

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE  
PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DINÂMICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO A  
PARTIR DE MODELOS DE ORDEM REDUZIDA

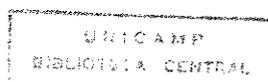
Por: Rodinei Sampaio Pereira

Orientador: Sergio Persio Ravagnani

Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP - como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Setembro de 1994

Campinas - SP



Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida pelo Eng. Rodinei Sampaio Pereira, e aprovada pela Banca Examinadora em 07 de Novembro de 1994



---

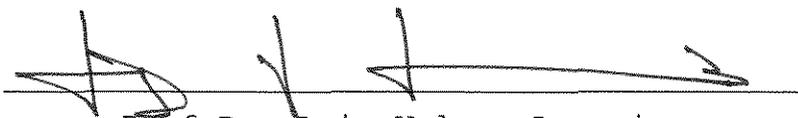
Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador

Tese aprovada em 07 de Novembro de 1994 pela Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores :



---

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador



---

Prof Dr. Luiz Valcov Loureiro



---

Prof. Dr. Mario de Jesus Mendes

Aos meus pais

Neide e Reinaldo

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani pela orientação e apoio oferecidos na elaboração deste trabalho.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani pela valorosa colaboração.

À Faculdade de Engenharia Química de UNICAMP.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

Aos amigos, fundamentais na realização desse trabalho, pelo incentivo, carinho e auxílio dispensados.

## RESUMO

É feito um estudo da influência da aplicação do método da colocação ortogonal à modelagem de colunas de destilação operando em regime transiente. Isso é alcançado pela comparação entre resultados obtidos pelo modelo clássico e pelo modelo de ordem reduzida, construídos exatamente sob as mesmas considerações, dentre as quais podemos citar que as vazões de líquido e vapor ao longo da coluna e o acúmulo molar de líquido nos pratos variam.

São utilizadas equações de balanços de massa e energia, relações de equilíbrio termodinâmico de fases e uma equação representativa da hidrodinâmica da coluna.

O modelo é testado para vários exemplos. Quando aplicada uma perturbação em uma coluna operando em estado estacionário, o modelo de ordem reduzida levou a resultados muito bons na representação dos perfis de vazão, composição e temperatura com o tempo e na obtenção do novo estado estacionário, com uma sensível redução na ordem do sistema e no tempo de computação.

## NOTAÇÃO

A	Constante de Antoine, com T em °C e $P^{sat}$ em mmHg
$A_{i,j}$	Definido em (3.24)
$A_{k,j}$	Coefficientes da matriz definida pela equação (3.20) para aplicação da colocação ortogonal
$A_p$	Área do prato ( $\text{cm}^2$ )
a	Coefficiente do polinômio definido por (3.2)
$a_i$	Constante empírica para o cálculo da massa específica molar ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
$a_{i,j}$	Parâmetro de interação binária de Wilson (cal/mol)
B	Constante de Antoine, com T em °C e $P^{sat}$ em mmHg
b	Condição de contorno que satisfaz (3.2)
$b_i$	Constante empírica para o cálculo da massa específica molar ( $\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ )
$b_2$	Definido em (3.30)
$b_{31}$	Definido em (3.31)
$b_{32}$	Definido em (3.32)
C	Constante de Antoine, com T em °C e $P^{sat}$ em mmHg
$C_{j,i}$	Definido em (3.18)
$C_{pL_i}$	Capacidade calorífica molar do componente i na fase líquida (cal/mol.°C)
$C_{pV_i}$	Capacidade calorífica molar do componente i na fase vapor (cal/mol.°C)
c	Condição de contorno que satisfaz (3.2)
D	Vazão de destilado (mol/min)
d	Coefficiente definido em (3.14)
E	Eficiência de Murphree
e	Constante de Francis = $0,009345 \text{ min}^{2/3} \cdot \text{cm}^{-1/3}$

$\bar{e}$	Definido em (3.35)
$F_j$	Vazão de alimentação no estágio j (mol/min)
$F_{j,k}^+$	Definido pela equação (4.82)
$F_k$	Vazão de alimentação no ponto de colocação k (mol/min)
$f$	Função genérica
$G_{j,k}^+$	Definido pela equação (4.110)
$H_{i,vap}^{ref}$	Entalpia de vaporização do componente i a $T_{ref}$ (cal/mol)
$H_j$	Entalpia da fase vapor no estágio j (cal/mol)
$H_k$	Entalpia da fase vapor no ponto de colocação k (cal/mol)
$h$	Passo de integração
$hf_j$	Entalpia da alimentação no estágio j (cal/mol)
$h_j$	Entalpia da fase líquida no estágio j (cal/mol)
$h_k$	Entalpia da fase líquida no ponto de colocação k (cal/mol)
$h_v$	Altura do vertedor (cm)
$\bar{I}$	Matriz identidade
$K_{i,j}$	Constante de equilíbrio do componente i no estágio j
$K_{i,k}$	Constante de equilíbrio do componente i no ponto de colocação k
$K_1$	Definido em (3.26)
$K_2$	Definido em (3.27)
$K_3$	Definido em (3.28)
$L_j$	Vazão de líquido no estágio j (mol/min)
$L_k$	Vazão de líquido no ponto de colocação k (mol/min)
$L_v$	Comprimento do vertedor (cm)
$M_c$	Acúmulo de líquido no condensador (mol)
$M_j$	Acúmulo de líquido no estágio j (mol)
$M_k$	Acúmulo de líquido no ponto de colocação k (mol)
$M_R$	Acúmulo de líquido no refeedor (mol)
$N$	Número de pratos
$NC$	Número de componentes

$n$	Número de pontos de colocação
$P_{i,j}^{sat}$	Pressão de saturação do componente $i$ no estágio $j$ (atm)
$P_j$	Pressão no estágio $j$ (atm)
$P(x)$	Polinômio em $x$
$Q_{j,i}$	Definido em (3.17)
$Q_R$	Potência do refeedor (cal/min)
$q$	Definido em (3.36)
$R$	Vazão de produto de fundo (mol/min)
$RR$	Razão de refluxo
$R(x)$	Função resíduo
$R_1$	Definido em (3.33)
$R_2$	Definido em (3.34)
$s_i$	Parâmetro de solubilidade do componente $i$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
$s_j$	Definido pela equação (4.72)
$T$	Temperatura (°C)
$T_{ref}$	Temperatura de referência no cálculo de entalpia (°C)
$t$	Tempo (min)
$u_{i,j}$	Definido pela equação (4.48)
$u_j(x)$	Função de ponderação
$V_{b,i}$	Volume molar do componente $i$ (cm <sup>3</sup> /mol)
$V_C$	Volume de líquido no condensador (cm <sup>3</sup> )
$V_j$	Vazão de vapor no estágio $j$ (mol/min)
$V_k$	Vazão de vapor no ponto de colocação $k$ (mol/min)
$V_{m,i}$	Volume molar do componente $i$ (cm <sup>3</sup> /mol)
$V_R$	Volume de líquido no refeedor (cm <sup>3</sup> )
$v_j$	Definido pela equação (4.49)
$W_j$	Vazão de retirada lateral no estágio $j$ (mol/min)
$W_k$	Vazão de retirada lateral no ponto de colocação $k$ (mol/min)
$W(x)$	Função peso

$x$	Variável independente genérica
$x_{i,j}$	Composição de líquido do componente $i$ no estágio $j$
$x_{i,k}$	Composição de líquido do componente $i$ no ponto de colocação $k$
$y_{i,j}$	Composição de vapor do componente $i$ no estágio $j$
$y_{i,j}^*$	Composição de vapor em equilíbrio com a fase líquida do componente $i$ no estágio $j$
$y_{i,k}$	Composição de vapor do componente $i$ no ponto de colocação $k$
$y(x)$	Função genérica
$z_{i,j}$	Composição de alimentação do componente $i$ no estágio $j$
$z_{i,k}$	Composição de alimentação do componente $i$ no ponto de colocação $k$

#### LETRAS GREGAS

$\alpha$	Parâmetro do polinômio de Jacobi
$\alpha_{i,j}$	Definido pela equação (4.45)
$\beta$	Parâmetro do polinômio de Jacobi
$\gamma_{i,j}$	Coefficiente de atividade do componente $i$ no estágio $j$
$\delta_m$	Definido pela equação (4.27)
$\delta(x-x_j)$	Função delta de Dirac
$\rho_{i,j}$	Massa específica molar do componente $i$ no estágio $j$ (mol/cm <sup>3</sup> )
$\rho_j$	Massa específica molar do líquido no estágio $j$ (mol/cm <sup>3</sup> )
$\rho_k$	Massa específica molar do líquido no ponto de colocação $k$ (mol/cm <sup>3</sup> )

## ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 - INTRODUÇÃO .....	3
2.2 - MODELAGEM CLÁSSICA .....	4
2.3 - MODELO DE ORDEM REDUZIDA .....	6
CAPÍTULO 3 - MÉTODOS MATEMÁTICOS .....	11
3.1 - COLOCAÇÃO ORTOGONAL .....	11
3.2 - MÉTODO DE RUNGE KUTTA SEMI-IMPLÍCITO .....	17
CAPÍTULO 4 - MODELAGEM DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE EM REGIME TRANSIENTE .....	20
4.1 - MODELO CLÁSSICO .....	21
4.1.1 - BALANÇO DE MASSA .....	22
4.1.2 - BALANÇO DE ENERGIA .....	24
4.1.3 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO - VAPOR .....	25
4.1.4 - PROPRIEDADES FÍSICAS E GRANDEZAS TERMODINÂMICAS .....	26
4.1.5 - EQUACÕES COMPLEMENTARES .....	29
4.2 - MODELO DE ORDEM REDUZIDA .....	33
4.2.1 - BALANÇO DE MASSA .....	34
4.2.2 - BALANÇO DE ENERGIA .....	38
4.2.3 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO - VAPOR .....	42
4.2.4 - EQUACÕES COMPLEMENTARES .....	43
4.3 - MODELO CLÁSSICO CONSIDERANDO ACÚMULO MOLAR DE LÍQUIDO CONSTANTE .....	44

4.3.1 - BALANÇO DE MASSA .....	44
4.3.2 - BALANÇO DE ENERGIA .....	46
4.4 - MODELO DE ORDEM REDUZIDA CONSIDERANDO	
ACÚMULO MOLAR DE LÍQUIDO CONSTANTE .....	48
4.4.1 - BALANÇO DE MASSA .....	48
4.4.2 - BALANÇO DE ENERGIA .....	49
 CAPÍTULO 5 - SIMULAÇÃO E RESULTADOS .....	 52
5.1 - MODELO CLÁSSICO .....	52
5.2 - MODELO DE ORDEM REDUZIDA .....	55
5.3 - EXEMPLO 1 - DESTILAÇÃO BINÁRIA: ÁGUA - ETANOL .....	59
5.4 - EXEMPLO 2 - DEBUTANIZADOR .....	69
5.5 - EXEMPLO 3 - DESTILAÇÃO BINÁRIA .....	80
5.6 - EXEMPLO 4 - DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE .....	87
5.7 - EXEMPLO 5 - DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE .....	93
5.8 - EXEMPLO 6 - DESTILAÇÃO BINÁRIA COM ACÚMULO	
MOLAR DE LÍQUIDO NOS PRATOS CONSTANTE .....	99
5.9 - EXEMPLO 7 - DESTILAÇÃO BINÁRIA: UTILIZAÇÃO DO	
MÉTODO DE RUNGE KUTTA GILL .....	105
5.10 - EXEMPLO 8 - DEBUTANIZADOR: UTILIZAÇÃO DO	
MÉTODO DE RUNGE KUTTA GILL .....	106
 CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS .....	 116
6.1 - CONCLUSÕES .....	116
6.2 - SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS .....	117
 APÊNDICE A - PROPRIEDADES FÍSICAS E GRANDEZAS TERMODINÂMICAS .....	 119
 BIBLIOGRAFIA .....	 122

## 1 - INTRODUÇÃO

A destilação é uma operação unitária presente em muitas plantas químicas industriais e que consome grandes quantidades de energia.

Muitas colunas já foram super dimensionadas para garantir a especificação do destilado, gerando um custo extra na fabricação e manutenção da mesma. Isso ocorre em função da impossibilidade de um projeto rigoroso para colunas muito complexas. Sua utilização em condições de operação não otimizadas também pode levar a gastos desnecessários.

A simulação pode ser de grande valia tanto no caso de projetos quanto de otimização, e já vem sendo estudada com intensidade há muito tempo. Porém, somente com a evolução dos computadores é que modelos mais completos puderam ser utilizados, retratando com mais rigor a operação real. Modelos complexos, que consideram balanços de massa e energia, hidráulica dos pratos, etc., quando aplicados a colunas também complexas (de grandes dimensões e com vários componentes) exigem grande esforço computacional e podem se tornar inviáveis, ainda mais no caso de projetos e otimização, onde várias repetições são normalmente necessárias. Uma solução a esse problema é a utilização de modelos menos completos, podendo comprometer os resultados. Outra solução que vem sendo estudada nos últimos anos é a redução de sua ordem, diminuindo o esforço computacional necessário e possibilitando a utilização de um grau de complexidade muito maior na modelagem. Com essa intenção, foi proposto em 1980 por WONG e LUUS a aplicação do método da colocação ortogonal à modelagem de colunas de destilação. Essa metodologia torna necessário considerar os

perfis ao longo da coluna contínuos, o que não tem significado físico, porém levou a resultados muito bons e a uma enorme redução no tempo de simulação, despertando o interesse de muitos pesquisadores. Outra aplicação importante de modelos de ordem reduzida, além de projetos e otimização, é em controle, onde o tempo de simulação deve ser muito pequeno quando comparado ao tempo real de operação.

O objetivo do presente trabalho é estudar a influência do método da colocação ortogonal à modelagem dinâmica de colunas de destilação através da comparação entre simulações feitas a partir dos modelos clássico e de ordem reduzida, construídos exatamente sob as mesmas considerações, dentre as quais pode-se destacar: vazões de líquido e vapor e acúmulo molar de líquido variam ao longo da coluna e com o tempo.

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica onde são citados alguns dos principais trabalhos na área em estudo.

A seguir, no capítulo 3, são apresentados os métodos matemáticos, com destaque para o método da colocação ortogonal, que é mostrado apenas para o caso específico do estudo de sua aplicação a colunas de destilação.

As equações dos modelos clássico e de ordem reduzida, bem como as hipóteses simplificadoras são desenvolvidas no capítulo 4.

No capítulo 5 alguns exemplos são simulados e os resultados discutidos.

Conclusões e sugestões para outros trabalhos relacionados ao assunto em questão são apresentadas no capítulo 6.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - INTRODUÇÃO

A modelagem de colunas de destilação vem sendo amplamente estudada e desenvolvida, podendo assumir diversos graus de complexidade. Na simulação dinâmica, os modelos mais simples têm como principais hipóteses simplificadoras:

- Vazões de líquido e vapor ao longo da coluna são constantes, não considerando, portanto, o balanço de energia.
- Acúmulo molar ou volumétrico de líquido sobre os pratos é constante.
- As condições hidráulicas da coluna são desprezadas.

Modelos mais completos, que não consideram as simplificações acima, podem inviabilizar a simulação devido à complexidade que os sistemas de equações assumem, exigindo grande esforço computacional.

Trabalhos recentes nessa área visam exatamente a viabilização de simulações mais complexas de colunas de grandes dimensões através da utilização de modelos de ordem reduzida, utilizando o método da colocação ortogonal.

## 2.2 - MODELAGEM CLÁSSICA

A modelagem dinâmica de uma coluna de destilação consiste basicamente de um conjunto de equações diferenciais ordinárias (balanços de massa e de energia) e de um conjunto de equações algébricas não lineares (relações de equilíbrio, etc.).

Alguns autores, no balanço de energia desprezam o termo de variação de entalpia da fase líquida com o tempo, considerando que a taxa de transferência de energia nos pratos é muito mais rápida que a taxa de transferência de massa. Porém, segundo FUENTES e LUYBEN (1982), isso pode levar a oscilações indesejadas nos perfis de composição e vazão numa simulação em regime transiente, e o ganho de tempo computacional não compensa a perda da qualidade dos resultados.

Além disso, como demonstram CHO e JOSEPH (1983b), é possível manipular as equações diferenciais do balanço de energia para transformá-las em equações algébricas lineares, justificando sua utilização na forma completa, ou seja, considerando o termo de variação da entalpia com o tempo.

