

Esta versão corresponde à redação final da tese de mestrado defendida pelo Eng^o Luiz Fernando de Lima Luz Júnior, e aprovada pela Comissão Julgadora em 26/11/1993.



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE EM BATELADA

Luiz Fernando de Lima Luz Jr

Novembro/1993

Campinas - SP



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE EM BATELADA

Autor: Luiz Fernando de Lima [Luz Jr. ¹⁹⁹³]

Orientador: Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel [Maciel ¹⁹⁹³]

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Novembro/1993
CAMPINAS - SP

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Luz Junior, Luiz Fernando de Lima

L979m Modelagem e simulacao da destilacao multicomponente em batelada /

Luiz Fernando de Lima Luz Jr. - Campinas, SP : [s.n.], 1993.

Orientador : Maria Regina Wolf Maciel.

Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Quimica.

1. Destilacao em batelada. 2. Misturas. I. Maciel, Maria
Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia Quimica. III. Titulo.

20. CDD -660.284 25

-660.294

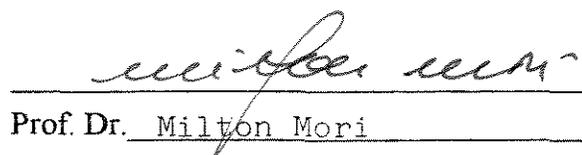
Indices para Catalogo Sistemático:

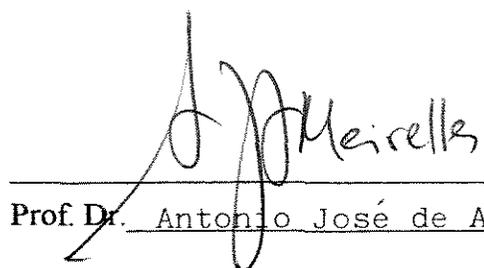
1. Destilacao em batelada 660.284 25
2. Misturas : Engenharia quimica 660.294

Folha de Aprovação

Tese defendida e aprovada, em 26 de Novembro de 1993, pela banca
examinadora constituída pelos professores:


Prof. Dr.ª Maria Regina Wolf Maciel - Orientador


Prof. Dr. Milton Mori


Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

" Este trabalho é dedicado, com todo o carinho, à minha compreensível companheira Alexandra e à minha sempre companheira família pelo incentivo e ajuda incomensuráveis. "

Agradecimentos

Em especial à Professora Maria Regina Wolf Maciel, pela valiosa e estimulante orientação e pela amizade construída durante a elaboração do trabalho.

Aos amigos da casa da rua Antonio Hossri, 669 (Atilano Antônio Vegini, Evandro Steffani, Lucio Cardozo Filho, Luiz Stragevitch), pelo companherismo e pela ajuda.

Aos padrinhos Luiz Fernando e Cristina, e também a suas filhas Fernanda e Carolina, pela ajuda e companherismo sempre demonstrados.

Aos amigos da Universidade Federal do Paraná, Carlos Alberto U. Gontarski e Georges Kaskantzis Neto pelas contribuições e sugestões.

Aos amigos Alfredo T. Iaconis e Fernando Fabricio de Melo pela confiança que sempre demonstraram.

A sempre companheira Alexandra pela compreensão e colaboração nas várias etapas de confecção deste trabalho.

Ao amigo Rubens Fabricio de Melo pelo empréstimo da impressora que possibilitou a impressão dos gráficos coloridos.

A meus pais e irmãos pelo incentivo e apoio sempre necessários.

Ao CNPq pela bolsa de estudos na primeira fase do curso.

Ao Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Paraná pelo apoio durante este último ano de trabalho.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	DESTILAÇÃO EM BATELADA: REVISÃO E ESTADO DA ARTE	4
	2.1 INTRODUÇÃO	4
	2.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO	4
	2.2.1. Partida	6
	2.2.2. Retirada de Produtos- Produção Propriamente Dita	7
	2.3 ESTRATÉGIAS ESPECÍFICAS DE OPERAÇÃO	8
	2.3.1. Vazão de Vapor Deixando o Refervedor Constante	9
	2.3.2. Vazão de Destilado Constante	9
	2.3.3. Calor Fornecido no Refervedor Constante	9
	2.4. OPERAÇÃO CÍCLICA	9
	2.5. OPERAÇÃO COM RECICLO	10
	2.6. DESTILAÇÃO EM BATELADA COM REAÇÃO QUÍMICA	11
	2.7. DESTILAÇÃO EM BATELADA INVERTIDA	11
	2.8. OPERAÇÃO SEQUENCIAL	12
	2.9. MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO	13
	2.9.1 Balanço de massa e Balanço de Energia	14
	2.9.2. Simulação	17
	2.9.3. Integração Numérica	20
	2.9.4. Otimização	21
	2.10. CONCLUSÃO	25
3	MODELAGEM DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EM BATELADA E VALIDAÇÃO	27
	3.1 INTRODUÇÃO	27
	3.2 MODELO UTILIZADO NESTE TRABALHO	27
	3.2.1 Equações do modelo	29
	3.3 INTEGRAÇÃO NUMÉRICA	32

3.4	AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DO MÉTODO SEMI-IMPLÍCITO E DA INFLUÊNCIA DO MODELO DE CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES	33
3.5	PROGRAMA DESENVOLVIDO	50
3.6	VALIDAÇÃO DO MODELO	54
3.6.1	Exemplo 1	54
3.6.2	Exemplo 2	61
3.6.2	Exemplo 3	64
3.7	INFLUÊNCIA DA VOLATILIDADE RELATIVA E DO HOLDUP DOS PRATOS	68
3.8	COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE INTEGRAÇÃO NUMÉRICA	72
3.9	CONCLUSÕES	75
4	ANÁLISE DE FLEXIBILIDADE DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO EM BATELADA	76
4.1	INTRODUÇÃO	76
4.2	FLEXIBILIDADE	76
4.3	INFLUÊNCIA DO HOLDUP NO DESEMPENHO DA COLUNA	88
4.3.1	Recuperações dos componentes	90
4.3.2	Perfis de composição	97
4.3.2.1	Mistura n-octano/n-nonano/n-decano	97
4.3.2.2	Mistura Acetaldeído/etanol/água	106
4.4	CONCLUSÕES	111
5	COMPORTAMENTO DA SEPARAÇÃO NA COLUNA DE DESTILAÇÃO EM BATELADA	112
5.1	INTRODUÇÃO	112
5.2	DESTILAÇÃO CONVENCIONAL	112
5.2.1	Calor Transferido no Refervedor Constante	112
5.2.2	Taxa de Destilado Constante	130
5.3	CONCLUSÕES	151
6	DESTILAÇÃO EM BATELADA INVERTIDA	152
6.1	INTRODUÇÃO	152
6.2	O PROCESSO	152
6.3	MODELO UTILIZADO	153
6.3.1	Equações	154
6.4	SIMULAÇÕES	156

	6.5 CONCLUSÕES	173
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	175
	7.1 CONCLUSÕES	175
	7.2 SUGESTÕES	178
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179

Lista de Figuras

2.1	Configuração do equipamento de destilação em batelada convencional	5
2.2	Esquema da destilação em batelada invertida	12
2.3	Esquema da operação sequencial	13
3.1	Configuração da coluna de destilação em batelada	28
3.2	Modelo do estágio	28
3.3	Comparação entre perfis para diferentes tolerâncias, pesos e modelos termodinâmicos	36
3.4	Comparação entre perfis para diferentes tolerâncias, pesos e modelos termodinâmicos	36
3.5	Comparação entre perfis para diferentes modelos termodinâmicos	37
3.6	Comparação entre perfis para diferentes modelos termodinâmicos	37
3.7	Comparação entre temperaturas de topo e fundo da coluna para diferentes modelos termodinâmicos	38
3.8	Comparação entre calores trocados no condensador e refeedor para diferentes modelos termodinâmicos	38
3.9	Comparação para diferentes tolerâncias e modelos termodinâmicos	41
3.10	Comparação entre diferentes tolerâncias e modelos termodinâmicos	41
3.11	Comparação entre perfis para diferentes modelos termodinâmicos	42
3.12	Comparação entre perfis para diferentes modelos termodinâmicos	42
3.13	Comparação entre as temperaturas de fundo e topo - Mistura não ideal	43
3.14	Comparação entre os calores trocados no condensador - Mistura não ideal	43
3.15 a	Comparação entre perfis para diferentes cálculos de entalpia - Modelo Ideal	46
3.15 b	Comparação entre perfis para diferentes cálculos de entalpia - Modelo UNIQUAC	46
3.15 c	Comparação entre temperaturas de topo da coluna	47
3.15 d	Comparação dos calores trocados no condensador	47

3.16	Fluxograma simplificado do programa UNIBAT	53
3.17 a,b	Perfis de composição - Comparação de resultados - UNQUAC	57
3.17 c,d	Perfis de composição - Comparação de resultados - UNQUAC	58
3.18 a,b	Perfis de composição - Comparação de resultados - UNIFAC	59
3.18 c,d	Perfis de composição - Comparação de resultados - UNIFAC	60
3.19	Perfis de composição para (a) Perry e Green (1984) e (b) modelo proposto	64
3.20	Perfis de composição acumulada do destilado	67
3.21	Perfis de composição instantânea do destilado	67
3.22	Sistema Benzeno e 1,2-Dicloroetano - P = 1,013 bar	70
3.23	Sistema Benzeno e 1,2-Dibromoetano - P = 0,13 bar	71
3.24	Sistema Benzeno e 1,2-Dibromoetano - P = 0,13 bar	71
4.1 a,b	Composição do benzeno no destilado - Sistema C - Efeito do número de estágios para RR = 4 e D = 60	80
4.2 a,b	Composição do benzeno no destilado - Sistema C - Efeito do número de estágios para RR = 2 e D = 60	81
4.3 a,b	Composição do benzeno no destilado - Sistema C - Efeito do número de estágios para RR = 10 e D = 60	82
4.4 a,b	Composição do benzeno no destilado - Sistema C - Efeito do número de estágios, da taxa de destilado para RR = 1	83
4.5 a,b	Composição do benzeno no destilado - Sistema C - Efeito do número de estágios, da taxa de destilado para RR = 1	84
4.6 a,b	Influência da taxa de destilado no calor transferido no refeedor - Sistema C	85
4.7 a,b	Composição do benzeno no destilado - Sistema A - Influência do número de estágios, da taxa de destilado e da razão de refluxo	86
4.7 c,d	Composição do benzeno no destilado - Sistema A - Influência do número de estágios, da taxa de destilado e da razão de refluxo	87
4.8	Influência da razão de refluxo e da taxa de destilado no calor transferido no refeedor - Sistema A	88
4.9 a,b	Recuperação do n-octano para diversos holdups dos pratos	90
4.10 a,b	Recuperações do n-octano para diferentes holdups do condensador	91
4.11 a,b	Recuperações do n-nonano para diferentes holdups dos pratos	91
4.12 a,b	Recuperações do n-nonano para diferentes holdups do condensador	92
4.13 a,b	Recuperações do n-decano para diferentes holdups dos pratos	93
4.14 a,b	Recuperações do n-decano para diferentes holdups do condensador	93

4. 15 a,b	Recuperações do acetaldeído para diferentes holdups dos pratos	94
4. 16 a,b	Recuperações do acetaldeído para diferentes holdups do condensador	94
4. 17 a,b	Recuperações do etanol para diferentes holdups dos pratos.	95
4. 18 a,b	Recuperações do etanol para diferentes holdups do condensador	95
4. 19 a,b	Recuperações da água para diferentes holdups dos pratos	96
4. 19 c,d	Recuperações da água para diferentes holdups do condensador	96
4.20	Composição instantânea do destilado - Influência dos holdups dos pratos.	97
4.21	Composição acumulada do destilado - Influência do holdup dos pratos	98
4.22	Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos	98
4.23	Composição instantânea do destilado - Influência do holdup do condensador	99
4.24	Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador	99
4.25	Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos	100
4.26	Composição acumulada do destilado - Influência do holdup dos pratos	100
4.27	Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos	101
4.28	Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador	101
4.29	Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador	102
4.30	Composição instantânea do destilado - Influência do holdup do condensador	102
4.31	Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos	103
4.32	Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos	103
4.33	Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos	104
4.34	Composição instantânea do destilado - Influência do holdup do condensador	104
4.35	Composição acumulada do destilado - Influência do holdup dos pratos.	105
4.36	Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador	105
4.37	Composição acumulada do destilado - Influência do holdup dos pratos	106
4.38	Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador	106
4.39	Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos	107
4.40	Composição instantânea do destilado - Influência do holdup do condensador	107
4.41	Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos	108

4.42	Composição acumulada do destilado - Influência do holdup dos pratos	108
4.43	Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador	109
4.44	Composição acumulada do destilado - Influência do holdup dos pratos	109
4.45	Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador.	110
5.1 a	Perfil de composição instantânea do n-octano para o caso 1 - Influência da razão de refluxo	115
5.1 b	Perfil de composição instantânea do n-octano para o caso 2 - Influência da razão de refluxo	116
5.1 c	Perfil de composição instantânea do n-octano para o caso 3 - Influência da razão de refluxo	117
5.2 a	Perfil de composição instantânea do n-nonano para o caso 1 - Influência da razão de refluxo	118
5.2 b	Perfil de composição instantânea do n-nonano para o caso 2 - Influência da razão de refluxo	119
5.2 c	Perfil de composição instantânea do n-nonano para o caso 3 - Influência da razão de refluxo	120
5.3 a	Perfil de composição acumulada do n-octano para o caso 1 - Influência da razão de refluxo	121
5.3 b	Perfil de composição acumulada do n-octano para o caso 2 - Influência da razão de refluxo	122
5.3 c	Perfil de composição acumulada do n-octano para o caso 3 - Influência da razão de refluxo	123
5.4 a	Perfil de composição acumulada do n-nonano para o caso 1 - Influência da razão de refluxo	124
5.4 b	Perfil de composição acumulada do n-nonano para o caso 2 - Influência da razão de refluxo	125
5.4 c	Perfil de composição acumulada do n-nonano para o caso 3 - Influência da razão de refluxo	126
5.5 a	Perfil de composição do n-octano no refeedor para o caso 1 - Influência da razão de refluxo	127
5.5 b	Perfil de composição do n-decano no refeedor para o caso 1 - Influência da razão de refluxo	127
5.6 a	Perfil de composição do n-nonano no refeedor para o caso 1 - Influência da razão de refluxo	128

5.6 b	Perfil de composição do n-nonano no refeedor para o caso 2 - Influência da razão de refluxo	129
5.6 c	Perfil de composição do n-nonano no refeedor para o caso 3 - Influência da razão de refluxo	129
5.7 a	Perfil de composição instantânea do n-octano para o caso 1 - D constante Influência da razão de refluxo	131
5.7 b	Perfil de composição instantânea do n-octano para o caso 2 - D constante Influência da razão de refluxo	132
5.7 c	Perfil de composição instantânea do n-octano para o caso 3 - D constante Influência da razão de refluxo	133
5.8 a	Perfil de composição acumulada do n-octano para o caso 1 - D constante Influência da razão de refluxo	134
5.8 b	Perfil de composição acumulada do n-octano para o caso 2 - D constante Influência da razão de refluxo	135
5.8 c	Perfil de composição acumulada do n-octano para o caso 3 - D constante Influência da razão de refluxo	136
5.9 a	Perfil de composição instantânea do n-nonano para o caso 1 - D constante Influência da razão de refluxo	137
5.9 b	Perfil de composição instantânea do n-nonano para o caso 2 - D constante Influência da razão de refluxo	138
5.9 c	Perfil de composição instantânea do n-nonano para o caso 3 - D constante Influência da razão de refluxo	139
5.10 a	Perfil de composição acumulada do n-nonano para o caso 1 - D constante Influência da razão de refluxo	140
5.10 b	Perfil de composição acumulada do n-nonano para o caso 2 - D constante Influência da razão de refluxo	141
5.10 c	Perfil de composição instantânea do n-nonano para o caso 3 - D constante Influência da razão de refluxo	142
5.11 a	Perfil de composição do n-octano no refeedor para o caso 1 - D constante Influência da razão de refluxo	143
5.11 b	Perfil de composição do n-decano no refeedor para o caso 1 D constante - Influência da razão de refluxo	144
5.12 a	Perfil de composição do n-nonano no refeedor para o caso 1 D constante - Influência da razão de refluxo	145
5.12 b	Perfil de composição do n-nonano no refeedor para o caso 2 D constante - Influência da razão de refluxo	145

5.12 c	Perfil de composição do n-nonano no refeedor para o caso 3 D constante - Influência da razão de refluxo	146
6.1	Configuração da coluna para a destilação em batelada invertida	153
6.2 a	Perfil de composição instantânea do n-decano no refeedor para o caso 1 - Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)	158
6.2 b	Perfil de composição instantânea do n-decano no refeedor para o caso 2 - Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)	159
6.2 c	Perfil de composição instantânea do n-decano no refeedor para o caso 3 - Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)	160
6.3 a	Perfil de composição acumulada do n-decano no produto de fundo para o caso 1 - Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)	161
6.3 b	Perfil de composição acumulada do n-decano no produto de fundo para o caso 2 - Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)	162
6.3 c	Perfil de composição acumulada do n-decano no produto de fundo para o caso 3 - Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)	163
6.4 a	Perfil de composição acumulada do n-nonano no produto de fundo para o caso 1 - Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)	164
6.4 b	Perfil de composição acumulada do n-nonano no produto de fundo para o caso 2 - Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)	165
6.4 c	Perfil de composição acumulada do n-nonano no produto de fundo para o caso 3 - Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)	166
6.5 a	Perfil de composição do n-decano no tambor de refluxo para o caso 2 Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)	167
6.5 b	Perfil de composição do n-nonano no tambor de refluxo para o caso 2 Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)	167
6.5 c	Perfil de composição do n-octano no tambor de refluxo para o caso 2 Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)	168

Lista de Tabelas

2.1	Sumário de modelos apresentados na literatura	16
2.2	Sumário de modelos apresentados na literatura	18
2.3	Sumário de modelos apresentados na literatura	24
3.1	Cálculo do ELV e das Entalpias	32
3.2	Dados para as simulações do Sistema n-octano/ n-nonano/ n-decano	35
3.3	Dados para as simulações do Sistema acetaldeído / etanol /água	35
3.4 a,b,c	Comparação entre quantidades produzidas (g-mol)	39
3.5	Produtividades em g-mol para o caso tolerância = $1e - 4$ e peso = 1	40
3.6	Comparação dos resultados para a Mistura Acetaldeído/Etanol/Água Diferentes Tolerâncias (Tol.) e Modelos Termodinâmicos	44
3.7	Comparação de Resultados para o Tol = $1e-4$ e Peso = 1 - Mistura Acetaldeído/Etanol/Água - Diferentes Modelos Termodinâmicos	45
3.8	Comparação entre quantidades produzidas para a Tol = $1e-4$ e Peso = 1 Mistura Acetaldeído / Etanol/ Água - Diferentes Métodos de Cálculo de Entalpias	45
3.9	Comparação entre Tempos Computacionais - Mistura Ideal	48
3.10	Comparação entre Tempos Computacionais - Mistura não Ideal	49
3.11	Comparação entre Tempos Computacionais para Diferentes Métodos de Cálculo das Entalpias - Mistura não Ideal	49
3.12	Tabela Dados Experimentais e Dados de Entrada para o Exemplo 1	55
3.13	Resultados para o Modelo UNIQUAC	56
3.14	Resultados para o Modelo UNIFA C	56
3.15	Condições a Refluxo Total	62
3.16	Sumário das Quantidades Produzidas	63
3.17	Condições no Final da 1ª Etapa	63
3.18	Dados para simulação do Exemplo 3	65
3.19	Comparação dos resultados da simulação de Boston et al (1980) - (A) e do modelo proposto no trabalho (B).	66

3.20	Dados para as simulações dos sistema A e B.	69
3.21	Passos médios de integração para os sistemas A e B	72
3.22	Dados para a simulação dos sistemas A e C	73
3.23	Dados para a simulação do sistema D	73
3.24	Tempos computacionais (horas)	74
4.1	Dados para as simulações dos sistemas (A) benzeno e 1,2 dicloroetano, e (C) benzeno e tolueno	77
4.2	Quantidades produzidas para o sistema C	78
4.3	Dados operacionais para a mistura n-octano/n-nonano/n-decano	89
4.4	Dados operacionais para a mistura acetaldeido/etanol/água	89
5.1	Dados operacionais para a separação n-octano /n-nonano /n-decano	113
5.2 a,b,c	Recuperação dos componentes nos produtos usando os dois modos de operação	147
5.3 a,b,c	Consumo de energia nas simulações	149
6.1	Dados Operacionais Para as Simulações	157
6.2 a,b,c	Recuperações dos componentes mais pesados	169
6.3 a	Consumo de energia total e produção de P3 para as duas configurações Caso 1	171
6.3 b	Consumo de energia total e produção de P3 para as duas configurações Caso 2	172
6.3 c	Consumo de energia total e produção de P3 para as duas configurações Caso 3	172

Lista de Símbolos e Abreviaturas

a	constante do método de integração numérica
B	vazão de produto de fundo, destilação invertida
b_2	constante do método de integração numérica
b_{31}	constante do método de integração numérica
b_{32}	constante do método de integração numérica
CRV	volatilidade relativa constante
D	vazão molar de destilado
Dconst.	operação com taxa de destilado constante
e	erro entre dois passos de integração (h e $h/2$)
h	passo de integração
HB	holdup molar do refeedor
HD	holdup molar do condensador / acumulador
H_L	entalpia molar do líquido, J/mol
HN	holdup molar dos pratos
H_V	entalpia molar do vapor, J/mol
I	matriz identidade
i	número do componente (1, n_c), índice para o método de integração numérica
J	Jacobiano do sistema de equações
j	número do estágio (1, $NP + 2$), índice para o método de integração numérica
K	constante de equilíbrio líquido-vapor
k	vetor utilizado no método de integração
L	vazão molar de líquido
n	número de estágio (1, $NP+2$)
N	ordem do método de integração numérica
n_c	número de componentes da mistura
NP	número de pratos, estágio da coluna
P	pressão, bar
P1	produto rico em componente 1
P2	produto rico em componente 2

P3	produto rico em componente 3
Q_C	calor trocado no condensador, J/h
$Q_{const.}$	operação com calor fornecido no refeedor constante
Q_R	calor transferido no refeedor, J/h
Q_{total}	consumo total de energia durante uma batelada, J
R1	Recuperação do componente 1
R2	Recuperação do componente 2
R3	Recuperação do componente 3
RR	razão de refluxo
S1	constante do método de integração numérica
S2	constante do método de integração numérica
S3	constante do método de integração numérica
T	temperatura, K
t_f	tempo especificado para otimização destilado-máximo
Tol	tolerância utilizada no método de integração
V	vazão molar de vapor
x	composição do líquido, em fração molar
x_{Bo}	composição da carga inicial, fração molar
x_D	composição especificada ou instantânea do destilado, fração molar
y	composição do vapor, em fração molar
z	composição da carga inicial, fração molar

Símbolos gregos

α	volatilidade relativa
ε	tolerância especificada para uma variável

Resumo

Modelagem e Simulação da Destilação Multicomponente em Batelada

Um modelo dinâmico realístico da coluna em batelada foi desenvolvido, o qual incluiu as equações dos balanços de massa e energia, os acúmulos líquidos ("holdups") na coluna e considera o cálculo rigoroso das propriedades termodinâmicas. O modelo gera um sistema de equações diferenciais e algébricas frequentemente rígido ("stiff"). Um método confiável e robusto de integração numérica foi empregado e ajustado para problemas de destilação em batelada, e além disso foi comparado outros métodos de integração. O modelo foi validado utilizando simulações e dados experimentais apresentados na literatura, este mostrou-se representativo e versátil.

A flexibilidade da coluna em batelada foi analisada, utilizando-se duas misturas com características termodinâmicas diferentes, e além disso também foram modificadas a composição da carga inicial e a razão de refluxo. Esta está diretamente ligada ao grau de idealidade da mistura a ser separada. A composição da carga inicial também exerce grande influência no desempenho de uma coluna de destilação em batelada com "design"fixo.

As influências do holdup dos pratos e das volatilidades dos componentes no método de integração foram avaliadas. O desempenho do método é mais afetado pelo holdup quando as volatilidades são elevadas. Além da influência no método de integração, os holdups dos pratos e do condensador interferem no comportamento da destilação em batelada. Holdups elevados podem levar a uma menor recuperação ou até a não obtenção dos produtos desejados. Em alguns casos os comportamentos foram diferentes do anteriormente citado.

Gráficos tri-dimensionais foram empregados para representar as composições instantâneas e acumuladas do destilado em função do tempo para diferentes razões de refluxo gerando superfícies de resposta para uma separação. A visualização destes gráficos contribuiu para o melhor entendimento da separação para diferentes composições de carga inicial. Duas estratégias de operação foram comparadas e resultados equivalentes (produção e consumo total de energia) foram obtidos.

Outra configuração da destilação em batelada, a destilação invertida, foi modelada rigorosamente e simulada usando o mesmo método de integração. Os resultados foram comparados com os obtidos para o esquema convencional. A destilação invertida, em geral, não é melhor que a convencional, porém, em alguns casos a obtenção do produto rico em componente mais pesado foi melhor (menores tempo e consumo de energia), levando em conta que este era o produto desejado. Talvez a operação alternada entre as duas configurações levasse a um melhor desempenho de uma determinada separação.

Palavras chaves : Destilação em batelada, sistemas rígidos, flexibilidade, acúmulos, misturas ideais e não ideais, superfícies de resposta.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A destilação em batelada talvez seja o processo de separação mais antigo utilizado para misturas líquidas. Ela foi muito empregada até os anos quarenta, quando então ficou obscurecida pelo processo contínuo, devido à necessidade de se produzir rapidamente e em grandes quantidades.

Nos últimos anos a destilação em batelada está sendo revitalizada, pelo seu uso em separações de pequenas quantidades de produtos com alto valor agregado. Pode-se citar como exemplo os processos biotecnológicos e a produção de especialidades químicas (química fina). Além disso, atualmente os estudos em processo estão se voltando para projetos que levem a uma menor geração de resíduos, que em alguns casos podem conter ainda produtos de uso comercial. Portanto, outra utilização da destilação em batelada seria na separação de resíduos líquidos industriais, de onde se poderia ainda recuperar alguns produtos, diminuindo-se as perdas dos mesmos.

Neste trabalho, optou-se por modelar de forma detalhada uma coluna de destilação multicomponente em batelada, levando-se em conta, além das equações do balanço de massa, as contribuições das equações do balanço de energia e do equilíbrio rigoroso de fases líquido-vapor na formulação do modelo matemático.

Após definido o modelo matemático, desenvolveu-se um programa de computador para simular a destilação em batelada. A linguagem de programação empregada para o desenvolvimento do simulador UNIBAT foi o FORTRAN. O programa elaborado pode ser utilizado em qualquer micro-computador compatível com a linha IBM PC.

A maior dificuldade encontrada na simulação da coluna em batelada é, sem dúvida, a integração numérica do sistema de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem formado. Um método de integração numérica rápido e confiável foi utilizado. Estudos para ajuste deste método para resolver os problemas envolvidos na destilação em batelada foram feitos.

Então tendo-se um simulador robusto para representar a destilação em batelada, muitos passos para se obter uma separação numa coluna em batelada podem ser suprimidos, levando-se em conta que esta coluna pode ser operada separando diferentes misturas. Portanto, uma análise da separação usando o programa, sem dúvida reduziriam o número de experimentos necessários para o ajuste da operação da coluna em batelada para a separação desejada.

Um dos objetivos do trabalho foi também analisar a destilação em batelada, avaliando-se como as variáveis envolvidas no processo interferem na separação de misturas, isto é, foi compreender como se transcorre a separação de uma mistura, usando uma coluna de destilação em batelada. Outro objetivo foi explorar principalmente o caráter multi-propósito associado à flexibilidade deste processo. Estas características não são analisadas adequadamente na literatura. A flexibilidade também foi estudada em termos da mudança da configuração normal (convencional) da coluna em batelada.

No capítulo 2, o processo da destilação em batelada é descrito, para as várias configurações conhecidas da coluna. Também é feito um estudo compreensivo a respeito dos modelos já apresentados na literatura e qual foi o objetivo desta modelagem. Os modelos são sumarizados, utilizando alguns itens de relativa importância para este processo.

No capítulo 3 o modelo matemático empregado para a simulação é apresentado. A validação deste modelo é realizada utilizando-se para isso exemplos que podem ser considerados clássicos, entre os já apresentados na literatura. Neste capítulo o método de integração numérica semi-implícito empregado é analisado e ajustado para resolver os problemas usando a destilação em batelada. O método também é comparado com outros métodos explícitos de integração numérica, ditos tradicionais.

A flexibilidade que é uma característica inerente da destilação em batelada é discutida no capítulo 4, usando para isto duas misturas com propriedades termodinâmicas bem diferentes. O acúmulo líquido nos pratos, variável muito importante na modelagem e simulação de coluna em batelada, também é avaliado neste capítulo, mostrando-se como ele interfere na produtividade da coluna em batelada.

No capítulo 5, um estudo comparando duas estratégias de operação da coluna em batelada é feito. Várias simulações foram realizadas e os resultados foram analisados utilizando-se gráficos tri-dimensionais, que pouco são usados na literatura. Uma razão de refluxo ótima prática é proposta para a separação de uma mistura ternária.

A destilação multicomponente em batelada invertida, uma configuração diferente da dita convencional, é estudada no capítulo 6. A separação de uma mistura ternária ideal é empregada para se comparar resultados (produtividade, perfis de composição, etc) com a outra configuração já citada.

No capítulo 7 são apresentadas conclusão sobre cada item estudado neste trabalho e delineados os pontos para futura investigação.

Capítulo 2

DESTILAÇÃO EM BATELADA: REVISÃO E ESTADO DA ARTE

2.1 INTRODUÇÃO

O processo da destilação em batelada e as várias políticas e estratégias de operação são descritos e analisados. O tratamento dado à modelagem, simulação e otimização da destilação em batelada também é avaliado. Algumas informações importantes a respeito dos modelos e dos trabalhos já realizados são sumarizadas e comentadas fornecendo um bom retrospecto deste renovado processo de separação.

2.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

A operação de destilação em batelada envolve a separação de uma mistura colocada inicialmente em um pote e o fracionamento é feito até que certa quantidade de produto desejado seja destilada. A composição do topo varia durante a operação e um certo número de retiradas (cortes) de produtos são feitas. Alguns destes cortes serão os produtos desejados, os outros serão cortes intermediários fora de especificação que podem ser estocados para futuras separações ou reciclados, isto é, misturados com uma nova carga do processo e então separados. A fração residual do fundo pode ser ou não recuperada como produto final.

A coluna de destilação em batelada, dita convencional (Figura 2.1), é composta dos seguintes equipamentos:

- Refervedor, pote ou "reboiler" onde a mistura líquida a ser destilada é colocada e também onde será fornecido o calor necessário à separação.
- Uma coluna de retificação colocada sobre o refervedor. Esta coluna pode ser de pratos ou de recheio.

- Acoplado à coluna um condensador, total ou parcial.
- Vários tanques para estocar os produtos especificados, bem como os cortes intermediários (fora de especificação).

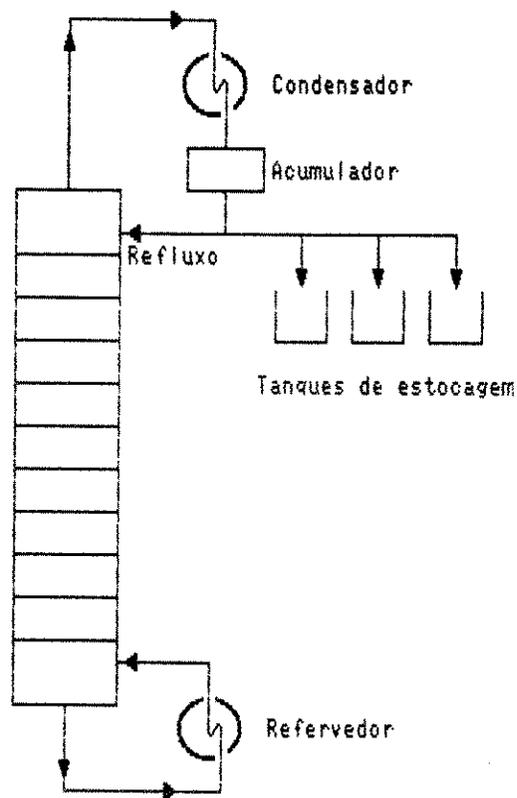


Figura 2.1 - Configuração do equipamento de destilação em batelada convencional

Sendo a destilação em batelada um processo dinâmico por natureza, a operação da coluna é dividida em dois períodos:

- Partida
- Produção propriamente dita (retirada de produtos)

2.2.1. Partida

Considerando-se uma coluna de destilação em batelada convencional, onde inicialmente o refeedor e a coluna estão vazios, a partida da coluna ocorrerá segundo a seguinte sequência:

i) O material a ser processado é colocado no refeedor e aquecido até sua temperatura de bolha.

ii) Formação dos acúmulos (holdups) dos pratos e do acumulador (tambor de refluxo).

iii) A coluna opera sem retirada de destilado (refluxo total) até atingir o estado estacionário ou até que a composição do destilado chegue à pureza especificada para o produto inicial. Considerou-se o estado estacionário como sendo o estado onde as composições nos pratos tornam-se iguais entre dois instantes.

O primeiro passo pode ser considerado desprezível em relação ao tempo da destilação, porém os passos ii e iii podem ser longos, implicando em um maior consumo de energia. Assim sendo, se possível, devem ser diminuídos.

A formação dos acúmulos pode ser feita de duas maneiras:

a) Usar o líquido do refeedor no ponto de bolha (Converse e Huber, 1965; Luyben, 1971; Boston et al., 1980; Sadomoto e Miyahara, 1983, etc.), que conseqüentemente significa que as composições nos pratos e no condensador são inicializadas com a composição da carga inicial.

b) Operar a coluna sem refluxo, isto é, só um estágio teórico. Os vapores são condensados e estocados no acumulador até que este tenha líquido suficiente para completar os holdups do acumulador e dos pratos da coluna. (Gonzalez - Velasco. et ál., 1987). Este modelo foi sugerido por Luyben (1971).

O passo iii também pode ser feito de duas formas:

a) A operação ocorre a refluxo total, todo o vapor de topo é condensado e retorna à coluna como refluxo (Huckaba e Danly, 1960; Distefano, 1968; Robinson, 1969;

Luyben, 1971; Stewart et al., 1973; Domenech e Enjalbert, 1981; Sadomoto e Miyahara, 1983; Cuille e Reklaitis, 1986, etc.)

b) A operação ocorre a refluxo finito, parte dos vapores condensados retorna como refluxo e a outra parte vai diretamente ao refeedor. (Converse e Huber, 1965 e Mayur e Jackson, 1971).

Os trabalhos disponíveis na literatura quase sempre tomam como base o passo iii a refluxo total. Gonzalez - Velasco et al. (1987), estudaram a partida de uma coluna de destilação binária em batelada e propuseram 3 diferentes "designs" para os equipamentos de topo (condensador / acumulador). Eles também analisaram a influência dos holdups dos pratos e do acumulador na partida. Os "designs" propostos foram :

a) 1 acumulador (mistura perfeita)

b) 2 acumuladores em série com volume igual ao do item anterior (mistura parcialmente perfeita).

c) 1 acumulador que torne o fluxo pistonado; isto é, um vaso com grande altura, tornando difícil a mistura e o fluxo pistonado.

O tempo de partida foi menor para a configuração com a mistura parcialmente perfeita com resultados bem similares para o fluxo pistonado.

2.2.2. Retirada de Produtos- Produção Propriamente Dita

Esta etapa inicia quando a retirada de destilado começa. O procedimento de operação desta fase está diretamente relacionado com a especificação do produto desejado. A operação nesta fase pode ocorrer das seguintes maneiras:

a) Quando a composição do destilado atinge a composição especificada encerra-se a fase de partida a refluxo total. A partir deste momento, inicia-se a coleta de destilado e a composição do mesmo é mantida constante pela variação da razão de refluxo até que certa quantidade de produto seja estocada. A operação segue até o momento em que a razão de refluxo atinja um valor muito alto, isto é, um valor anti-econômico. Este procedimento é conhecido como operação a refluxo variável ou operação com composição constante do destilado.

b) A partida a refluxo total pára quando a coluna chega ao estado estacionário, isto é, as composições na coluna tornam-se constantes ao longo do tempo. A retirada de destilado (corte) ocorre com razão de refluxo constante até que a composição do produto acumulado chegue à pureza especificada. É claro que inicialmente o destilado apresenta composição instantânea maior que a desejada e que no final a composição será menor que a especificada. Apesar dessas variações na composição instantânea do destilado, o produto final acumulado terá composição dentro da especificação. Este procedimento é chamado de operação a refluxo constante.

c) Um terceiro tipo de operação pode ocorrer. Este seria uma composição entre as duas anteriores. Neste caso uma política ótima de refluxo seria escolhida visando satisfazer determinada função objetivo (tempo de destilação mínimo, a produção máxima, lucro máximo, etc), mantendo-se certas restrições (quantidade produzida e pureza) no fim do processo.

Os dois primeiros tipos de operação são referenciados na literatura como convencionais. Na operação a razão de refluxo variável, justamente pelo fato do refluxo ser variável, o controle da coluna fica mais difícil. Já a refluxo constante o controle torna-se um pouco mais fácil, porém não se deve esquecer que a destilação em batelada é um processo descontínuo, portanto a operação da coluna será difícil e o processo deve sempre ser bem acompanhado. Industrialmente, a operação a refluxo constante seria a mais facilmente implantada. Como o terceiro tipo de operação é uma transição entre os outros tipos de operação, neste modo será mais difícil operar e controlar o processo.

Em Farhat et al. (1991), uma política ótima onde a razão de refluxo varia linearmente com o tempo foi sugerida, outras formas poderiam ser propostas como a variação exponencial da razão de refluxo.

A maior desvantagem da destilação em batelada está justamente na dificuldade de operar e controlar este processo (Abrams et al., 1987).

2.3 ESTRATÉGIAS ESPECÍFICAS DE OPERAÇÃO

A coluna em batelada pode ser operada durante a partida ou durante a retirada de produtos utilizando várias estratégias de operação. Então, juntamente com os tipos de

operação citados anteriormente, as estratégias de operação influenciarão o desempenho da coluna em determinada operação.

2.3.1. Vazão de Vapor Deixando o Refervedor Constante

Para se manter a vazão de vapor deixando o refervedor constante durante a operação da coluna é necessário aumentar o calor fornecido no refervedor conforme a mudança na composição que ocorre no refervedor. Vários autores utilizaram esta estratégia em seus trabalhos (Coward, 1967; Mayur et al. 1970; Mayur e Jackson, 1971; Kerkoff e Vissers, 1978; Domenech e Enjalbert, 1981; Diwerkar et al., 1987, entre outros).

2.3.2. Vazão de Destilado Constante

Outra estratégia empregada é o uso da vazão de destilado constante durante a operação (Boston et al. 1980; Luyben, 1988). Quando isto ocorre e a razão de refluxo também é mantida constante, obtém-se uma nova estratégia, a de vazão de vapor de topo constante enviada ao condensador.

2.3.3. Calor Fornecido à Mistura no Refervedor Constante

Nesta estratégia o calor fornecido no refervedor é mantido constante. O valor estará diretamente ligado à construção do refervedor, isto é, na capacidade de transferência de calor do mesmo. Este modo de operação foi utilizado por Domenech e Enjalbert, (1974) em sua unidade de destilação experimental.

Além destas estratégias de operação existem outras formas de operar a coluna, ou de tratar as frações fora de especificação, alterando ou não a configuração convencional já mostrada.

2.4. OPERAÇÃO CÍCLICA

Neste modo de operação são alternados períodos a refluxo total e períodos com retirada de produtos. Durante a retirada de destilado, nenhum refluxo retorna à coluna e

durante o refluxo total nenhum produto é retirado. Este tipo de operação seria vantajoso quando a medida precisa das vazões de refluxo e destilado se tornem, junto com o controle da coluna, difíceis de serem obtidos. Estes fatos são comuns em pequenas colunas de laboratório.

2.5. OPERAÇÃO COM RECICLO

Um dos problemas da destilação em batelada é o que fazer com os produtos fora de especificação, tanto de topo ou de fundo, isto é, que são retirados no topo ou que sobram no fundo da coluna. Frequentemente estes são estocados ou reciclados, e reprocessados em futuras bateladas.

O objetivo principal do reciclo é, sem dúvida, a recuperação de componentes valiosos que porventura ainda se encontram nos cortes fora de especificação. Em muitos casos o reciclo dos produtos melhora a performance de colunas em batelada existentes dependendo, contudo, do grau de dificuldade da separação. Também quando não se tem o número ótimo de estágios para uma separação, o reciclo pode contribuir sensivelmente para o aumento da recuperação dos produtos. Esta operação foi considerada por Mayur et al. (1970); Christensen e Jorgensen (1987), Luyben (1988) e Quintero - Marmol e Luyben (1990).

Outras alternativas, para tratar os cortes fora de especificação ("off-cut"), (Luyben, 1988; Quintero - Marmol e Luyben, 1990) são:

a) guardar uma certa quantidade de produtos fora de especificação e então destilar cada um desses produtos separadamente na coluna em batelada. Os cortes intermediários destas operações são estocados para a próxima destilação em batelada dos "off-cuts".

b) alimentar uma nova carga inicial (fresca) ao refeedor, e introduzir os produtos fora de especificação na coluna no prato apropriado e no tempo certo durante o curso da próxima batelada; isto é feito para evitar a mistura de matérias com diferentes composições.

c) usar o primeiro produto fora de especificação para encher o tambor de refluxo e talvez toda a coluna antes de iniciar a operação a refluxo total na próxima batelada. O

objetivo é ter inicialmente no acumulador e nos pratos uma maior concentração do componente mais volátil, em vez da composição da alimentação (carga inicial fresca).

A forma mais fácil de reciclar os cortes intermediários é misturar os mesmos com uma nova carga inicial fresca e iniciar um novo ciclo (nova destilação em batelada).

2.6.DESTILAÇÃO EM BATELADA COM REAÇÃO QUÍMICA

Industrialmente, o uso da destilação em batelada junto com reação química é muito comum (Egly et al., 1979; Cuille e Reklaitis, 1986; Reuter et al., 1989). Neste processo tem-se uma coluna de retificação colocada sobre um reator (reator tanque).

Esta operação é mais utilizada quando um dos produtos possui ponto de ebulição menor que os outros e menor também que o dos reagentes. No caso de uma reação reversível, a remoção deste produto via destilação, tende a facilitar a reação direta devido à redução da concentração do mesmo na fase líquida (exemplo: reação de esterificação).

Se a reação fosse irreversível, a remoção do produto possibilitaria o aumento da temperatura no reator aumentando a taxa da reação. Portanto, o uso da destilação contribuiria sensivelmente para se obter altas conversões dos reagentes.

Além desta existem outras configurações que podem melhorar a separação ou pelo menos garantir a estabilidade dos produtos mais sensíveis à temperatura, como a destilação invertida e a destilação sequencial que serão mostradas a seguir.

2.7.DESTILAÇÃO EM BATELADA INVERTIDA

Nesta configuração, a coluna opera no modo de esgotamento ("stripping"). A alimentação é feita no tambor de refluxo do condensador e os produtos são retirados do refeedor que tem um "holdup" mínimo. Este tipo de destilação em batelada é sugerido para separar produtos que possam sofrer decomposição térmica, devido às altas temperaturas que podem ocorrer no refeedor; daí, um menor tempo de retenção no refeedor é aconselhável.

Um esquema desta configuração é apresentado na Figura 2.2. Um estudo mais amplo é feito no Capítulo 6.

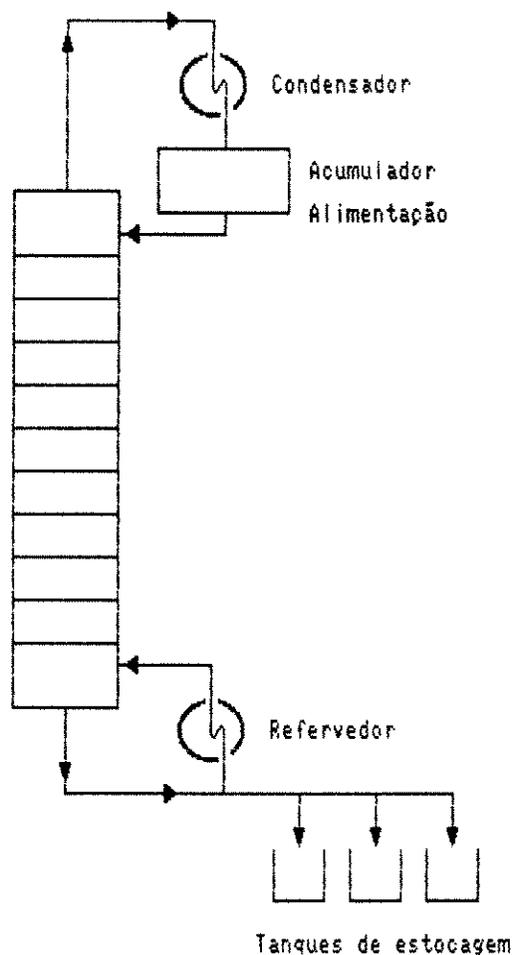


Figura 2.2 Esquema da destilação em batelada invertida

2.8. OPERAÇÃO SEQUENCIAL

Neste tipo de operação uma coluna simples é utilizada para realizar, sucessivamente uma série de separações, que numa planta completa teria uma coluna para cada uma destas tarefas. A separação de uma mistura multicomponente seria feita com uma coluna com características construtivas fixas (nº de pratos ou altura de recheio) e esta seria operada de forma contínua separando um produto final (dentro de especificação) e uma mistura residual que será a próxima a ser alimentada na coluna. Isto ocorre sucessivamente até que a mistura binária final é destilada. Abrams et al (1987), estudaram este tipo de operação e compararam

com a destilação em batelada convencional. Eles também concluíram, que um "design"flexível deve ser sempre preferido em relação ao convencional, pois este design permitiria a melhor performance deste processo de separação, isto é, a sua adaptação a novas situações desejadas no processo seriam mais fáceis de implementar. Um esquema desta configuração é mostrado na Figura 2.3.

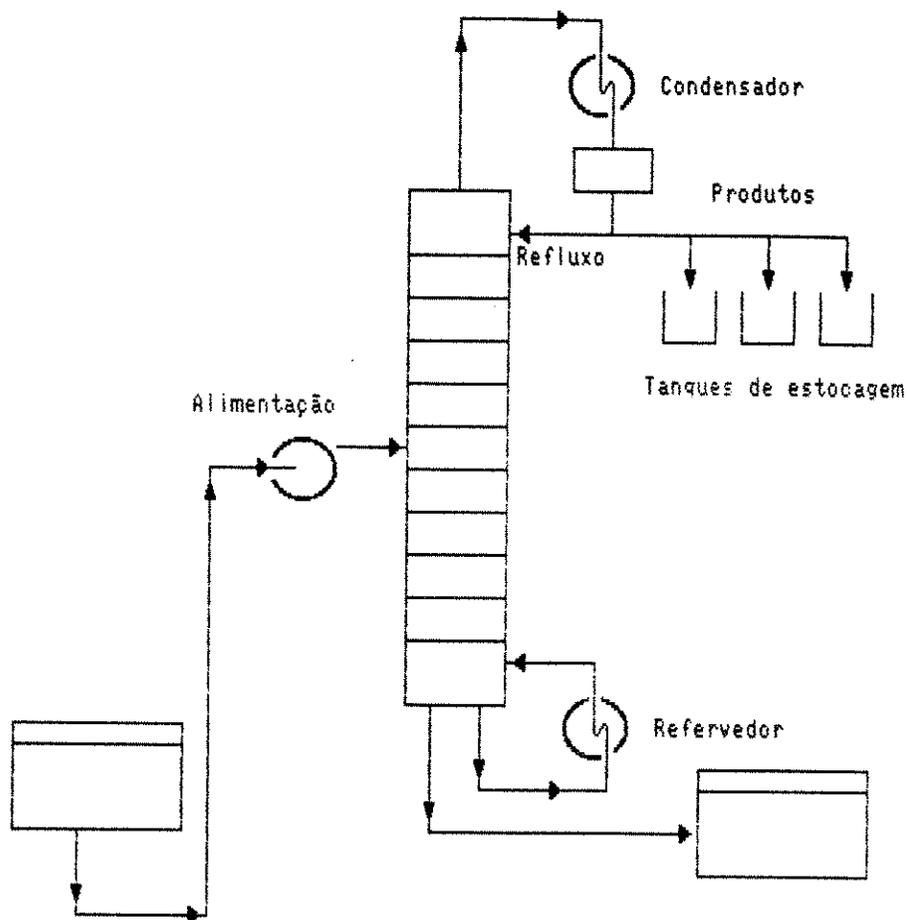


Figura 2.3. Esquema da operação sequencial

2.9. MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO

A destilação em batelada é inerentemente um processo não estacionário, portanto a modelagem do mesmo é dinâmica por natureza. Diferentemente da destilação contínua, onde as perturbações nas variáveis de processo são relativamente pequenas durante a operação, na destilação em batelada, as composições dos componentes nos pratos variam bastante durante o

processo, podendo até em alguns casos ocorrer o desaparecimento completo de um ou mais componentes da mistura inicial primeiramente no refeedor e depois na coluna inteira.

2.9.1 Balanço de massa e Balanço de Energia

A primeira característica avaliada é o número de componentes. Quanto a este parâmetro, os modelos podem ser binários, ternários ou multicomponentes, o que pode ser observado na Tabela 2.1. Nota-se que a maioria dos modelos consideraram misturas multicomponentes, principalmente nos trabalhos mais recentes.

Uma das variáveis mais importantes que está diretamente ligada às equações dos balanços de massa são os acúmulos ("holdups") líquidos nos pratos e no conjunto condensador / acumulador. O acúmulo de vapor apesar de citado na literatura, não foi utilizado nos modelos já publicados.

Na literatura, quando se considera a existência do holdup líquido, aparecem três tipos de suposições, porém em todas as três, o mesmo é considerado constante. Então, pode-se citar quatro situações para os "holdups" líquidos na literatura:

- a) não se considera os holdups dos pratos e do condensador / acumulador.
- b) os holdups em termos de massa são constantes.
- c) os holdups molares são constantes.
- d) os holdups volumétricos são constantes.

Desses, sem dúvida, o mais real seria o holdup volumétrico constante, porém para sua estimativa seriam necessários dados construtivos dos pratos da coluna. Neste caso, os volumes sobre os pratos seriam constantes e para cada instante calculam-se as densidades dos líquidos sobre os pratos, e então encontram-se os holdups molares.

As outras suposições (holdup mássico e holdup molar) apesar de menos precisas são válidas e são muito utilizadas nos modelos apresentados na literatura. A não consideração dos holdups apesar de ser frequente na literatura é uma suposição imprecisa como mostra o trabalho de Stewart et al. (1973). O holdup tem grande influência sobre o método de integração numérica empregado e também no desempenho da coluna. Quanto menor o holdup dos pratos menor será o tempo de partida da coluna (Gonzalez - Velasco et al., 1987 ; Luz Jr e Maciel, 1992) e mais difícil (menor deve ser o passo de integração) torna-se a integração

numérica das equações do modelo. Na Tabela 2.1 são mostradas as considerações com respeito aos holdups nos modelos apresentados na literatura.

Relacionado ainda com as equações de balanço está outra consideração bastante comum nos modelos apresentados na literatura, é a utilização de um condensador total no topo da coluna. Um condensador parcial só foi considerado nos trabalhos de Boston et al. (1980) e Reuter et al. (1989), como é mostrado na Tabela 2.2

O balanço de energia foi poucas vezes considerado. Normalmente os autores utilizaram uma das suposições de McCabe - Thiele, onde se considera que os calores latentes de vaporização dos componentes são bem próximos. Pode-se afirmar então que para cada mol de líquido vaporizado ocorre a condensação de um mol de vapor. Esta consideração é conhecida como "Equimolal Overflow". Quando se faz esta suposição desconsidera-se o balanço de energia nos pratos da coluna. Em outros casos o balanço de energia foi utilizado na modelagem do processo. Na Tabela 2.1 pode ser visto quais autores utilizaram ou não a condição de "Equimolal Overflow".

A modelagem matemática usando as equações de balanço de energia, com certeza é uma melhor aproximação da realidade, pois a maioria das substâncias tem valores do calor latente de vaporização diferentes, desaconselhando a suposição de "Equimolal Overflow".

Como tratar o equilíbrio de fases líquido-vapor foi uma das preocupações de alguns autores durante a modelagem do processo.

O cálculo do equilíbrio de fases pode ser feito de três maneiras. Na maioria das vezes o equilíbrio é representado pela volatilidade relativa constante, com isso o esforço computacional é sensivelmente diminuído, facilitando o estudo da otimização do processo.

Outra maneira é calcular rigorosamente o equilíbrio (usando um modelo de coeficiente de atividade) em alguns pratos da coluna (geralmente no topo e no fundo da coluna), e então se calcula as volatilidades relativas dos componentes e posteriormente se utiliza um valor médio (média geométrica) das volatilidades relativas para o cálculo do equilíbrio em todos os estágios.

A melhor maneira em termos da representação do equilíbrio é calcular rigorosamente o equilíbrio de fases líquido-vapor em todos os pratos da coluna. Esta metodologia leva, a um maior trabalho computacional, mas garante uma maior representatividade do modelo como um

todo. Pode-se citar os trabalhos de Boston et al. (1980) e Diwekar e Madhavan (1991 b) como os que apresentaram as maiores possibilidades para o cálculo do equilíbrio de fases líquido-vapor. Na Tabela 2.2 mostra-se como os modelos já apresentados na literatura consideraram o equilíbrio de fases líquido-vapor.

Tabela 2.1 - Sumário de modelos apresentados na literatura

AUTORES	NÚMERO DE COMP.	FLUXO EQUIM.	HOLDUP		
			MOLAR	MÁSSICO	VOLUM.
Huckaba e Danly, 1960	BINÁRIO			✓	
Converse e Gross, 1963	BINÁRIO	✓			
Converse e Huber, 1965	BINÁRIO	✓	✓		
Coward, 1967	MULTI	✓			
Distefano, 1968	MULTI				✓
Robinson, 1969	MULTI / BIN.	✓	✓		
Robinson, 1970	MULTI	✓			
Mayur et al., 1970	BINÁRIO	✓			
Luyben, 1971	BINÁRIO	✓	✓		
Mayur et al., 1971	MULTI / BIN.	✓	✓		
Stewart et al., 1973	MULTI				✓
Kerkhof e Vissers, 1978	BINÁRIO	✓			
Egly et al., 1979	MULTI		✓		
Murty et al., 1980	BINÁRIO	✓			
Boston et al., 1980	MULTI				✓
Domenech e Enjalbert, 1981	MULTI	✓	✓		
Sadomoto e Myahara, 1983	MULTI		✓		
Cuille e Reklaitis, 1986	MULTI				✓
Hansen e Jorgensen, 1986	BINÁRIO	✓			
Christensen et al., 1987	BINÁRIO	✓			
Diwekar et al., 1987	MULTI	✓			
Gonzalez et al., 1987	BINÁRIO	✓	✓		
Luyben, 1988	TERNÁRIO	✓	✓		
Hitch e Rousseau, 1988	MULTI		✓		
Galindez e Fredenslund, 1988	MULTI	✓			
Reuter et al., 1989	MULTI		✓		
Wu e Chiou, 1989	MULTI	✓			
Gonzalez et al., 1990	MULTI	✓	✓		
Quintero-Marmol e Luyben, 1990	TERNÁRIO	✓	✓		
Bernot et al., 1990	MULTI	✓			
Diwekar e Madhavan, 1991b	MULTI		✓		
Farhat et al., 1991	MULTI	✓	✓		
Al-Tuwaim e Luyben, 1991	TERNÁRIO	✓	✓		
TOTAL		23	16	1	4

Obs.: Número de modelos analisados: 33
Fluxo Equim. = Fluxo equimolar

Durante a modelagem, a consideração de estágio ideal foi a mais comum. O estágio ideal é aquele no qual as correntes que saem do mesmo estão em equilíbrio. Huckaba e Danly (1960), Reuter et al. (1989), e Cuille e Reklaitis (1986) utilizaram para a correção do estágio ideal as eficiências dos componentes (eficiência de Murphree).

Como estes dados de eficiência são pouco frequentes na literatura e geralmente são obtidos a partir de dados experimentais, talvez esta consideração, apesar de mais correta que a de eficiência global da coluna, não traga por enquanto uma real contribuição à modelagem do processo, mas quando estes dados estiverem disponíveis esta consideração levará a uma melhor predição do comportamento da destilação em batelada. Na Tabela 2.2 os trabalhos que utilizaram a eficiência dos componentes são apresentados.

2.9.2. Simulação

A operação da destilação em batelada envolve as etapas da partida e da retirada de produtos, assim ambas podem e devem ser simuladas. Quando se tem um modelo representativo, este estará predizendo o comportamento da coluna com maior segurança.

Os trabalhos em destilação em batelada se iniciaram com a equação de Rayleigh para o caso mais simples (binário e α constante). Depois se seguiram vários métodos gráficos e métodos manuais, que perderam interesse devido ao aparecimento dos computadores. A rapidez dos cálculos feitos em computadores propiciou a utilização de modelos mais rigorosos que levam em conta os balanços de energia, os holdups da coluna, a predição de propriedades físicas e termodinâmicas, etc. para a simulação da operação de destilação em batelada.

As simplificações dos modelos estão relacionadas com o tamanho e a complexidade do problema, a relação tempo para a simulação e tempo real da batelada, a disponibilidade de um método de integração numérica rápido e confiável e a capacidade do computador a ser utilizado.

A simulação da partida da coluna, se forem considerados (formação dos holdups, hidráulica do prato) todos os efeitos devido ao movimento do vapor e do líquido na coluna, é prejudicada, pois com isso encontra-se uma maior dificuldade na equalização destes efeitos. Se forem utilizadas as considerações apresentadas no item 2.2.1, o comportamento da coluna na partida é mais fácil de representar e simular.

Tabela 2.2 - Sumário de modelos apresentados na literatura

AUTORES	COND. TOTAL	REAÇÃO QUIM.	ELV		EFIC. PRATO
			CRV	RIG.	
Huckaba e Danly, 1960	✓			✓	✓
Converse e Gross, 1963	✓		✓		
Converse e Huber, 1965	✓		✓		
Coward, 1967	✓			✓	
Distefano, 1968	✓		✓		
Robinson, 1969	✓		✓		
Robinson, 1970	✓		✓		
Mayur et al., 1970	✓		✓		
Luyben, 1971	✓		✓		
Mayur et al., 1971	✓		✓		
Stewart et al., 1973	✓			✓	
Kerkhof e Vissers, 1978	✓		✓		
Egly et al., 1979	✓	✓		✓	
Murty et al., 1980	✓		✓		
Boston et al., 1980				✓	
Domenech e Enjalbert, 1981	✓		✓	✓	
Sadomoto e Myahara, 1983	✓			✓	
Cuille e Reklaitis, 1986	✓	✓		✓	✓
Hansen e Jorgensen, 1986	✓		✓		
Christensen et al., 1987	✓		✓		
Diwekar et al., 1987	✓		✓	✓	
Gonzalez et al., 1987	✓		✓		
Luyben, 1988	✓		✓		
Hitch e Rousseau, 1988	✓			✓	
Galindez e Fredenslund, 1988	✓			✓	
Reuter et al., 1989		✓		✓	✓
Wu e Chiou, 1989	✓		✓	✓	
Gonzalez et al., 1990	✓		✓		
Quintero-Marmol e Luyben, 1990	✓		✓		
Bernot et al., 1990	✓			✓	
Diwekar e Madhavan, 1991b	✓		✓	✓	
Farhat et al., 1991	✓			✓	
Al-Tuwaim e Luyben, 1991	✓		✓		
TOTAL	31	3	21	16	3

Obs.: CRV = volatilidade relativa constante ELV = Equilíbrio de fases líquido-vapor
COND. TOTAL = condensador total RIG = rigoroso
REAÇÃO QUIM. = reação química EFIC. PRATO = eficiência do prato

A maioria dos trabalhos em destilação em batelada se preocupa com a simulação da etapa de retirada de produtos (período de produção). Na Tabela 2.3 encontram-se os trabalhos onde ocorreu ou não a simulação de ambas as etapas. Alguns trabalhos em simulação devem ser comentados.

Luyben (1971) definiu um fator denominado CAP para avaliar o efeito de diferentes parâmetros (número de pratos, volatilidade relativa, razão de refluxo) na produtividade usando um modelo binário. Em Luyben (1988), a destilação ternária em batelada com reciclo total das frações intermediárias foi simulada. Novamente o efeito dos diversos parâmetros é analisado. Outras alternativas para o reciclo dos cortes fora de especificação são estudadas em Quintero-Marmol e Luyben (1990). A estratégia que utiliza a destilação separada dos cortes intermediários foi a que apresentou os melhores resultados. Em Al-Tuwain e Luyben (1991), a modelagem incluiu equações que levam em conta os custos dos equipamentos e os custos operacionais para o design de colunas em batelada. Pelo fato destes modelos citados serem modelos simplificados, talvez a sua utilização fica mais restrita a cálculos preliminares, pois eles têm uma grande vantagem, o esforço computacional é bem menor.

O pacote para a simulação da destilação multicomponente em batelada apresentado por Boston et al. (1980) é um dos mais completos já publicados na literatura. Diwekar e Madhavan (1991a) utilizaram um método aproximado para o projeto de colunas multicomponente em batelada, sugerido devido às simplificações, como eficiente para cálculos preliminares. Em Diwekar e Madhavan (1991b), um conjunto de programas para a simulação (simplificada e completa) e para a otimização da destilação multicomponente em batelada é apresentado. Nenhum comentário elucidativo a respeito da metodologia empregada na simulação rigorosa foi feito.

A separação de misturas azeotrópicas usando um modelo simplificado é estudada por Bernot et al.(1990). O objetivo era mostrar a sequência dos cortes principais e intermediários que ocorrem na destilação em batelada azeotrópica, conforme a variação do valor da composição da carga inicial. Em Bernot et al. (1991) a sequência da separação de misturas multicomponente complexas (azeotrópicas) usando a destilação em batelada convencional e invertida é discutida. Métodos para quebrar os azeótropos são sugeridos. O modelo utilizado é simplificado em termos do balanço de massa e energia, o que gera dúvidas a respeito do seu real desempenho durante as simulações.

Wu e Chiou (1989) propuseram um procedimento de design para misturas ideais determinando o número de pratos e as razões de refluxo para as separações.

Conforme a complexidade dos modelos, o tempo computacional requerido para a simulação detalhada pode ser substancial. A real contribuição desta complexidade ainda é uma questão aberta e alguns aspectos serão discutidos nos próximos capítulos.

2.9.3. Integração Numérica

A integração numérica do sistema de equações diferenciais e algébricas formado pela modelagem da destilação em batelada é uma das etapas mais críticas da simulação deste processo.

A técnica mais utilizada na literatura para a solução deste sistema, se resume em resolver primeiramente o sistema de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem e depois as equações algébricas, separadamente.

Vários métodos de integração numérica foram utilizados desde o mais simples, método de Euler, até os mais rigorosos, entre eles o método explícito de Runger-Kutta de 4ª ordem. Estes métodos são bem fáceis de implementar, mas podem se tornar inconvenientes devido à necessidade de se usar passos de integração pequenos para garantir a estabilidade do método.

Vários métodos preditivos- corretivos foram comparados para resolver problemas de destilação em batelada, entre estes, o de maior estabilidade foi o método preditivo- corretivo de Adams - Moulton - Shell (Distefano, 1968).

Geralmente o sistema de equações diferenciais formado tem autovalores bem diferentes. Sistemas de equações diferenciais deste tipo são conhecidos por sistemas "stiff" (rígidos). Na destilação em batelada, o sistema é frequentemente muito rígido, devido aos altos valores das volatilidades relativas, ou às diferenças grandes entre os holdups dos pratos e do refeedor. Se um método para resolver sistemas não-rígidos é utilizado para um sistema "stiff", o passo de integração deve ser pequeno para manter a estabilidade. Diminuindo o passo de integração, maior será o tempo computacional.

Outra técnica utilizada é resolver simultaneamente o sistema de equações diferenciais e algébricas (DAE), proposta por Gear (1971). Boston et al. (1980) empregaram um método baseado em Gear para integração das equações diferenciais do modelo e um algoritmo para resolver o sistema de equações algébricas resultantes melhor que o de Newton-Raphson, segundo o autor. Cuille e Reklaitis também usaram um código tipo Gear para o sistema DAE resultante do modelo da destilação em batelada com reação química.

Este sistema também pode ser resolvido considerando-se um quasi-estado estacionário como aproximação de um modelo dinâmico de curta duração, isto é, a cada instante um modelo estacionário é resolvido. Galindez e Fredenslund, (1988) usaram um método

modificado de Naphtali e Sandholm para calcular estes estados estacionários. Uma comparação dos resultados deste método com os de Boston et al. (1980), mostrou desvios relativamente grandes. Diwekar et al. (1987) e Diwekar e Madhavan (1991) aplicaram um método similar. Eles consideraram que a destilação em batelada poderia ser representada como a destilação contínua com alimentação variável. Isto seria válido para pequenos intervalos de tempo. Foi empregado para integrar o modelo, o conhecido método aproximado de Fenske-Underwood-Gilliland.

Como o processo da destilação em batelada é geralmente rígido, os resultados usando estes métodos podem levar a erros significativos, porém devido a ambos terem tempos computacionais bem menores que os métodos rigorosos, estes métodos poderiam ser utilizados para estudos preliminares. Algumas outras técnicas foram empregadas e merecem ser comentadas.

Sadotomo e Miyahara (1983) propuseram um método que utiliza alguns autovalores que reduzem consideravelmente o tempo computacional comparando com o de Runge - Kutta - Gill, porém no trabalho eles não validaram o procedimento com algum exemplo já proposto na literatura, deixando em dúvida a real contribuição do método.

Hansen e Jorgensen (1986) e Christensen e Jorgensen (1987) empregaram técnicas de colocação ortogonal para resolver o modelo de equações para aplicação em controle ótimo para colunas de pratos e de recheio. A rapidez do método é anunciada.

Hitch e Rousseau (1988) modelaram uma coluna recheada, integraram usando um modelo de relaxação e técnicas de diferenças finitas para obter as derivadas. Na Tabela 2.3 é apresentado um sumário dos modelos em relação ao método de resolução empregado.

2.9.4. OTIMIZAÇÃO

Muitos trabalhos que estudaram a destilação em batelada, tratam da otimização deste processo. O objetivo é obter uma política ótima de operação, isto é, pretende-se criar uma sequência de controle da coluna em batelada que leve a uma operação de uma maneira ótima. Os critérios de otimização são definidos por uma função objetivo e restrições e o processo é caracterizado por um modelo dinâmico. Na destilação em batelada os critérios mais utilizados são a maximização de uma função lucro, a maximização das quantidades produzidas e a minimização do tempo da batelada sujeitas a uma restrição do sistema. As restrições mais

comuns são a quantidade e a pureza do produto num determinado momento do processo ou no final do mesmo. A variável de controle mais empregada é a razão de refluxo.

Tabela 2.3 - Sumário de modelos apresentados na literatura

AUTORES	MÉT. MATEMÁTICO			SIMULAÇÃO		OTIMIZAÇÃO		
	ODE	DAE	EST.	PART.	PROD.	TEMPO	PROD.	LUCRO
Huckaba e Danly, 1960	✓				✓			
Converse e Gross, 1963	✓						✓	
Converse e Huber, 1965	✓						✓	
Coward, 1967	✓					✓		
Distefano, 1968	✓				✓			
Robinson, 1969	✓					✓		
Robinson, 1970	✓					✓		
Mayur et al., 1970	✓					✓		
Luyben, 1971	✓					✓		
Mayur et al., 1971	✓					✓		
Stewart et al., 1973	✓				✓			
Kerkhof e Vissers, 1978	✓							✓
Egly et al., 1979	✓					✓		
Murty et al., 1980	✓						✓	
Boston et al., 1980		✓			✓			
Domenech e Enjalbert, 1981	✓				✓			
Sadomoto e Myahara, 1983			✓	✓	✓			
Cuille e Reklaitis, 1986		✓			✓			
Hansen e Jorgensen, 1986	✓					✓		
Christensen et al., 1987	✓					✓		
Diwekar et al., 1987	✓		✓				✓	
Gonzalez et al., 1987	✓		✓	✓				
Luyben, 1988	✓			✓	✓			
Hitch e Rousseau, 1988			✓	✓	✓			
Galindez e Fredenslund, 1988			✓		✓			
Reuter et al., 1989	✓			✓	✓			
Wu e Chiou, 1989	✓		✓		✓			
Gonzalez et al., 1990	✓		✓	✓	✓			
Quintero-Marmol e Luyben, 1990	✓			✓	✓			
Bernot et al., 1990	✓				✓			
Diwekar e Madhavan, 1991	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓
Farhat et al., 1991	✓		✓				✓	
Al-Tuwaim e Luyben, 1991	✓			✓	✓			
TOTAL	29	2	10	9	17	10	6	2

Obs.: EST=Estado Estacionário ODE=Equações diferenciais ordinárias PART=Partida
 DAE=Equações diferenciais e algébricas PROD=Produto, produção

Quando se deseja a máxima quantidade de destilado numa composição especificada x_D em um tempo especificado t_f , tem-se um problema de destilado-máximo. Quando se deseja o

tempo mínimo necessário para produzir determinada quantidade de destilado D com composição x_D , tem-se um problema de tempo-mínimo.

O primeiro trabalho em otimização da destilação em batelada foi o de Converse e Gross (1963). A quantidade de produto foi maximizada num determinado tempo sujeita às restrições na pureza dos produtos usando um modelo simplificado (sem holdup, α constante). Converse e Huber, (1965) também utilizaram um modelo simplificado, porém compararam resultados considerando ou não o holdup dos pratos. O holdup nos casos estudados levou a uma menor produção, mas isto não foi explicado.

Um estudo utilizando várias técnicas de otimização foi apresentado por Murty et al. (1980), porém o modelo de destilação novamente é simplificado e o número de pratos empregados é pequeno.

Diwekar et al. (1987) também maximizaram a quantidade de destilado para obter a política de refluxo ótima para misturas multicomponentes. Para resolver o modelo eles utilizaram um método modificado baseado no método aproximado de Fenske Underwood-Gilliland e o princípio máximo de Pontryagin para obter a política ótima. Comparando seus resultados de quantidade de destilado com Murty et al. (1980), desvios significantes (na ordem de 22%) foram obtidos para os métodos aproximado e rigoroso, quando o número de pratos era pequeno, o que é muito comum para este processo. Em Diwekar et al. (1989), uma função objetivo considerando as vendas, os custos fixos (coluna, refeedor e condensador) e custos operacionais (vapor de aquecimento e água de resfriamento) é utilizada para a destilação em batelada retirando uma fração ou múltiplas frações. A técnica de otimização empregada foi a programação sequencial quadrática e o método aproximado já citado.

Novamente um modelo simplificado para a destilação em batelada é usada para a otimização. Coward (1967) e Robinson (1969 e 1970) empregaram o princípio de Pontryagin para obter o tempo mínimo e a correspondente política ótima de refluxo necessária para atingir a separação desejada de uma mistura binária.

Robinson (1969) considerou, além da razão refluxo ótima, o aumento linear da taxa de vapor deixando o refeedor. As economias de tempo em relação às políticas ditas convencionais foram razoáveis principalmente em relação a política com razão de refluxo constante. Robinson (1970) concluiu que o holdup, mesmo que pequeno, não pode ser desprezado no modelo da destilação em batelada e mostrou seu efeito numa coluna industrial para a separação de terpenos.

Mayur and Jackson (1971) obtiveram a política ótima de refluxo para uma mistura ternária. Além disso eles também analisaram o efeito do holdup dos pratos, numa coluna com 3 pratos para uma mistura binária. O holdup do condensador, apesar de ser bastante comum, não foi considerado. O holdup dos pratos representava cerca de 13 % da carga inicialmente colocada no refeedor. O problema foi novamente minimizar a tempo total da batelada, tanto para a operação a refluxo constante como para refluxo ótimo. O tempo considerando o holdup foi maior cerca de 15-20% maior em relação ao caso onde o mesmo não foi considerado.

Egley et al. (1979) também estudaram o problema de tempo-mínimo, mas utilizaram um modelo rigoroso que leva em conta reações químicas na coluna, porém nenhuma informação sobre a cinética da reação do problema foi dada.

