

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ – CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

FELIPE DE OLIVEIRA BRITO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO, TEMPERATURA E CONDIÇÕES
DE OPERAÇÃO SOBRE UM SISTEMA DE DESTILAÇÃO FRACIONADA DE UMA
SOLUÇÃO GLICERINOSA PROVENIENTE DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO
DE BIODIESEL**

FORTALEZA
2010

FELIPE DE OLIVEIRA BRITO

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO, TEMPERATURA E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO SOBRE UM SISTEMA DE DESTILAÇÃO FRACIONADA DE UMA SOLUÇÃO GLICERINOSA PROVENIENTE DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de processos químicos.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

FORTALEZA
2010

FELIPE DE OLIVEIRA BRITO

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO, TEMPERATURA E CONDIÇÕES DE
OPERAÇÃO SOBRE UM SISTEMA DE DESTILAÇÃO FRACIONADA DE UMA
SOLUÇÃO GLICERINOSA PROVENIENTE DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE
BIODIESEL


Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em
Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de processos químicos.

Aprovado em 29/03/2010.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes (Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. MSc. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Federal do Ceará – UFC

A todos aqueles que posso chamar de amigos

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Deus pelo dom da vida e por me dar força para superar os momentos de dificuldade.

Gostaria de agradecer também aos meus pais, meu irmão e familiares mais próximos por todo o apoio que me foi dado, não somente durante os últimos cinco anos;

Agradeço aos meus orientadores, Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente e Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes pelo suporte técnico e pessoal fornecido.

Agradeço também aos professores Diana Cristina Silva de Azevedo, Hosiberto Batista de Sant'Ana e Samuel Jorge Marques Cartaxo pela valiosa transmissão de conhecimento e pela paciência que me foram dispensadas.

Agradeço especialmente a todos os amigos que estiveram ao meu lado durante essa jornada. Em especial, gostaria de agradecer ao Yuri Kaminski, Anderson Lima, Cícero Jataí, Jader Fernandes, Marcelo de Lima, Humberto Cavalcante, Ticiane Duarte, Daniel David, Diego Menezes, Felipe Sá, Gabriel Quinderé e Marciel Barros. Obrigado pela força que vocês me deram. Tudo o que eu posso dizer que conquistei não foi sozinho, vocês tem grande parte nisso tudo.

Por fim, gostaria de agradecer à minha namorada, Ana Carolina de Sousa Andrade, por todo o carinho que me ofereceu desde que nos conhecemos e por ter sido e continuar sendo a pessoa maravilhosa que é pra mim. Essa vitória não seria tão doce sem você.

RESUMO

Com o crescente aumento na produção de biodiesel e conseqüentemente de seus subprodutos, a glicerina, o principal deles, vem sendo foco de diversas pesquisas visando sua utilização como matéria-prima de novos produtos e tem reunido muitos esforços no intuito de que seja possível desenvolver um processo para sua obtenção com elevado grau de pureza. A destilação fracionada, um processo amplamente utilizado há décadas na indústria química, vem sendo o principal processo estudado para a realização desta tarefa, por diversos fatores técnicos e econômicos. Entretanto, para se obter um bom resultado do processo de destilação realizado, é preciso fazer a escolha das condições de operação do sistema baseada em parâmetros que indiquem sua eficiência. Neste trabalho, avalia-se a influência das variáveis de processo pressão e temperatura e de outras variáveis de projeto relacionadas aos equipamentos constituintes da unidade piloto desenvolvida através do uso de simuladores de processos químicos. Deste modo, são apresentados os resultados obtidos para a unidade de destilação em desenvolvimento através de gráficos que indicam o comportamento da solução glicerinosa em análise em face das mudanças propostas nas variáveis em estudo.

Palavras-chave: Destilação. Glicerina. Pureza. Simuladores de processos químicos.

ABSTRACT

The increasing production of biodiesel and consequently its byproducts, has made glycerin, the main one, the focus of several studies regarding its use as feedstock for new products and has met many efforts to make it possible develop a process for obtaining it with high purity. Fractional distillation, a process widely used for decades in the chemical industry has been the main case studied for this task, for various technical and economic factors. However, to achieve a good result of the distillation process carried out, it is necessary to make the choice of operating conditions of the system based on parameters that indicates its efficiency. In this work, it is evaluated the influence of the process variables pressure and temperature and other variables related to equipment design components of the pilot plant developed through the use of chemical process simulators. Thus, the results obtained from the distillation unit in development are presented through graphs that indicate the behavior of the glycerin solution under analysis in light of the proposed changes in the variables under study.

Keywords: Distillation. Glycerin. Purity. Chemical Process Simulators.

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 10 |
| 2. | OBJETIVOS | 12 |
| 2.1. | Objetivo Geral | 12 |
| 2.2. | Objetivos Específicos | 12 |
| 3. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 3.1. | Destilação | 13 |
| 3.2. | Destilação Flash | 13 |
| 3.3. | Destilação Contínua com Refluxo | 14 |
| 3.3.1. | O Conceito de Estágio Ideal..... | 15 |
| 3.3.2. | Retificação e Esgotamento | 18 |
| 3.4. | Balances de Massa em Colunas de Pratos para Sistemas Binários | 20 |
| 3.5. | Taxa Líquida de Fluxo Mássico | 21 |
| 3.6. | Linhas de Operação | 23 |
| 3.7. | Fluxo Molar Constante | 24 |
| 3.8. | Razão de Refluxo | 25 |
| 3.9. | Destilação Multicomponente | 26 |
| 3.9.1. | Equilíbrio de Fases na Destilação Multicomponente | 27 |
| 3.9.2. | Cálculos de Pontos de Bolha e de Orvalho | 28 |
| 3.10. | Destilação Flash de Misturas Multicomponente | 29 |
| 3.11. | Destilação Fracionada de Misturas Multicomponente | 30 |
| 3.11.1. | Componentes-chave | 31 |
| 3.11.2. | Número Mínimo de Estágios Ideais de Equilíbrio | 33 |
| 3.11.3. | Razão de Refluxo Mínima..... | 33 |
| 3.12. | Trabalhos Atuais | 34 |
| 3.12.1. | Desidratação da Glicerina Obtida como Subproduto do Biodiesel por Destilação Azeotrópica | 34 |
| 3.12.2. | Purificação da Glicerina Bruta Vegetal..... | 36 |
| 4. | ESTUDO DE CASO | 37 |
| 4.1. | Metodologia | 37 |
| 4.2. | Apresentação do Processo | 38 |
| 4.3. | Componentes da Unidade Piloto de Destilação | 39 |

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 4.4. | O Fluxograma Inicialmente Proposto | 41 |
| 4.5. | Descrição do Processo Real | 43 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 45 |
| 5.1. | Resultados Iniciais para Definição das Condições de Operação..... | 45 |
| 5.1.1. | Pressão e Temperatura x Pureza da Glicerina Destilada..... | 45 |
| 5.1.2. | Prato de Alimentação x Pureza da Glicerina Destilada..... | 48 |
| 5.1.3. | Razão de Refluxo x Pureza da Glicerina Destilada..... | 50 |
| 5.1.4. | Pressão e Temperatura x Proporção de Glicerina Recuperada no Destilado | 51 |
| 5.2. | Resultados da Unidade de Destilação Final Dimensionada..... | 54 |
| 6. | CONCLUSÕES | 55 |
| 7. | SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS | 56 |
| 8. | ANEXOS | 57 |
| 8.1. | Vaso Separador Flash | 57 |
| 8.2. | Coluna de Destilação | 58 |
| 8.3. | Trocadores de Calor..... | 58 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 60 |

1. INTRODUÇÃO

O século XX foi pautado pelo crescente uso do petróleo como fonte de energia, bem como matéria-prima em diversos setores da indústria. Entretanto, como se trata de uma fonte de energia não-renovável e bastante disputada por vários países ao redor do mundo, a produção de petróleo está constantemente passando por crises nas negociações entre seus principais produtores e consumidores, o que está abrindo espaço para que novas fontes de energia sejam disseminadas pela sociedade.

Com o intuito de criar um combustível alternativo para tornar o mercado energético mundial menos dependente do petróleo, surgiu o biodiesel, um combustível derivado de óleos vegetais e gorduras animais, produzido através da reação de tais substâncias com metanol ou etanol. Este processo, como qualquer outro processo industrial, produz uma vasta gama de subprodutos, sendo eles na maioria dos casos de baixo valor agregado.

O principal subproduto da produção de biodiesel é o glicerol. O glicerol, formalmente denominado como propano-1,2,3-triol, é um composto orgânico pertencente à função álcool. O glicerol sempre foi observado como um rejeito de baixo valor do processo de produção de biodiesel, entretanto, nos últimos anos, diversas pesquisas tem sido realizadas com o intuito de desenvolver processos e produtos que utilizem o glicerol como matéria-prima e sejam economicamente interessantes para a indústria.

Dados de dezembro de 2006 mostram que o preço do glicerol girava em torno de US\$ 1.000,00 por tonelada da substância. No entanto, o crescimento previsto para a produção de biodiesel faz com que cresça também a nossa preocupação a respeito do mercado químico brasileiro, pois com o tempo, tal mercado não será capaz de absorver toda a oferta de glicerina, fazendo com que seu preço venha a baixar.

Visando a manutenção e desenvolvimento desse mercado, a Empresa Brasileira de Bioenergia (EBB) vem desenvolvendo pesquisas voltadas para a purificação do glicerol. Com esse intuito, um projeto de uma unidade industrial de purificação de glicerina foi realizado visando tornar tal substância mais atrativa para mercados específicos, como o de alimentos e o de fármacos, os quais exigem que tal substância possua um grau de pureza bastante elevado.

A empresa visa também desenvolver novos produtos que utilizem o glicerol como matéria-prima, tais como tensoativos, os quais podem ser utilizados na indústria de petróleo atuando na limpeza de reservatórios de óleos e na recuperação melhorada do petróleo. Outra forma de aproveitamento do glicerol, em fase de pesquisa, é como matéria-prima para a

produção de biopolímeros naturais que possuam características semelhantes aos polímeros sintéticos similares.

Nesse contexto, fica visível o quão importante é o glicerol para o mercado químico nacional e que por isso devemos buscar formas de melhorar os processos industriais existentes e até mesmo propor novos processos para que essa substância seja adequadamente utilizada pela sociedade, maximizando sua utilidade e os benefícios do seu uso.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Estudar o comportamento de uma solução glicerínica típica, proveniente do processo de produção de biodiesel, mediante um processo de tratamento baseado em destilação fracionada.

2.2. Objetivos Específicos

- Montar um fluxograma de processo num ambiente computacional adequado para realizar simulações do processo de purificação.
- Avaliar as mudanças obtidas nas concentrações e fluxos das correntes do processo de acordo com as mudanças propostas para as condições de operação dos equipamentos.
- Otimizar as condições de operação do processo a partir da montagem de tabelas com os resultados obtidos das simulações.
- Realizar o dimensionamento dos principais equipamentos necessários para uma unidade de destilação de glicerol piloto.
- Realizar as adaptações necessárias no fluxograma de processo para posterior montagem da unidade piloto em questão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Destilação

A destilação é uma operação de separação que consiste na produção de vapores através da adição de calor a uma corrente alimentada ao processo e tem sua força motriz de separação baseada na diferença de volatilidades relativas dos componentes da mistura a ser separada.

O processo de destilação pode ser realizado de duas maneiras distintas. Uma dessas maneiras é baseada na produção de vapor através do aquecimento a pressão constante e diminuição adiabática na pressão, de uma mistura líquida a ser separada. Essa corrente, após sofrer a referida queda de pressão através de sua passagem por uma válvula, fica retida numa câmara de separação para que a corrente alimentada ao processo seja dividida entre as partes de líquido e de vapor. Por fim, os vapores obtidos na saída do vaso separador passam por uma condensação, porém, este condensado não retorna ao aparato responsável pela destilação, sendo, portanto, um método sem refluxo.

A segunda forma consiste no retorno de uma parte do condensado para o aparato de transferência de massa, sob tais condições, que esse condensado que retorna ao mesmo é posto em contato íntimo com a corrente de vapor que ascende ao condensador. Em ambos os casos, o processo pode ser realizado de maneira contínua ou em batelada.

3.2. Destilação Flash

O processo de separação flash ou destilação flash pode ser definido como um processo de simples estágio que consiste na vaporização de uma fração definida da corrente material a ser separada, de tal forma que o vapor obtido neste processo é separado e condensado, estando em equilíbrio termodinâmico com o líquido residual obtido.

Num processo típico de destilação flash, como o mostrado na Figura 1, temos que a mistura líquida a ser separada é bombeada de um reservatório inicial, passando por um trocador de calor, no qual esta corrente recebe o calor necessário para atingir a temperatura de

operação do processo. Em seguida, a mistura líquida aquecida passa por uma válvula, sofrendo uma queda de pressão. Neste momento, a corrente entra na câmara de separação flash, como uma mistura íntima de líquido e vapor. Ao entrar na câmara de separação, esta corrente fica retida por tempo suficiente para que as porções de líquido e de vapor possam ser separadas, através da ação dos princípios de equilíbrio termodinâmico.

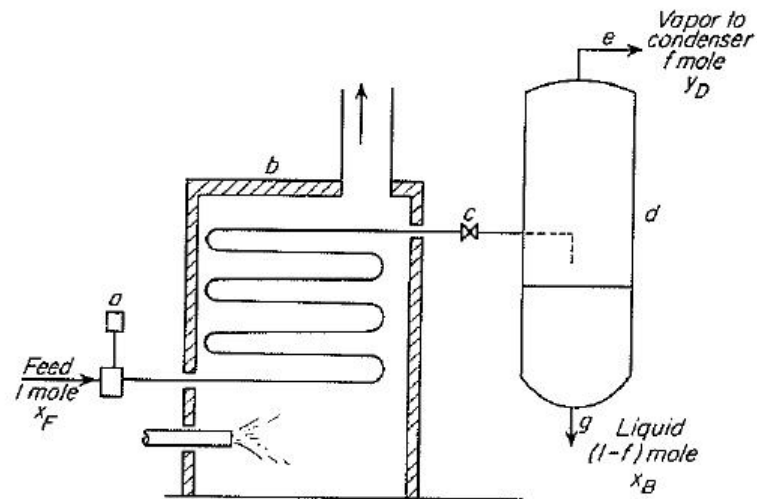


Figura 1. Processo típico de destilação flash.

O processo flash, apesar de ser largamente utilizado nas indústrias química e petroquímica possui diversas limitações inerentes às suas características operacionais. Inicialmente, podemos observar que como a separação das correntes de líquido e vapor tem seu limite determinado pelo equilíbrio destas porções, não há solução operacional que possa aumentar a eficiência dessa separação além do limite determinado pela termodinâmica do processo. Portanto, misturas que possuam substâncias com pontos de ebulição muito próximos ou volatilidades relativas muito semelhantes, não sofrerão separação significativa somente com a utilização da separação flash. Devido a estas limitações, o processo de separação flash é comumente utilizado como um processo de tratamento preliminar antes de processos de separação mais rigorosos.

3.3. Destilação Contínua com Refluxo

A destilação flash é largamente utilizada para separar componentes que possuem pontos de ebulição bastante diferentes, não sendo uma operação muito efetiva quando

utilizada para separar compostos com pontos de ebulição próximos ou volatilidades relativas aproximadas. Casos assim requerem a utilização da operação de destilação com refluxo para uma melhor eficiência na separação. Para produção em escala industrial, processos de destilação contínuos são muito mais comuns do que os processos em batelada, por isso daremos um maior enfoque nesse tipo de operação do processo de destilação.