Variações em torno do estado estacionário são praticamente independentes das condições hidráulicas do prato. Entretanto, para um start-up, segundo GANI e CAMERON (1986), é muito difícil se obter bons resultados desprezando-se os efeitos simultâneos de transferência de calor e fluxo de fluido nos pratos. Nesse caso, as condições hidrodinâmicas da coluna devem ser consideradas, com possibilidade de diferentes graus de complexibilidade. No caso

mais simples, somente os fluxos de líquido e vapor são calculados, e os efeitos de choro, inundação e arraste são desprezados nas equações de balanços de massa e energia.

GANI e CAMERON (1982) afirmam ainda que para pequenas perturbações em torno do estado estacionário, as variáveis hidráulicas são muito pouco sensíveis e atingem rapidamente o novo estado estacionário, mas para grandes perturbações essas variáveis podem levar a uma instabilidade na coluna. Isso reforça a importância da consideração das condições hidrodinâmicas da coluna na modelagem, uma vez que nem sempre grandes perturbações podem ser evitadas.

Segundo LUYBEN (1982), a resposta dinâmica das variáveis hidráulicas é da ordem de segundos, sendo muito mais rápida que a resposta dinâmica das composições, que é da ordem de minutos ou horas. A mistura de equações diferenciais rápidas (relacionadas ao fluxo de líquido na coluna) e lentas (relacionadas à composição) dá origem a um sistema de equações denominado rígido, caracterizado pela dificuldade na escolha do passo de integração. Esse tipo de sistema é normalmente dominado pelas equações mais lentas, e as precisões das variáveis que reagem lentamente são pouco afetadas pelas precisões das variáveis que reagem rapidamente. Nesse caso, é recomendado um passo para o qual as equações mais rápidas sejam ainda estáveis e as equações mais lentas sejam bastante precisas.

Métodos explícitos de integração, como por exemplo o de Runge-Kutta de quarta ordem, CARNAHAN (1969), são pouco adequados para a resolução de sistemas rígidos, justamente por exigirem

passos pequenos, embora sua utilização seja muito simples.

Os métodos semi-implícitos trabalham com passos maiores, mas podem levar a resultados imprecisos, conforme CAILLAND (1971). Entretanto, MICHELSEN (1976) afirma que o método de Runge-Kutta semi-implícito, quando usado juntamente com um procedimento de ajuste de passo torna-se bastante preciso e eficiente.

### 2.3 - MODELO DE ORDEM REDUZIDA

Nos modelos dinâmicos mais completos de colunas de destilação, onde considera-se as variações de acúmulo molar de líquido sobre o prato e das vazões de líquido e de vapor, a simulação pode ser extremamente demorada para colunas de grandes dimensões e com vários componentes. Isso pode inviabilizar a utilização dessa modelagem para controle e também dificultar a otimização de processos que envolvam colunas de grande porte em que várias simulações são necessárias. Com a finalidade de contornar esses problemas, WONG e LUUS (1980) sugerem a redução da ordem do modelo através do método da colocação ortogonal. Para isso é feita a consideração de que os perfis de fluxo e composição podem ser representados por variáveis contínuas, sendo possível aproximá-los por um polinômio cujo grau é escolhido de acordo com a complexidade dos perfis. Apesar de não ter significado físico,

essa estratégia leva a resultados muito bons e reduz o número de equações a serem resolvidas, já que os balanços de massa e energia serão escritos somente para o número de pontos de colocação necessários para determinar o polinômio escolhido, e não mais para cada um dos estágios.

CHO e JOSEPH (1983a), através do desenvolvimento de um modelo de ordem reduzida, mostram que o balanço de massa é conservado no estado estacionário. O grande problema na aproximação dos perfis por um polinômio é que nas regiões onde há alimentações ou retiradas laterais, há descontinuidades. Com a intenção de minimizar esse problema, CHO e JOSEPH (1984) propõem a definição de novas variáveis às quais será aplicada a aproximação polinomial. Essas novas variáveis levam a perfis com descontinuidades menores que os proporcionados por composição e fluxo de fluido, e conseqüentemente a resultados melhores, mas não foram suficientes para solucionar o problema por completo.

SRIVASTAVA e JOSEPH (1987a) consideram que a coluna é composta de várias seções divididas pelas descontinuidades, e em cada uma delas os perfis são representados por polinômios distintos. Ainda, o último ponto de colocação de uma seção será o primeiro ponto de colocação da seção seguinte e deve estar situado exatamente sobre a posição da alimentação ou retirada lateral que as separa. Esse procedimento elimina o problema relativo às descontinuidades, porém aumenta o número de pontos de colocação necessários e exige a escolha de mais de um polinômio de aproximação, dificultando a utilização do modelo. Portanto, seu uso somente é recomendado nos casos em que os efeitos das

descontinuidades forem significativos.

Outra dificuldade na aplicação da colocação ortogonal é quanto ao tipo e ao grau do polinômio utilizado e as posições dos pontos de colocação. SRIVASTAVA e JOSEPH (1985) através de um estudo desses fatores chegaram às seguintes conclusões:

- Tipo de polinômio: é recomendado o uso do polinômio de Jacobi ou de Hahn. Não há diferenças significativas entre os resultados obtidos com esses polinômios.

- Posição dos pontos de colocação: deve-se concentrar os pontos de colocação próximos à base da coluna. Essa conclusão não é definitiva e deve ser tema de estudos mais aprofundados.

- Grau do polinômio: foi desenvolvido o parâmetro ORP (Order Reduction Parameter), que relaciona valores de vazões de líquido e vapor e da constante de equilíbrio termodinâmico no estado estacionário e o número de pratos da coluna para determinar o número de pontos de colocação necessários.

Num modelo de ordem reduzida, todos os perfis ao longo da coluna são aproximados por um único tipo de polinômio, ou seja, todas as equações são escritas para o mesmo número de pontos de colocação dispostos exatamente nas mesmas posições. Como todas as variáveis são interdependentes, a condição para se conseguir uma boa simulação é que todos os perfis da coluna sejam aproximados corretamente pelos polinômios. Logo, numa destilação multicomponente, a variável que possuir um comportamento mais acentuado será a controladora da ordem do processo. Os perfis de vazões de líquido e vapor são tipicamente suaves, exceto nas regiões de alimentações e/ou retiradas laterais. A temperatura e a

composição de vapor são calculadas através da composição de líquido, pelo cálculo do ponto de bolha e de relações de equilíbrio. Logo, o perfil mais acentuado de composição da fase líquida entre todos os componentes determinará a ordem do modelo. Isso equivale a dizer que a ordem do modelo será determinada pelo perfil de composição de líquido do componente com o maior ORP. Com base nessa afirmação, e de posse das condições no estado estacionário, é possível fazer uma estimativa do número de pontos de colocação necessários a uma boa simulação. Deve destacar-se que uma boa escolha para o número de pontos de colocação não garante bons resultados, pois a simulação é fortemente influenciada pela localização desses pontos, RAVAGNANI (1988).

Muitas colunas de destilação apresentam perfis de composição que são acentuados em determinadas regiões (marcadamente no topo ou no fundo) e planos em outras. Essa é uma característica de componentes não chave, e leva a um alto valor de ORP e, conseqüentemente, à necessidade de aproximação por um polinômio de grau elevado. SRIVASTAVA e JOSEPH (1987b) propõem as seguintes alterações:

- Perfis sem comportamento íngreme ou plano: devem ser aproximados por um único polinômio (denominado local).

- Perfis acentuados: normalmente a composição dos componentes não chave varia muito rapidamente no topo (componentes leves) ou no fundo (componentes pesados) da coluna, e permanece praticamente constante nos demais estágios. Nesse caso, seu perfil deve ser aproximado por um polinômio de baixo grau na região acentuada (denominado local) e por uma constante no restante da

coluna. Essa alteração leva a uma redução na ordem do modelo, que agora será determinada pelos perfis dos componentes-chave. A relação entre o polinômio global e os locais é feita por interpolação polinomial.

Esse procedimento proporciona, dependendo do caso, uma redução sensível no tempo de simulação sem perda na qualidade dos resultados, porém torna necessário escolher vários polinômios e determinar a posição na coluna a partir do qual o perfil é constante, o que dificulta a aplicação plena da nova metodologia proposta.

A simulação pelo modelo de ordem reduzida fornece valores das variáveis nos pontos de colocação. A recomposição dos perfis prato a prato deve ser feita através de interpolação. RAVAGNANI (1988) conclui que a interpolação linear dá melhores resultados que a polinomial, uma vez que evita oscilações, típicas de polinômios ao longo da coluna.