A política ótima de refluxo para colunas de pratos e de recheio para obter o tempo mínimo da destilação em batelada foi estudada por Hansen e Jorgensen (1986) num modelo que desconsidera o holdup dos pratos. Para a coluna de pratos eles consideraram como variável de controle somente a razão de refluxo, mas para a de recheio duas variáveis de controle foram utilizadas tais como a razão de refluxo e a taxa de vapor deixando o refeedor, pois as vazões de vapor e líquido influenciam nos coeficientes de transferência de massa (Treybal, 1981). Quando somente a razão de refluxo é a variável de controle, a política ótima levou a economia de 3-4 % para ambos os tipos de coluna. Usando as 2 variáveis de controle, a economia chegou até 10 % para a coluna empacotada, comparando-se com a política de refluxo constante.

Uma função lucro que leva em conta além das quantidades produzidas, o tempo de partida, custos dos produtos e o tempo da batelada foi utilizada por Kerkhof e Vissers (1978). A política ótima de refluxo, então, foi gerada para maximizar esta função objetivo que nada mais é do que uma combinação entre os problemas de destilado máximo e tempo mínimo. O modelo utilizado foi simples como pode ser visto nas Tabelas 2.1 e 2.2.

a inclusão destas considerações aumentem o esforço computacional. Porém isto assegurará uma melhor representação do que ocorre durante a separação usando a destilação em batelada.

O primeiro estudo de otimização do processo de destilação em batelada que avalia o efeito retorno (reciclo) dos produtos fora de especificação ("off - cuts") foi realizado por Mayur et al. (1970). O modelo simplificado binário utilizado tornou possível obter a política ótima de refluxo para minimizar o tempo da batelada para um modo de operação quasi-estado estacionário. Neste tipo de operação o produto fora de especificação reciclado de uma

batelada é considerado igual (quantidade e composição) ao off-cut produzido na destilação anterior. Neste processo, o corte intermediário da batelada corrente será misturado com uma nova carga inicial e posteriormente esta mistura será destilada. O tempo da batelada inclui o tempo para obtenção do produto especificado de topo e de fundo (obtenção do off-cut). Foi mostrado um exemplo que a inclusão do reciclo do produto fora de especificação reduziu o tempo da batelada em 5%, comparando-se com o tempo mínimo sem o reciclo.

Vários casos de separação de misturas binárias foram analisados por Christensen e Jorgensen (1987) avaliando a real contribuição do reciclo para a separação das mesmas. Eles definiram uma medida do "grau de dificuldade" da separação em colunas de pratos e com isso tornou-se possível mostrar quando o reciclo foi benéfico. Vários exemplos também foram feitos para colunas empacotadas, nenhuma medida similar à anterior foi sugerida, porém o benefício do reciclo foi mostrado.

Farhat et al. (1991) usando um modelo simplificado para mistura multicomponente resolveu o problema do destilado máximo usando técnicas de programação não-linear para obter a política ótima de refluxo linear, isto é, a razão de refluxo varia linearmente com o tempo.

Na Tabela 2.3 são apresentados todos os trabalhos que envolveram a otimização deste processo. Deve-se notar, com auxílio das Tabelas 2.1 e 2.2, que normalmente os autores simplificaram seus modelos, desconsiderando os balanços de energia e assumindo a volatilidade relativa constante, quando trataram da otimização. O holdup também foi pouco considerado e as misturas a serem separadas são frequentemente binárias.

2.10. CONCLUSÃO

Diferentes tipos de modelos utilizados na simulação e otimização da destilação em batelada levando-se ou não em conta os holdups da coluna, os balanços de energia, o cálculo rigoroso das propriedades físicas e termodinâmicas foram mostradas.

Os holdups da coluna realmente interferem no comportamento da mesma e devem ser melhor analisados.

O método de integração numérica também está diretamente ligado à simulação, e um bom método para sistemas "stiff" deve ser empregado.

Uma revisão bem abrangente da modelagem, da simulação e da otimização da destilação em batelada foi realizada, e os dados principais foram tabelados, o que permitiu uma visão bem ampla dos estudos já feitos neste revitalizado processo de separação.

No entanto, não se encontra na literatura qualquer estudo relacionado à influência do holdup, dos valores das constantes de equilíbrio líquido-vapor e da mudança de composição de carga inicial na performance da separação, além de consideração sobre estratégias de operação e separação de diferentes misturas na mesma coluna. Devido a estes tópicos representarem vital importância no processo de destilação em batelada, principalmente por se tratar de um processo multipropósito, eles serão seriamente abordados neste trabalho de tese. Com relação à flexibilidade destas colunas, aspecto inerente de unidades multipropósito, também nenhum estudo é encontrado na literatura disponível.

E, finalmente, um maior entendimento de como ocorre este tipo de separação se faz necessário através de análises detalhadas do processo.

Capítulo 3

MODELAGEM DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EM BATELADA E VALIDAÇÃO

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresenta-se o modelo dinâmico realístico desenvolvido para representar o processo da destilação multicomponente em batelada. O modelo é expresso por um sistema de equações diferenciais e algébricas e um método eficiente de integração numérica foi selecionado para resolver este sistema. O fluxograma simplificado do simulador desenvolvido é mostrado, junto com sua habilidade de reproduzir as condições operacionais de colunas em batelada. O método de integração numérica foi avaliado para verificar sua capacidade de resolver este tipo de problema, e o desempenho do modelo foi validado através do uso de dados experimentais e resultados de simulações apresentados na literatura.

A influência dos modelos termodinâmicos para a predição do equilíbrio de fases líquido-vapor nos perfis de composição de componentes das misturas a serem separadas foi analisada. Os tempos computacionais gastos para realizar estes cálculos são apresentados. As influências da volatilidade relativa e dos valores do holdups dos pratos na integração numérica do modelo matemático utilizado também foram avaliadas. Ainda, uma comparação dos métodos de integração numérica foi realizada neste capítulo.

3.2 MODELO UTILIZADO NESTE TRABALHO

Referindo-se às Tabelas 2.1 e 2.2, onde a maioria dos modelos já utilizados na literatura são listados, pode-se observar que grande parte dos autores utilizaram modelos simplificados. As principais simplificações que ocorrem são a consideração da volatilidade relativa constante, balanço de energia desprezível e o holdup na coluna também é muitas vezes desprezado. Estas simplificações são algumas vezes fortes demais, podendo levar a uma predição do comportamento dinâmico diferente do real. Outros modelos apresentados na literatura requerem tempo computacional grande, devido à utilização de equações extras (densidade,

hidráulica do prato), que podem ser desprezadas sem comprometer as predições do modelo, diminuindo com isso sensivelmente o esforço computacional.

O modelo dinâmico mais simples para a destilação em batelada é constituído dos balanços de massa e utiliza a volatilidade relativa constante para representar o equilíbrio de fases, porém analisando os modelos já existentes, optou-se por utilizar um modelo que inclui outras contribuições consideradas importantes, como os balanços de energia, os holdups da coluna (pratos e condensador/acumulador) e o cálculo rigoroso do equilíbrio de fases líquido-vapor, que não aumentam consideravelmente o esforço computacional e proporcionam grandes melhoras no desempenho do modelo. As suposições do modelo são:

- holdup do vapor desprezível
- pratos adiabáticos
- holdup molar constante (pratos e condensador/ acumulador)
- mistura perfeita nos pratos
- condensação total sem subresfriamento

Baseando-se na configuração da coluna mostrada na Figura 3.1 e no modelo do estágio dado pela Figura 3.2, são apresentadas as equações do modelo.

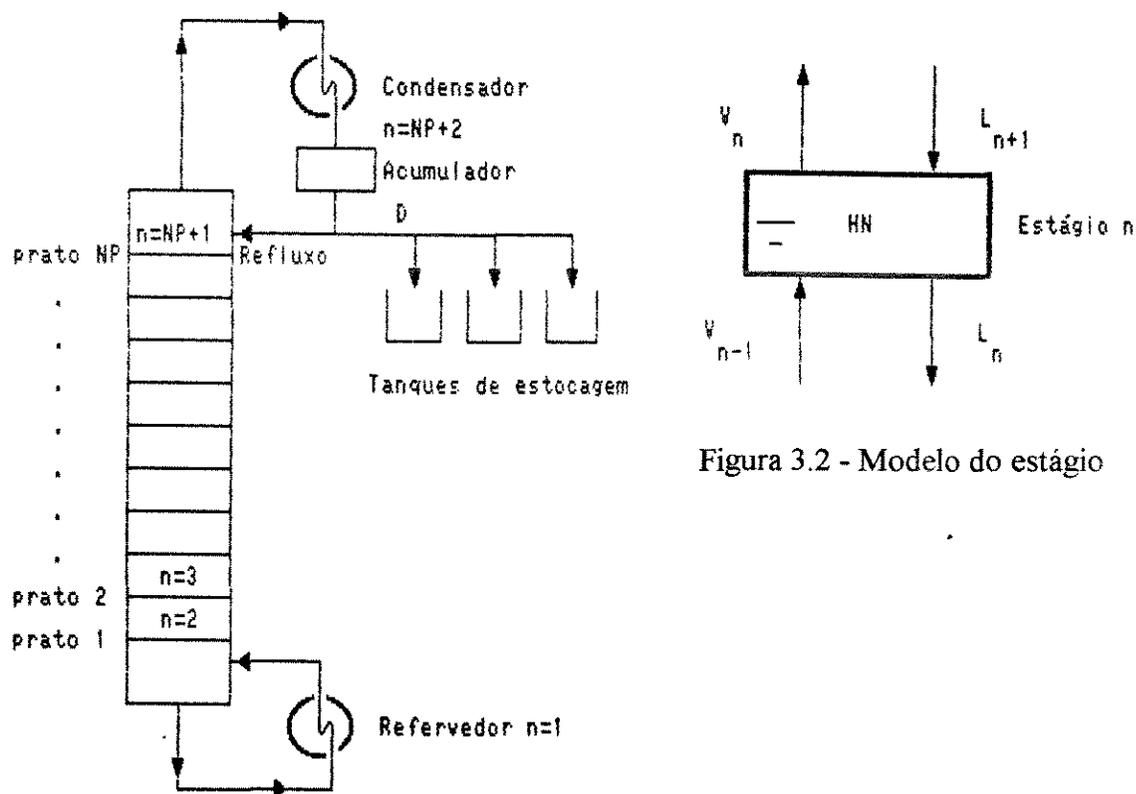


Figura 3.2 - Modelo do estágio

Figura 3.1 - Configuração da coluna de destilação em batelada

Deve-se notar que a contagem dos estágios é feita do refervedor para o topo e que foram consideradas diferentes pressões nos diversos pratos da coluna.

3.2.1 EQUAOES DO MODELO

A. REFERVEDOR ($n = 1$)

Balanço de Massa Global:

$$\frac{dHB}{dt} = L_2 - V_1 \quad (3.1)$$

Balanço de Massa por Componente: ($i = 1, nc$)

$$\frac{dx_{1,i}}{dt} = \frac{1}{HB} \left[-V_1 (K_{1,i} x_{1,i} - x_{1,i}) + L_2 (x_{2,i} - x_{1,i}) \right] \quad (3.2)$$

Balanço de Energia:

$$0 = Q_R - V_1 (H_{V_1} - H_{L_1}) + L_2 (H_{L_2} - H_{L_1}) - HB \frac{dH_{L_2}}{dt} \quad (3.3)$$

B. PRATOS INTERNOS ($n = 2, NP + 1$)

Balanço de Massa Global:

$$0 = V_{n-1} + L_{n+1} - V_n - L_n \quad (3.4)$$

Balanço de Massa por Componente: ($i = 1, nc$)

$$\frac{dx_{n,i}}{dt} = \frac{1}{HN} \left[V_{n-1} (K_{n-1,i} x_{n-1,i} - x_{n,i}) + L_{n+1} (x_{n+1,i} - x_{n,i}) - V_n (K_{n,i} x_{n,i} - x_{n,i}) \right] \quad (3.5)$$

Balanço de Energia:

$$\frac{dH_{L_n}}{dt} = \frac{1}{HN} \left[V_{n-1} (H_{V_{n-1}} - H_{L_n}) + L_{n+1} (H_{L_{n+1}} - H_{L_n}) - V_n (H_{V_n} - H_{L_n}) \right] \quad (3.6)$$

C. CONDENSADOR / ACUMULADOR (N= NP +2)

Balço de Massa Global

$$0 = V_{NP+1} - L_{NP+2} - D \quad (3.7)$$

Balço de Massa por Componente: (i = 1, nc)

$$\frac{dx_{NP+2,i}}{dt} = \frac{V_{NP+1}}{HD} (K_{NP+1,i} x_{NP+1,i} - x_{NP+2,i}) \quad (3.8)$$

Balço de Energia:

$$0 = V_{NP+1} (H_{V_{NP+1}} - H_{L_{NP+2}}) - HD \frac{dH_{L_{NP+2}}}{dt} - Q_C \quad (3.9)$$

D. OUTRAS EQUAÇÕES

Equilíbrio:

$$y_{ji} = K_{ji} x_{ji} \quad i = 1, nc \quad j = 1, NP+1 \quad (3.10)$$

Restrições:

$$\sum y_{ji} = \sum K_{ji} x_{ji} = 1 \quad i = 1, nc \quad j = 1, NP+1 \quad (3.11)$$

$$\sum x_{ji} = 1 \quad i = 1, nc \quad j = 1, NP+2 \quad (3.12)$$

Relações Definindo as Propriedades Termodinâmicas:

$$K_{ji} = K_{ji}(y_{ji}, x_{ji}, T_j, P_j) \quad i = 1, nc \quad j = 1, NP+1 \quad (3.13)$$

$$H_{L_j} = H_{L_j}(x_{ji}, T_j, P_j) \quad i = 1, nc \quad j = 1, NP+2 \quad (3.14)$$

$$H_{V_j} = H_{V_j}(y_{ji}, T_j, P_j) \quad i = 1, nc \quad j = 1, NP+1 \quad (3.15)$$

Para uma coluna com N estágios de equilíbrio (incluindo o refeedor e o condensador) e uma mistura de nc componentes, o modelo resultante terá $[3(N-1)nc + 6N - 4]$ equações diferenciais e algébricas.

O modelo aqui apresentado é bastante geral pois inclui os balanços de massa e energia, holdup na coluna e considera o equilíbrio de fases rigoroso e com várias opções. A principal diferença em relação a modelos de igual rigor (Boston et al. 1980, Cuille e Reklaitis 1986,) é a suposição de holdup molar constante ao invés de holdup volumétrico constante. A hidráulica do prato também foi desconsiderada, porém com os valores especificados da pressão no topo e no fundo da coluna calcula-se a queda de pressão, que é igual para todos os pratos. Estas considerações diminuem o número de equações do modelo, e portanto o tempo computacional, mantendo, porém, a confiabilidade do modelo como será mostrado posteriormente.

Uma das etapas importantes da modelagem matemática da coluna em batelada é o cálculo do equilíbrio de fases líquido-vapor. Os modelos para o cálculo do equilíbrio de fases líquido-vapor e das entalpias das correntes de líquido e vapor são mostradas na Tabela 3.1.

As metodologias para predição do ELV possíveis de utilização são:

- A utilização de uma equação de estado para ambas as fases (líquida e vapor)
- A equação do virial para a fase vapor e um modelo de coeficiente de atividade para a fase líquida.
- Uso de um modelo de coeficiente de atividade para a fase líquida e considerar a fase vapor ideal.
- Uso do modelo ideal (ambas as fases ideais).

A grande variedade de modelos termodinâmicos que podem ser utilizados é, sem dúvida, uma grande contribuição para a modelagem da destilação multicomponente em batelada, pois possibilita a escolha do melhor método de cálculo do ELV que se adapte à mistura que será separada, uma vez que a diversidade de misturas que pode ser tratada com a mesma coluna é muito grande (característica multipropósito deste tipo de coluna).

Tabela 3.1 - Cálculo do ELV e das Entalpias

Equilíbrio Líquido-Vapor	Entalpia
* Equações de Estado -Soave-Redlich-Kwong (SRK) -Virial • Hayden-O'Connell (Prausnitz et al., 1980) • Tsonopoulos (Tsonopoulos, 1974)	* Equação de Estado -Soave-Redlich-Kwong (Christansen et al., 1979)
* Modelos de Coeficiente de Atividade -NRTL -UNIQUAC -UNIFAC -ASOG -Wilson	* Calor Latente de Vaporização -Vetere (Reid et al., 1988) -Watson (Reid et al., 1988)
* Modelo Ideal -Lei de Raoult e Lei de Dalton	

3.3 INTEGRAÇÃO NUMÉRICA

A grande dificuldade na simulação das colunas de destilação em batelada se encontra na resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias e algébricas por se tratar de um sistema stiff. Para a integração numérica do sistema de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem formado utilizou-se o método semi-implícito (Villadsen e Michelsen ,1978).

Para a equação diferencial $\mathbf{y}^{(1)} = \mathbf{f}(\mathbf{y})$ a fórmula geral do método é:

$$k_i = (I - \alpha_i h J)^{-1} h f \left(y_n + \sum_{j=1}^{i-1} b_{ij} k_j \right) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.16)$$

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^N S_i k_i \quad (3.17)$$

onde para $N=3$ (ordem 3) tem-se:

h = passo de integração
 $a = 0,43586652$
 $b_2 = 3/4$
 $b_{31} = -0,63020209$
 $b_{32} = -0,24233789$
 $S_1 = 1,037609496$
 $S_2 = 0,83493048$
 $S_3 = 1$

e o ajuste do passo de integração é dado por :

$$h_{n+1} = 3h_n \quad (3.18)$$

ou

$$h_{n+1} = \left[4 \max \left(\frac{e_i}{\varepsilon_i} \right) \right]^{-0.25} h_n \quad (3.19)$$

onde

h_{n+1} = novo passo de integração
 ε_i = tolerância especificada para cada variável
 e_i = erro entre dois passos de integração ($h/2$ e h) para cada variável do sistema.

O fator 3 da equação 3.18 é limitante para o aumento do passo de integração. Pela equação 3.19 o fator de redução máxima do passo será de $\sqrt{2}$.

3.4 AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DO MÉTODO SEMI-IMPLÍCITO E DA INFLUÊNCIA DO MODELO DE CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES

O método de integração numérica semi-implícito proposto por Villadsen e Michelsen (1978) trabalha com ajuste do passo de integração, isto é, é um método com passo variável. A

equação que verifica a mudança do passo, aumentando-o ou diminuindo-o, é composta por uma variável tolerância especificada como normalmente ocorre com métodos de passo variável. Neste método, além da variável tolerância, existe outra variável (peso) que interfere na mudança de passo. O peso avaliará a importância das variáveis que compõem o sistema de equações diferenciais e quanto esta influenciará no cálculo do erro entre dois passos de integração.

Quanto maior a variável peso de uma variável, mais importante será esta na mudança do passo de integração. A rotina que foi elaborada considerou que todas as variáveis do modelo da destilação multicomponente em batelada terão o mesmo peso.

Na primeira etapa deste trabalho, procurou-se encontrar qual seriam os melhores valores da tolerância e de peso a serem empregados para resolver o sistema de equações diferenciais de 1ª. ordem formado pela modelagem da destilação multicomponente em batelada. Para realizar este estudo, foram utilizadas duas misturas, uma ideal (n-octano, n-nonano, n-decano) e outra não ideal (acetaldeído, etanol e água), mais uma vez explorando o caráter multipropósito das colunas de destilação em batelada.

Para a mistura ideal foram estudados três casos:

- tolerância = $1e-4$ e peso = 1
- tolerância = $1e-4$ e peso = 10
- tolerância = $1e-3$ e peso = 1

e para a não ideal dois casos:

- tolerância = $1e-4$ e peso = 1
- tolerância = $1e-3$ e peso = 1

onde $e = 10$.

Além das mudanças no valor da tolerância e do peso, as simulações foram realizadas usando vários modelos termodinâmicos para o cálculo do equilíbrio de fases líquido-vapor. Os dados utilizados para as simulações das duas misturas são mostrados nas Tabelas 3.2 e 3.3 .

Os resultados obtidos para a mistura ideal serão os primeiros a serem analisados. A influência do valor da tolerância (Tol.) é mostrada nas Figuras 3.3 e 3.4. Nestas Figuras são apresentadas as composições instantâneas em fração molar do octano no destilado e no

refervedor versus o tempo de batelada para os três casos de tolerância e peso e para os três modelos para o cálculo do equilíbrio de fases líquido-vapor.

Tabela 3.2 - Dados para as simulações do Sistema n-octano/ n-nonano/ n-decano

NP = 10	P = 1,013 bar	V1 = 100 g-mol/h
Z = 0,3/ 0,3/ 0,4		D = 10 g-mol/h
HN = 1 g-mol		XD especificado octano = 0,95
HD = 1 g-mol		XD especificado nonano = 0,95
HB = 111 gmol		XD especificado decano = 0,95
<p>Cálculo do equilíbrio de fases líquido-vapor:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ideal • Soave-Redlich-Kwong • UNIFAC <p>Cálculo da entalpia:</p> <ul style="list-style-type: none"> • SRK <p>Outros dados retirados de Reid et al. (1988).</p>		

Tabela 3.3 - Dados para as simulações do Sistema acetaldeído / etanol /água

NP = 4	P = 1,013 bar	Qrefervedor = 3420000 J/h
Z = 0,1216/0,2998/0,5786		D = 10 g-mol/h
HN = 0,088 g-mol		XD especificado acetaldeído = 0,88
HD = 0,088 g-mol		XD especificado etanol = 0,80
HB = 44,0 g-mol		XD especificado água = 0,99
<p>Cálculo do equilíbrio de fases líquido-vapor:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ideal • NRTL (parâmetros retirados do HYSIM*) • UNIQUAC (parâmetros retirados do HYSIM*) • UNIFAC <p>Cálculo da entalpia:</p> <ul style="list-style-type: none"> • SRK • Calor latente de vaporização <p>Outros dados retirados de Reid et al. (1988).</p>		

*HYSIM - simulador comercial de processos - Hyprotec - Canadá

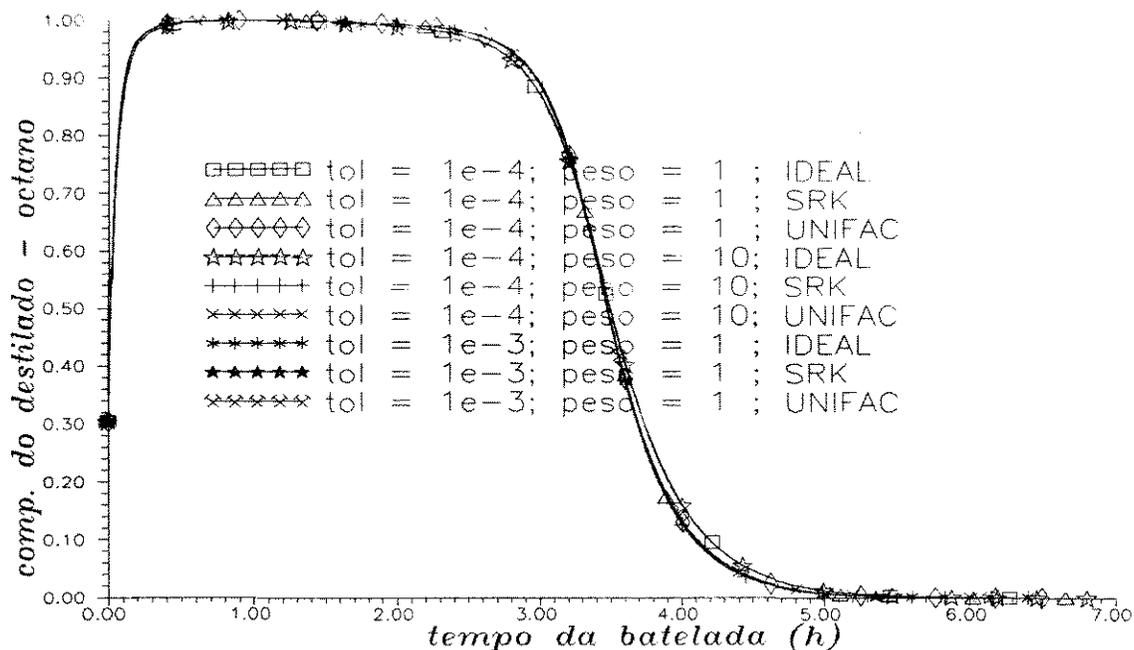


Figura 3.3 - Comparação entre perfis para diferentes tolerâncias, pesos e modelos termodinâmicos

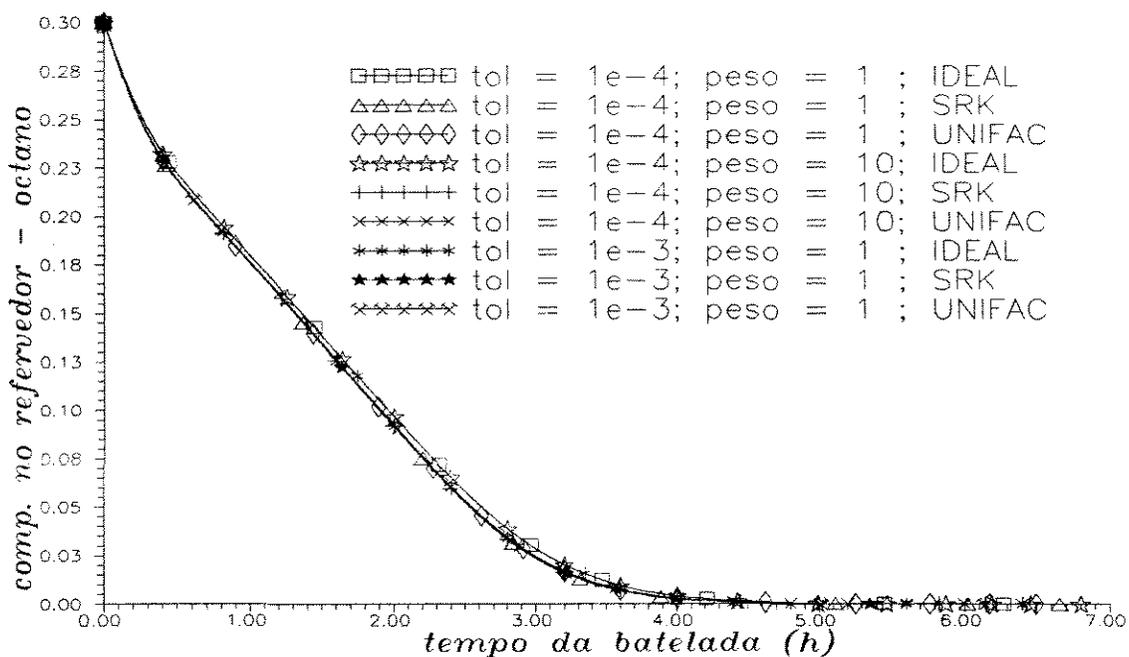


Figura 3.4 - Comparação entre perfis para diferentes tolerâncias, pesos e modelos termodinâmicos

Observa-se que não ocorreram diferenças apreciáveis entre estes perfis tanto para as diferentes tolerâncias como para os diferentes modelos termodinâmicos. Este comportamento dos perfis para os diversos modelos termodinâmicos, é importante de ser comprovado e

permite que se escolha o modelo ou o método que mais convier aos sistemas em estudo (em termos de disponibilidade de parâmetros). Isto pode ser melhor observado nas Figuras 3.5 e 3.6 para o caso tolerância = $1e-04$ e peso = 1.

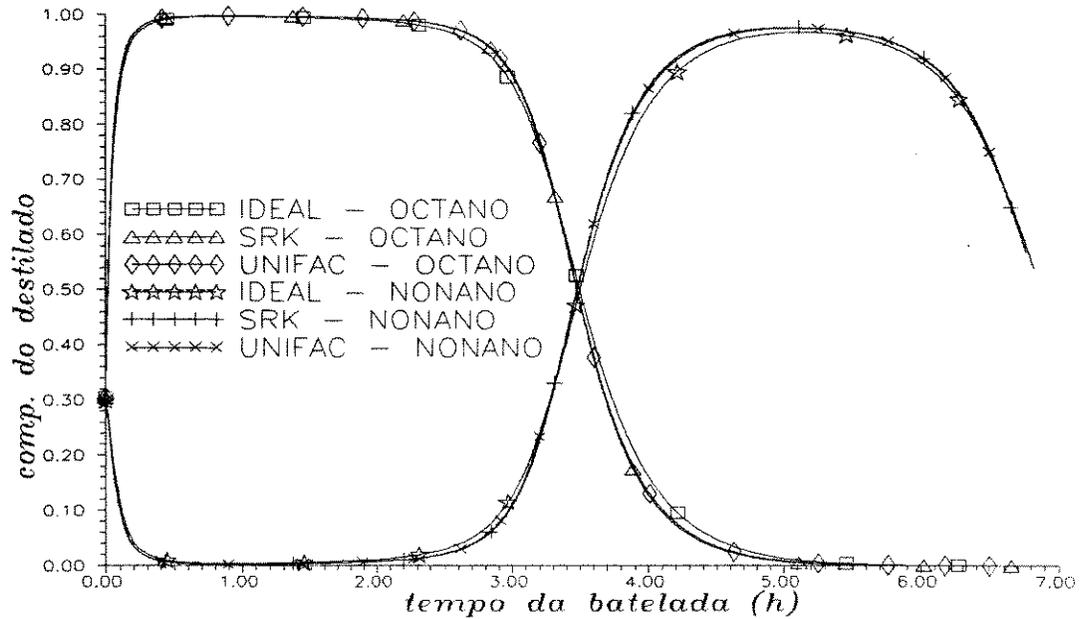


Figura 3.5 - Comparação entre perfis para diferentes modelos termodinâmicos

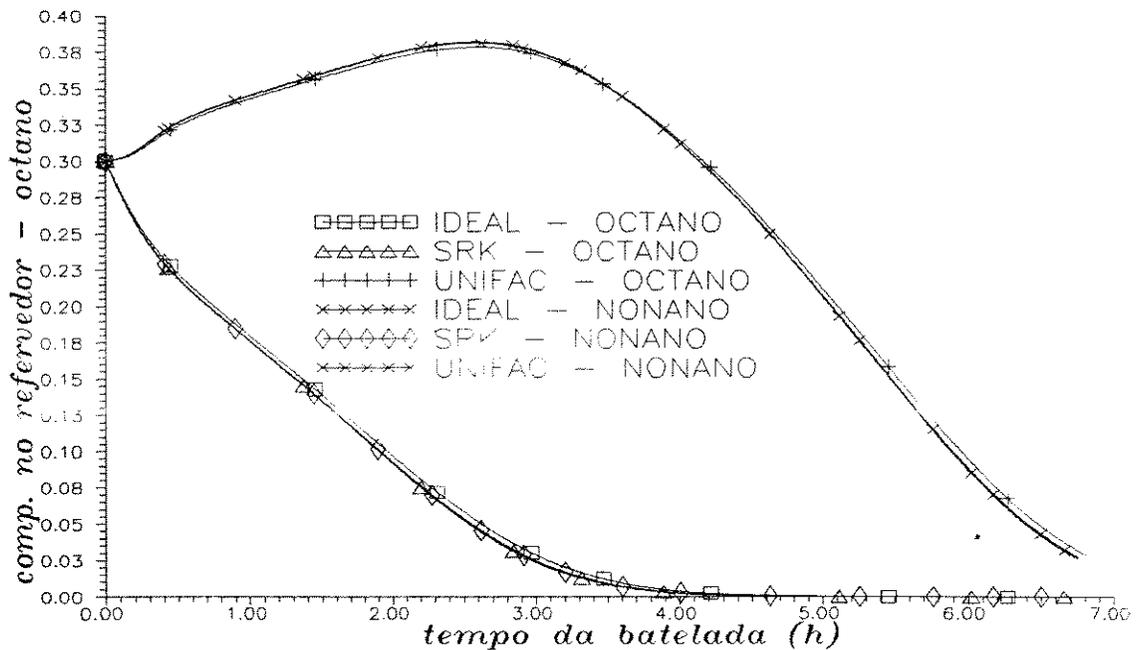


Figura 3.6 - Comparação entre perfis para diferentes modelos termodinâmicos

Além de comparar os perfis de composição, também foi avaliada a influência dos modelos termodinâmicos nas temperaturas do topo e do fundo da coluna (Figura 3.7) e nos

calores trocados no condensador e no refeedor (Figura 3.8) para $tol = 1e-04$ e peso = 1. Novamente não se observa diferenças entre os diversos modelos.

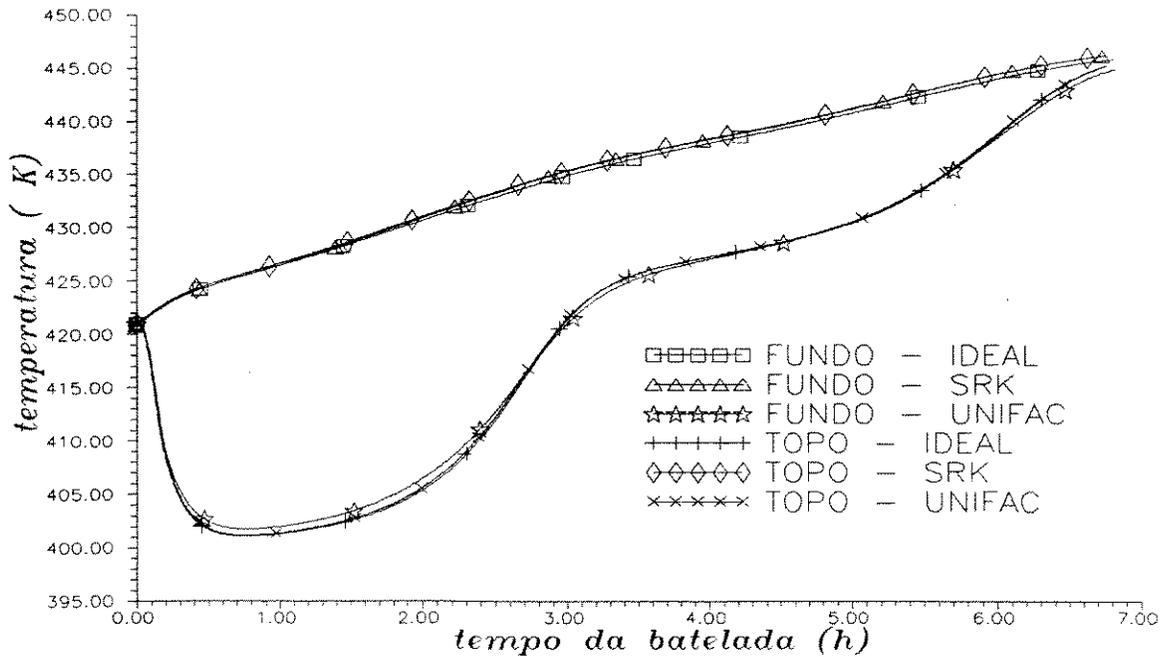


Figura 3.7 - Comparação entre temperaturas de topo e fundo da coluna para diferentes modelos termodinâmicos

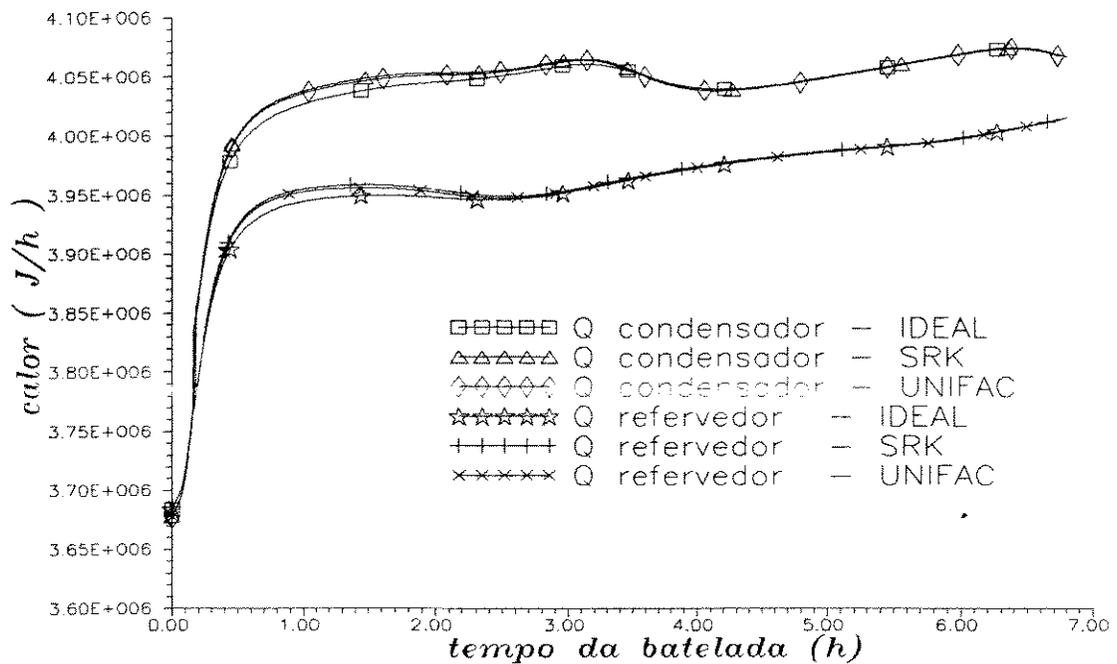


Figura 3.8 - Comparação entre calores trocados no condensador e refeedor para diferentes modelos termodinâmicos

As quantidades produzidas também foram analisadas perante a variação da tolerância e do peso. Na Tabela 3.4 a,b,c são mostradas estas quantidades para os casos estudados para a mistura ideal.

Tabela 3.4 - Comparação entre quantidades produzidas (g-mol)

a) Soave-Redlich-Kwong

Produtos	Tol = 1e-4 Peso = 10 A	Tol = 1e-4 Peso = 1 B	Tol = 1e-3 Peso = 1 C	Desvio Abs. (%) B	Desvio Abs. (%) C
Produto 1	32,2587	32,2790	32,3182	0,0629	0,1844
Produto 2	15,4038	15,4168	15,2941	0,0844	0,7120
Produto 3	43,5921	43,5840	43,5211	0,0186	0,1629
Sub-Prod.1	11,9782	11,9986	12,1444	0,1703	1,3875
Sub-Prod.2	6,7729	6,7354	6,7543	0,5537	0,2746
TOTAL	110,0057	110,0138	110,0321	0,0074	0,0240

b) Ideal

Produtos	Tol = 1e-4 Peso = 10 A	Tol = 1e-4 Peso = 1 B	Tol = 1e-3 Peso = 1 C	Desvio Abs. (%) B	Desvio Abs. (%) C
Produto 1	32,9340	32,9404	32,9664	0,0194	0,0984
Produto 2	19,2985	19,2366	19,3935	0,3208	0,4923
Produto 3	44,1211	44,0668	43,9809	0,1231	0,3178
Sub-Prod. 1	9,5487	9,6305	9,5876	0,8567	0,4074
Sub-Prod. 2	4,1031	4,1389	4,1024	0,8725	0,0171
TOTAL	110,0054	110,0132	110,0308	0,0071	0,0231

c) UNIFAC

Produtos	Tol = 1e-4 Peso = 10 A	Tol = 1e - 4 Peso = 1 B	Tol = 1e-3 Peso = 1 C	Desvio Abs. (%) B	Desvio Abs. (%) C
Produto 1	32,8384	32,8548	32,9005	0,0499	0,1891
Produto 2	18,8090	18,7169	18,7250	0,4897	0,4466
Produto 3	44,0561	44,0447	43,9384	0,0259	0,2672
Sub-Prod.1	9,8984	9,9580	9,9270	0,6021	0,2889
Sub-Prod.2	4,4036	4,4408	4,5516	0,8448	3,3609
TOTAL	110,0055	110,0152	110,0425	0,0088	0,0336

Os desvios absolutos foram calculados em relação aos resultados do caso Tol = 1e-04 e peso = 10. Pela Tabela 3.4 pode-se notar que os desvios absolutos para o caso Tol= 1e-4 e peso = 1 ficaram abaixo de 1% , e para o outro caso (Tol.= 1e-3 e peso = 1) os desvios foram menores que 4%, portanto, qualquer um dos casos, a princípio, apresentariam bons resultados. Para se poder avaliar a importância da maior ou menor tolerância também deve-se levar em conta o tempo computacional para realizar a simulação. Isto será comentado posteriormente.

As diferenças entre as produtividades para os diversos modelos termodinâmicos para o caso onde a tolerância = 1e - 4 e peso = 1 são mostradas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Produtividades em g-mol para o caso tolerância = 1e - 4 e peso = 1

Produtos	Ideal	UNIFAC	SRK	Desvio* Abs. (%) SRK	Desvio* Abs. (%) UNIFAC
Produto 1	32,9404	32,8548	32,2790	2,0079	0,2599
Produto 2	19,2366	18,7169	15,4168	19,8568	2,7016
Produto 3	44,0668	44,0447	43,5840	1,0956	0,0502
Sub-Prod.1	9,6305	9,9580	11,9986	24,5896	3,4007
Sub-Prod.2	4,1389	4,4408	6,7354	62,7341	7,2942
TOTAL	110,0132	110,0152	110,0138	0,0005	0,0018

* Desvio calculado em relação aos resultados do modelo ideal.

Na Tabela 3.5, nota-se que apesar dos perfis de composição estarem bastante próximos para os três modelos termodinâmicos, os desvios nas quantidades produzidas, quando se utilizou SRK, atingiu valores de até 62%, mostrando a grande diferença de resultados que se pode obter usando diferentes modelos termodinâmicos. Os maiores desvios, comparando-se com o modelo ideal, ocorreram para os cortes intermediários (sub-produto 1 e sub-produto 2). Já quando se observa os valores para o modelo UNIFAC, os desvios ficaram abaixo de 10%, mesmo para os cortes fora de especificação

Para se averiguar se a idealidade da mistura a ser separada interfere no melhor valor da tolerância a ser escolhida, analisou-se também a influência da mesma na simulação da separação de uma mistura não ideal conforme citado anteriormente. (Tabela 3.3)

Nas Figuras 3.9 e 3.10 é mostrada a influência da tolerância nos perfis de composição instantânea em fração molar do componente intermediário (etanol), no destilado e no produto do revedor. Novamente pode-se observar que não ocorreram diferenças apreciáveis entre os perfis para os diferentes casos da tolerância, porém a diferença entre os perfis para os diversos

modelos termodinâmicos torna-se evidente. Pode-se visualizar melhor este fato nas Figuras 3.11 e 3.12, onde as curvas de composições em fração molar para o caso Tol = 1 e-04 e peso=1 são mostradas.

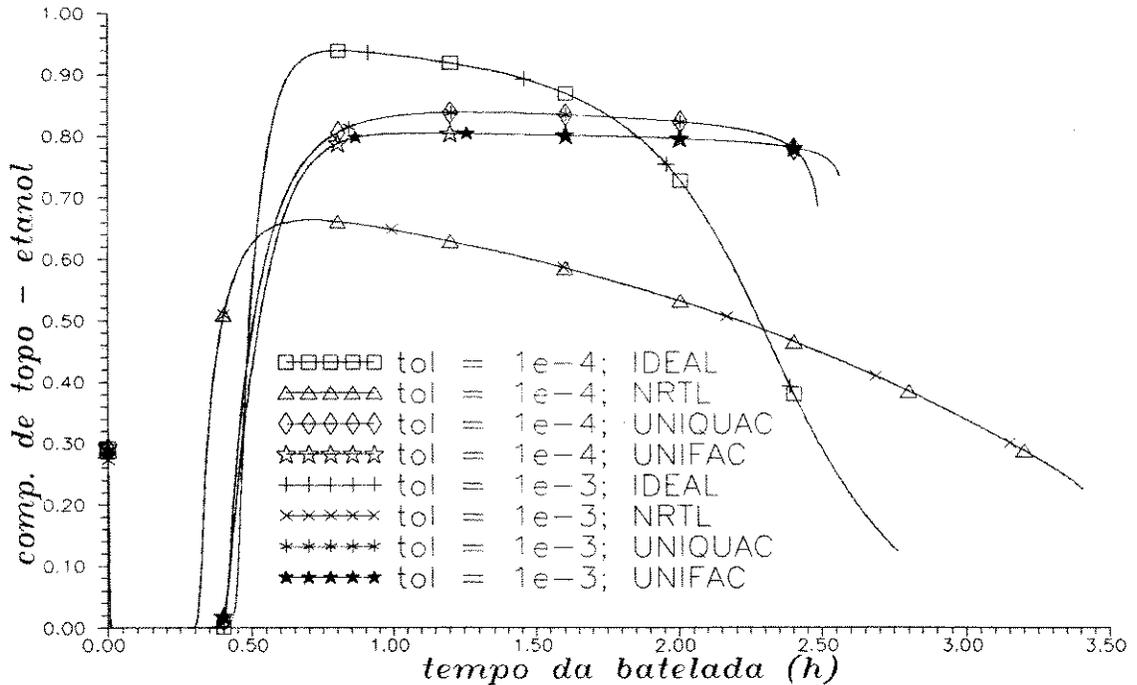


Figura 3.9 - Comparação para diferentes tolerâncias e modelos termodinâmicos

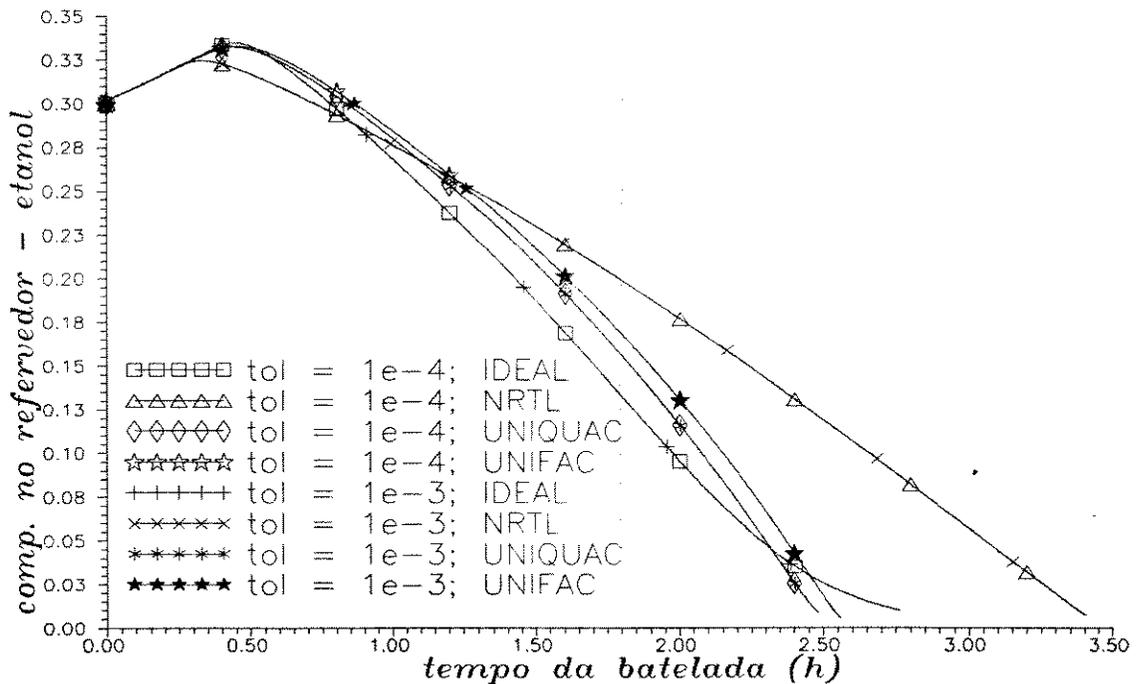


Figura 3.10 - Comparação entre diferentes tolerâncias e modelos termodinâmicos

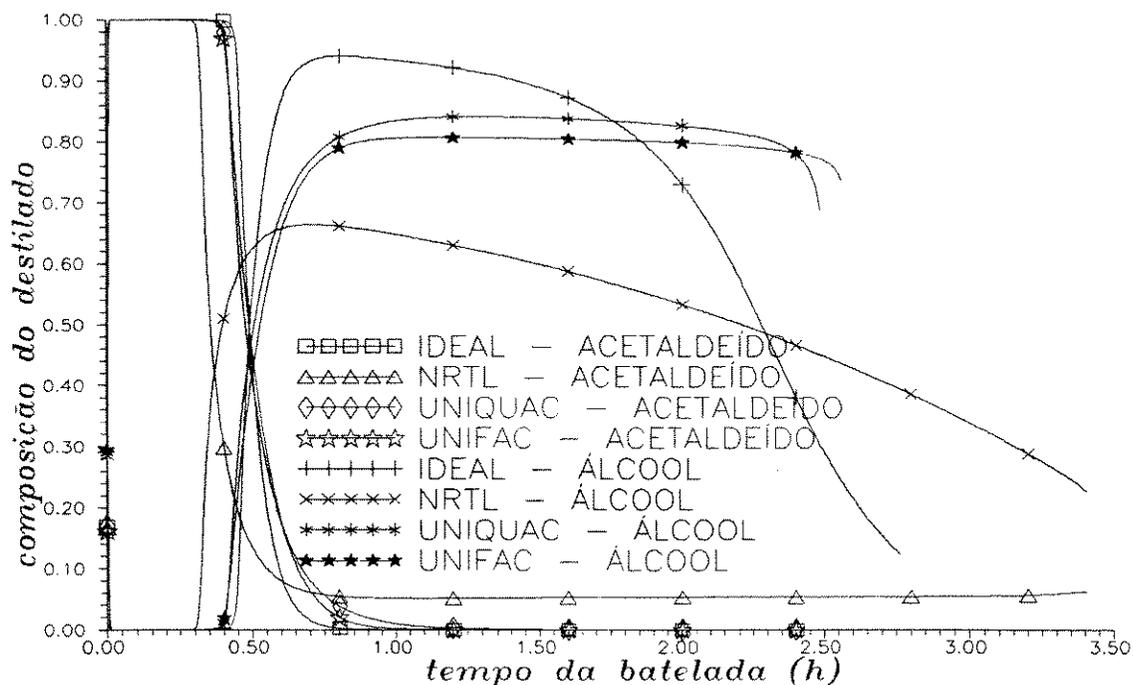


Figura 3.11 - Comparação entre perfis para diferentes modelos termodinâmicos

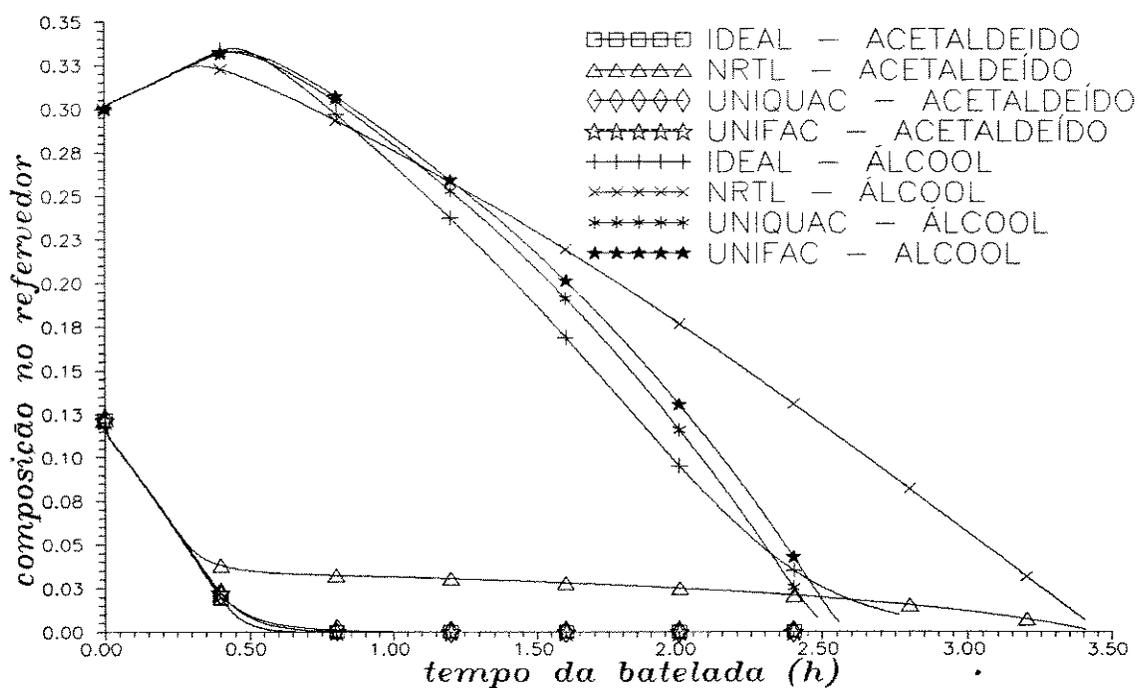


Figura 3.12 - Comparação entre perfis para diferentes modelos termodinâmicos

A influência dos modelos termodinâmicos também pode ser observada nas Figuras 3.13 e 3.14, onde são mostradas as temperaturas de topo e fundo da coluna e os calores trocados no condensador e no refeedador, respectivamente. As diferenças entre as curvas são facilmente observadas.

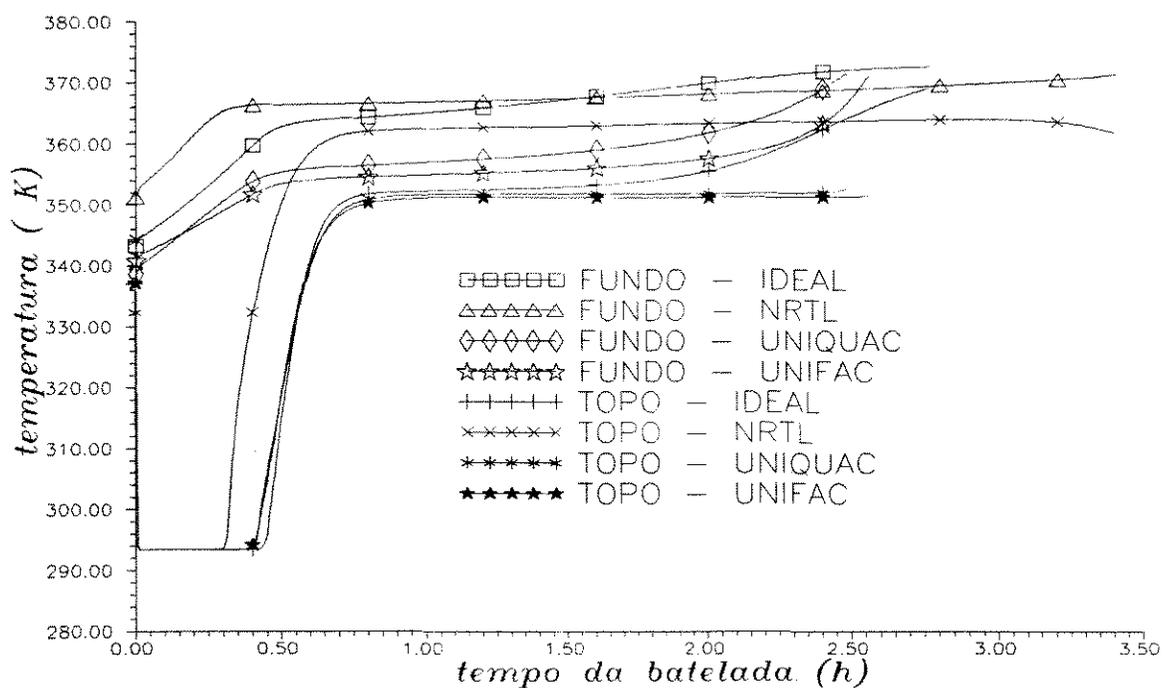


Figura 3.13 - Comparação entre as temperaturas de fundo e topo - Mistura não ideal

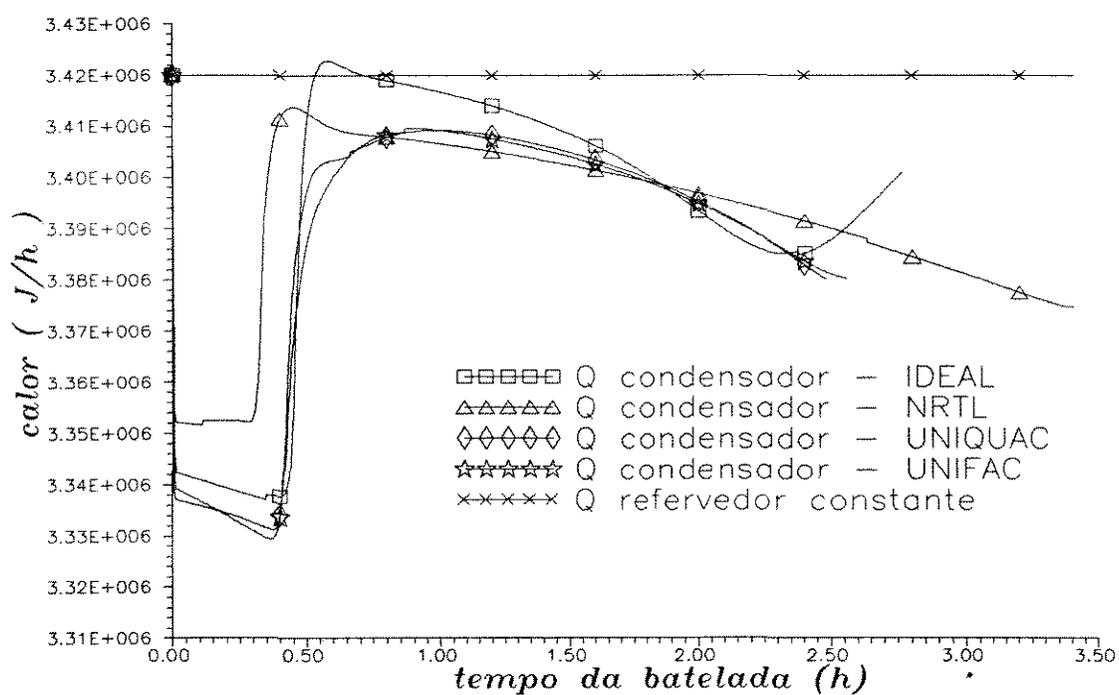


Figura 3.14 - Comparação entre os calores trocados no condensador - Mistura não ideal

Na Tabela 3.6 são apresentadas as quantidades produzidas, onde as mesmas são comparadas para os diferentes casos da tolerância. As diferenças são relativamente pequenas, menores que 2 %.

Tabela 3.6 - Comparação dos resultados para a Mistura Acetaldeído/Etanol/Água
Diferentes Tolerâncias (Tol.) e Modelos Termodinâmicos

Modelos	Modelo Ideal			Modelo NRTL		
	Tol=1e-4 Peso=1	Tol=1e-3 Peso=1	Desvio Abs. (%)	Tol=1e-4 Peso=1	Tol=1e-3 Peso=1	Desvio Abs. (%)
Produto 1	6,0305	6,0616	0,5157	4,3972	4,4180	0,4730
Produto 2	14,7166	14,6545	0,4220	0,0000	0,0000	-
Produto 3	20,7807	20,7459	0,1675	14,8099	14,8074	0,0169
Sub-prod.1	0,0087	0,0400	-	24,7076	24,6942	0,0542
Sub-prod.2	2,3769	2,4132	1,5272	0,0000	0,0000	-
Total	43,9134	43,9152	0,0041	43,9147	43,9196	0,0112
Modelos	Modelo UNIQUAC			Modelo UNIFAC		
	Tol=1e-4 Peso=1	Tol=1e-3 Peso=1	Desvio Abs. (%)	Tol=1e-4 Peso=1	Tol=1e-3 Peso=1	Desvio Abs. (%)
Produto 1	5,8113	5,8247	0,2306	5,8858	5,8974	0,1971
Produto 2	13,4898	13,5008	0,0815	11,6937	11,6770	0,1428
Produto 3	22,9421	22,9436	0,0065	22,3644	22,3707	0,0282
Sub-prod.1	1,6742	1,6582	0,9557	2,4260	2,4327	0,2762
Sub-prod.2	0,0000	0,0000	-	1,5488	1,5538	0,3228
Total	43,9174	43,9273	0,0225	43,9187	43,9316	0,0294

Quantidades em g-mol

Como os perfis para os vários modelos termodinâmicos foram muito diferentes, espera-se que seja grande a influência dos modelos sobre a produtividade. Na Tabela 3.7 as quantidades produzidas para a $tol = 1e-4$ são apresentadas para os diversos modelos termodinâmicos utilizados e como foi suposto anteriormente ocorreu uma grande discrepância entre os resultados. Nesta tabela os desvios absolutos relativos foram calculados em relação ao modelo Ideal, sendo que os resultados deste foram considerados como simples parâmetros para comparação e não como resultados corretos. As quantidades obtidas usando UNIQUAC e UNIFAC foram bem próximas, já os resultados para o NRTL foram bem diferentes dos outros modelos.

Outra análise importante realizada, foi a comparação entre os dois métodos para o cálculo da entalpia, um usando a equação-de-estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e outro usando o calor latente de vaporização (DHv). Na Tabela 3.8 as produções para os 4 modelos termodinâmicos e para os 2 métodos de cálculo de entalpia são mostrados. A maior diferença encontrada foi para o UNIFAC, 13%, as outras ficaram próximas ou menores que 5%.

Tabela 3.7 - Comparação de Resultados para o Tol = 1e-4 e Peso = 1 - Mistura Acetaldeído/Etanol/Água - Diferentes Modelos Termodinâmicos

Produtos	Ideal	NRTL	UNIQUAC	UNIFAC	Desvio Abs. (%) B	Desvio Abs. (%) C	Desvio Abs. (%) D
	A	B	C	D			
Produto 1	6,0305	4,3972	5,8113	5,8858	27,0840	3,6349	2,3995
Produto 2	14,7166	0,0000	13,4898	11,6937	100,0000	8,3362	20,5407
Produto 3	20,7807	14,8099	22,9421	22,3644	28,7324	10,4010	7,6210
Sub-prod. 1	0,0087	24,7076	1,6742	2,4260	> 100 %	> 100 %	> 100 %
Sub-prod. 2	2,3769	0,0000	0,0000	1,5488	100,0000	100,0000	34,8395
Total	43,9134	43,9147	43,9174	43,9187	0,0030	0,0091	0,0121

Desvios calculados em relação a modelo ideal

Tabela 3.8 - Comparação entre quantidades produzidas para a Tol = 1e-4 e Peso = 1 Mistura Acetaldeído / Etanol/ Água - Diferentes Métodos de Cálculo de Entalpias

Modelos	Modelo Ideal			Modelo NRTL		
	SRK	DHv	Desvio abs. (%)	SRK	DHv	Desvio abs. (%)
Produto 1	6,0305	6,0255	0,0829	4,3972	4,3809	0,3707
Produto 2	14,7166	14,7223	0,0387	0,0000	0,0000	-
Produto 3	20,7807	20,8821	0,4880	14,8099	14,8398	0,2019
Sub-prod. 1	0,0087	0,0084	3,4483	24,7076	24,6941	0,0546
Sub-prod. 2	2,3769	2,2750	4,2871	0,0000	0,0000	-
Total	43,9134	43,9133	0,0002	43,9147	43,9148	0,0002
Modelos	Modelo UNIQUAC			Modelo UNIFAC		
	SRK	DHv	Desvio abs. (%)	SRK	DHv	Desvio abs. (%)
Produto 1	5,8113	5,7978	0,2323	5,8858	5,8671	0,3177
Produto 2	13,4898	13,4266	0,4685	11,6937	11,3759	2,7177
Produto 3	22,9421	22,9357	0,0279	22,3644	22,3572	0,0322
Sub-prod. 1	1,6742	1,7574	4,9695	2,4260	2,5568	5,3916
Sub-prod. 2	0,0000	0,0000	-	1,5488	1,7615	13,7332
Total	43,9174	43,9175	0,0002	43,9187	43,9185	0,0005

Quantidades em g-mol

Nas Figuras 3.15 a, b, c, d, pode-se observar como a alteração no cálculo da entalpia interfere na composição instantânea em fração molar do destilado para 2 modelos termodinâmicos, na composição em fração molar no refeedor, na temperatura de topo e nos calores trocados no condensador para Tol = 1e-4, respectivamente. Como nas quantidades produzidas, os perfis apresentam poucas diferenças, mostrando que ambos os métodos fornecem resultados parecidos, apesar de serem diferentes os calores trocados no condensador.

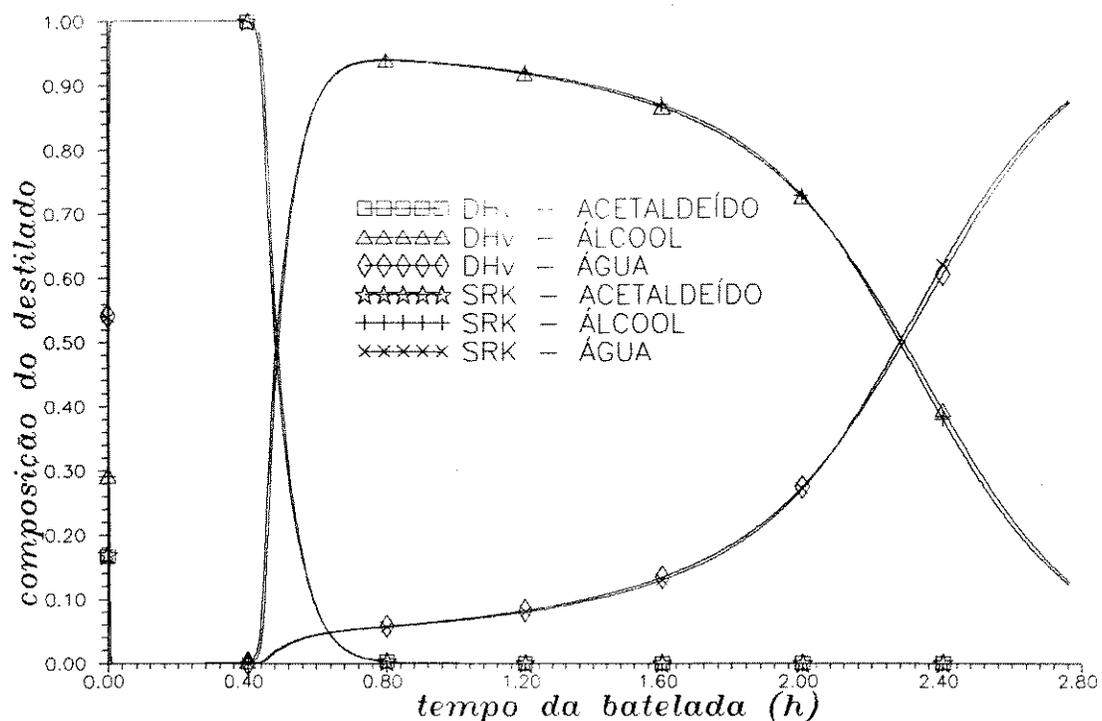


Figura 3.15 a - Comparação entre perfis para diferentes cálculos de entalpia - Modelo Ideal

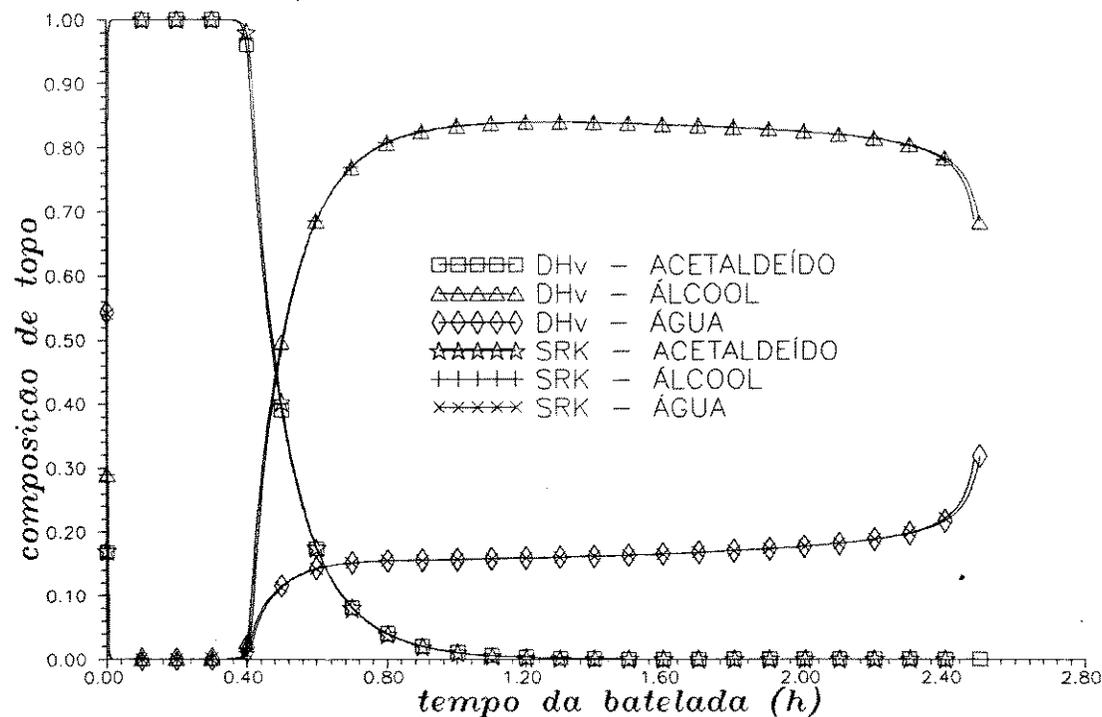


Figura 3.15 b - Comparação entre perfis para diferentes cálculos de entalpia - Modelo UNIQUAC

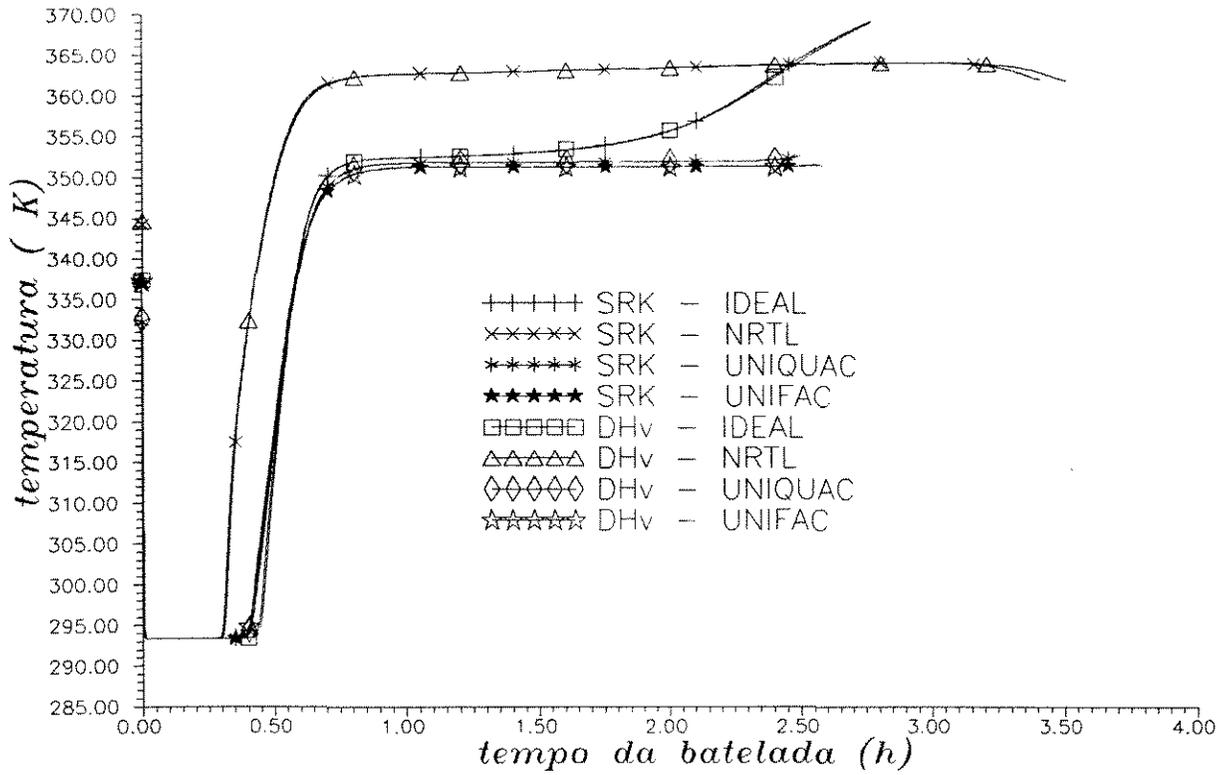


Figura 3.15 c - Comparação entre temperaturas de topo da coluna.