A seguir, discutiremos com detalhes essa importante operação de separação, ainda amplamente utilizada na indústria moderna.

3.3.1. O Conceito de Estágio Ideal

Um estágio ideal, por definição, é um aparato de transferência de massa no qual as correntes de líquido e vapor que são postas em contato, deixam o mesmo em equilíbrio. Considere um único estágio em uma cascata de estágios ideais, como o n -ésimo estágio mostrado na Figura 2. Neste momento, definiremos arbitrariamente que os estágios são numerados de cima para baixo ao longo da coluna e que o estágio em análise é o n -ésimo estágio desde o topo da mesma. Temos, então, que o estágio imediatamente acima do n -ésimo estágio é o estágio $n-1$ e o que está logo abaixo do mesmo é o $n+1$. Neste momento, o uso de índices é essencial para que possamos entender a origem das correntes que serão citadas.

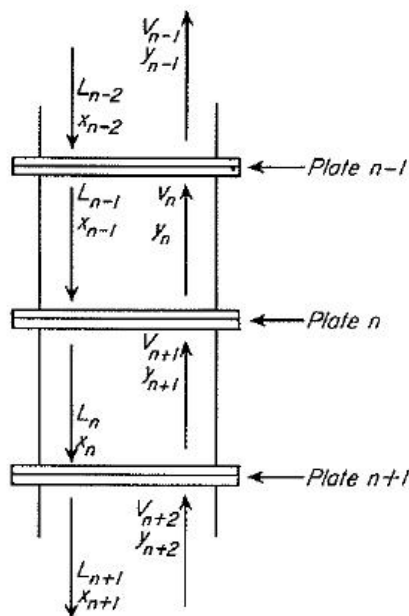


Figura 2. Diagrama de balanço material para o n -ésimo estágio.

Duas correntes de fluido chegam ao n -ésimo estágio e outras duas o deixam. Uma corrente líquida proveniente do $(n-1)$ -ésimo estágio, a qual será denominada L_{n-1} , juntamente com uma corrente de vapor que ascende desde o $(n+1)$ -ésimo estágio, a qual será denominada V_{n+1} , chegam ao n -ésimo estágio e são postas em contato. Na prática, esse contato é caracterizado pela estrutura física do estágio de troca de matéria em questão, mas esses detalhes não são relevantes neste trabalho. A informação essencial sobre esse n -ésimo estágio é que as correntes L_n e V_n que o deixam estão em equilíbrio, pela própria definição de estágio ideal de equilíbrio. A definição de estágio ideal de equilíbrio também inclui o fato de que ele precisa proporcionar um tempo de contato suficiente para que o equilíbrio seja alcançado.

Para efeito de nomenclatura, as correntes de vapor que formam a fase V terão suas concentrações definidas pela letra y e as correntes de líquido, as quais compõem a fase L terão suas concentrações definidas pela letra x . Desta forma, as concentrações das correntes que entram e saem do n -ésimo estágio serão definidas como se segue:

- Vapor saindo do n -ésimo estágio: y_n
- Líquido saindo do n -ésimo estágio: x_n
- Vapor entrando no n -ésimo estágio: y_{n+1}
- Líquido entrando no n -ésimo estágio: x_{n-1}

Um diagrama de equilíbrio líquido-vapor da mistura em análise está apresentado na Figura 3. As quatro concentrações determinadas acima estão em evidência neste gráfico. Por definição de um estágio ideal de equilíbrio, as correntes de líquido e vapor saindo do estágio n estão em equilíbrio, portanto x_n e y_n representam concentrações de equilíbrio, como mostrado na Figura 3. A corrente de vapor é enriquecida no componente mais volátil A enquanto ascende ao condensador no topo da coluna enquanto a corrente de líquido é esgotada em A enquanto descende a coluna até o refeedor da mesma. De acordo com esta observação, concluímos que a concentração do componente A em ambas as correntes aumenta de baixo pra cima ao longo da coluna, portanto, temos que y_n é maior que y_{n+1} e x_{n-1} é maior que x_n .

Embora as correntes que saem do n -ésimo estágio estejam em equilíbrio, as correntes que entram não estão. Quando duas correntes entram em contato num estágio de equilíbrio as suas concentrações tendem a se deslocar para um estado de equilíbrio. Este comportamento está ilustrado na Figura 3 pelas setas apresentadas sobre as curvas de líquido saturado e de vapor saturado, as quais apontam para os valores de concentração de equilíbrio correspondentes aos valores x_n e y_n . Neste momento, parte do componente A (mais leve) presente na corrente líquida é vaporizado, passando a fazer parte da corrente de vapor e parte

do componente B (mais pesado) presente na corrente de vapor é condensado, tornando-se parte da corrente líquida. Essa troca de material ocorre até que as correntes tenham suas concentrações modificadas de y_{n+1} para y_n e de x_{n-1} para x_n .

O procedimento descrito acima ocorre em todos os estágios que compõem a cascata de estágios ideais de equilíbrio. Um a um, os estágios servem como aparatos de transferência de massa, nos quais a corrente de vapor vai ficando mais rica no componente A (mais volátil) e a corrente de líquido vai ficando mais rica no componente B (menos volátil).

Um detalhe importante a ser mencionado sobre os mecanismos de transferência de massa, os quais ocorrem nos estágios ideais de equilíbrio é o fato de que a fase líquida posta em contato com a fase vapor ascendente está, por definição, no seu ponto de bolha. Por esta razão, e pelo fato de que a diferença de temperatura entre estágios de equilíbrio consecutivos é muito pequena, o calor responsável pela vaporização do componente A presente na corrente de líquido advém do calor de condensação que é liberado quando o componente B condensa passando para a fase líquida.

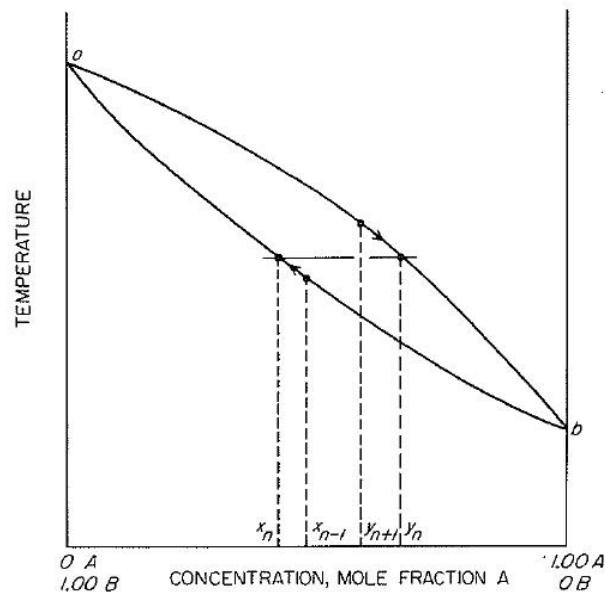


Figura 3. Diagrama de ponto de bolha mostrando retificação num estágio ideal.

Outro fator a ser considerado é que como a concentração do componente A é maior quanto mais próximo do topo da coluna está o estágio de equilíbrio em análise, mais baixa é a temperatura quanto mais acima estiver o estágio considerado. Isso fica claro se observarmos que uma corrente de vapor rica num componente mais volátil necessita de menos energia para se manter nesse estado do que uma corrente enriquecida num componente mais pesado. Este fato pode ser também explicado através de uma análise da carga energética das

seções da coluna de destilação. As correntes atravessando os estágios inferiores estão constantemente recebendo calor do refeedor, enquanto as correntes dos estágios superiores estão constantemente perdendo energia para o condensador. Essa simples observação sustenta nossa análise de que o topo da coluna é menos energeticamente carregado do que o seu fundo.

3.3.2. Retificação e Esgotamento

Com o objetivo de produzir correntes quase puras no topo e no fundo de uma coluna de destilação, é necessário observar que a alimentação precisa ser inserida em um estágio intermediário, ou seja, situado próximo ao centro da coluna. No caso de uma alimentação líquida, ela escorre em direção ao refeedor posicionado na parte inferior da coluna, sendo esgotada no componente mais volátil A pelo vapor que ascende ao condensador. Isso significa que em condições adequadas de operação, uma corrente composta quase que unicamente pelo componente B pode ser obtida na corrente de fundo da coluna de destilação.

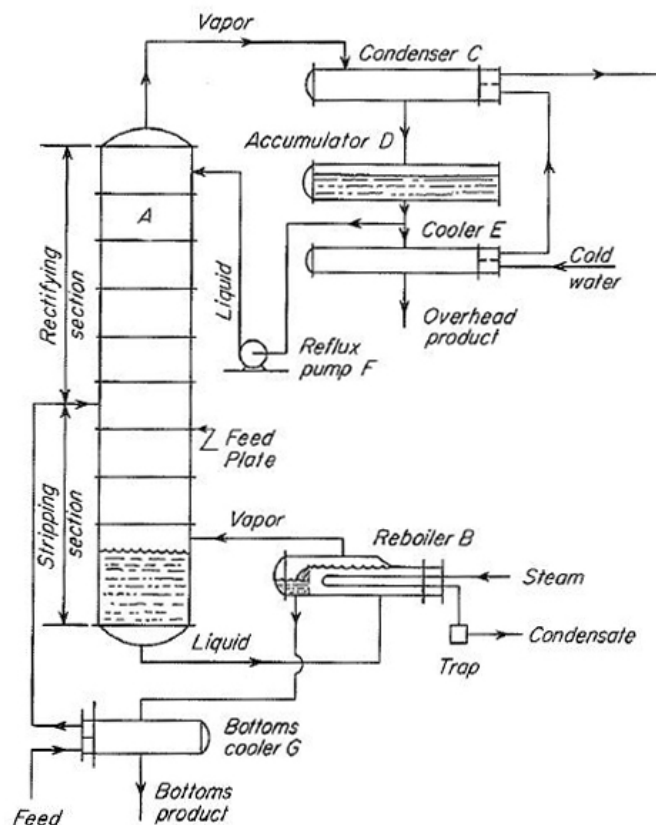


Figura 4. Coluna de fracionamento contínua com as seções de retificação e esgotamento.

Uma coluna de destilação típica, equipada com ambas as secções de retificação e esgotamento é mostrada na Figura 4. A coluna A é alimentada aproximadamente no seu centro com uma corrente de composição conhecida e em estado estacionário. O estágio no qual a alimentação é inserida na coluna é chamado de *estágio de alimentação* e todos os estágios acima dele constituem a secção de retificação, enquanto todos os estágios abaixo do estágio de alimentação, incluindo o próprio constituem a secção de esgotamento.

A alimentação descende pela secção de esgotamento até o fundo da coluna, região na qual, uma altura adequada de líquido é mantida. O líquido flui por gravidade até o refulvedor B passando por um processo de vaporização, sendo posteriormente retornando à coluna. O vapor atravessa a coluna, sofrendo sucessivos processos de troca de matéria com a corrente líquida descendente, chegando, por fim, ao topo da coluna. O produto obtido na corrente de fundo da coluna é drenado a partir de uma piscina de líquido formada no refulvedor, em uma seção de acúmulo de líquido separada por um vertedouro, fluindo até o trocador de calor G. Esse trocador de calor possui a função de realizar a integração energética entre a corrente de fundo da coluna de destilação e a alimentação da mesma.

O vapor que ascende pela coluna é completamente condensado no trocador de calor C e tal condensado é armazenado no acumulador D, no qual um nível definido de líquido é mantido constante. A bomba de refluxo age transportando o líquido retido no acumulador até o topo da coluna, portanto, esta corrente transportada é chamada de corrente de refluxo ou simplesmente *refluxo*. Esta corrente corresponde ao líquido que descende pela seção de retificação da coluna de destilação, sendo, portanto, a responsável pelo enriquecimento da corrente de vapor que atravessa tal secção do equipamento no(s) componente(s) mais volátil(eis) da mistura. Sem a utilização da técnica de refluxo, a corrente de produto obtida no topo da coluna não sofreria o processo de enriquecimento que ocorre na secção de retificação, e, por essa razão, não teria concentração do componente mais volátil maior do que o vapor que ascende desde o estágio de alimentação.

O restante do condensado que não é bombeado como refluxo, é enviado ao trocador de calor E, o qual é chamado de *resfriador de produto*, sendo resfriado e posteriormente drenado como produto de topo da coluna. Se a mistura a ser separada não possui pontos de azeótropo, ambos os produtos de topo e de fundo da coluna podem ser obtidos em quaisquer purezas desejadas, desde que a coluna seja composta de estágios de troca de matéria suficientes e se a corrente de refluxo for devidamente dimensionada para a operação.

A planta de destilação mostrada na Figura 4 é geralmente simplificada para casos onde a separação é realizada em pequena escala. Em alguns casos, em vez de utilizar um refulvedor para a geração de vapor no fundo da coluna, os processos de destilação são montados para operar a partir do aquecimento realizado por um aquecedor elétrico. Além disso, o condensador é usualmente colocado acima do topo da coluna para que o condensado obtido desça ao topo da mesma por ação da gravidade, permitindo que a bomba de refluxo e o acumulador possam ser omitidos. Nestes casos simplificados, um divisor de fluxo pode ser utilizado para controlar as vazões das correntes de refluxo e de produto de topo da coluna.

3.4. Balanços de Massa em Colunas de Pratos para Sistemas Binários

A Figura 5 representa um diagrama de balanço de massa para uma coluna de destilação fracionada operando continuamente. A coluna é alimentada com F mol/h de concentração x_F e produz D mol/h de produto de topo de concentração x_D e B mol/h de produto de fundo de concentração x_B . A partir das variáveis fornecidas, podemos escrever dois balanços de massa independentes.

$$F = D + B \quad (1)$$

$$F \cdot x_F = D \cdot x_D + B \cdot x_B \quad (2)$$

Eliminando B ou D das Equações acima, podemos escrever as Equações abaixo:

$$D/F = (x_F - x_B) / (x_D - x_B) \quad (3)$$

$$B/F = (x_D - x_F) / (x_D - x_B) \quad (4)$$

As Equações (3) e (4) são válidas para qualquer estágio de troca de matéria que compõe a coluna de destilação em análise.

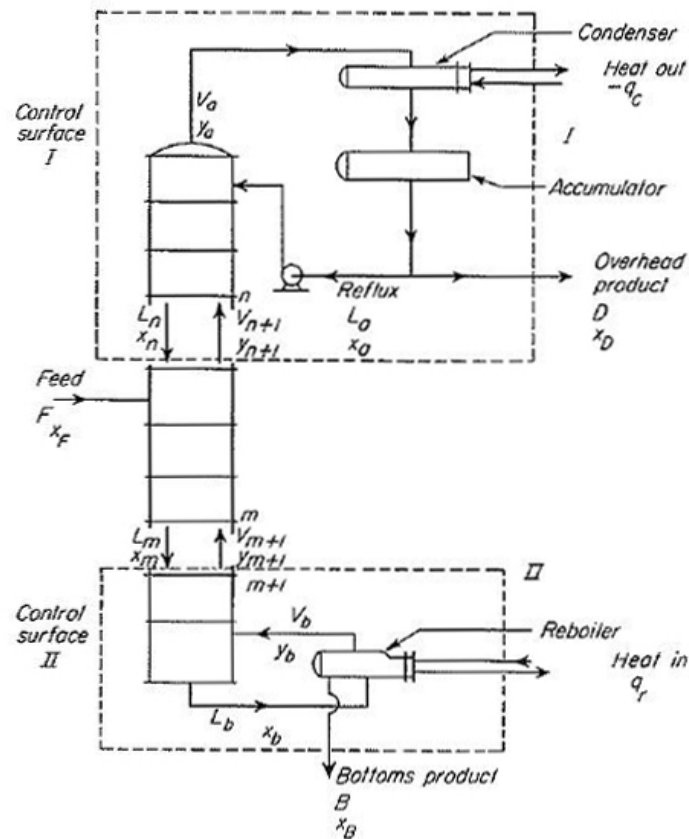


Figura 5. Diagrama de balanço material em uma coluna de destilação fracionada contínua.

