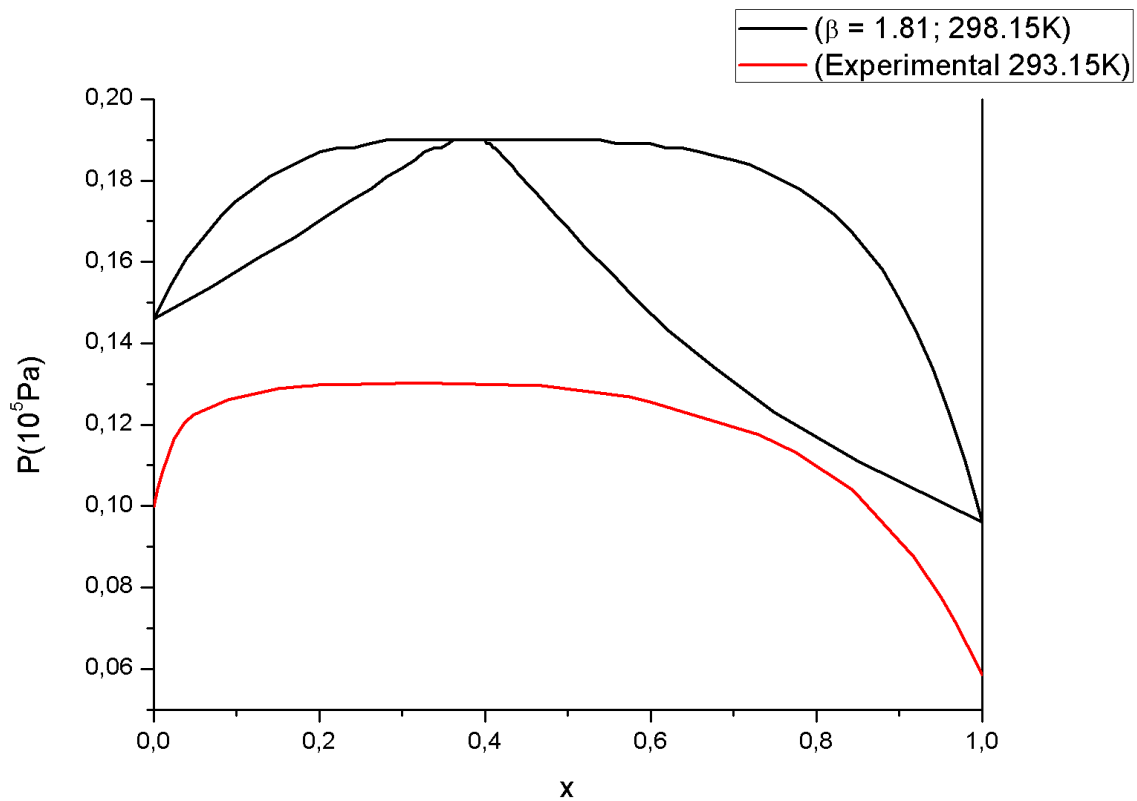


Figura 22. Diagrama de equilíbrio em P do sistema B-E

Comparando o diagrama utilizando β calculado através das energias G^{XS} a 298,15 K, com a parte superior do experimental a 293,15 K, nota-se uma grande semelhança no comportamento das curvas (parte superior do diagrama para o β calculado), mostrando como o modelo regular se adequa bem a determinados sistemas azeotrópicos, desde que as energias de excesso não sejam muito elevadas. Não foi possível comparar o resultado obtido através do modelo com diagramas experimentais na mesma temperatura por falta de dados, assim como não foi possível traçar a curva da fase vapor por falta de dados experimentais. Mesmo assim é possível notar o comportamento semelhante nas proximidades do ponto azeotrópico.

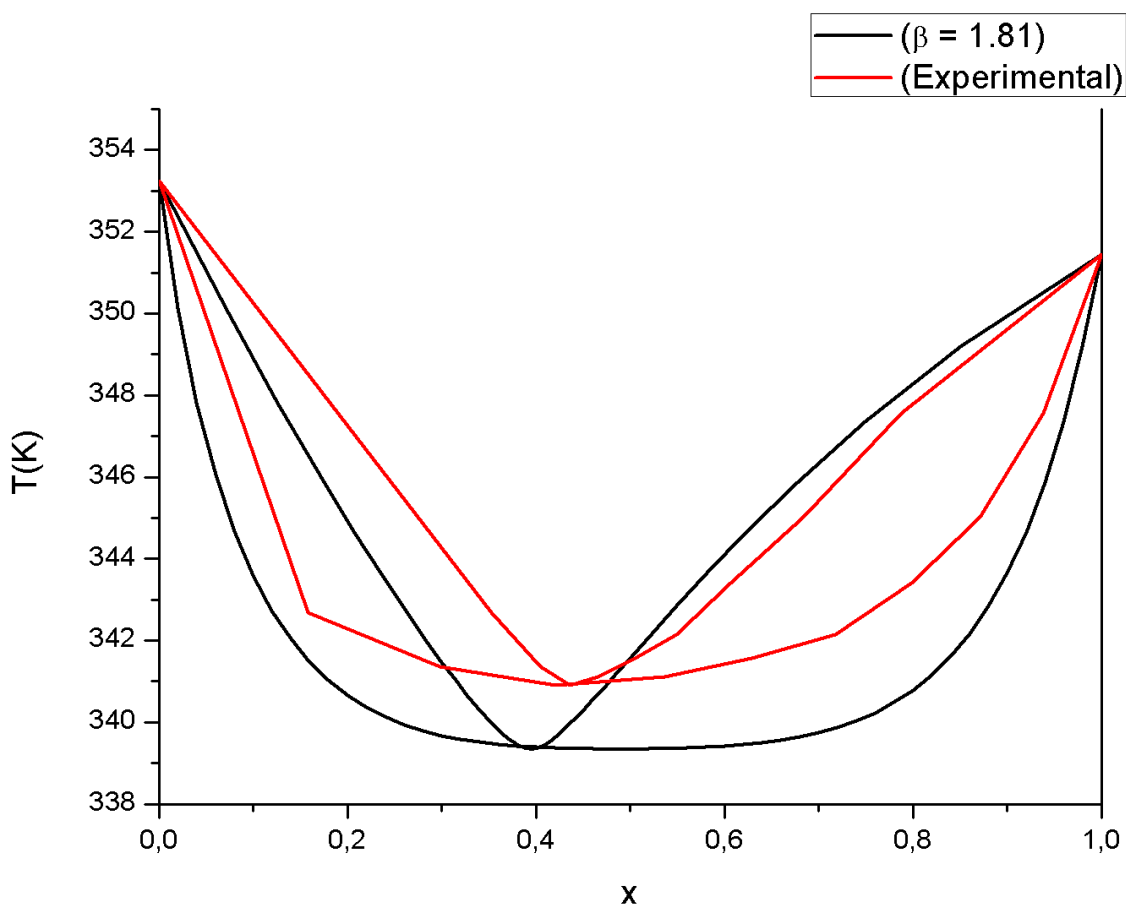


Figura 23. Diagrama de equilíbrio de T do sistema B-E

Já para o diagrama de T, as semelhanças são mais sutis ao se comparar o experimental com o obtido pelo modelo regular. O comportamento como um todo das curvas é bem semelhante, apesar de não haver uma forma tão próxima como é no diagrama anterior, e, mesmo com os pontos azeotrópicos parecendo extremamente distantes, através do uso de uma ferramenta do Origin 8, foi possível determinar os pontos exatos de cada curva, mostrando uma diferença de aproximadamente 0,04 para a fração molar e 1,6 para a temperatura. Portanto, as diferenças entre experimental e teórico não são extremamente discrepantes.