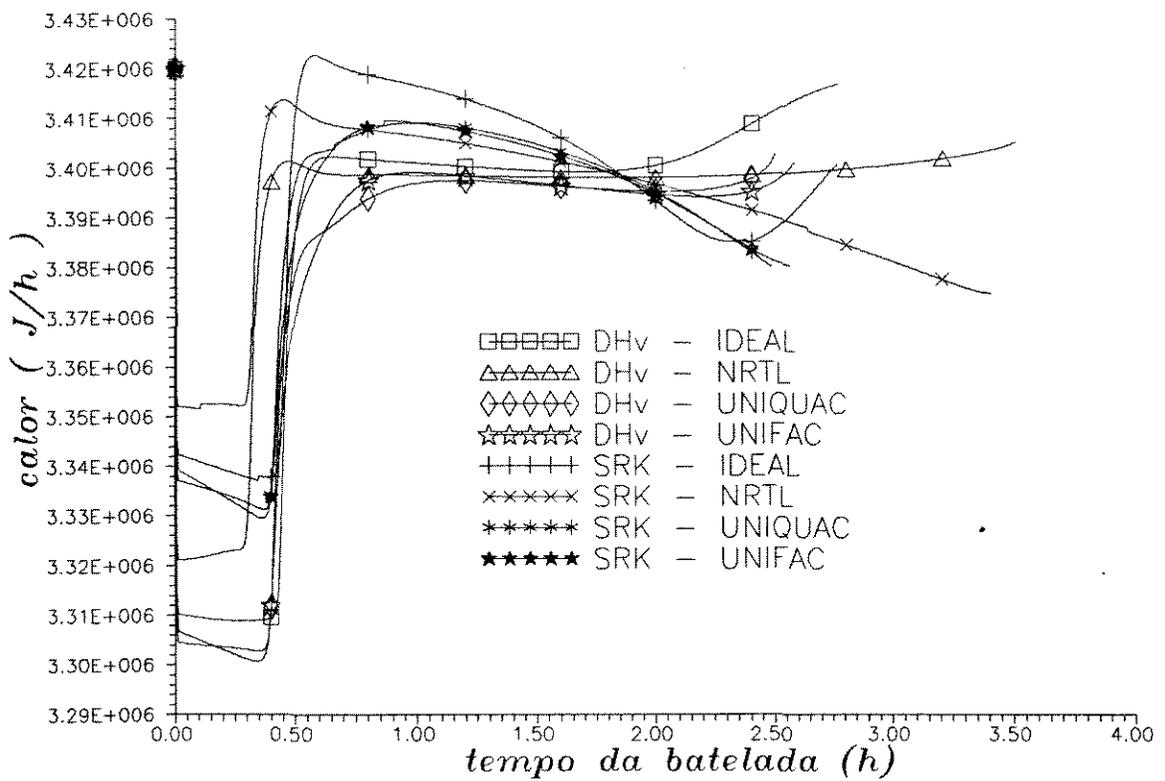


Figura 3.15 d - Comparação dos calores trocados no condensador

Para finalizar a avaliação do método semi-implícito de integração numérica e dos modelos termodinâmicos é também necessário analisar o tempo computacional gasto para cada uma das situações aqui citadas. O computador utilizado para estas simulações foi um PC/AT-386 16 MHz com co-processador aritmético. Na Tabela 3.9 estão dispostos os tempos computacionais para as corridas da mistura ideal. Nesta Tabela pode-se observar a economia de tempo quando se altera a tolerância e/ou peso das variáveis e também o quanto do tempo total é ocupado para calcular o equilíbrio de fases líquido-vapor. Nota-se que quando foi utilizado um método de contribuição de grupos maior foi o tempo dispendido para o cálculo do ELV, já com o uso da equação-de-estado obteve-se um valor intermediário. É importante observar como é relativamente grande o tempo ocupado para a predição do equilíbrio de fases, sendo que este ocupa no mínimo em torno de 45 % do tempo computacional. Com relação aos valores de tolerância e peso, as diferenças entre os tempos computacionais permaneceram constantes mesmo usando métodos termodinâmicos diferentes e as % de tempo para o cálculo do ELV também foram praticamente iguais para as diferentes tolerâncias e pesos.

Para a mistura não ideal os tempos computacionais tiveram comportamentos bastante similares como pode ser visto na Tabela 3.10. Novamente o método de contribuição de grupos ocupou o maior tempo computacional.

Com respeito aos valores da tolerância e/ou peso, quanto maior a tolerância e menor o peso, menor é o tempo computacional, porém a diferença devido ao método termodinâmico será quase a mesma.

Tabela 3.9 - Comparação entre Tempos Computacionais - Mistura Ideal

Modelo	Tempo Computacional (min.)			Diferença (%)	Diferença (%)
	Tol=1e-4 Peso=10	Tol=1e-4 Peso=1	Tol=1e-3 Peso=1		
Ideal	220,00	82,00	33,00	-62,73	-85,00
SRK	394,00	151,00	62,00	-61,68	-84,26
UNIFAC	560,00	211,00	79,00	-62,32	-85,89
% de tempo para Cálculo do ELV (SRK)	44,16	45,70	46,77		
% de tempo para Cálculo do ELV (UNIFAC)	60,71	61,14	58,23		

Diferenças em relação ao caso Tol = 1e-4 e peso = 10.

Tabela 3.10 - Comparação entre Tempos Computacionais - Mistura não Ideal

Modelo	Tempo (min.)		Diferença (%)
	Tol=1e-4 Peso=1	Tol=1e-3 Peso=1	
Ideal	68,92	23,52	-65,88
NRTL	143,63	50,28	-64,99
UNIQUAC	163,27	58,22	-64,34
UNIFAC	265,27	94,57	-64,35
% de tempo para Calculo do ELV (NRTL)	52,02	53,23	
% de tempo para Calculo do ELV (UNIQUAC)	57,79	59,60	
% de tempo para Calculo do ELV (UNIFAC)	74,02	75,13	

Diferenças em relação ao caso Tol = 1e-4 e peso = 1.

Além da análise da influência destas variáveis no tempo das corridas, também se estudou como o método de cálculo de entalpia interfere neste tempo. Na Tabela 3.11 isto é mostrado para a mistura não ideal, tol. = 1e-4 e peso = 1 . Os cálculos usando a equação-de-estado foram os que apresentaram os menores tempos computacionais.

Tabela 3.11 - Comparação entre Tempos Computacionais para Diferentes Métodos de Cálculo das Entalpias - Mistura não Ideal

Modelo	Tempo (min.)		Diferença (%)
	SRK	DHv	
Ideal	68,92	74,88	8,66
NRTL	143,63	152,45	6,14
UNIQUAC	163,27	171,87	5,27
UNIFAC	265,27	273,80	3,22

Diferenças em relação ao cálculo da entalpia com SRK

A tolerância e o peso foram ajustados para a destilação em batelada e para as simulações realizadas nos próximos itens e capítulos, considerou-se a tolerância igual a 1e-04 e o peso igual a 1.

3.5 PROGRAMA DESENVOLVIDO

Após escolhido o modelo matemático da destilação em batelada convencional e o método de integração numérica, elaborou-se um programa para a simulação do processo. Algumas explicações sobre o programa devem ser dadas.

A separação usando a destilação em batelada pode ser dividida em etapas operacionais, isto é, pode-se operar a coluna em diferentes condições operacionais (razão de refluxo, taxa de destilado, taxa de vapor deixando o refeedor, calor fornecido no refeedor) durante um certo período de tempo determinado por um critério de parada.

Além disso, pode-se especificar o momento para a troca dos tanques de estocagem, isto é, uma ou mais etapas operacionais podem usar o mesmo tanque de estocagem, sendo que o produto do tanque é o acumulador durante estas etapas operacionais.

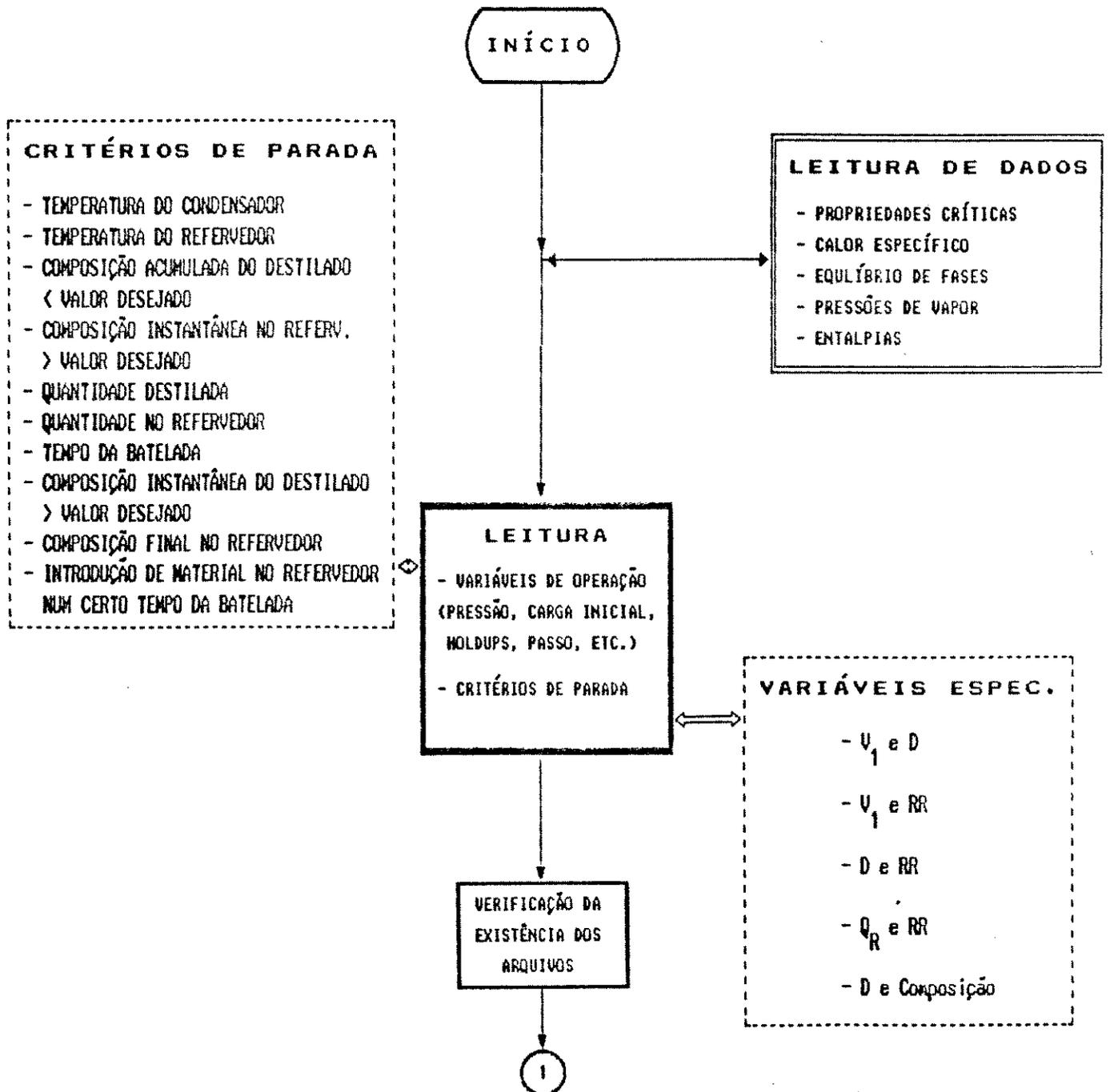
As variáveis a especificar e os critérios de parada para cada etapa operacional são mostradas no fluxograma simplificado do programa apresentado na Figura 3.16.

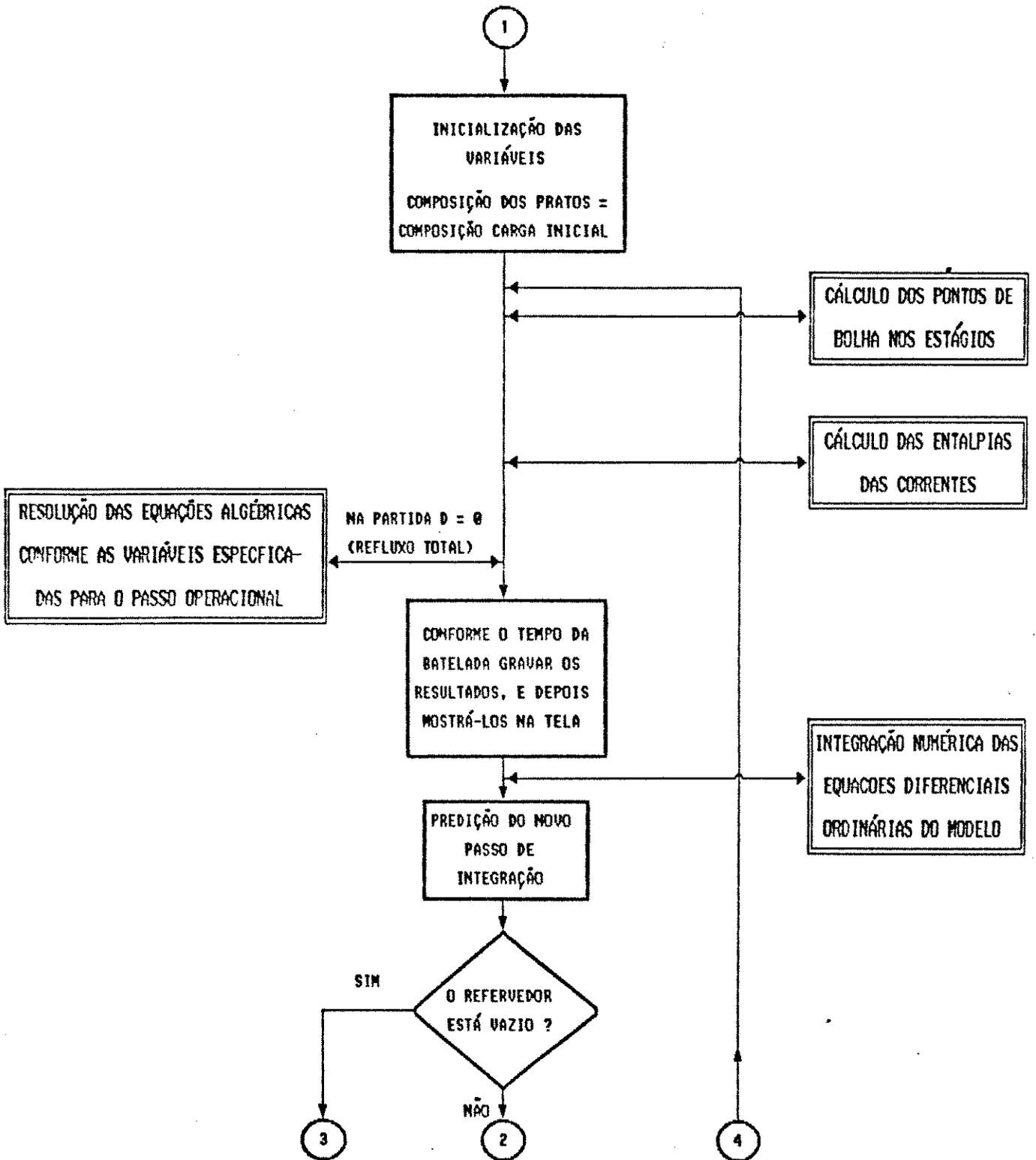
Com as especificações e os critérios de parada propostos para a operacionalização da coluna de batelada pode-se simular qualquer situação que se enfrente durante o dia a dia de uma coluna existente ou analisar estas especificações para o projeto de uma nova coluna, ou ainda propor mudanças na política de operação que levem a um melhor aproveitamento de energia.

O programa foi desenvolvido usando a linguagem de programação FORTRAN e pode ser utilizado em qualquer micro-computador da linha IBM PC/AT e compatíveis.

O simulador elaborado foi denominado UNIBAT e a única exigência em termos computacionais é a necessidade de computadores com co-processador aritmético, sem o que, o tempo computacional gasto durante uma simulação seria exageradamente longo.

FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROGRAMA UNIBAT.FOR





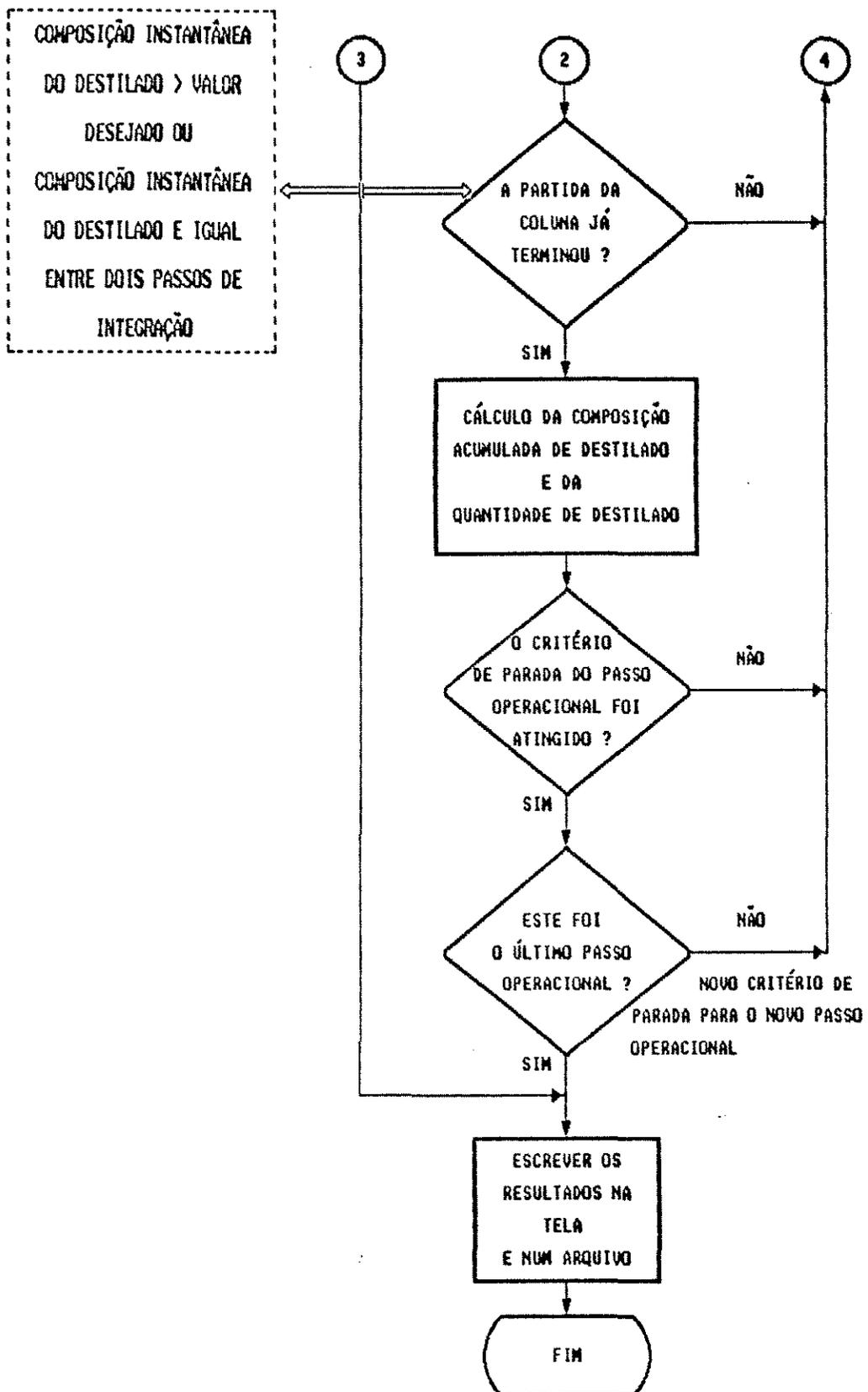


Figura 3.16 - Fluxograma simplificado do programa UNIBAT

3.6 VALIDAÇÃO DO MODELO

Antes de prosseguir com o estudo da destilação em batelada, é necessário assegurar a confiabilidade do modelo proposto e por conseguinte dos resultados a serem obtidos. Para isso, alguns exemplos são resolvidos usando dados experimentais e de simulações apresentadas pela literatura.

3.6.1 Exemplo 1:

- Descrição

Domenech e Enjalbert (1974) realizaram uma série de experimentos utilizando uma coluna de destilação em batelada de laboratório. O equipamento era constituído de uma coluna, com pratos perfurados e um condensador total resfriado pela circulação de água. A capacidade do refeedor era de 60 litros e o aquecimento era feito através de resistências elétricas com potência regulável e máxima de 6 kW.

A mistura ciclohexano e tolueno foi selecionada para obtenção dos dados experimentais. Os dados experimentais e os dados de entrada para as simulações são apresentados na Tabela 3.12, onde x_{B0} equivale à composição inicial de ciclohexano no refeedor e x_D a composição instantânea do destilado do mesmo componente. Sendo a eficiência total (número de pratos teóricos/número de pratos reais) de 75%, o número de pratos teóricos usado para as simulações foi três (3). As composições iniciais foram consideradas iguais à composição da carga inicial e a partida da coluna ocorreu a refluxo total até se atingir o equilíbrio. Para o cálculo do equilíbrio de fases líquido - vapor foram utilizados dois modelos de coeficiente de atividade (UNIQUAC e UNIFAC) e a fase vapor foi considerada ideal. Os parâmetros do UNIQUAC foram retirados de Gmehling and Onken (1977). As entalpias foram calculadas através da equação de estado Soave -Redlich - Kwong e os dados restantes necessários para os cálculos das propriedades termodinâmicas foram retirados de Reid et al. (1988).

- Resultados:

Os resultados para os quatro casos de diferentes condições operacionais são

apresentados na Tabela 3.13 quando se utiliza o modelo UNIQUAC e na Tabela 3.14 usando UNIFAC.

3.12 - Tabela Dados Experimentais e Dados de Entrada para o Exemplo 1.

CASO 1 RR = 3 $X_{B0} = 0,62$		CASO 2 RR = 4 $X_{B0} = 0,55$		CASO 3 RR = 6 $X_{B0} = 0,42$		CASO 4 RR = 5 $X_{B0} = 0,30$	
Destilado Acumulado (mol)	X_D	Destilado Acumulado (mol)	X_D	Destilado Acumulado (mol)	X_D	Destilado Acumulado (mol)	X_D
0,0	0,960	0,0	0,945	0,0	0,920	0,0	0,900
21,0	0,940	10,0	0,930	10,0	0,900	5,0	0,860
29,0	0,930	20,0	0,910	25,0	0,875	12,0	0,850
50,0	0,920	29,0	0,905	39,0	0,865	23,0	0,840
60,0	0,910	40,0	0,900	60,0	0,830	36,0	0,800
75,0	0,895	50,0	0,895	80,0	0,730	43,0	0,770
90,0	0,875	60,0	0,885	89,0	0,630	51,0	0,690
110,0	0,825	81,0	0,850	100,0	0,475	63,0	0,560
129,0	0,700	93,0	0,830			75,0	0,400
140,0	0,500	104,0	0,770			83,0	0,300
		118,0	0,650				
		123,0	0,530				
		131,0	0,370				
Mistura : ciclohexano e tolueno Número de pratos : 4 (teóricos), 3 (simulação) Carga térmica refeedor : 3 kW Composição inicial : conforme casos acima Holdup condensador : 2,5 mol pratos : 2,5 mol Eficiência global : 75% Pressão : 1,013 bar							

Nas Figuras 3.17 e 3.18 os mesmos resultados são também apresentados. Observa-se que existe uma boa concordância da modelagem com os dados experimentais, e que os modelo de coeficiente de atividade expressaram bem o equilíbrio de fases líquido-vapor

para todos os casos, principalmente o UNQUAC.

Tabela 3.13 - Resultados para o Modelo UNQUAC

CASO 1		CASO 2		CASO 3		CASO 4	
Destilado Acumulado (mol)	X_D						
0,0	0,971	0,0	0,964	0,0	0,948	0,0	0,924
21,0	0,944	10,0	0,941	10,0	0,921	5,0	0,884
29,0	0,941	20,0	0,937	25,0	0,909	12,5	0,865
50,0	0,931	29,0	0,932	39,0	0,893	23,0	0,843
60,0	0,925	40,0	0,926	60,0	0,850	36,0	0,802
75,0	0,912	50,0	0,919	80,0	0,748	43,0	0,769
90,0	0,893	60,0	0,909	89,0	0,648	51,0	0,718
110,0	0,846	81,0	0,879	100,0	0,445	63,0	0,596
129,0	0,721	93,0	0,847			75,0	0,416
140,0	0,541	104,0	0,796			83,0	0,285
		118,0	0,656				
		123,0	0,569				
		131,0	0,389				

Tabela 3.14 - Resultados para o Modelo UNIFAC

CASO 1		CASO 2		CASO 3		CASO 4	
Destilado Acumulado (mol)	X_D						
0,0	0,967	0,0	0,960	0,0	0,944	0,0	0,921
21,0	0,939	10,0	0,937	10,0	0,918	5,0	0,883
29,0	0,936	20,0	0,932	25,0	0,907	12,5	0,867
50,0	0,927	29,0	0,928	39,0	0,892	23,0	0,846
60,0	0,921	40,0	0,922	60,0	0,853	36,0	0,809
75,0	0,909	50,0	0,915	80,0	0,760	43,0	0,780
90,0	0,892	60,0	0,907	89,0	0,667	51,0	0,731
110,0	0,850	81,0	0,879	100,0	0,451	63,0	0,611
129,0	0,738	93,0	0,851			75,0	0,417
140,0	0,561	104,0	0,805			83,0	0,274
		118,0	0,675				
		123,0	0,588				
		131,0	0,395				

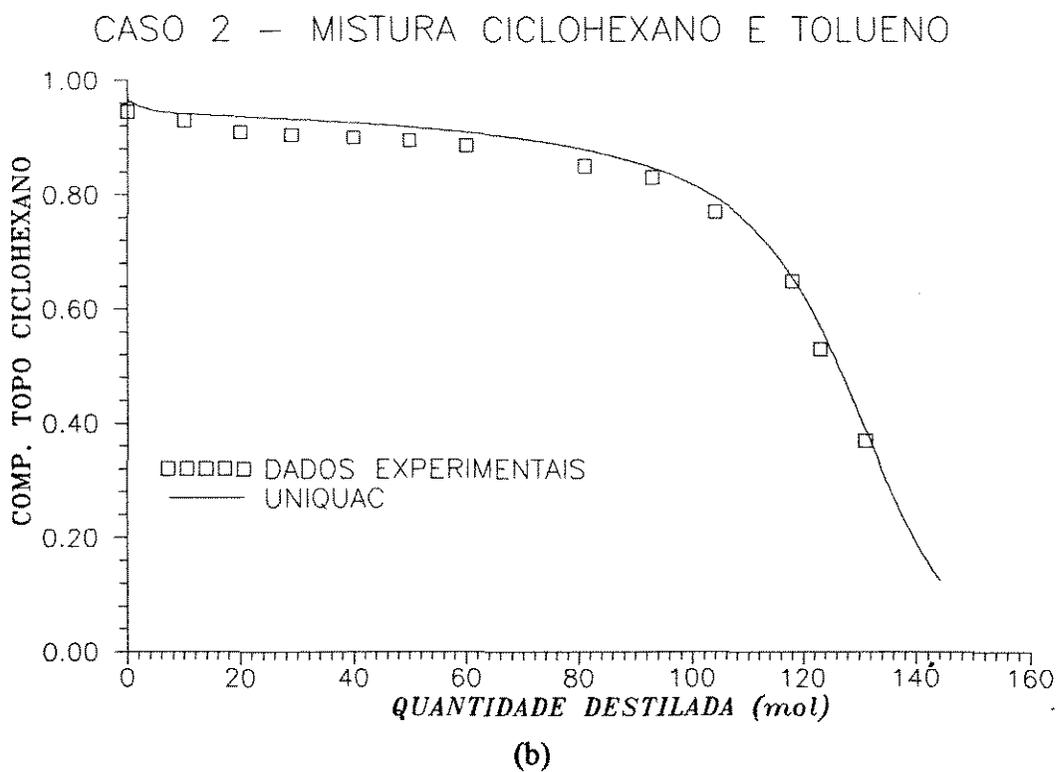
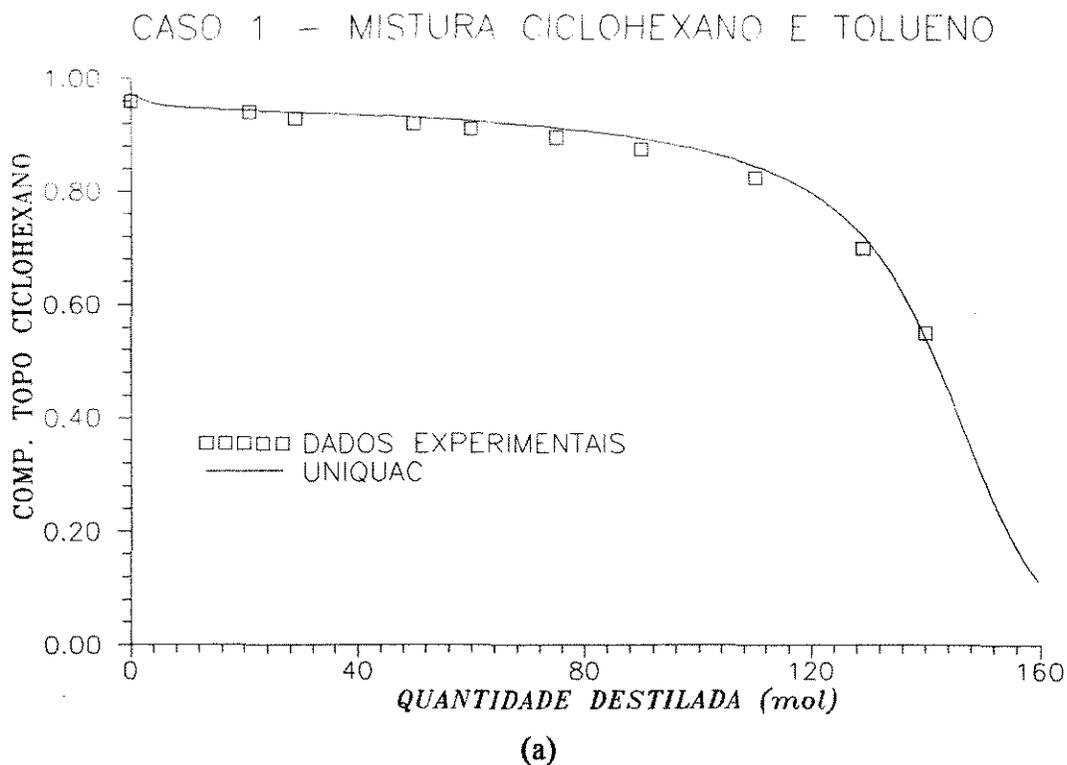
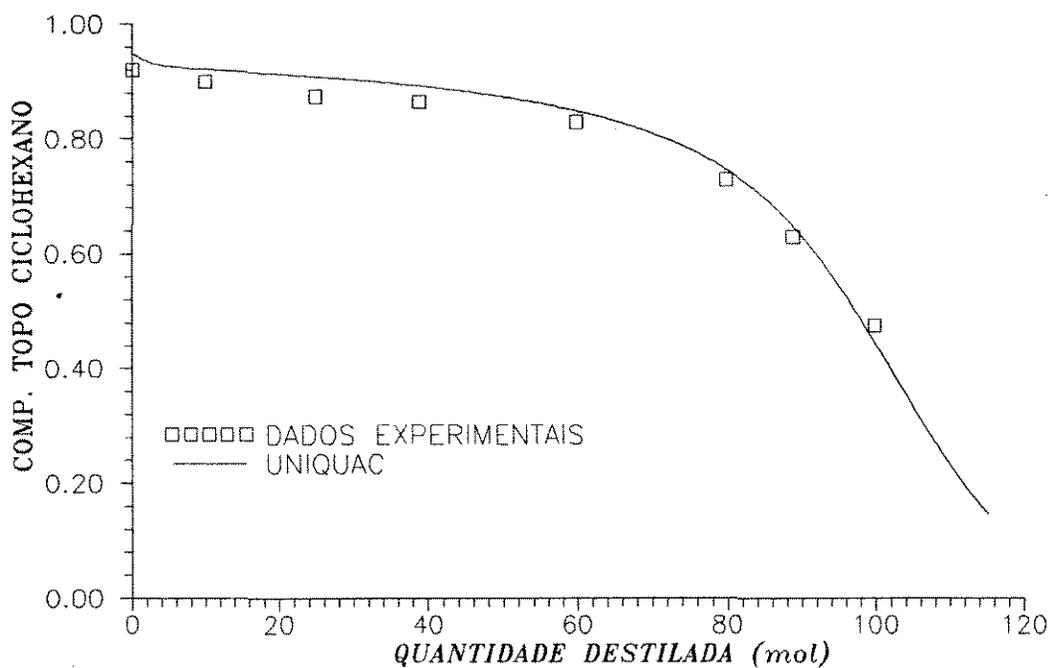


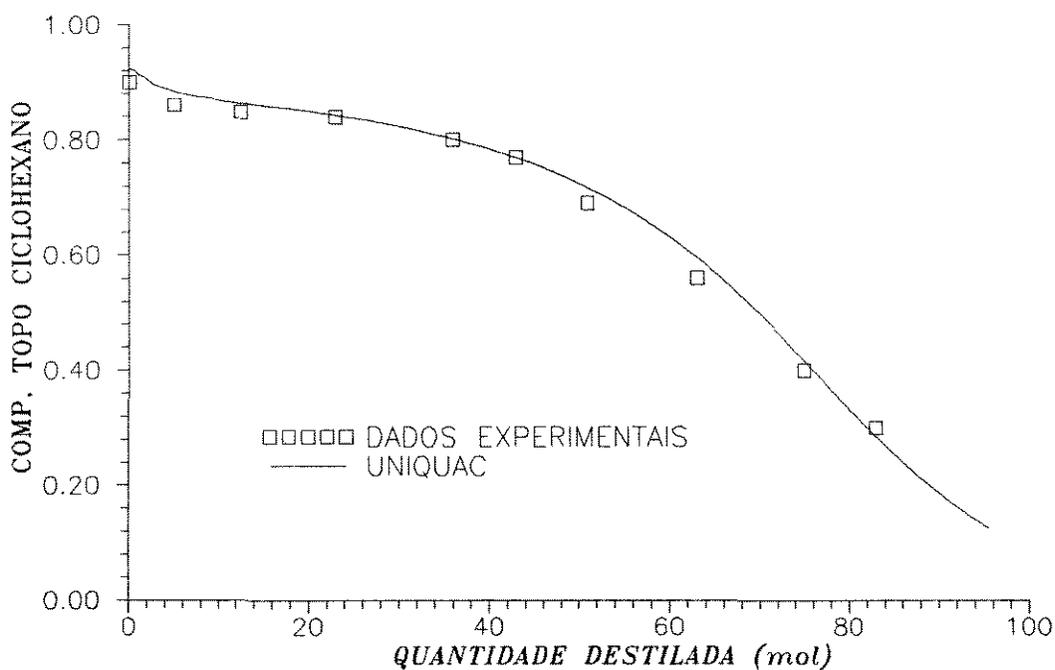
Figura 3.17 - Perfis de composição - Comparação de resultados - UNIQUAC

CASO 3 – MISTURA CICLOHEXANO E TOLUENO



(c)

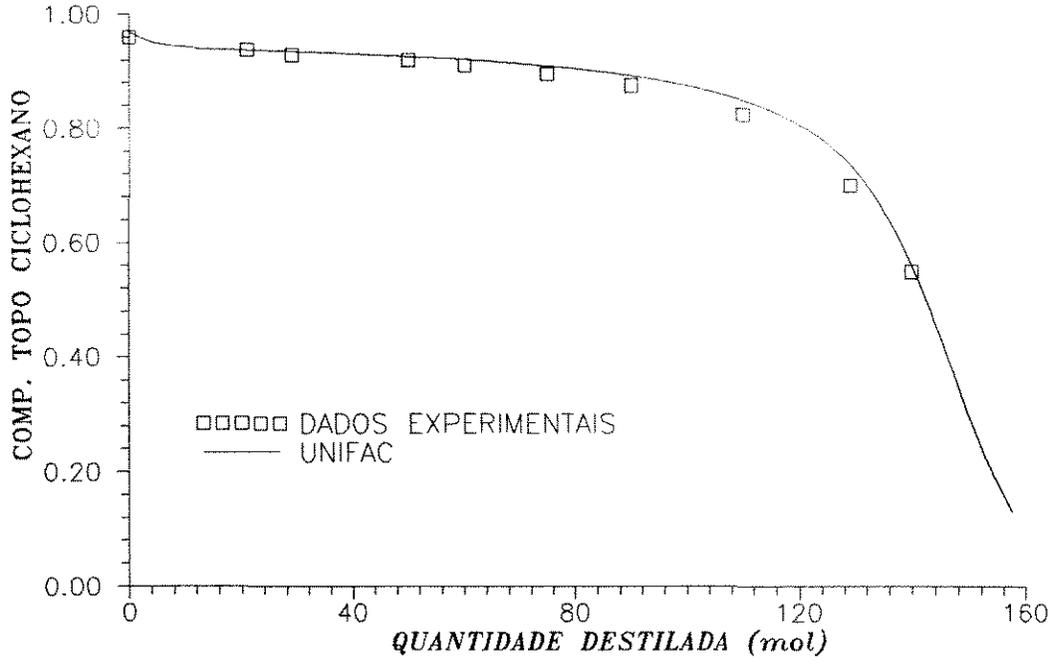
CASO 4 – MISTURA CICLOHEXANO E TOLUENO



(d)

Figura 3.17 - Perfis de composição - Comparação de resultados - UNIQUAC

CASO 1 - MISTURA CICLOHEXANO E TOLUENO



(a)

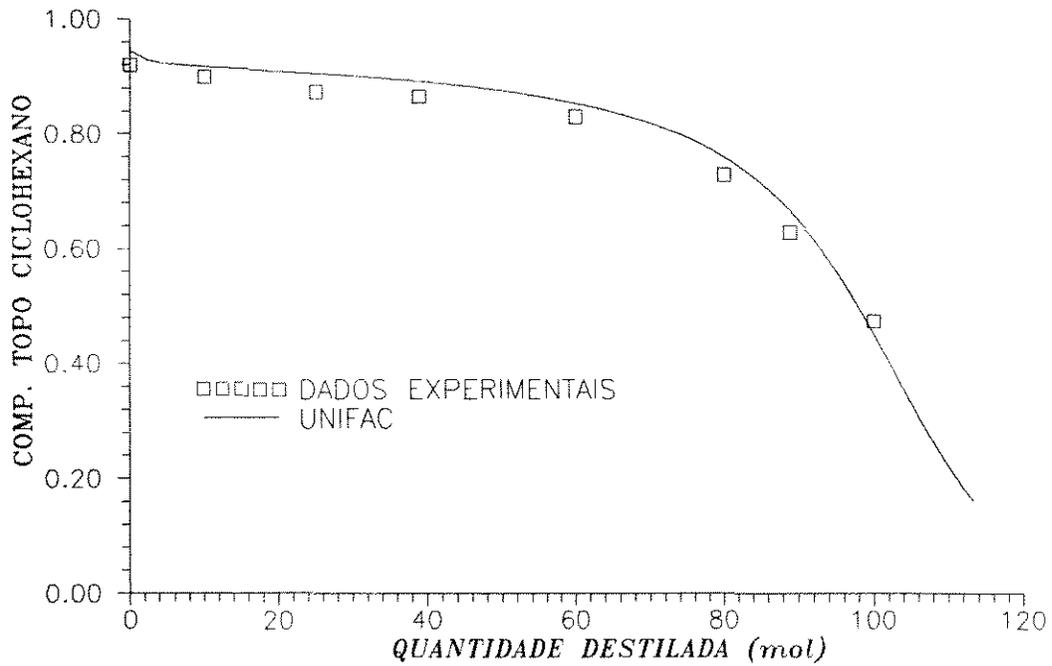
CASO 2 - MISTURA CICLOHEXANO E TOLUENO



(b)

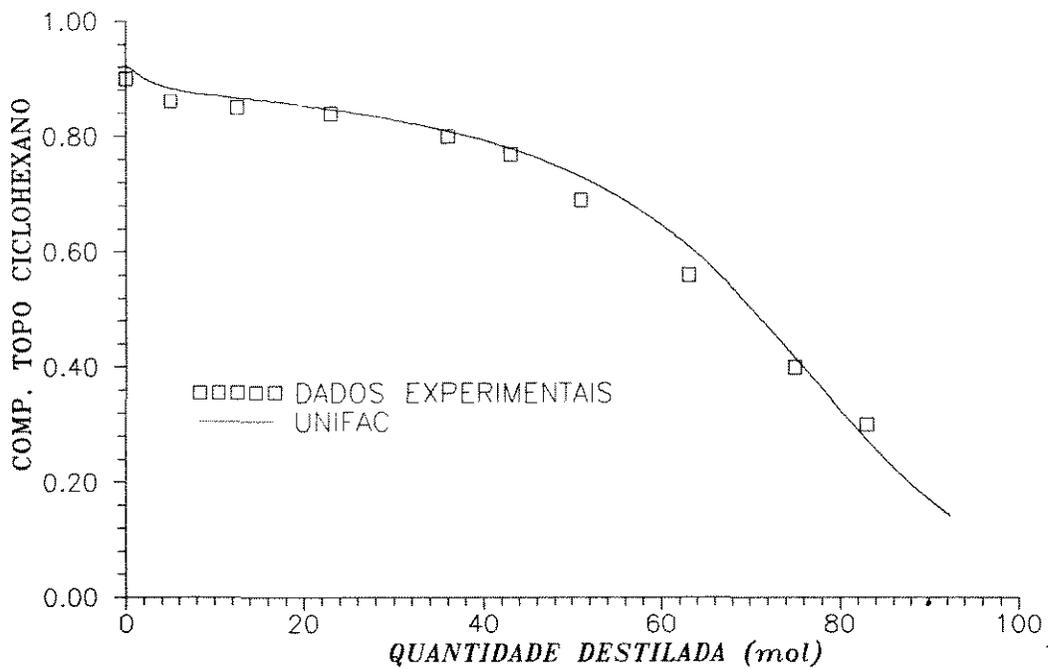
Figura 3.18 Perfis de composição - Comparação de resultados - UNIFAC

CASO 3 - MISTURA CICLOHEXANO E TOLUENO



(c)

CASO 4 - MISTURA CICLOHEXANO E TOLUENO



(d)

Figura 3.18 Perfis de composição - Comparação de resultados - UNIFAC

3.6.2 Exemplo 2:

Em Perry e Green (1984) são apresentados os resultados de uma simulação para a separação da mistura benzeno, monoclorobenzeno (MCB) e o-diclorobenzeno (DCB). O exemplo tem a seguinte descrição.

- Descrição

Uma carga de 45,4 kg-mol com 25 mol % de benzeno, 50 mol % de monoclorobenzeno e 25 mol% o-diclorobenzeno é para ser separada por destilação em batelada. O equipamento consiste de um refeedor, uma coluna contendo 10 pratos teóricos, um condensador total, um tambor de refluxo e tanques de estocagem de destilado. Os holdups do condensador\tambor de refluxo e dos pratos são 0,0056 m³ e 0,00056 m³, respectivamente. As pressões são 101,3; 107,6; 117,2; 120,7 kPa no condensador , no topo, no fundo e no refeedor, respectivamente.

Inicialmente durante a partida o refluxo total a coluna opera com uma taxa de vapor deixando o refeedor de 45,4 kg-mol/h. Após atingido o estado estacionário esta mesma taxa de vapor é aumentada para 90,0 kg-mol/h, e a razão de refluxo é fixada no valor de três (3). A batelada se divide em três etapas. A primeira etapa tem como objetivo separar um produto rico em benzeno e termina quando a fração molar do benzeno no destilado torna-se inferior a 0,100 ou após 2 horas do início da etapa. Na segunda etapa o produto desejado é rico em **MCB** e este é coletado até que a fração molar de **MCB** no destilado caia abaixo de 0,400 ou após 2 horas. A última etapa terminará quando a fração molar de **DCB** no refeedor for maior que 0,98 ou após 2 horas.

Assumiu-se serem válidas a lei de Raoult e a Lei de Dalton para este sistema, isto é, as fases líquida e vapor foram consideradas ideais.

Uma descrição completa do exemplo foi realizada para demonstrar a versatilidade do programa elaborado, isto é, as condições estipuladas para o exemplo podem ser reproduzidas sem dificuldades pelo programa de simulação.

As únicas diferenças foram a consideração do holdups molares no condensador e nos pratos constantes e iguais a 0,05859 kg-mol e 0,005859 kg-mol, respectivamente. A metodologia empregada para a simulação por Perry e Green (1984) foi aquela apresentada em

Boston et al. (1980). As condições de refluxo total foram obtidas por uma série de cálculos, prato a prato, por Perry e Green (1984) e neste trabalho através da solução das equações diferenciais do modelo ao longo do tempo. Em ambos os casos as composições iniciais dos pratos foram consideradas iguais à composição do refeedor (carga inicial).

Na Tabela 3.15 são apresentados os resultados para as condições de refluxo total e ainda o desvio relativo entre as duas metodologias.

Tabela 3.15 - Condições a Refluxo Total

ESTÁGIO	Frações molares no líquido (x)								
	BENZENO			MCB			DCB		
	A	B	Desvio* (%)	A	B	Desvio* (%)	A	B	Desvio* (%)
Condensador	1,0000	1,0000	0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	1,0000	1,0000	0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	1,0000	1,0000	0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3	1,0000	1,0000	0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4	1,0000	1,0000	0,0040	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
5	1,0000	0,9998	0,0190	0,0002	0,0002	9,8266	0,0000	0,0000	0,0000
6	0,9990	0,9991	0,0090	0,0009	4,4776	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
7	0,9960	0,9955	0,0472	0,0044	2,5287	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
8	0,9790	0,9781	0,0899	0,0209	0,0217	3,5885	0,0001	0,0002	0,0000
9	0,9010	0,8992	0,2009	0,0965	0,0970	0,5389	0,0025	0,0038	51,6000
10	0,6420	0,6374	0,7227	0,3190	0,3169	0,6708	0,0389	0,0458	17,6864
Refeedor	0,2480	0,2481	0,0484	0,5010	0,5012	0,0479	0,2510	0,2506	0,1434

(A) Perry e Green (1984)

(B) Modelo proposto

(*) Desvio (%) = $ABS(A-B)/A \cdot 100$

Um sumário com os produtos de cada uma das etapas é mostrado na Tabela 3.16. Nota-se o pequeno desvio (relativo) apresentado pelo modelo proposto.

Na Tabela 3.17, os resultados finais da 1ª etapa são comparados. Novamente observa-se concordância dos resultados, mostrando que a suposição de holdup molar constante não afetou significativamente a confiabilidade da simulação, é claro que isto pode ser justificado pelo pequeno valor do holdup.

Tabela 3.16 Sumário das Quantidades Produzidas

ETAPA	1			2			3		
	A	B	Desvio (%)	A	B	Desvio (%)	A	B	Desvio (%)
Tempo,h	0,5963	0,5972	0,1509	0,7944	0,7674	3,3988	0,0483	0,0501	3,7697
Destilado acumulado (kg-mol)									
Total	15,1545	15,2056	0,3371	19,0635	19,0707	0,0380	1,0719	1,1390	6,2605
Frações molares									
Benzeno	0,7360	0,7333	0,3723	0,0103	0,0104	0,8738	0,0000	0,0000	0,0000
MCB	0,2640	0,2667	0,0379	0,9537	0,9497	0,4236	0,2872	0,2857	0,5223
DCB	0,0000	0,0000	0,0000	0,0360	0,0400	11,0000	0,7128	0,7143	0,2104
Quantidade no refeedor (kg-mol)									
Total	30,1456	30,0772	0,2268	11,0912	11,0065	0,7637	10,0243	9,8675	1,5642
Frações molares									
Benzeno	0,0063	0,0064	1,4286	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MCB	0,6172	0,6163	0,1442	0,0448	0,0462	3,0580	0,0200	0,0200	0,0000
DCB	0,3765	0,3773	0,2098	0,9552	0,9538	0,1434	0,9800	0,9800	0,0000

(A) Perry e Green (1984)

(B) Modelo proposto

(*) Desvio (%) = $ABS(A-B)/A \cdot 100$

Tabela 3.17 Condições no Final da 1ª Etapa

ESTÁGIO	Frações molares no líquido (x)								
	BENZENO			MCB			DCB		
	A	B	Desvio* (%)	A	B	Desvio* (%)	A	B	Desvio* (%)
Condensador	0,1000	0,0996	0,3800	0,9000	0,9004	0,0422	0,0000	0,0000	0,0000
1	0,0276	0,0275	0,3986	0,9720	0,9725	0,0504	0,0000	0,0000	0,0000
2	0,0121	0,0120	0,6612	0,9880	0,9879	0,0061	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,0088	0,0088	0,1131	0,9910	0,9910	0,0040	0,0001	0,0001	4,8387
4	0,0082	0,0082	0,1222	0,9910	0,9914	0,0424	0,0004	0,0004	7,2386
5	0,0081	0,0081	0,0000	0,9910	0,9908	0,0242	0,0011	0,0012	6,3063
6	0,0080	0,0080	0,1245	0,9890	0,9885	0,0526	0,0033	0,0033	5,7751
7	0,0080	0,0080	0,1248	0,9820	0,9818	0,0183	0,0097	0,0102	4,8504
8	0,0079	0,0080	0,1259	0,9640	0,9630	0,1079	0,0280	0,0291	3,8929
9	0,0077	0,0077	0,2591	0,9150	0,9130	0,2164	0,0770	0,0792	2,9091
10	0,0072	0,0072	0,5556	0,8030	0,8006	0,2951	0,1890	0,1921	1,6561
Refeedor	0,0063	0,0064	0,7886	0,6170	0,6163	0,1118	0,3760	0,3773	0,3431

(A) Perry e Green (1984)

(B) Modelo proposto

(*) Desvio (%) = $ABS(A-B)/A \cdot 100$

Na Figura 3.19 são mostrados os perfis de composição instantânea do destilado para as duas metodologias, e novamente o mesmo comportamento foi observado.

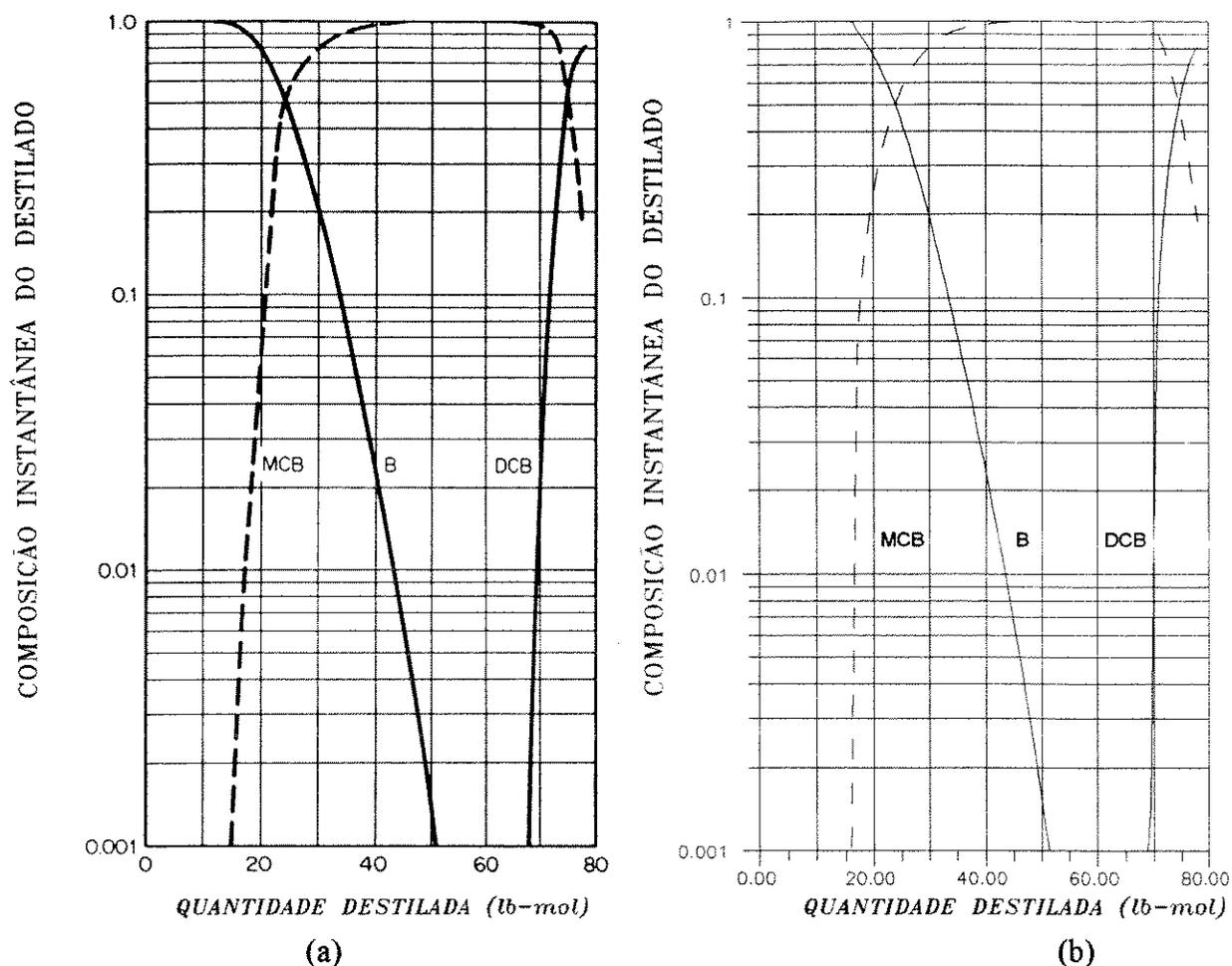


Figura 3.19 - Perfis de composição para (a) Perry e Green (1984) e (b) modelo proposto

3.6.3 Problema 3

- Descrição

Neste exemplo é considerada a separação complexa (retirada de Boston et al., 1980), envolvendo uma mistura quaternária (propano, butano, penteno e hexano), 5 etapas operacionais (3 cortes principais), com adição de uma segunda carga após o término do primeiro corte. Durante as duas primeiras etapas operacionais, ocorreu remoção do componente mais volátil, propano, do sistema (corte no. 1). Logo após, troca-se de acumulador de produto e introduz-se a segunda carga, contendo 40% de butano e 60% de hexano, instantaneamente no refeedor antes do início da terceira etapa operacional. Esta

etapa é a de produção de butano (corte no. 2). Novamente troca-se de acumulador e prossegue-se com as duas últimas etapas operacionais, onde o pentano será removido do sistema, restando no refeedor o hexano (produto de fundo). Os objetivos são produzir butano a 99% de pureza e hexano a 99,98 % de pureza. Os dados para a simulação são apresentados na Tabela 3.18. Os critérios de parada de cada etapa são :

- Composição instantânea do butano igual a 0,2 no destilado.
- Composição instantânea do butano igual a 0,985 no destilado.
- Composição acumulada do butano de 0,99 no acumulador.
- Composição instantânea do hexano igual 0,2 no destilado.
- Composição do hexano no refeedor igual a 0,9998.

Tabela 3.18 - Dados para simulação do Exemplo 3

Número de estágios internos	8
Condensador	1
Refeedor	1
Total	10
Holdup condensador, mol	4,93 E-2
Holdup pratos, mol	4,93 E-3
Pressão, bar	1,013
Carga inicial, mol	100
Composição inicial propano/butano/pentano/hexano	0,1 / 0,3 / 0,1 / 0,5
Carga secundária (após a segunda etapa)	20
composição butano / hexano	0,4 / 0,6

Para as duas simulações considerou-se a composição inicial dos pratos igual à composição inicial de carga para a operação a refluxo total. A simulação usando o modelo proposto considerou como critério de parada das etapas os tempos resultantes de simulação de Boston et al. (1980), para se realizar a comparação entre as composições obtidas durante as etapas operacionais.

A predição do equilíbrio de fases foi feita utilizando-se o modelo ideal e para os cálculos das entalpias foi utilizada a equação SRK. Já Boston et al. (1980) consideraram os valores das constantes de equilíbrio dos componentes constantes em relação ao pentano.

- Resultados

Os resultados da simulação usando o modelo proposto são apresentados na Tabela 3.19 para o modelo ideal. A comparação entre os resultados do modelo proposto e o original apresentou boa concordância novamente. Os pequenos desvios dos resultados do modelo em relação aos resultados de Boston et al. (1980), na composição instantânea do destilado é devido à consideração da volatilidade relativa constante pelos autores. As curvas de composição acumuladas e instantânea do destilado são apresentadas nas Figuras 3.20 e 3.21.

Tabela 3.19. Comparação dos resultados da simulação de Boston et al. (1980)-(A) e do modelo proposto no trabalho (B).

PASSO OPERAC	1		2		3		4		5	
FINALIDA DE	REMOÇÃO DE C ₃				PROD. DE C ₄		REMOÇÃO DE C ₅			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Raz.ref.	5	5	20	20	25	25	15	15	25	25
Vaz.vap.	12	12	42	42	52	52	32	32	52	52
Vas.dest.	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
tempo (h)	4,07	4,07	1,81	1,81	18,27	18,27	4,31	4,31	1,78	1,78
COMPOS. DESTIL.										
Propano	0,800	0,753	0,015	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Butano	0,200	0,247	0,985	0,971	0,164	0,235	0,000	0,000	0,000	0,000
Pentano	0,000	0,000	0,000	0,000	0,836	0,765	0,800	0,604	0,016	0,088
Hexano	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,200	0,396	0,984	0,912
COMPOS. DESTIL. ACUMUL.										
Propano	0,988	0,981	0,849	0,849	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Butano	0,012	0,019	0,151	0,151	0,990	0,987	0,006	0,015	0,004	0,011
Pentano	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,013	0,987	0,940	0,791	0,775
Hexano	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,396	0,204	0,214
COMPOS. REFERV.										
Propano	0,021	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Butano	0,325	0,325	0,319	0,319	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Pentano	0,109	0,109	0,113	0,113	0,133	0,133	0,023	0,023	0,002	0,002
Hexano	0,545	0,545	0,567	0,567	0,866	0,866	0,977	0,977	0,998	0,998

Obs.: C₃ = propano C₄ = butano C₅ = pentano

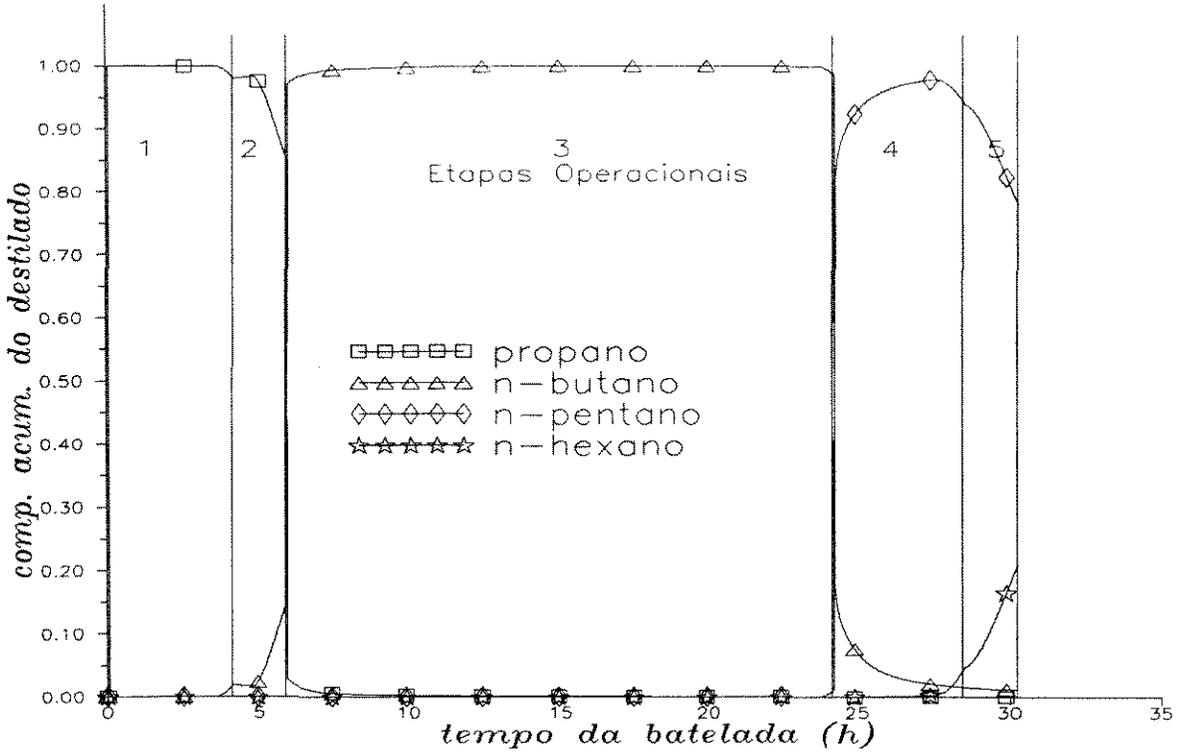


Figura 3.20 - Perfis de composição acumulada do destilado

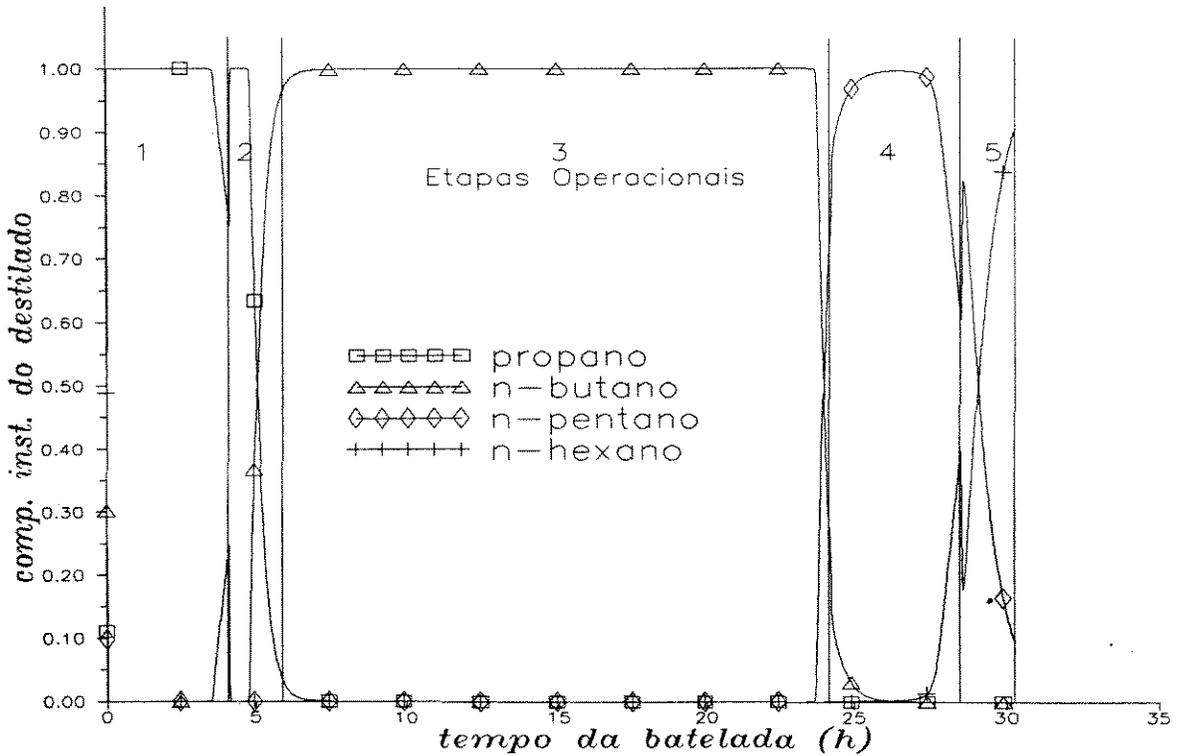


Figura 3.21 - Perfis de composição instantânea do destilado

3.7 INFLUÊNCIA DA VOLATILIDADE RELATIVA E DO HOLDUP DOS PRATOS

Gear (1971) definiu a stiffness de um sistema de equações diferenciais como sendo a relação absoluta entre a maior magnitude e menor magnitude dos auto valores do Jacobiano do referido sistema como mostrado abaixo:

$$stiffness = \frac{|\lambda|_{\text{máx}}}{|\lambda|_{\text{mín}}} \quad (3.20)$$

Sabe-se que quanto mais rígido for o sistema de equações diferenciais ordinárias de 1a. ordem, menor deve ser o passo de integração, quando se utiliza um método explícito de integração numérica, de forma a garantir a confiabilidade dos resultados (Distefano, 1968).

Nesta etapa do trabalho, procurou-se analisar qual a influência da volatilidade relativa e do holdup dos pratos na performance do método semi-implícito de integração numérica, já que as simulações deste trabalho utilizaram este procedimento de cálculo.

Distefano (1968), mostra que o valor do auto-valor máximo é:

$$\left(\frac{L_n + K_{n,i} V_n}{HN} \right)_{\text{máx}} \leq |\lambda|_{\text{máx}} \leq \left(\frac{L_n + K_{n,i} V_n}{HN} \right)_{\text{máx}} \quad (3.21)$$

e Boston et al. (1980) que o valor do auto-valor mínimo é:

$$\left(\frac{L_n + K_{n,i} V_n}{HN} \right)_{\text{mín}} \leq |\lambda|_{\text{mín}} \leq \left(\frac{L_n + K_{n,i} V_n}{HN} \right)_{\text{mín}} \quad (3.22)$$

Então pode-se concluir que a rigidez dependerá :

- da volatilidade relativa dos componentes da mistura, ou melhor, dos valores de K.
- dos holdup dos pratos, do condensador / acumulador e do refeedor, (HN).

- das vazões de líquido e vapor na coluna, isto é, da razão de refluxo e do calor fornecido ao refeedor, (L_n, V_n).

Para fazer este tipo de análise foram escolhidos dois sistemas, o primeiro composto pela mistura benzeno e 1,2-dicloroetano (A) e o segundo composto pela mistura benzeno e 1,2-dibromoetano (B). O sistema A apresenta a volatilidade relativa bem próxima de 1 ($\alpha \cong 1$) e o sistema B possui volatilidade relativa muito superior a 1 ($\alpha \gg 1$).

Os dados para as simulações das misturas são apresentados na Tabela 3.20. Todas as outras variáveis operacionais foram mantidas constantes para as diferentes simulações, com exceção dos holdups nos pratos e da pressão de operação da coluna. Estudou-se três casos diferentes de holdups foram estudados para cada sistema (0,1 kg mol / 0,01 kg mol / 0,001kg mol), como pode-se observar na Tabela 3.20. O acúmulo total dos pratos representa 1,00%, 0,10% e 0,01% da quantidade inicial colocada no refeedor, respectivamente, para os três casos de holdup anteriormente citados.

Tabela 3. 20 - Dados para as simulações do sistema A e B.

No. de pratos = 10
Composição inicial = 0,6 / 0,4
Vazão de vapor deixando o refeedor = 100 kg-mol / h
Taxa de destilado = 20 kg-mol / h
Carga inicial = 100 kg-mol
Holdup condensador = 1 kg-mol
Holdup pratos = 0,1 / 0,01 / 0,001 kg-mol
Modelo de atividade = NRTL (Gmehling e Onken, 1977)
Fase vapor = IDEAL

Nas Figuras 3.22 e 3.23 são mostrados o número de passos de integração necessários para cada uma das simulações versus o tempo real da batelada para os dois sistemas estudados.

Durante a partida da coluna, em todos os casos, a operação da coluna foi a refluxo total e as composições iniciais nos pratos foram consideradas iguais à composição inicial no refeedor. Na Figura 3.22, o ponto representado por TE é o tempo necessário para se atingir o estado estacionário. Observa-se que quanto menor o holdup dos pratos, menor foi este tempo. Com isso pode-se concluir que o menor holdup implica numa variação mais rápida da

composição nos pratos da coluna, portanto o estado estacionário a refluxo total é atingido mais rapidamente. Quando a volatilidade relativa do sistema é elevada esta variação não pode ser observada. Esta afirmação retira-se da Figura 3.23, onde estão os resultados para o sistema B. Nesta Figura os valores de TE não aparecem pelo fato de que o estado estacionário é atingido quase que instantaneamente (muito rápido). Na Figura 3.24 apresenta-se uma expansão da Figura 3.23 para o trecho inicial das simulações para o sistema B, onde então torna-se possível a visualização de TE.

Nas Figuras 3.22 e 3.23, a influência do holdup dos pratos fica bem clara, ou seja, quando menor o holdup, maior o no. de passos de integração. A maior quantidade de passos de integração significa que o passo de integração teve que ser diminuído para assegurar a confiabilidade dos resultados, aumentando, assim, o esforço computacional. Esta análise também foi apresentada em Luz Jr e Maciel (1992).