3.5. Taxa Líquida de Fluxo Mássico

A corrente de destilado é geralmente definida como a diferença entre as correntes de alimentação e de produto de fundo. Entretanto, quando fazemos um balanço de massa em torno da região do topo da coluna de destilação, observamos que essa corrente final de produto destilado também é matematicamente igual à diferença entre as correntes de vapor que deixa o topo da coluna e a de refluxo que retorna ao topo da mesma. Este balanço de massa realizado em torno do topo da coluna, do condensador e acumulador nos fornece a seguinte Equação:

$$D = V_a - L_a \quad (5)$$

No entanto, a Equação (5) pode ser generalizada para qualquer estágio presente na coluna de destilação. Se observarmos a superfície de controle I, a qual engloba todos os

estágios acima do n-ésimo estágio, incluindo o próprio, perceberemos que um balanço de massa feito para qualquer situação, ou seja, qualquer que seja o valor de n, teremos que as correntes de vapor e de líquido que entram e saem deste n-ésimo estágio respectivamente, igualarão o valor da corrente D. Portanto, um balanço global feito para a superfície de controle I, nos mostra que:

$$D = V_{n+1} - L_n \quad (6)$$

Desta forma, podemos definir a corrente D como a taxa de fluxo líquida de massa na seção superior da coluna de destilação. Isso nos mostra que não importa quais sejam as quantidades V e L atravessando a seção de retificação da coluna, assim como não importam que elas apresentem valores diferentes de um estágio para outro, teremos que sua diferença será um valor constante. Escrevendo um balanço de massa para o componente mais volátil da mistura em estudo, teremos:

$$D \cdot x_D = V_a \cdot y_a - L_a \cdot x_a = V_{n+1} \cdot y_{n+1} - L_n \cdot x_n \quad (7)$$

A grandeza $D \cdot x_D$ representa a taxa de fluxo líquida do componente A que ascende pela seção superior da coluna, sendo constante através de toda esta seção do equipamento.

Na seção inferior da coluna, ou seção de esgotamento, as taxas de fluxo líquidas também são constantes, sendo, entretanto, direcionadas para o fundo da mesma. A taxa de fluxo líquida total nesta seção é matematicamente igual à corrente B e a taxa de fluxo líquida do componente mais volátil é $B \cdot x_B$. Escrevendo balanços similares aos referentes à seção superior da coluna para o fundo da mesma, obtemos:

$$B = L_b - V_b = L_m - V_{m+1} \quad (8)$$

$$B \cdot x_b = L_b \cdot x_b - V_b \cdot y_b = L_m \cdot x_m - V_{m+1} \cdot y_{m+1} \quad (9)$$

Onde o subscrito m foi utilizado para indicar um estágio qualquer que compõe a seção de esgotamento da coluna de destilação em análise.

3.6. Linhas de Operação

Devida a existência de duas seções distintas nas colunas de destilação usuais, os métodos de cálculo de tais equipamentos incluem o conceito de duas linhas de operação, uma para cada seção do mesmo. Fazendo inicialmente uma análise na seção de retificação, podemos rearranjar a Equação (7) da seguinte forma:

$$y_{n+1} = (L_n/V_{n+1}) \cdot x_n + (V_a \cdot y_a - L_a \cdot x_a)/V_{n+1} \quad (10)$$

Substituindo $V_a \cdot y_a - L_a \cdot x_a$ pela seu respectivo resultado apresentado na Equação (4), teremos:

$$y_{n+1} = (L_n/V_{n+1}) \cdot x_n + D \cdot x_D/V_{n+1} \quad (11)$$

O coeficiente angular da linha definida pela Equação (11) representa a razão entre os fluxos das correntes de líquido que sai do estágio e de vapor que entra no mesmo. Do balanço de massa definido para a seção de retificação, temos que sua diferença é igual à quantidade de matéria obtida como produto de topo, desta forma, podemos eliminar qualquer um desses termos, colocando-o em função das outras correntes. Eliminando o termo V_{n+1} teremos:

$$y_{n+1} = [L_n/(L_n + D)] \cdot x_n + [D \cdot x_D/(L_n + D)] \quad (12)$$

Agora, voltemos nossa atenção para a seção de esgotamento da coluna de destilação. De forma similar à seção de retificação, podemos escrever balanços de massa envolvendo toda a seção de esgotamento juntamente com a região compreendida pelo refeedor. Realizando esse balanço para o componente mais volátil da mistura, teremos:

$$V_{m+1} \cdot y_{m+1} = L_m \cdot x_m - B \cdot x_B \quad (13)$$

Dividindo toda a Equação (13) pelo termo V_{m+1} , obtemos:

$$y_{m+1} = [(L_m/V_{m+1}) \cdot x_m] - [(B/V_{m+1}) \cdot x_B] \quad (14)$$

A Equação (14) é definida como a linha de operação para a seção de esgotamento. Analisando a Equação (14), temos que o coeficiente angular desta linha de operação é novamente a razão entre as correntes de líquido e de vapor que entram e saem respectivamente do estágio de equilíbrio em análise. A partir do balanço de massa escrito para a seção de esgotamento, podemos eliminar V_{m+1} , ficando com a seguinte Equação:

$$y_{m+1} = [L_m/(L_m - B)].x_m - [B/(L_m - B)].x_B \quad (15)$$

3.7. Fluxo Molar Constante

Para a maioria dos casos de destilação, os fluxos molares de líquido e vapor em ambas as seções são aproximadamente constantes, portanto, as linhas de operação são consideradas como aproximadamente retas. Esse resultado é observado quando as substâncias componentes da corrente a ser separada possuem valores próximos de calor latente, pois desta forma, cada mol do componente menos volátil que condensa da corrente de vapor ascendente libera o calor necessário para vaporizar aproximadamente 1 mol do componente mais volátil da corrente de líquido que descende a coluna.

Entretanto, variações locais na entalpia das correntes de líquido e vapor, associadas às perdas de calor que ocorrem pelo equipamento, geralmente fazem com que seja necessária a formação de uma maior quantidade de vapor em estágios inferiores da coluna do que em estágios posicionados mais acima na mesma. Desta forma, a razão entre as quantidades de vapor formadas em diferentes estágios da coluna não é exatamente igual a 1, mas se aproxima bem desse valor.

No entanto, para fins práticos, tais como dimensionamento de colunas de destilação ou cálculos de eficiência de unidades industriais, o conceito de *fluxo molar constante* é bastante utilizado, o que nos permite tratar as correntes de líquido e vapor das seções de retificação e esgotamento como constantes.

Este modelo simplificado é composto por Equações de balanço de massa lineares, portanto, por linhas de operação retas. Essas linhas de operação podem ser plotadas em um mesmo diagrama desde que dois pontos sejam fornecidos para tanto. Esta simplificação reduz enormemente o esforço matemático e computacional necessário para a realização de cálculos de destilação.

3.8. Razão de Refluxo

A análise de colunas de destilação fracionada é imensamente facilitada com a utilização do conceito de *razão de refluxo*. Este termo é aplicado para duas quantidades diferentes. Uma delas é a razão entre o refluxo e o produto de topo da coluna e a outra é a razão entre o refluxo e o vapor que percorre a coluna de destilação.

Ambas as razões se referem a termos componentes da seção de retificação da coluna. As Equações que definem essas razões são as seguintes:

$$R_D = L / D = (V - D) / D \quad (16)$$

$$R_V = L / V = L / (L + D) \quad (17)$$

Da Equação que determina a linha de operação da seção de retificação, dividindo ambos os termos do lado direito da mesma por D, obteremos a seguinte Equação:

$$y_{n+1} = [R_D / (R_D + 1)] \cdot x_n + [x_D / (R_D + 1)] \quad (18)$$

A Equação (18) representa a linha de operação da seção de retificação. Esta linha de operação possui o coeficiente angular igual a $[R_D / (R_D + 1)]$. Substituindo $L = V - D$ da Equação (16), teremos que o coeficiente angular da Equação (18) é igual a L / V . Continuando uma análise da Equação (18), temos que seu coeficiente linear é igual a $[x_D / (R_D + 1)]$. O valor de x_D é definido pela necessidade de pureza do processo, já que representa a concentração do componente mais volátil na corrente de destilado enquanto o parâmetro R_D , a razão de refluxo do processo, pode ser controlada através do uso de válvulas para controlar o fluxo de destilado obtido em relação ao fluxo de corrente líquida que retorna à coluna de destilação.

Esta linha de operação da seção de retificação pode ter seu ponto final definido, fazendo $x_n = x_D$ na Equação (18). Desta forma, a Equação obtida para a linha de operação da seção de retificação é:

$$y_{n+1} = [R_D / (R_D + 1)] \cdot x_D + [x_D / (R_D + 1)] = \{[x_D \cdot (R_D + 1)] / (R_D + 1)\} = x_D \quad (19)$$

Ou seja, a linha de operação da seção de retificação toca a diagonal do diagrama de equilíbrio no ponto (x_D, x_D) , sendo essa condição válida qualquer que seja o sistema de condensação acoplado à coluna de destilação, parcial ou total.

Neste momento, após os processos de destilação flash e destilação fracionada terem sido esclarecidos e que os termos técnicos relativos a esses processos tais como estágio ideal de equilíbrio, razão de refluxo, retificação, esgotamento e linhas de operação foram definidos, descreveremos com detalhes o processo de destilação fracionada multicomponente, pois foi a operação de fato utilizada para a obtenção dos resultados ora apresentados.

3.9. Destilação Multicomponente

Assim como para sistemas binários, os cálculos de estágios de equilíbrio realizados para um processo de destilação multicomponente são feitos através de balanços de massa e entalpia e do uso de dados de equilíbrio líquido-vapor. Balanços de massa podem ser escritos para cada um dos componentes presentes na mistura assim como um balanço global para a coluna inteira ou para cada estágio. No entanto, existe somente um balanço de entalpia inerente a cada estágio ou à coluna como um todo.

Os equilíbrios de fase são muito mais complexos do que para sistemas binários. Em sistemas multicomponentes, cada componente influencia de maneira individual o equilíbrio que ocorre em cada estágio e como as concentrações de equilíbrio em cada estágio são variáveis, assim como a temperatura, a determinação da condição de equilíbrio se torna bastante complexa.

Em sistemas binários, a temperatura e o equilíbrio também mudam de estágio a estágio, entretanto, com exceção de misturas azeotrópicas, o componente mais volátil é sempre mais volátil, em qualquer seção da coluna não importando a temperatura da seção em análise. Para sistemas multicomponentes, um componente pode ser mais volátil do que os outros numa determinada faixa de temperatura ou seção da coluna, mas menos volátil em outras condições, o que nos leva a obter perfis de concentração bastante complexos.

3.9.1. Equilíbrio de Fases na Destilação Multicomponente

O equilíbrio líquido-vapor para uma mistura multicomponente é descrito através do uso dos *coeficientes de distribuição*, ou *fatores K*. Cada componente possui este fator K, o qual é definido como a razão entre as frações do componente presente na fase vapor e na fase líquida em equilíbrio:

$$K_i \equiv y_{ie} / x_{ie} \quad (20)$$

Se as leis de Raoult e Dalton são aplicáveis, valores de K_i podem ser calculados através da pressão de vapor do componente em questão e da pressão total do sistema:

$$P_i = x_i \cdot P_i^{\text{sat}} \quad (21)$$

$$y_i = P_i / P \quad (22)$$

$$K_i = (P_i / P) / (x_i \cdot P_i^{\text{sat}} / P) = P_i^{\text{sat}} / P \quad (23)$$

A lei de Raoult é uma boa aproximação para misturas de componente similares, tais como componentes de séries homólogas de hidrocarbonetos. Entretanto, para sistemas sob altas pressões, fatores K não variam exatamente proporcionalmente com o inverso da pressão por causa dos efeitos de compressibilidade que são negligenciáveis a baixas pressões.

Os coeficientes de distribuição K são altamente variáveis por causa das bruscas mudanças que uma mudança temperatura causa nos valores da pressão de vapor das substâncias. Entretanto, valores relativos de K para duas substâncias quaisquer são bem menos dependentes da temperatura, analisando bem a definição de K e da volatilidade relativa, temos que a razão entre valores de K é equivalente à volatilidade relativa dos dois componentes.

$$\alpha_{ij} = (y_i / x_i) / (y_j / x_j) = K_i / K_j \quad (24)$$

Quando for possível aplicar a lei de Raoult, teremos:

$$\alpha_{ij} = P_i^{\text{sat}} / P_j^{\text{sat}} \quad (25)$$

3.9.2. Cálculos de Pontos de Bolha e de Orvalho

Cálculos de ponto de bolha ou de orvalho são requeridos para a realização dos cálculos da separação que ocorre em cada estágio de equilíbrio que compõe a coluna de destilação (flash ou de multi-estágios). As Equações básicas para o cálculo dos pontos de bolha e orvalho são respectivamente:

$$\sum_{(i=1 \rightarrow N_c)} y_i = \sum_{(i=1 \rightarrow N_c)} K_i \cdot x_i = 1,0 \quad (26)$$

$$\sum_{(i=1 \rightarrow N_c)} x_i = \sum_{(i=1 \rightarrow N_c)} x_i / K_i = 1,0 \quad (27)$$

Onde N_c é o número de componentes presentes na mistura.

Para realizar os cálculos de pontos de bolha e orvalho a partir das Equações acima, um valor de temperatura é escolhido e então valores de K_i são colhidos em tabelas com dados de pressão de vapor para a temperatura escolhida. Se o valor da soma dos valores $K_i \cdot x_i$ for maior que 1,0, uma temperatura mais baixa é escolhida e o procedimento de cálculo é repetido até que a soma supramencionada seja igual a 1,0. Ou seja, estamos em face de um procedimento de cálculo iterativo, o qual pode ser mais bem desenvolvido com o auxílio de técnicas computacionais. Se a temperatura do ponto de bolha é determinada com precisão, ou seja, se a soma $\sum K_i \cdot x_i = 1,00$, a composição do vapor em equilíbrio com o líquido em análise é dada diretamente através dos termos $K_i \cdot x_i$. Entretanto, se o valor dessa soma for aproximadamente 1,0, mas não exatamente, a composição da corrente de vapor em equilíbrio pode ser determinada com boa aproximação através da contribuição relativa de cada componente da soma supracitada.

$$y_i = K_i \cdot x_i / \sum_{(i=1 \rightarrow N_c)} K_i \cdot x_i \quad (28)$$

Um procedimento parecido é usado para determinar o ponto de orvalho de uma mistura vapor e a composição do respectivo líquido em equilíbrio com tal corrente de vapor.

3.10. Destilação Flash de Misturas Multicomponente

A Equação para a fração molar de um componente arbitrário na corrente de destilado pode ser escrita independentemente para cada componente num processo de destilação flash, da seguinte maneira:

$$y_{Di} = (x_{Fi} / f) - [(1 - f) / f] \cdot x_{Bi} \quad (29)$$

onde y_{Di} é a fração molar do componente i na corrente de produto vapor, x_{Fi} é a fração do componente i na corrente de alimentação, x_{Bi} é a fração do componente i na corrente de produto de fundo e f é a fração da alimentação que é vaporizada durante o processo de separação flash.