Também foi possível definir, através da Equação (24), regiões de ocorrência de cada tipo de diagrama (isomorfo crescente ou decrescente, azeótropos de máximo ou mínimo e posição do ponto azeotrópico antes ou depois de $x = 0,5$). Utilizando-se a equação citada acima foi possível encontrar relações entre $\ln(p_1^0/p_2^0)$, $-\ln(p_1^0/p_2^0)$ e β , gerando um gráfico que apresenta seis regiões separadas. A Figura 24 encontra-se abaixo com as áreas hachuradas. Sabendo que x varia apenas entre 0 e 1, podemos assumir as seguintes desigualdades para a Equação (24).

$\frac{\ln\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}\right)+\beta}{2\beta} < 1$ e $\frac{\ln\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}\right)+\beta}{2\beta} > 0$, que representam a região onde é possível ter um ponto azeotrópico. Para beta positivo tem-se que, $\ln\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}\right) < \beta$ e $-\ln\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}\right) < \beta$. Analogamente, para beta negativo, $\ln\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}\right) > -\beta$ e $-\ln\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}\right) > -\beta$.

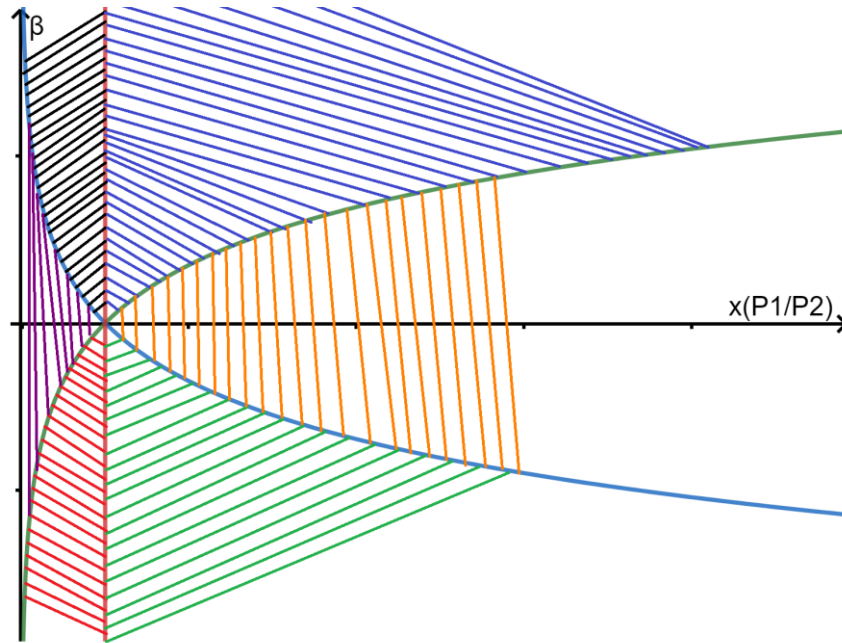


Figura 24. Gráfico relacionando $\ln(p_1^0/p_2^0)$, $-\ln(p_1^0/p_2^0)$ e β

Cada região apresenta um tipo de diagrama de equilíbrio distinto, onde as partes superior e inferior, representam azeotrópicos, e as partes centrais isomorfos. A área hachurada em azul representa os pontos nos quais o diagrama obtido será um azeótropo de máximo, com o ponto azeotrópico posicionado posteriormente a $x = 0,5$. Já a área preta, também representa azeótropo de máximo, porém, com ponto azeotrópico anterior a $x = 0,5$.

Analogamente, tanto a região verde quanto a vermelha representam azeótropos de mínimo, com pontos azeotrópicos, respectivamente, posterior e anterior a $x = 0,5$. Já a área laranja, representa diagramas isomorfos nos quais p_1^0 é maior que p_2^0 . E, por fim, a região roxa também representa isomorfo, mas quando p_1^0 é menor que p_2^0 .

A Figura 24 acima traz um caráter didático em relação aos diagramas de equilíbrio obtidos por meio do modelo regular. Esse caráter facilita a compreensão do impacto que o parâmetro β tem na obtenção dos diagramas, assim como os valores limites do mesmo para que haja transposição de um tipo de diagrama para outro.

5.2 Método de McCabe-Thiele

Para o método gráfico de McCabe-Thiele o primeiro sistema escolhido também foi o B-T, seguido do E-M e, por fim, o sistema B-E. A seguir, encontram-se os gráficos de cada um dos sistemas, considerando o termo ω da Equação (28) como sendo igual a 1,05 e também 1,2. Esses valores foram escolhidos para que se pudesse verificar se há diferença significativa no número de estágios teóricos para os sistemas estudados, para o menor e maior valor do ω .