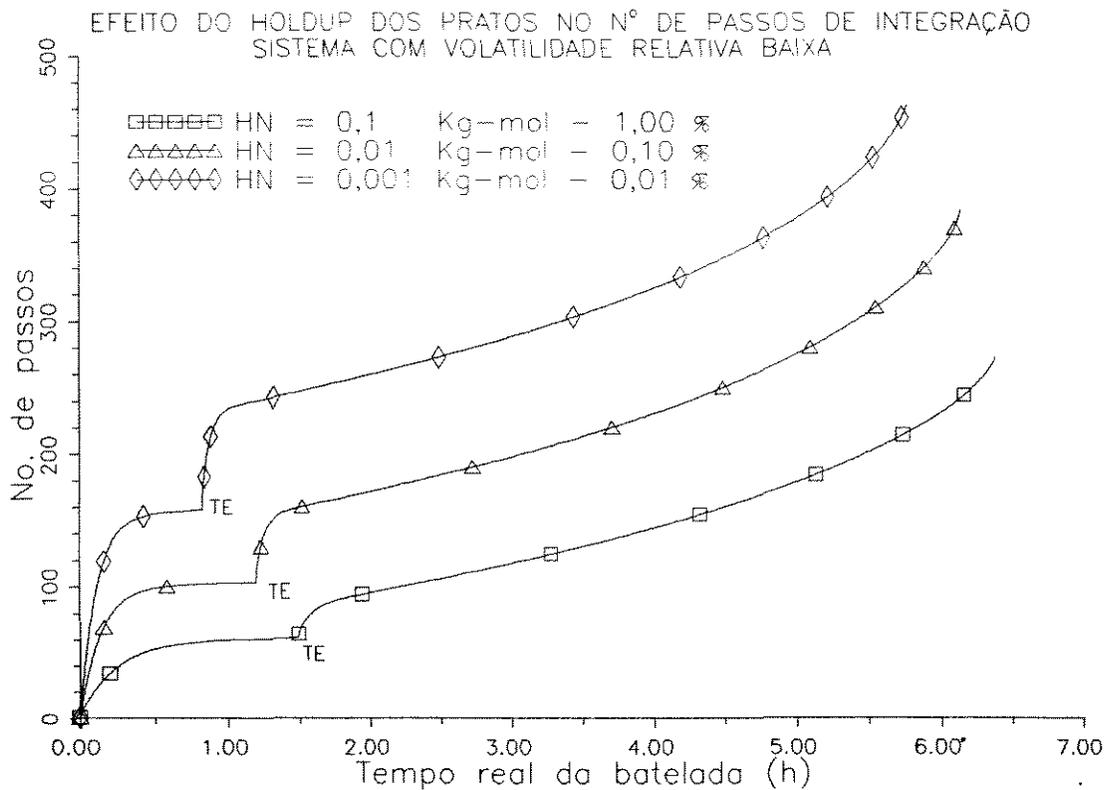


Figura 3.22 Sistema Benzeno e 1,2-Dicloroetano - P = 1,013 bar

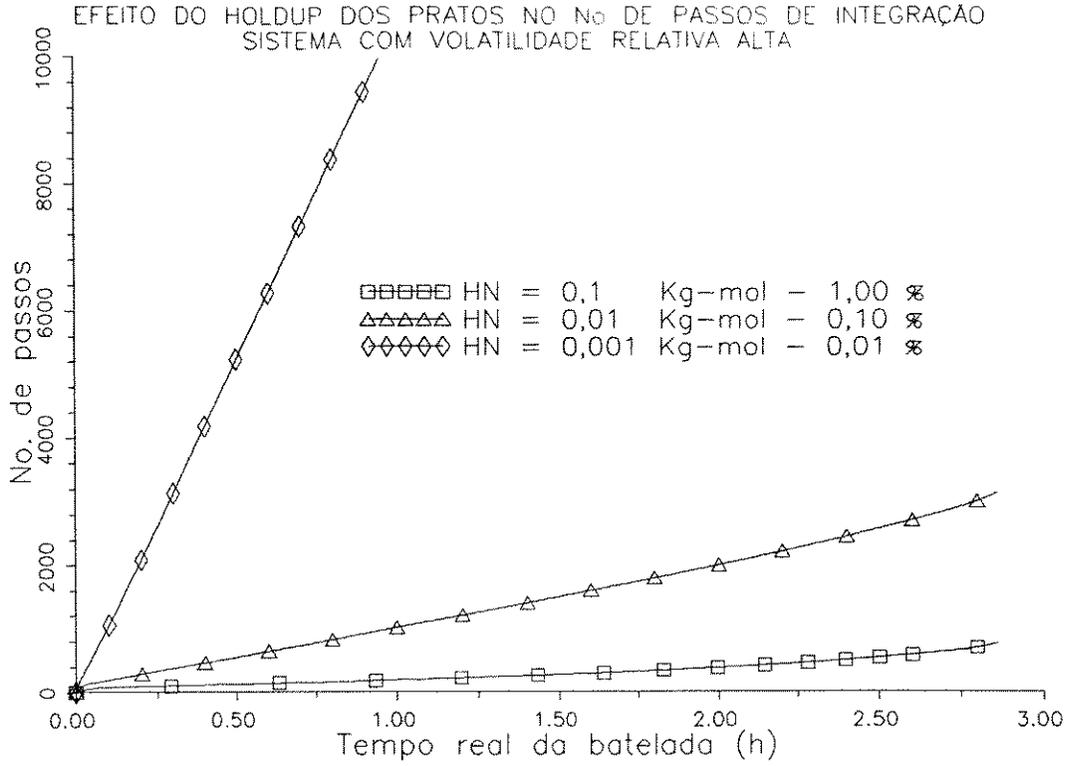


Figura 3.23 Sistema Benzeno e 1,2-Dibromoetano - P = 0,13 bar

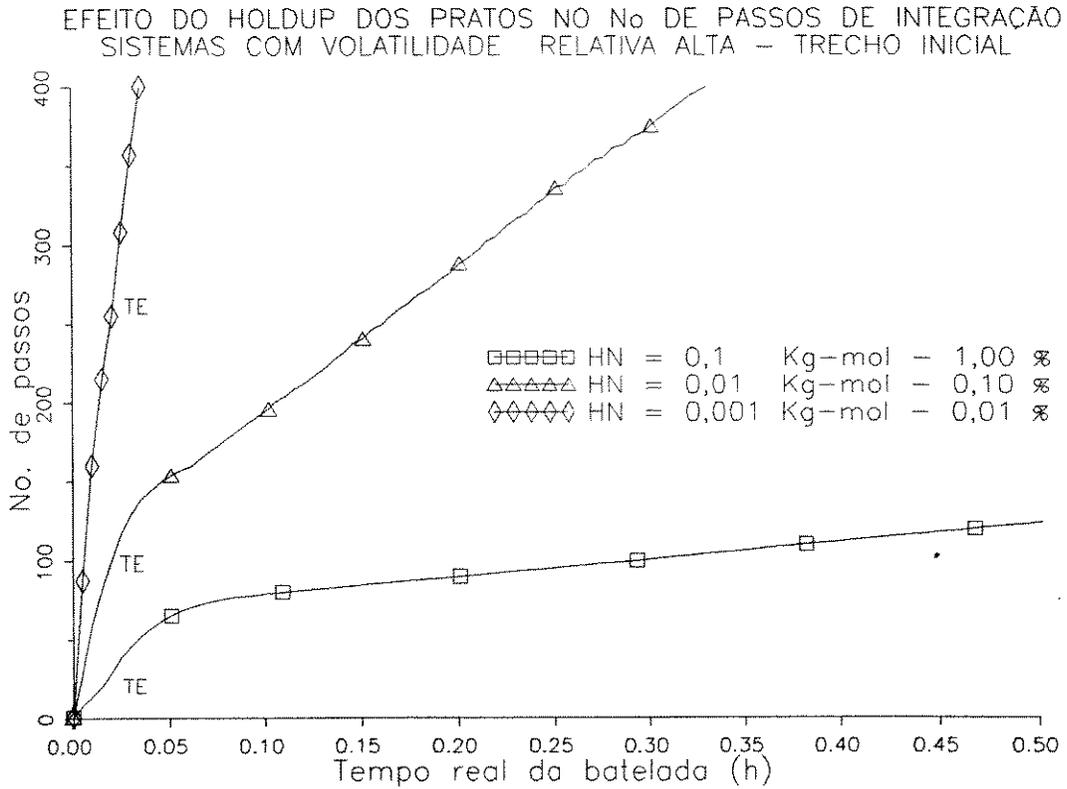


Figura 3.24 Sistema Benzeno e 1,2-Dibromoetano - P = 0,13 bar

Na Figura 3.23, mostra-se que o efeito do holdup torna-se mais efetivo quando a volatilidade relativa (valores de K) tem um valor elevado (sistema B). Neste caso o n^o de passos de integração para o holdup 0,001 kg-mol chega a ser 100 vezes maior que o n^o de passos necessários para holdup dos pratos igual a 0,1 kg-mol, e cerca de 20 vezes para o holdup igual a 0,01 kg-mol, o mesmo não ocorrendo para o sistema com baixa volatilidade relativa (sistema A). Ver Figura 3.22.

Na Tabela 3.21 são mostrados os valores dos passos de integração médios para os vários casos de holdups dos pratos e volatilidade relativa, onde se avalia a grande influência dessas duas variáveis no método de integração numérica.

Tabela 3.21 Passos médios de integração para os sistemas A e B

Holdup (kg -mol)	$\alpha \cong 1$	$\alpha \gg 1$
0,100	0,02337	0,00371
0,010	0,01598	0,00091
0,001	0,01246	0,00009

As figuras e análises aqui comentadas nunca foram apresentadas na literatura disponível, isto é, as influências da volatilidade relativa e dos holdups apesar de serem citadas na literatura, nunca foram demonstradas as suas reais interferências na performance dos métodos de integração numérica.

3.8 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE INTEGRAÇÃO NUMÉRICA

Para avaliar a real contribuição da utilização do método semi-implícito proposto por Villadsen e Michelben (1978), foram elaboradas mais duas versões do programa de simulação da destilação em batelada, uma utilizando o método de integração numérica de Euler e a outra o método de Runge-Kutta de 4a. ordem onde os métodos semi-implícito e o de Runge-Kutta utilizaram passo de integração variável e o de Euler passo fixo.

O objetivo desta avaliação, além da comparação, é analisar qual dentre estes três métodos se adaptaria melhor para os fins de simulação, otimização e controle.

Os sistemas escolhidos para fazer esta análise foram o sistema A (benzeno, 1,2-dicloroetano), o sistema C (benzeno e tolueno) e o sistema D (benzeno, clorobenzeno e o-diclorobenzeno). Os dados operacionais para a simulação dos sistemas A e C são apresentados na Tabela 3.22 e para o sistema D na Tabela 3.23. A rigidez dos sistemas dos três exemplos é crescente, isto é, o sistema A apresenta uma menor rigidez (baixa volatilidade relativa), o sistema C intermediária(volatilidade maior) e o sistema D rigidez elevada (alta relação entre os holdups dos pratos e do refeedor).

Tabela 3.22 - Dados para a simulação dos sistemas A e C.

No. de pratos = 10
Composição inicial = 0,6 /0,4
Vazão de vapor deixando o refeedor = 100 kg-mol/h
Vazão de destilado = 20 kg -mol / h
Carga inicial = 100 kg -mol / h
Holdup pratos e condensador = 0,1 kg -mol
Modelo de atividade =NRTL (Gmehling e Onken, 1977)
Fase vapor ideal
Cálculo das entalpias = SRK

Tabela 3.23 - Dados para a simulação do sistema D

No. de pratos = 10
Composição inicial = 0,25 / 0,50 /0,25
Vazão de vapor saindo do refeedor =90,8 kg -mol /h para refluxo total
Vazão de vapor saindo do refeedor = 45,4 kg -mol /h para operação normal
Razão de refluxo = 3
Carga inicial = 45,4 kg -mol
Holdup condensador / acumulador = 0,589 kg-mol
Holdup pratos = 0,0589 kg -mol
Modelo termodinâmico = Soave-Redlich-Kwong

Os resultados dos tempos computacionais para cada método de integração numérica são mostrados na Tabela 3.24. O computador utilizado para estas simulações foi um PC- AT 386 - SX 25MHz com co-processador, disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) do Departamento de Processos Químicos da

FEQ/UNICAMP.

Em todos os casos, o método semi-implícito foi o mais rápido, mostrando o bom desempenho deste procedimento em relação aos outros. Um resultado diferente do esperado foi a maior rapidez do método de Euler quando comparado com o de Runge-Kutta de 4ª ordem. Isto pode ser justificado pelo fato de que o método de Runge-Kutta utiliza passo variável, e na rotina de cálculo não se impôs nenhum limite inferior para o passo de integração, portanto este deve ter atingido um valor muito pequeno aumentando consideravelmente o tempo computacional.

Tabela 3.24 - Tempos computacionais (horas)

Passo	MÉTODO DE INTEGRAÇÃO NUMÉRICA				
	Semi-implícito variável	Runge-Kutta variável	Euler 0,0002	Euler 0,0003	Euler 0,0004
Sistema					
A	0,55	>15,00	4,68	3,28	2,58
C	0,75	9,63	1,88	0,83	N
D	2,14	>15,00	N	N	N

N - a simulação não foi completada por problemas de convergência

Algumas simulações usando Euler não se completaram por problemas de convergência no cálculo das propriedades termodinâmicas, pois os passos de integração utilizados foram muito grandes para estes casos. A utilização do método de Euler fica limitada para alguns casos, não sendo, portanto, um método de uso geral.

Após esta breve análise pode-se concluir que o método semi-implícito é o melhor dos três aqui mostrados para se utilizar em problemas de simulação, e otimização e controle, ressaltando-se que em alguns casos o de Euler poderia ser usado, devido a sua simplicidade, porém a rigidez do sistema formado pela modelagem da destilação em batelada nunca deve ser esquecida, pois esta pode fazer com que o método de integração numérica leve a uma representação incorreta do comportamento dinâmico deste processo.

3.9 CONCLUSÕES

O ajuste do método semi-implícito foi apresentado, sendo que os valores recomendados para tolerância e peso são respectivamente, $1e - 04$. É claro que conforme a utilização do método (simulação, controle ou otimização) estes valores podem ser adaptados de maneira a dar uma maior agilidade (menor tempo computacional), sem alterar significativamente a confiabilidade do mesmo. O método de integração escolhido mostrou-se rápido e seguro para resolver os problemas da destilação em batelada. Também não se deve esquecer que a modelagem e a simulação deste processo estão diretamente ligadas ao modelo termodinâmico selecionado e dependendo do tipo de sistema a ser considerado numa determinada coluna, um modelo adequado deve ser utilizado, mesmo porque, devido ao caráter multipropósito deste processo, sistemas totalmente diferentes são frequentemente manuseados numa mesma coluna.

O modelo foi validado com exemplos que podem ser considerados clássicos na literatura e os resultados apresentados pelo modelo mostram sua boa adaptação para o comportamento dinâmico deste processo.

Como pode ser observado, o holdup nos pratos e a volatilidade dos componentes exercem um grande papel no cálculo rigoroso da destilação em batelada. Quanto menor o holdup dos pratos, maior a dificuldade na solução do sistema de equações diferenciais ordinárias e quanto maior a volatilidade relativa, maior será a influência do holdup.

O uso de métodos explícitos com passo fixo pode ser justificado para alguns casos, onde o sistema de equações diferenciais não seja muito rígido. Estes podem ser usados para o controle da coluna, mas a rigidez não deve ser ignorada. Os métodos implícitos, por sua vez, são seguros e rápidos, justificando então, o seu uso na simulação rigorosa e na otimização do processo.

O modelo e o procedimento de cálculo proposto neste trabalho podem ser utilizados em microcomputadores, apresentando performance similar aos softwares comerciais, que são caros e geralmente necessitam de uma plataforma de cálculo muito maior.

Capítulo 4

ANÁLISE DE FLEXIBILIDADE DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO EM BATELADA

4.1 INTRODUÇÃO

Como já foi comentado, a flexibilidade é uma característica inerente dos processos em batelada. Um estudo analisando a flexibilidade da coluna de destilação em batelada é apresentado neste capítulo. As principais variáveis analisadas foram a razão de refluxo e a composição da carga inicial.

Além disso, o holdup dos pratos e do condensador podem influir no desempenho de uma separação, podem até impedir a obtenção de determinado produto, contribuindo ou não para a flexibilidade da coluna em batelada. As influências destas variáveis na recuperação dos componentes e nos perfis de composição do destilado são analisadas, tendo por objetivo compreender quando que o maior ou menor holdup podem contribuir ou prejudicar determinada separação.

4.2 FLEXIBILIDADE

Procurar uma coluna flexível é esperar que a coluna opere com diferentes misturas, composições iniciais de carga e mantenha um bom desempenho. Para se analisar esta característica foi estudada a separação de dois sistemas com propriedades termodinâmicas diferentes. O primeiro é o sistema não ideal, benzeno e 1,2-dicloroetano (A), e outro é o sistema ideal, benzeno e tolueno (C). A volatilidade relativa do sistema A é relativamente baixa, em torno de 1,1 (Gmehling e Onken, 1977). Já para o sistema C, o valor da volatilidade relativa é de 2,25 (Gmehling e Onken, 1977). Para a predição do equilíbrio de fases líquido-vapor para ambos sistemas, foram utilizados o modelo de coeficientes de atividade NRTL para a fase líquida e o modelo ideal para a fase vapor.

Várias simulações foram realizadas para a separação destes dois sistemas. Na Tabela 4.1 estão dispostas todas as variações impostas: a razão de refluxo, a taxa de destilado, o número de pratos e a composição inicial da carga. Todas as combinações possíveis com estas variáveis foram utilizadas para simulações. A mais importante variação levando em conta a flexibilidade da coluna é a mudança da composição da carga inicial.

Tabela 4.1 - Dados para as simulações dos sistemas (A) benzeno e 1,2 dicloroetano, e (C) benzeno e tolueno

P = 1,013 bar			
HB = 100 kg-mol			
HN = 1 kg-mol			
HD = 1 kg-mol			
Taxa de vapor deixando o refeedor para operação a refluxo total = 100 kg-mol/h			
Cálculo das entalpias = SRK			
RR	D (kg-mol / h)	Z	NP
1,0	10	0,2 / 0,8	5
2,0	20	0,4 / 0,6	10
4,0	30	0,5 / 0,5	
10,0	40	0,6 / 0,4	
		0,8 / 0,2	

Na Tabela 4.1 também se observa que o número de pratos da coluna foi limitado a 10. Este limite foi imposto porque é importante também analisar a capacidade da coluna em batelada de separar os dois sistemas em estudo sem que com isso seja necessário aumentar indefinidamente o número de pratos até um valor em que ambas as separações fossem possíveis, isto é, deseja-se fazer a separação de duas misturas diferentes utilizando-se para isto a mesma coluna sem alteração do seu "design".

O objetivo deste estudo, além de avaliar a flexibilidade da coluna de destilação em batelada, é também analisar como seria o comportamento da coluna em batelada se esta fosse parte constituinte de uma unidade multipropósito.

As duas variáveis especificadas para todas as simulações foram a taxa de destilado e a razão de refluxo. Inicialmente a coluna foi conduzida ao estado estacionário operando a refluxo total. Durante esta fase, a taxa de vapor deixando o refeedor foi considerada constante e igual a 100 kg-mol / h . Os dois produtos desejados são o produto P1, rico em benzeno ($x_{\text{benzeno}} \geq 0,95$), e o produto P2 rico no segundo componente ($x_{2^{\text{o}} \text{ componente}} \geq 0,99$).

Para o sistema A, a separação desejada não foi obtida para nenhuma das situações propostas (não produziu P1 rico em benzeno). Já para o sistema C a separação nos produtos especificados foi atingida em todos os casos propostos. Na Tabela 4.2 estão apresentadas as quantidades produzidas para as várias razões de refluxo e composições iniciais da carga.

Observa-se que o aumento do número de pratos melhorou sensivelmente a separação para as composições iniciais menores de benzeno, mas o mesmo não ocorreu para as composições iniciais mais elevadas que mantém indistintamente alta produtividade. Deve-se notar também que a elevação do número de pratos teve uma maior influência para os casos onde a razão de refluxo é igual a 1 ou 2.

Tabela 4.2 - Quantidades produzidas para o sistema C

Z	RR	P1 (kg-mol)		P2 (kg-mol)	
		NP = 5	NP = 10	NP = 5	NP = 10
0,2 / 0,8	1,0	0,24	0,95	27,16	27,15
	2,0	0,26	1,32	40,46	41,86
	4,0	0,32	4,99	56,80	58,73
	10,0	5,46	17,10	71,08	74,18
0,4 / 0,6	1,0	0,78	2,59	16,22	16,42
	2,0	1,87	17,00	28,35	29,23
	4,0	26,24	35,07	41,62	43,77
	10,0	37,58	40,55	52,71	55,72
0,5 / 0,5	1,0	1,30	5,00	12,12	13,29
	2,0	21,28	37,18	23,00	24,27
	4,0	43,57	48,18	34,30	36,76
	10,0	50,20	51,70	43,77	46,48
0,6 / 0,4	1,0	4,10	20,22	9,70	10,33
	2,0	46,86	54,38	18,09	19,51
	4,0	58,30	60,65	27,32	29,37
	10,0	62,00	62,60	34,87	37,24
0,8 / 0,2	1,0	74,12	77,79	4,57	5,13
	2,0	81,88	82,85	8,85	10,04
	4,0	83,69	83,80	13,55	14,91
	10,0	82,72	81,11	17,09	18,67

Para todos os casos nota-se que quanto maior a razão de refluxo maior as quantidades produzidas tanto para P1 quanto para P2. Outro fato importante, que não pode deixar de ser comentado, é que para todos os casos de razão de refluxo e composições iniciais da carga, a produção de P2 foi praticamente a mesma para ambos os números de pratos, como pode ser visto na Tabela 4.2.

Nos casos onde $Z = 0,8 / 0,2$ a separação foi completa, sem corte intermediário ("off-cut"), para três situações ($RR = 4$ e $RR = 10$ com $NP = 10$, e $RR = 10$ com $NP = 5$). A diferença entre os produtos destes casos ocorreu na pureza final dos mesmos. Para os casos onde a separação não foi total, não se considerou a reutilização dos cortes intermediários com objetivo de melhorar a recuperação dos componentes.

Além da análise das quantidades produzidas para o sistema C, seria interessante avaliar que informações podem ser retiradas dos perfis de composição para os casos aqui estudados.

Pela observação das Figuras 4.1 a e 4.1 b, pode-se verificar que o comportamento da composição instantânea do destilado não é consideravelmente influenciada pelo nº de estágios com $RR = 4$ e quando $Z = 0,8 / 0,2$, o mesmo ocorre para outras composições, para outras composições, apesar de ser grande o aumento do número de pratos em termos relativos (5 para 10). Para razões de refluxo menores o mesmo comportamento foi observado. Isto pode ser visto nas Figuras 4.2 a e 4.2 b para $RR = 2$, e 4.4 b e 4.5 b para $RR = 1$. Quando se elevou a razão de refluxo para 10 a mudança do número de pratos contribuiu significativamente na mudança do perfil de composição e por consequência na maior recuperação de benzeno no produto 1, fatos que podem ser observados nas Figuras 4.3 a e 4.3 b e na Tabela 4.2, principalmente para o caso $Z = 0,2 / 0,8$.

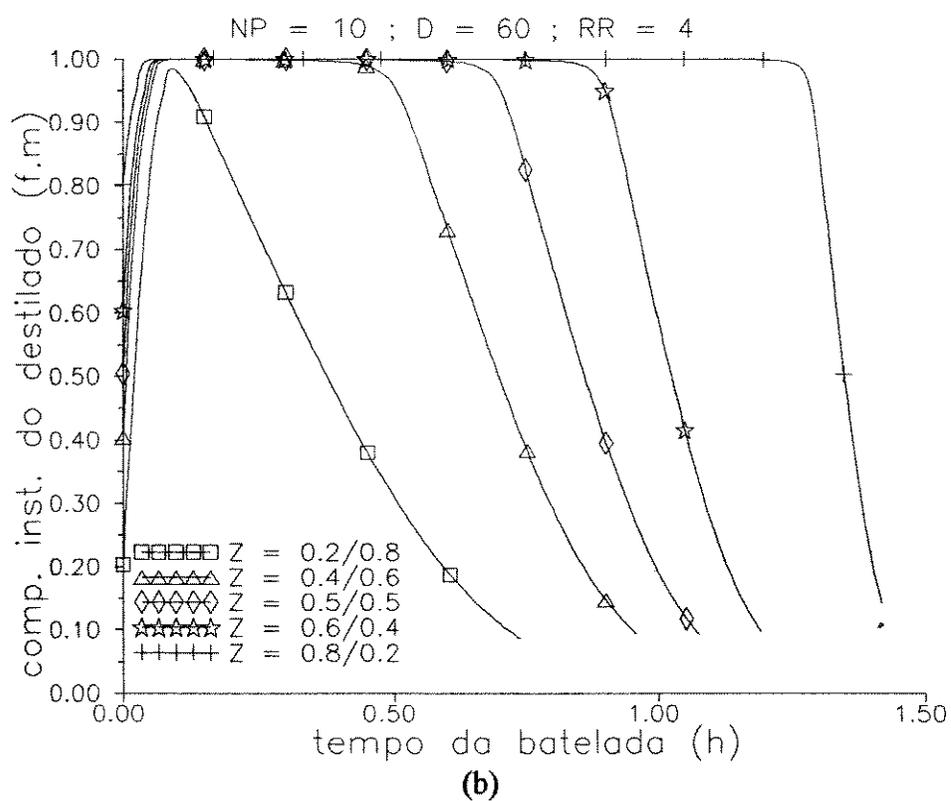
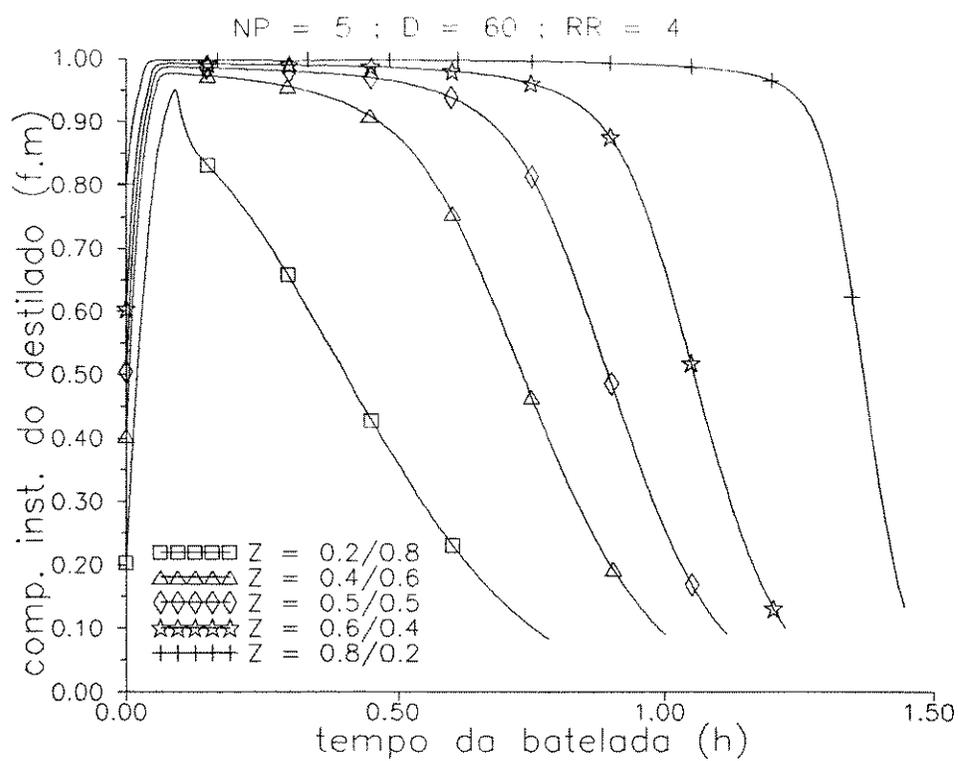


Figura 4.1 - Composição do benzeno no destilado - Sistema C
Efeito do número de estágios para RR = 4 e D = 60

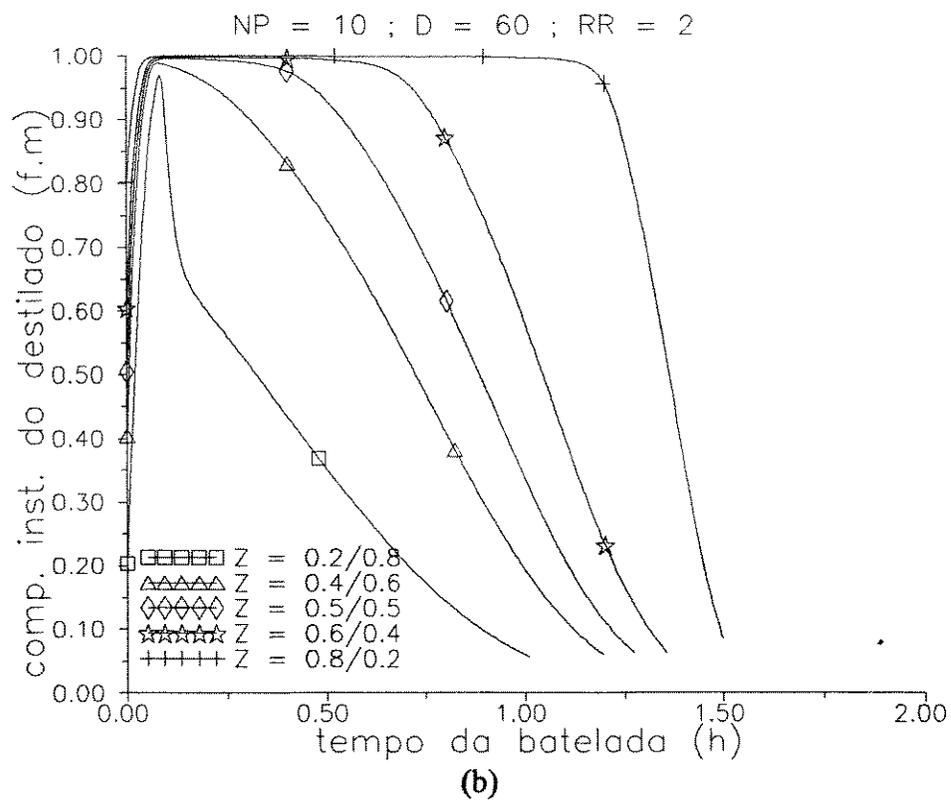
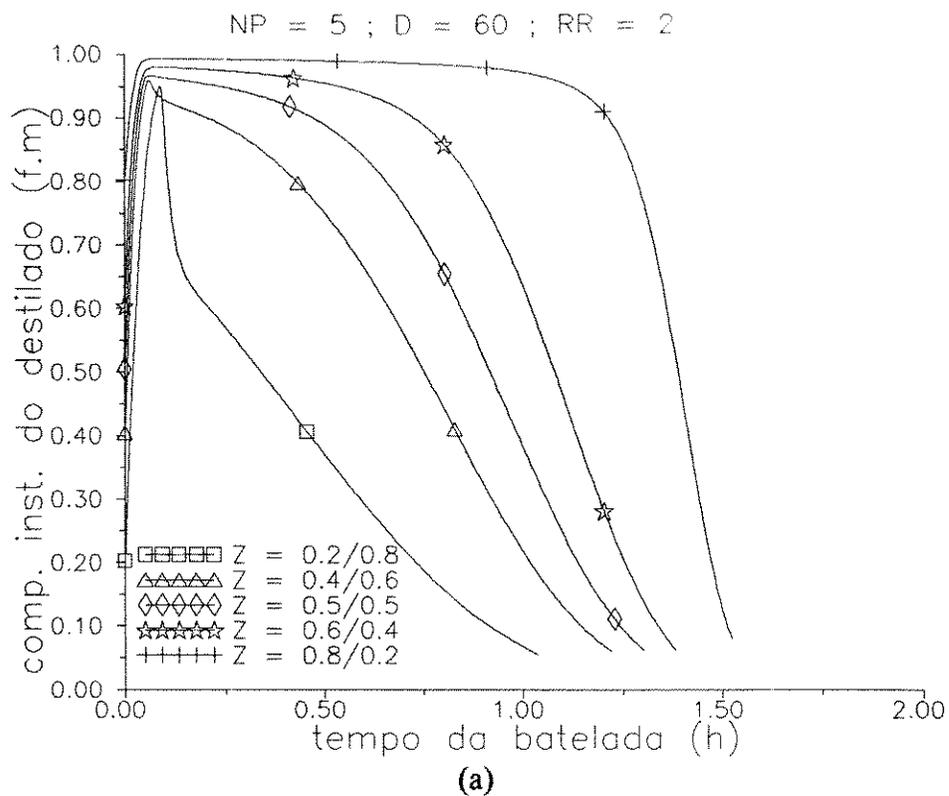


Figura 4.2 - Composição do benzeno no destilado - Sistema C
Efeito do número de estágios para RR = 2 e D = 60

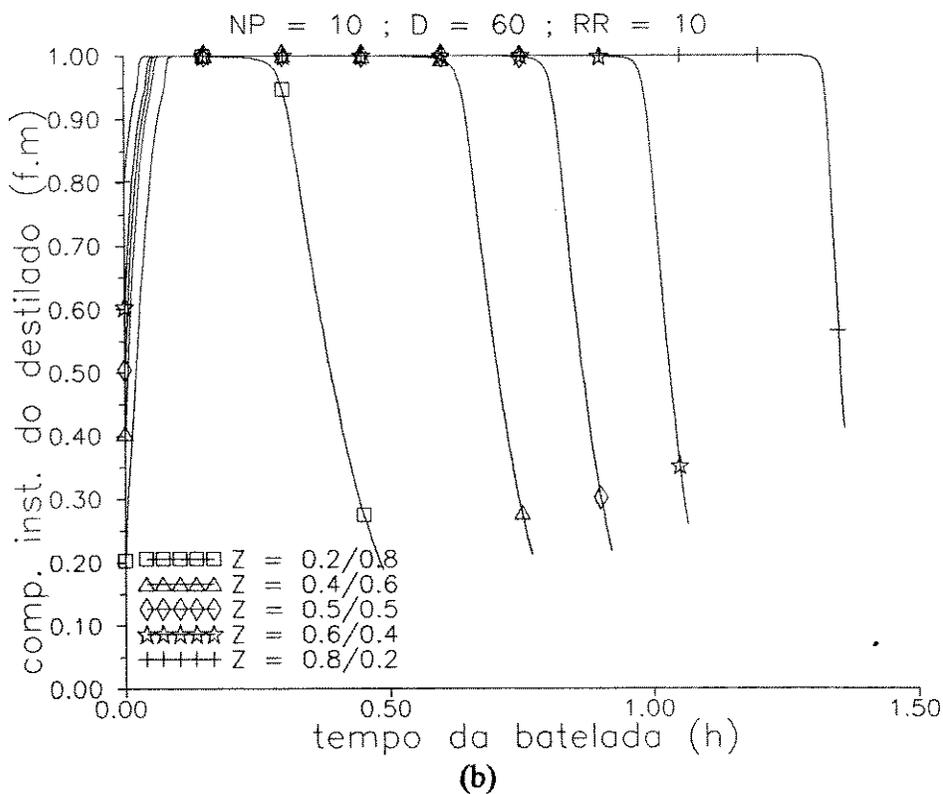
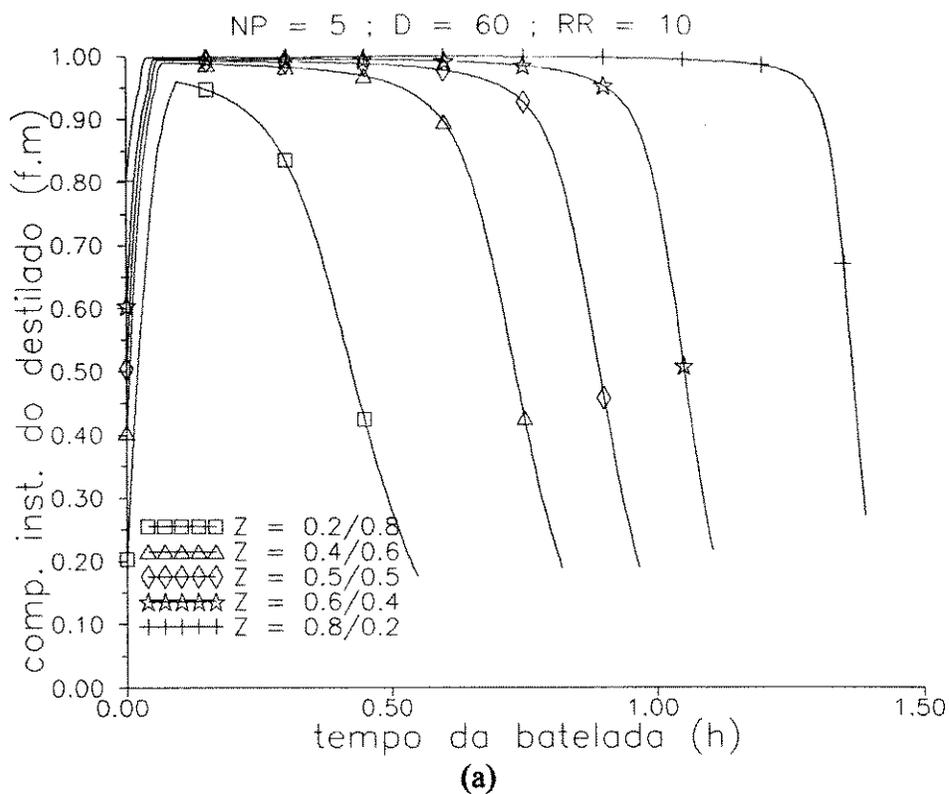


Figura 4.3 - Composição do benzeno no destilado - Sistema C
Efeito do número de estágios para RR = 10 e D = 60

Nas Figuras 4.4 a, 4.4 b, 4.5 a e 4.5 b, os perfis de composição para duas diferentes taxas de destilado ($D = 10$ ou $D = 60$) e para $NP = 5$ e $NP = 10$ são mostrados. Novamente o nº de estágios não provocou uma melhor separação. Somente para a carga inicial rica em benzeno ($Z = 0,8 / 0,2$) houve recuperação apreciável de benzeno no produto 1. Outro fato importante que pode ser observado nesta Figura é a similaridade entre os perfis de composição para as diferentes taxas de destilado. A diferença entre os gráficos ocorrem no tempo total da batelada.

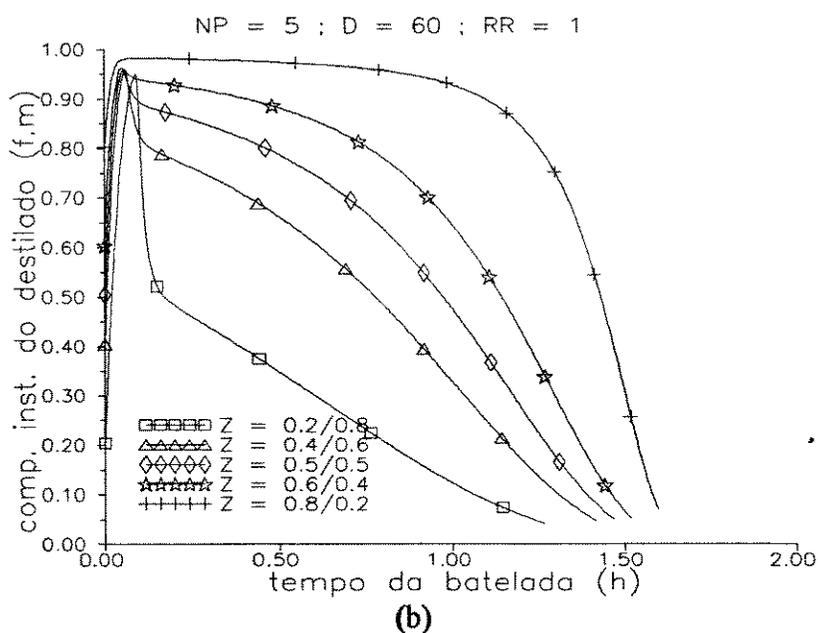
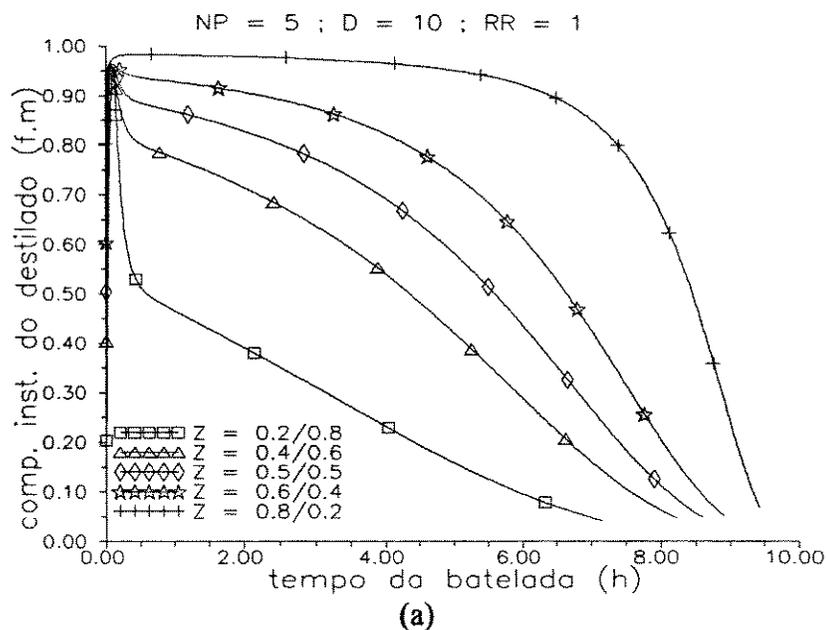


Figura 4.4 - Composição do benzeno no destilado - Sistema C
Efeito do número de estágios, da taxa de destilado para $RR = 1$

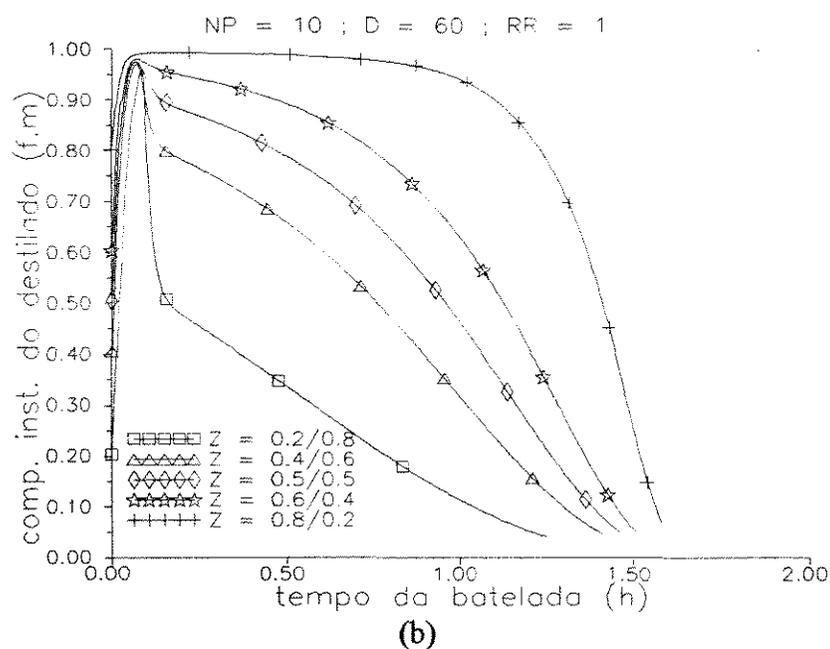
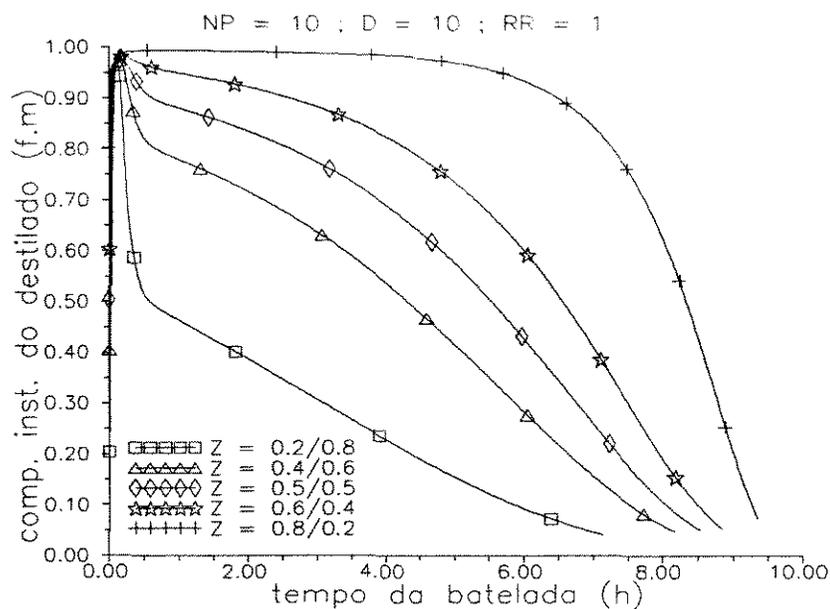


Figura 4.5 - Composição do benzeno no destilado - Sistema C
Efeito do número de estágios, da taxa de destilado para RR = 1

Outra variável analisada foi o calor fornecido à mistura no refeedor. As simulações conduzidas neste estudo não foram limitadas a um determinado valor de calor transferido. Nas Figuras 4.6a e 4.6 b são mostradas as influências da razão de refluxo e da taxa de destilado para o caso NP = 5 e Z = 0,4 / 0,6 para o sistema C. Observa-se que o aumento destas duas variáveis provocam a elevação da carga térmica no refeedor, resultando em um maior consumo de vapor de aquecimento. Portanto, qualquer mudança na razão de refluxo ou na taxa de destilado deve ser condicionada ao custo e pressão do vapor de aquecimento.

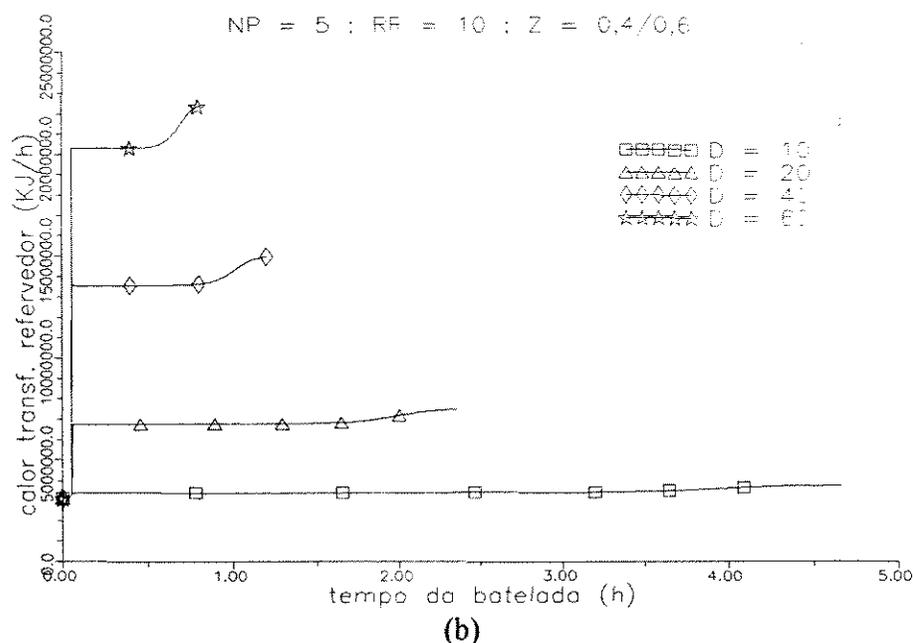
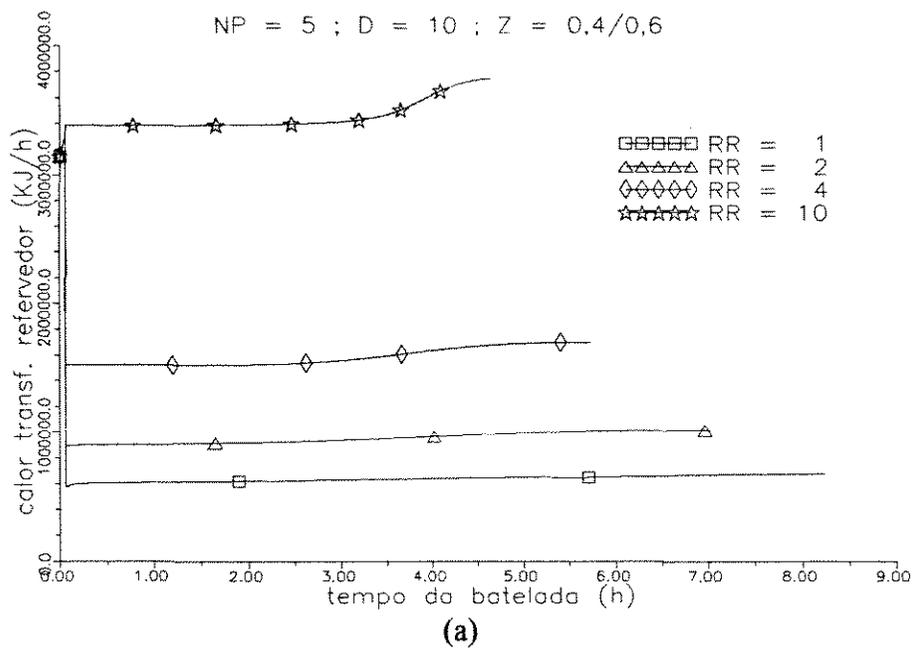


Figura 4.6 - Influência da taxa de destilado no calor transferido no refeedor - Sistema C

Observando as Figuras 4.7 a, b, c, e d, que são relativas ao sistema A (baixa volatilidade relativa) pode-se notar que o aumento do número de estágios, não propiciou a separação dos 2 componentes, mesmo para o caso $Z = 0,8 / 0,2$ (rica em componente mais volátil). Com o aumento da razão de refluxo (de 1 até 10), também não se verificou qualquer separação. Nestas mesmas condições ocorreu a divisão completa dos componentes nos dois produtos especificados (P1 e P2) em pelo menos duas situações de Z (0,8 / 0,2 e 0,6 / 0,4)

como citado anteriormente. Nem mesmo a refluxo total a composição especificada para o produto P1 foi atingida.

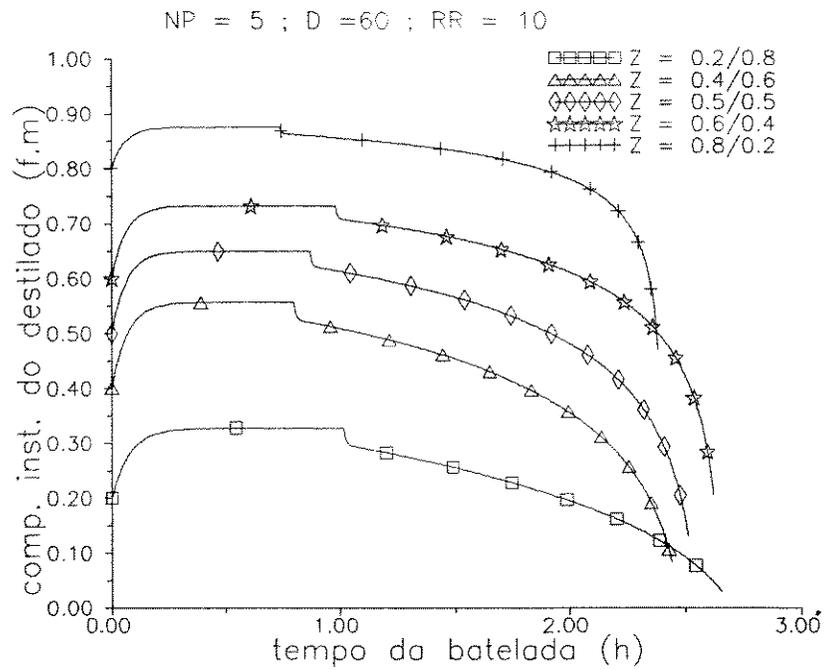
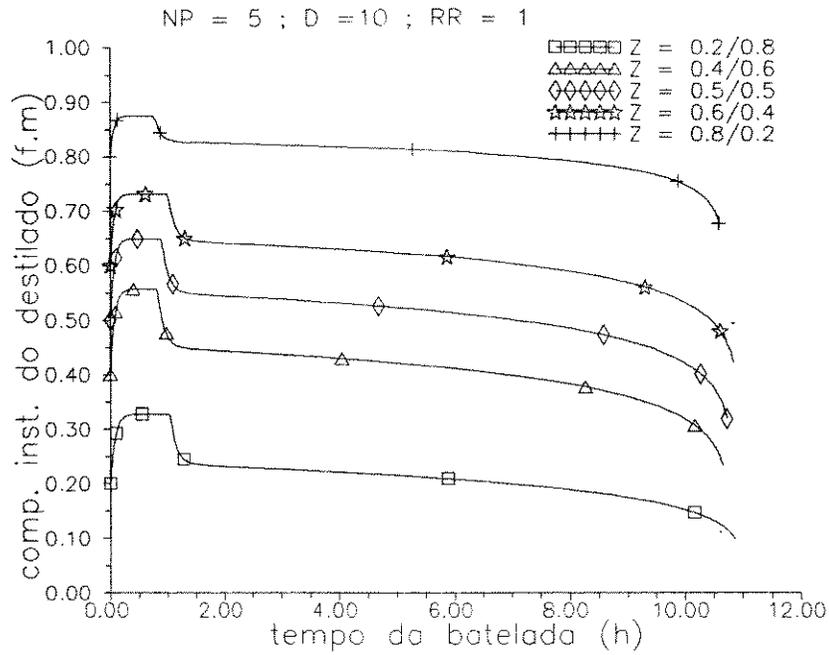


Figura 4.7 - Composição do benzeno no destilado - Sistema A
Influência do número de estágios, da taxa de destilado e da razão de refluxo

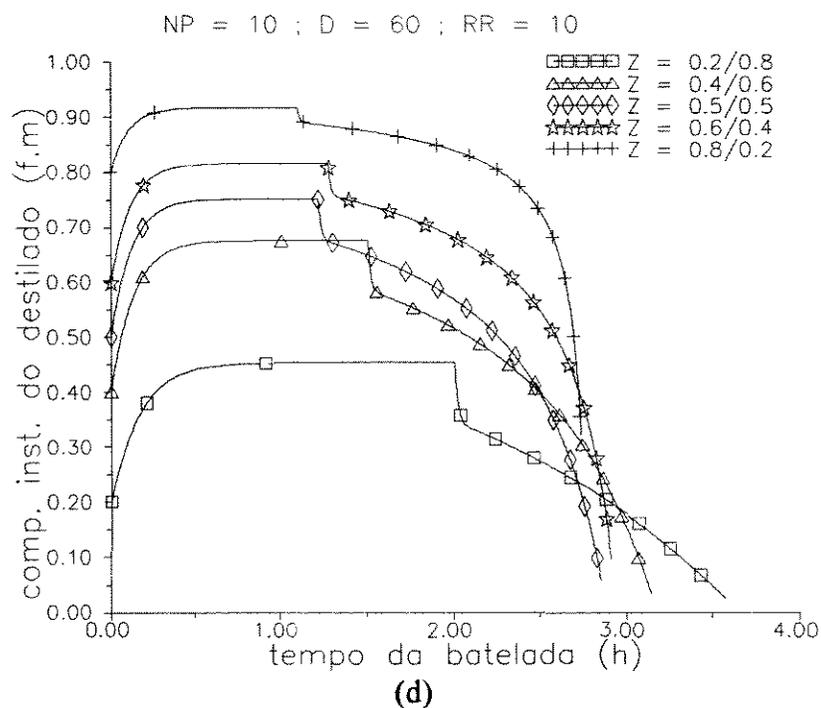
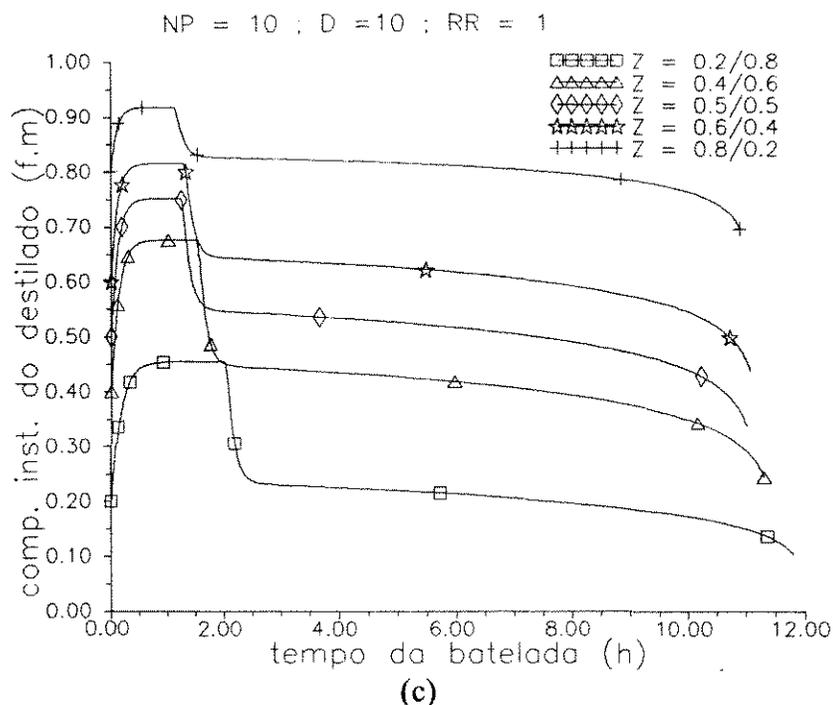


Figura 4.7 - Composição do benzeno no destilado - Sistema A
Influência do número de estágios, da taxa de destilado e da razão de refluxo

Na Figura 4.8 são apresentadas as influências da razão de refluxo e da taxa de destilado no calor fornecido no refeedor, para o sistema A, para NP = 5 e Z = 0,5 / 0,5 . Observa-se que, inicialmente, todas as corridas apresentam o mesmo consumo de energia; este período é o tempo necessário para atingir o estado estacionário. Como durante a operação a refluxo total

foi utilizada a mesma taxa de vapor deixando o refeedor para todos os casos, o consumo inicial de vapor foi o mesmo para todos. Este tempo é bem pequeno para o sistema C (alta volatilidade relativa -Figura 4.6 a e b), não sendo significativo em relação ao consumo total. Já para o sistema A (Figura 4.8) isto não aconteceu. Neste caso, o tempo para atingir o estado estacionário é maior e o custo desta energia será mais importante no custo total do vapor de aquecimento disponível.

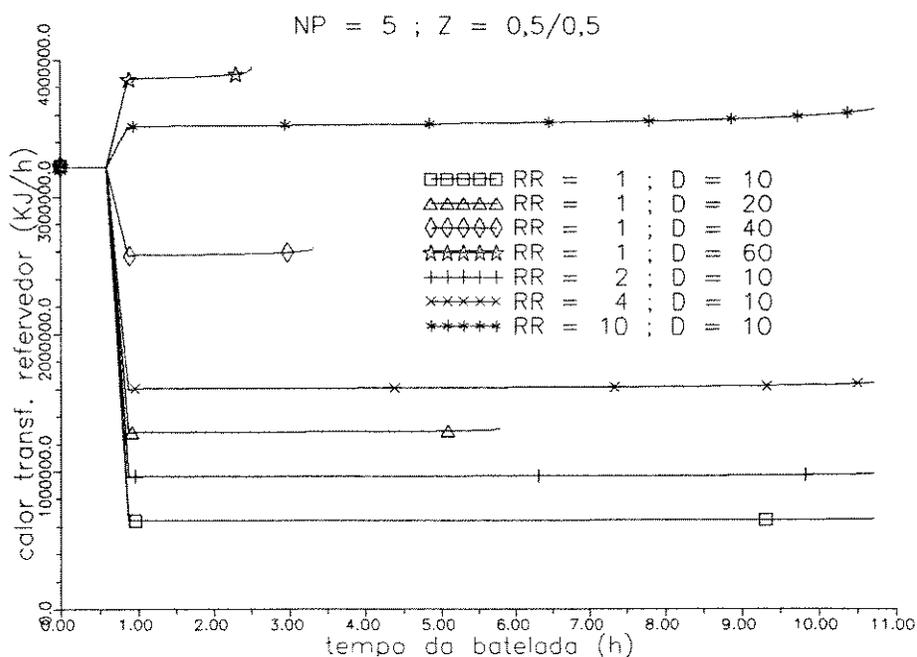


Figura 4.8 - Influência da razão de refluxo e da taxa de destilado no calor transferido no refeedor - Sistema A

Este estudo da flexibilidade da coluna de destilação em batelada também foi apresentado em Luz Jr. e Maciel (1993).

4.3 INFLUÊNCIA DO HOLDUP NO DESEMPENHO DA COLUNA

O holdup é uma variável muito importante no processo da destilação em batelada, sua interferência ocorre tanto no método de integração numérica, conforme mostrado no capítulo 3, como alterando os perfis de composição da coluna ao longo do tempo e por consequência nas quantidades produzidas.

Como o holdup interfere nos perfis de composição e na produtividade é o que será discutido a seguir. As influências do holdup nos pratos da coluna e do holdup do sistema condensador/ acumulador serão analisadas novamente para duas misturas. A primeira será a mistura n-octano/n-nonano/n-decano e a outra acetaldeído/etanol/água. Os dados operacionais e as variações impostas aos holdups (pratos e condensador) são apresentados na Tabela 4.3 para a mistura n-octano/n-nonano/n-decano e na Tabela 4.4 para acetaldeído/etanol/água.

Tabela 4.3 - Dados operacionais para a mistura n-octano/n-nonano/n-decano

NP = 10	HB = 111 kg-mol	
z = 0,30/0,30/0,40	x_D especificado produto 1 (n-octano) = 0,95	
P = 1,013 bar	x_D especificado produto 2 (n-nonano) = 0,95	
D = 20 kg-mol/h	x_D especificado produto 3 (n-decano) = 0,95	
V ₁ = 100 kg-mol/h para operação a refluxo total		
HN (kg-mol)	HD (kg-mol)	RR
0,1	1,0	2
0,5	1,5	6
1,0	2,0	10
2,0	5,0	14
3,0	10,0	

Tabela 4.4 - Dados operacionais para a mistura acetaldeído/etanol/água

NP = 10	HB = 111 kg-mol	
z = 0,30/0,30/0,40	x_D especificado produto 1 (acetaldeído) = 0,95	
P = 1,013 bar	x_D especificado produto 2 (etanol) = 0,90	
D = 20 kg-mol/h	x_D especificado produto 3 (água) = 0,95	
V ₁ = 100 kg-mol/h para operação a refluxo total		
HN (kg-mol)	HD (kg-mol)	RR
0,1	1,0	6
0,5	1,5	14
1,0	2,0	
2,0	5,0	
3,0	10,0	

Observa-se nas tabelas que com o número de pratos especificados a porcentagem de líquido acumulada na coluna em relação a carga inicial varia de 1,8% a 27,9%.

Esta porcentagem foi calculada da seguinte forma:

$$\text{Holdup da coluna}(\%) = \frac{HD + HN \cdot NP}{HB} 100\% \quad (4.1)$$

Nota-se também nas Tabelas 4.3 e 4.4 que as simulações foram feitas para diferentes razões de refluxo, justamente para avaliar se a influência do holdup é alterada pelas diversas razões de refluxo. Nas simulações realizadas onde o holdup dos pratos foi alterado, considerou-se o holdup do condensador constante e igual a 1,0 Kg-mol, e nas simulações onde o holdup do condensador foi modificado, o holdup dos pratos foi fixado em 0,5 Kg-mol.

4.3.1 Recuperação dos componentes

Primeiro analisou-se as quantidades produzidas, utilizou-se para isto as recuperações de cada um dos componentes nos produtos desejados para a mistura n-octano/n-nonano/n-decano. Na Figura 4.9 a, as recuperações do n-octano no produto versus o holdup dos pratos para diferentes razões de refluxo são mostradas. Pode-se observar que para $RR = 2$ a recuperação ficou oscilando em torno de 10% com o aumento do holdup dos pratos. Quando a razão de refluxo foi aumentada para 6, 10 e 14 as recuperações subiram sensivelmente. Obteve-se uma recuperação máxima para cada uma das razões de refluxo, e quanto maior a razão de refluxo, menor foi o holdup dos pratos para se atingir esta recuperação máxima como pode ser visto na Figura 4.9a, porém o fato é melhor observado para as razões de refluxo 6 e 14. Na Figura 4.9 b, os mesmos resultados são apresentados, só que em função do holdup total da coluna conforme equação 4.1.

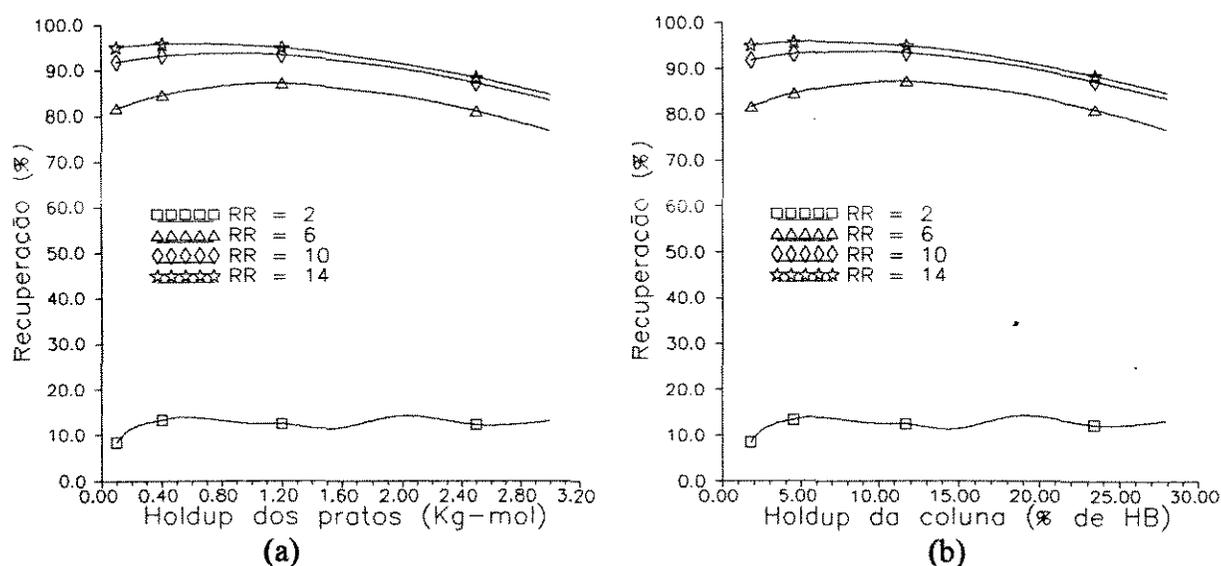


Figura 4.9 - Recuperação do n-octano para diversos holdups dos pratos

Continuando a analisar a recuperação do n-octano, verifica-se que quando se aumentou o holdup do condensador, a recuperação diminuiu para as maiores razões de refluxo ($RR= 6, 10$ e 14), porém para $RR=2$ a alteração do holdup do condensador contribui para uma maior recuperação deste componente. Estes fatos podem ser visualizados na Figura 4.10 a e b.

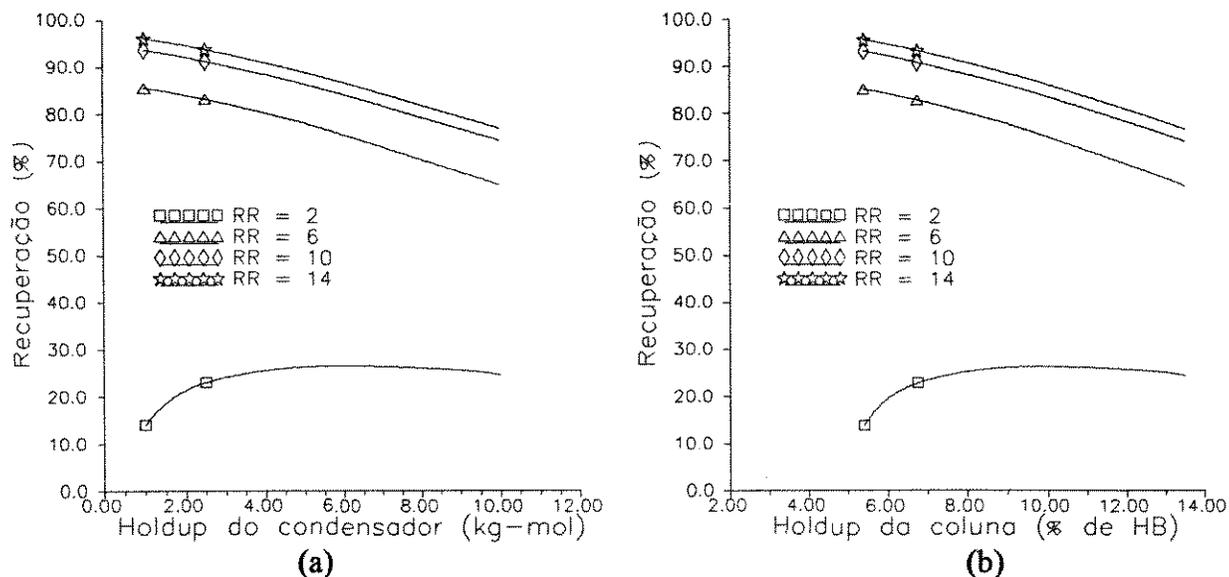


Figura 4. 10 - Recuperações do n-octano para diferentes holdups do condensador

Para o outro componente da mistura (n-nonano) as influências dos holdups (pratos e condensador) foram bem maiores. Na Figura 4.11 a e b as recuperações do nonano são mostradas para diferentes razões de refluxo e holdups dos pratos.

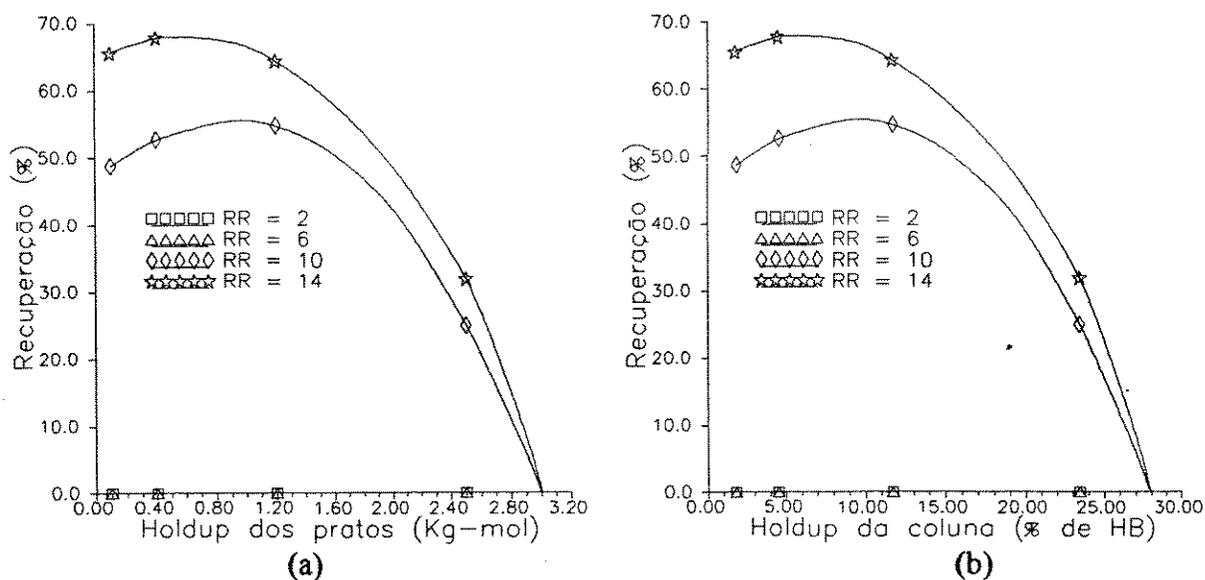


Figura 4. 11 - Recuperações do n-nonano para diferentes holdups dos pratos

Para $RR = 2$ e $RR = 6$ não se obteve produto rico em n-nonano. Para as outras razões de refluxo ($RR = 10$ e $RR = 14$) novamente uma recuperação máxima foi obtida. O interessante a observar nas Figuras 4.11 a e b, é que o aumento dos holdup dos pratos pode levar à não obtenção do produto desejado. Na Figura 4.11 b os resultados são apresentados em função do holdup total da coluna. Nota-se que as recuperações máximas para $RR = 10$ e $RR = 14$ foram obtidas para o holdup da coluna menor que 10 % da carga inicial.

Na Figuras 4.12 a e b, as recuperações de n-nonano, quando se varia o holdup do condensador e em função do holdup total da coluna, podem ser observadas. Nota-se que o holdup da coluna, quando se varia o holdup do condensador, as quedas nas recuperações foram bem grandes, mesmo sendo os holdups da coluna menores do que os mostrados na Figura 4.11 b.

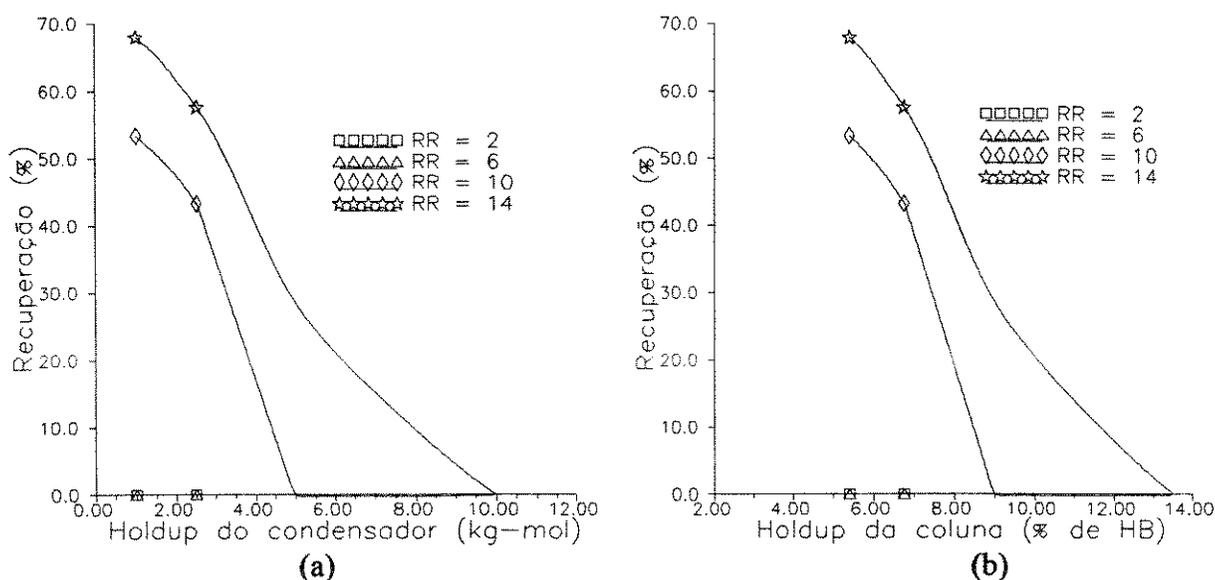


Figura 4. 12 - Recuperações do n-nonano para diferentes holdups do condensador

As recuperações do n-decano podem ser vistas nas Figuras 4.13 a e b, e 4.14 a e b versus os holdups dos pratos e do condensador, respectivamente. Nota-se que quando se aumentou o holdup dos pratos (Figura 4.13 a e b) a recuperação do n-decano para $RR = 2$ aumentou sensivelmente, diferentemente das outras razões de refluxo, onde as recuperações tenderam a diminuir pouco a pouco com o incremento dos holdups dos pratos. Quando se aumentou o holdup do condensador (Figura 4.14 a e b), as recuperações do n-decano tenderam a diminuir levemente, podendo-se até considerá-las como constantes, mostrando a pequena influência do holdup do condensador para este componente.