### 3 - MÉTODOS MATEMÁTICOS

#### 3.1 - COLOCAÇÃO ORTOGONAL

A seguir, será descrito em linhas gerais o método da colocação ortogonal conforme FINLAYSON (1980) e VILLADSEN (1978), que é um caso particular do método dos resíduos ponderados.

##### Método dos resíduos ponderados:

Consiste na representação de uma função  $y(x)$  por um polinômio em  $x$ :

$$y(x) = \sum_{i=1}^N a_i \cdot x^i \quad (3.1)$$

Se a variável independente for normalizada e o problema envolver condições de contorno, essa aproximação pode ser feita por:

$$y(x) = P(x) = b + c \cdot x + x \cdot (1-x) \cdot \sum_{i=1}^N a_i \cdot x^{2i-2} \quad (3.2)$$

que satisfaz às condições de contorno:

$$y(0) = b$$

$$y(1) = b + c$$

A equação (3.2) é um polinômio de grau "2N" em "x", e o valor de N deve ser escolhido de acordo com a complexidade da

função a ser aproximada.

$$\text{Seja a equação: } f(y(x)) = 0 \quad (3.3)$$

Seu resíduo será definido como a diferença entre o valor da aproximação polinomial e o seu valor exato:

$$R(x) = f(P(x)) - f(y(x)) \quad (3.4)$$

Mas, considerando a equação (3.3), o resíduo fica:

$$R(x) = f(P(x)) \quad (3.5)$$

Os valores de "b" e "c" da equação (3.2) serão conhecidos pelas condições de contorno. Os coeficiente "a<sub>i</sub>" são calculados fazendo-se com que a integral do produto do resíduo por uma função de ponderação seja nula:

$$\int_0^1 R_N(x) \cdot u_j(x) dx = 0, \quad j=1, \dots, N \quad (3.6)$$

Portanto, a escolha das funções de ponderação u<sub>j</sub>(x) é que determinará os coeficientes a<sub>i</sub>.

#### Método da Colocação:

É um caso particular do método dos resíduos ponderados, onde:

$$u_j(x) = \delta(x - x_j), \quad j=1, \dots, N \quad (3.7)$$

Onde:  $\delta$  é a função delta de Dirac, que tem a propriedade:

$$\int_0^1 R_N(x) \cdot \delta(x - x_j) dx = R_N(x_j) \quad (3.8)$$

Então, comparando (3.6) e (3.8):

$$R_N(x_j) = 0 \quad j=1, \dots, N \quad (3.9)$$

A equação (3.9) mostra a conveniência da escolha dessa função de ponderação, uma vez que não há resíduo nos valores calculados nos "j" pontos de colocação.

Pontos de colocação: são os valores das variáveis independentes ( $x_j$ ) para os quais se calcula as variáveis dependentes ( $y(x_j)$ ).

#### Método da Colocação Ortogonal:

É um caso particular do método da colocação, onde o polinômio de aproximação é uma combinação linear de vários polinômios ortogonais. Desse modo, a equação (3.1) será reescrita por:

$$y(x) = \sum_{i=1}^N a_i \cdot P_{i-1}(x) \quad , \quad \text{onde} \quad (3.10)$$

$a_i$  : coeficientes ajustáveis

$P_{i-1}$  : polinômios de grau  $i-1$  em  $x$ .

$N$  : número de pontos de colocação

As raízes de  $P_N(x)$  serão os pontos de colocação. Essa escolha, segundo VILLADSEN (1978), dá os resultados mais precisos.

Nesse método, os polinômios  $P_0(x)$  a  $P_N(x)$  são ortogonais entre si. A condição de ortogonalidade entre dois polinômios,  $P_n(x)$  e  $P_m(x)$ , é dada por:

$$\int_a^b W(x) \cdot P_n(x) \cdot P_m(x) dx = 0 \quad (3.11)$$

$W(x)$  : função peso ,  $\geq 0$

Uma vez escolhida a função peso, o tipo de polinômio estará determinado, e seus coeficientes serão obtidos resolvendo-se o sistema de equações resultante da imposição da condição de ortogonalidade.

Para polinômios ortogonais de Jacobi:

$$W(x) = x^\beta \cdot (1-x)^\alpha \quad , \alpha \text{ e } \beta > -1 \quad (3.12)$$

$$, 0 \leq x \leq 1$$

Nesse caso, a variável independente  $x$  deve ser normalizada. Para um problema que envolva condições de contorno, a equação (3.10) pode ser reescrita para:

$$y(x) = b + c \cdot x + x \cdot (1-x) \cdot \sum_{i=1}^N a_i \cdot P_{i-1}(x) \quad (3.13)$$

As condições de contorno são satisfeitas por:

$$y(0) = b$$

$$y(1) = b + c$$

Os coeficientes  $a_i$  são determinados de modo análogo ao método dos resíduos ponderados.

A equação (3.13) pode ser reescrita por:

$$y(x) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i \cdot x^{i-1} \quad (3.14)$$

$d_i$  : coeficientes

Para um dado ponto de colocação  $j$ :

$$y(x_j) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i \cdot x_j^{i-1} \quad j=1, \dots, N+2 \quad (3.15)$$

Então:

$$\frac{dy(x_j)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+2} (i-1) \cdot d_i \cdot x_j^{i-2} \quad , \quad j=1, \dots, N+2 \quad (3.16)$$

Em notação matricial, as equações (3.15) e (3.16) ficam:

$$y = Q \cdot d \quad , \quad Q_{j,i} = x_j^{i-1} \quad (3.17)$$

$$\frac{dy}{dx} = C \cdot d \quad , \quad C_{j,i} = (i-1) \cdot x_j^{i-2} \quad (3.18)$$

$$\text{De (3.17):} \quad d = Q^{-1} \cdot y \quad (3.19)$$

Substituindo (3.19) em (3.18):

$$\frac{dy}{dx} = C \cdot Q^{-1} \cdot y = A \cdot y \quad , \quad \text{onde: } A = C \cdot Q^{-1} \quad (3.20)$$

Então:

$$\frac{dy(x_j)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+2} A_{j,i} \cdot y(x_i) \quad , \quad j=1, \dots, N+2 \quad (3.21)$$

A equação (3.21) mostra que a derivada da função  $y(x)$  pode ser aproximada por um somatório que depende somente dos pontos de colocação (através de  $A_{j,i}$ ) e dos valores de  $y(x)$  nesses pontos. Desse modo, um sistema de equações diferenciais pode ser convertido em um sistema de equações algébricas.

O número de pontos de colocação e, conseqüentemente, o grau do polinômio de aproximação deve ser escolhido de acordo com o grau de complexidade da função a ser aproximada.

A localização dos pontos de colocação é determinada, no polinômio de Jacobi, pelos valores de  $\alpha$  e  $\beta$ , já que é a função peso que determina os coeficientes dos polinômios ortogonais. Existem alguns critérios para a escolha de  $\alpha$  e  $\beta$ :

$\alpha = 0$  e  $\beta = 0$  : os pontos são distribuídos simetricamente ao longo do eixo  $x$ .

Aumentando  $\beta$  : os pontos são deslocados no sentido de  $x = 1$ .

Aumentando  $\alpha$  : os pontos são deslocados no sentido de  $x = 0$ .

3.2 - MÉTODO DE RUNGE KUTTA SEMI-IMPLÍCITO

Será descrita uma versão modificada por MICHELSEN (1976) do método de Runge Kutta de terceira ordem.