Pela definição de operação de separação flash, as correntes de destilado e de produto de fundo formadas estão em equilíbrio, portanto, esta Equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$(y_{Di} / x_{Bi}) = K_i = (1 / f) \cdot [(x_{Fi} / x_{Bi}) + f - 1] \quad (30)$$

Resolvendo a Equação (30) para o termo x_{Bi} e realizando a soma para os N_c componentes, obteremos:

$$\sum_{(i=1 \rightarrow N_c)} x_{Bi} = 1,0 = \sum_{(i=1 \rightarrow N_c)} \{x_{Fi} / [f \cdot (K_i - 1) + 1]\} \quad (31)$$

A Equação (31) é resolvida por procedimento iterativo assim como a Equação para os cálculos de ponto de bolha e orvalho supramencionada e os valores finais da temperatura e dos coeficientes de distribuição K_i são usados para calcular as composições das correntes de produto.

3.11. Destilação Fracionada de Misturas Multicomponente

Assim como no processo de destilação fracionada de misturas binárias, o conceito de estágios ideais é utilizado para o desenvolvimento dos cálculos de colunas de destilação para separação de misturas multicomponentes. Num momento posterior, os cálculos são corrigidos através da introdução do conceito de eficiência de estágio de equilíbrio.

Duas condições limites são utilizadas no procedimento de cálculo de colunas de destilação fracionada. São elas as condições de refluxo total, a qual corresponderá a um número mínimo de estágios de equilíbrio, e de refluxo mínimo, a qual corresponderá a uma situação na qual a coluna teria infinitos estágios de equilíbrio. Essas duas condições limites nos ajudam a validar a condição de operação encontrada através dos cálculos realizados.

Cálculos de unidades de destilação são realizados por dois métodos distintos. No primeiro método, uma pureza desejada para as correntes de produto do processo de destilação é definida e os cálculos realizados têm o intuito de determinar o número de estágios de equilíbrio que compõem as seções de retificação e esgotamento da coluna para uma dada razão de refluxo. No segundo método, o número de estágios de equilíbrio de ambas as seções da coluna é definido e as purezas das correntes de saída são calculadas a partir dos fluxos de condensado e de vapor obtidos na saída do condensador e refeedor respectivamente. Em processos de cálculo de destilação de sistemas binários, o primeiro procedimento de cálculo é mais usual, sendo como sabemos o princípio de cálculo que rege o método McCabe-Thiele, enquanto que para sistemas multicomponentes, o segundo método de cálculo é mais comum, especialmente aqueles encontrados em rotinas computacionais.

As rotinas computacionais mais rígidas incluem detalhes de cálculo, tais como, fluxo molar variável, constantes de distribuição (K_i) variáveis com a temperatura e eficiência dos estágios de equilíbrio, entretanto, em cálculos preliminares, essas simplificações são bastante úteis e regularmente utilizadas. Quando os coeficientes de atividade são considerados como constantes em relação à temperatura, métodos simplificados de cálculo são utilizados e os cálculos feitos para encontrar o número de estágios ideais de separação são realizados sem a realização de cálculos de temperatura e composição para cada estágio individualmente.

Entretanto, se os valores de volatilidade relativa são funções da temperatura, estes métodos simplificados não podem ser usados para tal fim, devendo ser realizados, cálculos para todos os estágios. A temperatura e a composição do líquido para o (n+1)ésimo estágio são calculados através de um procedimento iterativo para as condições conhecidas no n-ésimo

estágio. Desta forma, o procedimento de cálculo é realizado para todos os estágios, de maneira iterativa, levando em conta os resultados obtidos num estágio anterior para se obter as condições de um estágio posterior.

A seguir, definiremos o conceito de componentes chave em um processo de destilação e qual sua importância para um processo de destilação fracionada multicomponente.

3.11.1. Componentes-chave

O objetivo do processo de destilação é separar uma corrente de alimentação em correntes de elevada pureza, seja ela a corrente de destilado, a de produto de fundo ou ambas. Num processo de destilação binária, a pureza é geralmente definida pela especificação da concentração de um dos componentes nas correntes de destilado e de produto de fundo. Como podemos observar através da Equação (3), fixando esses valores de concentração, teremos que os fluxos das duas correntes de saída estarão automaticamente fixados. Por fim, a razão de refluxo é escolhida com o intuito de se definir o número de estágios ideais de equilíbrio necessários para realizar tal separação.

Para o caso de destilação fracionada multicomponente, existem três ou mais componentes presentes na mistura a ser separada, bem como nas correntes de produto, portanto, especificar a concentração de um dos componentes nas correntes de produto não é suficiente para determinar todas as outras concentrações e os valores dos fluxos dessas correntes. Na tentativa de solucionar esse problema, devemos fornecer mais valores desejados de concentrações de outros componentes, entretanto, se continuarmos tentando solucionar esse problema através da introdução de outras concentrações de interesse para outros componentes, aumentar-se-á imensamente o esforço para a realização do cálculo e podemos nunca alcançar todas as condições de interesse especificadas.

Para evitar esses problemas de cálculo, os quais residem na especificação de condições termodinamicamente difíceis de se alcançar, os cálculos de colunas de destilação fracionada multicomponente geralmente incluem a escolha de dois componentes, cujas frações de recuperação nas correntes de destilado e produto de fundo são de real interesse e representam que um bom nível de separação foi alcançado.

Esses componentes de maior interesse são chamados de componentes chave. Esses componentes devem possuir valores razoavelmente diferentes de volatilidade, portanto, o mais volátil, é comumente chamado de componente leve e é indicado pelo subscrito L , enquanto o componente menos volátil é chamado de componente pesado e é identificado pelo subscrito H .

Após a escolha dos componentes chave, o cálculo realizado deve ter como condição norteadora, a definição de valores de concentração pequenos para o componente leve na corrente de fundo e para o componente pesado na corrente de topo. Ou seja, definir x_{DH} e x_{BL} como valores bem pequenos é definir que a separação desejada precisa produzir uma corrente de topo praticamente pura no componente mais volátil e uma corrente de fundo composta em sua grande maioria pelo componente menos volátil.

Um exemplo de escolha dos componentes chave está descrito e seus resultados estão discutidos abaixo:

Ex.: Escolhendo os dois componentes chave como os dois mais voláteis: Neste caso, teremos que a corrente de destilado será praticamente composta somente pelo componente mais volátil, pois analisando os outros componentes, eles serão menos voláteis do que o componente chave menos volátil, portanto, eles ficarão concentrados na corrente líquida e não ascenderão pela coluna muito além do prato de alimentação.

As principais exceções a esta generalização são encontradas quando os componentes a ser separados através do processo de destilação possuem pontos de bolha muito próximos, como o caso de substâncias isômeras e substâncias consecutivas em séries homólogas de hidrocarbonetos.

Na maior parte dos casos, embora quaisquer dois componentes da mistura a ser destilada possam ser definidos como os componentes chave, é comum observar que os componentes chave escolhidos possuem volatilidade consecutivas na escala de volatilidade de todos os componentes da mistura em questão. Quando tal escolha dos componentes chave é realizada, a operação de separação é chamada de *separação nítida*. Nesse tipo de separação, os componentes chave devem os únicos componentes que aparecem em quantidades consideráveis em ambas as correntes de produto.

3.11.2. Número Mínimo de Estágios Ideais de Equilíbrio

A Equação para realizar tal cálculo é chamada de Equação de Fenske e é aplicável para qualquer dupla de componentes i e j da mistura, em um processo convencional de destilação operando sob uma razão de refluxo infinita. Neste caso, a Equação é a seguinte:

$$N_{\min} = \left\{ \frac{\ln \left[\frac{(x_{Di} / x_{Bi})}{(x_{Dj} / x_{Bj})} \right]}{\ln \alpha_{ij}^*} \right\} - 1 \quad (32)$$

$$\alpha_{ij}^* = (\alpha_{Dij} \cdot \alpha_{Fij} \cdot \alpha_{Bij})^{1/3} \quad (33)$$

Onde os subscritos D, F e B na Equação (33) referem-se às condições de destilado, alimentação e produto de fundo, em específico, às temperaturas dessas correntes.

3.11.3. Razão de Refluxo Mínima

Assim como para destilação binária, a razão de refluxo mínima para destilação multicomponente é aquele valor no qual a separação desejada é alcançada, entretanto, ao custo da utilização de infinitos estágios de equilíbrio.

Sendo uma condição de operação extrema, ela é utilizada apenas como uma aproximação inicial para que uma razão de refluxo adequada à operação de destilação seja posteriormente escolhida e que o número de estágios ideais para cada valor de razão de refluxo seja calculado.

Em uma destilação multicomponente, a separação desejada é geralmente pautada na recuperação de aproximadamente 99% de cada componente chave nas correntes de destilado e de fundo da coluna. É evidente que as composições das correntes de saída também dependem da concentração dos outros componentes na corrente de alimentação, entretanto, pequenas mudanças nas concentrações dos componentes na alimentação, geralmente não afetam significativamente a separação dos componentes chave nas correntes de destilado e de fundo da coluna.

3.12. Trabalhos Atuais

Atualmente, diversas pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de desenvolver processos de destilação fracionada ou que usem o princípio de destilação para a obtenção de glicerina P.A. (Para Análise – 99,5% em massa).

A seguir, está apresentado um desses estudos, juntamente com a relevância do seu desenvolvimento.

3.12.1. Desidratação da Glicerina Obtida como Subproduto do Biodiesel por Destilação Azeotrópica

Gutiérrez estudou um processo de desidratação de glicerina por destilação azeotrópica, pois os atuais processos de purificação desse importante subproduto do biodiesel apresentam elevado consumo energético (GUTIÉRREZ, 2008).

Atualmente, os processos mais utilizados com esse intuito são processos de evaporação e destilação, os quais para serem operados com tal substância, precisam de elevados níveis de pressão negativa. Como alternativa, o trabalho citado apresentou a opção de realizar tal purificação através de um processo de desidratação da glicerina por destilação azeotrópica heterogênea. Esse processo teria a vantagem de ser operado a baixas temperaturas e à pressão atmosférica.

O procedimento de análise da viabilidade desse processo de destilação azeotrópica usando tolueno foi voltado para a coleta de dados de energia consumida durante o processo e sua posterior comparação com os processos de purificação de glicerina tradicionais. Seguindo esse raciocínio, a metodologia baseou-se em avaliar separadamente a influência de variáveis, tais como a vazão de alimentação de glicerina, vazão de alimentação de tolueno, concentração inicial da glicerina, temperatura de alimentação da glicerina e concentração final da glicerina destilada.

O modelo matemático estruturado para resolver as Equações pertinentes ao processo foi desenvolvido a partir de um planejamento fatorial composto de segunda ordem, usando glicerina PA. A concentração final da glicerina foi estimada mediante o índice de refração e massa específica da glicerina destilada.

O modelo matemático desenvolvido mostrou que a temperatura de alimentação não exerceu influência na concentração final da glicerina. Outro resultado obtido é que para que a separação desejada seja alcançada, é preferível usar altas vazões de alimentação de tolueno e pequenas vazões de alimentação de glicerina.

Os ensaios realizados mostraram que a glicerina obtida possuía uma ordem de pureza de 99%, apesar de apresentar um leve odor de tolueno, o qual foi retirado mediante um processo de arraste com ar (*stripping*).

Para verificar a validade do modelo, foi utilizada glicerina bruta proveniente do processo de produção do biodiesel previamente tratada. O processo de tratamento inicial constou de: acidificação, neutralização, evaporação do álcool e troca iônica. A glicerina obtida após esse pré-tratamento era aproximadamente composta só por água e glicerol (aproximadamente 39% em massa).

Como resultado do processo de destilação azeotrópica, obteve-se uma glicerina com 92% em massa de glicerol, não tendo sido possível chegar ao valor predito pelo modelo proposto de 99%, pois a solução tratada possuía resíduos de sabões. Entretanto, esse fato demonstra que a purificação da glicerina pode ser melhorada consideravelmente desde que as etapas de tratamento preliminar sejam otimizadas.

Outro resultado avaliado por esse trabalho foi a eficiência da coluna de destilação, comparando a separação obtida com a separação realizada por um único estágio de equilíbrio nas mesmas condições de vazão e concentração. O resultado de eficiência obtido foi da ordem de 10%.

Por fim, em relação ao consumo energético, foi constatado que, em comparação com os processos de purificação de glicerina atuais, o processo de purificação por destilação azeotrópica ora proposto consumia somente cerca de 58% da energia total consumida pelos processos mais utilizados.

3.12.2. Purificação da Glicerina Bruta Vegetal

Segundo Salvador, praticamente toda a glicerina natural é obtida como um co-produto da hidrólise direta dos triglicerídeos das gorduras animais e dos óleos naturais. Sua extração da fase gordurosa que os contém é feita através de um processo de lavagem usando água em contracorrente com o ácido graxo, resultando em uma solução aquosa de aproximadamente 12% em massa de glicerina. Essa solução passa então por um processo de evaporação, elevando sua concentração de 12 para 75 e posteriormente 78% em massa de glicerina.

Esta glicerina obtida após o processo de evaporação fica em repouso por 48 horas a uma elevada temperatura para reduzir a quantidade de impurezas que possam atrapalhar sua posterior purificação. Após essas 48 horas, essa mistura é destilada a pressão de 60 mmHg e 204°C na presença de uma pequena porção de soda cáustica para possibilitar a saponificação de pequenas impurezas gordurosas e impedir que essas impurezas continuem atrapalhando o processo de purificação em andamento.

A glicerina após destilada é condensada em três estágios com temperaturas decrescentes. O primeiro estágio de condensação obtém uma glicerina com uma pureza de 99% em massa enquanto os dois estágios inferiores obtêm uma glicerina menos pura.

A purificação final da glicerina é realizada através do seu clareamento com a utilização de carvão ativado ou de um processo de troca iônica, passando posteriormente por um processo de filtração para remoção do material flutuante utilizado no clareamento.

4. ESTUDO DE CASO

4.1. Metodologia

O presente trabalho foi realizado através da modelagem do processo de destilação de glicerina e de sua simulação através do uso dos softwares HYSYS® (Aspen Tech) e CHEMCAD® (Chemtec).

Inicialmente, um fluxograma de processo foi proposto pelo coordenador do projeto, Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente, tendo sido discutido até que um fluxograma ideal para simulação fosse definido. Após essa fase, o fluxograma de processo foi montado no ambiente computacional do simulador de processos HYSYS®. O fluxograma final definido para simulação consta de dois trocadores de calor, um vaso de separação flash e uma coluna de destilação típica, com um refeedor e um condensador próprios.

Depois de montado o fluxograma, diversas simulações foram realizadas com o objetivo de descobrir os rendimentos obtidos, a energia gasta e as purezas finais para diversas faixas de condições operacionais do sistema como um todo. Essa fase foi marcada pela construção de tabelas com os resultados das simulações para que os resultados fossem prontamente visualizados e para que a condição operacional da unidade piloto fosse escolhida.

Ressalta-se que a escolha da condição de operação da unidade piloto não foi baseada em nenhum método computacional de otimização de processos, mas sim numa análise de quais perdas (materiais e energéticas) seriam aceitáveis para o processo e de quais variáveis de processo deveriam ser exploradas com o intuito de obter um resultado final satisfatório.