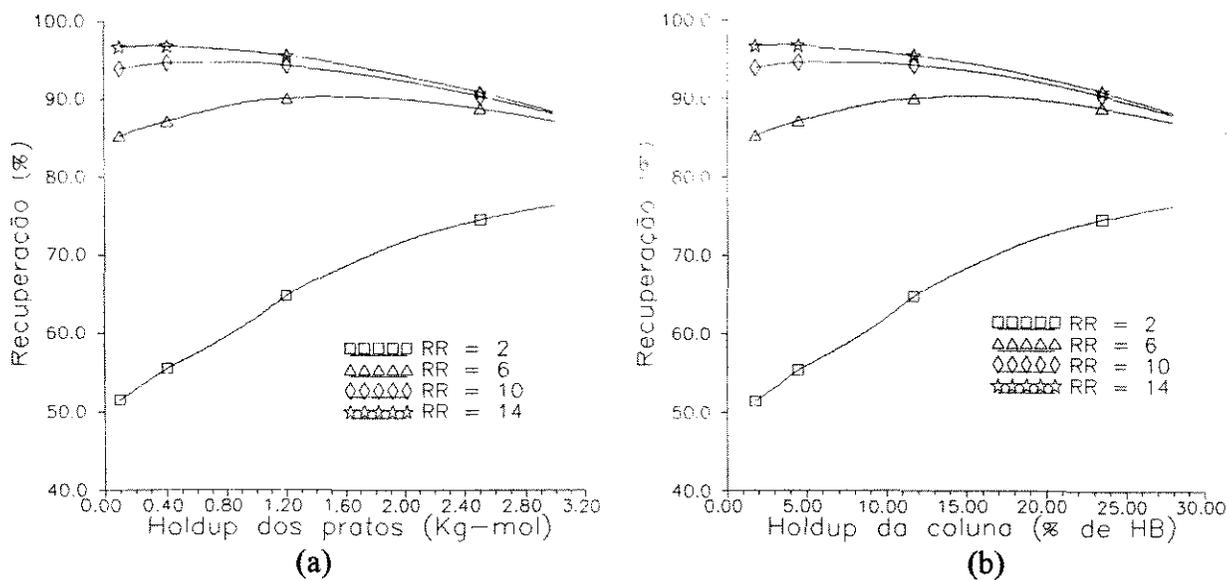


Figura 4.13 - Recuperações do n-decano para diferentes holdups dos pratos

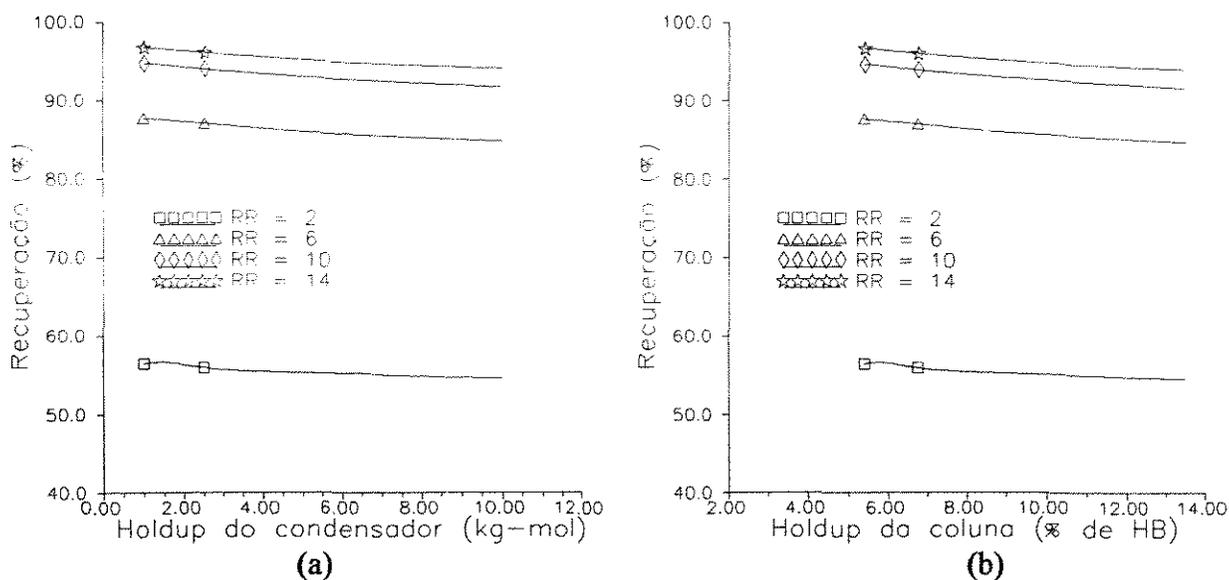


Figura 4.14 - Recuperações do n-decano para diferentes holdups do condensador

As recuperações dos componentes da outra mistura estudada (acetaldéido/etanol/água) tiveram comportamento equivalente à mistura anterior. Na Figura 4.15 a e b as recuperações do acetaldéido para os diferentes holdup dos pratos são mostradas. As recuperações foram muito boas para as duas razões de refluxo. Para os holdups maiores, as recuperações foram melhores para RR = 6 mostrando que quando se tem uma coluna com holdups dos pratos elevados, é melhor trabalhar com uma menor razão de refluxo, visto que além da separação ser equivalente, o consumo de energia será menor para as menores razões de refluxo. Para as duas razões de refluxo uma recuperação máxima foi atingida e quanto maior a razão de refluxo,

menor o holdup dos pratos para obter esta recuperação. Para esta mistura, mesmo aumentando o holdup dos pratos, ótimas produções do acetaldeído foram obtidas para $RR = 6$ e $RR = 14$, porém quando o holdup do condensador foi modificado as quedas nas recuperações do acetaldeído foram apreciáveis, como pode ser observado nas Figuras 4.16 a e b.

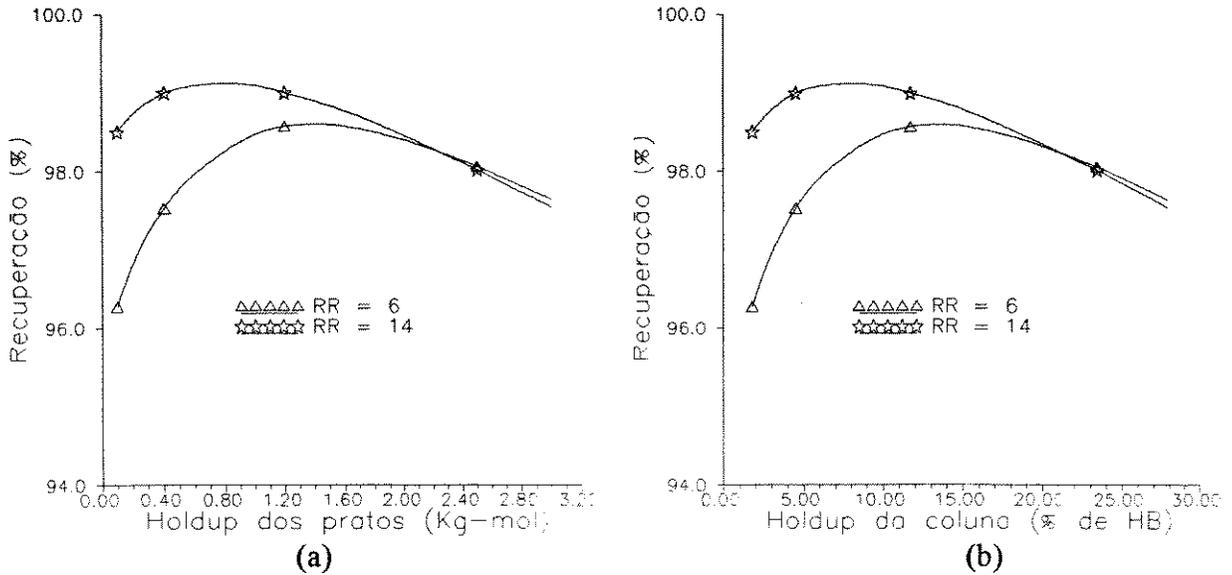


Figura 4.15 - Recuperações do acetaldeído para diferentes holdups dos pratos.

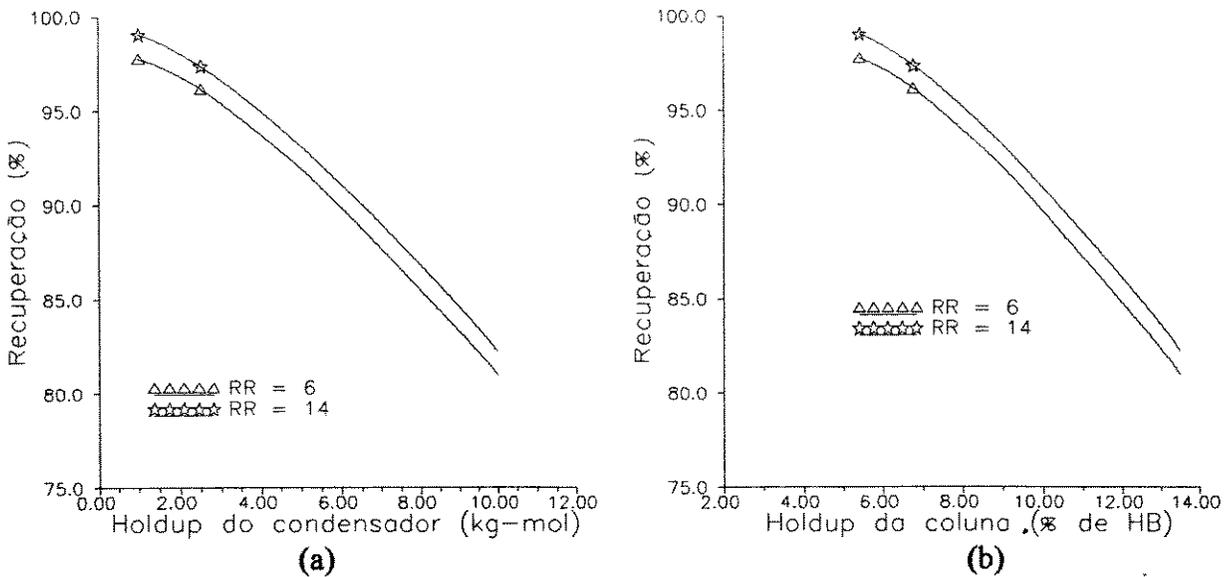


Figura 4.16 - Recuperações do acetaldeído para diferentes holdups do condensador

Para o etanol, as recuperações máximas foram obtidas para o holdup do prato em torno de 1 Kg-mol e o holdup da coluna de aproximadamente 10% (Figuras 4.17 a e b). Não se obteve produto rico em etanol para $RR = 6$ quando o holdup do prato foi de 3 Kg-mol (Figura

4.17 a), novamente os comportamentos das recuperações foram bem similares aos da mistura n-octano / n-nonano / n-decano. Quando se considerou a mudança do holdup do condensador, as recuperações caíram rapidamente, até não ocorrer nenhuma recuperação, isto pode ser observado nas Figuras 4.18 a e b.

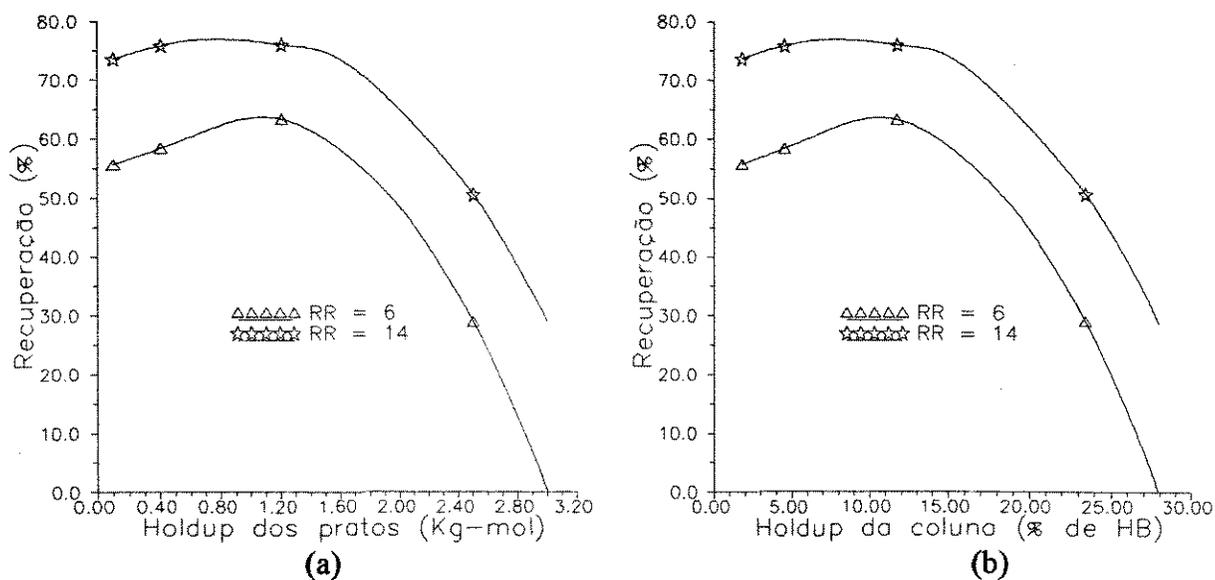


Figura 4. 17 - Recuperações do etanol para diferentes holdups dos pratos.

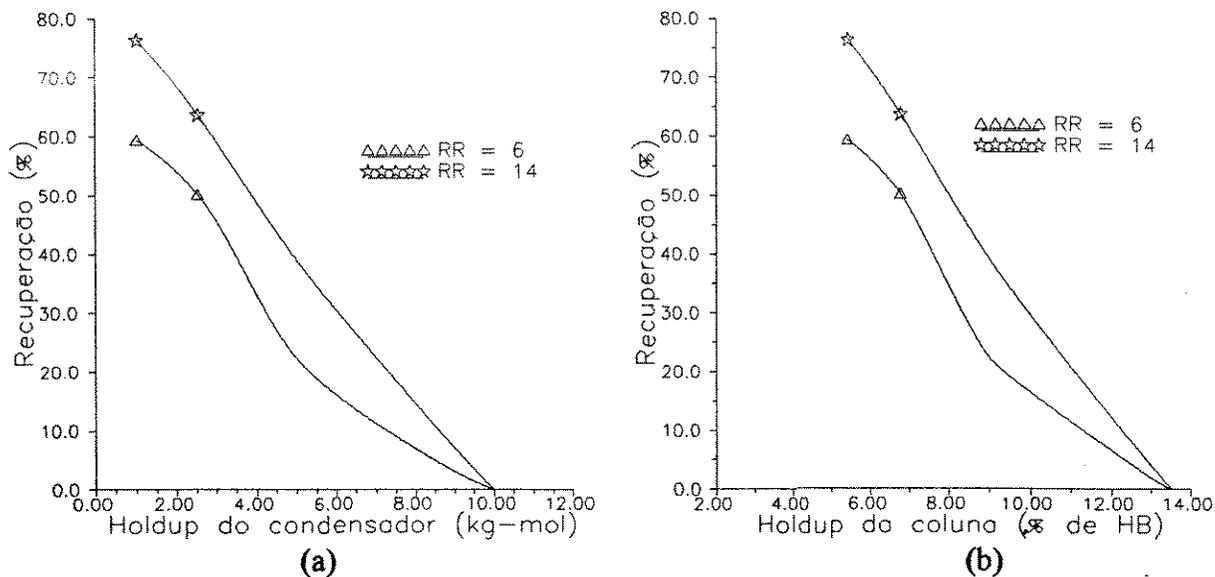


Figura 4. 18 - Recuperações do etanol para diferentes holdups do condensador

Para o terceiro componente (água) a diminuição das recuperações foram pequenas com o aumento do holdup do prato e do holdup do condensador, e podem ser observadas nas Figuras 4.19 a, b, c e d.

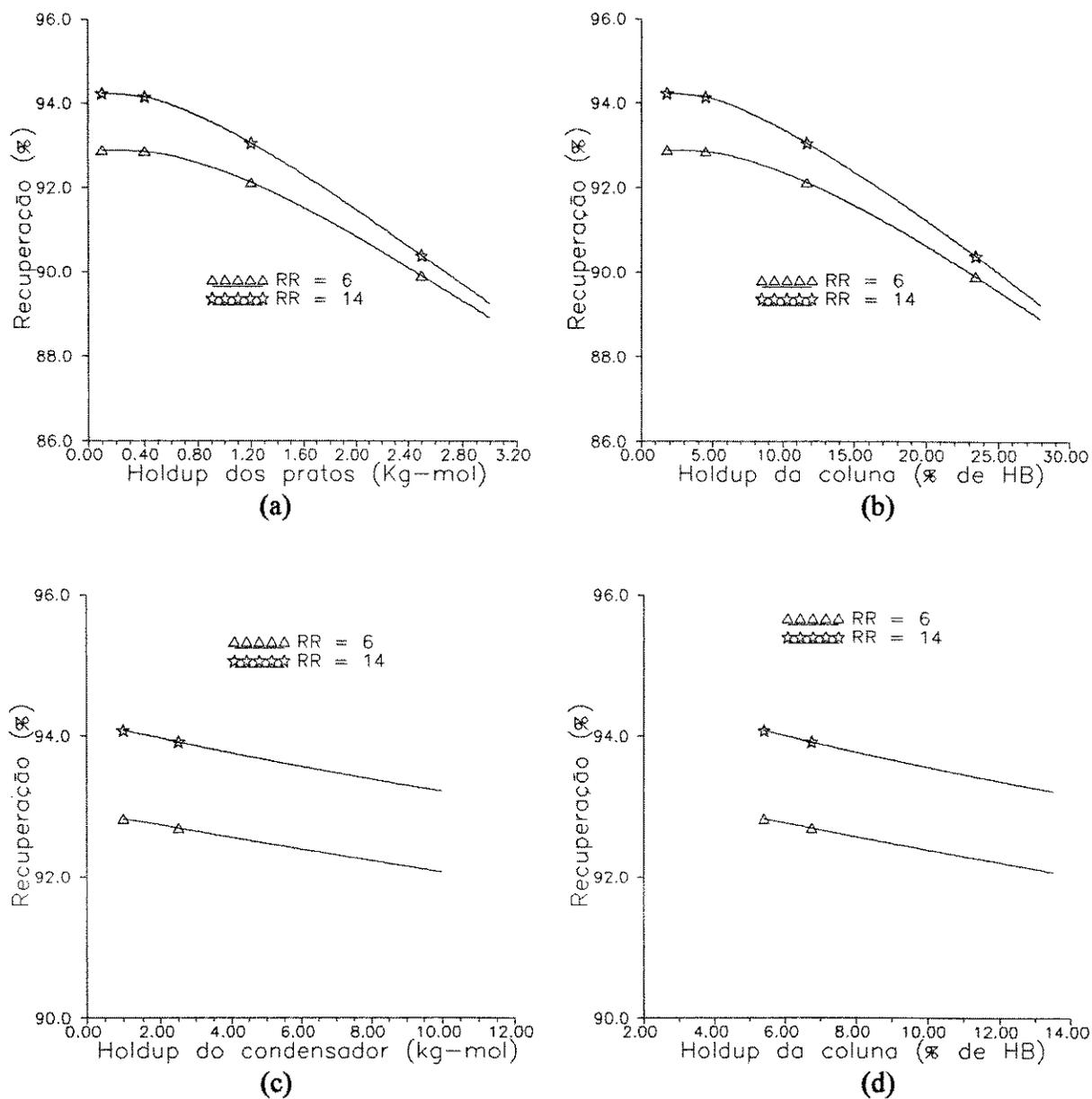


Figura 4. 19 - Recuperações da água para diferentes holdups do condensador

Como para o terceiro componente (n-decano) da mistura anterior, a influência dos holdups dos pratos e do condensador foi pequena na obtenção do produto rico em água, principalmente quando se variou o holdup do condensador.

Após a verificação da influência dos holdups na recuperação, analisar-se-á, a seguir, como os perfis de composição do destilado são afetados pela variação dos "holdups".

4.3.2 PERFIS DE COMPOSIÇÃO

Os perfis de composição instantânea e acumulada dos diversos produtos obtidos a partir da separação das duas misturas citadas também foram analisados. O comportamento da separação da mistura n-octano / n-nonano / n-decano será o primeiro a ser discutido. A influência do holdup da coluna nos perfis de composição também foi mostrada em Stewart et al. (1973) porém para uma única condição operacional.

4.3.2.1 Mistura n-octano/n-nonano/n-decano

Os perfis de composição instantânea em fração molar do octano no destilado para os diferentes holdups dos pratos, mantendo-se constante o holdup do condensador, quando $RR=2$ podem ser vistos na Figura 4. 20. Pode-se observar que os perfis são diferentes, mas existem uma tendência uniforme para a formação de um patamar próximo à composição especificada para o produto 1, porém para a $RR=2$ este patamar não apareceu.

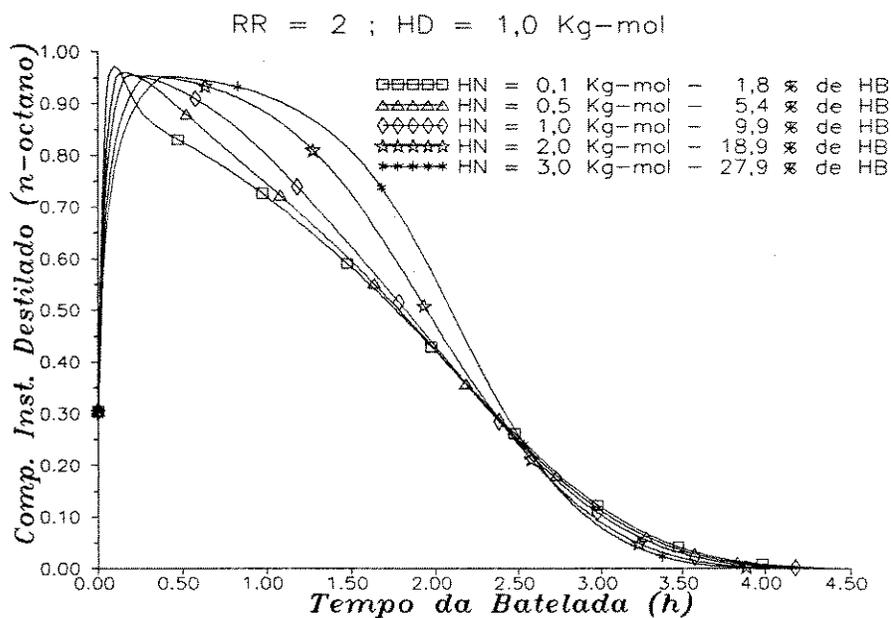


Figura 4.20. - Composição instantânea do destilado - Influência dos holdups dos pratos.

Na Figura 4.21, onde as composições acumuladas em fração molar do octano no destilado são mostradas, a tendência anteriormente citada fica mais clara. Também deve-se notar na Figura 4. 21, que ocorre um aumento brusco da composição acumulada, é justamente neste ponto que se inicia a retirada de produto rico em n-octano, isto é, termina a operação a refluxo total. A composição instantânea em fração molar do n-nonano no destilado também,

com o aumento do holdup dos pratos, tende a atingir o valor especificado, porém este valor não foi atingido para $RR = 2$, (vide Figura 4.22.).

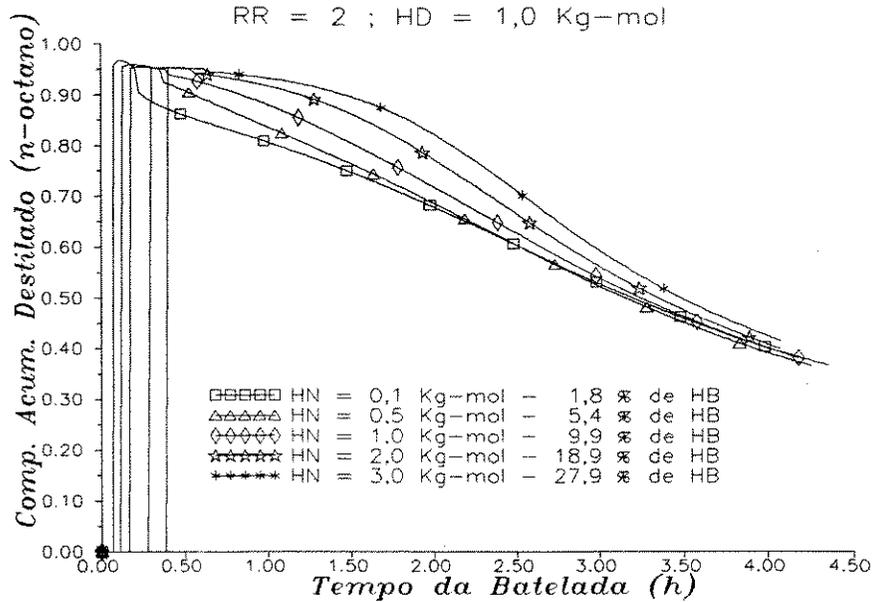


Figura 4.21 - Composição acumulada do destilado - Influência do holdup dos pratos.

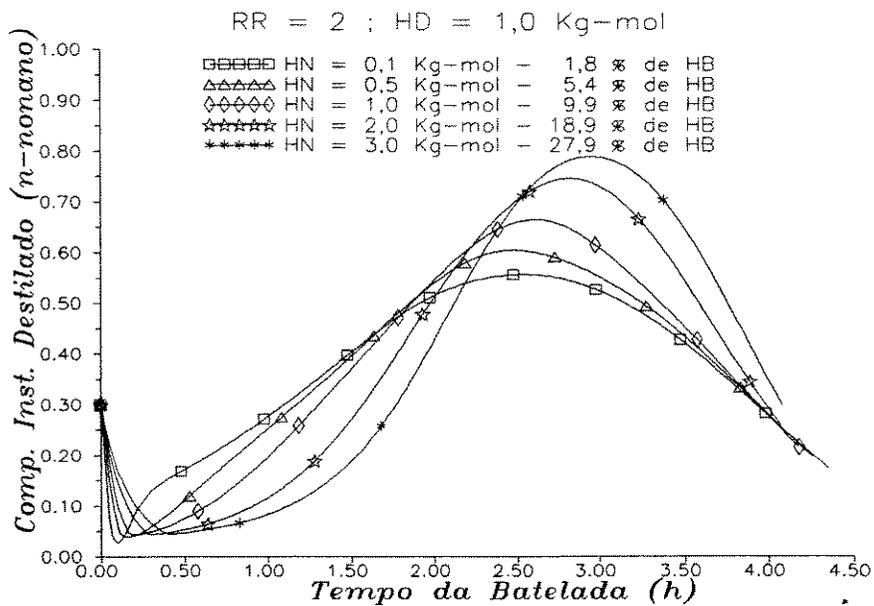


Figura 4.22 - Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos.

Quando o holdup do condensador foi modificado, mantendo o holdup dos pratos constante, os perfis de composição instantânea para o n-octano no destilado foram bem próximos para os holdups menores, e um pouco distantes para os maiores (Figura 4.23), mas os patamares de composição acumulada que podem ser visualizados na Figura 4.24,

aumentaram de tamanho a partir do momento em que se atingiu o estado estacionário para os diferentes casos. Quanto maior o holdup do condensador, maior o tempo de operação a refluxo total, o mesmo é válido para o maior holdup dos pratos.

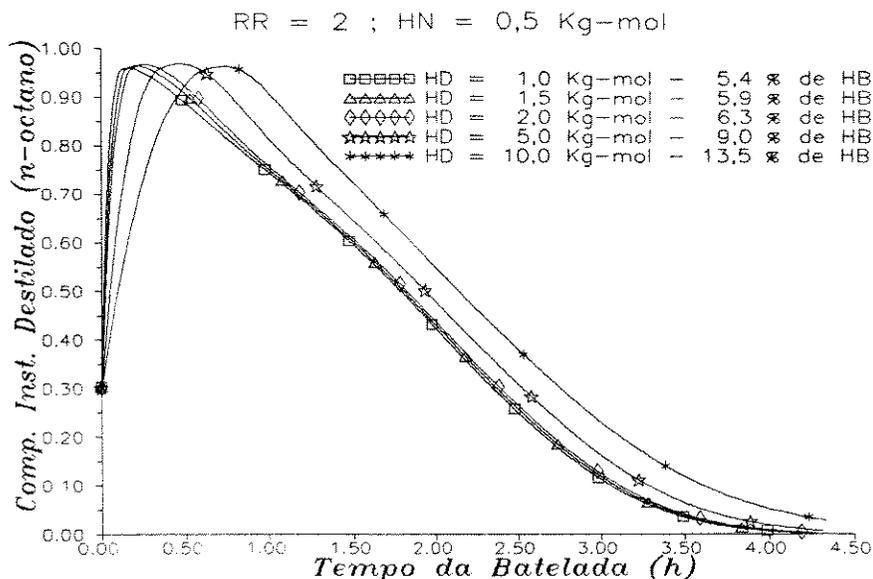


Figura 4.23 - Composição instantânea do destilado - Influência do holdup do condensador

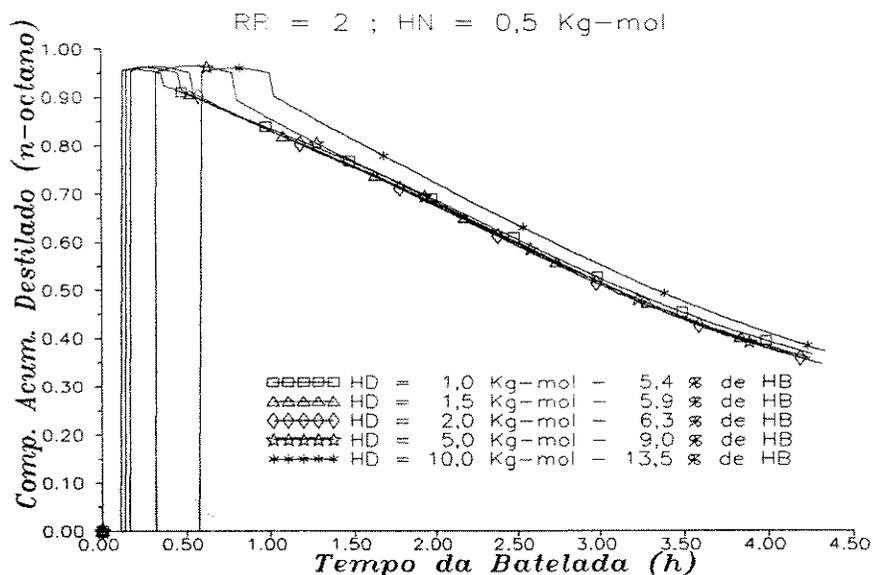


Figura 4.24 - Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador

Quando se aumentou a razão de refluxo para 6 os comportamentos foram equivalentes aos obtidos com RR = 2, como pode ser observado nas Figuras 4.25, 4.26, 4.27, 4.28, 4.29, e 4.30. Na Figura 4.25, onde os perfis de composição instantânea em fração molar do n-octano são mostrados, pode-se observar que quanto menor o holdup dos pratos mais rapidamente a

composição sobe, atingindo a composição especificada, e também mais rápido desce a composição do n-octano. Este fato pode ser melhor compreendido na Figura 4.26, onde o perfil de composição acumulada deste componente é apresentado, e pode-se notar que quanto maior o holdup dos pratos mais próximo da composição especificada para o produto 1 (95% molar em n-octano) ficou a composição acumulada, isto é, o valor da composição acumulada não chegou a ultrapassar muito a composição especificada como ocorreu para os holdups dos pratos menores, isto é, os valores obtidos para as composições acumuladas foram mais altos para os casos onde os holdups dos pratos eram menores.

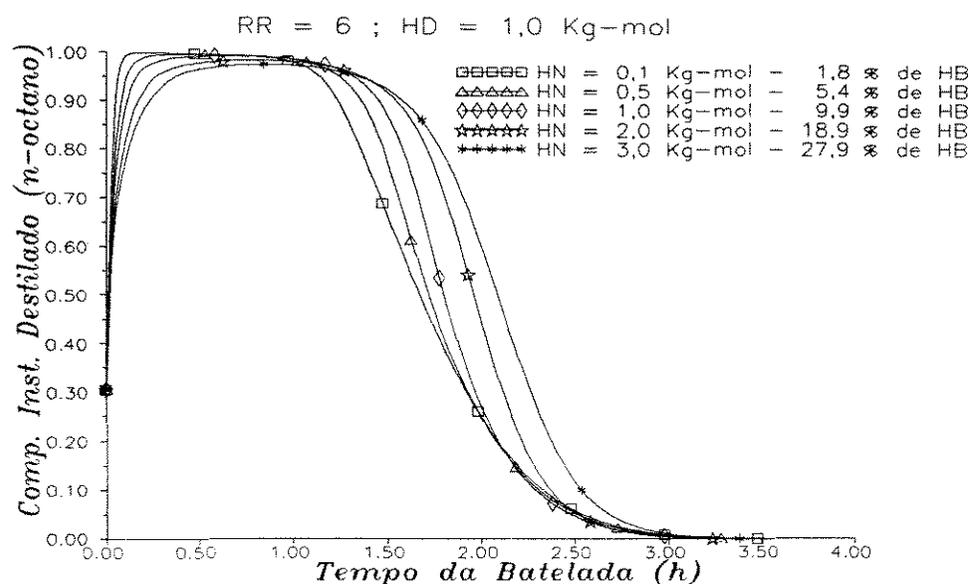


Figura 4.25 - Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos.

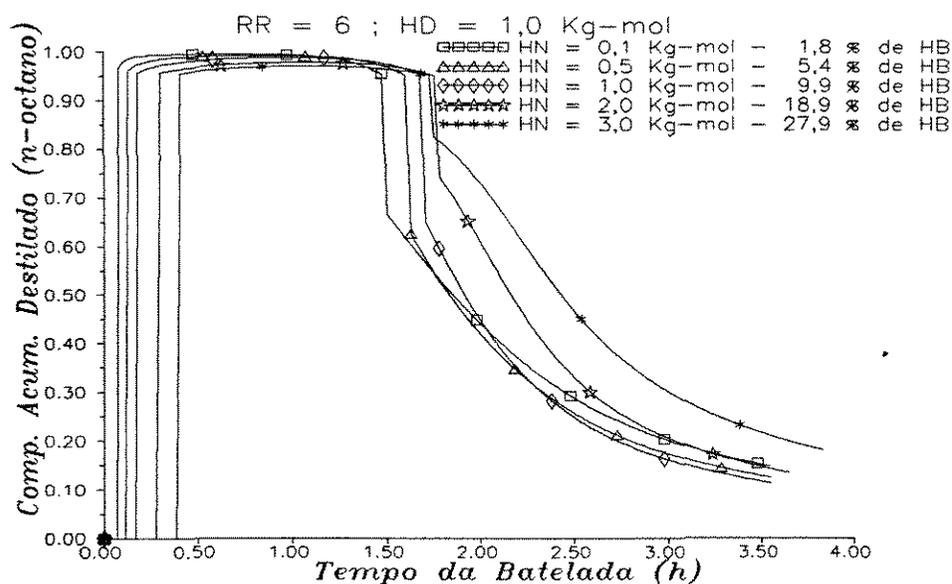


Figura 4.26 - Composição acumulada do destilado - Influência do holdup dos pratos.

Diferentemente do caso onde $RR=2$, as composições instantâneas do n-nonano para os diferentes holdups dos pratos, praticamente atingiram o mesmo valor máximo porém ainda abaixo da composição especificada. Isto pode ser observado na Figura 4.27.

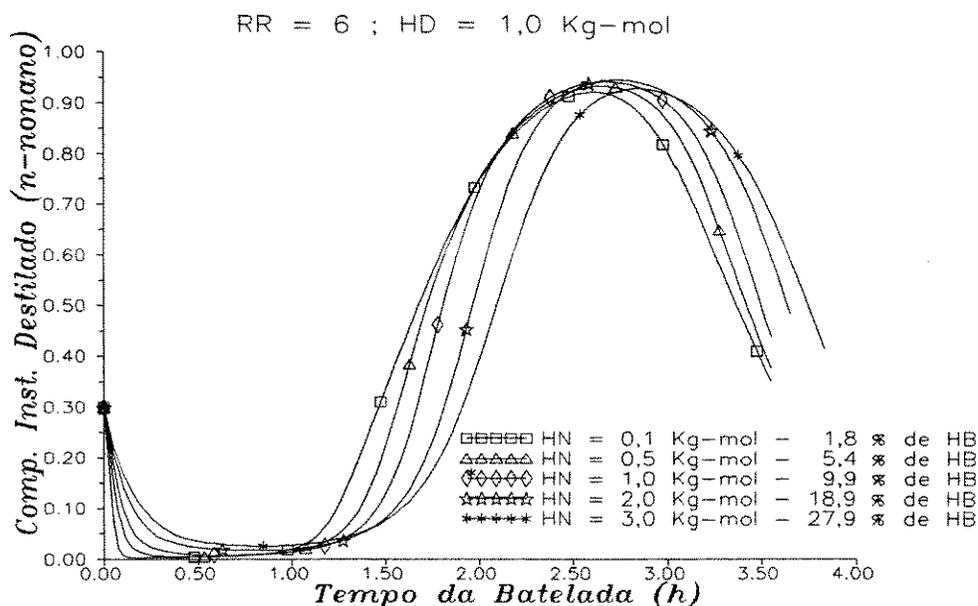


Figura 4.27 - Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos.

Quando o holdup do condensador foi alterado para a razão de refluxo ($RR=6$) os comportamentos dos perfis de composição no destilado tiveram o mesmo comportamento, isto é, perfis bastante próximos para os holdups menores e distantes para os maiores. (Figura 4.28).

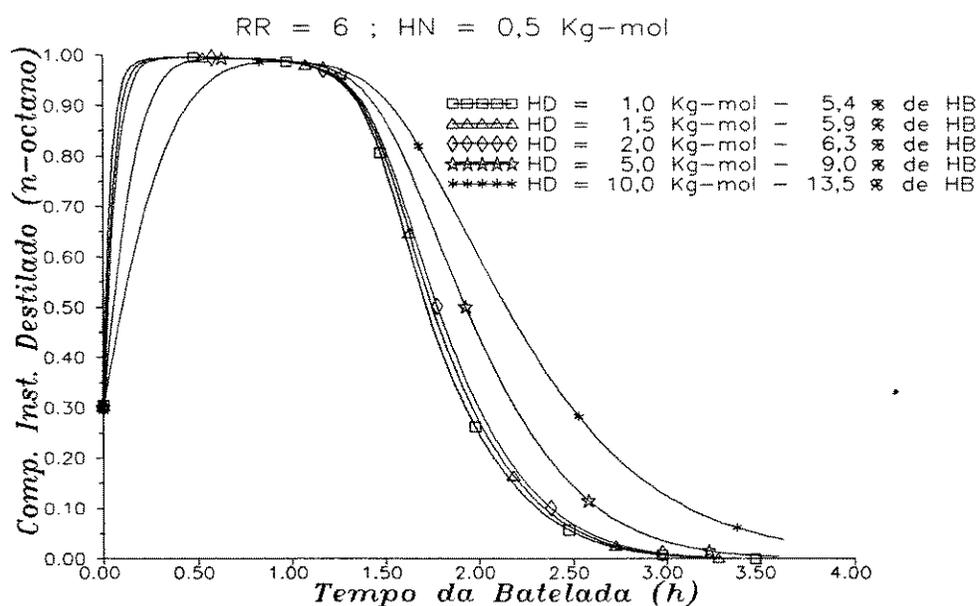


Figura 4.28 - Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador

Já pelo gráfico da composição acumulada do n-octano no destilado pode-se notar que os maiores patamares, acima da composição especificada, ocorreram para os holdups do condensador menores, mostrando que o aumento do holdup do condensador prejudicou a separação (Figura 4.29). Para o n-nonano aconteceu o mesmo como pode ser visto na Figura 4.30, quanto maior o holdup, menor o valor máximo atingido pela composição instantânea, e os perfis para os holdups menores foram bastante próximos.

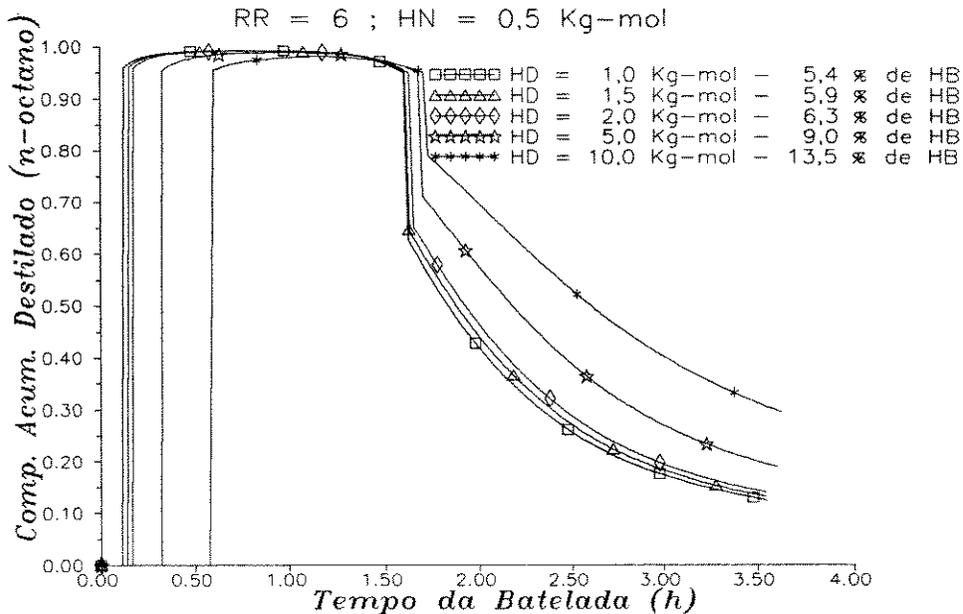


Figura 4.29 - Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador

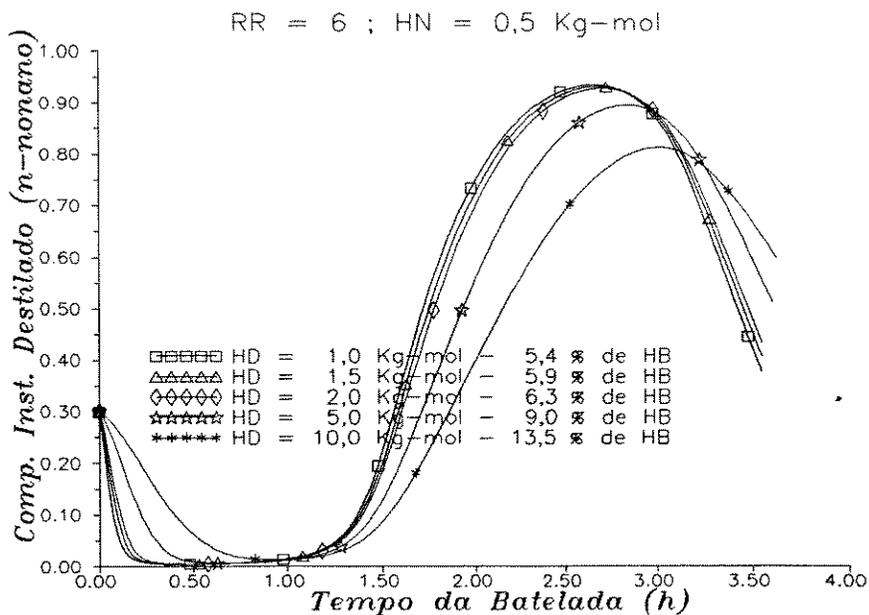


Figura 4.30 - Composição instantânea do destilado - Influência do holdup do condensador

Para $RR=10$ e $RR=14$ os perfis de composição do n-octano foram bastante similares aos casos $RR=6$, porém a separação foi melhor devido ao aumento da razão de refluxo como pode-se observar na Figura 4.31, e 4.32, comparando-se com a Figura 4.25. Os comportamentos que se alteraram significativamente foram as composições do n-nonano. Nas Figuras 4.33, e 4.34 são mostradas as composições instantâneas em fração molar para diferentes holdups dos pratos e holdups do condensador, respectivamente, para $RR=10$.

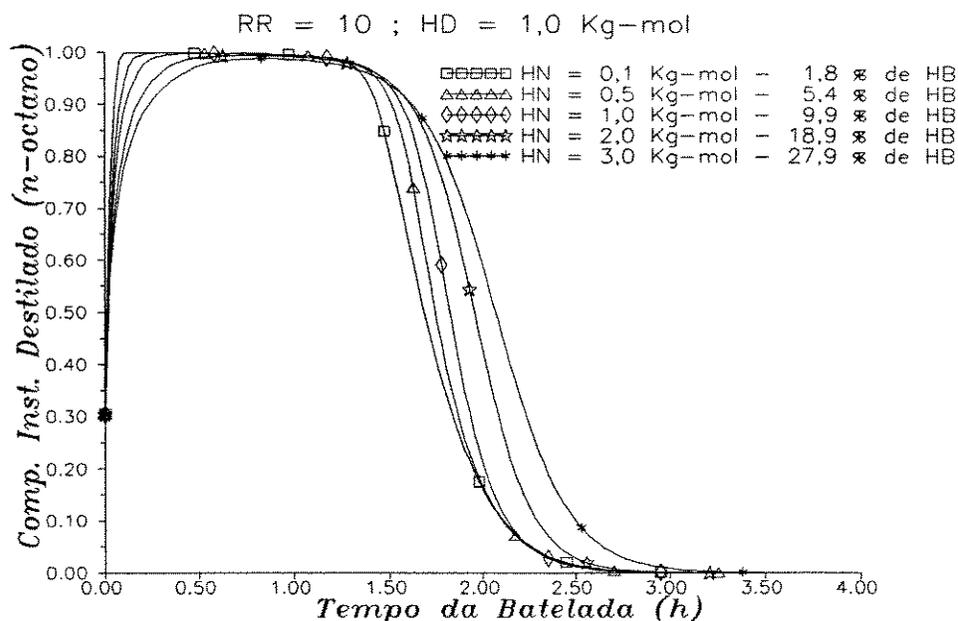


Figura 4.31 - Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos.

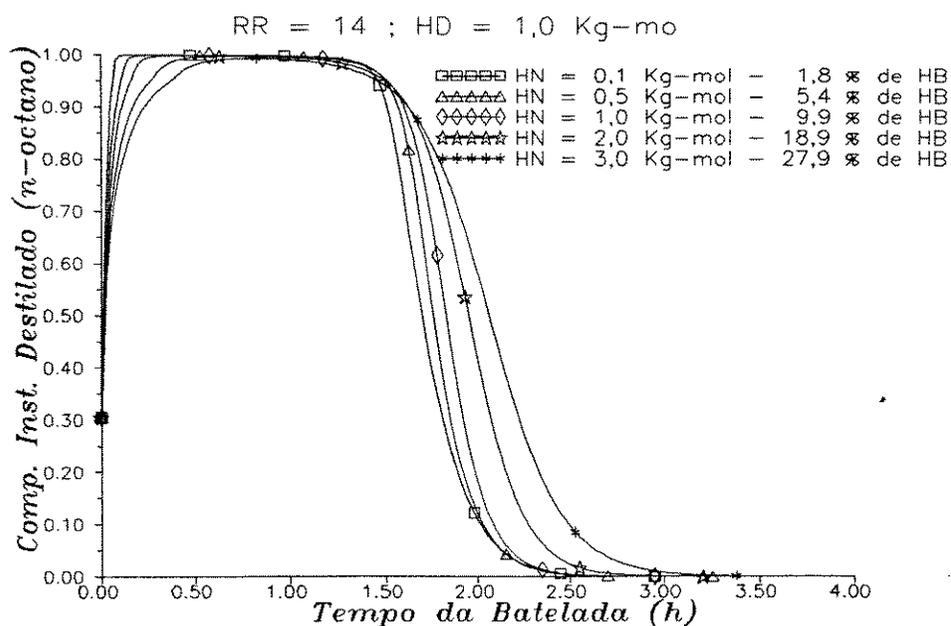


Figura 4.32 - Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos.

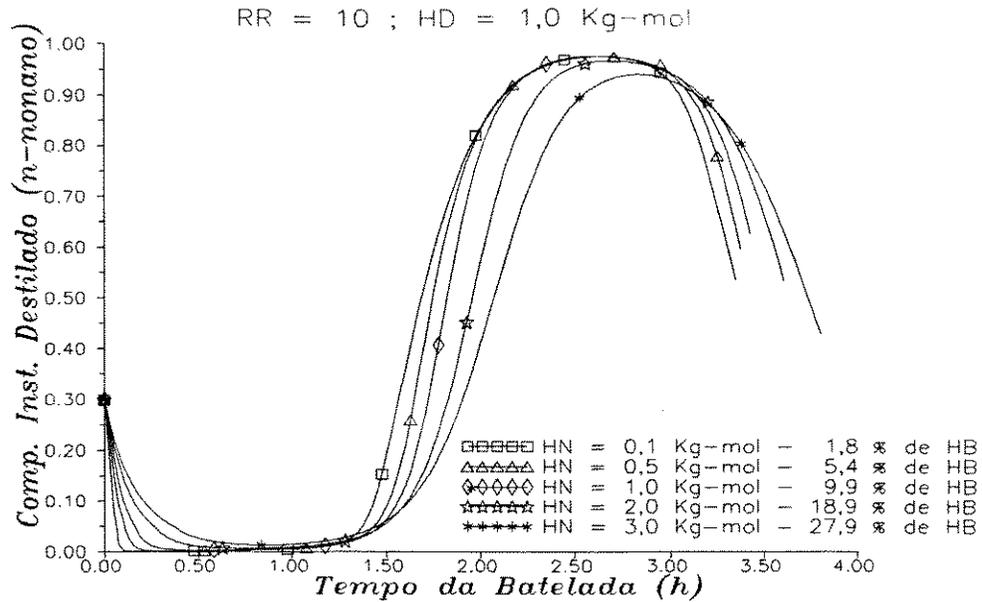


Figura 4.33 - Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos.

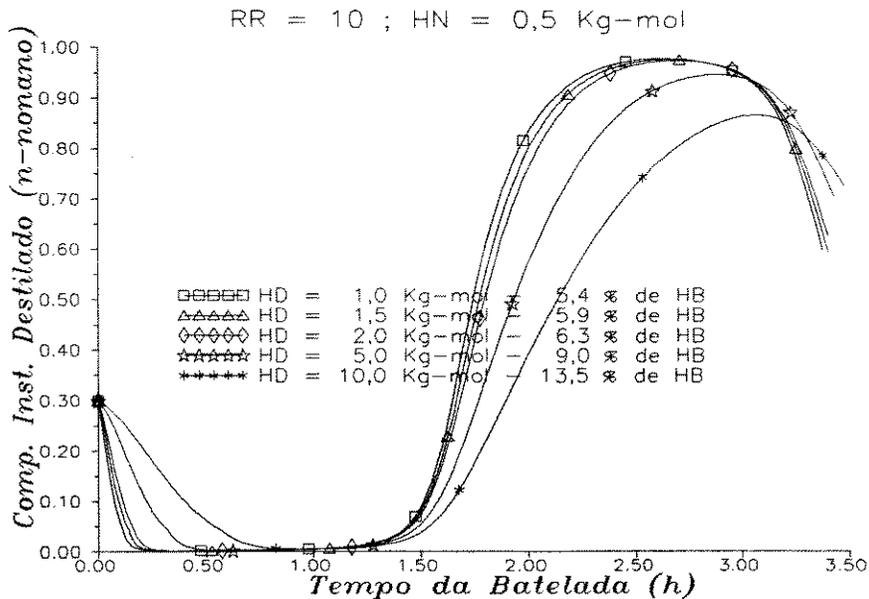


Figura 4.34 - Composição instantânea do destilado - Influência do holdup do condensador.

Observa-se que para as duas situações a composição especificada para o produto rico em n-nonano foi atingida. Como para $RR=6$, novamente quanto maior os holdups menor o valor máximo de composição obtido durante a destilação, e ocorre maior proximidade entre perfis para os holdups menores. Nestes casos como a composição especificada foi atingida, o produto 2 foi obtido, o que pode ser comprovado com os perfis de composição acumulada, apresentados nas Figuras 4.35 e 4.36. Na Figura 4.35 observa-se que para os holdups dos pratos menores, maiores foram os patamares de composição acumulada. Para $HN=3$ Kg-mol

não se formou o patamar, portanto não se obteve produto rico em n-nonano. Para a variação de HD o mesmo comportamento foi observado, e pode ser visto na Figura 4. 36, porém não se obteve produto para HD = 5 kg-mol e HD = 10 kg-mol.

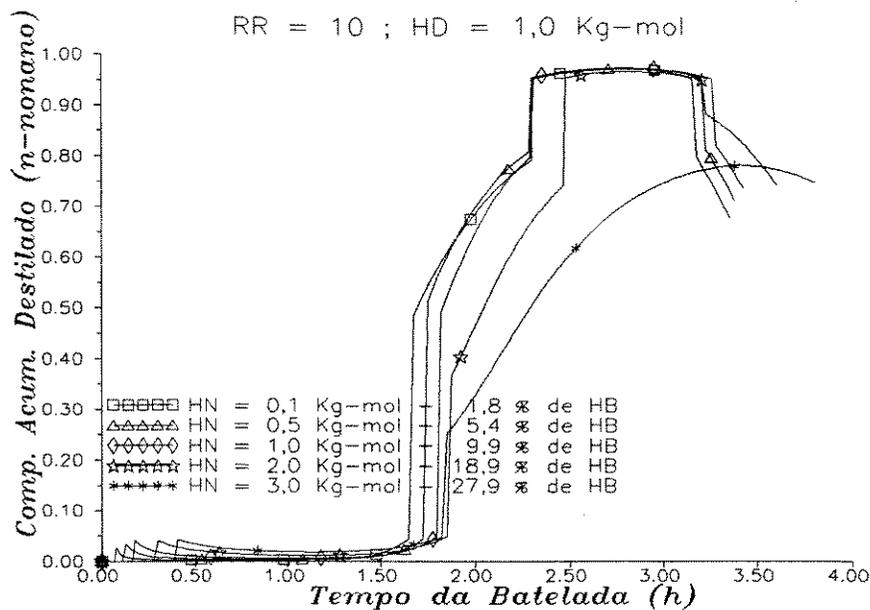


Figura 4.35 - Composição acumulada do destilado - Influência do holdup dos pratos.

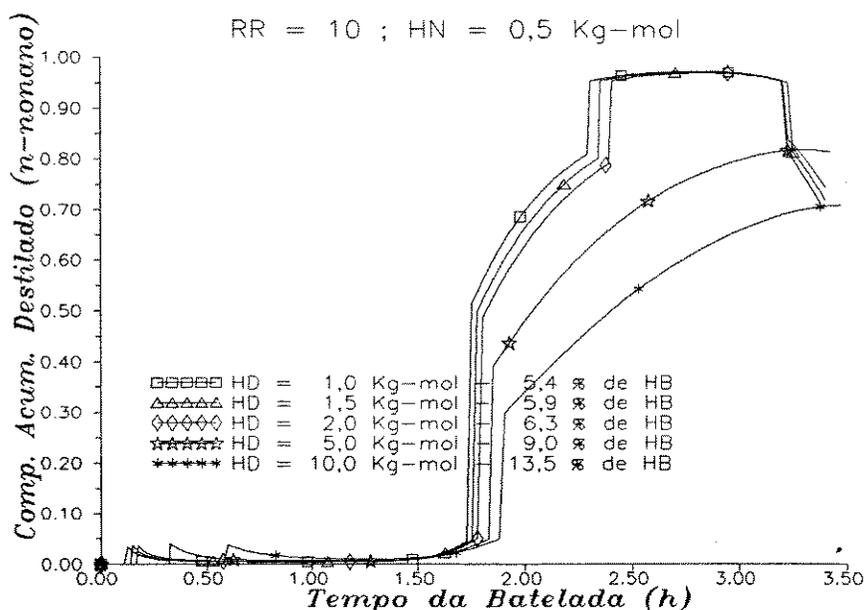


Figura 4.36 - Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador.

Para RR= 14, as Figuras 4.37 e 4.38 mostram a produção ou não do produto 2. Para HN= 3 Kg-mol e HD= 10 Kg-mol não se obteve o que era esperado e as maiores recuperações foram para os menores holdup dos pratos e do condensador.

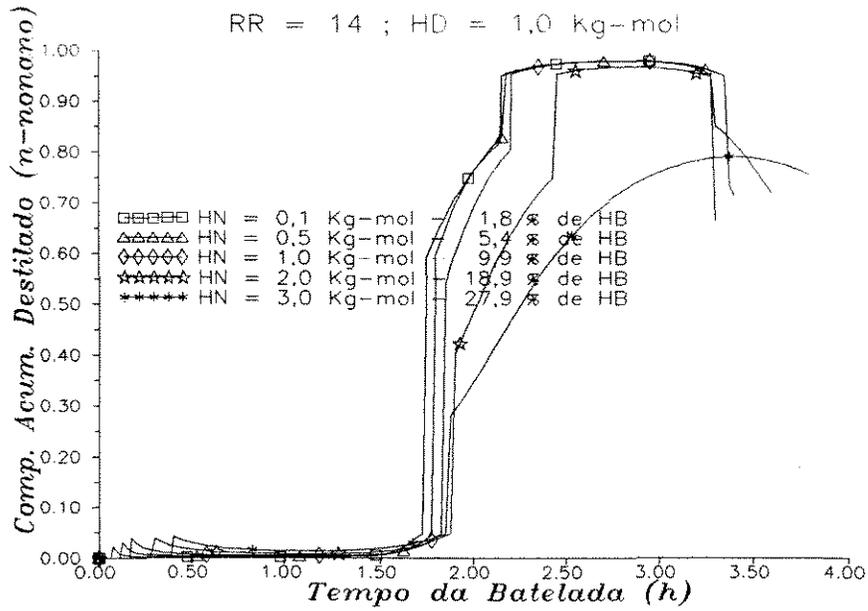


Figura 4.37 - Composição acumulada do destilado - Influência do holdup dos pratos.

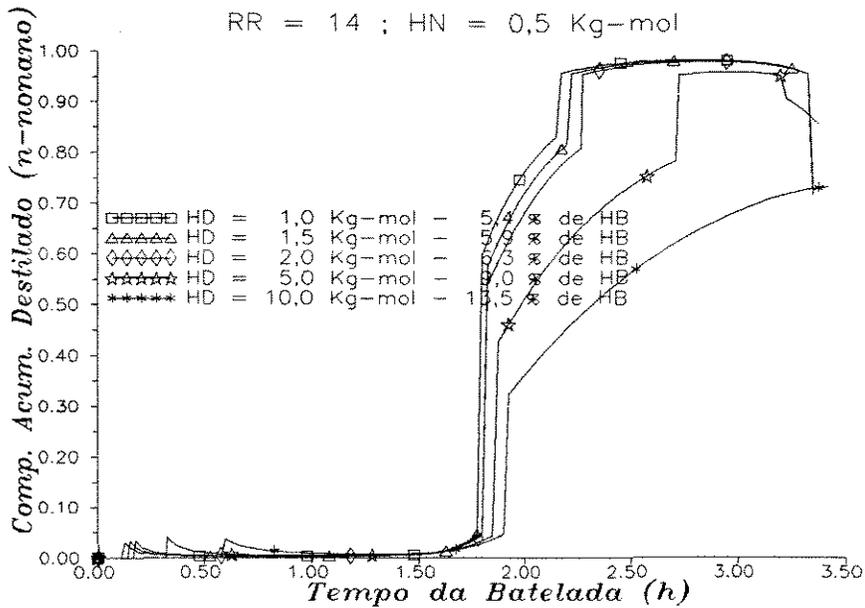


Figura 4.38 - Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador.

4.3.2.2 Mistura Acetaldeído/etanol/água

Para a mistura acetaldeído / etanol / água quando utilizou-se $RR= 6$, as composições instantânea para o acetaldeído praticamente foram iguais para todos os casos de holdup dos pratos estudados, e estas podem ser visualizadas na Figura 4.39, portanto a produção de produto rico em acetaldeído é quase a mesma para todos os holdups de pratos estudados.

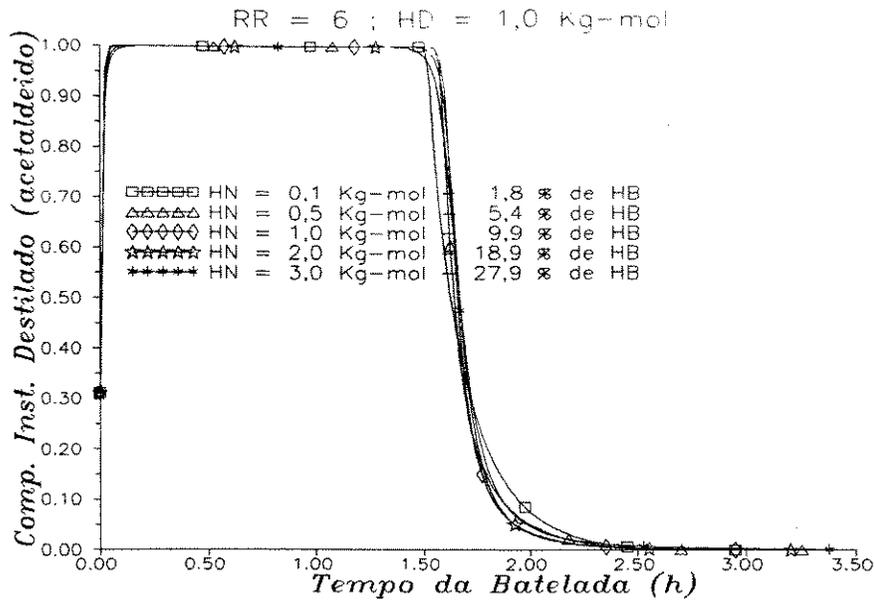


Figura 4.39 - Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos.

Quando ocorreu a variação do holdup do condensador os perfis de composição instantânea já não foram iguais e os patamares formados para os holdups maiores foram os menores, mas o comportamento foi similar ao que aconteceu para a outra mistura operando com RR= 6, RR= 10 ou RR= 14, e os perfis são mostrados na Figura 4.40.

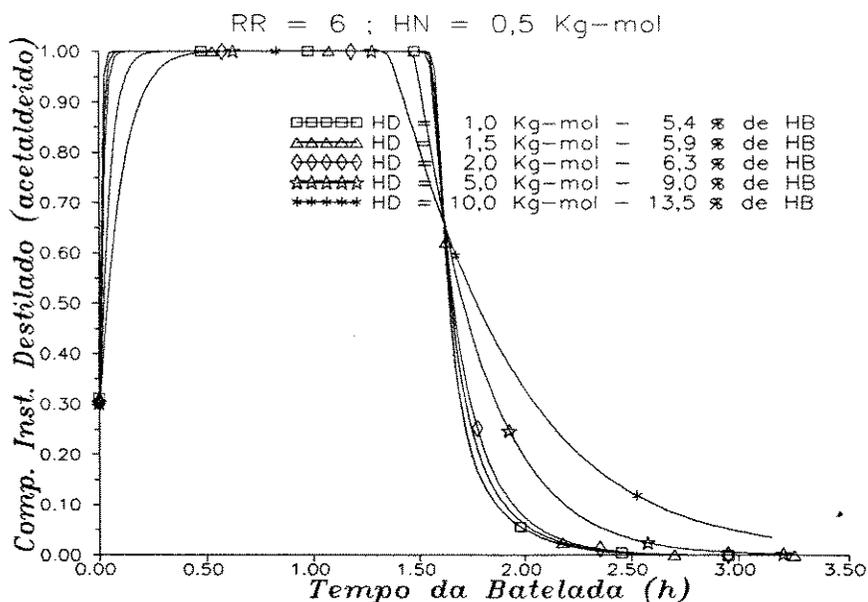


Figura 4.40 - Composição instantânea do destilado - Influência do holdup do condensador.

Para o etanol a separação para os diversos casos de holdup dos pratos ocorreu de maneira semelhante ao n-nonano da mistura estudada anteriormente. Na Figura 4.41, os perfis

de composição instantânea para o etanol nos diferentes holdups são mostrados. Novamente os perfis são bastante próximos, porém quando se observa os perfis de composição acumulada do etanol, estes são um pouco diferentes, e para o holdup do prato igual a 3 Kg-mol não se obteve o produto desejado (Figura 4.42).

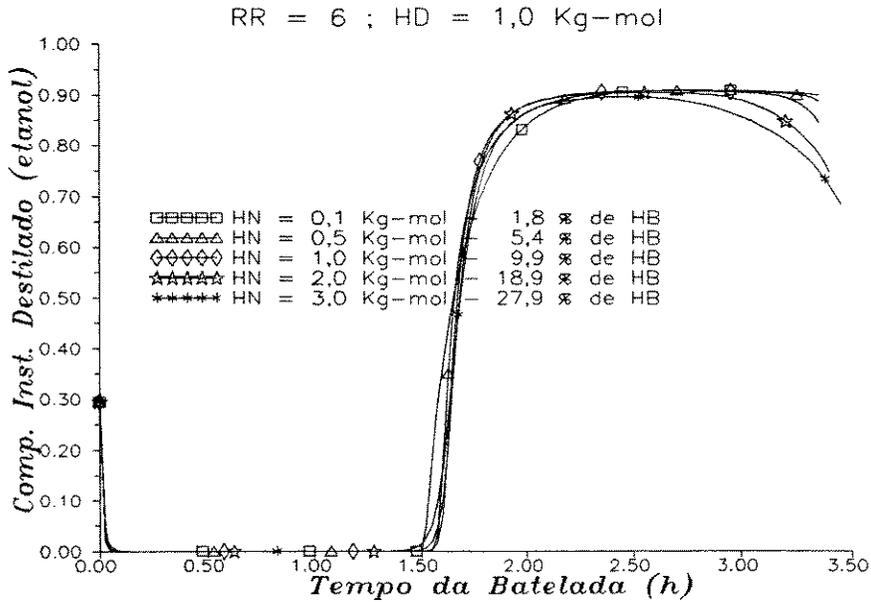


Figura 4.41 - Composição instantânea do destilado - Influência do holdup dos pratos.

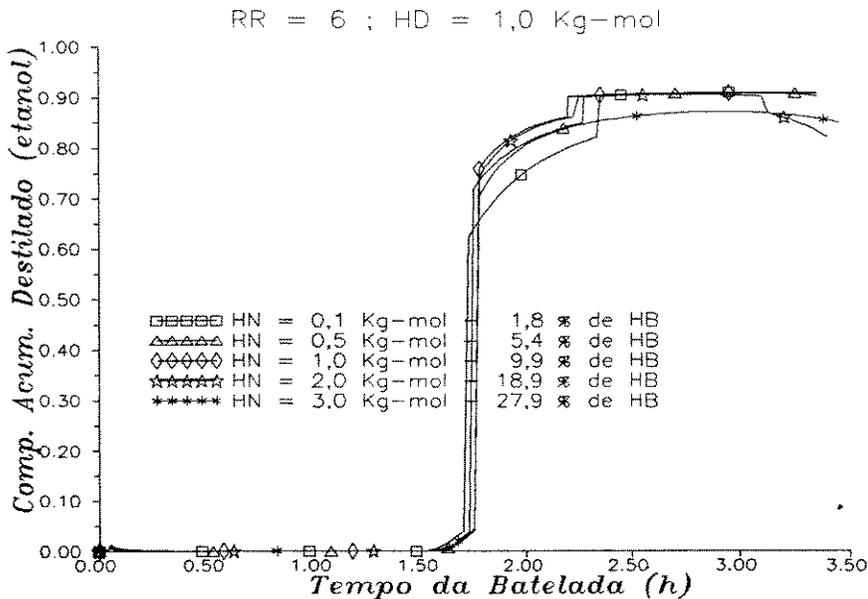


Figura 4.42 - Composição acumulada do destilado - Influência do holdup dos pratos.

Para os diferentes holdups do condensador, as composições acumuladas do etanol são mostradas na Figura 4.43. E como nos casos já mostrados, os perfis foram similares para os

holdups menores e os patamares de composição acumulada formadas para estes casos foram os maiores, portanto para estes holdups é que se teve as maiores quantidades produzidas.

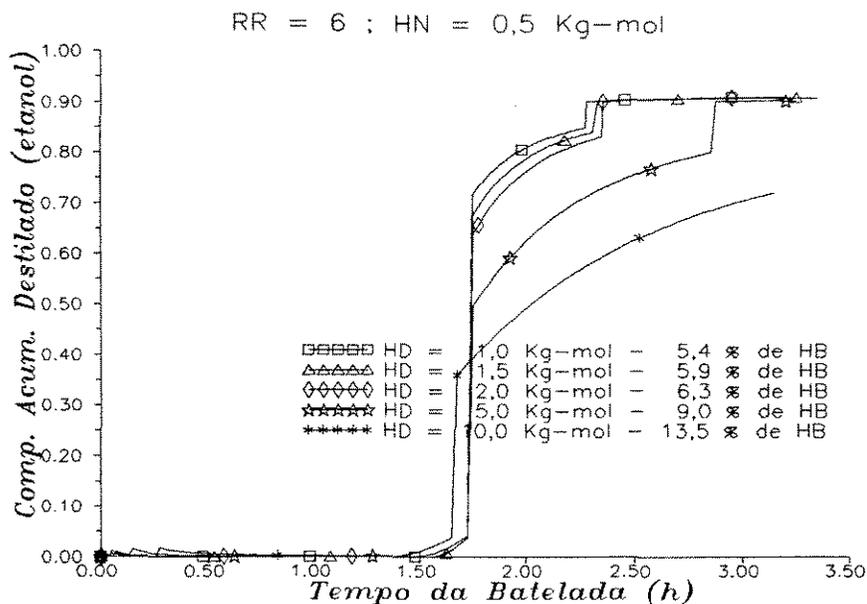


Figura 4.43 - Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador.

Quando se modificou a razão de refluxo para 14, os comportamentos foram semelhantes, a pequena alteração que aconteceu foi no perfil de composição acumulada do etanol para HN= 3Kg-mol, onde diferentemente de RR= 6 se obteve produto rico em etanol, porém em menor quantidade comparando-se com os outros holdups. Na Figura 4.44 os perfis de composição acumulada do etanol quando se altera os holdups dos pratos são mostrados.

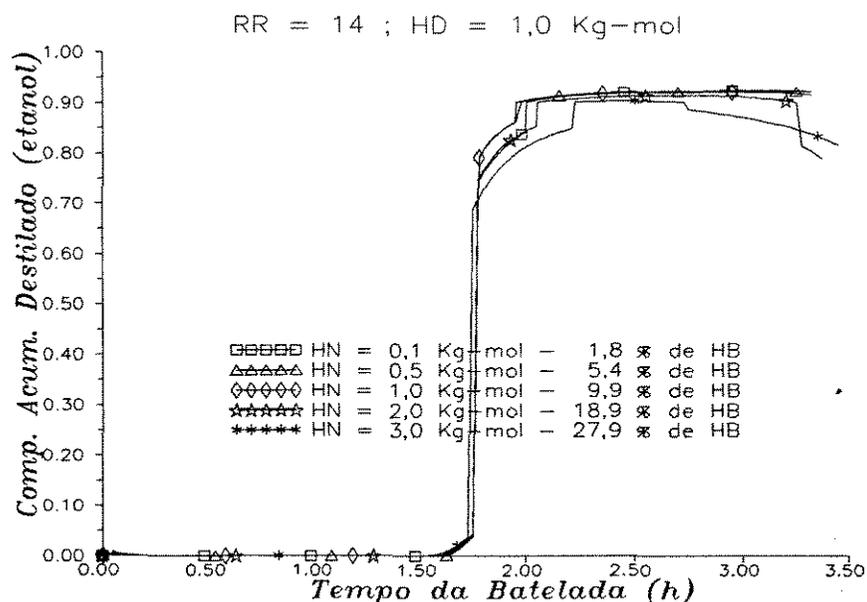


Figura 4.44 - Composição acumulada do destilado - Influência do holdup dos pratos.

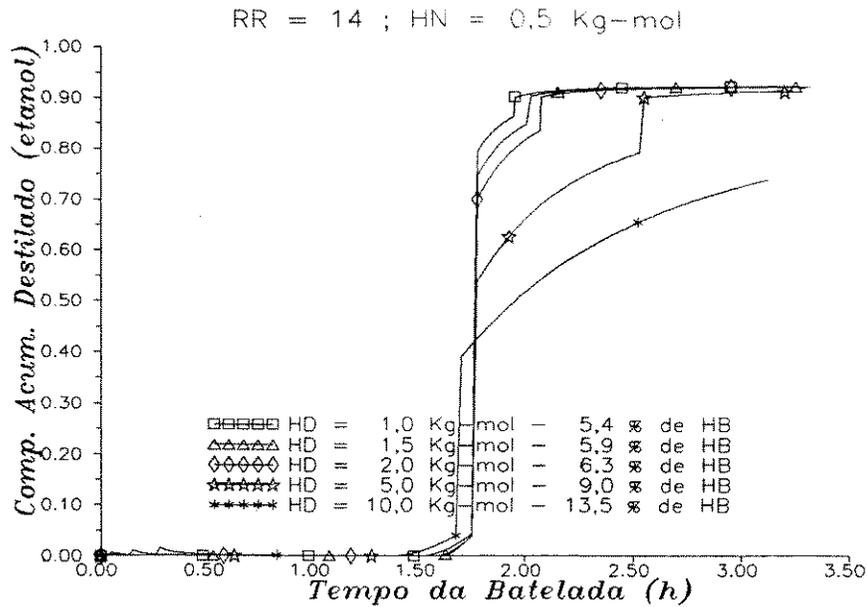


Figura 4.45 - Composição acumulada do destilado - Influência do holdup do condensador.