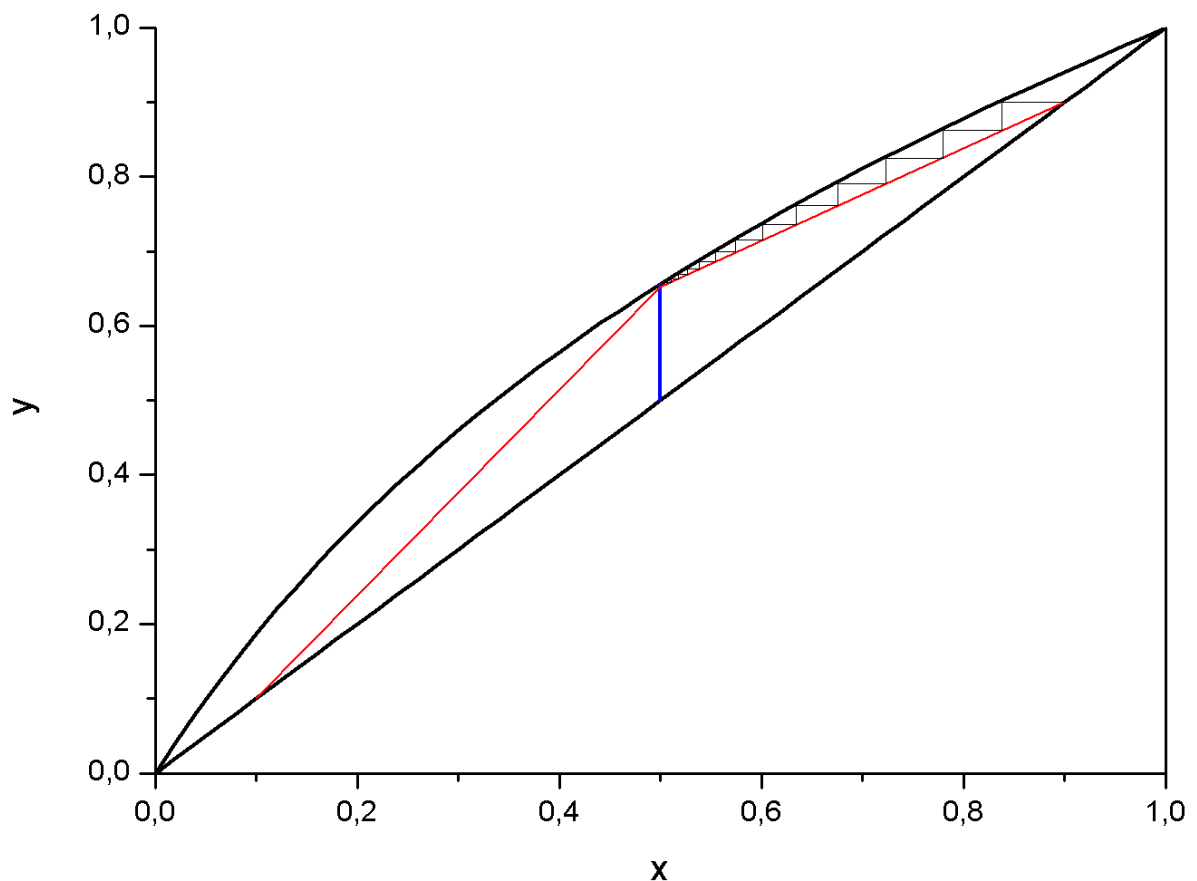


Figura 25. Diagrama com os estágios de equilíbrio para o sistema B-T ($\omega = 1,05$)

A Figura 25 mostra que seriam necessários infinitos estágios de equilíbrio para que fosse possível separar o sistema B-T quando ω é igual a 1,05. Comparando com a Figura 26 abaixo, percebe-se a presença de 17 estágios, onde o primeiro é o condensador e o último o resfriador, restando 15 estágios como pratos do interior da coluna. Isso ocorre porque o valor mais alto do ω diminui a inclinação das linhas de operação. Percebe-se como a pequena alteração de 1,05 para 1,2 influenciou o número de estágios. O fato de o sistema B-T ser tido como ideal e as interações serem

praticamente todas iguais, pode ser uma explicação do porque seria praticamente impossível separar o sistema na situação mostrada pela Figura 25.

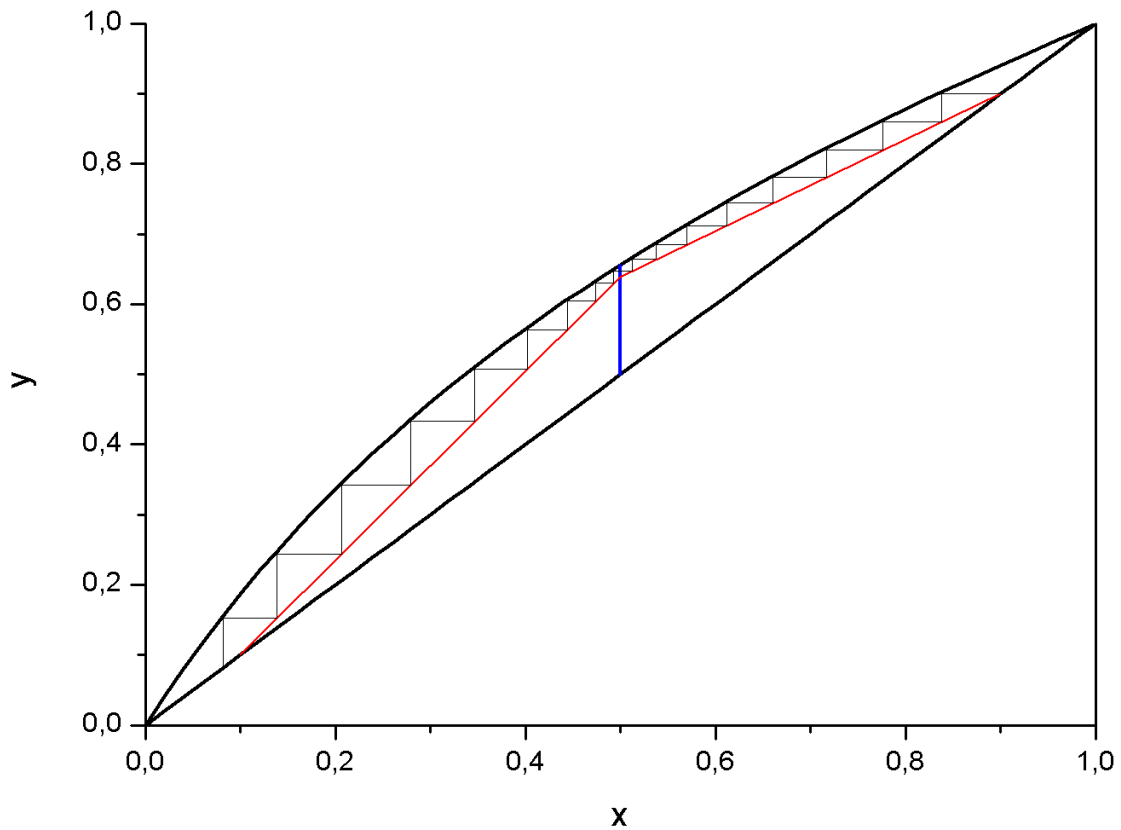


Figura 26. Diagrama com os estágios de equilíbrio para o sistema B-T ($\omega = 1,2$)

As Figuras 27 e 28 abaixo mostram a mesma diferença para o sistema E-M. A redução do número de estágios se dá pelo mesmo motivo que no sistema acima. Alterar ω de 1,05 para 1,2 trouxe uma mudança no número de estágios semelhante ao ocorrido com o sistema B-T. A mesma explicação pode ser usada nesse sistema para o resultado obtido com ω sendo igual a 1,05. Mas isso não significa que este efeito pode ser generalizado para todos os sistemas considerados ideias ou isomorfos. A presença de uma concavidade maior na curva xy pode alterar o impacto que o Fator tem ao utilizar o método gráfico de McCabe-Thiele.