Após definida a condição de operação da unidade piloto, deu-se início a fase de dimensionamento dos equipamentos que a compõem. Essa etapa foi marcada por várias visitas à planta piloto situada no NUTEC e por adaptações técnicas que objetivaram adequar a unidade piloto à realidade financeira do projeto. Várias reuniões foram realizadas a fim de discutir os detalhes técnicos dos equipamentos a serem efetivamente dimensionados. Por fim, foi definido que apenas o vaso separador flash, seu condensador de vapores, a coluna de destilação e o condensador da mesma seriam dimensionados, como definido na fase inicial do

projeto, e que o trocador de calor de pré-aquecimento da alimentação e o refulvedor da coluna de destilação seriam substituídos por aquecedores baseados em resistências elétricas.

Depois de finalizada a fase de dimensionamento dos equipamentos, deu-se início a fase final de detalhamento e elaboração dos desenhos preliminares dos equipamentos a serem construídos. Esses desenhos iniciais tinham como finalidade promover uma discussão sobre quais detalhes mecânicos eram de fato importantes e foram posteriormente utilizados como rascunho pelo engenheiro responsável pelo detalhamento de engenharia dos equipamentos. Esses desenhos iniciais foram realizados no ambiente do programa AutoCAD® tendo sido supervisionados e aprovados pelo coordenador efetivo do projeto, Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente.

4.2. Apresentação do Processo

O presente estudo de caso trata do comportamento de uma solução de glicerol típica, proveniente do processo de produção de biodiesel, mediante o processo de purificação por destilação fracionada.

A unidade piloto de destilação desenvolvida foi dimensionada para operar com capacidade de 5 kg/h de solução glicerínica. Esta vazão foi pré-definida na etapa de elaboração do projeto do processo para que a planta dimensionada fosse utilizada como meio de estudo sobre o comportamento da solução de glicerina mediante o tratamento por destilação e como etapa preliminar de produção, anterior a um scale-up final.

O processo consta de uma purificação por destilação fracionada de uma solução glicerínica proveniente do processo de produção do biodiesel. A solução a ser estudada é composta por glicerol, água, metanol, sais inorgânicos e alguns ésteres residuais que compõem o biodiesel, tais como metil oleato, metil linoleato e metil palmitato.

A composição da glicerina a ser destilada foi determinada a partir de ensaios em laboratório. O presente processo foi projetado para processar uma solução com a seguinte composição média:

- Glicerol: 85 %
- Água: 8,8 %
- Metanol: 1,2 %

- Metil Oleato: 1,3 %
- Metil Linoleato: 2,7 %
- Metil Palmitato: 1,0 %

Obs: Estas composições estão expressas em base mássica.

A unidade piloto foi pré-definida para ser construída com todos os detalhes de engenharia possíveis, portanto, engloba diversas operações que não foram avaliadas durante a simulação, pois acarretariam num aumento considerável de esforço computacional e não agregariam informações, de fato, importantes para o projeto da unidade.

4.3. Componentes da Unidade Piloto de Destilação

A unidade a ser construída é constituída pelos seguintes equipamentos:

1. Tanques pulmão;
2. Trocadores de calor;
3. Bombas centrífugas;
4. Bombas a vácuo;
5. Vaso separador flash;
6. Torre de destilação fracionada;
7. Filtros;
8. Válvulas;
9. Sistema de injeção de nitrogênio.

A elaboração do fluxograma de processo no ambiente computacional para posterior simulação foi baseada nas principais operações necessárias para a realização do mesmo, portanto, algumas das operações, consideradas como auxiliares na fase de elaboração do processo foram omitidas durante as simulações.

Os equipamentos citados acima foram utilizados com a seguinte finalidade:

1. Tanques pulmão: armazenam as substâncias envolvidas no processo, sejam elas, matérias-primas, intermediários do processo ou produtos finais e ajudam a tornar o processo setorialmente independente para que o mesmo possa operar de maneira contínua e segura.
2. Trocadores de calor: o aquecedor inicial serve para aquecer a solução de glicerol até a temperatura ideal para a separação flash; o condensador de vapores do flash serve para condensar os ésteres e a água obtidos nessa corrente e resfriá-la até uma temperatura aceitável de efluente; o condensador da coluna de destilação serve para condensar os vapores inerentes ao processo e fornecer a corrente de refluxo necessária à operação da mesma e o aquecedor inferior da coluna serve para produzir os vapores necessários à operação de destilação.
3. Bombas centrífugas: usadas para bombear as correntes líquidas de matéria-prima e intermediários até os equipamentos onde são processadas.
4. Bombas a vácuo: fornece o vácuo necessário aos equipamentos que operam sob tais condições.
5. Vaso separador flash: realiza uma separação inicial da corrente de alimentação, eliminando principalmente os ésteres e parte da água presentes na mistura em análise.
6. Torre de destilação fracionada: é a responsável pela separação final do processo, sendo, portanto, mais rigorosa do que o vaso separador flash. Realiza o processo de separação através de um processo contracorrente em que estruturas adequadas fornecem o contato entre as correntes de vapor e líquido que a percorrem.
7. Filtros: retiram os sólidos presentes nas correntes ao decorrer do processo. Esses sólidos são basicamente sais inorgânicos que, se não retirados das correntes, podem causar problemas de incrustação e corrosão nos equipamentos de separação propriamente ditos da unidade de destilação.
8. Válvulas: controlam os fluxos de correntes que percorrem a unidade de separação por destilação.

9. Sistema de injeção de nitrogênio: esse sistema injeta gás nitrogênio num ponto específico da unidade de destilação com o intuito de ajudar na separação que ocorre no vaso separador flash e na coluna de destilação.

4.4. O Fluxograma Inicialmente Proposto

O fluxograma inicialmente proposto para o processo está apresentado, em detalhes, abaixo:

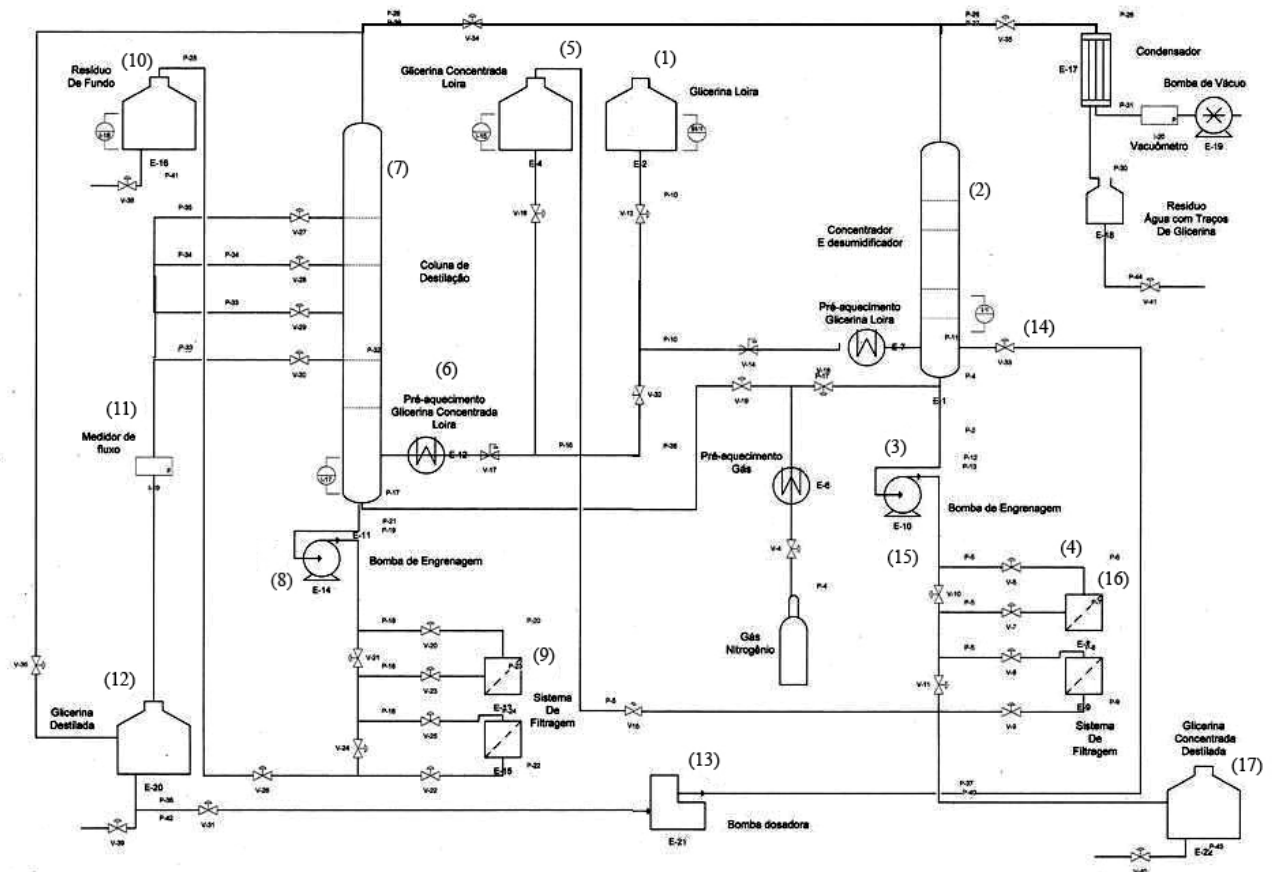


Figura 6. Fluxograma inicialmente proposto para o projeto da unidade piloto de destilação.

A Figura 6, a qual foi inicialmente proposta pelo coordenador do projeto como sendo o fluxograma do processo, apresenta todas as operações presentes na planta piloto que

foi proposta para o processo de destilação de glicerina em estudo. Como podemos observar, a glicerina loira (1) (proveniente do processo de biodiesel, após passar por um processo de tratamento preliminar) deixa seu tanque de armazenamento, indo diretamente ao vaso separador flash (2), passando antes por um sistema de pré-aquecimento. Os resíduos de água, glicerol e ésteres obtidos como corrente de vapor do vaso flash são condensados e armazenados para posterior destinação final.

A corrente de fundo do vaso flash é bombeada, através da bomba de engrenagem (3) apresentada na Figura 6 até um sistema de filtração (4) para que haja uma retirada dos sais presentes na solução flasheada. Após passar por essa filtração, a solução glicerinosa concentrada é enviada ao seu tanque de armazenamento (5). Esse tanque tem por objetivo manter um nível fixo de substância sendo processada e assegurar que o processo seja operado em regime contínuo.

Do tanque de armazenamento de glicerina loira concentrada, a solução é enviada à coluna de destilação (7), sendo pré-aquecida (6) na entrada da mesma. As correntes de produto final são retiradas da coluna pelas saídas laterais presentes na coluna de destilação sendo enviadas para seu tanque de armazenamento (tanque de glicerina destilada) (12). A corrente de fundo, contendo os resíduos de glicerol e dos ésteres em solução, é bombeada com o uso de uma bomba de engrenagem (8) até um novo sistema de filtração (9), para uma segunda retirada de possíveis sólidos em suspensão e é posteriormente armazenada (10).

Já destilada, a glicerina armazenada após o processo de destilação já está pronta para venda. Entretanto, dois detalhes de otimização do processo de purificação apresentado pelo fluxograma podem ser levados em conta. Um deles é uma segunda separação flash (14), levada a cabo após a destilação para que resíduos de água, metanol e ésteres ainda presentes na glicerina possam ser removidos. O outro é uma terceira filtração (16) realizada após a saída dessa segunda separação flash, para uma nova retirada de sólidos em suspensão.

Após esses últimos processos de purificação, realizados após a destilação fracionada, o produto obtido é uma glicerina destilada mais concentrada do que a glicerina meramente destilada. O trabalho de transporte da glicerina destilada para esses últimos processos de purificação é realizado pela bomba dosadora (13) apresentada no fluxograma.

Para finalizar, podemos observar que o fluxograma apresenta um sistema de injeção de gás nitrogênio. Esse gás é injetado no processo para exercer a função de gás de arraste e proporcionar uma melhor separação no vaso separador flash. Vemos também que existe uma bomba de vácuo ligada às linhas de saída superiores tanto do vaso flash quanto da

coluna de destilação fracionada. Esta bomba é responsável pela manutenção da pressão negativa no interior desses equipamentos, pois ambos operam sob vácuo.

4.5. Descrição do Processo Real

A alimentação do processo é uma solução glicerínica com a seguinte composição em massa:

- Glicerol: 85 %
- Água: 8,8 %
- Metanol: 1,2 %
- Metil Oleato: 1,3 %
- Metil Linoleato: 2,7 %
- Metil Palmitato: 1,0 %

Esta corrente de alimentação é pré-aquecida através do uso de um aquecedor de resistência elétrica e é posteriormente enviada à câmara de separação flash. Neste momento, os mecanismos termodinâmicos que regem o processo de separação flash realizam a separação da corrente em fase líquida e fase vapor, com o auxílio do sistema de injeção de gás de arraste (neste caso, gás nitrogênio, por ser um gás inerte).

O vaso separador flash é operado sob vácuo parcial através do uso de uma bomba a vácuo. A pressão de operação do vaso separador flash é de 25 mmHg e sua temperatura é de aproximadamente 80°C.

Após essa etapa do processo, a fase vapor obtida na separação flash, a qual é basicamente composta por água (83%), glicerol (16%) e traços de metanol e dos ésteres residuais (1%) é condensada para uma posterior destinação final. Já a fase líquida obtida, enriquecida em glicerol, que nesta fase já representa aproximadamente 91% em massa da corrente líquida total é enviada a um sistema de filtração em by-pass. Esse sistema adequadamente posicionado antes da coluna de destilação fracionada tem o objetivo de retirar, tanto quanto possível, o sal existente na solução de glicerina, evitando assim a formação de incrustações e corrosão por toda a coluna de destilação.

A corrente líquida obtida na separação flash corresponde a 4,65 kg dos 5 kg totais alimentados ao processo. Após ser filtrada, essa corrente é enviada à coluna de destilação fracionada, passando por uma segunda purificação, desta vez mais rigorosa, graças às características de separação inerentes ao equipamento multiestágio utilizado para a operação.

A coluna de destilação utilizada no processo concentra a corrente de destilado, deixando-a com uma composição de mais de 95% em massa de glicerina, sendo o fluxo de tal corrente de aproximadamente 4 kg/h. O produto de fundo da coluna é também concentrado em glicerina, tendo uma vazão de 0,7 kg/h e uma fração mássica de glicerina de 69%. Esta corrente contém frações consideráveis dos ésteres inerentes ao processo, porém, após um tratamento adequado, pode ser retornada à coluna de destilação para uma nova purificação e desta forma possibilitando que o processo realize uma recuperação maior da glicerina alimentada ao mesmo. Abaixo está apresentado um fluxograma do processo, montado no ambiente computacional do simulador Hysys (Figura 7).