Na Figura 4.45 os perfis, quando se altera o holdup do condensador, são mostrados. Novamente quanto menor os holdups maiores os patamares de composição acumulada.

4.4 CONCLUSÕES

Analisou-se o comportamento da coluna em batelada quando esta opera com diferentes misturas e diferentes cargas iniciais. Mostrou-se que a flexibilidade está diretamente ligada ao grau de idealidade das misturas a serem separadas.

Poderia-se aumentar o número de estágios para conseguir separar o sistema A, porém isto descaracterizaria a propriedade multipropósito dos processos em batelada, isto é, não se deseja mudar o "design" da coluna para a separação das diferentes misturas.

Através da simulação de alguns casos onde a alimentação é rica no componente mais volátil (sistema C) a mudança da razão de refluxo de 4 para 10 não trouxe uma melhor qualidade do produto final (P1), mas quando a carga inicial não é rica, com este aumento da razão de refluxo, pode-se obter uma boa recuperação do componente mais volátil.

Os holdups dos pratos e do condensador têm uma grande importância no desempenho da coluna de destilação em batelada, não só no método de integração numérica, mas também no comportamento da separação. A tendência que normalmente se observou é que com o aumento dos mesmos uma recuperação máxima foi atingida e depois as recuperações diminuíram sensivelmente.

A influência é tão importante, que para alguns valores dos holdups dos pratos e do condensador, a obtenção dos produtos especificados foi muito prejudicada, ou até mesmo não foram obtidos.

Somente numa situação o aumento do holdup do condensador contribuiu para uma melhor separação, foi para a mistura n-octano / n-nonano / n-decano para $RR = 2$.

Outro fato importante que foi mostrado, é que em alguns casos com holdup dos pratos maiores, uma melhor separação foi obtida com valores menores da razão de refluxo, isto é, quando se tem uma coluna com elevado holdup o aumento da razão de refluxo pode não levar a uma melhor recuperação dos componentes de uma mistura.

Dos perfis de composição apresentados pode-se concluir que quanto maior a razão de refluxo mais próximos estarão os perfis de composição com a alteração dos holdups dos pratos.

Pelo que foi mostrado, o holdup não deve ser esquecido na modelagem e simulação de colunas de destilação multicomponente em batelada.

Para aplicações práticas, mostrou-se que se deve ter um programa rigoroso de simulação sempre disponível para que possa ser intensivamente utilizado, pois na destilação em batelada cada caso deve ser analisado separadamente.

Capítulo 5

COMPORTAMENTO DA SEPARAÇÃO NA COLUNA DE DESTILAÇÃO EM BATELADA

5.1 INTRODUÇÃO

Na literatura disponível nunca foi apresentado um estudo onde se mostra o comportamento da separação usando uma coluna de destilação em batelada em relação a várias variáveis simultaneamente. O objetivo desta etapa do trabalho é, então, demonstrar graficamente o que ocorre durante este processo e as influências de razão de refluxo e da composição da carga inicial na retirada dos produtos.

Para isto, utilizar-se-á a configuração da coluna de destilação em batelada dita convencional de duas formas diferentes. Uma considerando o calor transferido à mistura no refeedor constante e a outra a taxa de destilado constante.

5.2 DESTILAÇÃO CONVENCIONAL

A configuração da coluna em batelada chamada de convencional é àquela mostrada no capítulo 3, onde a modelagem deste processo foi estudada. Para realização deste estudo selecionou-se a mistura ternária (n-octano/n-nonano/n-decano). Todos os dois casos citados para a destilação em batelada convencional usaram esta mistura como exemplo. Os dados operacionais utilizados para as simulações são apresentados na Tabela 5.1.

5.2.1 Calor Transferido à Mistura no Refeedor Constante

Primeiramente serão apresentados os resultados para o caso em que o calor transferido no refeedor foi considerado constante, depois estes resultados serão comparados com o outro caso sugerido (taxa de destilado constante).

Tabela 5.1- Dados operacionais para a separação n-octano /n-nonano /n-decano.

NP = 10
Composição da carga inicial Caso 1 : 0,30 / 0,30 / 0,40 Caso 2 : 0,60 / 0,10 / 0,30 Caso 3 : 0,20 / 0,50 / 0,30
Carga inicial : 111 g-mol
Holdup - pratos : 1 g-mol - condensador: 1 g-mol
RR : 1 até 15
Especificações dos produtos - produto 1 : 95 mol % de n-octano - produto 2 : 95 mol % de n-nonano - produto 3 : 95 mol % de n-decano
Calor fornecido no refeedor : 3960000 J/h

As simulações foram feitas para os três casos de composição inicial e para a razão de refluxo variando de 1 até 15, conforme Tabela 5.1. A escolha destes três casos de composição inicial é justificada no sentido de se analisar a separação quando se tem uma mistura equimolar dos 2 primeiros componentes (caso 1), ou quando a carga inicial é rica no componente mais volátil (caso 2), e ainda quando a presença do componente intermediário é maior (caso 3).

A faixa de trabalho definida para razão de refluxo é para garantir a separação para os três casos. As variáveis especificadas para as simulações foram a razão de refluxo e o calor fornecido no refeedor. Ambos os valores foram considerados constantes durante a destilação.

O calor fornecido à mistura no refeedor foi considerado constante porque este é uma das variáveis de uso industrial mais fácil, isto é, normalmente trabalha-se com uma faixa de fornecimento (vazão) de vapor e mantém-se um valor constante para este suprimento. Desta maneira, pode-se escrever que quanto mais tempo demorar a separação maior será o consumo de energia, para estas simulações realizadas. Além disso, mantendo este valor constante, poder-se-á analisar a influência da razão de refluxo sem interferência do calor trocado no refeedor.

A comparação entre os resultados se dará avaliando a composição instantânea do destilado, a composição acumulada dos produtos, a composição no refeedor e as quantidades produzidas. A coluna opera inicialmente a refluxo total até atingir o estado estacionário ou a composição desejada do 1º produto especificado.

Nas Figuras 5.1 a, b e c são mostrados os perfis de composição instantânea do octano no destilado versus razão de refluxo e tempo de duração da batelada, para os três casos anteriormente citados.

O tempo de duração da batelada é o tempo após a obtenção do estado estacionário a refluxo total. Observa-se que nos três casos a composição especificada para o produto 1 (95 mol% de octano) foi atingida para todas as razões de refluxo, porém a formação de um patamar só ocorreu para o caso 1 para $RR > 5$, para o caso 3 com $RR > 7$ e em todas as razões de refluxo para o caso 2. A formação deste patamar garante a existência de produto 1, porque se a composição instantânea está igual ou acima da especificada durante algum tempo, a retirada de produto dentro da especificação ocorreu. A presença deste patamar é condição necessária e suficiente para indicar produtividade.

A importância de se analisar a composição instantânea do destilado é que esses perfis não serão alterados se a política de retirada de produtos for alterada, o mesmo não ocorrendo com os perfis de composição acumulada do destilado que está diretamente relacionada com essa política.

O maior patamar apareceu no caso 2, onde a composição inicial era maior e decresceu com a diminuição da mesma. A maior largura do patamar não deve ser confundida com maior produção para estes casos estudados, porque como se está considerando o calor fornecido à mistura no refeedor constante, quanto maior a razão de refluxo menor é a taxa de destilado, fazendo com que o patamar se torne maior (a destilação demora mais tempo).

Em todas as figuras que surgirem ao longo deste capítulo, onde aparecerem superfícies de cor vermelha, estas regiões têm composição acima da especificada para os produtos 1, 2 e 3, conforme o caso. Esta nova dimensão introduzida (cor) colabora sensivelmente para um melhor entendimento das superfícies de resposta geradas, então, além da formação dos patamares para indicação da produção de determinado produto, pode-se escrever também que o aparecimento de regiões de cor vermelha garante a obtenção dos produtos especificados.

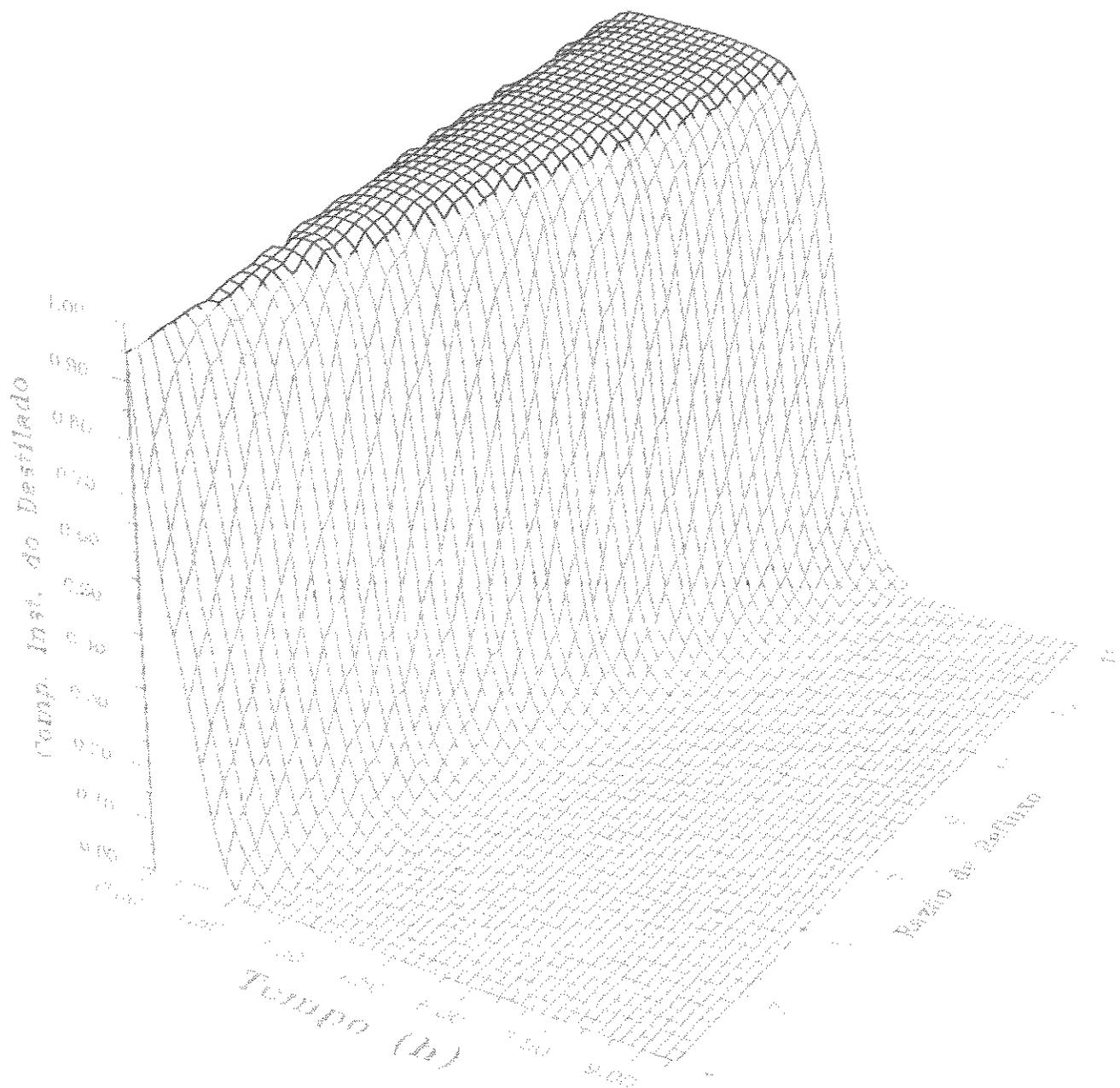
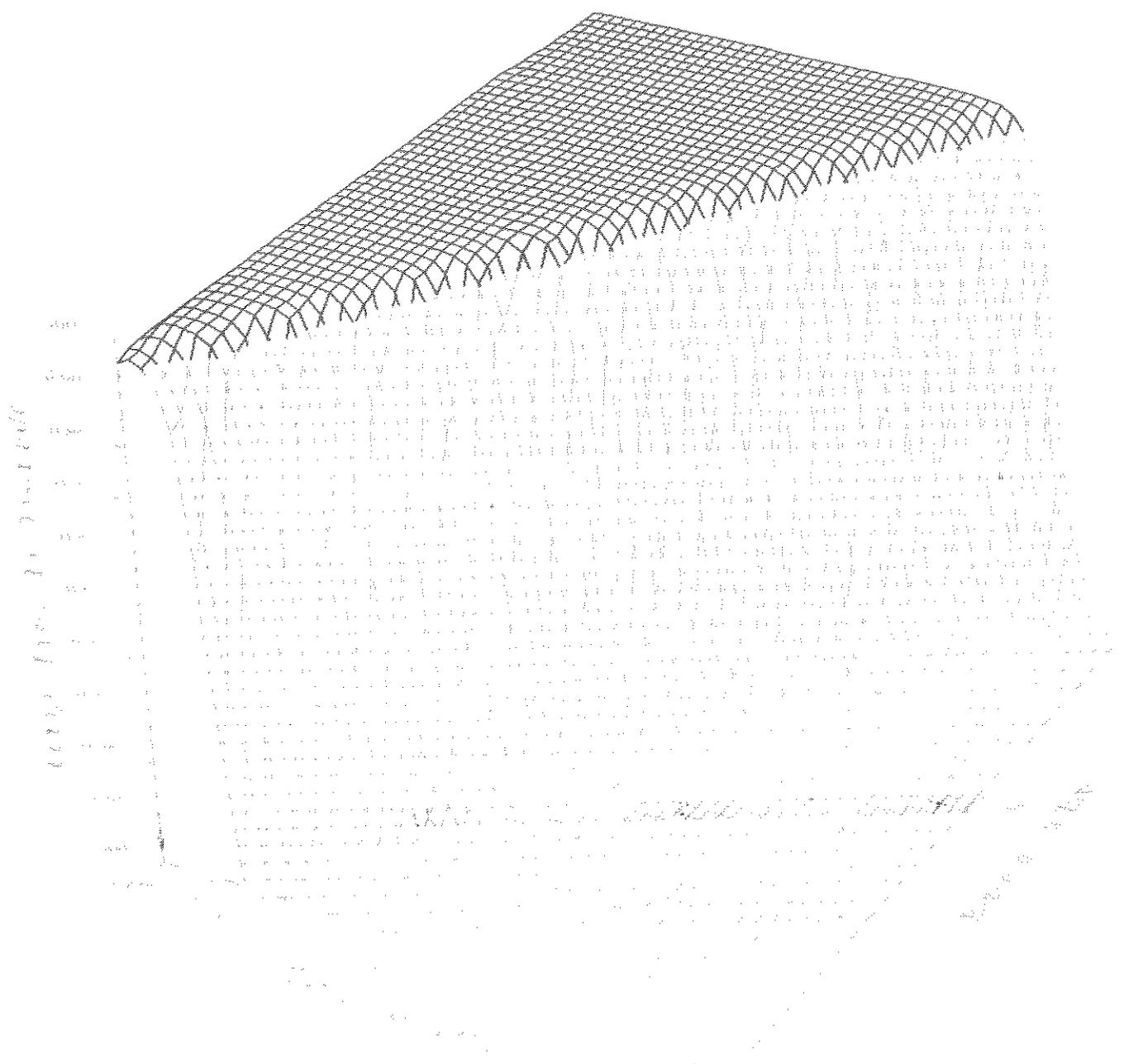
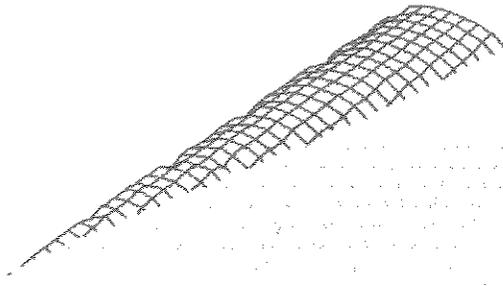


Figura 5.1 a - Perfil de composição instantânea do n-octano para o caso 1
Influência da razão de refluxo



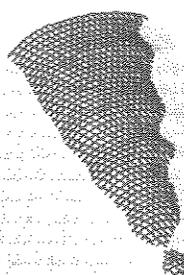
**Figura 5.1 b - Perfil de composição instantânea do n-octano para o caso 2
Influência da razão de refluxo**



**Figura 5.1 c - Perfil de composição instantânea do n-octano para o caso 3
Influência da razão de refluxo**

Nas Figuras 5.2 a, b e c estão representados os perfis de composição instantânea para o n-nonano, (componente com volatilidade relativa intermediária). Nessas Figuras, pode-se realmente observar o que ocorre no processo de destilação em batelada. A composição do componente 2 permaneceu pequena durante a retirada do produto 1 (rico em componente 1) e após o término dessa retirada (desaparecimento do componente 1), a composição do n-

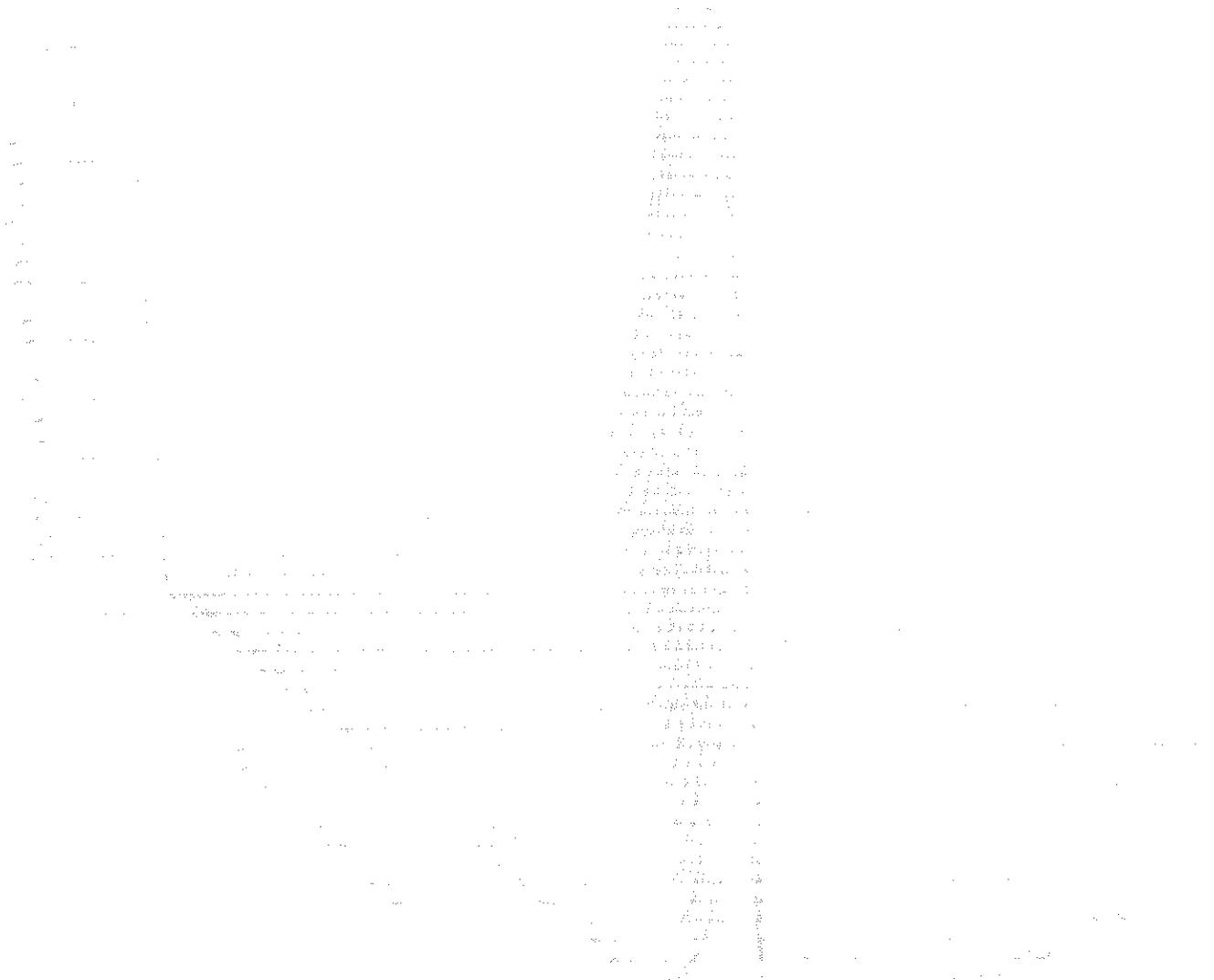
nonano foi aumentando até atingir um valor máximo onde permanece por um tempo formando um patamar.



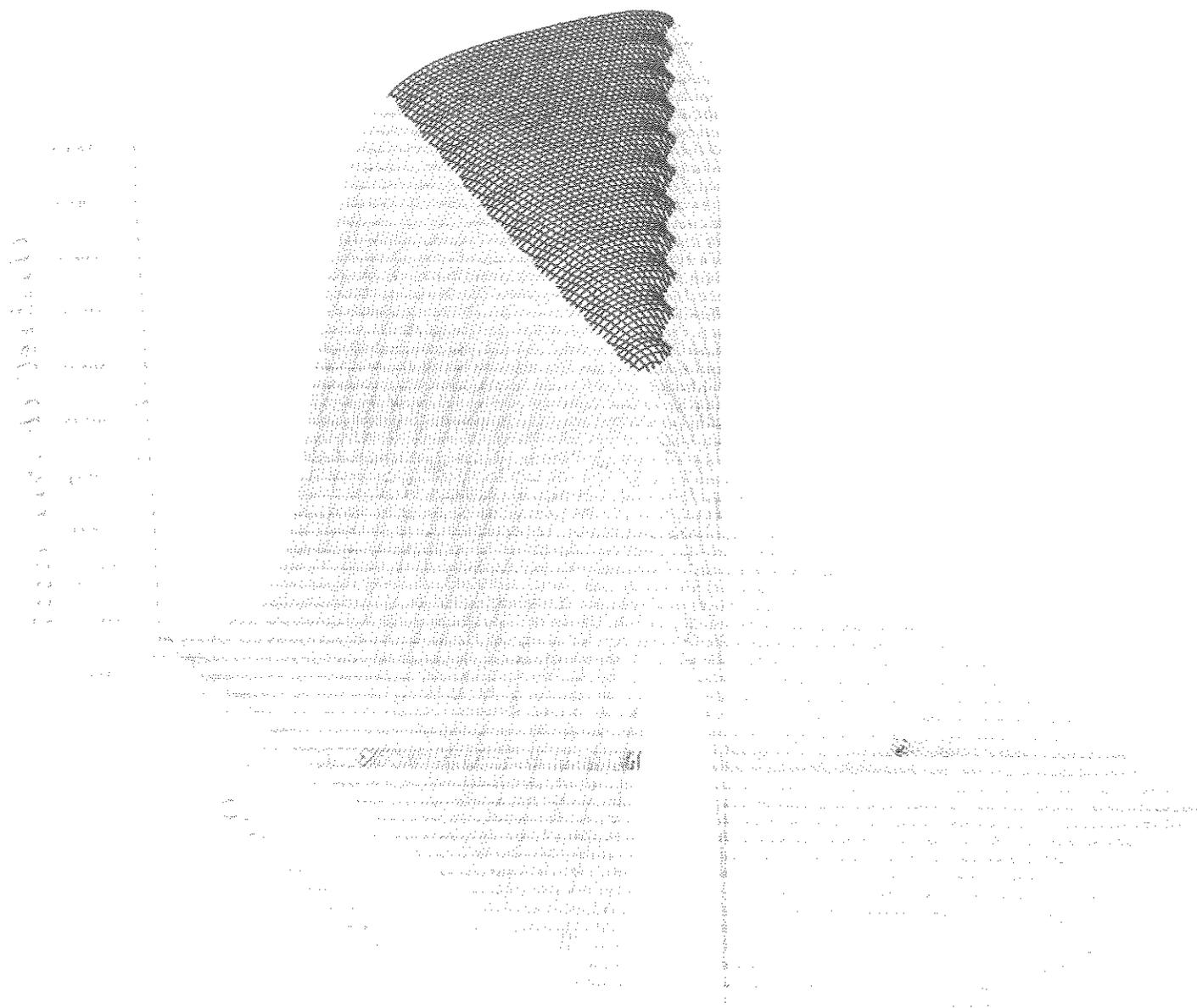
**Figura 5.2 a - Perfil de composição instantânea do n-nonano para o caso 1
Influência da razão de refluxo**

Nesses gráficos todavia, fica difícil observar se estes patamares estão acima da composição especificada para o produto 2, para garantir a produção do mesmo; a existência da outra dimensão (cor) ajuda a resolver este problema. O interessante é que em todos os três

casos, o aumento da razão de refluxo fez com que o valor máximo, onde se forma o patamar, aumente. Novamente, a largura do patamar foi maior para o caso onde a composição inicial era mais rica em componente 2 (caso 3), menor para o caso 1 e praticamente inexistente para o caso 2 (pobre em n-nonano). Para confirmar a retirada dos produtos desejados, analisa-se, a seguir, os gráficos de composição acumulada do n-octano e do n-nonano.



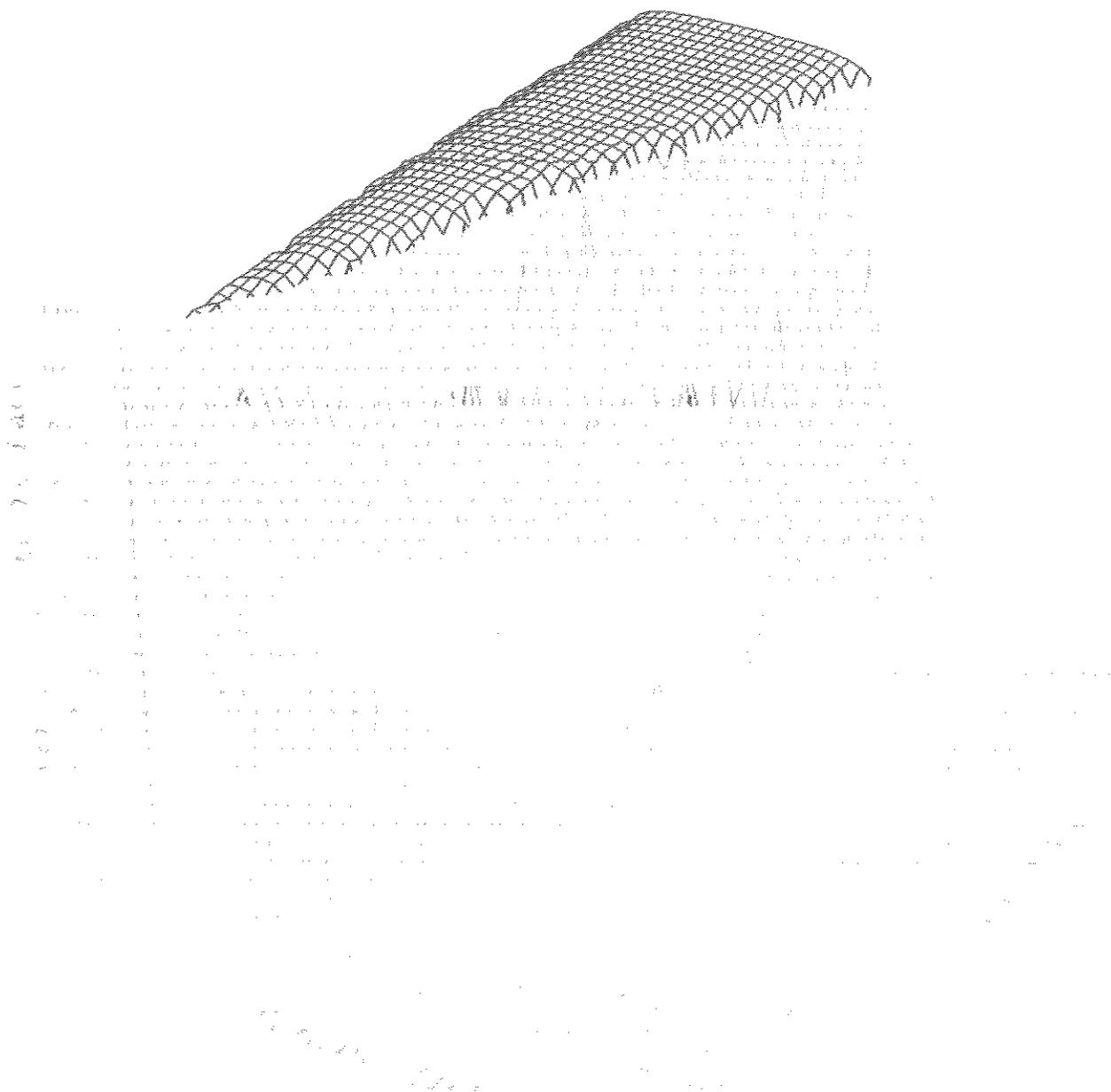
**Figura 5.2 b - Perfil de composição instantânea do n-nonano para o caso 2
Influência da razão de refluxo**



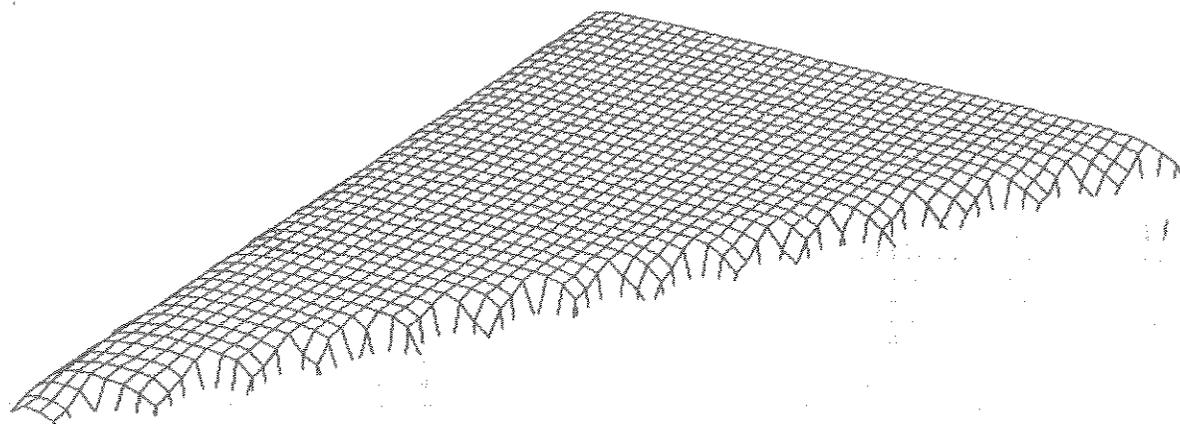
**Figura 5.2 c - Perfil de composição instantânea do n-nonano para o caso 3
Influência da razão de refluxo**

Como feito anteriormente, primeiro mostra-se o perfil de composição acumulada do n-octano nas Figuras 5.3 a, b e c. para os três casos, respectivamente. A similaridade destes perfis com os de composição instantânea é bem grande para este componente, apenas os patamares são um pouco maiores e a queda da composição é mais brusca. As quedas bruscas que aparecem nas Figuras 5.3 a, b e c são devido à troca do tanque de estocagem (término da

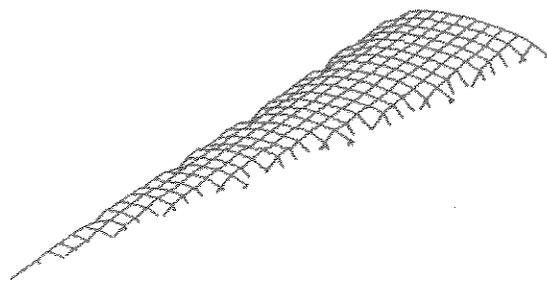
retirada do produto dentro da especificação), que ocasiona a rápida mudança da composição acumulada.



**Figura 5.3 a - Perfil de composição acumulada do n-octano para o caso 1
Influência da razão de refluxo**



**Figura 5.3 b - Perfil de composição acumulada do n-octano para o caso 2
Influência da razão de refluxo**



**Figura 5.3 c - Perfil de composição acumulada do n-octano para o caso 3
Influência da razão de refluxo**

Para o componente 2 (n-nonano), Figuras 5.4 a, b e c, a similaridade já não é a mesma, porém com estes gráficos pode-se garantir que houve a retirada do produto, devido à existência do patamar, que agora, sem dúvida, está acima da composição especificada.

Comparando-se os gráficos para os três casos, observa-se que o aparecimento do patamar ocorreu para uma razão de refluxo mais baixa justamente para o caso com composição inicial mais rica em componente 2. No caso 1, a obtenção do produto 2 só foi possível para $RR \geq 8$ e para o caso 3 o patamar apareceu para $RR \geq 5$. Para o caso 2 não houve formação do patamar, portanto a separação do componente 2 dentro da especificação desejada não foi possível na faixa estudada de razão de refluxo ($1 \leq RR \leq 15$).

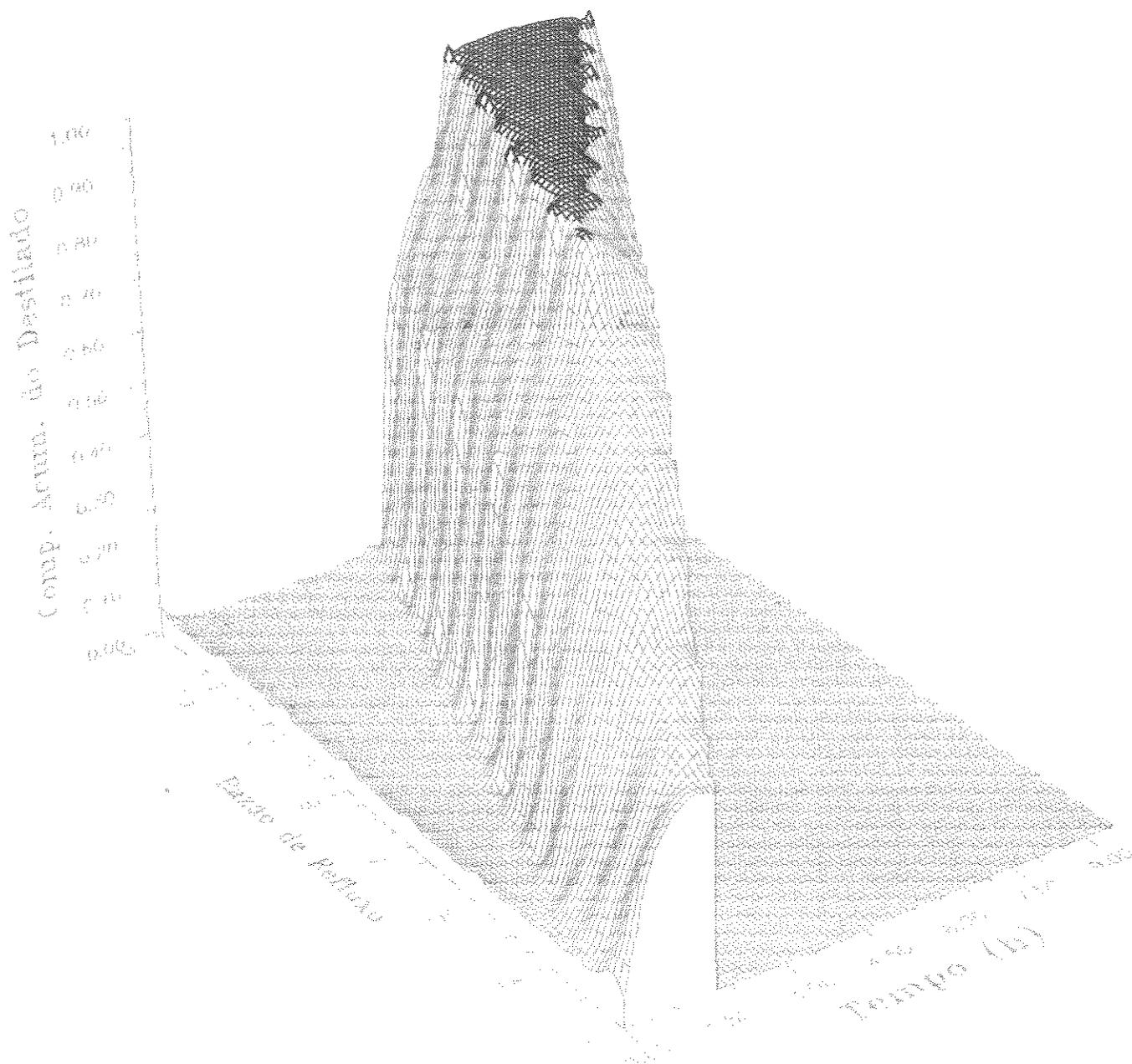
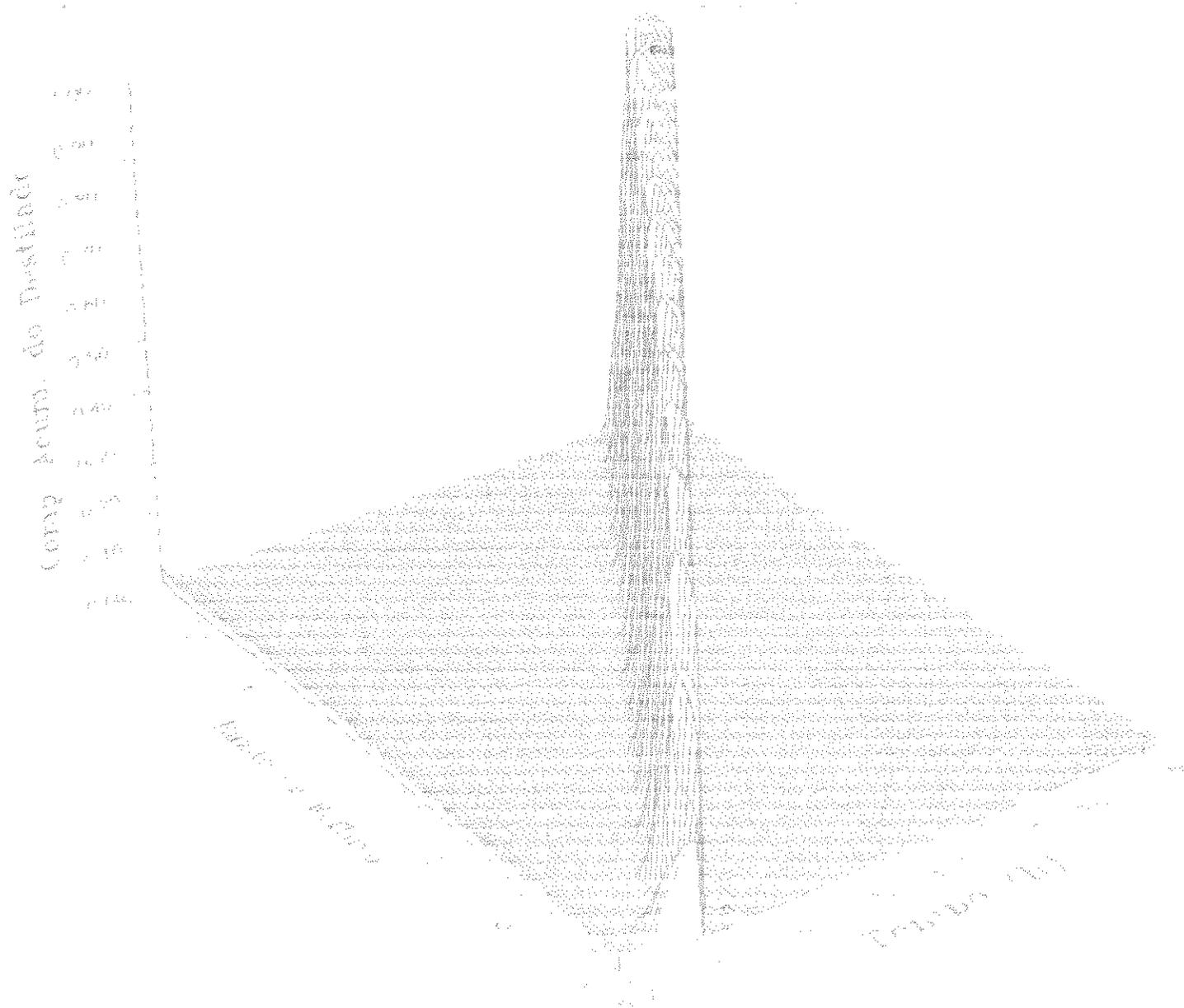
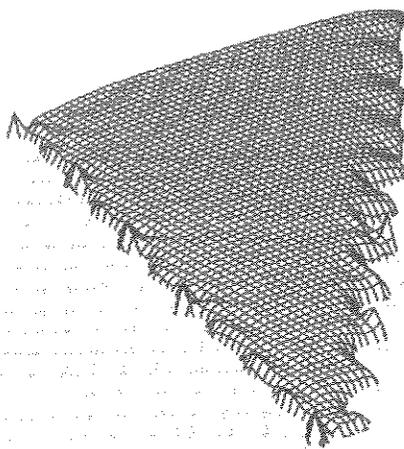


Figura 5.4 a - Perfil de composição acumulada do n-nonano para o caso 1
Influência da razão de refluxo



**Figura 5.4 b - Perfil de composição acumulada do n-nonano para o caso 2
Influência da razão de refluxo**



**Figura 5.4 c - Perfil de composição acumulada do n-nonano para o caso 3
Influência da razão de refluxo**

Outra variável importante de ser analisada é a composição no refeedor, para isso também é conveniente se utilizar gráficos tri-dimensionais para gerar superfícies de resposta. Os comportamentos do componente 1 (n-octano) e do componente 3 (n-decano) para os três casos foram similares, isto é, tendência a queda a partir do valor da composição inicial para o componente 1 e tendência ao aumento a partir do valor da composição inicial para o componente 3. Isso é mostrado nas Figuras 5.5 a e b para o caso 1.



Figura 5.5 a - Perfil de composição do n-octano no refervedor para o caso 1
Influência da razão de refluxo

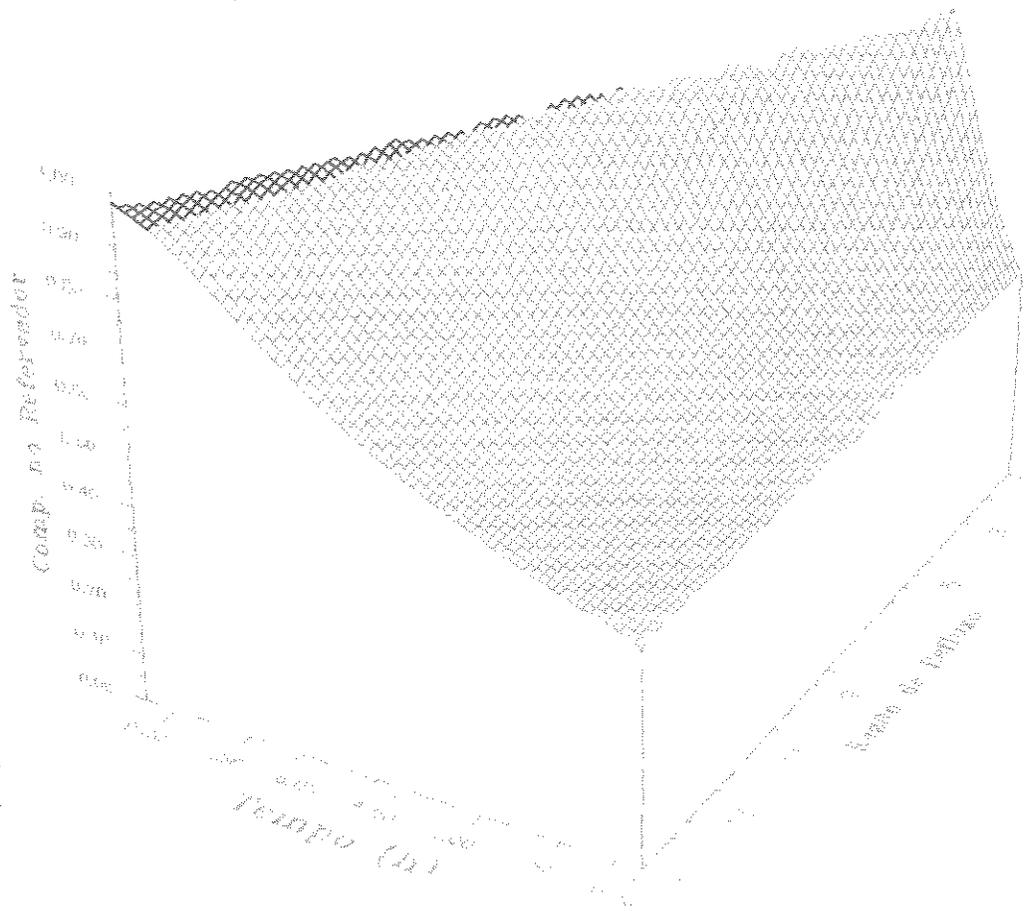


Figura 5.5 b - Perfil de composição do n-decano no refervedor para o caso 1
Influência da razão de refluxo

O componente que apresentou comportamento mais interessante foi justamente o componente intermediário em volatilidade. As Figuras 5.6 a, b e c mostram os perfis de composição no retervedor para o componente 2. Facilmente observa-se a formação de um patamar, principalmente no caso 1 e no caso 2 esse patamar se mantém, enquanto ocorre a retirada do produto 1 (rico em componente 1 / n-octano) para os três casos. Para o caso 2, rico em n-octano o patamar é maior, decrescendo com a diminuição da composição inicial do n-octano. No caso 3 onde a presença do n-octano é pequena o patamar também foi bem pequeno, demonstrando a pequena faixa de RR com produção de produto 1. Não se pode afirmar que quanto maior o patamar maior a produtividade, mas sim que quando existe o patamar, ocorre produção do referido produto.

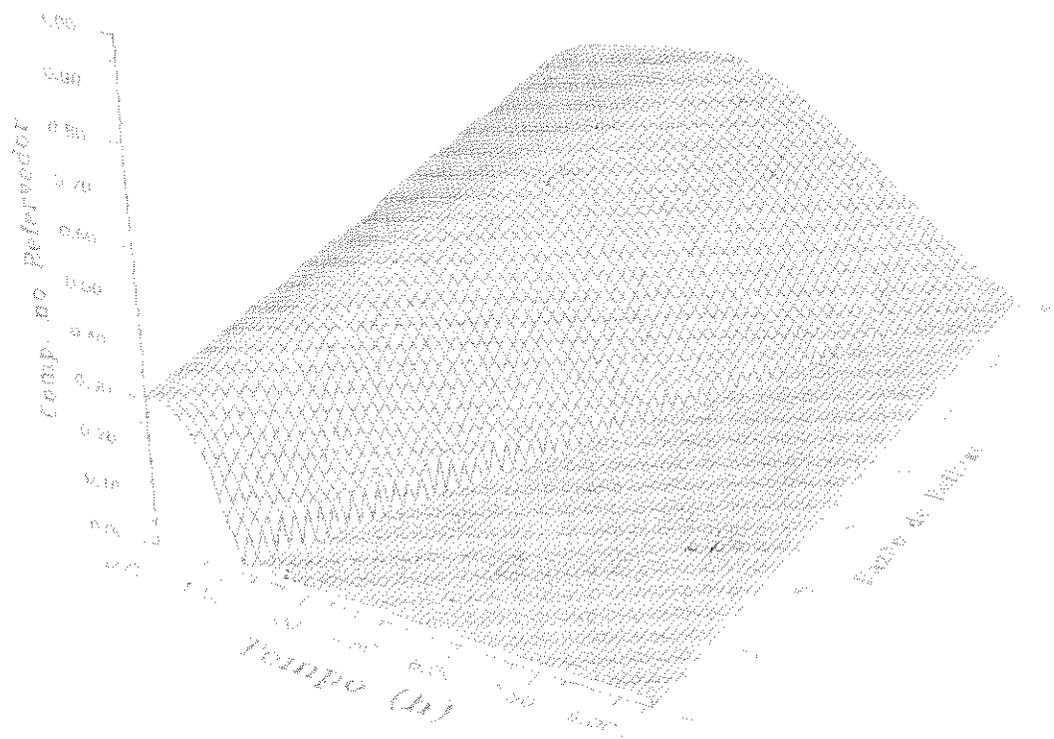
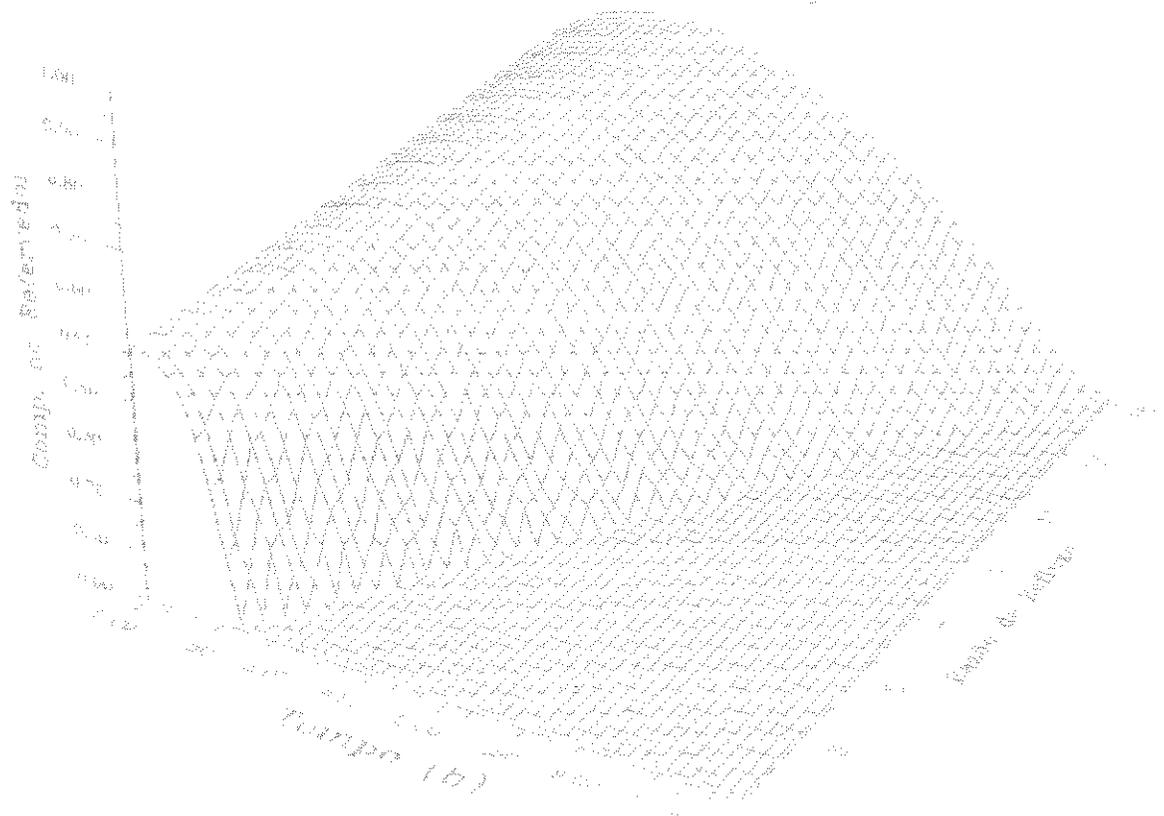


Figura 5.6 a - Perfil de composição do n-nonano no retervedor para o caso 1
Influência da razão de refluxo



**Figura 5.6 b - Perfil de composição do n-nonano no refovedor para o caso 2
Influência da razão de refluxo**



**Figura 5.6 c - Perfil de composição do n-nonano no refovedor para o caso 3
Influência da razão de refluxo**

Até o momento foram analisados os perfis de composição para a operação que considerou o calor fornecido à mistura no refeedor constante. Agora será estudada outra política de operação de maneira a poder se comparar com a anterior.

5.2.2 Taxa de Destilado Constante

Neste caso, a taxa de destilado saindo do tambor de refluxo foi mantida constante. A mistura selecionada foi a mesma utilizada anteriormente (n-octano/ n-nonano/ n-decano). Os três casos de composição da carga inicial também são os mesmos. Todos os outros dados operacionais apresentados na Tabela 5.1 para a situação anterior são os mesmos. Especificou-se para a taxa do destilado o valor de 20 kg-mol/ h.

Pelo fato de se usar a taxa de destilado constante ao longo da destilação em batelada, diferentemente da situação anterior (Q_R constante), a batelada terá um tempo de duração similar, porém a vazão de vapor (calor trocado no refeedor) será diferente para todas as simulações (razão de refluxo e composição de carga inicial). Se o mesmo refeedor (design) fosse utilizado, para possibilitar a maior transferência de calor, seria necessário aumentar a vazão de vapor de aquecimento, mas se o design do refeedor não permitir o aumento necessário, a mudança da pressão de saturação do vapor será requerida de forma a aumentar a diferença de temperatura, que levará a uma maior transferência de calor. Nestas simulações, quanto maior a razão de refluxo, maior deverá ser o consumo horário de vapor de aquecimento.

Novamente serão analisados os perfis de composição instantânea e acumulada no destilado e de composição no refeedor para os três casos de composição da carga inicial (1- 0,30 / 0,30 / 0,40; 2- 0,60 / 0,10 / 0,30 e 3- 0,2 / 0,5 / 0,3), e a cor vermelha representará regiões com composição acima da especificada para o produto desejado.

Inicialmente se avalia a composição instantânea do destilado para a octano, mostrada nas Figuras 5.7 a, b e c para os três casos. Pode-se observar a formação de um patamar de composição nas três figuras. Quanto maior a presença do octano na carga inicial mais largo foi este patamar. Como a taxa de destilado é constante pode-se afirmar que quanto maior for o patamar maior a obtenção do produto desejado. Para o caso 1 (Figura 5.7 a) nota-se que esta largura é quase a mesma para $RR \geq 8$, já para o caso 2 (Figura 5.7 b) isso ocorre para $RR \geq 5$, e para o caso 3 (Figura 5.7 c) pobre em octano, para $RR \geq 12$. Pode-se sugerir, então, que estas razões de refluxo sejam as razões de refluxo ótimas prática para obtenção do produto rico em n-octano, para cada um dos casos, isto é, a partir destas razões de refluxo a

recuperação dos componentes praticamente torna-se quase constante. Quanto mais rica a carga inicial em octano mais largo foi o patamar e com uma menor razão de refluxo esta largura tornou-se constante, isto é, a partir desta razão de refluxo a obtenção do produto especificado (produtividade) fica praticamente a mesma, sem grandes diferenças.

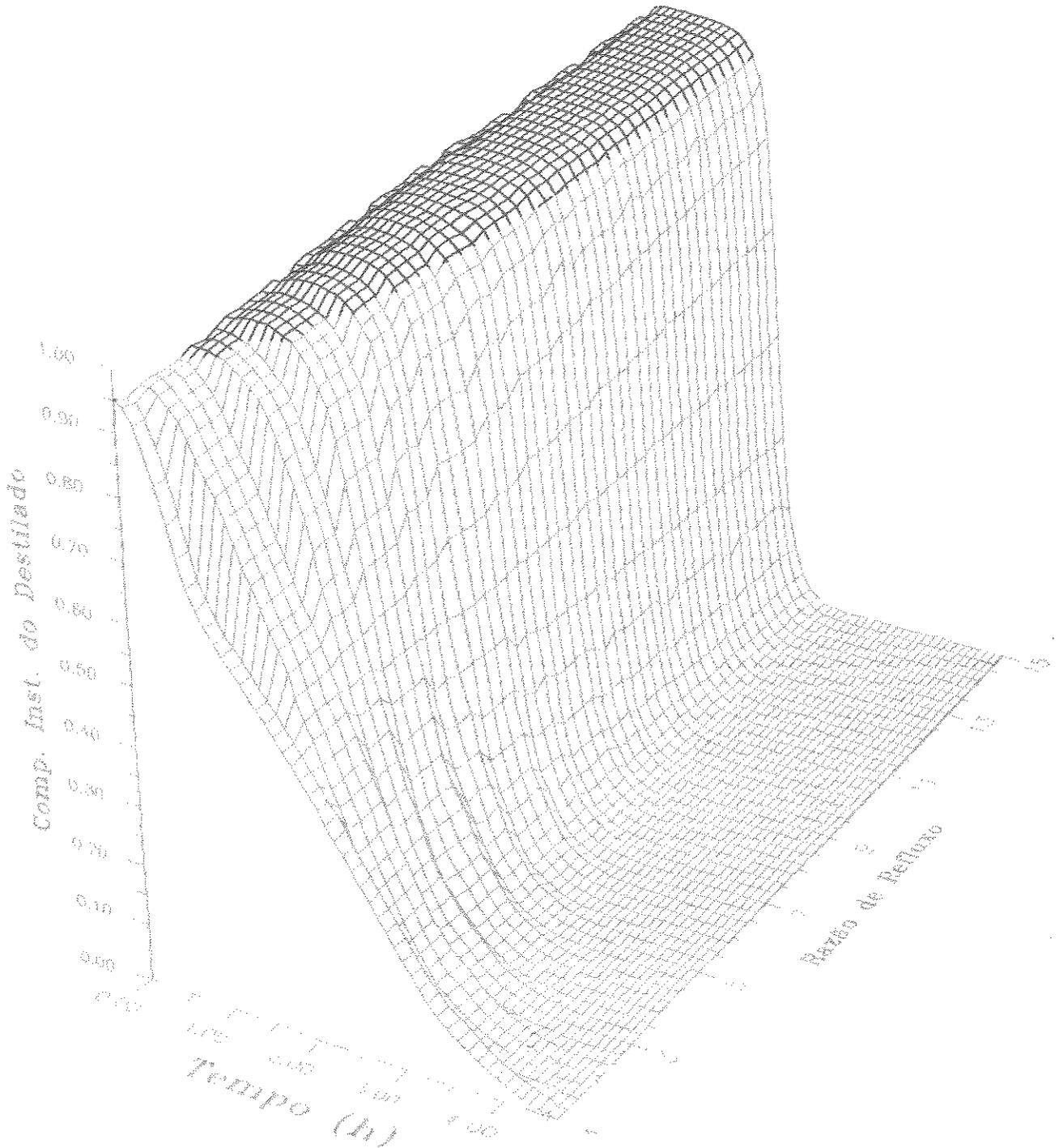


Fig. 5.7 a - Perfil de composição instantânea do n-octano para o caso 1 - D constante
Influência da razão de refluxo

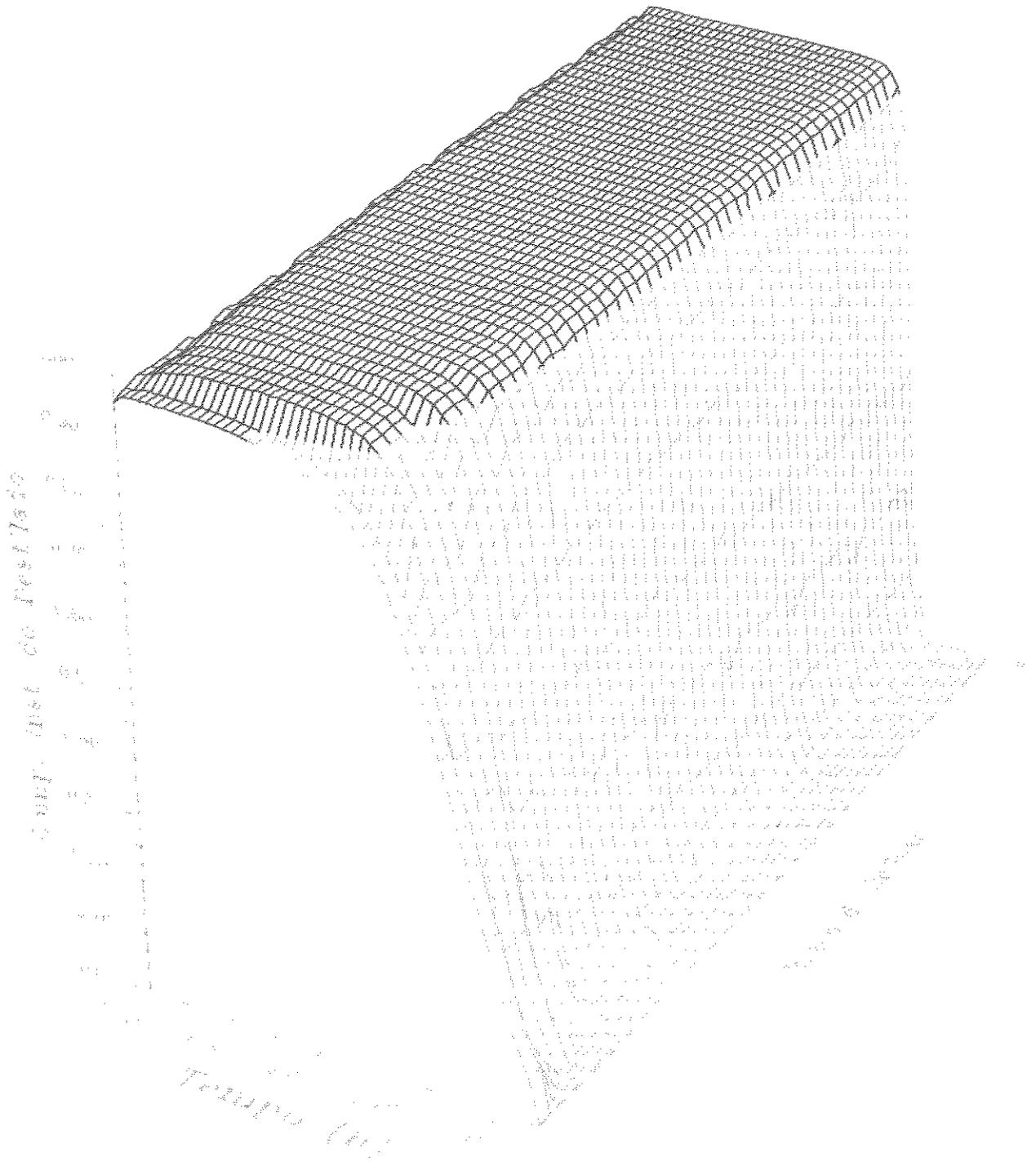
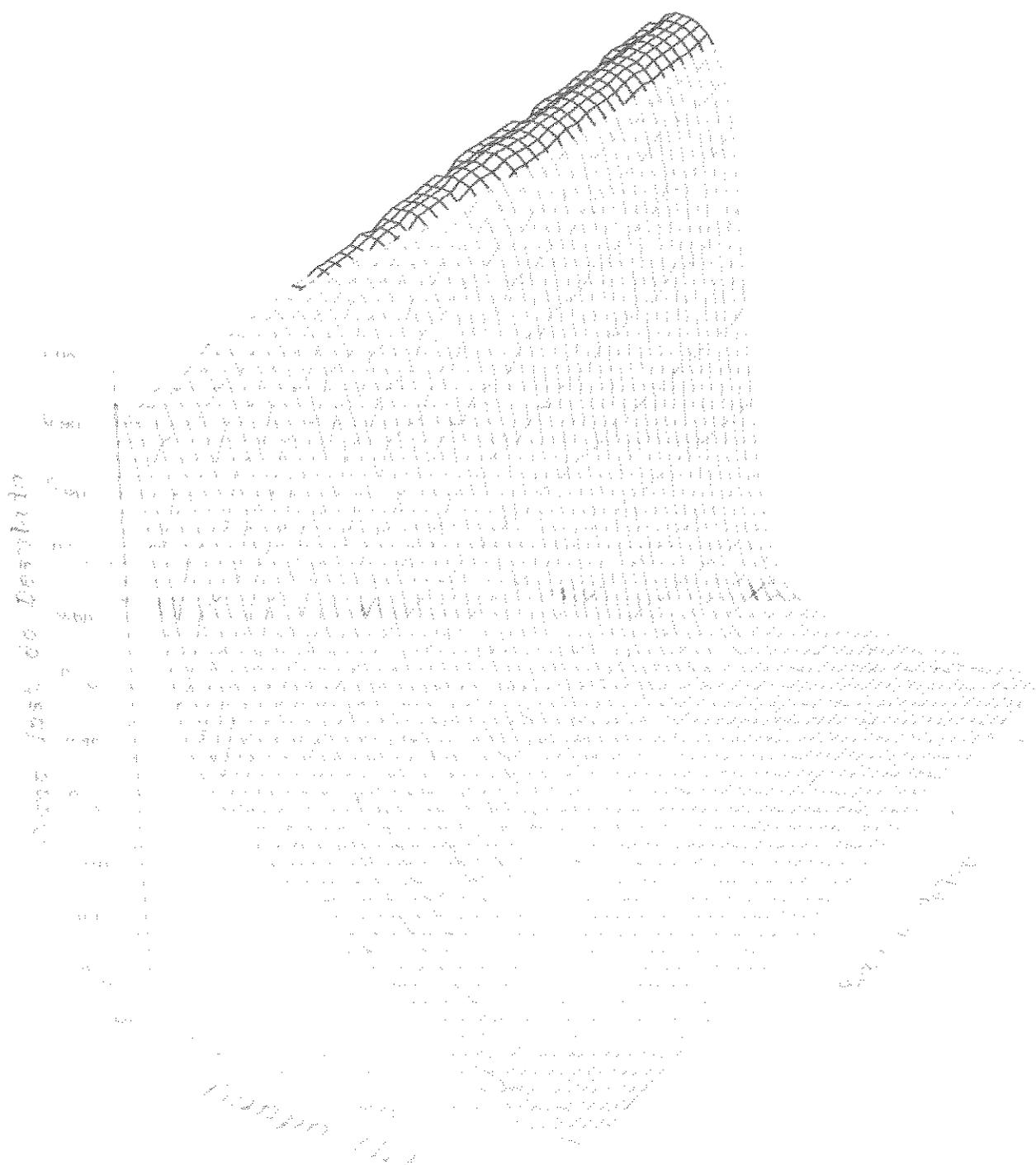


Fig. 5.7 b - Perfil de composição instantânea do n-octano para o caso 2 - D constante
Influência da razão de refluxo



**Fig. 5.7 c - Perfil de composição instantânea do n-octano para o caso 3 - D constante
Influência da razão de refluxo**

Isto sem dúvida fica bem claro nas Figuras 5.8 a , b e c onde a composição do octano acumulada do destilado é apresentada. Nestas figuras também torna-se possível observar que a produção ocorre para $RR \geq 3$, para $RR \geq 1$ e para $RR \geq 5$ para os três casos, respectivamente.

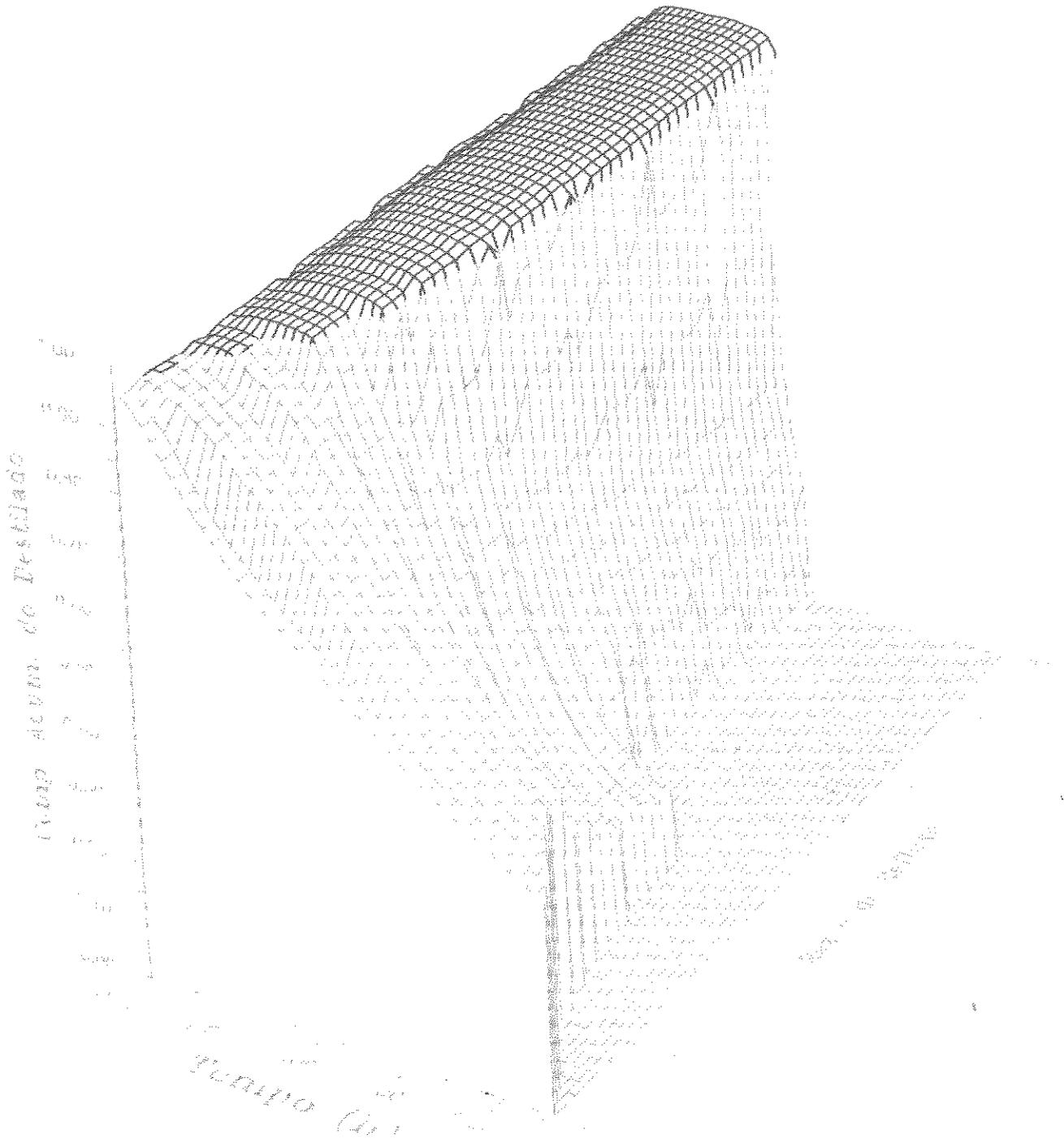
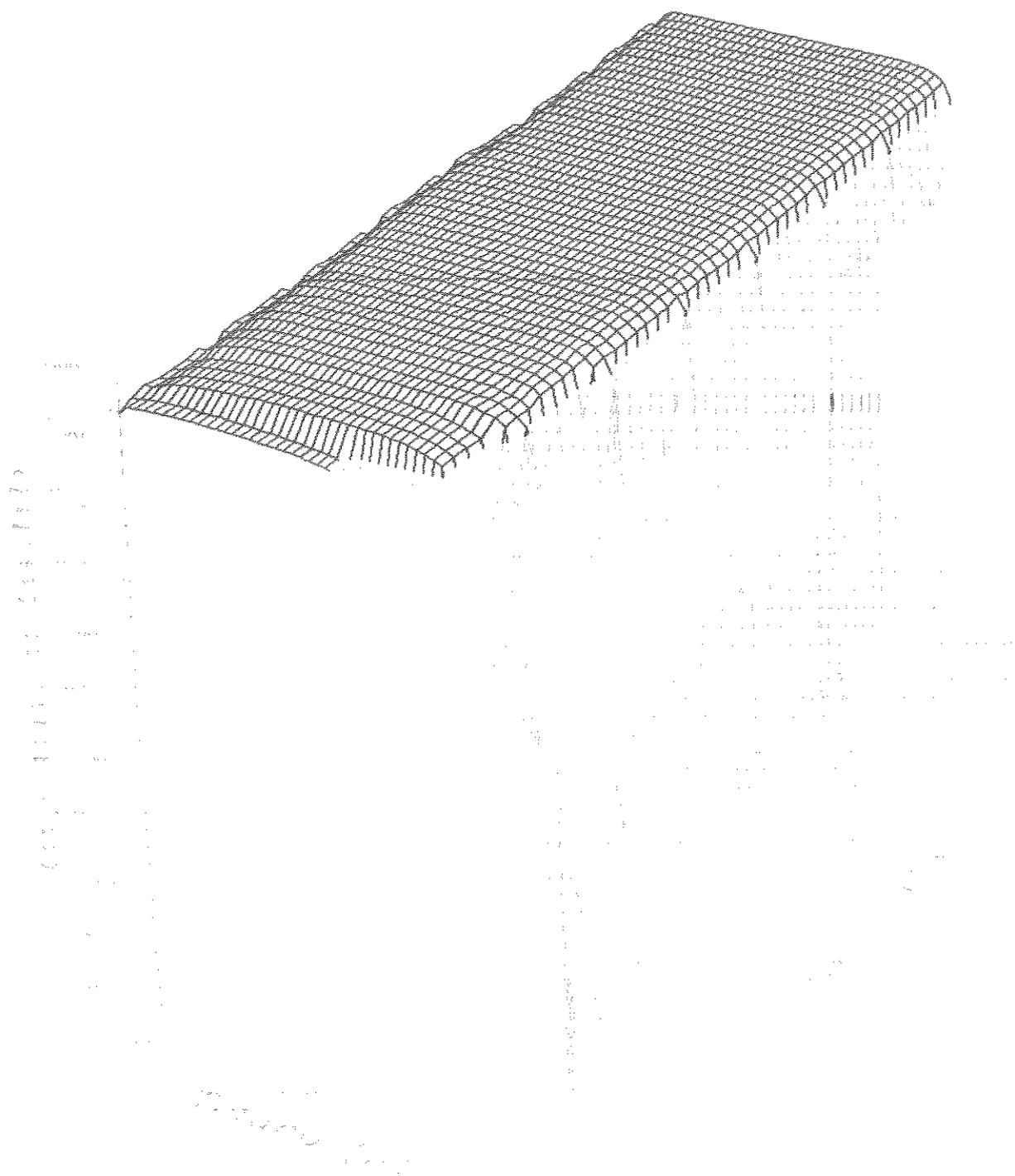


Fig. 5.8 a - Perfil de composição acumulada do n-octano para o caso 1 - D constante
Influência da razão de refluxo



**Fig. 5.8 b - Perfil de composição acumulada do n-octano para o caso 2 - D constante
Influência da razão de refluxo**

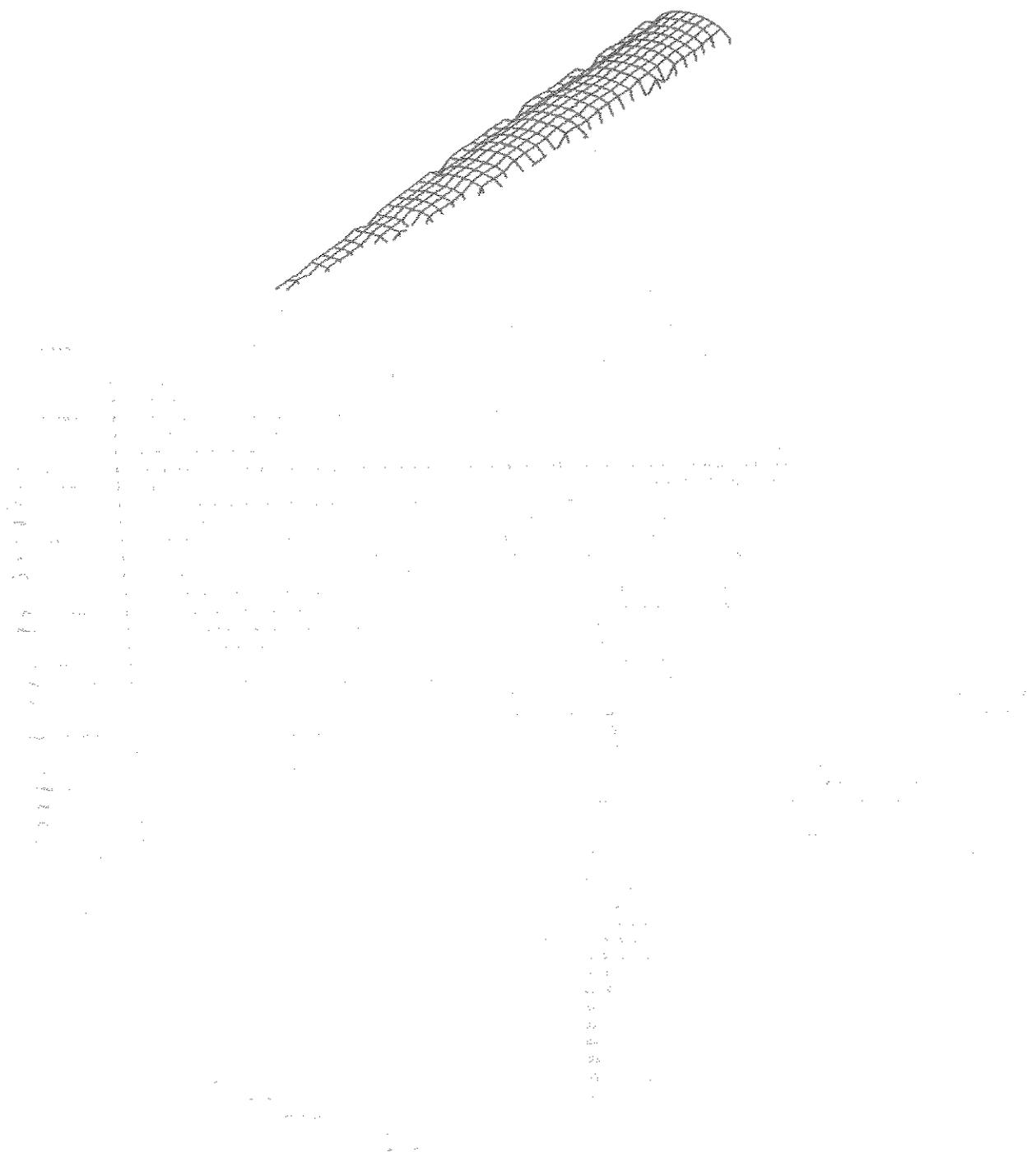


Fig. 5.8 c - Perfil de composição acumulada do n-octano para o caso 3 - D constante
Influência da razão de refluxo

Os perfis mais interessantes que foram obtidos, foram os de composição instantânea e acumulada do nonano no destilado. A tendência observada foi similar aos mesmos perfis para a situação anterior (Q_R constante), porém a visualização ficou bem melhor e a influência da razão de refluxo tornou-se muito mais clara na obtenção do produto especificado rico em n-

nonano. Nas Figuras 5.9 a, b e c estão apresentados os perfis de composição instantânea do n-nonano no destilado para os três casos, respectivamente.