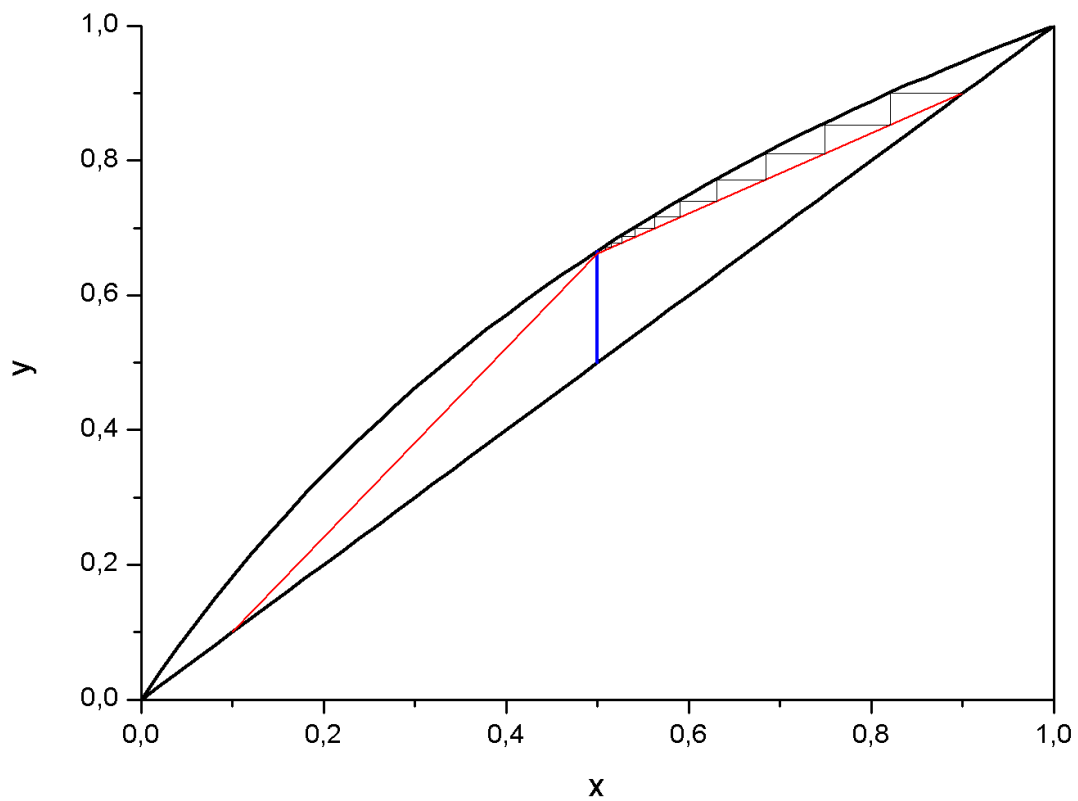


Figura 27. Diagrama com os estágios de equilíbrio para o sistema E-M ($\omega = 1,05$)

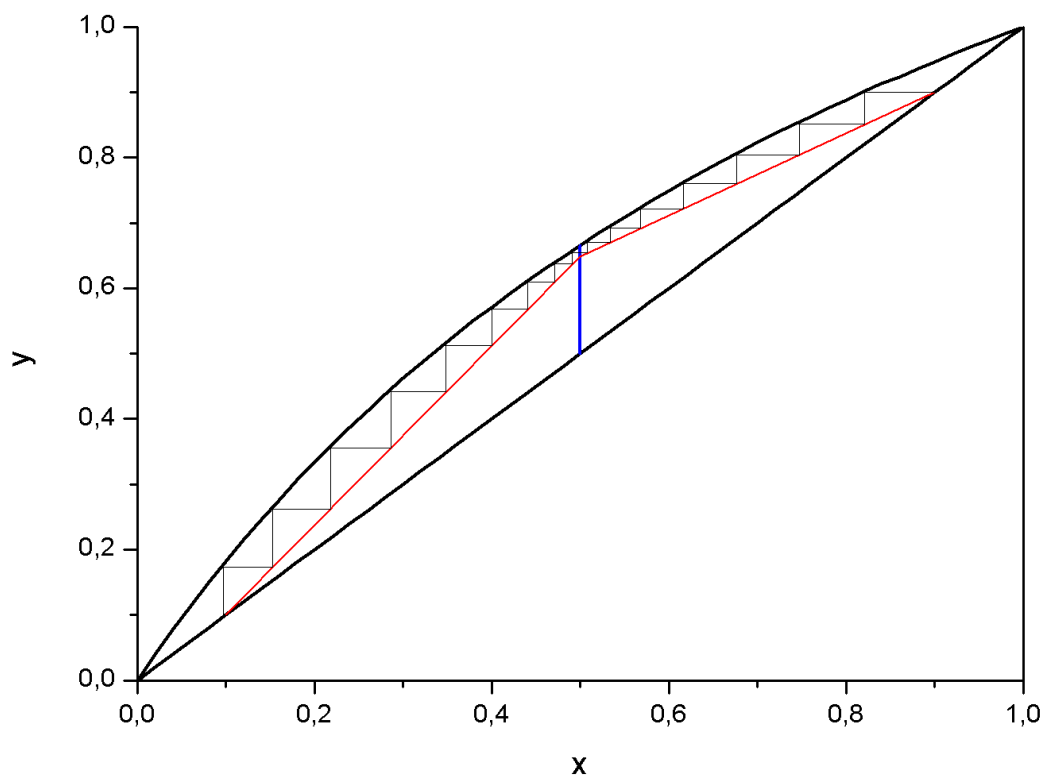


Figura 28. Diagrama com os estágios de equilíbrio para o sistema E-M ($\omega = 1,2$)

Já para o sistema B-E que é azeotrópico, o método só pode ser utilizado até o ponto azeotrópico da curva xy (Figuras 29 e 30), uma vez que a destilação comum não é capaz de ultrapassar a concentração do ponto de azeótropo.

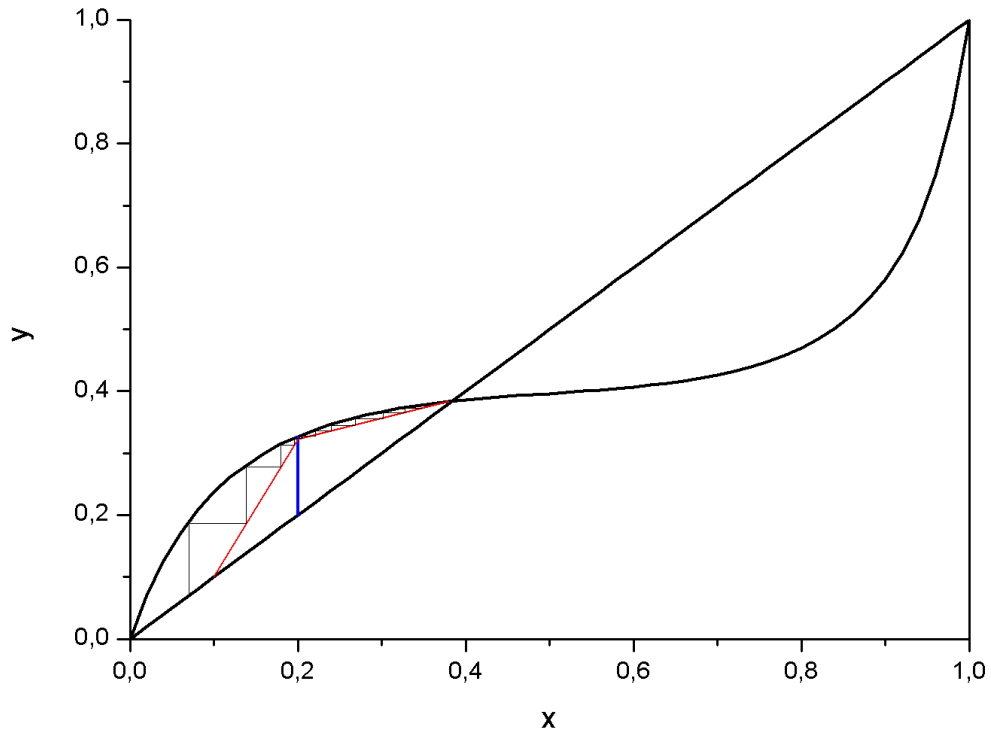


Figura 29. Diagrama com os estágios de equilíbrio para o sistema B-E ($\omega = 1,05$)