Seja o sistema de equações:

$$\frac{d\bar{y}}{dt} = \bar{f}(\bar{y}) \quad (3.22)$$

O valor inicial é dado por:

$$\bar{y}(t_n) = \bar{y}_n \quad (3.23)$$

Seja o jacobiano A:

$$A_{i,j} = \left[ \frac{\partial f_i}{\partial y_j} \right]_{y_n} \quad (3.24)$$

A solução  $y_{n+1}$  em  $t_n+h$  é:

$$\bar{y}_{n+1} = \bar{y}_n + R_1 \cdot \bar{K}_1 + R_2 \cdot \bar{K}_2 + \bar{K}_3, \text{ onde:} \quad (3.25)$$

$$\bar{K}_1 = h \cdot (\bar{I} - h \cdot a \cdot \bar{A})^{-1} \cdot \bar{f}(y_n) \quad (3.26)$$

$$\bar{K}_2 = h \cdot (\bar{I} - h \cdot a \cdot \bar{A})^{-1} \cdot \bar{f}(y_n + b_{21} \cdot \bar{K}_1) \quad (3.27)$$

$$\bar{K}_3 = (\bar{I} - h \cdot a \cdot \bar{A})^{-1} \cdot (b_{31} \cdot \bar{K}_1 + b_{32} \cdot \bar{K}_2) \quad (3.28)$$

$\bar{I}$  = matriz identidade de  $\bar{A}$

$h$  = passo de integração

$$a = 0,4358 \quad (3.29)$$

$$b_2 = 0,75 \quad (3.30)$$

$$b_{31} = -(8a^2 - 2.a + 1)/(6.a) \quad (3.31)$$

$$b_{32} = 2.(6.a^2 - 6.a + 1)/(9.a) \quad (3.32)$$

$$R_1 = \frac{11}{27} - b_{31} \quad (3.33)$$

$$R_2 = \frac{16}{27} - b_{32} \quad (3.34)$$

A integração do sistema de equações será feita a partir do método descrito acima acompanhada de uma rotina de ajuste de passo. Inicialmente o sistema é integrado com o passo escolhido  $h$ , resultando em  $\bar{y}_{n+1}^*(h)$ . A seguir, repete-se a mesma integração com 2 passos de comprimento  $h/2$ , obtendo  $\bar{y}_{n+1}^*(h/2)$ . O vetor diferença entre as duas soluções é dado por:

$$\bar{e}_{n+1} = \bar{y}_{n+1}^*(h/2) - \bar{y}_{n+1}^*(h) \quad (3.35)$$

Relacionando  $\bar{e}$  ao vetor tolerância  $\bar{\epsilon}$  :

$$q = \text{Valor máximo de } \left| \frac{e_i}{\epsilon_i} \right| \quad (3.36)$$

Se  $q < 1$ , o passo é aceito, e o vetor solução é obtido a partir de:

$$\bar{y}_{n+1} = \bar{y}_{n+1}^* (h/2) + \frac{\bar{e}_{n+1}}{7} \quad (3.37)$$

Se  $q > 1$ , o resultado não é aceito e a integração é repetida usando-se passos  $h/2$  e  $h/4$ .

Quando o resultado for aceito, um novo passo é proposto por:

$$h_{n+1} = h_n \cdot \text{Min} [(4 \cdot q)^{-0,25}, 3] \quad (3.38)$$

#### 4 - MODELAGEM DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE EM REGIME TRANSIENTE

A seguir, serão desenvolvidos os modelos clássico e de ordem reduzida para a simulação dinâmica de colunas de destilação. Eles levam em conta as mesmas hipóteses simplificadoras e o único aspecto que os diferencia é a aplicação da colocação ortogonal no modelo de ordem reduzida.

Hipóteses simplificadoras:

- 1) A coluna opera adiabaticamente;
- 2) A pressão varia linearmente ao longo da coluna;
- 3) São desprezados os efeitos térmicos de mistura;
- 4) O condensador e o refulvador contém um volume de líquido constante;
- 5) O condensador é total;
- 6) Há equilíbrio termodinâmico de fases no refulvador;
- 7) Há uma relação definida entre as composições de líquido e vapor que deixam o prato;
- 8) O líquido e o vapor deixam o estágio em equilíbrio térmico;
- 9) A composição é constante ao longo do prato e de valor igual ao líquido que o deixa;
- 10) É desprezado o acúmulo molar de vapor;
- 11) Alimentações e retiradas laterais são feitas sob a forma de líquido;
- 12) São desprezados, nas equações de balanço, os efeitos de choro de líquido e arraste de líquido e vapor

4.1 - MODELO CLASSICO

Os índices das variáveis vazão e composição serão convencionados de forma a facilitar a aplicação da colocação ortogonal, e são expostos na figura abaixo:

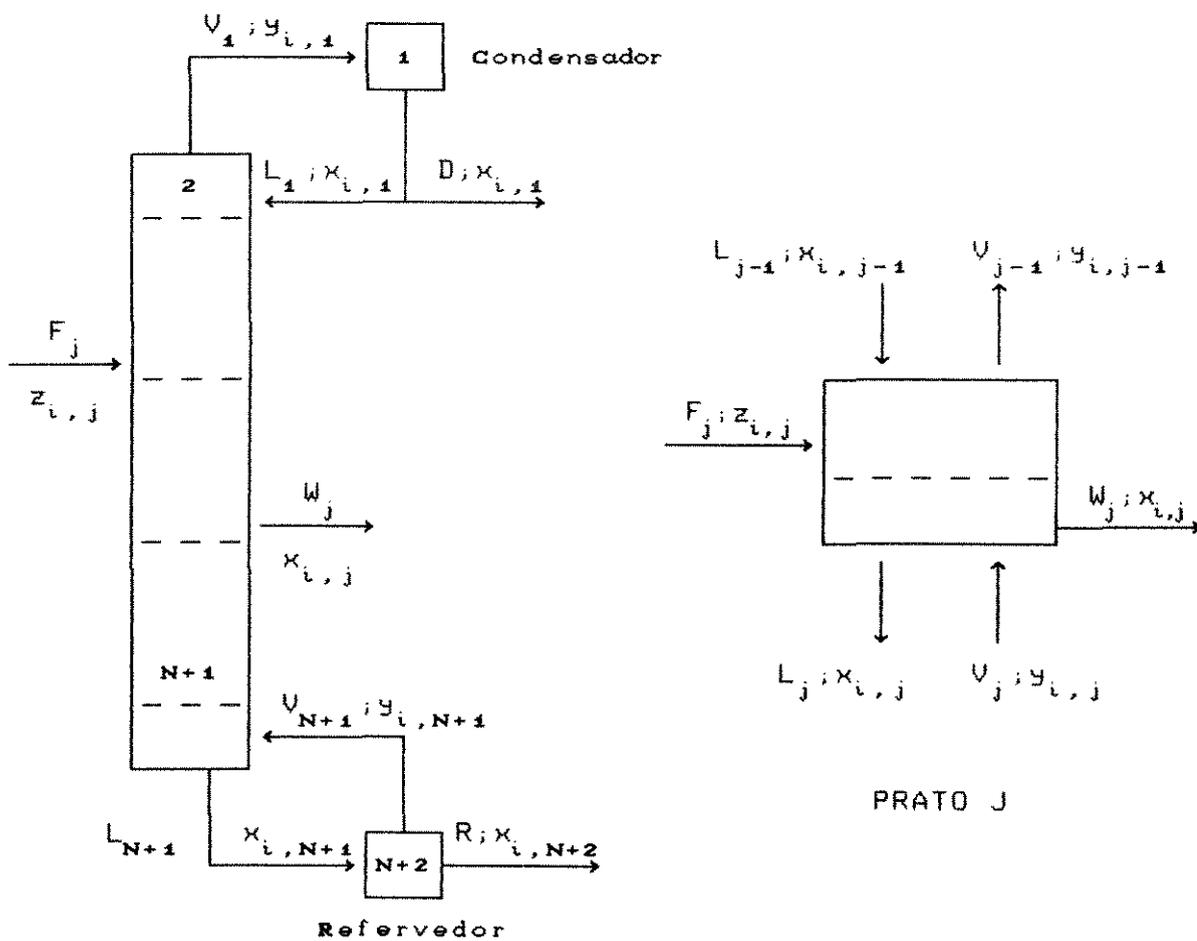


Figura 4.1 - Esquema da coluna - Modelo Clássico

4.1.1 - BALANÇO DE MASSA

Componente i, prato j:

$$\frac{d(M_j \cdot x_{i,j})}{dt} = L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + V_j \cdot y_{i,j} + F_j \cdot z_{i,j} - V_{j-1} \cdot y_{i,j-1} - L_j \cdot x_{i,j} - W_j \cdot x_{i,j} \quad , j=2, \dots, N+1 \quad (4.1)$$

Global, prato j:

$$\frac{dM_j}{dt} = L_{j-1} + V_j + F_j - L_j - V_{j-1} - W_j \quad , j=2, \dots, N+1 \quad (4.2)$$

Componente i, no refeededor:

$$\frac{d(M_{N+2} \cdot x_{i,N+2})}{dt} = L_{N+1} \cdot x_{i,N+1} - V_{N+1} \cdot y_{i,N+1} - R \cdot x_{i,N+2} \quad (4.3)$$