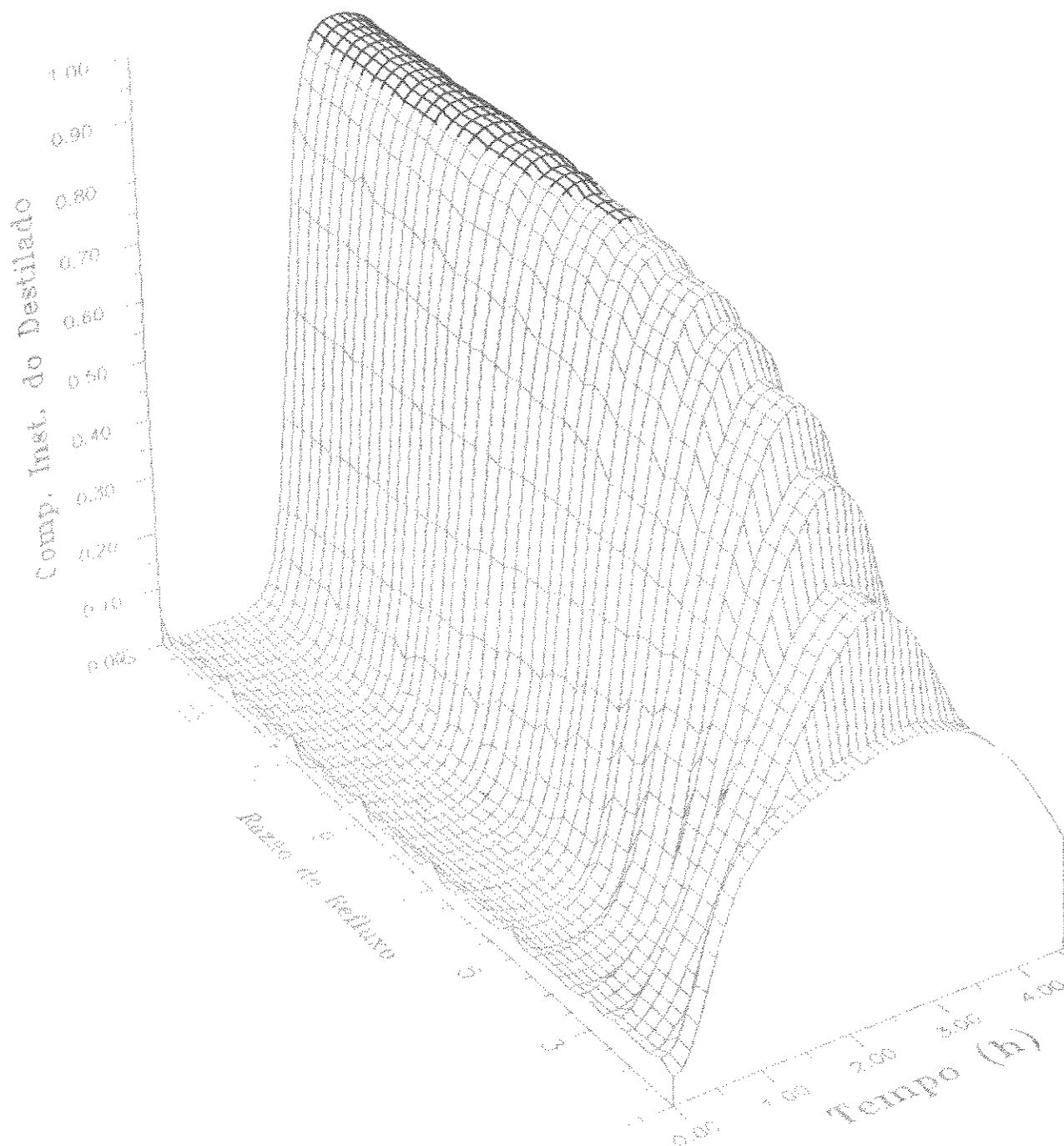


Fig. 5.9 a - Perfil de composição instantânea do n-nonano para o caso 1 - D constante
Influência da razão de refluxo

Nas Figuras 5.9 a e 5.9 c (caso 1 e caso 3), pode-se observar a formação do patamar de composição instantânea, analogamente ao octano, quanto maior a composição da carga

inicial, maior o patamar. A existência do mesmo garante a produção, e diferentemente de quando Q_R é constante, a maior largura indica uma maior produtividade. Para o caso 2 (composição inicial rica em n-octano), não se formou o patamar, pelo menos acima da composição especificada, aliás esta composição não foi atingida. No caso 1 (Figura 5.9 a) o aparecimento do patamar ocorreu para $RR \geq 8$ e no caso 3 (Fig. 5.9 c) para $RR \geq 5$.

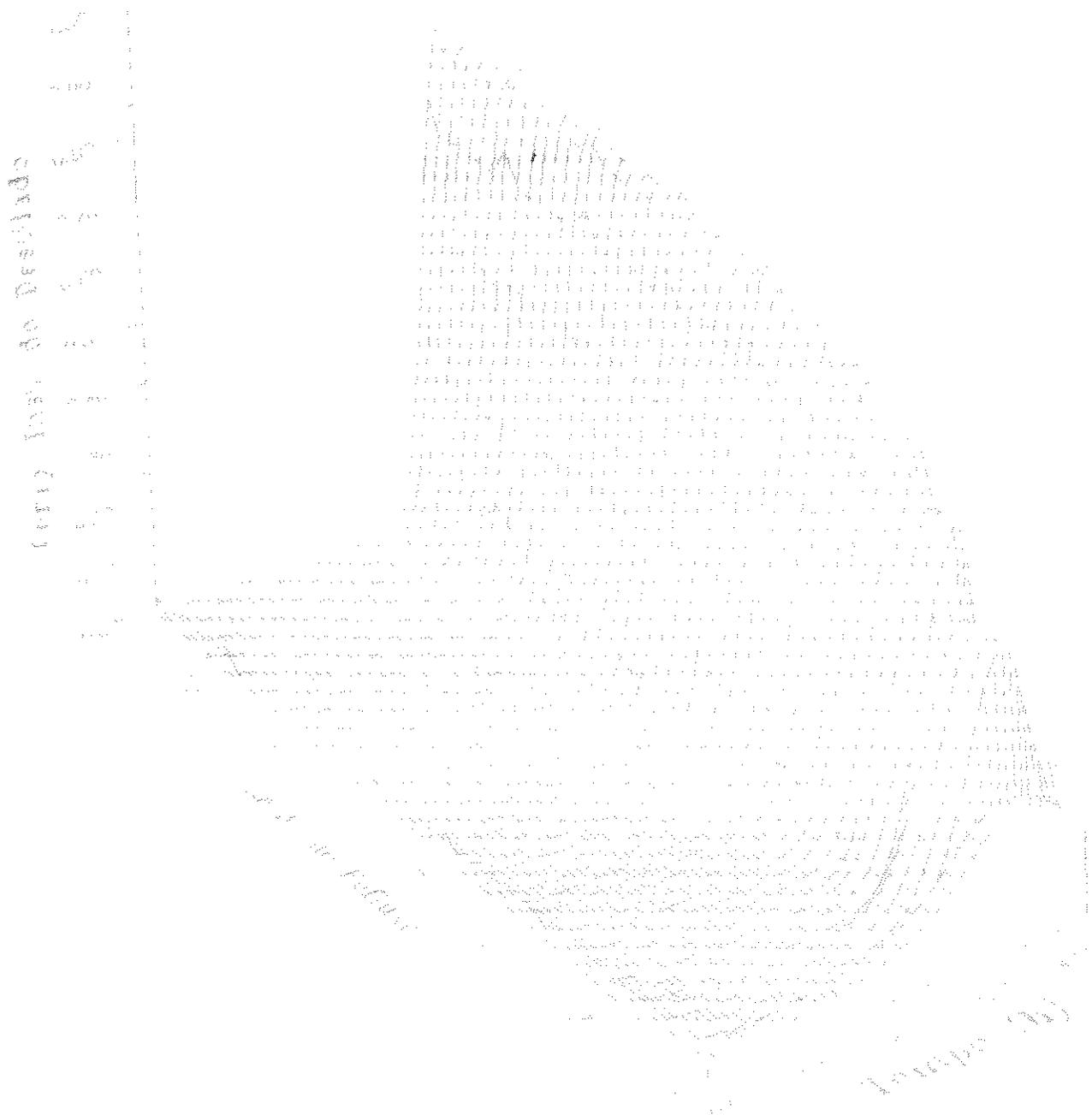


Fig. 5.9 b - Perfil de composição instantânea do n-nonano para o caso 2 - D constante
Influência da razão de refluxo

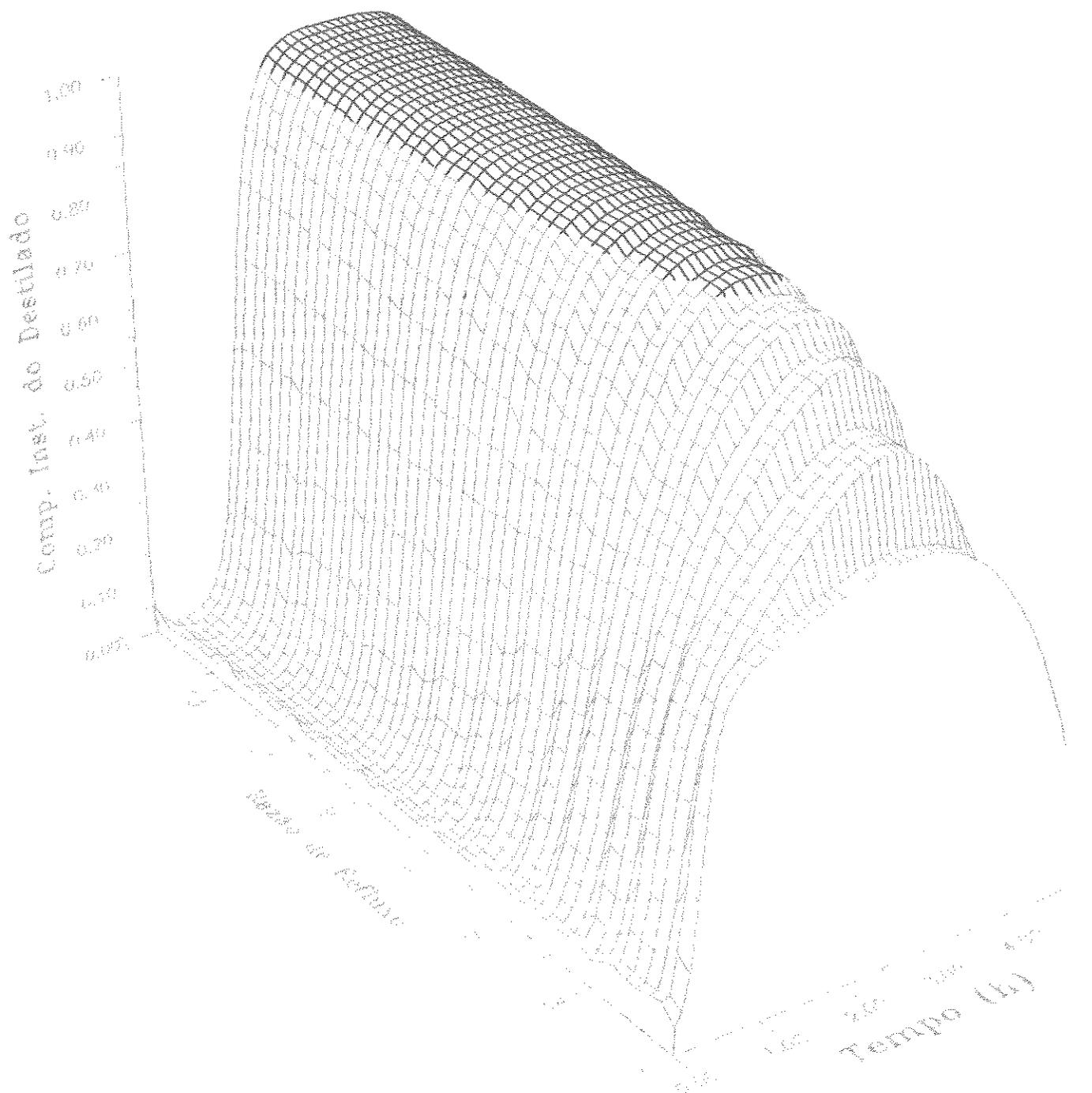


Fig. 5.9 c - Perfil de composição instantânea do n-nonano para o caso 3 - D constante
Influência da razão de refluxo

Nas Figuras 5.10 a, b e c onde a composição acumulada do nonano é mostrada, a faixa (início) de obtenção do produto especificado fica muito mais clara que nos gráficos anteriores, porque os patamares que indicam a produção se destacam, sobressaindo-se as regiões onde

não se obtém o produto desejado. Na Figura 5.10 a (caso 1) comprova-se a produção para $RR \geq 8$, na Figura 5.10 b (caso 2) a não existência do produto e na Figura 5.10 c (caso 3) a produção para $RR \geq 5$. Novamente a maior largura do patamar representa a maior recuperação do nonano (formação do produto desejado), isto é, maior tempo durante o qual a composição ficou acima da composição especificada.

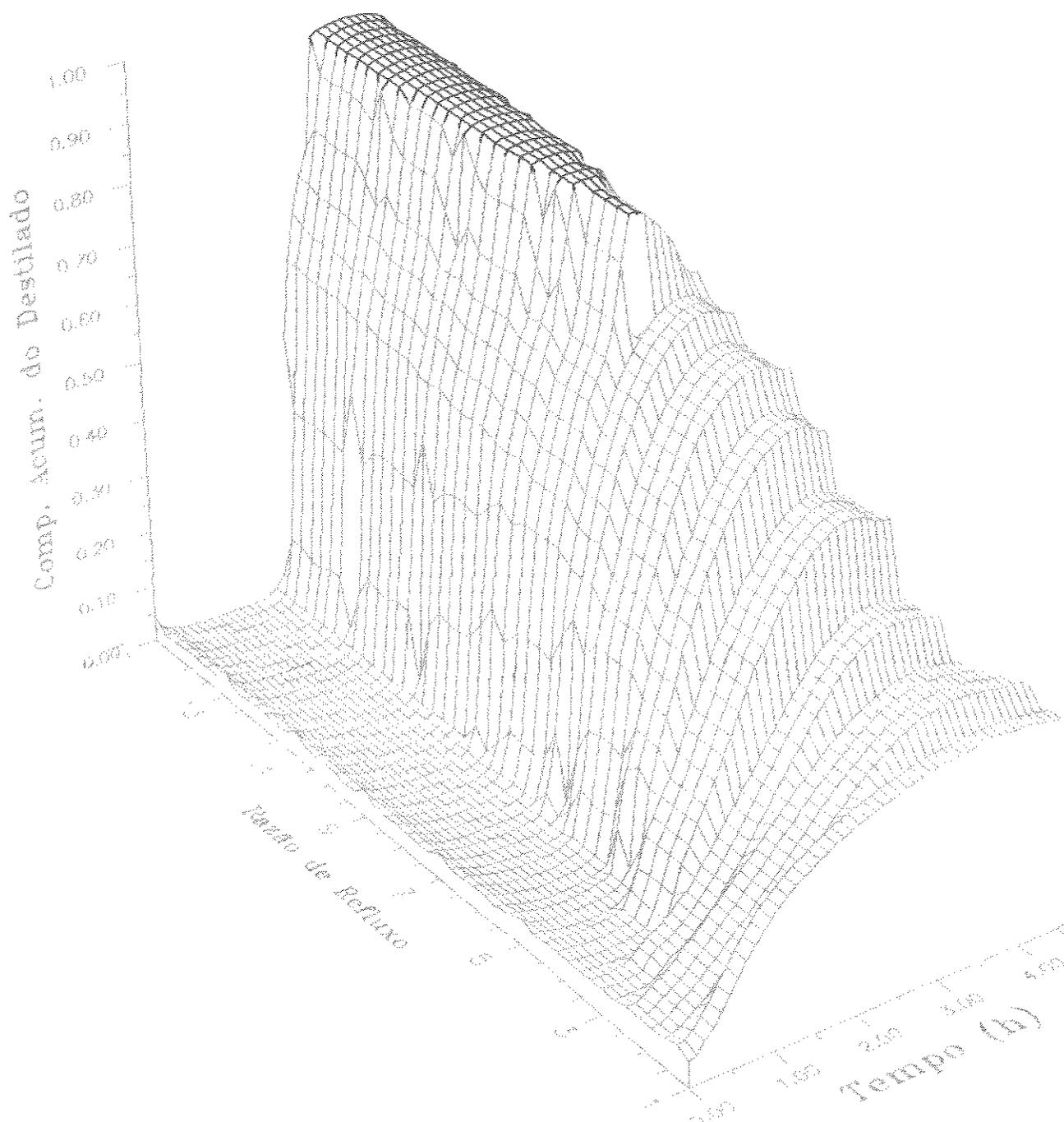


Fig. 5.10 a - Perfil de composição acumulada do n-nonano para o caso 1 - D constante
Influência da razão de refluxo

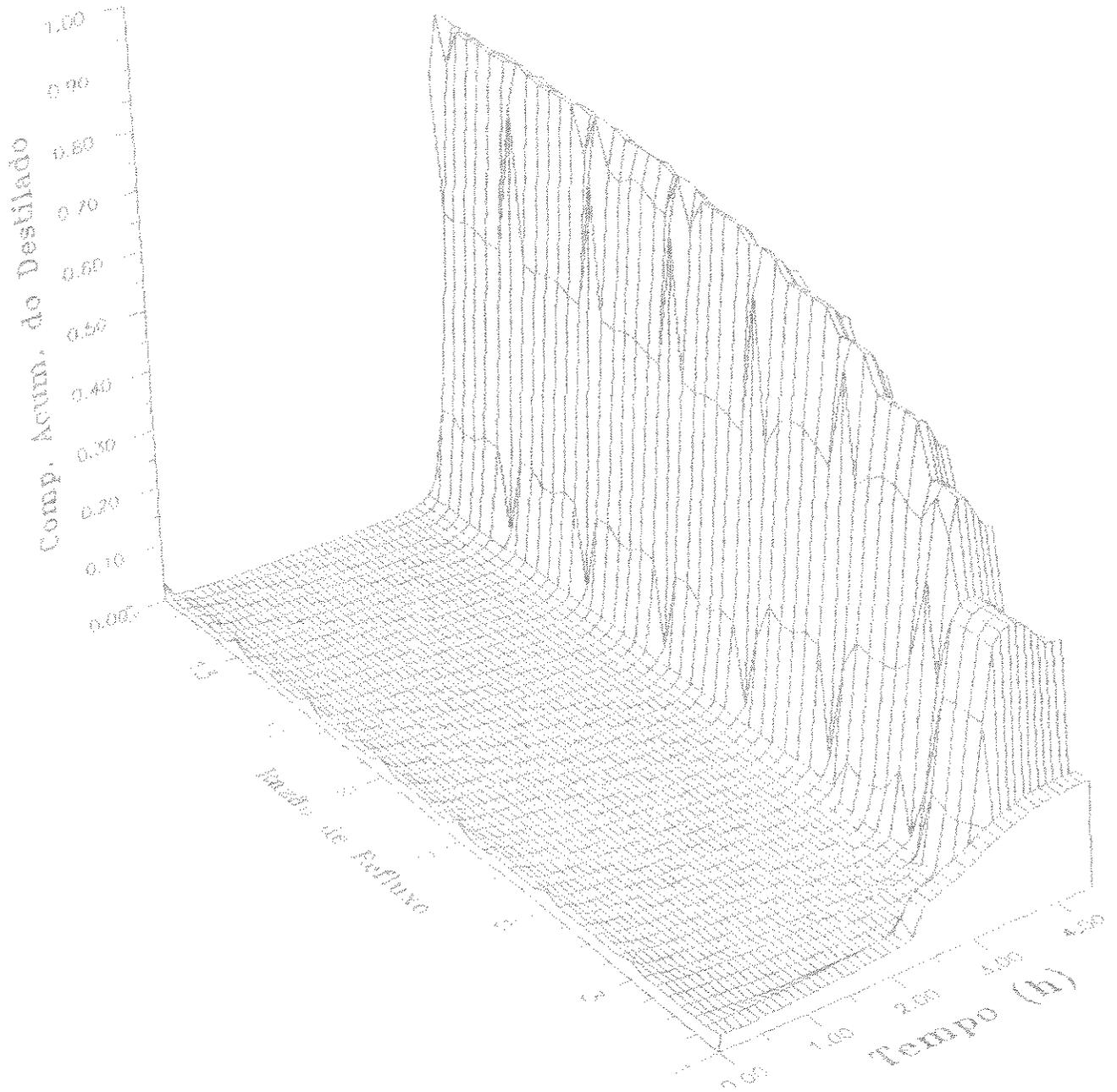


Fig. 5.10 b - Perfil de composição acumulada do n-nonano para o caso 2 - D constante
Influência da razão de refluxo

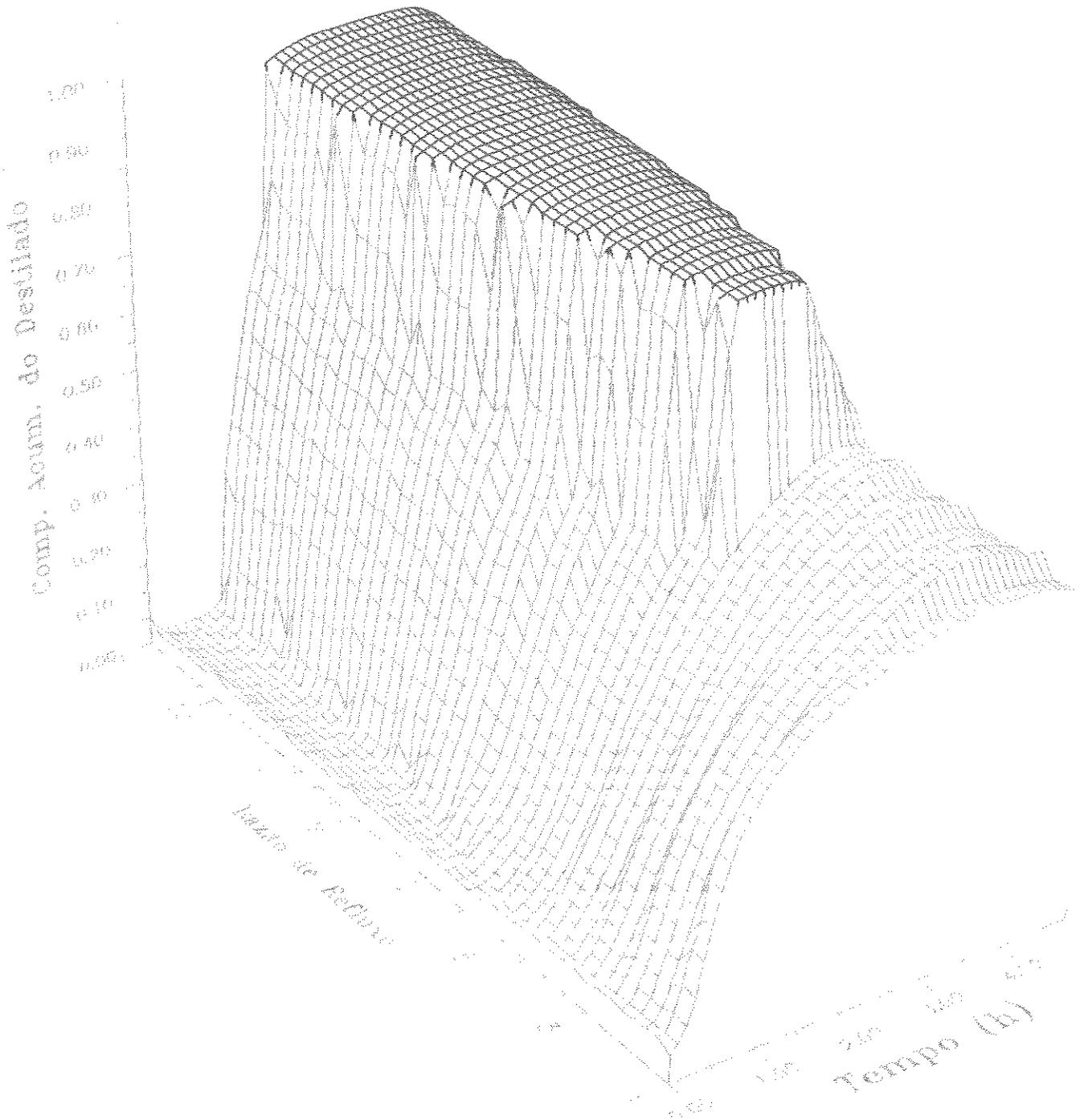


Fig. 5.10 c - Perfil de composição acumulada do n-nonano para o caso 3 - D constante
Influência da razão de refluxo

Para finalizar este estudo, analisa-se os perfis das composições dos 3 componentes no refeedor. Nas Figuras 5.11 a e b mostra-se o perfil de composição do octano e do decano no refeedor. O comportamento foi bastante similar aos perfis para Q_R constante.

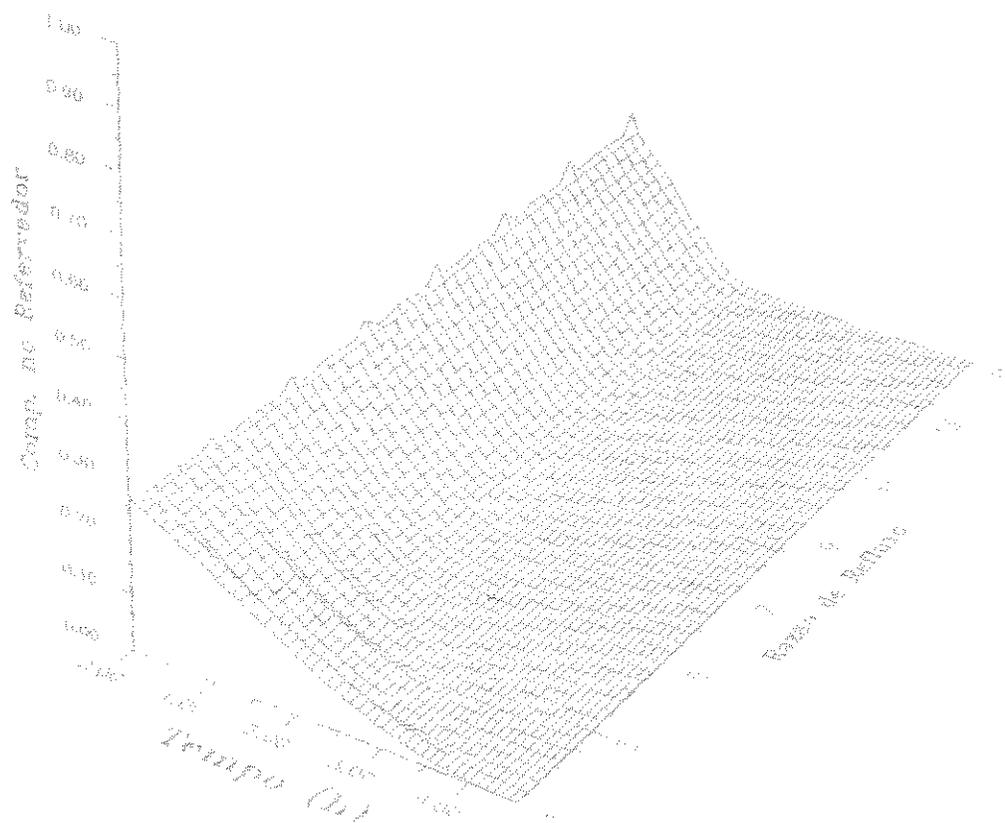


Fig. 5.11 a - Perfil de composição do n-octano no refeedor para o caso 1 - D constante
Influência da razão de refluxo

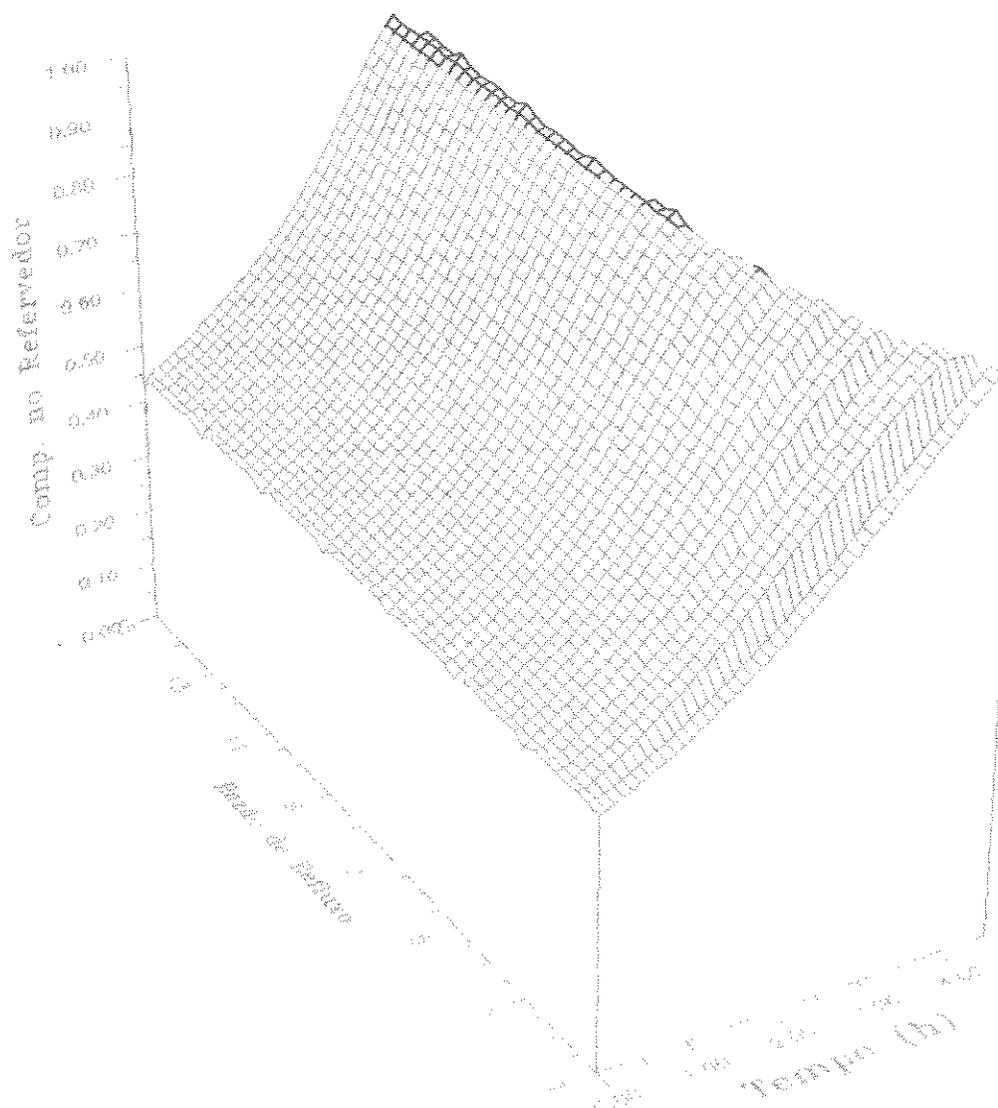


Fig. 5.11 b - Perfil de composição do n-decano no refervedor para o caso 1 - D constante
Influência da razão de refluxo

Já o comportamento da composição do nonano no refervedor foi um pouco diferente. Na operação a Q_R constante um pequeno patamar se formou durante a retirada do produto rico em octano. Quando a taxa de destilado foi considerada constante ocorreu a elevação contínua da composição até um valor máximo que depois decaiu rapidamente, como pode ser observado nas Figuras 5.12 a, b e c.

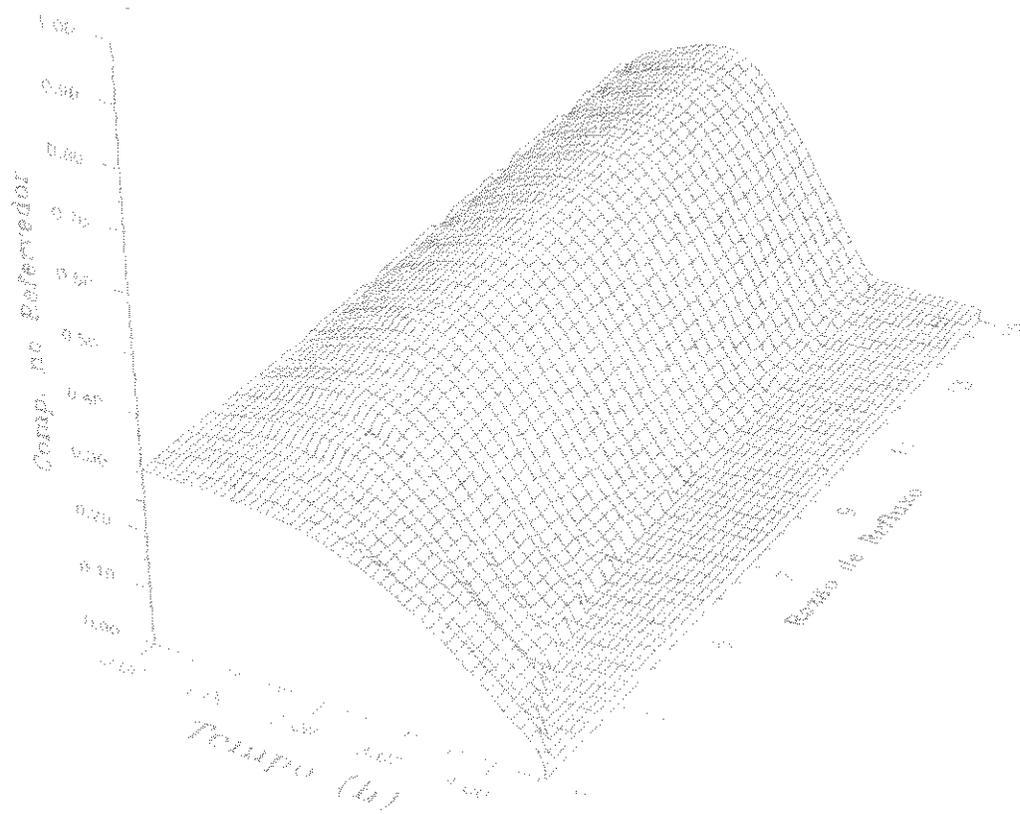


Fig. 5.12 a - Perfil de composição do n-nonano no refervedor para o caso 1 - D constante
Influência da razão de refluxo

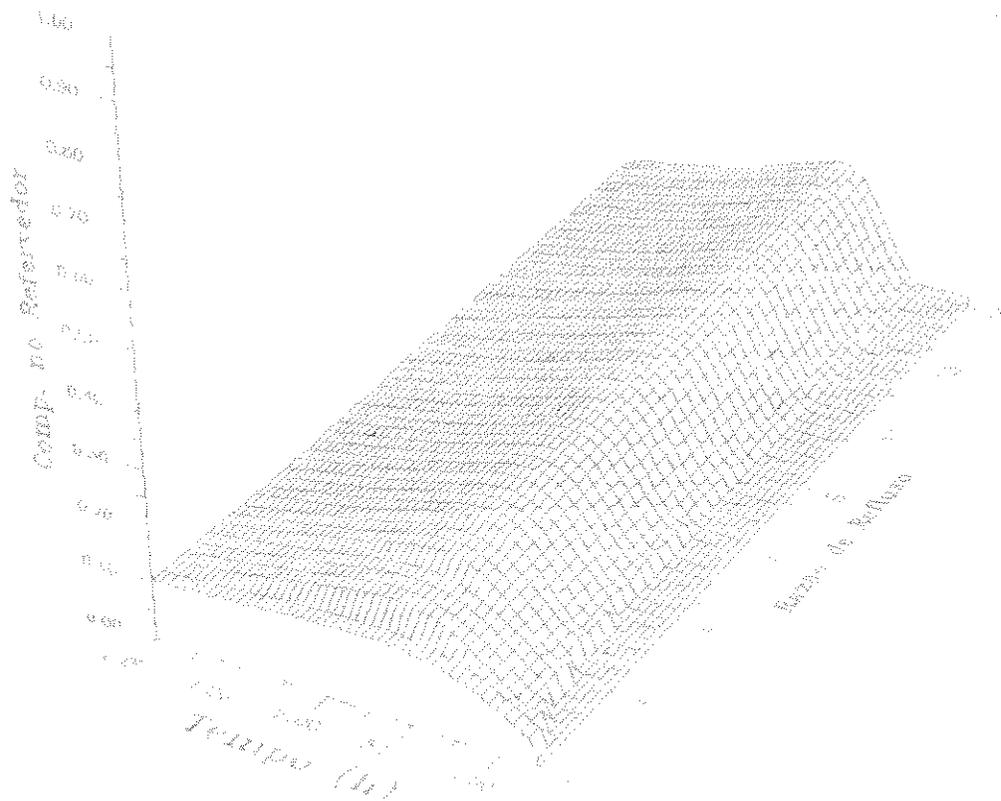


Fig. 5.12 b - Perfil de composição do n-nonano no refervedor para o caso 2 - D constante
Influência da razão de refluxo

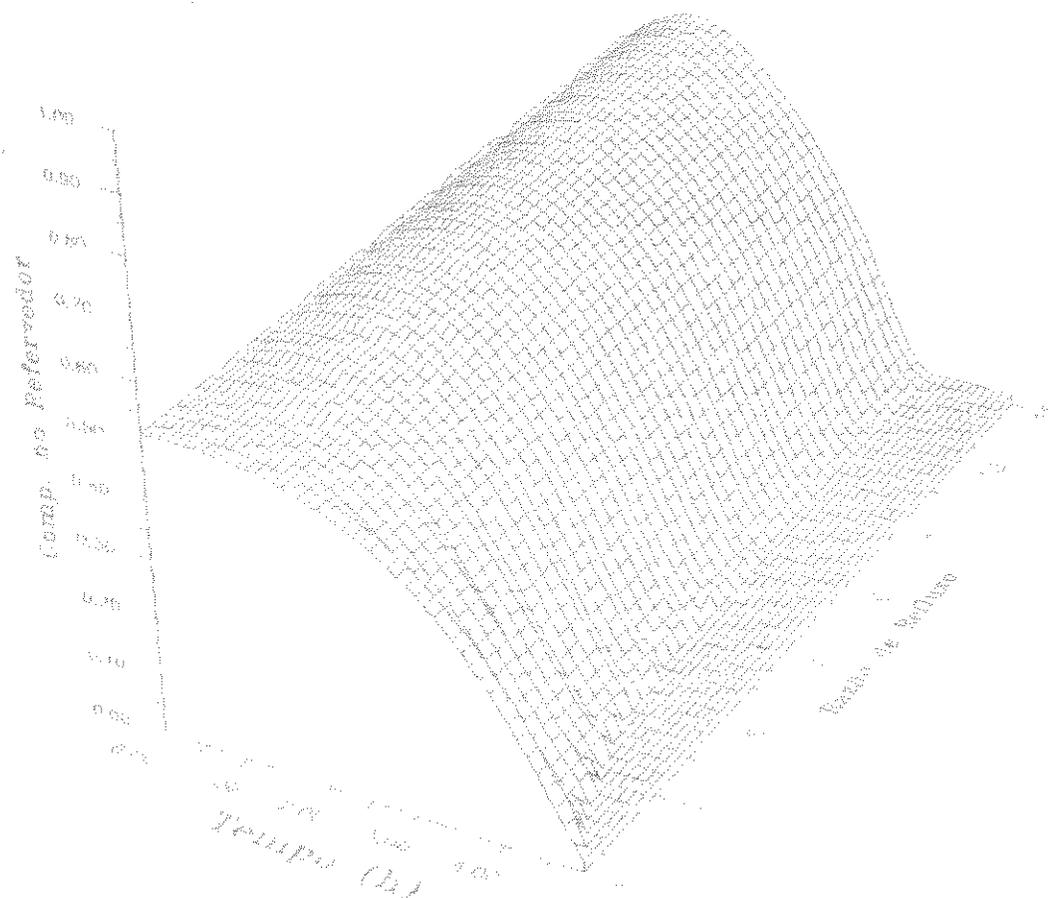


Fig. 5.12 c - Perfil de composição do n-nonano no refeedor para o caso 3 - D constante
Influência da razão de refluxo

A comparação entre dois tipos de operação usando perfis de composição não foi a única realizada neste estudo, também foram comparadas as recuperações dos componentes para cada razão de refluxo e composição da carga inicial. Nas Tabelas 5.2 a, b e c são apresentadas as recuperações dos componentes nos produtos desejados para os três casos de composição da carga inicial e os dois tipos de operação (taxa de destilado constante - Dconst. e calor fornecido à mistura no refeedor constante - Qconst.).

Após o estudo dos perfis, a análise da obtenção do produto fica bem facilitada. Pode-se notar na Tabela 5.2 os valores máximos da recuperação obtida para cada um dos produtos. Observa-se também que após certo valor da razão de refluxo, a obtenção de determinados produtos não foi muito influenciada, isto é, a produção não aumentou consideravelmente após certos valores da razão de refluxo. Estes valores confirmam a análise da largura do patamar feita anteriormente e são as razões de refluxo ótimas práticas para cada um dos casos estudados.

Tabela 5.2 - Recuperação dos componentes nos produtos usando os dois modos de operação.

a) Caso 1 ($z = 0,30/0,30/0,40$)

RR	D const. CASO 1			Q const. CASO 1		
	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)
1,0	5,322	0,000	38,707	5,342	0,000	39,057
2,0	9,726	0,000	59,829	9,824	0,000	59,937
3,0	30,062	0,000	72,080	29,664	0,000	71,997
4,0	61,678	0,000	79,759	61,733	0,000	79,449
5,0	76,081	0,000	84,777	76,036	0,000	84,621
6,0	82,840	0,000	88,017	82,954	0,000	87,950
7,0	86,573	0,000	90,216	86,623	0,000	90,196
8,0	88,972	20,273	91,735	88,979	20,271	91,745
9,0	90,604	36,206	92,888	90,574	36,547	92,824
10,0	91,658	44,999	93,603	91,721	44,845	93,652
11,0	92,524	50,606	94,174	92,601	50,688	94,202
12,0	93,203	55,015	94,617	93,260	54,646	94,652
13,0	93,777	58,092	95,008	93,727	57,795	94,986
14,0	94,176	60,527	95,254	94,204	60,422	95,238
15,0	94,503	62,178	95,506	94,519	62,120	95,499

b) Caso 2 ($z = 0,60/0,10/0,30$)

RR	D const. CASO 2			Q const. CASO 2		
	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)
1,0	64,500	0,000	60,656	65,053	0,000	60,988
2,0	94,053	0,000	74,771	94,003	0,000	75,216
3,0	97,456	0,000	82,240	97,477	0,000	82,222
4,0	98,511	0,000	86,208	98,512	0,000	86,257
5,0	98,985	0,000	89,015	98,976	0,000	88,843
6,0	99,204	0,000	90,706	99,219	0,000	90,621
7,0	99,343	0,000	91,776	99,349	0,000	91,748
8,0	99,433	0,000	92,652	99,433	0,000	92,662
9,0	99,481	0,000	93,249	99,476	0,000	93,286
10,0	99,502	0,000	93,759	99,500	0,000	93,781
11,0	99,524	0,000	94,107	99,519	0,000	94,138
12,0	99,544	0,000	94,439	99,538	0,000	94,383
13,0	99,549	0,000	94,590	99,557	0,000	94,640
14,0	99,554	0,000	94,782	99,559	0,000	94,837
15,0	99,569	0,000	94,940	99,573	0,000	95,005

c) Caso 3 ($z = 0,20/0,50/0,30$)

RR	D const. CASO 3			Q const. CASO 3		
	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)
1,0	3,298	0,000	34,561	3,191	0,000	35,034
2,0	4,232	0,000	55,717	4,193	0,000	55,988
3,0	6,044	0,000	70,215	5,972	0,000	70,401
4,0	9,527	0,000	79,174	9,040	0,000	79,145
5,0	15,210	36,287	84,323	15,107	35,836	84,152
6,0	26,386	49,672	87,530	26,058	49,376	87,477
7,0	40,712	57,231	89,396	40,853	57,158	89,385
8,0	52,945	63,145	90,819	52,965	63,160	90,839
9,0	61,676	67,256	91,721	61,619	67,003	91,640
10,0	67,426	70,266	92,354	67,596	70,474	92,416
11,0	71,739	73,040	92,889	71,698	72,766	93,313
12,0	74,846	74,605	93,254	74,994	74,390	93,298
13,0	77,332	75,806	93,553	77,243	75,634	93,604
14,0	79,154	76,979	93,809	79,236	76,842	93,866
15,0	80,629	77,872	94,033	80,684	77,821	94,020

Além da produtividade, também se analisou o consumo total de energia, a fim de averiguar se ocorre alguma diferença apreciável entre os dois tipos de operação. Não se encontrou nenhuma diferença considerável entre as duas operações em relação a este consumo. Nas Tabelas 5.3 a, b e c são mostrados os consumos de energia total (Q_{total}) para cada simulação e para os 2 tipos de operação. Nestas Tabelas também são apresentados os consumos de vapor médio horário no refeedor (Q_R) para taxa de destilado constante. Não se deve esquecer que quando a taxa de destilado foi considerada constante ($D_{const.}$), se o refeedor fosse o mesmo, talvez a pressão do vapor de aquecimento devesse ser alterada, além das necessárias mudanças de vazão para garantir a transferência de calor requerida.

Para a escolha do melhor tipo de operação, deve-se levar em conta, além das quantidades produzidas, o consumo de energia durante o processo, pois dele dependerá a escolha do tipo de operação a ser utilizado. Industrialmente fica muito mais fácil operar a coluna mantendo o calor fornecido ao reboiler constante. Outro fato que não deve ficar de fora desta análise, é que quanto maior for o calor fornecido no refeedor e maior a razão de refluxo, maiores serão as vazões de líquido e vapor que passam na coluna, assim se a mesma não tiver sido dimensionada para suportar tais mudanças, poderão ocorrer problemas de inundamento ou de choro nos pratos da coluna, se a coluna for de pratos ou de molhamento do recheio, se esta for de recheio.

Tabela 5.3 - Consumo de energia nas simulações

a) caso1 (0,30/0,30/0,40)

RR	Q const CASO 1			D const CASO 1		
	tempo (h)	Q_R (kJ/h)	Q_{total} (kJ)	tempo (h)	Q_R (kJ/h)	Q_{total} (kJ)
1,00	1,85	3960000,00	7329960,00	4,75	1568263,16	7449250,00
2,00	2,43	3960000,00	9606960,00	4,26	2262731,30	9650549,00
3,00	2,95	3960000,00	11693880,00	3,98	2949279,62	11749930,00
4,00	3,48	3960000,00	13776840,00	3,81	3629733,98	13822027,00
5,00	4,03	3960000,00	15954840,00	3,68	4307118,81	15841583,00
6,00	4,55	3960000,00	18033840,00	3,60	4985744,59	17958652,00
7,00	5,12	3960000,00	20295000,00	3,56	5667838,54	20149166,00
8,00	5,68	3960000,00	22488840,00	3,53	6351055,57	22400173,00
9,00	6,26	3960000,00	24777720,00	3,50	7036049,66	24654318,00
10,00	6,83	3960000,00	27038880,00	3,48	7717670,79	26842059,00
11,00	7,40	3960000,00	29315880,00	3,48	8407840,33	29225653,00
12,00	7,98	3960000,00	31588920,00	3,45	9087648,12	31352386,00
13,00	8,58	3960000,00	33980760,00	3,45	9780425,22	33742467,00
14,00	9,16	3960000,00	36257760,00	3,45	10469224,22	36139762,00
15,00	9,76	3960000,00	38637720,00	3,43	11148530,06	38194864,00

b) caso 2 (0,60/0,10/0,30)

RR	Q const CASO 2			D const CASO 2		
	tempo (h)	Q _R (KJ/h)	Q _{total} (KJ)	tempo (h)	Q _R (KJ/h)	Q _{total} (KJ)
1,00	1,60	3960000,00	6343920,00	4,49	1419807,53	6373516,00
2,00	2,23	3960000,00	8850600,00	4,23	2091785,21	8852435,00
3,00	2,89	3960000,00	11436480,00	4,11	2776538,84	11403245,00
4,00	3,54	3960000,00	14022360,00	4,05	3468898,54	14052508,00
5,00	4,21	3960000,00	16683480,00	4,00	4160836,58	16651668,00
6,00	4,88	3960000,00	19324800,00	3,95	4851632,59	19173652,00
7,00	5,55	3960000,00	21997800,00	3,95	5551097,42	21937937,00
8,00	6,23	3960000,00	24658920,00	3,93	6245515,91	24538632,00
9,00	6,90	3960000,00	27335880,00	3,93	6945416,50	27281596,00
10,00	7,58	3960000,00	30016800,00	3,90	7637111,99	29800011,00
11,00	8,26	3960000,00	32713560,00	3,90	8335862,60	32518200,00
12,00	8,95	3960000,00	35422200,00	3,90	9036503,97	35251402,00
13,00	9,63	3960000,00	38115000,00	3,90	9732651,88	37967075,00
14,00	10,31	3960000,00	40815720,00	3,90	10433338,97	40690022,00
15,00	10,99	3960000,00	43516440,00	3,90	11133103,05	43430235,00

c) caso 3 (0,20/0,50/0,30)

RR	Q const CASO 3			D const CASO 3		
	tempo (h)	Q _R (KJ/h)	Q _{total} (KJ)	tempo (h)	Q _R (KJ/h)	Q _{total} (KJ)
1,00	2,12	3960000,00	8383320,00	5,19	1626510,50	8443216,00
2,00	2,82	3960000,00	11159280,00	4,81	2322528,40	11164394,00
3,00	3,45	3960000,00	13665960,00	4,56	3010412,19	13730490,00
4,00	4,10	3960000,00	16251840,00	4,40	3692721,14	16247973,00
5,00	4,78	3960000,00	18909000,00	4,33	4375173,02	18940124,00
6,00	5,46	3960000,00	21609720,00	4,25	5053323,14	21486730,00
7,00	6,16	3960000,00	24381720,00	4,23	5735423,27	24255105,00
8,00	6,83	3960000,00	27030960,00	4,20	6416344,20	26955062,00
9,00	7,56	3960000,00	29921760,00	4,20	7101506,78	29847633,00
10,00	8,26	3960000,00	32689800,00	4,17	7781552,57	32487982,00
11,00	8,95	3960000,00	35457840,00	4,18	8467808,19	35361567,00
12,00	9,66	3960000,00	38241720,00	4,18	9154747,67	38239381,00
13,00	10,38	3960000,00	41088960,00	4,15	9829145,95	40810614,00
14,00	11,08	3960000,00	43872840,00	4,15	10515353,65	43649233,00
15,00	11,80	3960000,00	46747800,00	4,15	11202027,23	46488413,00

5.3 CONCLUSÕES

Duas estratégias de operação da coluna de destilação em batelada foram utilizadas para a separação de uma mistura ternária com diferentes composições da carga inicial.

O comportamento das composições instantâneas do destilado e no refeedor, e as composições acumuladas do destilado para os três componentes foram comparadas utilizando para isto gráficos tri-dimensionais que possibilita a visualização completa do que acontece no topo e no fundo da coluna, e também como se modificam estes comportamentos quando se altera a composição de carga inicial.

O uso dos gráficos tri-dimensionais, contribuiu para o melhor entendimento do que ocorre com as mudanças da razão de refluxo e da composição da carga inicial. Quando se considerou a taxa de destilado constante, a utilização dos gráficos tri-dimensionais ainda possibilitou analisar qual seria a melhor razão de refluxo a ser empregada para a separação da mistura desejada.

A existência dos patamares de composição instantânea nos gráficos comprova a obtenção dos produtos especificados, no caso D constante quanto maior for este patamar, maior será a quantidade produzida (recuperação do componente desejado).

Quando foram comparadas as quantidades produzidas para as diversas situações propostas, os resultados obtidos para as duas estratégias de operação foram bem próximos, inclusive, os consumos de energia durante a operação. As principais diferenças que ocorrem entre as duas estratégias foram no fluxo de calor no refeedor e no tempo total da destilação em batelada. Portanto, conforme a capacidade do refeedor de uma unidade existente, pode-se operar usando o calor transferido no refeedor constante ou a taxa de destilado constante, de maneira a obter o melhor desempenho da separação.

Capítulo 6

DESTILAÇÃO EM BATELADA INVERTIDA

6.1 INTRODUÇÃO

Uma outra configuração para a destilação em batelada, dita invertida, diferente da estudada até o momento, foi também modelada de forma detalhada. Uma versão do simulador para esta configuração foi elaborada. Os resultados foram comparados com os obtidos anteriormente com a destilação em batelada dita convencional para a mistura ternária n-octano/n-nonano/n-decano.

6.2 O PROCESSO

O processo estudado nos capítulos anteriores foi o apresentado na Figura 3.1, onde se tem uma coluna de retificação sobre o refeedor. Na destilação em batelada invertida, a coluna trabalhará no modo "stripping" (esgotamento). Diferentemente da destilação convencional, a alimentação da carga inicial ocorre no tambor de refluxo e a retirada dos produtos no fundo, junto ao refeedor. O holdup no refeedor deve ser o menor possível. Um esquema desta configuração é mostrado na Figura 6.1

A utilização deste processo pode ser recomendada para separar produtos que sejam altamente sensíveis à temperatura, pois os produtos mais leves ficaram pouco tempo em contato com altas temperaturas diminuindo consideravelmente a degradação térmica. Nesta configuração, os componentes menos voláteis (mais pesados) serão os primeiros a serem retirados, portanto se o produto desejado é o rico em componente pesado, o uso de destilação em batelada invertida poderá levar a uma maior recuperação deste componente.

A destilação invertida é pouco referenciada na literatura. Abrams et al. (1987) simplesmente sugere o seu emprego para os casos acima citados.

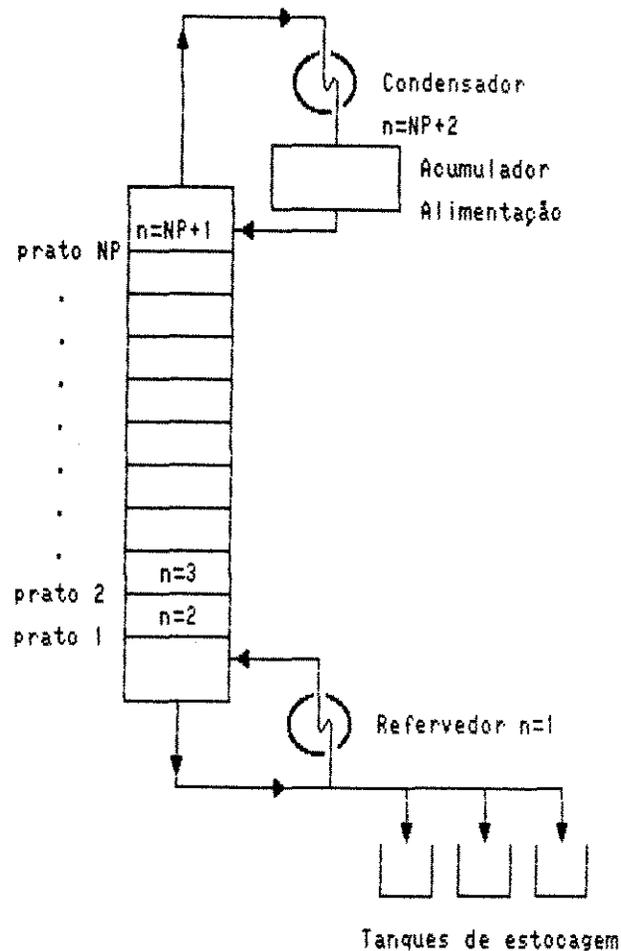


Figura 6.1 Configuração da coluna para a destilação em batelada invertida.

6.3 MODELO UTILIZADO

A modelagem matemática da destilação invertida é análoga a da convencional utilizada anteriormente. É constituída das equações dos balanços de massa, balanços de energia e relação de equilíbrio. O sistema resultante também é composto de equações diferenciais ordinárias de 1ª. ordem e de equações algébricas. Como foi exposto no capítulo 2, vários modelos foram apresentados na literatura para a destilação convencional, já para a invertida não foram encontrados muitos trabalhos.

As equações do modelo são apresentados a seguir, usando como referência a configuração mostrada na Figura 6.1 e no esquema do prato ideal da Figura 3.2.

6.3.1 Equações

As mesmas suposições feitas para o modelo da destilação em batelada convencional são também aplicadas à invertida com exceção dos holdups no refeedor e condensador/acumulador. O holdup molar nos pratos continua sendo considerado constante, porém o holdup molar no refeedor será constante devido a diferente configuração da destilação invertida.

Podem-se citar dois modelos (Salomone, 1992. e Chiotti e Iribarren , 1991.) apresentados na literatura, porém ambos são modelos simplificados, e consideram a volatilidade relativa constante. Um modelo é aplicado a sistemas binários (Chiotti e Iribarren, 1991) e o outro para sistemas multicomponentes.

A. REFERVEDOR ($n = 1$)

Balanço de Massa Global:

$$\frac{dHB}{dt} = L_2 - V_1 - B = 0 \quad (6.1)$$

Balanço de Massa por Componente: ($i = 1, nc$)

$$\frac{dx_{1,i}}{dt} = \frac{1}{HB} [-V_1(K_{1,i}x_{1,i} - x_{1,i}) + L_2(x_{2,i} - x_{1,i})] \quad (6.2)$$

Balanço de Energia:

$$0 = Q_R - V_1(H_{V_1} - H_{L_1}) + L_2(H_{L_2} - H_{L_1}) - HB \frac{dH_{L_B}}{dt} \quad (6.3)$$

B. PRATOS INTERNOS ($n = 2, NP + 1$)

Balanço de Massa Global:

$$0 = V_{n-1} + L_{n+1} - V_n - L_n \quad (6.4)$$

Balço de Massa por Componente: ($i = 1, nc$)

$$\frac{dx_{n,i}}{dt} = \frac{1}{HN} \left[V_{n-1} (K_{n-1,i} x_{n-1,i} - x_{n,i}) + L_{n+1} (x_{n+1,i} - x_{n,i}) - V_n (K_{n,i} x_{n,i} - x_{n,i}) \right] \quad (6.5)$$

Balço de Energia:

$$\frac{dH_{L_n}}{dt} = \frac{1}{HN} \left[V_{n-1} (H_{V_{n-1}} - H_{L_n}) + L_{n+1} (H_{L_{n+1}} - H_{L_n}) - V_n (H_{V_n} - H_{L_n}) \right] \quad (6.6)$$

C. CONDENSADOR / ACUMULADOR ($n = NP + 2$)

Balço de Massa Global

$$\frac{dHD}{dt} = V_{NP+1} - L_{NP+2} \quad (6.7)$$

Balço de Massa por Componente: ($i = 1, nc$)

$$\frac{dx_{NP+2,i}}{dt} = \frac{V_{NP+1}}{HD} (K_{NP+1,i} x_{NP+1,i} - x_{NP+2,i}) \quad (6.8)$$

Balço de Energia:

$$0 = V_{NP+1} (H_{V_{NP+1}} - H_{L_{NP+2}}) - HD \frac{dH_{L_{NP+2}}}{dt} - Q_C \quad (6.9)$$

D. OUTRAS EQUAÇÕES

Equilíbrio:

$$y_{ji} = K_{ji} x_{ji} \quad i = 1, nc \quad j = 1, NP+1 \quad (6.10)$$

Restrições:

$$\sum y_{ji} = \sum K_{ji} x_{ji} = 1 \quad i = 1, nc \quad j = 1, NP+1 \quad (6.11)$$

$$\sum x_{ji} = 1 \quad i = 1, nc \quad j = 1, NP+2 \quad (6.12)$$

Relações Definindo as Propriedades Termodinâmicas:

$$K_{ji} = K_{ji}(y_{ji}, x_{ji}, T_j, P_j) \quad i = 1, nc \quad j = 1, NP+1 \quad (6.13)$$

$$H_{Lj} = H_{Lj}(x_{ji}, T_j, P_j) \quad i = 1, nc \quad j = 1, NP+2 \quad (6.14)$$

$$H_{Vj} = H_{Vj}(y_{ji}, T_j, P_j) \quad i = 1, nc \quad j = 1, NP+1 \quad (6.15)$$

6.4 SIMULAÇÕES

Para a simulação da destilação invertida, os mesmos modelos termodinâmicos apresentados na Tabela 3.2 podem ser utilizados e o método de integração numérica utilizado foi o proposto por Villadsen e Michelsen (1978).

O estudo da destilação invertida neste trabalho, será feito para se comparar com o estudo da destilação convencional realizado no capítulo anterior. O objetivo é verificar se, operando a coluna com esta diferente configuração, é possível obter uma melhor performance para a separação de uma determinada mistura.

A mistura selecionada é a mesma utilizada no capítulo 5 (n-octano / n-nonano / n-decano) e os casos de composição da carga inicial também são os mesmos. Na Tabela 6.1 são mostrados os dados operacionais para as simulações.

Observa-se também na Tabela 6.1 que foi escolhida a operação que considera o calor fornecido no refeedor constante. A partida da coluna para todas as simulações ocorreu a refluxo total. Nesta configuração, o refluxo total é feito no refeedor, isto é, não se retira produto durante este período.

Os resultados das simulações novamente serão analisados usando gráficos tri-dimensionais (composição no condensador, composição instantânea e acumulada no fundo e dados de produtividade).

Tabela 6.1 - Dados Operacionais Para as Simulações

Mistura n-octano / n-nonano / n-decano.
Composição da carga inicial : <ul style="list-style-type: none"> • Caso 1: 0,30 / 0,30 / 0,40 • Caso 2: 0,60 / 0,10 / 0,30 • Caso 3: 0,20 / 0,50 / 0,30
Razão de refluxo: 1 até 15
Vazão de vapor deixando o refeedor: 100 kg-mol/h durante a operação a refluxo total.
Calor fornecido no refeedor :3960000 KJ / h.
Especificação dos produtos: <ul style="list-style-type: none"> • Produto 1 : 95 molar % de n-octano • Produto 2 : 95 molar % de n-nonano • Produto 3 : 95 molar % de n-decano

Não se deve esquecer que devido à coluna operar de modo "stripping" o primeiro produto a ser retirado será o rico em componente mais pesado (menos volátil), depois o rico em componente com volatilidade relativa intermediária e por fim restará no acumulador do condensador o produto rico em componente mais volátil. Entre os produtos dentro de especificação ocorre a retirada de produtos intermediários fora de especificação ("off-cuts").

Nas Figuras que serão mostradas a seguir, a superfície em vermelho representa as composições que se encontram acima da composição especificada.

Inicialmente analisa-se a composição instantânea do n-decano no refeedor para cada um dos casos de composição da carga inicial (Figuras 6.2 a, b e c) e observa-se a similaridade com a composição instantânea do n-octano (Figuras 5.1 a, b e c). Nas Figuras 6.2 b e c nota-se que mesmo sendo igual à porcentagem de n-decano na carga inicial, os perfis de composição instantânea foram um pouco diferentes. O patamar ficou mais plano e um pouco maior para o caso 2 (0,6 / 0,1 / 0,3), onde a presença do componente intermediário é menor. Analogamente à destilação convencional, o patamar foi mais largo para a composição da carga inicial mais rica em n-decano (Figura 6.2 a). Para os casos aqui estudados também vale o comentário feito anteriormente para a operação com o calor fornecido no refeedor constante, a existência do patamar confirma a obtenção do produto, porém a maior largura do patamar não corresponde a uma maior produção.