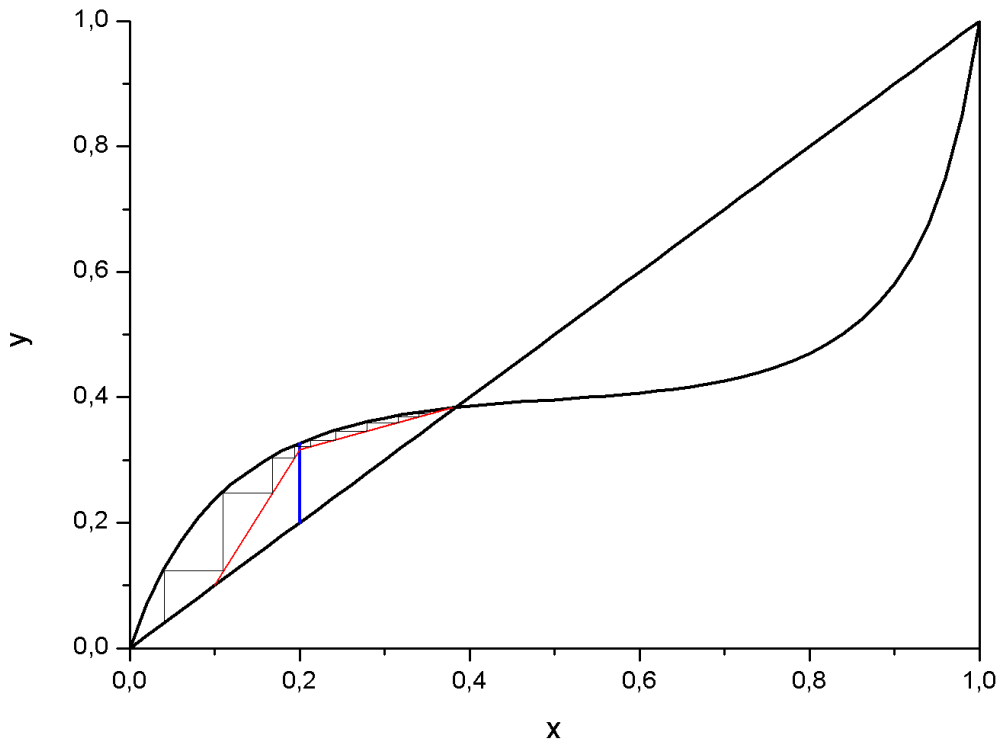


Figura 30. Diagrama com os estágios de equilíbrio para o sistema B-E ($\omega = 1,2$)

Para esse sistema, a mudança do ω de 1,05 para 1,2 mostrou variação no número de estágios de 9 para 8. É possível notar que com o aumento de ω , o número de estágios de equilíbrio diminuiu. Pode-se pensar então que, quanto maior o valor, melhor será já que a quantidade de estágios tende a diminuir mais ainda. Porém isso não é totalmente verdade, já que se a inclinação das retas diminuir demais até o ponto de encontro entre a linha q e a reta de 45° , significa refluxo máximo e conseqüentemente não há produtos.

As Figuras 31, 32 e 33 mostram o efeito de uma mudança mais drástica no valor do ω de 1,2 para 1,5. É possível observar que há a diminuição de quatro estágios para o sistema B-T, três estágios para o E-M e quatro estágios para o B-E. Analisando essa diminuição em porcentagem, tem-se para os sistemas B-T, E-M e B-E, respectivamente, a diminuição do número de estágios foi de 23,5%, 18,75% e 50%. Isso implica diminuição, nos mesmos valores, do custo total de construção da torre. Também é importante notar que ao se obter diminuição do número de estágios, conseqüentemente tem-se o aumento do refluxo. Para os três sistemas acima os aumentos percentuais foram todos iguais a 20%, apresentando um aumento da mesma proporção em relação ao refluxo. A partir de uma análise superficial, apenas em relação às porcentagens, percebe-se que seria vantajoso utilizar o valor de 1,5 para os sistemas B-T e B-E, uma vez que a diminuição percentual no número de estágios foi maior do que o aumento do refluxo. Já para o sistema E-M, o aumento percentual do refluxo foi maior que a diminuição do número de estágios, implicando que o aumento do valor total do refluxo não seja compensado pela diminuição do custo de construção da torre. Mas esse tipo de análise não é suficiente para afirmar se há vantagem econômica de fato ou não, uma vez que os custos relacionados à construção da torre são diferentes dos custos relacionados ao refluxo. Deve-se levar em conta também o fato de que, quanto maior for o refluxo, haverá maior repetição de passagem de material dentro da coluna, implicando maior tempo de utilização do equipamento e, conseqüentemente, maior gasto de energia.

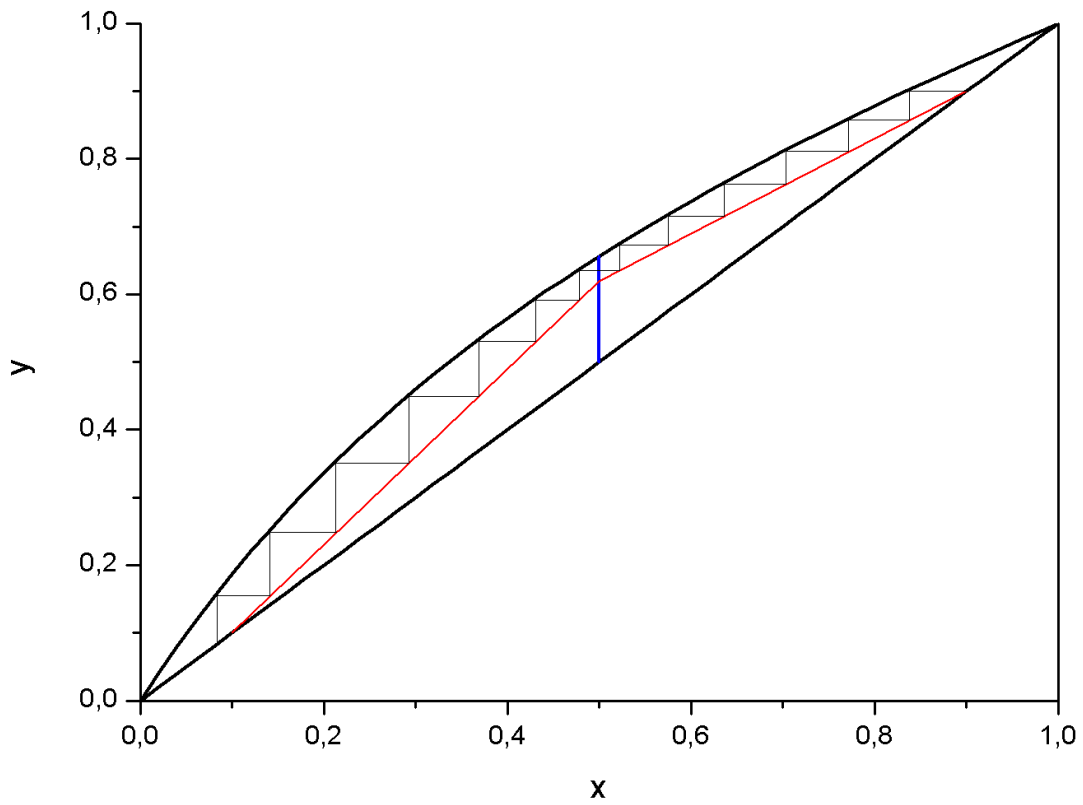


Figura 31. Diagrama com os estágios de equilíbrio para o sistema B-T ($\omega = 1,5$)