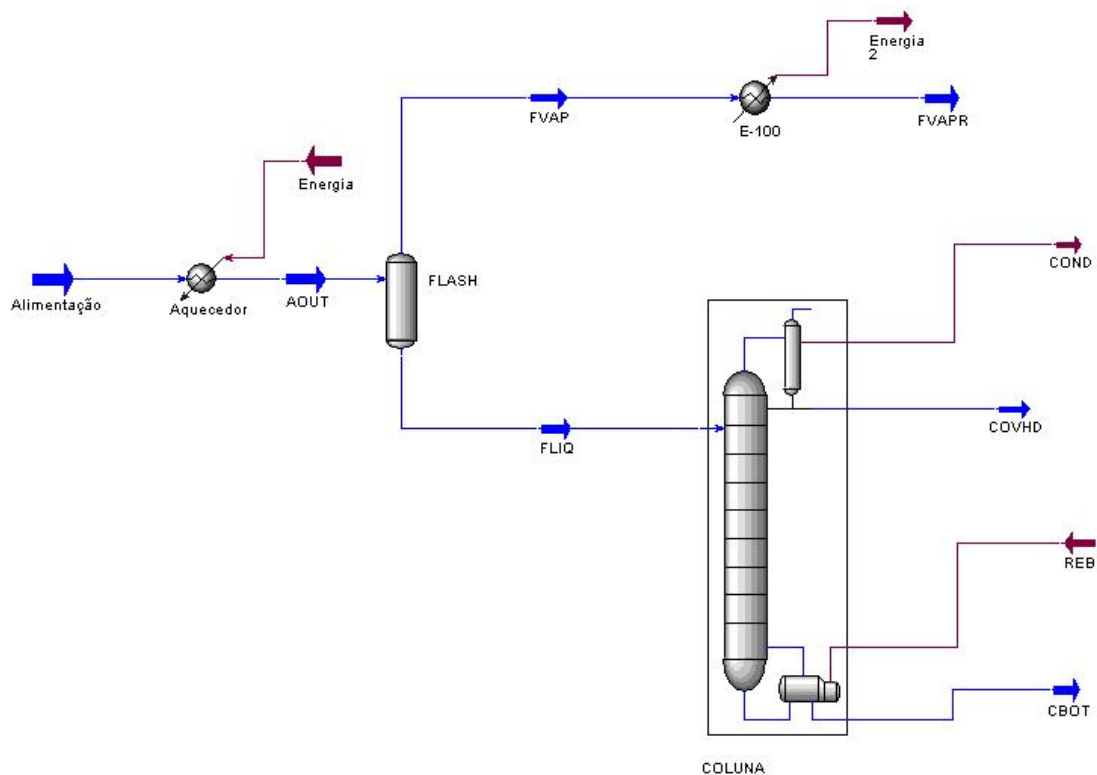


Figura 7. Fluxograma do processo montado no simulador de processos químicos Hysys.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse trabalho envolveu a avaliação do processo de destilação de glicerina com a variação de diversas condições de operação e de projeto. A seguir, mostraremos, através da formação de agrupamentos de parâmetros, os principais resultados obtidos com a realização das simulações do processo e as principais conclusões que podemos extrair desses resultados.

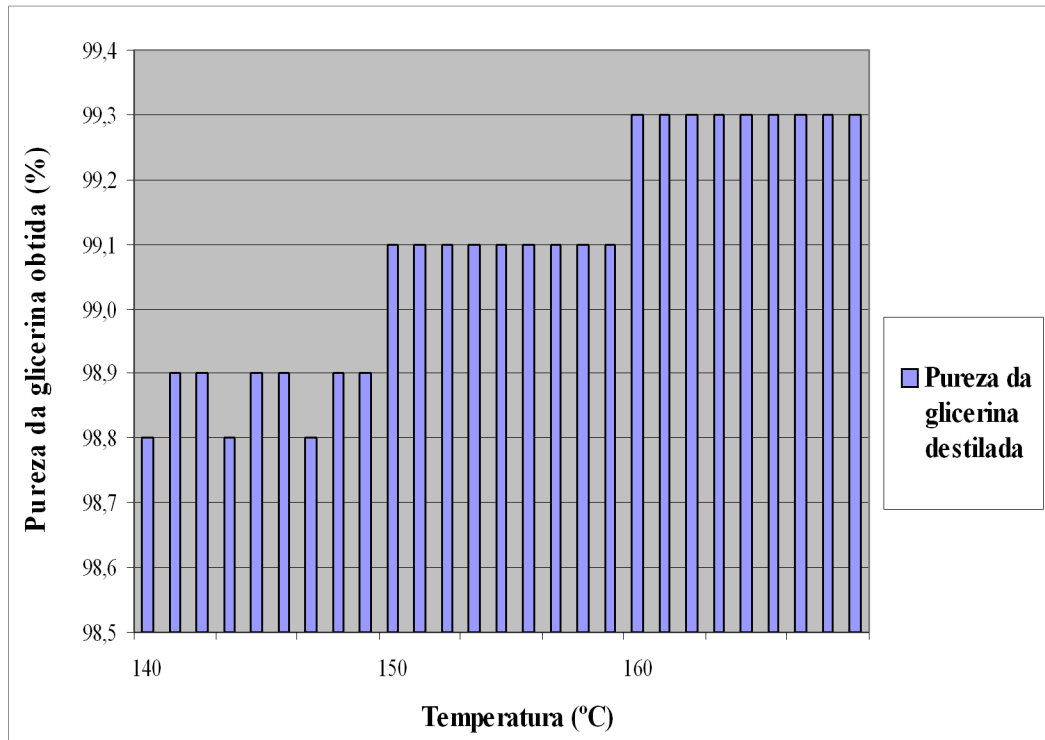
5.1. Resultados Iniciais para Definição das Condições de Operação

Nesta seção, serão apresentados os resultados das simulações iniciais feitas para que as condições de operação do sistema de destilação fossem definidas, portanto, esses resultados iniciais se referem a uma vazão de alimentação de 1000 kg/h de solução e a uma coluna de destilação de 10 estágios, não sendo os resultados finais da unidade dimensionada.

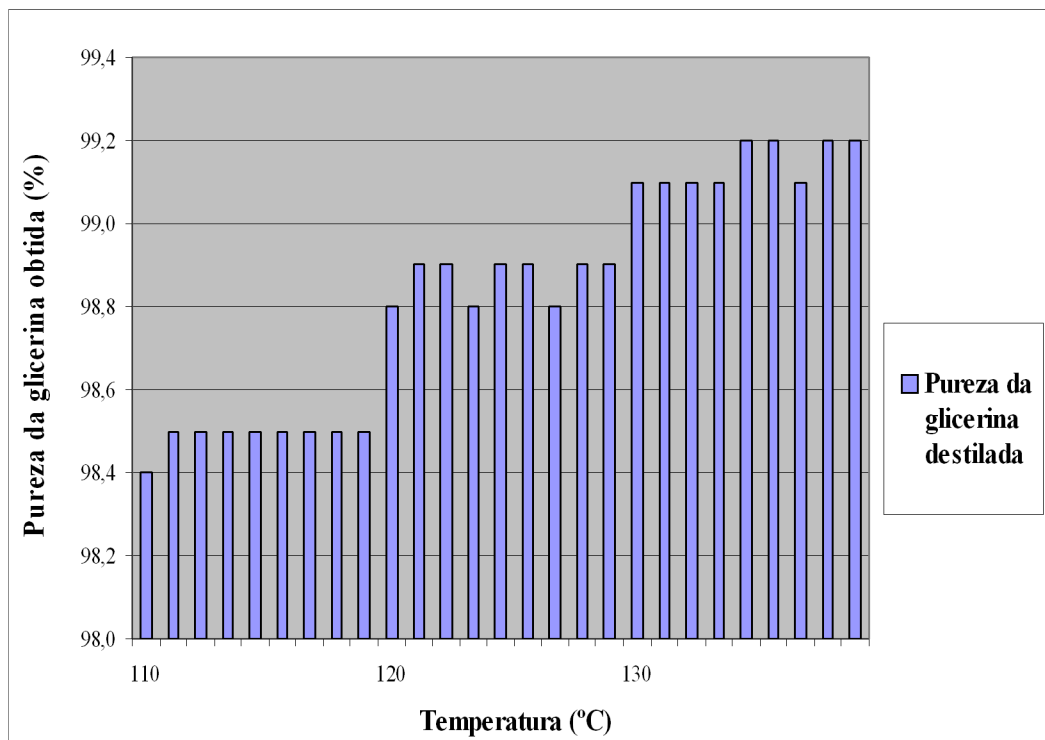
Um detalhe a ser observado é que muitas variáveis de projeto foram estudadas nessa fase, pois os resultados obtidos para cada situação precisavam ser cuidadosamente avaliados para que a escolha das condições de operação fosse feita corretamente.

5.1.1. Pressão e Temperatura x Pureza da Glicerina Destilada

Inicialmente, as variáveis escolhidas para se observar o comportamento da solução de glicerina em estudo foram a pressão de operação da coluna e a temperatura da corrente de entrada do processo. A seguir, apresentaremos os principais resultados obtidos nas simulações quando foram simulados diversos valores de temperatura para uma mesma pressão. Uma breve discussão dos resultados também será realizada.

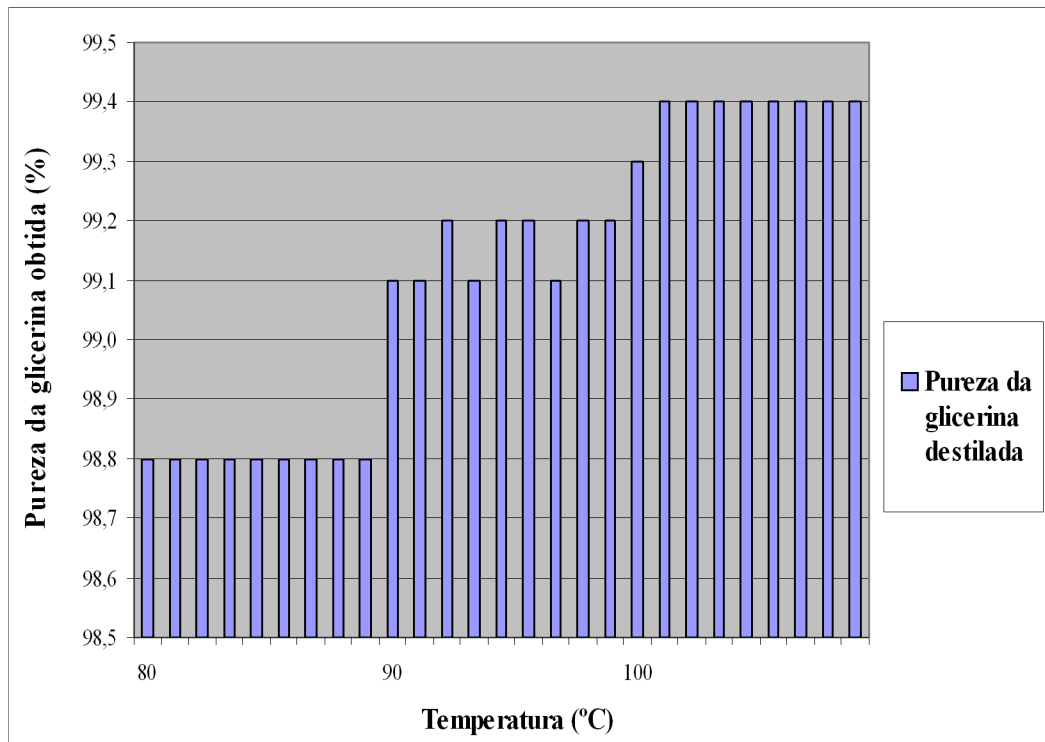


(a)

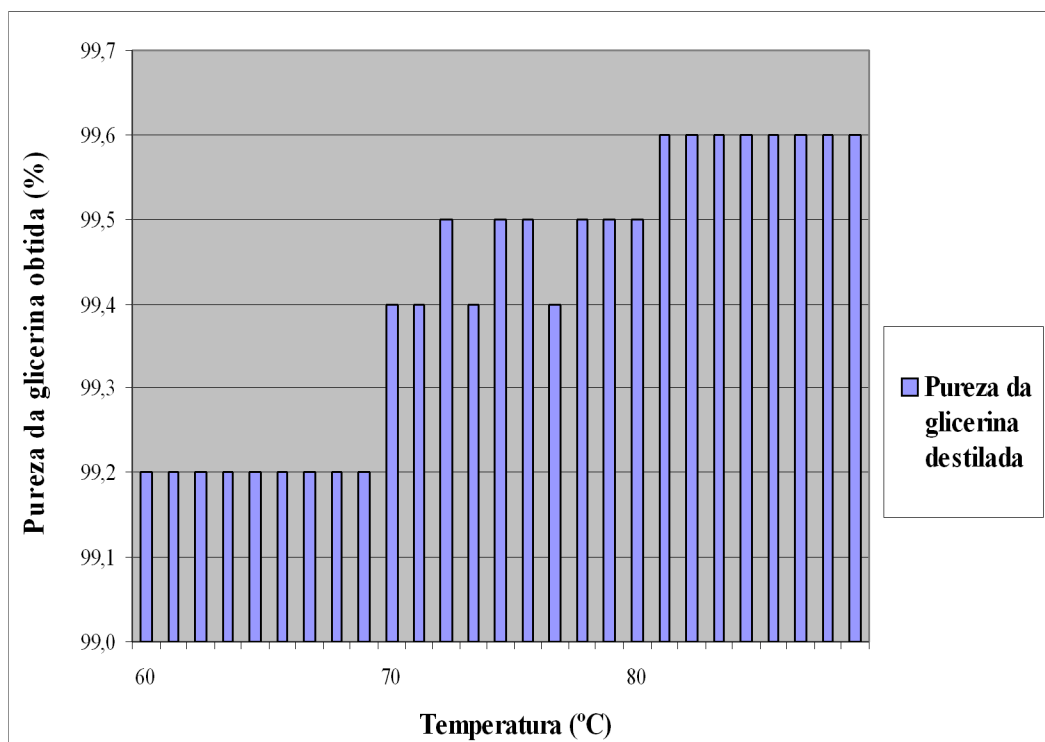


(b)

Figura 8: Comportamento da pureza do destilado obtido para temperaturas entre (a) 140 e 160°C e pressão de 50 mmHg; (b) 110 e 130°C e pressão de 25 mmHg.



(c)



(d)

Figura 8: Comportamento da pureza do destilado obtido para temperaturas entre (c) 100 e 80°C e pressão de 5 mmHg; (d) 80 e 60°C e pressão de 1 mmHg.

De acordo com as Figuras 8 (a-d) apresentadas, podemos perceber que quanto maior é o vácuo aplicado ao sistema, ou seja, quanto menor a pressão de operação da coluna de destilação, menor é a quantidade de energia gasta com o aquecimento da corrente de entrada, pois menor é a temperatura necessária para se obter um produto de elevada pureza. Sendo assim, podemos concluir que a utilização de uma bomba de vácuo para fornecer a pressão negativa necessária ao sistema diminui sensivelmente a temperatura de operação do mesmo, significando uma economia relevante em relação à energia de aquecimento. Entretanto, é necessário avaliar se essa queda na temperatura causada pela manutenção de uma pressão negativa é realmente vantajosa em termos energéticos e econômicos.

5.1.2. Prato de Alimentação x Pureza da Glicerina Destilada

A literatura sobre colunas de destilação se refere ao prato de alimentação como a posição do equipamento onde a alimentação é introduzida no mesmo e sobre a existência de um local ótimo para que a alimentação seja feita. As Figuras a seguir foram construídas a partir de dados coletados com o intuito de descobrir qual é o local mais adequado para que a corrente de alimentação seja inserida na coluna. Lembramos aqui que a coluna usada nesta simulação possui 10 estágios.