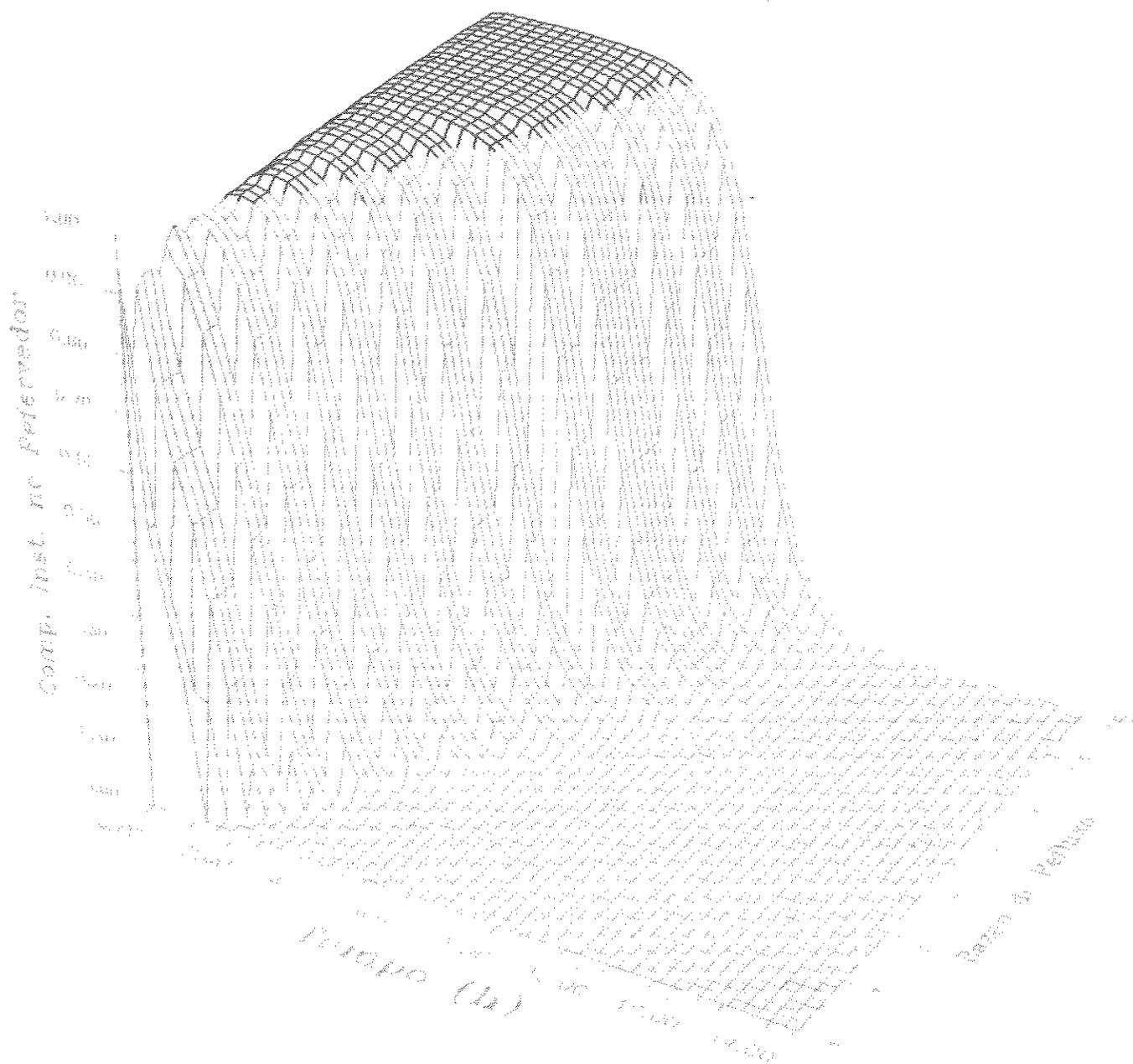
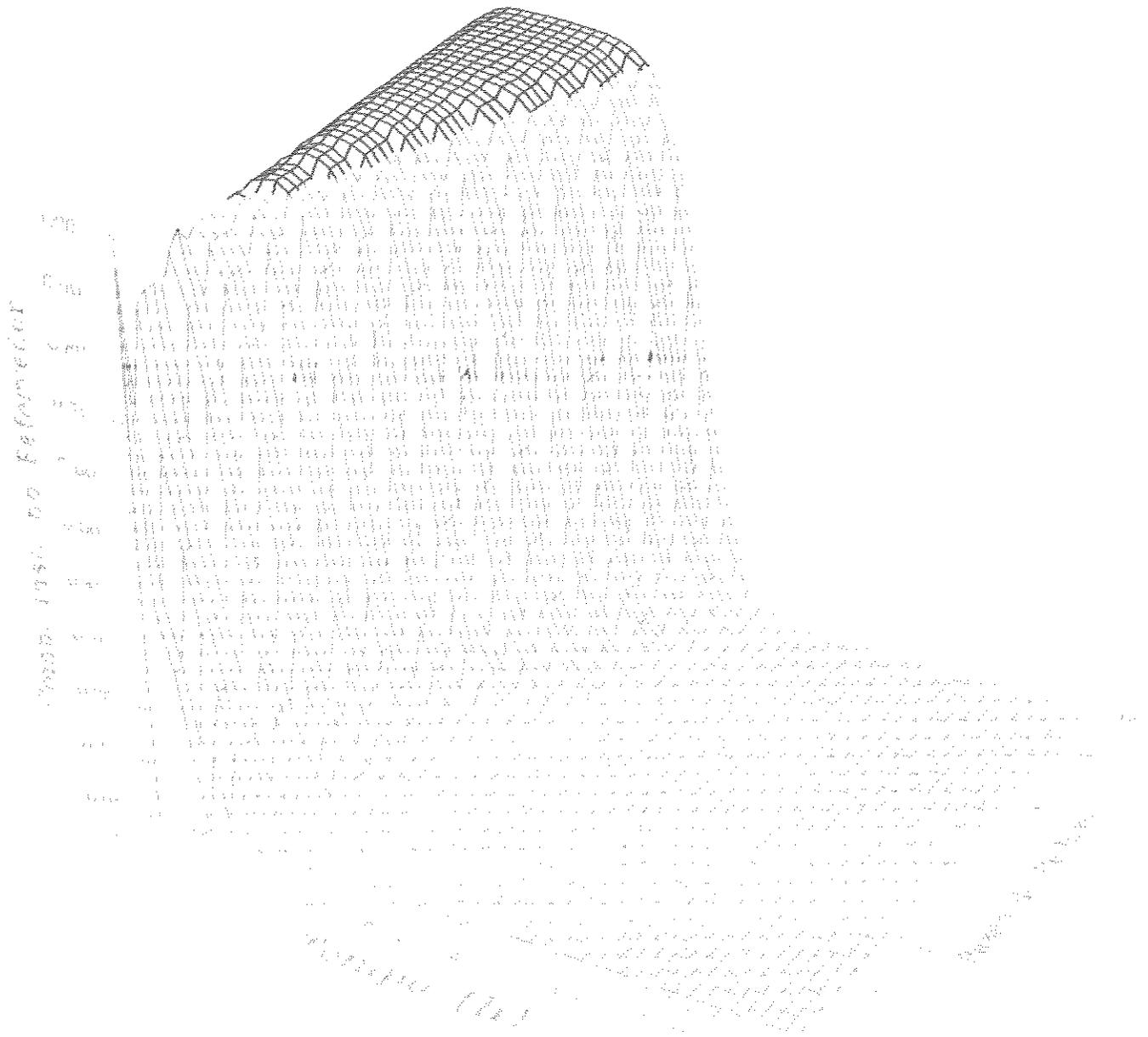


Figura 6.2 a - Perfil de composição instantânea do n-decano no revedor para o caso 1
Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)



**Figura 6.2 b - Perfil de composição instantânea do n-decano no refovedor para o caso 2
Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)**

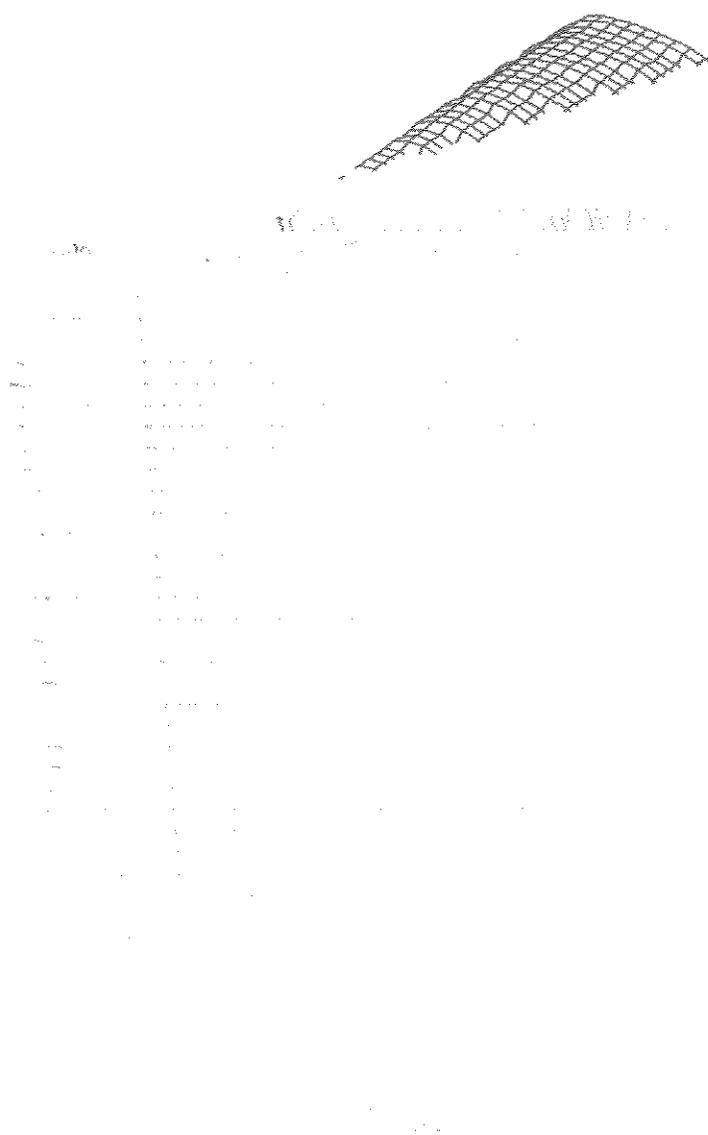


Figura 6.2 c - Perfil de composição instantânea do n-decano no revededor para o caso 3
Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)

Novamente para configurar a obtenção dos produtos especificados utilizar-se-ão os gráficos de composição acumulada. Nas Figuras 6.3 a, b e c são mostrados os perfis de composição acumulada do decano no produto de fundo. Para os três casos apareceu um patamar acima da composição especificada, confirmada pela cor vermelha.

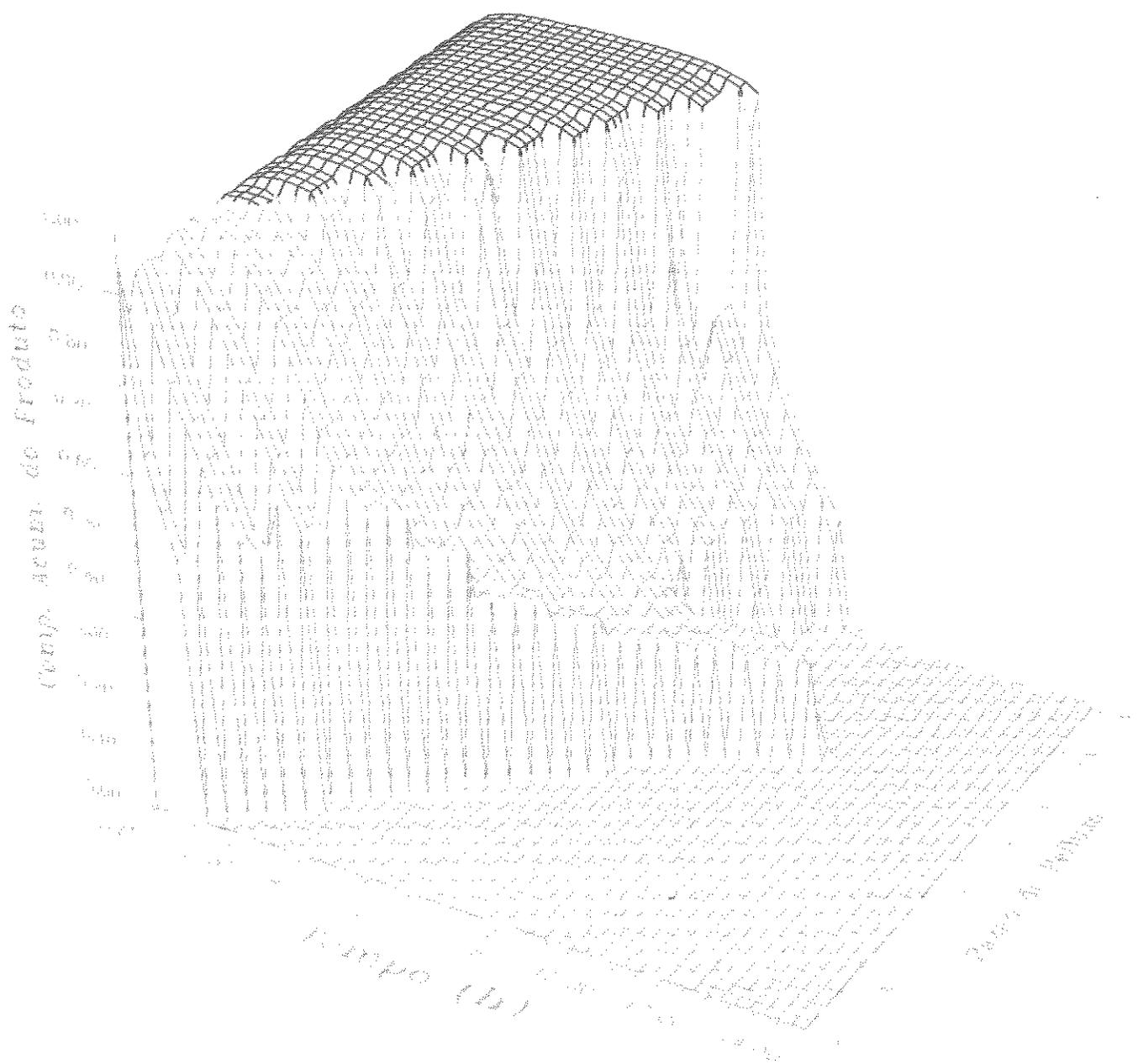


Figura 6.3 a - Perfil de composição acumulada do n-decano no produto de fundo para o caso 1
Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)

O patamar mais largo ocorreu para a composição inicial mais rica em decano - caso 1 (Figura 6.3 a). Os patamares para os outros dois casos (2 e 3) foram bem similares, porém houve diferenças que podem ser bem vistas. No caso 2 (Figura 6.3 b), onde a composição é rica em n-octano, outro patamar foi formado com composição do decano em torno de 0,3,

diferente do caso 3 (Figura) onde a composição do decano chegou próximo de 0 para razões de refluxo maiores. Estes diferentes comportamentos são justificados justamente pela menor ou maior presença do componente intermediário, isto é, no caso 2 onde a quantidade de n-nonano é pequena, o n-decano está mais presente nos produtos finais e intermediários.

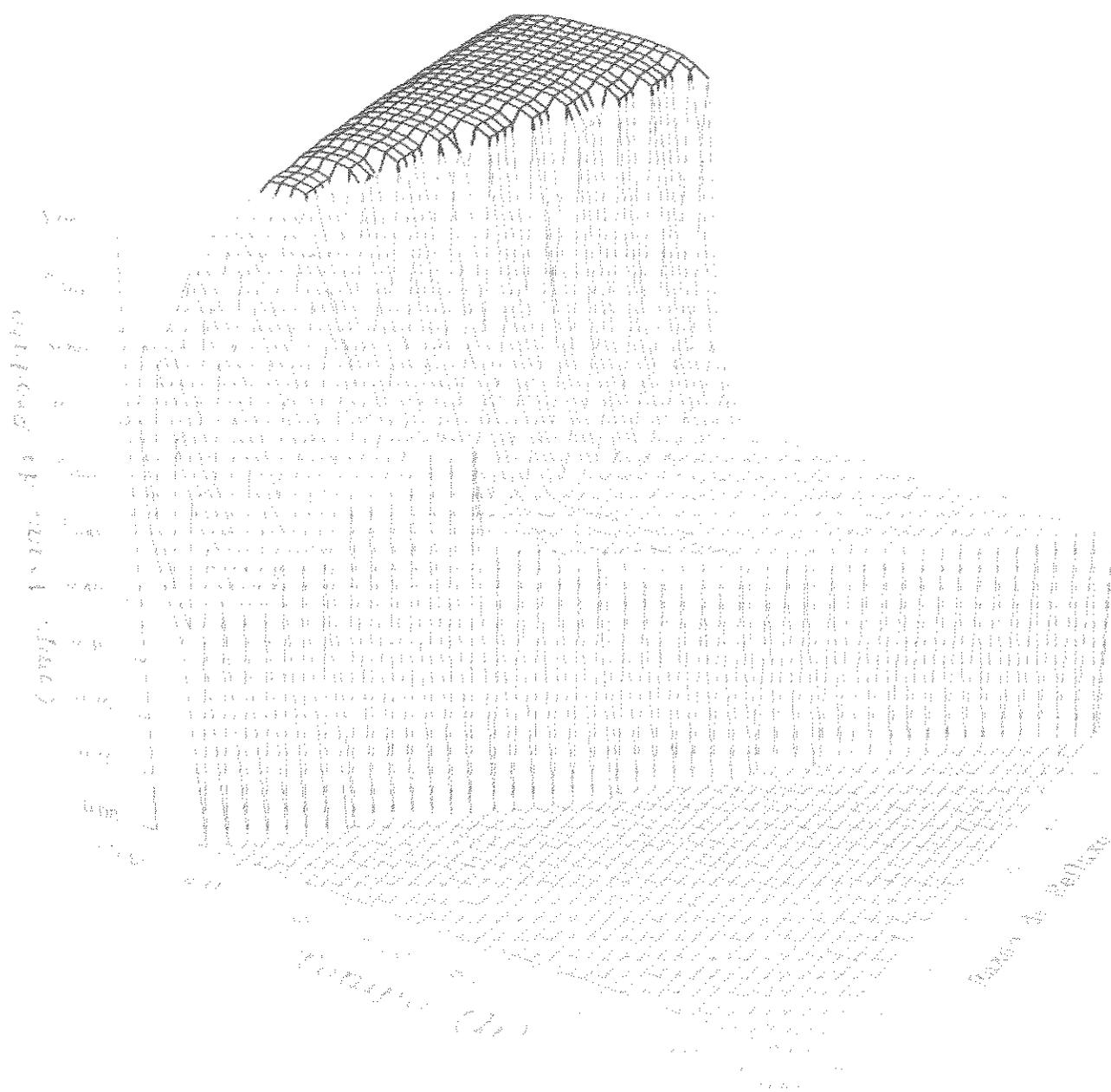


Figura 6.3 b - Perfil de composição acumulada do n-decano no produto de fundo para o caso 2
Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)

Nas Figuras 6.3 a, b e c se observa que a composição especificada foi atingida para todas as simulações para $RR \geq 3$, portanto existirá produto rico em decano quando $RR \geq 3$.

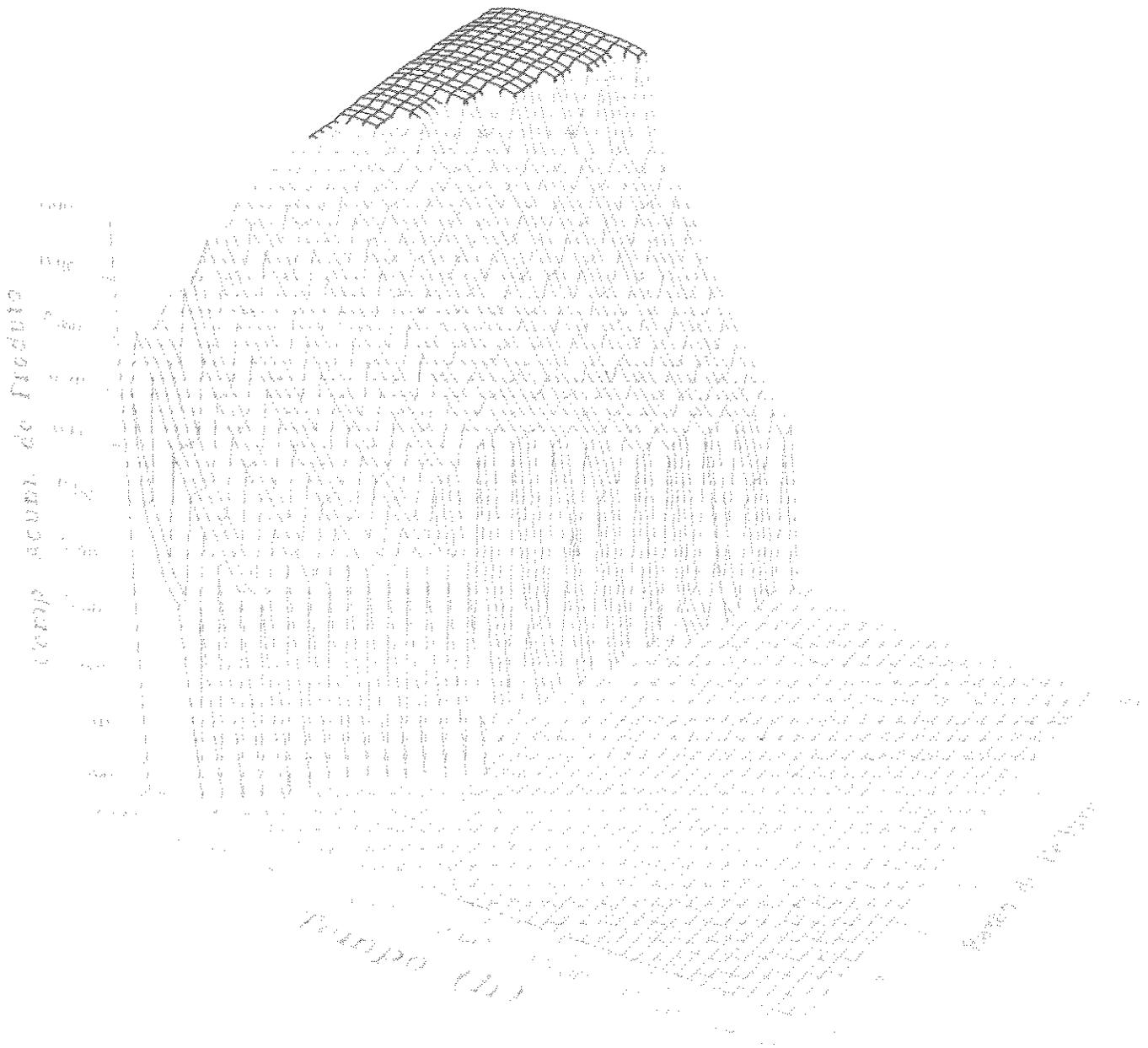


Figura 6.3 c - Perfil de composição acumulada do n-decano no produto de fundo para o caso 3
Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)

A composição acumulada do n-nonano mostrada nas Figuras 6.4 a, b e c para os casos 1, 2 e 3 comprova a obtenção do produto rico em n-nonano. A formação de patamares para estes três casos ocorreu em diversos níveis de composição. A composição ficou acima da

desejada para $RR \geq 11$ para o caso 1, para $RR \geq 7$ para o caso 3 e não atingiu a composição especificada para o caso 2. Novamente a boa recuperação do n-nonano só ocorreu para as RR maiores e quando a composição inicial é elevada para o mesmo. Como era esperado quanto maior a composição inicial em termos do n-nonano menor a razão de refluxo para obtenção de produtos dentro de especificação

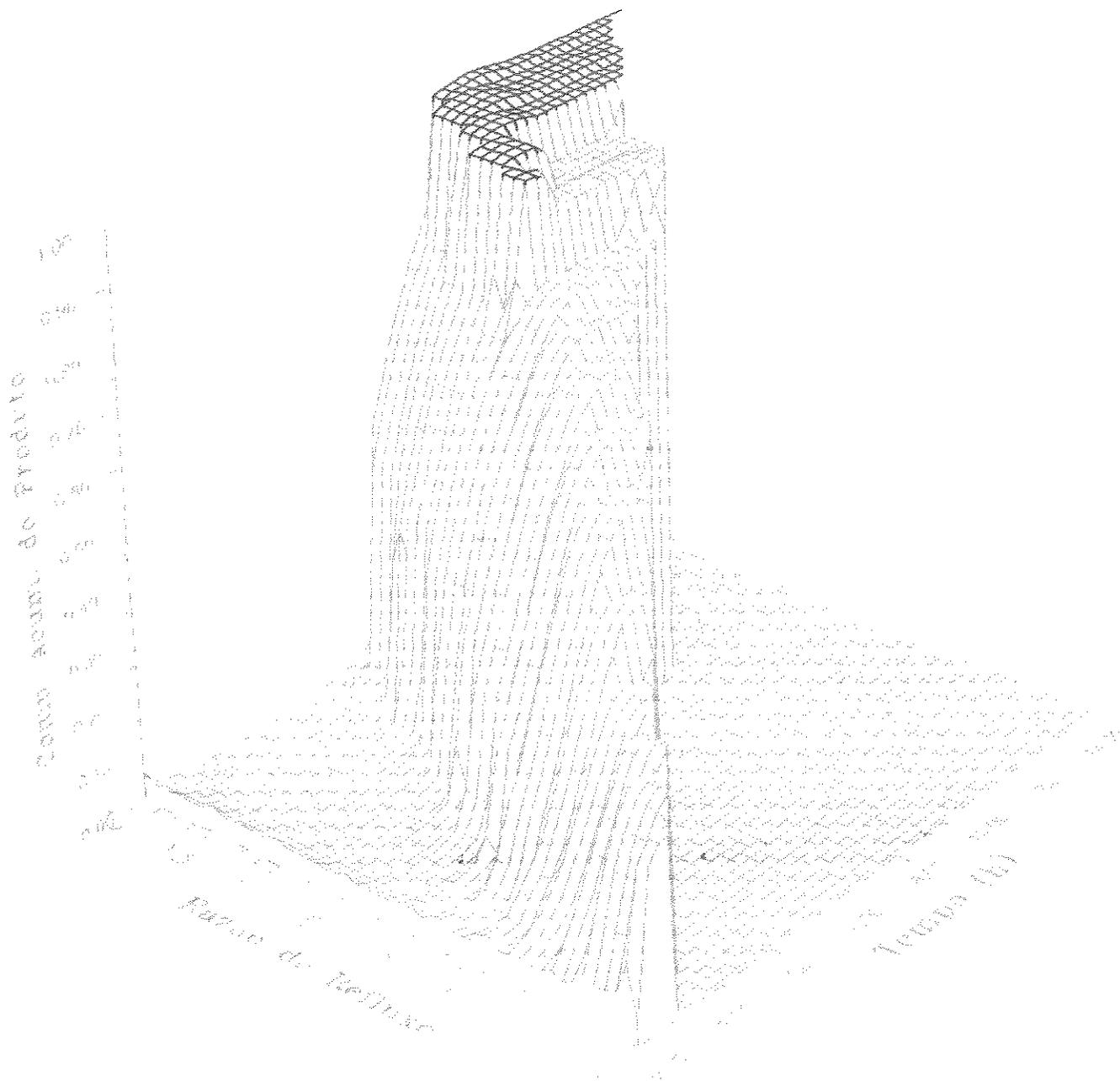


Figura 6.4 a - Perfil de composição acumulada do n-nonano no produto de fundo para o caso 1
Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)

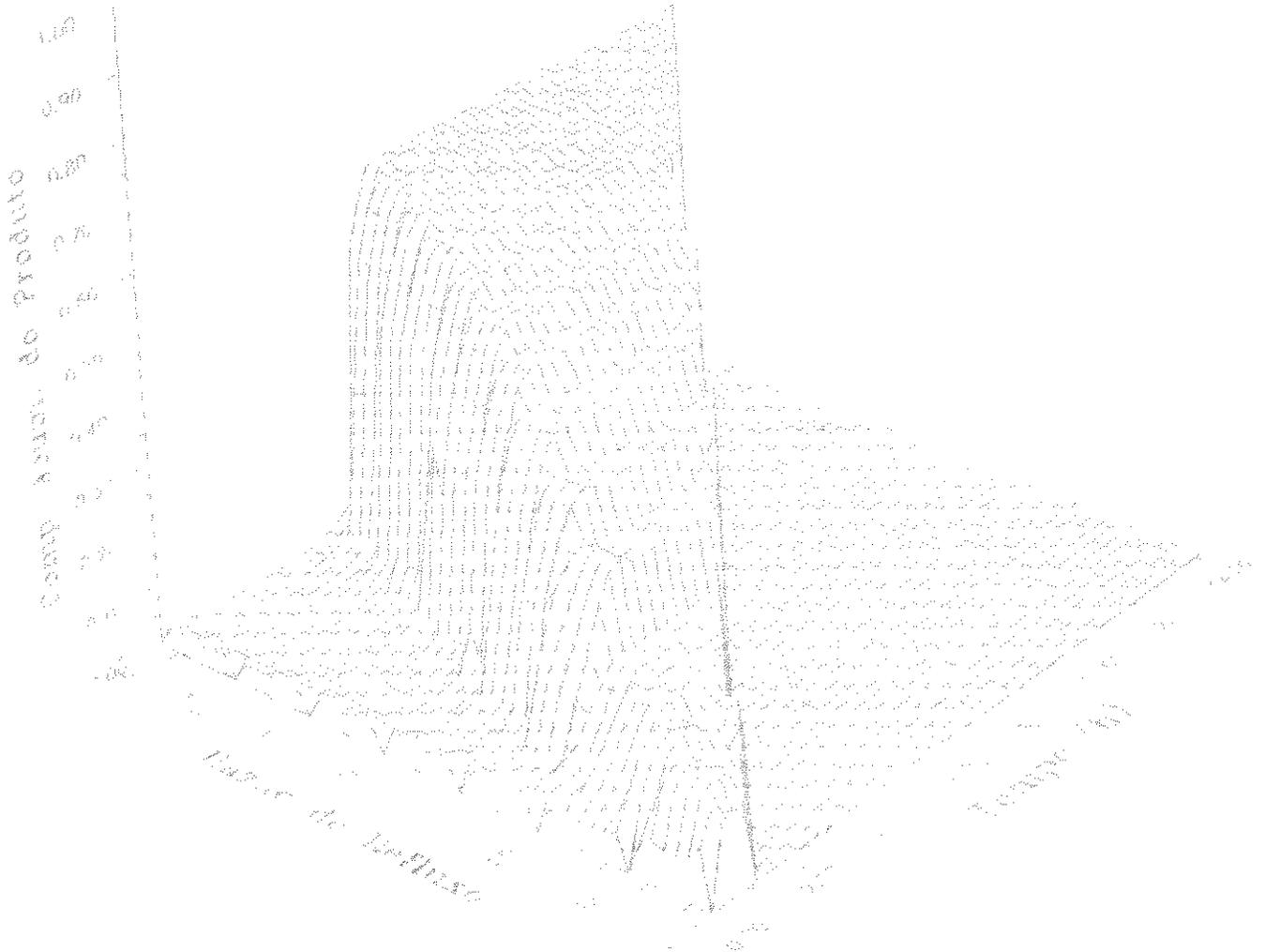


Figura 6.4 b -Perfil de composição acumulada do n-nonano no produto de fundo para o caso 2
Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)

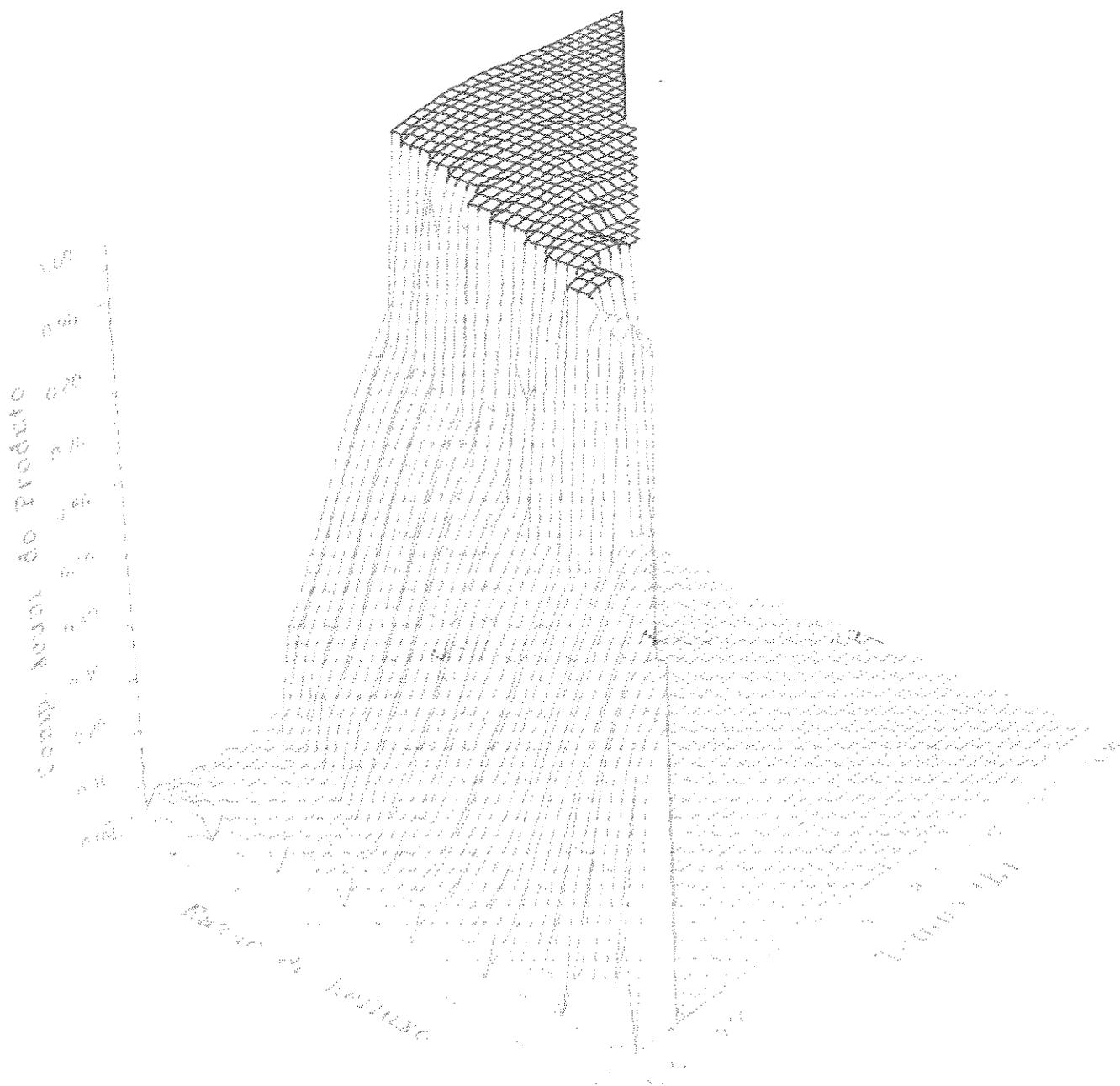
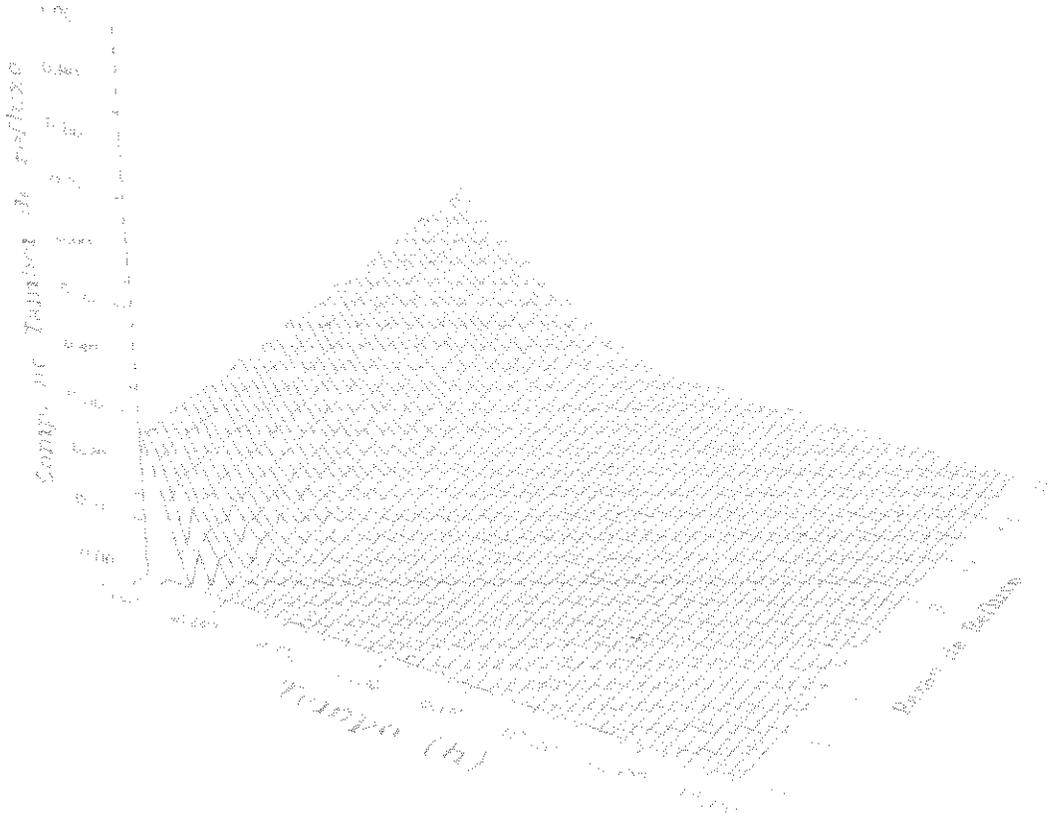
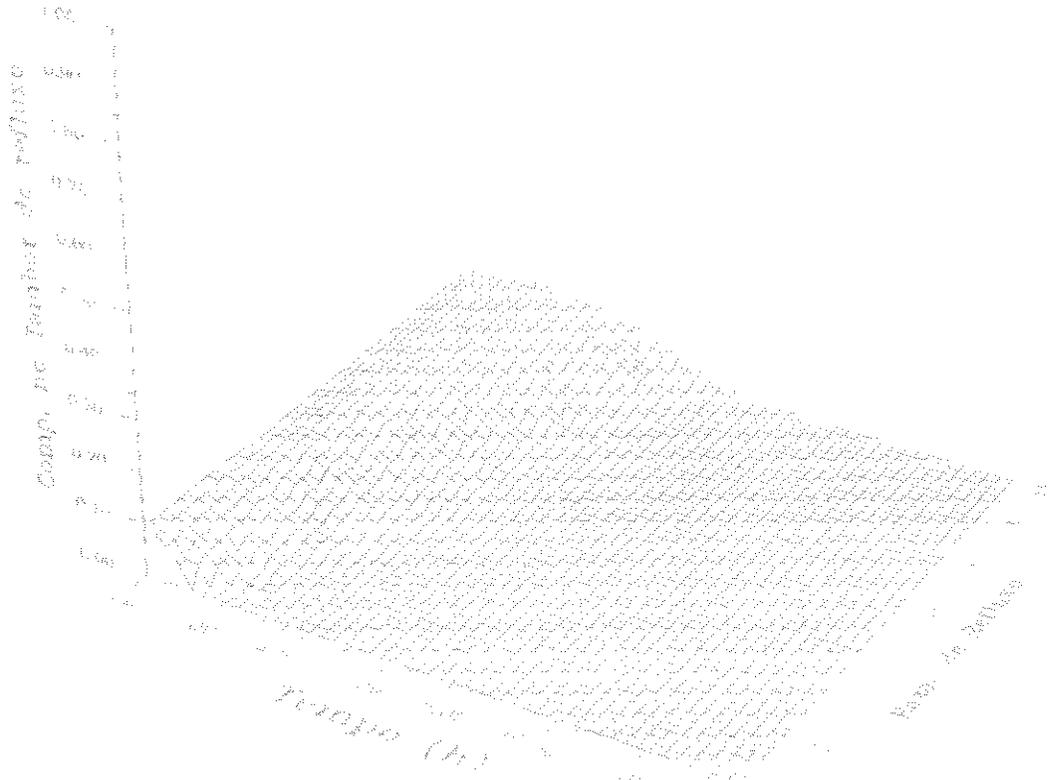


Figura 6.4 c - Perfil de composição acumulada do n-nonano no produto de fundo para o caso 3
Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)

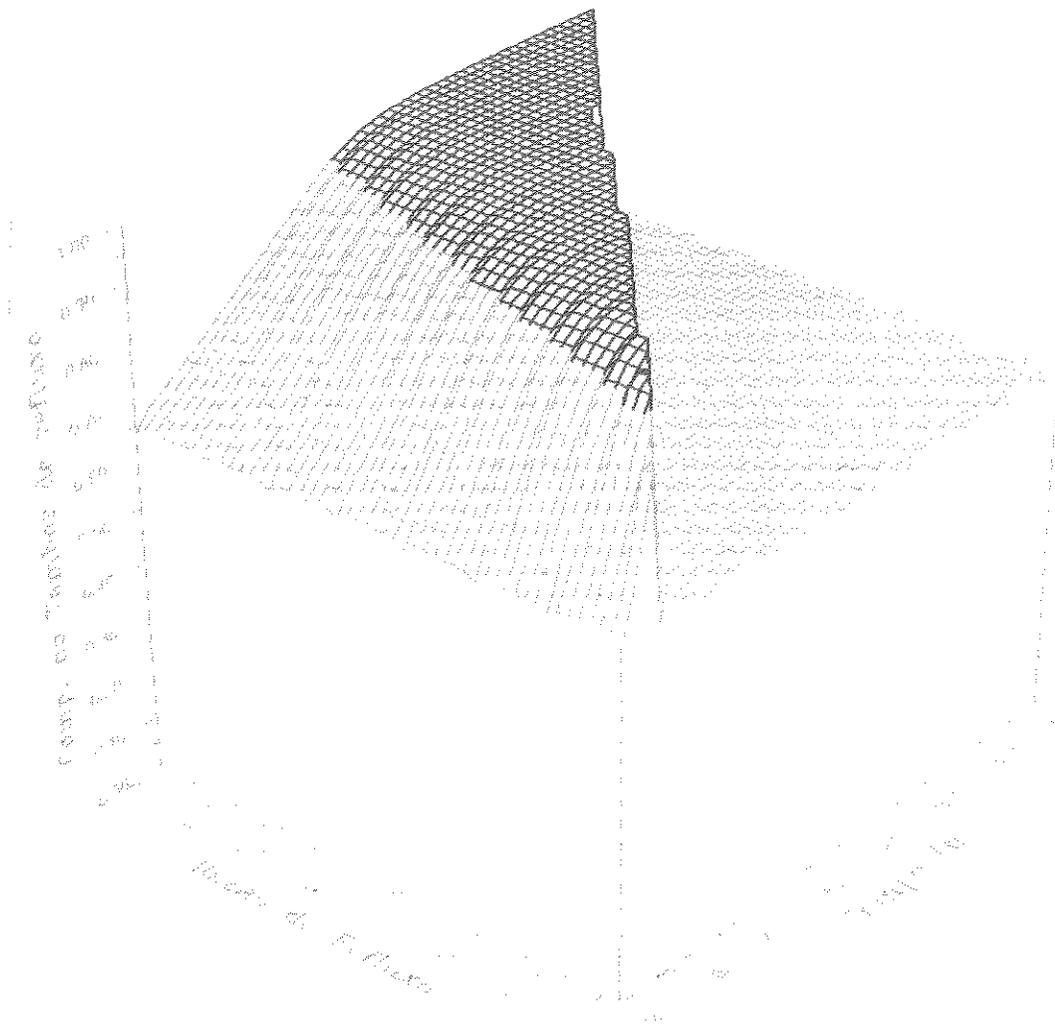
Para finalizar a análise usando gráficos, mostra-se o comportamento da composição no tambor de refluxo para o caso 2. Na Figura 6.5 a, observa-se que a composição do decano declina até zerar, depois a composição do n-nonano diminui (Figura 6.5 b) e desde o início da operação da coluna a composição do octano se eleva até atingir a especificada (Figura 6.5 c).



**Figura 6.5 a - Perfil de composição do n-decano no tambor de refluxo para o caso 2
Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)**



**Figura 6.5 b - Perfil de composição do n-nonano no tambor de refluxo para o caso 2
Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)**



**Figura 6.5 c - Perfil de composição do n-octano no tambor de refluxo para o caso 2
Influência da razão de refluxo (retorno de produto de fundo)**

Além da análise dos perfis de composição, a produção e o consumo de energia também foram comparados com os resultados obtidos para a destilação convencional. Nas Tabelas 6.2 a, b e c são mostradas as recuperações do n-nonano (R2) e do n-decano (R3) para as duas configurações para operação com calor transferido no refeedor constante.

Tabela 6.2 - Recuperações dos componentes mais pesados

a) caso 1

RR	Invertida		Convencional	
	R2 (%)	R3 (%)	R2 (%)	R3 (%)
1,0	0,000	0,166	0,000	39,057
2,0	0,000	0,230	0,000	59,937
3,0	0,000	0,324	0,000	71,997
4,0	0,000	0,447	0,000	79,449
5,0	0,000	39,916	0,000	84,621
6,0	0,000	62,609	0,000	87,950
7,0	0,000	72,969	0,000	90,196
8,0	0,000	79,096	20,271	91,745
9,0	0,000	83,012	36,547	92,824
10,0	0,000	85,699	44,845	93,652
11,0	24,567	87,685	50,688	94,202
12,0	34,878	89,223	54,646	94,652
13,0	39,181	90,420	57,795	94,986
14,0	41,701	91,345	60,422	95,238
15,0	43,422	92,114	62,120	95,499

b) Caso 2

RR	Invertida		Convencional	
	R2 (%)	R3 (%)	R2 (%)	R3 (%)
1,0	0,000	0,221	0,000	60,988
2,0	0,000	0,329	0,000	75,216
3,0	0,000	0,519	0,000	82,222
4,0	0,000	0,407	0,000	86,257
5,0	0,000	1,004	0,000	88,843
6,0	0,000	59,711	0,000	90,621
7,0	0,000	73,976	0,000	91,748
8,0	0,000	79,101	0,000	92,662
9,0	0,000	83,049	0,000	93,286
10,0	0,000	85,827	0,000	93,781
11,0	0,000	87,713	0,000	94,138
12,0	0,000	89,171	0,000	94,383
13,0	0,000	90,282	0,000	94,640
14,0	0,000	91,240	0,000	94,837
15,0	0,000	91,939	0,000	95,005

c) caso 3

RR	Invertida Caso 3		Convencional Caso 3	
	R2 (%)	R3 (%)	R2 (%)	R3 (%)
RR	R2	R3	R2	R3
1,0	0,000	0,222	0,000	35,034
2,0	0,000	0,112	0,000	55,988
3,0	0,000	0,229	0,000	70,401
4,0	0,000	0,178	0,000	79,145
5,0	0,000	0,331	35,836	84,152
6,0	7,992	0,501	49,376	87,477
7,0	30,148	0,683	57,158	89,385
8,0	39,079	20,997	63,160	90,839
9,0	43,602	40,634	67,003	91,640
10,0	47,176	52,095	70,474	92,416
11,0	50,236	59,919	72,766	93,313
12,0	52,789	65,393	74,390	93,298
13,0	54,997	69,512	75,634	93,604
14,0	56,875	72,735	76,842	93,866
15,0	58,524	75,246	77,821	94,020

Primeiramente analisa-se a recuperação do n-nonano. Para a configuração invertida só obteve produto especificado para $RR \geq 11$ e $RR \geq 6$ para os casos 1 e 3 de composição inicial, respectivamente, porém isto ocorreu para $RR \geq 8$ e $RR \geq 5$ para a configuração convencional. Para todas as razões de refluxo a recuperação foi maior quando se utilizou a coluna de retificação.

As recuperações para o n-decano seguiram o mesmo comportamento, porém, os valores para a destilação invertida ficaram bem mais próximos aos obtidos pela convencional. Para baixas razões de refluxo as recuperações do n-decano foram bem pequenas, tendo um desempenho bem aquém da destilação convencional. Para as razões de refluxo mais altas as recuperações do n-decano foram bem similares às da outra configuração para pelo menos dois casos de composição da carga inicial (caso 1 e caso 2). Para o caso onde a composição da carga inicial era rica em n-nonano (caso 3), o mesmo não aconteceu, a recuperação do n-decano ficou bem menor em relação à destilação convencional. Portanto, a presença do n-nonano interfere no melhor desempenho da destilação invertida para obtenção de produto rico em n-decano.

Também se analisou a diferença de consumo de energia entre as duas configurações. Pelo fato de na destilação invertida se retirar primeiro o componente mais pesado, espera-se que o consumo de energia seja menor para a obtenção do produto especificado rico em n-decano (P3).

Nas Tabelas 6.3 a, b e c os consumos totais de energia (Q_{total}) no refeedor para as duas configurações são apresentados, como também o consumo de energia e o tempo para a produção de P3 (Q para P3, tempo para P3) usando a destilação invertida. O consumo de energia da destilação invertida foi maior em quase todas as simulações propostas. A produção máxima de P3 usando a destilação invertida foi para o caso 1 é 43,061 Kg-mol ($RR = 15$). Comparando-se a energia para se obter esta produção com o consumo para se ter a mesma produção utilizando a destilação convencional ($RR = 9$) a energia gasta foi maior cerca de 10 % para a destilação invertida. Usando a configuração invertida, o consumo de energia só foi menor em relação a outra configuração com produção equivalente de P3 para as simulações usando $5 \leq RR \leq 9$ para o caso 1.

Tabela 6.3 a - Consumo de energia total e produção de P3 para as duas configurações - Caso 1

RR	Convencional			Invertida				
	Prod. P3 kg-mol	tempo total hora	Q_{total} kJ	Prod. P3 kg-mol	tempo total hora	tempo para P3 hora	Q_{total} kJ	Q para P3 kJ
1	18,207	1,85	7329960,00	0,078	1,20	0,20	4763880,00	775764,00
2	28,003	2,43	9606960,00	0,107	2,17	0,20	8613000,00	781308,00
3	33,638	2,95	11693880,00	0,152	3,15	0,20	12485880,00	791208,00
4	37,091	3,48	13776840,00	0,209	4,13	0,20	16354800,00	806652,00
5	39,518	4,03	15954840,00	18,656	5,09	1,15	20144520,00	4544100,00
6	41,068	4,55	18033840,00	29,268	6,07	1,99	24025320,00	7871688,00
7	42,119	5,12	20295000,00	34,107	7,03	2,63	27850680,00	10421532,00
8	42,851	5,68	22488840,00	36,979	7,97	3,21	31561200,00	12726252,00
9	43,359	6,26	24777720,00	38,811	8,95	3,76	35457840,00	14883660,00
10	43,768	6,83	27038880,00	40,062	9,92	4,28	39267360,00	16953552,00
11	44,016	7,40	29315880,00	40,988	10,87	4,79	43053120,00	18979884,00
12	44,230	7,98	31588920,00	41,711	11,87	5,30	47009160,00	20982456,00
13	44,379	8,58	33980760,00	42,274	12,78	5,80	50624640,00	22959684,00
14	44,484	9,16	36257760,00	42,702	13,68	6,29	54160920,00	24904836,00
15	44,622	9,76	38637720,00	43,061	14,76	6,78	58433760,00	26843652,00

Tabela 6.3 b - Consumo de energia total e produção de P3 para as duas configurações - Caso 2

RR	Convencional			Invertida				
	Prod. P3 kg-mol	tempo total hora	Qttotal kJ	Prod. P3 kg-mol	tempo total hora	tempo para P3 hora	Qttotal kJ	Q para P3 kJ
1	21,374	1,60	6343920,00	0,077	1,13	0,17	4458960,00	688248,00
2	26,364	2,23	8850600,00	0,115	2,10	0,18	8316000,00	694584,00
3	28,817	2,89	11436480,00	0,182	3,06	0,18	12101760,00	707256,00
4	30,212	3,54	14022360,00	0,142	3,99	0,18	15816240,00	708444,00
5	31,112	4,21	16683480,00	0,352	4,89	0,19	19384200,00	756360,00
6	31,744	4,88	19324800,00	20,931	5,85	1,46	23150160,00	5767344,00
7	32,130	5,55	21997800,00	25,931	6,81	1,99	26975520,00	7875648,00
8	32,465	6,23	24658920,00	27,733	7,71	2,44	30535560,00	9658044,00
9	32,686	6,90	27335880,00	29,113	8,68	2,85	34353000,00	11278476,00
10	32,867	7,58	30016800,00	30,097	9,37	3,25	37105200,00	12850200,00
11	32,991	8,26	32713560,00	30,752	10,20	3,62	40403880,00	14354208,00
12	33,065	8,95	35422200,00	31,262	11,49	4,00	45488520,00	15841584,00
13	33,163	9,63	38115000,00	31,648	12,45	4,37	49309920,00	17304012,00
14	33,235	10,31	40815720,00	31,994	13,37	4,74	52945200,00	18775548,00
15	33,298	10,99	43516440,00	32,233	14,30	5,10	56616120,00	20209464,00

Tabela 6.3 c - Consumo de energia total e produção de P3 para as duas configurações - Caso 3

RR	Convencional			Invertida				
	Prod. P3 kg-mol	tempo total hora	Qttotal kJ	Prod. P3 kg-mol	tempo total hora	tempo para P3 hora	Qttotal kJ	Q para P3 kJ
1	12,265	2,12	8383320,00	0,078	1,33	0,34	5250960,00	1339668,00
2	19,593	2,82	11159280,00	0,039	2,30	0,34	9119880,00	1339668,00
3	24,660	3,45	13665960,00	0,080	3,28	0,34	12972960,00	1346004,00
4	27,731	4,10	16251840,00	0,063	4,25	0,34	16849800,00	1346400,00
5	29,460	4,78	18909000,00	0,116	5,23	0,34	20698920,00	1359864,00
6	30,650	5,46	21609720,00	0,175	6,20	0,35	24567840,00	1378872,00
7	31,303	6,16	24381720,00	0,239	7,18	0,35	28416960,00	1404216,00
8	31,840	6,83	27030960,00	7,361	8,16	0,94	32305680,00	3716856,00
9	32,092	7,56	29921760,00	14,246	9,13	1,65	36138960,00	6519348,00
10	32,391	8,26	32689800,00	18,262	10,10	2,20	39996000,00	8718336,00
11	32,707	8,95	35457840,00	21,007	11,07	2,70	43821360,00	10676556,00
12	32,698	9,66	38241720,00	22,926	12,03	3,15	47654640,00	12455784,00
13	32,805	10,38	41088960,00	24,370	13,00	3,57	51464160,00	14139972,00
14	32,902	11,08	43872840,00	25,502	13,97	3,98	55325160,00	15764760,00
15	32,940	11,80	46747800,00	26,381	14,95	4,38	59202000,00	17326584,00

Fazendo a mesma análise para o caso 2, nota-se que o calor total é maior para a destilação invertida, porém a energia gasta para produzir P3 ($RR = 15$), comparando-se com a destilação convencional ($RR = 7$) para a mesma produção, foi menor cerca de 10 %. Para o caso 2 quando se tem produções equivalentes de P3 entre os dois esquemas o consumo de energia foi sempre menor para a configuração invertida.

Para o caso 3 o desempenho da destilação invertida foi ruim, isto é, desempenho bem pior em relação à destilação em batelada convencional.

6.5 CONCLUSÕES

A modelagem detalhada e a simulação da destilação em batelada invertida multicomponente contribuíram para mostrar o desempenho deste diferente tipo de configuração. Mesmo sendo as quantidades produzidas e consumo de energia total para o esquema invertido, em geral, piores que o convencional, em alguns casos o consumo de energia para obtenção de produto rico no componente mais pesado (n-decano) foi menor para produções equivalentes. Portanto, se o produto desejado fosse o rico em n-decano talvez devido ao menor gasto de energia fosse interessante operar a coluna de forma invertida e obter assim o produto desejado.

Observou-se também que a quantidade de produto intermediário na carga inicial também interferiu no melhor desempenho da coluna invertida. No caso onde a presença deste componente é apreciável, a separação foi bem pior em todas as situações propostas. Quando a presença deste componente foi pequena a obtenção de produto rico em n-decano foi equivalente à destilação em batelada convencional.

A utilização de gráficos tri-dimensionais ajudou na compreensão do que ocorre na separação ao longo do tempo real de batelada, da mesma forma que foi feito para destilação convencional no capítulo 5.

Notou-se também que as taxas de retorno de produto à coluna que favoreceram a separação foram bem maiores que as utilizadas na destilação convencional, isto é, quando se tinha pequenas taxas de retorno as quantidades produzidas ficaram bem aquém das obtidas pela destilação convencional.

Pelo fato de que alguns casos o consumo de energia foi menor para obtenção do produto rico em n-decano, talvez a operação alternada entre destilação convencional e destilação invertida possa levar a um menor consumo total de energia, menor do que se utilizasse uma configuração somente. Isto deve ser alvo de um estudo posterior para comprovação.

Capítulo 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho de tese, o comportamento da separação utilizando a destilação em batelada, através do uso de um modelo detalhado e realístico foi estudado. O modelo é composto por um sistema misto de equações diferenciais e algébricas e pode ser considerado suficientemente detalhado, pois incluiu as equações de balanço de massa e energia, equilíbrio de fases líquido-vapor rigoroso e os holdups da coluna (dos pratos e do condensador). Este modelo foi representativo e não se mostrou necessário a inclusão de equações da hidráulica dos pratos e equações para a densidade da fase líquida, que aumentariam consideravelmente o esforço computacional. O modelo foi validado comparando-o com simulações e dados experimentais apresentados na literatura que podem ser chamados de clássicos e obteve-se com ele bons resultados, o que possibilitou a sua utilização em estudos de simulação.

O equilíbrio de fases líquido-vapor foi considerado como parte importante da modelagem e vários métodos para o cálculo do equilíbrio de fases rigoroso podem ser utilizados de acordo com as várias misturas que venham a ser separadas em colunas de destilação em batelada. A disponibilidade de vários métodos para o cálculo do equilíbrio é bastante válida, pois pode-se escolher entre estes métodos o que melhor se adapte a mistura que será separada, seja em termos da natureza do sistema ou da disponibilidade de parâmetros.

Nesta pesquisa, um método de integração numérica confiável com passo variável aplicado a sistemas "stiff", comuns à modelagem da destilação em batelada, foi empregado e ajustado para integrar as equações do modelo. Um simulador para a destilação em batelada, UNIBAT, foi desenvolvido, com várias opções de estratégias de operação para ser usado em micro-computadores. A presente versão possibilita a operação em várias etapas com taxa de destilação constante, com calor fornecido no reboiler constante e ainda com taxa de vapor deixando o reboiler constante. Os dados operacionais são fornecidos pelo usuário.

Após o ajuste do método semi-implícito de integração numérica, a influência do método de cálculo do equilíbrio de fases líquido-vapor no esforço computacional (tempo computacional) foi avaliada, tanto para misturas ideais como para não ideais. Mostrou-se que grande parte do tempo computacional é empregado no cálculo de propriedades termodinâmicas, porém este esforço é compensado pela melhor representatividade obtida pelo modelo.

A real contribuição do método de integração escolhido para a simulação da destilação em batelada, foi avaliada comparando seu desempenho com o de outros métodos explícitos tradicionais (Euler e Runge-Kutta de 4a. ordem). Os tempos computacionais para os exemplos propostos foram sempre menores para o método semi-implícito.

As volatilidades do componentes da mistura e os holdups da coluna (pratos, condensador e refeedor) exercem grande influência no método de integração e estão diretamente ligados à rigidez (stiffness) do sistema de equações diferenciais formados. Estes fatos apesar de comentados nunca foram mostrados na literatura disponível. Duas misturas com diferentes características termodinâmicas foram utilizadas para demonstrar as influências destas variáveis no método de integração. Quanto maiores forem as volatilidades dos componentes e a razão holdup do refeedor - holdup dos pratos, menor é o passo de integração para resolver o sistema e maior é o esforço computacional, e isto foi demonstrado graficamente. A influência do holdup dos pratos é mais acentuada para sistemas com elevada volatilidade relativa.

Duas misturas diferentes foram empregadas para analisar a flexibilidade, característica inerente da coluna em batelada. Além da utilização das duas misturas, promoveu-se a modificação de uma variável diretamente ligada à flexibilidade da coluna, a composição da carga inicial. Outras variáveis foram alteradas durante o estudo (nº de pratos, razão de refluxo). Mostrou-se que a flexibilidade está diretamente ligada ao grau de idealidade das misturas a serem separadas. Procurou-se não mudar o "design" da coluna para não descaracterizar o caráter multipropósito deste processo.

Foi mostrado ainda, como os holdups dos pratos e do condensador interferem nas recuperações dos produtos e nos perfis de composição do destilado. A tendência é que com o aumento dos holdups da coluna as recuperações diminuam, principalmente as do componente intermediário que em alguns casos levou até a não obtenção do produto rico neste componente. Em uma única situação, razão de refluxo pequena ($RR = 2$), o aumento do holdup do condensador contribuiu para uma melhor recuperação dos componentes, os perfis

de composição do destilado também foram analisados. Eles foram bastante próximos para os holdups menores tanto dos pratos como os do condensador.

O holdup da coluna é uma das variáveis que não se pode deixar de considerar na modelagem e simulação de colunas de destilação multicomponente em batelada, pois ele interfere tanto no método de integração numérica como no comportamento da separação.

Gráficos tri-dimensionais foram empregados para gerar superfícies de resposta, e também para melhor visualizar como se transcorre a separação de uma mistura ternária quando uma coluna em batelada é operada utilizando duas estratégias diferentes. Os resultados são em termos de quantidades produzidas e consumo total de energia. Os valores obtidos a partir das simulações foram bem próximos para as duas estratégias. Os gráficos tri-dimensionais relacionam as composições instantâneas e acumuladas do destilado com a razão de refluxo e tempo real da batelada. Alguns comportamentos bem característicos puderam ser observados naqueles gráficos. Foi possível determinar com auxílio deles a razão de refluxo mínima para obtenção de cada um dos produtos especificados, bem como a razão de refluxo para obtenção da recuperação máxima.

Também se empregou gráficos tri-dimensionais para comparar os resultados anteriormente obtidos para a separação de mistura ternária, só que neste caso utilizando uma outra configuração diferente da convencional, ou seja a coluna operando no modo esgotamento (destilação em batelada invertida). Neste processo os componentes mais pesados (menos voláteis) são retirados primeiro. Os resultados obtidos pela destilação em batelada invertida foram piores em todas as situações propostas, levando-se em conta as recuperações dos três componentes da mistura, comparando-se com os obtidos pela destilação convencional. Se a obtenção do produto rico em componente menos volátil fossem a única desejada, em algumas situações a utilização da destilação invertida levou a um menor consumo de energia e a uma produção mais rápida deste produto. Uma coluna em batelada que operasse tanto no modo retificação como no modo esgotamento, alternando-os, possivelmente traria benefícios em termos de quantidades produzidas e de consumo de energia e deve ser alvo de alguns estudos.

Para aplicações práticas, um programa robusto e versátil de simulação deve estar sempre disponível para ser intensivamente usado, pois na destilação em batelada cada caso deve ser analisado separadamente, mesmo que a mistura a ser separada seja a mesma.

7.2 SUGESTÕES

Neste trabalho de tese, a preocupação foi analisar as influências de importantes variáveis do processo no desempenho da separação usando uma coluna de destilação em batelada.

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se:

- Um estudo de otimização deste processo desde que já se sabe qual é o comportamento da coluna em batelada, para se determinar a melhor política de operação.
- Uma avaliação do comportamento da separação quando se recicla os produtos intermediários fora de especificação, para avaliar a contribuição do reciclo para misturas ditas ideais e principalmente para misturas não ideais.
- A otimização do processo considerando o reciclo dos cortes intermediários para misturas ideais e não ideais.
- O estudo do comportamento da separação quando se atinge um estado quasi-estacionário com a repetição do reciclo dos cortes fora de especificação.
- Uma adaptação do simulador desenvolvido que considere a opção do holdup volumétrico constante, ao invés de holdup molar constante, para misturas que variem consideravelmente a densidade da fase líquida.
- Um estudo de otimização que avalie a influência do holdup da coluna (dos pratos e do condensador) para obtenção do tempo mínimo de operação, bem como da maior produtividade (destilado máximo) e do lucro máximo, ou outra função objetivo de interesse.
- Otimizar a destilação em batelada, utilizando uma coluna em batelada que possa operar no modo retificação ou esgotamento, alternando-os, de modo a satisfazer uma função objetivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRAMS, H. J., MILADI, M. M. e ATTARWALA, F. T. Preferable alternatives to conventional batch distillation. **Distillation** **87**, Brighton 7-9 September, 1987.
2. AL-TUWAIN, M. S. e LUYBEN, W. L. Multicomponent batch distillation. 3. shortcut design of batch distillation columns. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 507-516, 1991.
3. BERNOT, C., DOHERTY, M. F. e MALONE, M. F. Feasibility and separation sequencing in multicomponent batch distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 46, No. 5/6, p. 1311-1326, 1991.
4. BERNOT, C., DOHERTY, M. F. e MALONE, M. F. Patterns of composition change in multicomponent batch distillation **Chemical Engineering Science**, v. 45, No. 5, p. 1207-1221, 1990.
5. BOSTON, J. F., BRITT, H. I., JIRAPONGPHAN, S. e SHAH, V. B. An advanced system for the simulation of batch distillation operations. **Chemical Process Design**, p. 203-237, 1980.
6. CHIOTTI, O. J. e IRIBARREN, O. A. simplified models for binary batch distillation **Comput. & Chem. Engng.**, v. 15, No. 1, p. 1-5, 1991.
7. CHRISTENSEN, F. M. e JORGENSEN, S. B. Optimal control of binary batch distillation with recycled waste cut. **The Chemical Engineering Journal**, v. 34, p. 57-64, 1987.
8. CHRISTIANSEN, L.J. ,MICHELSEN, M.L. , FREDESLUND, A. Naphtali-Sandholm distillation calculations for NGL mixtures near the critical region. **Comput. e Chem. Engng.** v.3, p. 535-542, 1979.
9. CONVERSE, A. O. e GROSS, G. D. Optimal distillate-rate policy in batch distillation. **I&EC Fundamentals**, v. 2, No. 3, p. 217-221, 1963.

10. CONVERSE, A. O. e HUBER, C. I. Effect of holdup on batch distillation optimization. **I&EC Fundamentals**, v. 4, No. 4, p. 475-477, 1965.
11. COWARD, I. The time optimal problem in binary batch distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 22, p. 503-516, 1967.
12. COWARD, I. The time-optimal problem in binary batch distillation - A Further Note. **Chemical Engineering Science**, v. 22, p. 1881-1884, 1967.
13. CUILLE, P. E. e REKLAITIS, G. V. Dynamic simulation of multicomponent batch rectification with chemical reactions. **Comput. & Chem. Engng.**, v. 10, No. 4, p. 389-398, 1986.
14. DISTEFANO, G. P. Mathematical modelling and numerical integration of multicomponent batch distillation equations. **A.I.Ch.E. Journal**, v. 14, No. 1, p. 190-199, 1986.
15. DIWEKAR, U. M., MALIK, R. K. e MADHAVAN, K. P. Optimal reflux rate policy determination for multicomponent batch distillation columns. **Comput. & Chem. Engng.**, v. 11, No. 6, p. 629-637, 1987.
16. DIWEKAR, U. M., MADHAVAN, K. P. e SWANEY, R. E. Optimization of multicomponent batch distillation columns. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 28, p. 1011-1017, 1989.
17. DIWEKAR, U.M. , MADHAVAN, K.P. Multicomponent batch distillation column design. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.30, p. 713 - 721, 1991 a.
18. DIWEKAR, U.M., MADHAVAN, K. P. Batch-Dist: a comprehensive package for simulation, design, optimization and optimal control of multicomponent, multifraction batch distillation columns. **Comput. Chem. Engng.** v.15, n.12, p.833-842, 1991 b.
19. DOMENECH, S. e ENJALBERT, M. Modele mathematique d'une colonne de rectification discontinue - 1. etablisement du modele. **Chemical Engineering Science**, v. 29, p. 1519-1528, 1974.

20. DOMENECH, S. e ENJALBERT, M. Modele mathematique d'une colonne de rectification discontinue - II. exploitation numerique. **Chemical Engineering Science**, v. 29, p. 1529-1535, 1974.
21. DOMENECH, S. e ENJALBERT, M. Program for simulating batch rectification as a unit operation - short note. **Comput. & Chem. Engng.**, v. 5, No. 3, p. 181-184, 1981.
22. EGLY, H., RURY, V. e SEID, B. Optimum design and operation of batch rectification accompanied by chemical reaction. **Comput. & Chem. Engng.**, v. 3, p. 169-174, 1979.
23. FARHAT, S., PIBOULEAU, L., DOMENECH, S. e CZERNICKI, M. Optimal control of batch distillation via nonlinear programming. **Chem. Eng. Process.**, v. 29, p. 33-38, 1991.
24. GALINDEZ, H. e FREDESLUND, A. simulation of multicomponent batch distillation processes. **Comput. Chem. Engng.**, v. 12, No. 4, p. 281-288, 1988.
25. GEAR, C.W. **Numerical initial value problems in ordinary differential equation.** New Jersey: Prentice-Hall, 1971.
26. GMEHLING, J., ONKEN, U. Vapor liquid equilibrium data collection. **DECHEMA Chemistry data series.**
27. GONZALEZ-VELASCO, J. R., GUTIERREZ-ORTIZ, M. A., CASTRESANA-PELAYO, J. M., e GONZALEZ-MARCOS, J. A. Improvements in batch distillation startup. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 26, p. 745-750, 1987.
28. GONZALEZ-VELASCO, J. R., GUTIERREZ-ORTIZ, M. A., CASTRESANA-PELAYO, J. M., e GONZALEZ-MARCOS, J. A. Modeling of batch distillation by the pulse-response method. **Int. Chem. Engng.**, v.30, No. 3, p. 568-574, 1990.
29. HANSEN, T. T. e JORGENSEN, S. B. Optimal control of binary batch distillation in tray or packed columns. **The Chemical Engineering Science**, v. 33, p. 151-155, 1986.

30. HITCH, D. M. e ROUSSEAU, R. W. Simulation of continuous-contact separation processes: multicomponent batch distillation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27 p. 1466-1473, 1988.
31. HUCKABA, C. E. e DANLY, D. E. Calculation procedures for binary batch rectification. **A.I.Ch.E. Journal**, v. 6, No. 2, p. 335-342, 1960.
32. KERKHOF, L. H. J. e VISSERS, H. J. M. On the profit of optimum control in batch distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 33, p. 961-970, 1978.
33. LUYBEN, W. L. Some practical aspects of optimal batch distillation design. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.**, v. 10, No. 1, p. 54-59, 1971.
34. LUYBEN, W. L. Multicomponent batch distillation. 1. Ternary systems with slop recycle. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, p. 642-647, 1988.
35. LUZ JR, L.F.L., MACIEL, M.R.W. Modelagem, política e otimização de colunas de destilação em batelada. **9º Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Salvador, Brasil, set.1992.
36. LUZ JR, L.F.L., MACIEL, M.R.W. Flexibility analysis of batch distillation for multipurpose uses. **CHISA 93**, set. 1993.
37. MAYUR, D.N., MAY, R. A., JACKSON, R. The time-optimal problem in binary batch distillation with a recycled waste-cut. **The Chemical Eng. Journal**, v.1, p.15-21, 1970.
38. MAYUR, D. N., JACKSON, R. Time optimal problems in batch distillation for multicomponent mixtures an for columns with holdup. **The Chemical Eng. Journal**, v. 2, p.150-163, 1971.
39. MURTY, B. S. N., GANGIAH, K. e HUSAIN, A. Perfomance of various methods in computing optimal control policies **The Chemical Engineering Journal**, v. 19, p. 201-208, 1980.
40. PERRY, R.H., GREEN, D. **Perry s chemical engineers hand boock**. 6 ed. Singapura: McGraw, 1984.

41. PRAUSNITZ, J.M. et al. **Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria**. 1 ed. New Jersey: Prentice-Hall. 1980.
42. QUINTERO-MARMOL, E. e LUYBEN, W. L. Multicomponent batch distillation. 2. comparison of alternative slop handling and operating strategies. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, p. 1915-1921, 1990.
43. REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E. **The properties of gases and liquids**. 4 ed. Singapura: Mc Graw-Hill, 1988.
44. REUTER, E., WOZNY, G. e JEROMIN, L. Modelling of multicomponent batch distillation processes with chemical reaction and their control systems. **Comput. & Chem. Engng.**, v. 13, No. 4/5, p. 499-510, 1989.
45. ROBINSON, E. R. The optimal control of an industrial batch distillation column **Chemical Engineering Science**, v. 25, p 921-928, 1970.
46. ROBINSON, E. R. The Optimisation of batch distillation operations **Chemical Engineering Science**, v. 24, p. 1661-1668, 1969.
47. SADOMOTO, H. e MIYAHARA, K. Calculation procedure for multicomponent batch distillation. **Int. Chem. Engng.**, v. 23, No. 1, p. 56-64. 1983.
48. SALAMONE, H. E. Destilacion batch multicomponente Programas de simulación dinámica simplificada. **Congreso Latino-Americano de Engenharia Química**, Buenos Aires, Argentina, 1992.
49. STEWART, R. R., WEISMAN, E., GOODWIN, B. M., e SPEIGHT, C. E. Effect of design parameters in multicomponent batch distillation. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.**, v. 12, No. 2, p. 130-136, 1973.
50. TREYBAL, R.E. **Mass-transfer operations** 3 ed. Singapura: Mc - Graw - Hill, 1981.
51. TSONOPOULOS, C. An empirical correlation of second virial coefficients. **AICHE Journal**, v.20, n.2, p. 263 - 272, 1974.

52. VILLADSEN, J. MICHELSEN, M.L. **Solution of differential equations models by polynomial approximations.** New Jersey: Prentice-Hall, 1978.
53. WU, W. , CHIOU, T. Determination of feasible reflux ratios and minimum number of plates required in multicomponent batch distillation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.28, p.1862 - 1867, 1989.

Abstract

Modelling and Simulation of Multicomponent Batch Distillation

A realistic dynamic model of batch columns was developed, which has included material and energy balances equations, liquid holdups of the column and also considered the rigorous calculation of thermodynamic properties. The model generates a system of differential and algebraic equations, which is frequently stiff. A reliable and robust numerical integration technique was employed and adjusted for batch distillation problems, and furthermore it was compared with others integration methods. The model has been validated using experimental data and simulations presented in the literature. It has been representative and versatile.

The flexibility of a batch column was analysed using two mixtures with different thermodynamic characteristics, and moreover the initial charge composition and the reflux ratio have been changed. There is a direct relation between the flexibility and the ideality degree of the mixtures to be distilled. The initial charge composition has also a large influence on batch columns performance with a fixed design.

The influences of plate holdup and component volatilities on the integration method has been evaluated. The method performance is more affected by plate holdup at great component volatilities. Besides the influence in the numerical integration method, plate and condenser holdups interfere on the behaviour of batch distillation. Large holdups can bring a lower recovery or even cause no production of desired products. In some cases, behaviours were different from this.

Three-dimensions graphics were employed to represent instantaneous and accumulated distillate compositions as a function of batch time for different reflux ratios generating response surfaces for a given separation. The visualization of these graphics has contributed for a better understanding of separation for different initial charge compositions. Two operating strategies were compared and equivalent results (production and energy total consumption) were obtained.

Other configuration of batch distillation, inverted batch distillation, was rigorous modelled and simulated using the same integration technique. The results were compared with those obtained for the conventional scheme. The inverted distillation, in general, is not better than the conventional one, but, in some cases the obtaintion of the product that is rich in the heavier component was better (lower batch time and energy consumption), taking into account that it was the only desired product. Perhaps the alternated operation, between these two configurations, bring a better performance of a given separation.

Keywords: Batch distillation, stiff systems, flexibility, holdups, ideal and non-ideal mixtures, response surface.