Global, no refeededor:

$$\frac{dM_{N+2}}{dt} = L_{N+1} - V_{N+1} - R \quad (4.4)$$

Componente i, no condensador:

$$\frac{d(M_1 \cdot x_{i,1})}{dt} = V_1 \cdot y_{i,1} - L_1 \cdot x_{i,1} - D \cdot x_{i,1} \quad (4.5)$$

Global, no condensador:

$$\frac{dM_1}{dt} = V_1 - L_1 - D \quad (4.6)$$

Mas: 
$$\frac{d(M_j \cdot x_{i,j})}{dt} = x_{i,j} \cdot \frac{dM_j}{dt} + M_j \cdot \frac{dx_{i,j}}{dt} \quad (4.7)$$

Desse modo, combinando as equações de balanço de massa global e por componente:

Prato j:

$$\begin{aligned} M_j \cdot \frac{dx_{i,j}}{dt} = & L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + V_j \cdot y_{i,j} + F_j \cdot z_{i,j} - V_{j-1} \cdot y_{i,j-1} - \\ & L_j \cdot x_{i,j} - W_j \cdot x_{i,j} - \left[ x_{i,j} \cdot (L_{j-1} + V_j + F_j - L_j \right. \\ & \left. - V_{j-1} - W_j) \right] \quad j=2, \dots, N+1 \quad (4.8) \end{aligned}$$

Refrervador:

$$M_{N+2} \cdot \frac{dx_{i,N+2}}{dt} = L_{N+1} \cdot (x_{i,N+1} - x_{i,N+2}) + V_{N+1} \cdot (x_{i,N+2} - y_{i,N+1}) \quad (4.9)$$

Condensador:

$$M_1 \cdot \frac{dx_{i,1}}{dt} = V_1 \cdot (y_{i,1} - x_{i,1}) \quad (4.10)$$

4.1.2 - BALANÇO DE ENERGIA

Prato j:

$$\frac{d(M_j \cdot h_j)}{dt} = L_{j-1} \cdot h_{j-1} + V_j \cdot H_j + F_j \cdot hf_j - L_j \cdot h_j - V_{j-1} \cdot H_{j-1} - W_j \cdot h_j, \quad j=2, \dots, N+1 \quad (4.11)$$

Refrator:

$$\frac{d(M_{N+2} \cdot h_{N+2})}{dt} = L_{N+1} \cdot h_{N+1} - V_{N+1} \cdot H_{N+1} - R \cdot h_{N+2} + Q_R \quad (4.12)$$

A partir do balanço de energia acima e do balanço de massa global:

Prato j:

$$M_j \cdot \frac{dh_j}{dt} = L_{j-1} \cdot h_{j-1} + V_j \cdot H_j + F_j \cdot hf_j - L_j \cdot h_j - V_{j-1} \cdot H_{j-1} - W_j \cdot h_j - h_j \cdot (L_{j-1} + V_j + F_j - L_j - V_{j-1} - W_j), \quad j=2, \dots, N+1 \quad (4.13)$$

Refrator:

$$M_{N+2} \cdot \frac{dh_{N+2}}{dt} = L_{N+1} \cdot (h_{N+1} - h_{N+2}) + V_{N+1} \cdot (h_{N+2} - H_{N+1}) + Q_R \quad (4.14)$$

4.1.3 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO - VAPOR

Considerando a fase gasosa ideal e desprezando a correção de Poynting, a relação de equilíbrio nos estágios pode ser expressa por, conforme PRAUSNITZ (1969):

$$P \cdot y_{i,j-1}^* = x_{i,j} \cdot \gamma_{i,j} \cdot P_{i,j}^{sat} \quad , j=2, \dots, N+2 \quad (4.15)$$

Ainda: 
$$y_{i,j-1}^* = K_{i,j} \cdot x_{i,j} \quad (4.16)$$

Definição de eficiência de Murphree:

$$E = \frac{y_{i,j-1}^* - y_{i,j}}{y_{i,j-1}^* - y_{i,j}} \quad (4.17)$$

De (4.16) e (4.17):

$$y_{i,j-1} = E \cdot \left( y_{i,j-1}^* - y_{i,j} \right) + y_{i,j} \quad , j=2, \dots, N+1 \quad (4.18)$$

O valor da eficiência será considerado constante e igual para todos os componentes em todos os pratos. O refeedor é considerado um estágio de equilíbrio ( $E = 1,0$ ), então:

$$y_{i,N+1} = y_{i,N+1}^* \quad (4.19)$$

4.1.4 - PROPRIEDADES FÍSICAS E GRANDEZAS TERMODINÂMICAS

Massa específica molar de uma mistura líquida:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^{NC} \frac{x_i}{\rho_i} \quad (4.20)$$

Massa específica molar dos componentes puros:

$$\rho_i = a_i + b_i \cdot T \quad , \quad (4.21)$$

A pressão de saturação será calculada através da equação de Antoine:

$$\log_{10} P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (4.22)$$

Para a determinação do coeficiente de atividade será utilizada a correlação de Wilson, conforme REID (1977):

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^{NC} x_j \cdot G_{i,j} \right) - \sum_{j=1}^{NC} \left[ \frac{x_j \cdot G_{j,i}}{\sum_{k=1}^{NC} x_k \cdot G_{j,k}} \right] \quad (4.23)$$

$$G_{i,j} = \frac{V_{m_j}}{V_{m_i}} \cdot \exp \left[ \frac{-a_{i,j}}{R_o \cdot (T+273,15)} \right] \quad , \quad \text{para } i \neq j \quad (4.24)$$

$$G_{i,j} = 1,0 \quad , \text{ para } i=j \quad (4.25)$$

Essa correlação tem a vantagem de considerar  $a_{i,j}$  independente da temperatura e da composição. Desse modo, pode-se utilizar o valor de  $a_{i,j}$  de uma mistura binária no cálculo de uma mistura multicomponente, mesmo que a uma temperatura diferente.

Para uma mistura líquida com mais de 3 componentes a correlação de Wilson será substituída pela correlação de Chao-Seader, por não exigir o conhecimento de parâmetros de interação binária e fornecer bons resultados quando aplicada a uma mistura de hidrocarbonetos, conforme REID (1977). É dada por:

$$\ln \gamma_i = \frac{Vb_i \cdot \left( s_i - \sum_{m=1}^{NC} \delta_m \cdot s_m \right)^2}{R_g \cdot T} \quad (4.26)$$

$$\delta_m = \frac{x_m \cdot Vb_m}{\sum_{l=1}^{NC} x_l \cdot Vb_l} \quad (4.27)$$

Entalpia da fase líquida :

Componente i puro:

$$h_i = C_{PL_i} \cdot (T - T_{ref}) \quad (4.28)$$

Mistura :

$$h = \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot h_i \quad (4.29)$$

Entalpia da fase vapor :

Componente i puro:

$$H_i = C_{pv_i} \cdot (T - T_{ref}) + \Delta H_{i_{vap}}^{ref} \quad (4.30)$$

Mistura :

$$H = \sum_{i=1}^{NC} y_i \cdot H_i \quad (4.31)$$

De (4.20):

$$\frac{d\rho}{dt} = \rho^2 \cdot \left( \frac{1}{\rho_{NC}} \sum_{i=1}^{NC-1} \frac{dx_i}{dt} - \sum_{i=1}^{NC-1} \frac{1}{\rho_i} \frac{dx_i}{dt} \right) \quad (4.32)$$

De (4.29):

$$\frac{\partial h}{\partial T} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot C_{pL_i} \quad , \text{ com } C_{pL_i} \text{ constante.} \quad (4.33)$$

De (4.29):

$$\frac{\partial h}{\partial x_i} = (T - T_{ref}) \cdot (C_{pL_i} - C_{p_{NC}}) \quad , \text{ para o componente } i \quad (4.34)$$

Conforme CHO e JOSEPH (1983b):

$$\frac{dh}{dt} = - \frac{\partial h}{\partial T} \frac{\sum_{i=1}^{NC} K_i \frac{dx_i}{dt}}{\sum_{i=1}^{NC} x_i \frac{dK_i}{dT}} + \sum_{i=1}^{NC} \frac{\partial h}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} \quad (4.35)$$

Onde  $dK_i/dT$  será calculado numericamente.