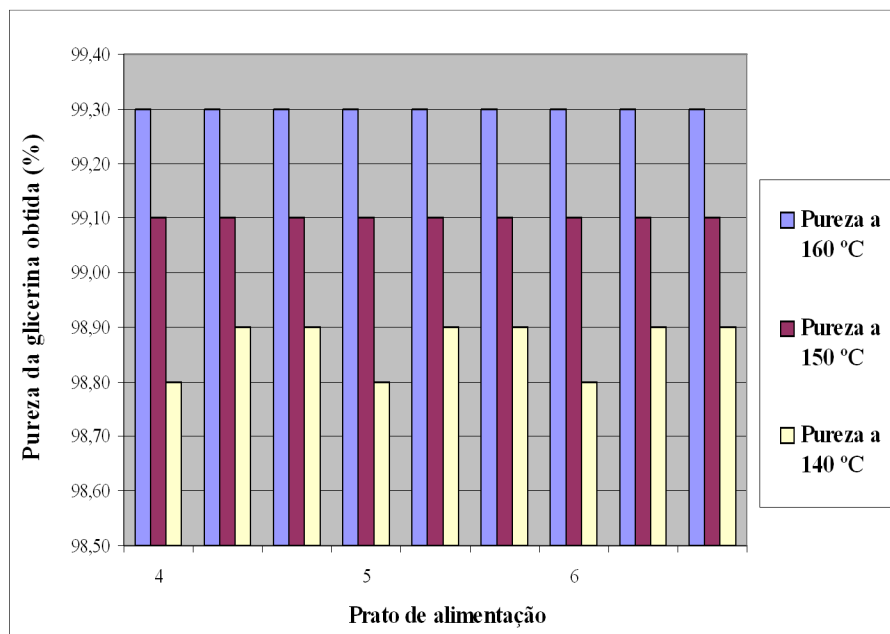
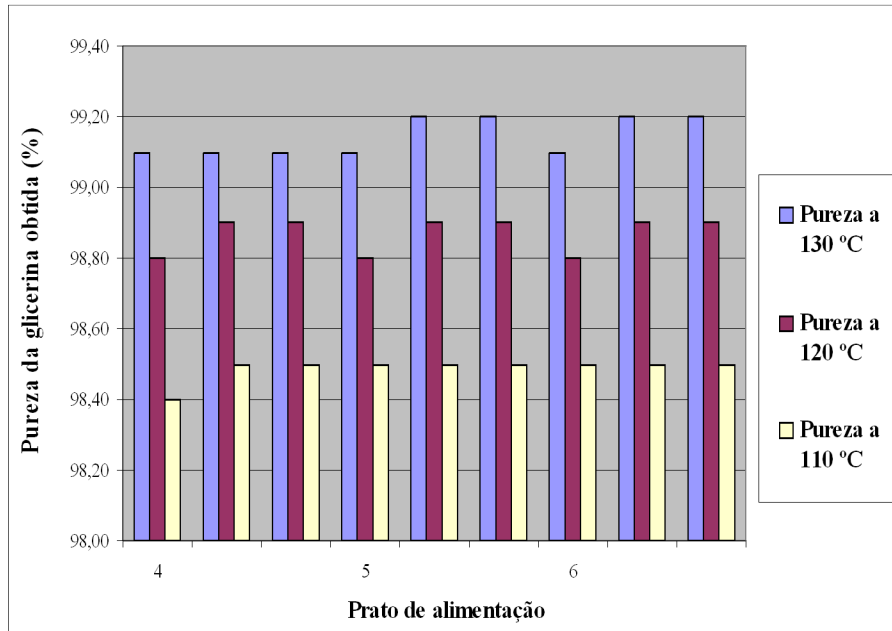
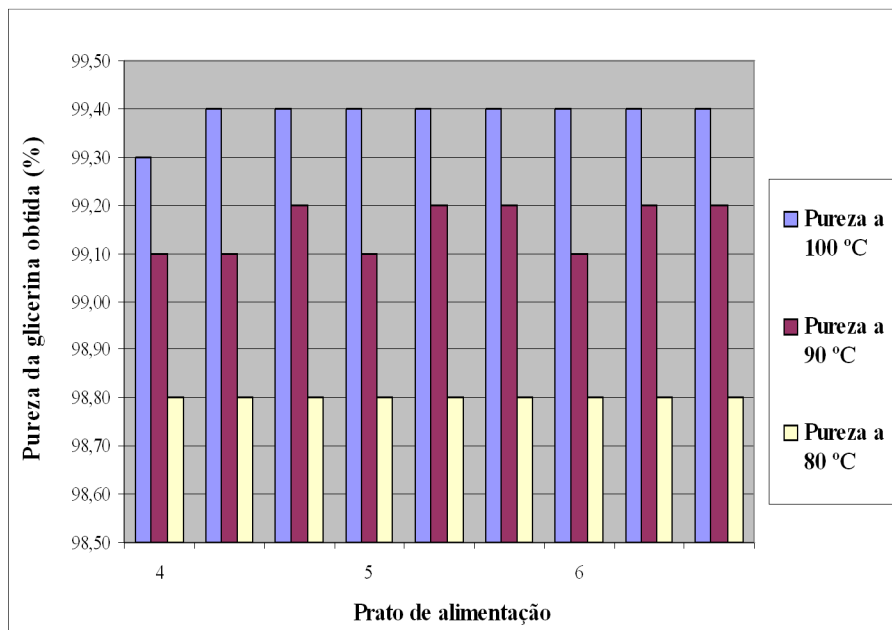


Figura 9 (a): Comportamento da pureza do destilado obtido para temperaturas entre 160 e 140 °C, pressão de 50 mmHg, variando o estágio de alimentação entre o 4° e 6° estágios.

A Figura acima mostra que a 50 mmHg e em temperaturas mais altas, o prato de alimentação, aparentemente, não influencia na pureza da glicerina final obtida, mas que quanto mais baixa for a temperatura de operação, mais importante passa a ser o prato no qual a alimentação é introduzida na coluna de destilação.



(b)



(c)

Figura 9: Comportamento da pureza do destilado obtido para temperaturas entre (b) 110 e 130 °C e pressão de 25 mmHg; (c) 100 e 80 °C e pressão de 5 mmHg, variando o estágio de alimentação entre o 4° e 6° estágios.

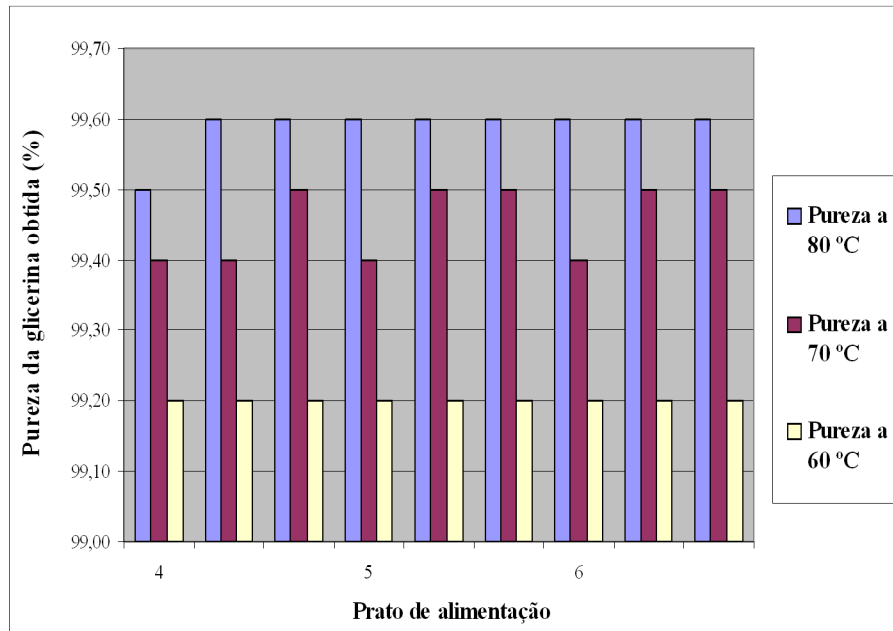


Figura 9 (d): Comportamento da pureza do destilado obtido para temperaturas entre 80 e 60 °C, pressão de 1 mmHg, variando o estágio de alimentação entre o 4° e 6° estágios.

Entretanto, analisando as Figuras referentes às pressões de 25, 5 e 1 mmHg, percebemos que o prato de alimentação é um fator que influencia a pureza final da glicerina obtida. No entanto, para os casos de 5 mmHg à temperatura de 80 °C e de 1 mmHg à temperatura de 60 °C essa influência passa a ser irrelevante novamente. Esse fato pode possuir várias explicações. Uma delas pode ser o fato de que nessas condições, os coeficientes de distribuição K_i dos componentes da mistura sejam aproximadamente constantes na faixa de temperaturas de operação da coluna e que por isso não haja mudança significativa na separação realizada pelo equipamento.

5.1.3. Razão de Refluxo x Pureza da Glicerina Destilada

Pela própria definição de razão de refluxo como sendo a razão entre a corrente de destilado e a corrente de líquido que retorna à coluna (refluxo externo) e entre as correntes de vapor e líquido que atravessam a coluna (refluxo interno) temos que a análise de tal variável é de vital importância para o projeto de colunas de destilação.

Neste caso, a variável utilizada é o refluxo externo. Variações na razão de refluxo foram propostas para todas as condições de operação avaliadas e os reflexos de sua influência

estão expostos no gráfico abaixo. Como exemplo, avaliaremos seu efeito para o caso de pressão de operação de 25 mmHg e 110 °C.

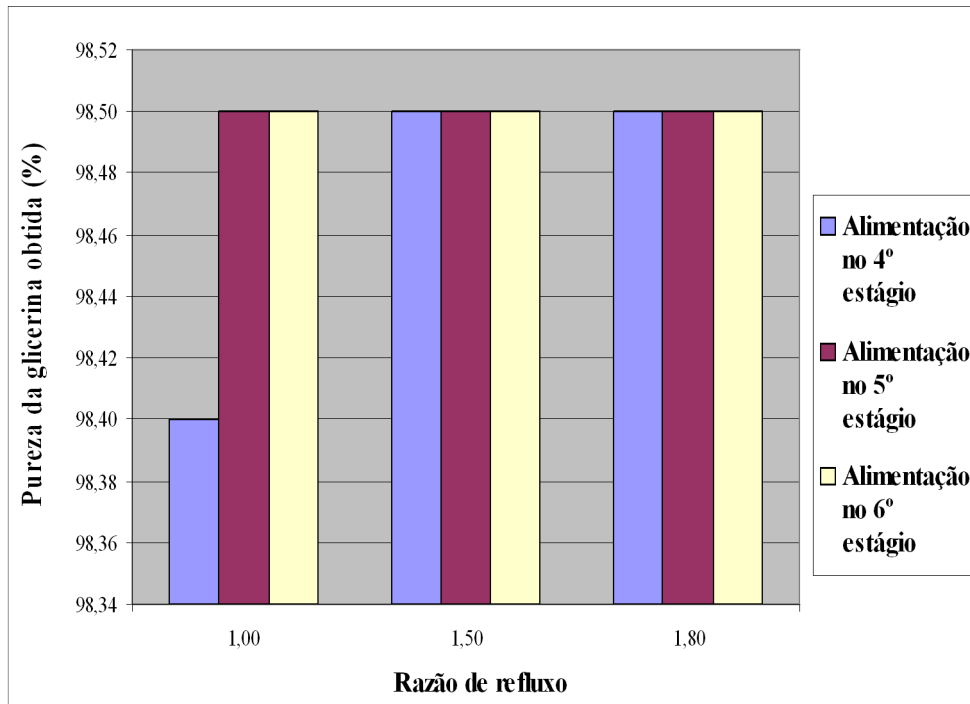


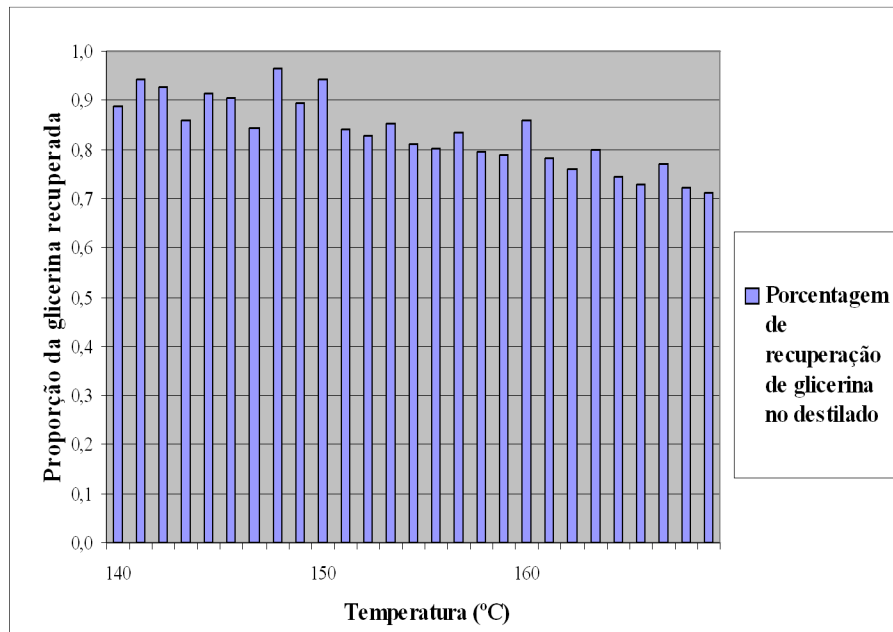
Figura 10: Comportamento da pureza do destilado obtido para temperatura de 110 °C, pressão de 25 mmHg, variando o estágio de alimentação entre o 4º e 6º estágios e razão de refluxo de 1,0, 1,5 e 1,8.

Como se pode observar, embora a Figura 10 mostre que para a alimentação realizada no 4º estágio, a razão de refluxo exerce influência sobre as correntes de saída do processo, essa variação é insignificante. Portanto, a mudança do estágio de alimentação não altera significativamente a pureza do destilado, para diferentes valores de razão de refluxo, desde que essa alimentação da coluna de destilação seja realizada próxima ao seu centro.

5.1.4. Pressão e Temperatura x Proporção de Glicerina Recuperada no Destilado

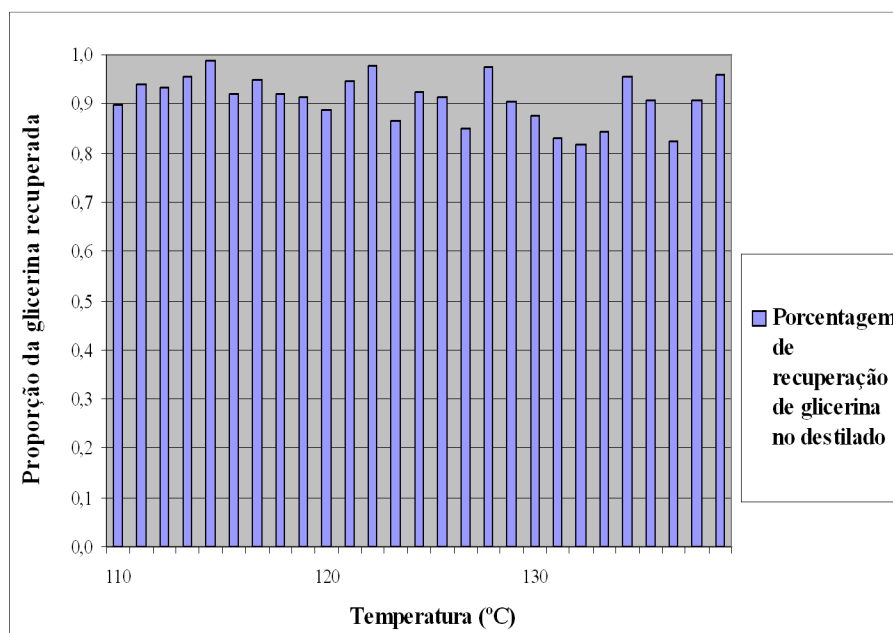
Como sabemos dos processos de separação por transferência de massa, variações causadas na pressão e na temperatura de operação do sistema causam mudanças nos coeficientes de distribuição entre fases K_i e conseqüentemente nas vazões das correntes do processo. Neste caso, estamos interessados em obter uma corrente de glicerina como produto de topo (destilado), portanto, a análise dessas variações causadas por mudanças de pressão e temperatura são de grande relevância. A seguir, apresentaremos gráficos que mostram quão

significativos são os fluxos de glicerina presentes na corrente de destilado em relação ao fluxo de entrada de acordo com variações de temperatura e pressão.