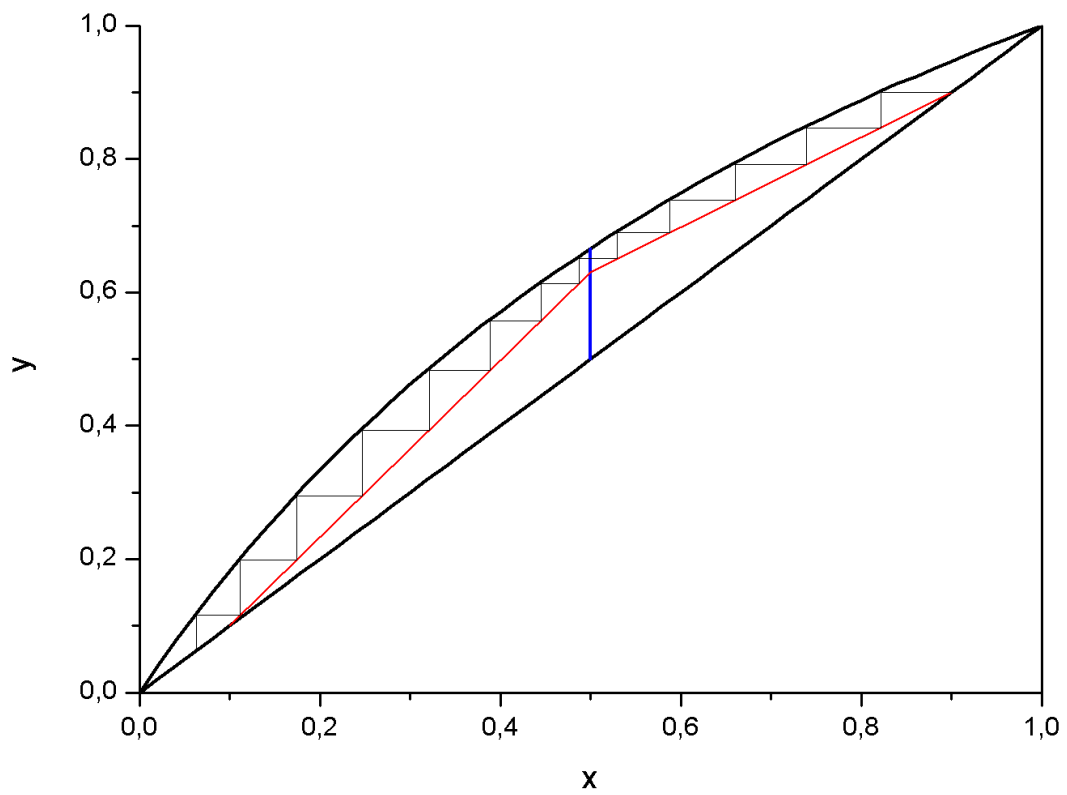


Figura 32. Diagrama com os estágios de equilíbrio para o sistema E-M ($\omega = 1,5$)

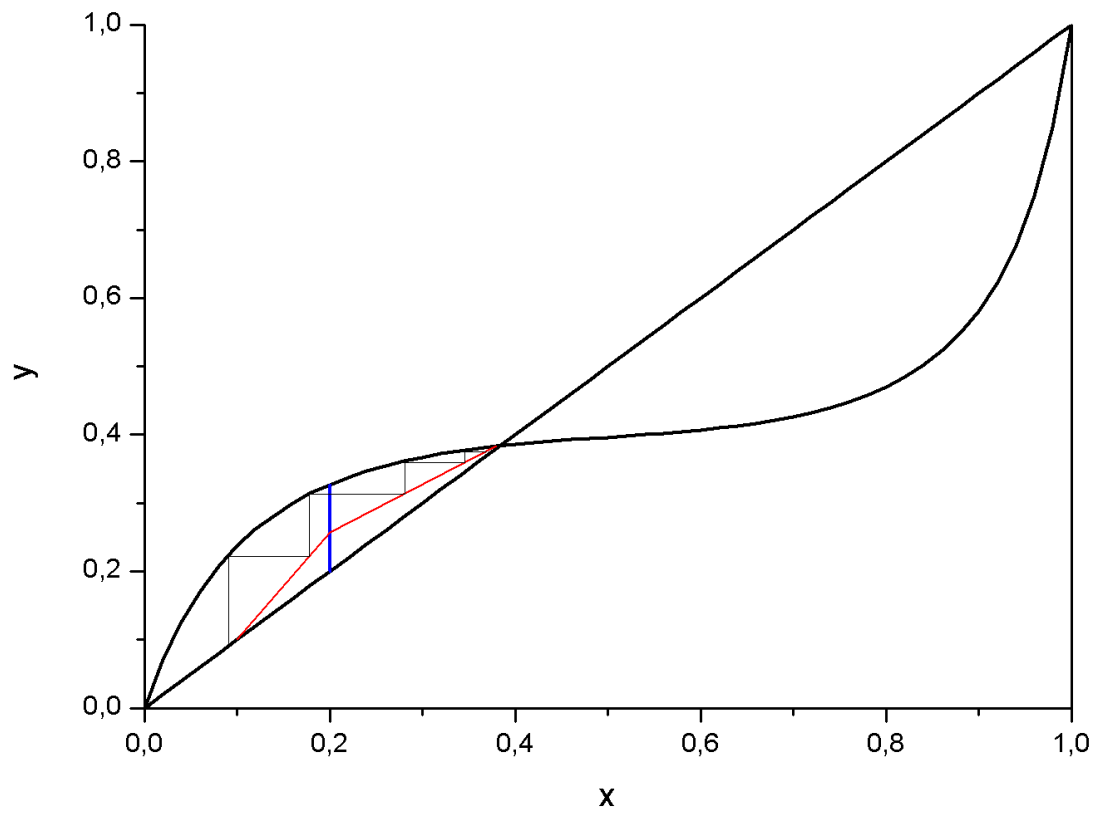


Figura 33. Diagrama com os estágios de equilíbrio para o sistema B-E ($\omega = 1,5$)

6. Conclusão e Perspectivas

A partir dos diagramas de equilíbrio obtidos com a utilização das equações descritas pelo modelo regular, foi possível perceber que para ambos os sistemas considerados ideais, o resultado foi muito próximo do experimental. Apesar de o sistema B-T ter demonstrado uma diferença maior do que o E-M ao se comparar os diagramas, acredita-se que tal resultado não deixa de demonstrar como o modelo se adequa bem à realidade. As incertezas presentes nas medidas experimentais para o sistema E-M, além de confirmar que existe uma faixa aceitável para os dados, também evidencia a sofisticação presente no modelo regular, o que permite cálculos e previsões extremamente próximos ao que é esperado de fato.