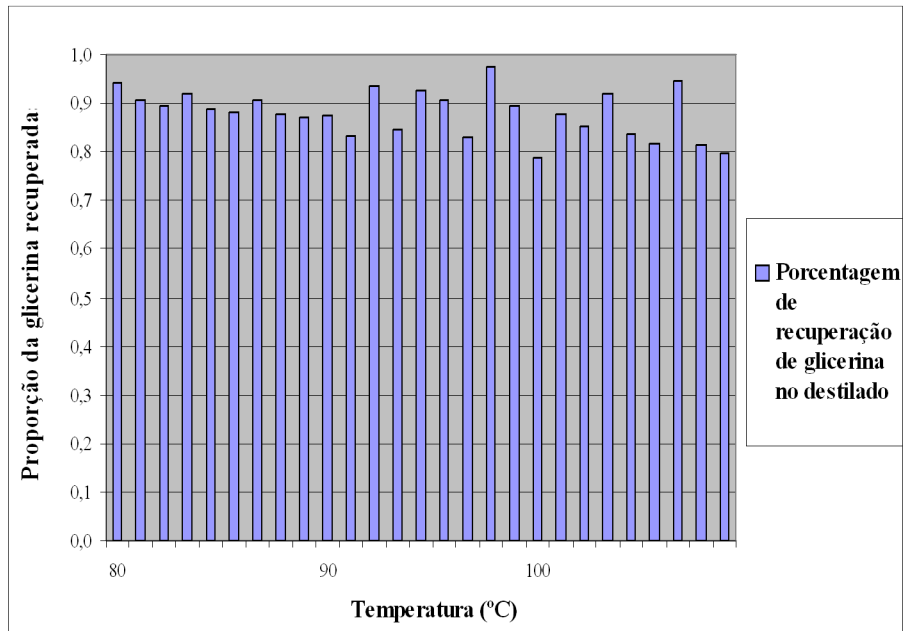


(a)

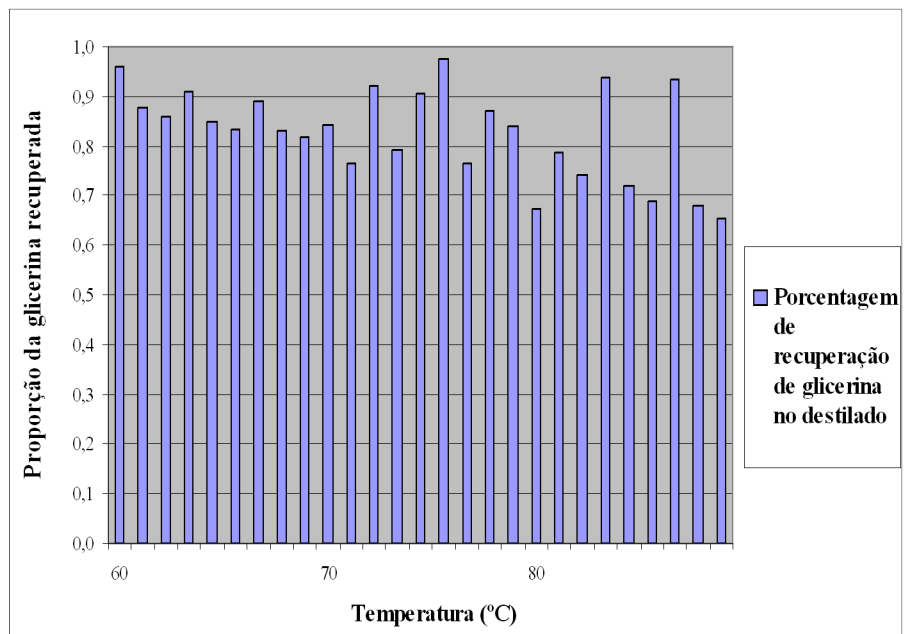
Ressaltamos que as diferenças apresentadas entre as porcentagens de recuperação de glicerina para uma mesma temperatura e pressão se dão pelo fato de que os dados usados para construção desses gráficos foram coletados em simulações variando a razão de refluxo usada e o prato de alimentação.



(b)



(c)



(d)

Figura 11: Recuperação de glicerina obtida na corrente de destilado para temperaturas variando entre (a) 140 e 160°C e pressão de 50 mmHg; (b) 110 e 130°C e pressão de 25 mmHg; (c) 80 e 100°C e pressão de 5 mmHg e (d) 60 e 80°C e pressão de 11 mmHg.

Analisando as Figuras 11 (a-d), vemos que a 25 mm Hg os valores de recuperação final de glicerina no destilado são mais próximos de uma constante, especialmente a 110 °C,

situação na qual, todos os valores de recuperação de glicerina estão acima de 88% da glicerina alimentada.

Outro fator importante a ser observado é que, a pressões muito baixas, a pureza da glicerina obtida não é compensada pelas perdas que a vaporização de glicerina em excesso ocorrida na separação flash causa, sendo assim, uma mostra de que condições de operação limite devem ser evitadas, sejam elas em relação à temperatura ou à pressão.

5.2. Resultados da Unidade de Destilação Final Dimensionada

A unidade de destilação dimensionada apresentou os devidos cuidados de dimensionamento para que a mesma possuísse boa flexibilidade em relação a possíveis mudanças nas condições de operação e na vazão de alimentação. Todos os equipamentos foram dimensionados com boa folga para que tais mudanças não acarretassem em problemas de redimensionamento da unidade.

Como pode ser observado no capítulo de especificação dos equipamentos, o vaso separador flash foi dimensionado para operar com até 6 kg/h de glicerina. A coluna de destilação será operada em conjunto com um condensador que pode fornecer até três vezes a vazão de refluxo requerida pela coluna. Os trocadores de calor dimensionados possuem uma razoável folga em relação ao calor requerido pelas trocas térmicas do sistema.

Com base nesses dados de engenharia podemos observar que toda a unidade possui flexibilidade para operar em condições mais severas ou com uma vazão de alimentação maior do que a escolhida para este projeto (5 kg/h).

6. CONCLUSÕES

Com a realização desse trabalho, concluiu-se que todos os detalhes de separação do processo descrito dependem profundamente das condições termodinâmicas das correntes de entrada e saída e que por essa razão, alguns detalhes de operação e de projeto da unidade de separação não podem ser melhorados acima de um limite máximo, geralmente determinado por relações termodinâmicas.

Percebeu-se que para sistemas de destilação de misturas multicomponentes, o esforço de cálculo necessário para a determinação das correntes de saída é enormemente maior do que para sistemas binários e que por esse fato, na maioria dos casos, técnicas computacionais são atreladas ao estudo do processo para torná-lo mais rápido e eficiente.

Concluiu-se também que quanto maior o vácuo aplicado ao sistema de destilação, menor é o calor necessário para aquecer a alimentação a fim de se conseguir uma corrente de destilado com uma determinada pureza.

Com a variação do prato de alimentação da coluna, percebeu-se que para vácuos menores, as variações na composição da corrente de destilado ocorrem em temperaturas mais altas enquanto que para vácuos mais fortes, as principais variações de composição do destilado ocorrem quando a operação é realizada a maiores temperaturas.

Percebeu-se também que a melhores condições de operação do sistema em análise são de uma pressão de 25 mmHg e uma temperatura de 110°C e que nessas condições de operação, variações na razão de refluxo entre os valores de 1 e 1,8 não afetam significativamente a pureza do destilado obtido.

Por fim, conclui-se que o maior valor de recuperação final de glicerina na corrente de destilado ocorre quando o sistema é operado em condições intermediárias de temperatura e pressão e que condições extremas devem ser evitadas, porque nesse caso a pureza da glicerina final obtida não é compensada pelas grandes perdas de material que ocorrem durante o processo.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalho futuro, pode ser citada a realização de uma análise de custo da unidade piloto dimensionada com o intuito de sugerir mudanças operacionais que possam tornar o processo financeiramente mais atrativo.

Outro campo a ser explorado compreende a elaboração de um fluxograma otimizado do processo, o qual apresente detalhes de integração mássica e energética. Em paralelo, análises de custo desses novos fluxogramas devem ser realizadas para identificar quais dessas mudanças pertinentes à integração do processo acarretariam numa economia financeira efetiva.

Por fim, um estudo de impacto ambiental deve ser realizado para compreender quais detalhes do processo são críticos em relação à geração de rejeitos e elaborar soluções ambientalmente corretas para a disposição final das correntes de rejeito do processo.

8. ANEXOS

Como dito anteriormente, a maioria dos equipamentos presentes da planta piloto de destilação de glicerina não foram dimensionados diretamente nos simuladores de processo, pois seriam feitas adaptações ao projeto de processo inicialmente apresentado.

A seguir, apresentamos os dados dos equipamentos que foram de fato dimensionados para a planta piloto em questão.

8.1. Vaso Separador Flash

Vaso Separador Flash

| | |
|----------------------|---|
| Função: | Tanque Flash |
| Material: | Aço inox 316L |
| Orientação: | Vertical |
| Volume útil: | 1,62 L |
| Volume total: | 4,9 L |
| Dimensões: | Ø = 130 mm. H (líquido) = 130 mm. H (costado) = 390 mm. |

| | |
|-----------------------------|--|
| Memorial de cálculo: | Cálculo do volume: |
| | Vazão mássica de fase Glicerínosa = 6 kg/h |
| | Vazão volumétrica de fase éster = 6 kg/h / 1.26kg/L = 4.88 L/h |
| | Tempo de residência = 0,333 h (20 min) |
| | Volume útil do tanque = 4.88L/h * 0,333h = 1,62 L |
| | Considerando um volume útil de 33%: |
| | Volume total do tanque = 1,62 L / 33% = 4,9L (4,9 L) |

| | |
|----------------------|---|
| Tampos: | Cônicos |
| Instrumentos: | Sensor de nível |
| Acessórios: | Bicos aspersores (um suporte com dois bicos); demister. |

Altura da alocação dos

bicos:

OBS.: Equipamento sob vácuo de 0,08 bar

| | Localização: | Ø | Função |
|----------------|---------------------|----------|-------------------------------------|
| Bocais: | Superior | 12,7mm | Entrada fase éster |
| | Superior | 12,7mm | Saída de vapores – vácuo (0,08 bar) |
| | Inferior | 25,4mm | Saída biodiesel |

8.2. Coluna de Destilação

Coluna de Destilação

| | |
|----------------------------|---|
| Função: | Destilação de Glicerina |
| Tipo: | Torre com Recheio |
| Material da torre: | Aço Carbono |
| Nº HETP | 2 |
| Altura da coluna: | 1200mm + 500mm(fundo) + 300mm(topo) |
| Fluido: | Glicerol |
| Número de Estágios: | 2 |
| Tampos: | Toriféricos |
| Suporte: | Pés apoiados no chão |
| Instrumentos: | Sensor de pressão, nível e temperatura |
| OBS.: | Necessário suportar alto vácuo (tendendo a 0 – 4.10 ⁻⁴ mmHg); Haverá isolamento em toda coluna. |

| | Localização | Ø | Função |
|----------------|--------------------|----------|---|
| Bocais: | Superior | 12,7mm | Saída vapor ésteres |
| | Lateral superior | 25,4mm | Entrada biodiesel Com tubo pescador |
| | Lateral superior | 25,4mm | Entrada prod. fundo CD3102 Com tubo pescador |
| | Inferior | 12,7mm | Saída fase pesada |
| | Lateral inferior | 60mm | Entrada vapor refervedor |

8.3. Trocadores de Calor

Condensador de vapores do Flash

Dados gerais

| | |
|--|----------------------|
| Classe/Tipo: | R/AEU |
| Diâmetro interno da carcaça: | 150 mm |
| Número de trocadores em série/paralelo: | 1/1 |
| Número de tubos: | 17 |
| Comprimento de cada tubo: | 400 mm |
| Diâmetro interno/externo dos tubos: | 15,748 mm / 19,05 mm |
| Passo dos tubos: | Triangular |
| Espaçamento entre tubos: | 23,81 mm |
| Número de passagens nos tubos: | 1 |
| Número de chicanas: | 1 |
| Espaçamentos entre chicanas: | 90 mm |

Porcentagem fracionada das chicanas: 25% do diâmetro

Dados de transferência de calor

Área de transferência efetiva: 0,32 m²
Área de transferência requerida: 0,10 m²
ΔTML: 18,67
Coefficiente global calculado/serviço: 4,64 kcal/h.m².°C / 1,43 kcal/h.m².°C
Calor trocador calculado: 117,17 kcal/h
Calor trocado requerido: 36,20 kcal/h
Excesso: 223,71 %

Condensador da coluna de Destilação

Dados gerais

Classe/Tipo: R/AEL
Diâmetro interno da carcaça: 150 mm
Número de trocadores em série/paralelo: 2/1
Número de tubos: 16
Comprimento de cada tubo: 500 mm
Diâmetro interno/externo dos tubos: 15,748 mm / 19,05 mm
Passo dos tubos: Quadrado
Espaçamento entre tubos: 23,81 mm
Número de passagens nos tubos: 1
Número de chicanas: 7
Espaçamentos entre chicanas: 50,80 mm
Porcentagem fracionada das chicanas: 25 % do diâmetro

Dados de transferência de calor

Área de transferência efetiva: 0,76 m²
Área de transferência requerida: 0,15 m²
ΔTML: 113,27
Coefficiente global calculado/serviço: 137,10 kcal/h.m².°C / 27,56 kcal/h.m².°C
Calor trocador calculado: 49581,31 kcal/h
Calor trocado requerido: 9968,15 kcal/h
Excesso: 397,40 %

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KREITH, Frank. Princípios de transferência de calor. [São Paulo]: Thomson, 2003. 623, 118, 17 p.
- KERN, Donald Quentin. Processos de transmissão de calor. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, c1980. 671p.
- WELTY, James R.; WICKS, Charles E.; WILSON, Robert E. (Robert Elliot); RORRER, Gregory L.. Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, c2001. 759 p.
- MCCABE, Warren Lee; HARRIOTT, Peter; SMITH, Julian C. Unit operations of chemical engineering. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1985. 960 p.
- MCCABE, Warren Lee; HARRIOTT, Peter; SMITH, Julian C. Unit operations of chemical engineering. 7. ed. New York: McGraw-Hill, c2005. 1140 p. (McGraw-Hill chemical engineering series).
- SMITH, J. M.. Introdução à termodinâmica da engenharia química. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, c2007. 626 p.
- HENLEY, Ernest J.; SEADER, J. D. Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering. New York: John Wiley & Sons, 1981. 742 p.
- TREYBAL, Robert Ewald. Mass-Transfer operations. 3rd. ed. New York: McGraw-Hill, c1980. 784p.
- GURIÉRREZ OPPE, Evelyn Edith. Desidratação por destilação azeotrópica da glicerina obtida como subproduto da produção do biodiesel. 2008.
- ÁVILA FILHO, Salvador. Purificação da Glicerina Bruta Vegetal. 2006.