Já para os sistemas azeotrópicos, deve-se ter um pouco mais de cautela, uma vez que os valores de β dependem explicitamente das energias de excesso. O modelo apresenta boas aproximações para os valores do parâmetro, considerando o comportamento aproximadamente parabólico das curvas de G^{XS} , e os valores absolutos de tal energia. Todavia, deve-se ter em mente que o modelo não é, por si só, suficiente para descrever todas as misturas azeotrópicas. Para outros casos mais complexos ou com energias de excesso mais elevadas, assim como o sistema C-A, deve-se utilizar equações mais sofisticadas que possam descrever melhor o comportamento das curvas e, conseqüentemente, melhores valores de β . Também foi possível definir os casos nos quais se obtém cada tipo de diagrama, possibilitando uma previsão do formato do gráfico a partir dos valores das pressões de vapor dos componentes puros e de β .

A utilização do método de McCabe-Thiele possibilitou verificar como a alteração do termo ω da Equação (28) influencia o número de estágios de equilíbrio para cada um dos sistemas. Para as misturas dadas como ideais, a alteração de 0,15 (1,05 para 1,2) apresentou uma mudança drástica saindo de infinitos estágios para menos de 18, já para a variação igual a 0,3 (1,2 para 1,5), houve diminuição em 4 e 3 estágios para os sistemas B-T e E-M, respectivamente. Já para o sistema azeotrópico, houve mudança no número de estágios de 9 para 8 na variação de 1,05 para 1,2, e de 8 para 4 na segunda, de 1,2 para 1,5. Assim, foi possível observar como o método pode ser aplicado para obtenção do número de estágios teóricos, assim como a variação do número de estágios, do refluxo e a possível influência dessas variações no custo da torre e do processo. Além disso, também é possível observar os aumentos e diminuições percentuais do refluxo e do número de estágios para que seja feito um estudo econômico

mais aprofundado, permitindo assim uma melhor compreensão do impacto financeiro que cada uma dessas alterações teria para o processo.

7. Referências

1. YOUNG, A.F.; MAGALHÃES, G.D.B.; PESSOA, F.L.P.; AHÓN,V.R.R. Vapor-liquid equilibrium of binary systems with EoS/GE models at low pressure: Revisiting the Heidemann-Kokal Mixing Rule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 466, p. 89-102, 2018
2. YOUNG, A.F.; PESSOA, F.L.P.; AHÓN,V.R.R. Comparison of 20 alpha functions applied in the peng-robinson equation of state for vapor pressure estimation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n.22, p. 6506-6516, 2016
3. YOUNG, A.F.; PESSOA, F.L.P.; AHÓN,V.R.R. Comparison of volume translation and co-volume functions applied in the Peng-Robinson EoS for volumetric corrections. **Fluid Phase Equilibria**, v. 435, p. 73-87, 2017
4. KONTOGEORGIS, G.M.; FOLAS, G.K. **Thermodynamic Models for Industrial Applications: from Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories**. Reino Unido, Wiley-Blackwell, 2010
5. VIDAL, J. Mixing rules and excess properties in cubic equations of state. **Chemical Engineering Science**, v.33, n.6, p. 787-791, 1978
6. HURON, M.J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v.3, n.4, p. 255-271, 1979
7. HICHIRI, M.; BESBES, R.; TRABELSI, Z.; OUERFELLI, N.; KHATTECH, I. Isobaric vapour-liquid phase diagram and excess properties for the binary system 1,4-dioxane + water at 298.15 K, 318.15 K and 338.15 K. **Journal Physics and Chemistry of Liquids**, v. 52, n.3, p. 373-387, 2014
8. EDWARD, J.T; FARRELL, P.G; SHAHIDI, F. Partial molar volumes of organic compounds in water. Part 1. – Ethers, ketones, esters and alcohols. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 73, p. 705-714, 1977
9. TASKER, I.R; SPITZER, J.J.; SURI, S.K.; WOOD, R.H. Volumetric properties of some aqueous nonelectrolyte solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.28, n.2, p. 266-275, 1983
10. SMITH, E.R.; WOJCIECHOWSKI, M. Boiling-point-composition diagram of the system dioxane-water. **National Bureau Standards**, v.18 n. , p. 461-465, 1937

11. SCHNEIDER, C.H.; LYNCH, C.C. The ternary system: dioxane-ethanol-water. **American Chemical Society**, v.65, n.6, p. 1063-1066, 1943
12. EL-SAYED, H.E.M.; ASFOUR, A.A. Viscometric and Volumetric Properties of 10 Regular Binary Systems at 308.15K and 313.15K. **International Journal of Thermophysics**, v.30, p. 1173-1790, 2009
13. ASFOUR, A.A. **Mutual and intra-(self-) diffusion coefficient and viscosities of binary liquid solutions at 25.00 °C**. 1980. Tese de doutorado. - Universidade de Waterloo, Canadá, 1980
14. ASFOUR, A.A.; COOPER, E.F.; WU, J.; ZAHRAN, R.R. Prediction of the McAllister model parameters from pure component properties for liquid binary n-alkane systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.30, n.7, p. 1666-1669, 1990
15. NAESI, H.; ASFOUR, A.A. Prediction of the McAllister Model Parameters from Pure Component Properties of Regular Binary Liquid Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.37, n.12, p. 4893-4897, 1998
16. NHAESI, H.; ASFOUR, A.A. Prediction of the viscosity of multi-component liquid mixtures: a generalized McAllister three-body interaction model. **Chemical Engineering Science**, v.55, n.15, p. 2861-2873, 2000
17. TEJA, A. S.; RICE, P. Generalized corresponding states method for the viscosities of liquid mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v.20, n.1, p. 77-81, 1981
18. CAO, W.; KNUDSEN, K.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Group-contribution viscosity predictions of liquid mixtures using UNIFAC-VLE parameters. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n.9, p. 2088-2092, 1993
19. ALLAN, J.M.; TEJA, A.S. Correlation and prediction of the viscosity of defined and undefined hydrocarbon liquids. **Canadian Journal Chemical Engineering**, v. 69, n.4, p. 986-991, 1991
20. CHANG, L.; LIU, X. Non-equilibrium stage based modeling of heat integrated air separation columns. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 73-81, 2014

21. EGGER, T.; HILLER, C.; FIEG, G. Experimental Studies of a Petlyuk Column and Validation of a Non-Equilibrium Stage Model. **Chemical Engineering Technology**, v. 41, n.4, p. 827-835, 2018
22. STANDART, G. Studies on distillation -- V: Generalized definition of a theoretical plate or stage of contacting equipment. **Chemical Engineering Science**, v. 20, n.6, p. 611-622, 1965
23. ONDA, K.; SADA, E.; TAKAGASHI, K.; MUKHTAR, S. A. Plate and Column Efficiencies of Continuous Rectifying Columns for Binary Mixtures. **AIChE Journal**, v. 17, n.5, p. 1141-1152, 1971
24. ONDA, K.. The effect of liquid mixing on the number of plates in distillation column. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, vol.7, n.5, p.386-388, 1974
25. MAH, R.S.H.; NICHOLAS, J.J.; WODNIK, R.B. Distillation with secondary reflux and vaporization – comparative evaluation. **AIChE Journal**, v. 23, n.5, p.651-658, 1977
26. FITZMORRIS, R.E.; MAH, R.S.H. Improving distillation column design using thermodynamic availability analysis. **AIChE Journal**, v. 26, n.2, p. 265-273, 1980
27. SHIMIZU, K.; MAH, R.S.H. Dynamic characteristics of binary Srv distillation systems. **Computers Chemical Engineering**, v. 7, n.2, p. 105-122, 1983
28. KAIBEL, G. Distillation columns with vertical partitions. **Chemical Engineering Technology**, v.10, n.1, p. 92-98, 1987
29. SPENCER, C.; PLANA RUIZ, F.J. Consider dividing wall distillation to separate solvents. **Hydrocarbon Process**, v. 84, p. 90-94, 2005
30. FIDKOWSKI, Z. T.; KROLOKOWSKI, L. Thermally coupled system of distillation columns: Optimization procedure. **AIChE Journal**, v. 32, n.4, p. 537-546, 1986
31. FIDKOWSKI, Z. T.; KROLOKOWSKI, L. Minimum energy requirements of thermally coupled distillation systems. **AIChE Journal**, v. 33, n.4, p. 643-653, 1987
32. GLINOS, K.; MALONE, M. F. Optimality Regions for Complex Column Alternatives in Distillation Systems. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 66, n.3, p. 229-240, 1988

33. OLIVEIRA, A. S. D. **Curvas de Energia Livre**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. Disponível em: <https://pt.slideshare.net/Engenharia.de.Superficies/curvas-de-energia-livre>. Acesso em: 07 de janeiro 2019.
34. CASTELLAN, G. W. **Physical Chemistry**. 3. ed. Massachusetts: Addison Wesley, 1983.
35. FRANZER, S. **Two component system**. Universidade Estadual da Carolina do Norte. Raleigh. Disponível em: http://www4.ncsu.edu/~franzen/public_html/CH433/lecture/Two_component_systems_h.pdf. Acesso em: 20 de dezembro 2018.
36. *Destilação azeotrópica* Disponível em: <https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/destilacao-azeotropica> Acesso em: 06/01/2019.
37. GASKELL, D. R. **Introduction to Metallurgical Thermodynamics**. 1. ed. Nova York: McGraw-Hill Book Corporation, 1973.
38. SIQUEIRA, R. N. C., **Modelagem termodinâmica de escórias contendo TiO₂: modelo quasi-químico modificado de Kapoor-Frohberg-Gaye**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia metalúrgica e Materiais)-PUC do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
39. LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**. 4. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1995.
40. VIEIRA, F. M. C. **Construção de diagramas de equilíbrio binário: modelos ideal e regular**. 1984. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1984
41. KISTER, H. Z. **Distillation Design**, 1. ed. Nova York: McGraw-Hill Education, 1992.
42. HASELDEN, G. G. IN: SNOWDEN, P. N. **Practical Distillation: A Post Experience Course**. Reino Unido: Universidade de Leeds, 1981
43. WESSELINGH, J. A. Non-Equilibrium Modelling of Distillation, **Chemical Engineering Research and Design**, v.75, n.6, p.529-538, 1997.
44. SYEDA, S. R.; AFACAN, A.; CHUANG, K. T. A Fundamental Model for Prediction of Sieve Tray Efficiency. **Chemical Engineering Research and Design**, v.85, n.2, p.269-277, 2007.

45. MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1993.
46. PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1997.
47. <https://www.ptc.com/pt>
48. <http://maxima.sourceforge.net>
49. <https://www.originlab.com>
50. CIBULKA, I.; FONTAINE, J. C.; SOSNKOWSKA, K.; KEHIAIAN, H. V. **Heats of Mixing, Vapor-Liquid Equilibrium, and Volumetric Properties of Mixtures and Solutions: subvolume B Binary liquid systems of nonelectrolytes II**. 1. ed. Nova York: Springer, 2012.
51. DORTMUND Data Bank. **Excess Enthalpies**. 2018 Disponível em: <http://www.ddbst.com/en/EED/HE/HEindex.php>. Acesso em: 07 de janeiro 2019.
52. COKER, A. K. **Fortran Programs for Chemical Process Design, Analysis, and Simulation**, 1. ed. Estados Unidos: Gulf Professional Publishing, 1995.
53. HALA, E.; WICHTERLE, I.; POLAK, J.; BOUBLIK, T. **Vapour-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures**, 1. ed. Oxford: Pergamon Press, 1968.
54. KING, J. K., **Separation Processes**, 2. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1980.
55. KISTER, H. Z., **Distillation Troubleshooting**, 1. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
56. RAVI, R., A Rigorous Analysis of McCabe-Thiele Assumptions and Their Consequences: Critical Role of Parallel Enthalpy Lines, **Chemical Engineering Communications**, v.193, n.1, p.55-68, 2006.
57. HORSLEY, L.H. Azeotropic Data. IN: HORSLEY, L.H. **Azeotropic Data: Advanced in Chemistry Series 6**. Washington, DC: American Chemical Society, 1973
58. ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; TAKAHASHI, K. Column Efficiencies of Rectifying Column with Liquid Mixing on Plate, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.5, n.1, p.13-19, 1972.
59. GOODWIN, R. D. Benzene Thermophysical Properties from 279 to 900 K at Pressures to 1000 Bar, **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v.17, n.4, p.1541, 1988.

60. GOODWIN, R. D. Toluene Thermophysical Properties from 178 to 800 K at Pressures to 1000 Bar, **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v.18, n.4, p.1565, 1989.
61. STEVANOVIC, J. S. Murphree, Hausen, Vaporization, and Overall Efficiencies in Binary Distillation of Associated Systems, **Separation Science and Technology**, v.19, n.4-5, p.283-295, 1984.
62. THOMAS, G. B.; WEIR, M. D.; HASS, J.; GIORDANO, F. R. **Thomas' Calculus**, 11. ed. Londres: Pearson, 2005.
63. HILDEBRAND, J. H. A quantitative treatment of deviations from Raoult's Law, **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.13, n.5, p.267-272, 1927.
64. DUFFY, G. **The McCabe-Thiele Graphical Design Method**. Instituto de Tecnologia de Dublin. Irlanda. Disponível em: <http://eleceng.dit.ie/gavin/Distillation/McCabe%20Thiele.pdf>. Acesso em: 07 de janeiro 2019.
65. ONDA, K.; SADA, E.; TAKAHASHI, K.; MUKHTAR, S. A. Plate and Column Efficiencies of Continuous Rectifying Columns for Binary Mixtures, **AIChE Journal**, v.17, n.5, p.1141-1152, 1971.
66. ECKERT, E.; VANEK, T. Some aspects of rate-based modelling and simulation of three-phase distillation columns. **Computers & Chemical Engineering**, v.25, n.4-6, p.603-612, 2001.
67. STANDART, G. Studies on distillation: Generalized definition of a theoretical plate or stage of contacting equipment, **Chemical Engineering Science**, v. 20, n.6, p.611-622, 1965.
68. ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; TAKAHASHI, K.; MATSUOKA, H. The effect of liquid mixing on the number of plates in distillation column, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.7, n.5, p.387-388, 1974.
69. HUGGINS, J. W. **Three-phase equilibrium calculations using modified Chao-Seader procedures**. 1965. 49 f. Dissertação (Mestrado em Ciência)-Universidade Estadual de Oklahoma, Stillwater, 1977.