#### 4.1.5 - EQUAÇÕES COMPLEMENTARES

Razão de Refluxo:  $RR = L_1/D \quad (4.36)$

Acúmulo molar de líquido no condensador e no refeedor:

$$M_1 = V_C \cdot \rho_1 \quad (4.37)$$

$$M_{N+2} = V_R \cdot \rho_{N+2} \quad (4.38)$$

Para relacionar o acúmulo molar de líquido nos pratos à vazão de líquido será utilizada a equação de Francis, válida para pratos com borbulhador, conforme SMITH (1963):

$$L_j = \left[ \left( \frac{M_j}{A_p \cdot \rho_j} - h_v \right) \cdot \frac{1}{e} \right]^{3/2} \cdot \rho_j \cdot L_w, \quad j=2, \dots, N+1 \quad (4.39)$$

Composição:

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i = 1,0 \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^{NC} y_i = 1,0 \quad (4.40)$$

Cálculo de  $L_1$ :

Das equações (4.6), (4.10), (4.20), (4.36) e (4.37):

$$L_1 = \frac{\left[ 1 + \rho_1 \cdot \sum_{i=1}^{NC} \frac{1}{\rho_{i,1}} \cdot (y_{i,1} - x_{i,1}) \right]}{1 + 1/RR} \cdot V_1 \quad (4.41)$$

Produto de fundo: De (4.4) e (4.38):

$$R = L_{N+1} - V_{N+1} - V_R \cdot \frac{d\rho_{N+2}}{dt} \quad (4.42)$$

Vazão de vapor que deixa o refeedor:

De (4.35) em (4.14):

$$\frac{L_{N+1} \cdot (h_{N+1} - h_{N+2}) + V_{N+1} \cdot (h_{N+2} - H_{N+1}) + Q_R}{M_{N+2}} =$$

$$= - \frac{\frac{\partial h_{N+2}}{\partial T} \sum_{i=1}^{NC} K_{i,N+2} \frac{dx_{i,N+2}}{dt}}{\sum_{i=1}^{NC} x_{i,N+2} \frac{dK_{i,N+2}}{dT}} + \sum_{i=1}^{NC} \frac{\frac{\partial h_{N+2}}{\partial x_{i,N+2}} \frac{dx_{i,N+2}}{dt}}{\frac{dK_{i,N+2}}{dT}} \quad (4.43)$$

Substituindo (4.9) em (4.43) e rearranjando:

$$V_{N+1} = \frac{L_{N+1} \cdot \left[ h_{N+2} - h_{N+1} + \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,N+2} \cdot (x_{i,N+1} - x_{i,N+2}) \right] - Q_R}{h_{N+2} - H_{N+1} + \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,N+2} \cdot (y_{i,N+1} - x_{i,N+2})} \quad (4.44)$$

Onde:

$$\alpha_{l,j} = \frac{- \frac{\partial h_j}{\partial T} \cdot K_{l,j}}{\sum_{l=1}^{NC} x_{l,j} \frac{dK_{l,j}}{dT}} + \frac{\frac{\partial h_j}{\partial x_{i,j}}}{\frac{dK_{i,j}}{dT}} \quad (4.45)$$

Das equações (4.8), (4.13), (4.35) e (4.45):

$$\begin{aligned}
 V_{j-1} = & \left[ \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,j} \cdot \left( L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + V_j \cdot y_{i,j} + F_j \cdot z_{i,j} - x_{i,j} \cdot \left( L_{j-1} \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. \left. + V_j + F_j \right) \right) - L_{j-1} \cdot h_{j-1} - V_j \cdot H_j - F_j \cdot h_{F_j} + h_j \cdot \left( L_{j-1} + V_j \right. \right. \\
 & \left. \left. + F_j \right) \right] / \left[ h_j - H_{j-1} - \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,j} \cdot \left( x_{i,j} - y_{i,j-1} \right) \right] \\
 & \qquad \qquad \qquad j=2, \dots, N+1 \qquad \qquad \qquad (4.46)
 \end{aligned}$$

Para o cálculo de  $V_1$  deve-se substituir (4.41) em (4.46):

$$\begin{aligned}
 V_1 = & \left[ \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,2} \cdot \left( V_2 \cdot y_{i,2} + F_2 \cdot z_{i,2} - x_{i,2} \cdot (V_2 + F_2) \right) - V_2 \cdot H_2 - \right. \\
 & \left. F_2 \cdot h_{F_2} + h_2 \cdot (V_2 + F_2) \right] / \left[ h_2 - H_1 - \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,2} \cdot (x_{i,2} - y_{i,1}) - \right. \\
 & \left. \frac{1 + \rho_1 \cdot \sum_{i=1}^{NC} \frac{1}{\rho_{i,1}} \cdot (y_{i,1} - x_{i,1})}{1 + 1/RR} \cdot \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,2} \cdot \left( (x_{i,1} - x_{i,2}) - h_1 + h_2 \right) \right] \\
 & \qquad \qquad \qquad (4.47)
 \end{aligned}$$

### 4.2 - MODELO DE ORDEM REDUZIDA

A convenção de índices é mostrada na figura abaixo:

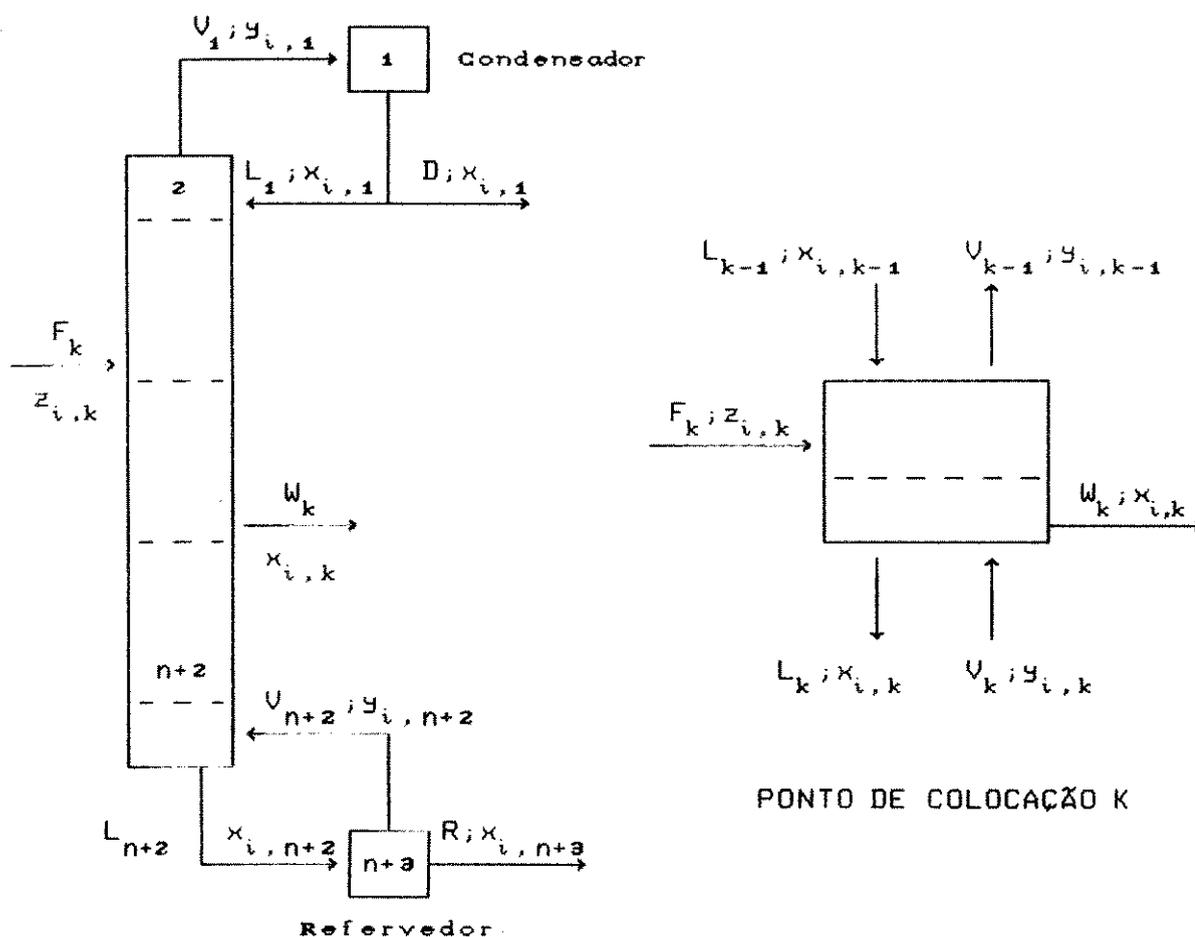


Figura 4.2 - Esquema da coluna - Modelo de Ordem Reduzida

4.2.1 - BALANÇO DE MASSA

A aplicação da colocação ortogonal ao modelo requer a definição de novas variáveis para diminuir as descontinuidades provocadas por alimentações e/ou retiradas laterais:

Para o balanço de massa por componente:

$$u_{v,j} = L_j \cdot x_{v,j} - V_j \cdot y_{v,j} - \sum_{m=1}^j F_m \cdot z_{v,m} + \sum_{m=1}^j W_m \cdot x_{v,m}$$

$$j=1, \dots, N+1 \quad (4.48)$$

Para o balanço de massa global:

$$v_j = L_j - V_j - \sum_{m=1}^j F_m + \sum_{m=1}^j W_m$$

$$j=1, \dots, N+1 \quad (4.49)$$

Reescrevendo as equações (4.1) e (4.2) em função das novas variáveis "u<sub>v,j</sub>" e "v<sub>j</sub>":

$$\frac{d(M_j \cdot x_{v,j})}{dt} = u_{v,j-1} - u_{v,j} \quad , j=2, \dots, N+1 \quad (4.50)$$

$$\frac{dM_j}{dt} = v_{j-1} - v_j \quad , j=2, \dots, N+1 \quad (4.51)$$

Se considerarmos que os perfis de " $u_{i,j}$ " e " $v_j$ " são contínuos ao longo da coluna em relação ao número de pratos, podemos expandir essas variáveis em série de Taylor, truncada no termo de primeira ordem:

$$u_{i,j-1} = u_{i,j} - \frac{\partial u_i}{\partial z} \cdot \Delta z \quad (4.52)$$

$$v_{j-1} = v_j - \frac{\partial v}{\partial z} \cdot \Delta z \quad (4.53)$$

Onde  $\Delta z = 1/N$  é o número de pratos normalizado.

Substituindo as equações (4.52) e (4.53) em (4.50) e (4.51) respectivamente:

$$\frac{d(M_j \cdot x_{i,j})}{dt} = - \frac{\partial u_i}{\partial z} \cdot \Delta z \quad (4.54)$$

$$\frac{dM_j}{dt} = - \frac{\partial v}{\partial z} \cdot \Delta z \quad (4.55)$$

Fazendo  $M_j^* = M_j / \Delta z$  :

$$\frac{d(M_j^* \cdot x_{i,j})}{dt} = - \frac{\partial u_i}{\partial z} \quad (4.56)$$

$$\frac{dM_j^*}{dt} = - \frac{\partial v}{\partial z} \quad (4.57)$$

Do método da colocação ortogonal temos:

$$\frac{\partial u_{v,j}}{\partial z} = \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot u_{v,j} \quad (4.58)$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot v_j \quad (4.59)$$

Portanto, aplicando colocação ortogonal às equações (4.56) e (4.57):

$$\frac{d(M_k^* \cdot x_{v,k})}{dt} = - \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot u_{v,j} \quad , k=2, \dots, n+2 \quad (4.60)$$

$$\frac{dM_k^*}{dt} = - \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot v_j \quad , k=2, \dots, n+2 \quad (4.61)$$

Substituindo as definições de  $u_{v,j}$  e  $v_j$  em (4.60) e (4.61):

$$\frac{d(M_k^* \cdot x_{v,k})}{dt} = - \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot \left( L_j \cdot x_{v,j} - V_j \cdot y_{v,j} - \sum_{m=1}^j F_m \cdot z_{v,m} + \sum_{m=1}^j W_m \cdot x_{v,m} \right) \quad , k=2, \dots, n+2 \quad (4.62)$$

$$\frac{dM_k^*}{dt} = - \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot \left[ L_j - V_j - \sum_{m=1}^j F_m + \sum_{m=1}^j W_m \right] \quad , k=2, \dots, n+2$$

(4.63)

As equações (4.62) e (4.63) representam os balanços de massa por componente e global no modelo de ordem reduzida. Diferentemente da modelagem clássica, para a qual os balanços são aplicados a todos os pratos, elas serão escritas somente para os "k" pontos de colocação, proporcionando uma grande redução no número de equações diferenciais.

As equações de balanço de massa do condensador e do refeedor (equações (4.3) e (4.6)), com base na convenção de índices estabelecida pela figura 4.2, tornam-se:

Balanço de massa por componente:

Condensador:

$$\frac{d(M_1 \cdot x_{i,1})}{dt} = V_1 \cdot y_{i,1} - L_1 \cdot x_{i,1} - D \cdot x_{i,1}$$

(4.64)

Refeedor:

$$\frac{d(M_{n+2} \cdot x_{i,n+2})}{dt} = L_{n+2} \cdot x_{i,n+2} - V_{n+2} \cdot y_{i,n+2} - R \cdot x_{i,n+2}$$

(4.65)

Balanço de massa global:

Condensador:

$$\frac{dM_1}{dt} = V_1 - L_1 - D \quad (4.66)$$

Refrervedor:

$$\frac{dM_{n+3}}{dt} = L_{n+2} - V_{n+2} - R \quad (4.67)$$

Temos que:  $M_1 = V_C \cdot \rho_1 \quad (4.68)$

$$M_{n+3} = V_R \cdot \rho_{n+3} \quad (4.69)$$

onde  $V_C$  e  $V_R$  são constantes. Substituindo (4.68) em (4.66) e (4.69) em (4.67):

$$V_C \cdot \frac{d\rho_1}{dt} = V_1 - L_1 - D \quad (4.70)$$

$$V_R \cdot \frac{d\rho_{n+3}}{dt} = L_{n+2} - V_{n+2} - R \quad (4.71)$$

#### 4.2.2 - BALANÇO DE ENERGIA

Definindo uma nova variável para o balanço de energia:

$$s_j = L_j \cdot h_j - V_j \cdot H_j - \sum_{m=1}^j F_m \cdot h_{F_m} + \sum_{m=1}^j W_m \cdot h_m \quad , j=1, \dots, N+1$$

(4.72)

Escrevendo a equação (4.13) em função das novas variáveis:

$$M_j \cdot \frac{dh_j}{dt} = s_{j-1} - s_j - h_j \cdot (v_{j-1} - v_j)$$

(4.73)

Considerando  $s_j$  contínuo ao longo da coluna em relação ao número de pratos:

$$s_{j-1} = s_j - \frac{\partial s}{\partial z} \cdot \Delta z$$

(4.74)

De (4.49) e (4.74) em (4.73):

$$M_j \cdot \frac{dh_j}{dt} = - \frac{\partial s}{\partial z} + h_j \cdot \frac{\partial v}{\partial z}$$

(4.75)

Temos, do método da colocação ortogonal:

$$\frac{\partial s}{\partial z} = \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot s_j$$

(4.76)

Aplicando colocação ortogonal ao balanço de energia - equação (4.75):

$$\frac{dh_k}{dt} = \frac{1}{M_k^*} \cdot \left[ - \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot s_j + h_k \cdot \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot v_j \right] \quad (4.77)$$

Substituindo as definições de  $s_j$  e  $v_j$  em (4.77):

$$\begin{aligned} \frac{dh_k}{dt} = \frac{1}{M_k^*} \cdot \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot \left[ h_k \cdot \left( L_j - V_j - \sum_{m=1}^j F_m + \sum_{m=1}^j W_m \right) - \left( L_j \cdot h_j \right. \right. \\ \left. \left. - V_j \cdot H_j - \sum_{m=1}^j F_m \cdot h_{F_m} + \sum_{m=1}^j W_m \cdot h_m \right) \right] \quad , k=2, \dots, n+2 \end{aligned} \quad (4.78)$$

Substituindo as definições de  $u_{i,j}$  e  $v_j$  na equação (4.8) e aplicando colocação ortogonal:

$$\begin{aligned} \frac{dx_{i,k}}{dt} = \frac{1}{M_k^*} \cdot \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot \left[ x_{i,k} \cdot \left( L_j - V_j - \sum_{m=1}^j F_m + \sum_{m=1}^j W_m \right) - \right. \\ \left. \left( L_j \cdot x_{i,j} - V_j \cdot y_{i,j} - \sum_{m=1}^j F_m \cdot z_{i,m} + \sum_{m=1}^j W_m \cdot x_{i,m} \right) \right] \end{aligned} \quad k=2, \dots, n+2 \quad (4.79)$$

De (4.35) e (4.45):

$$\frac{dh_k}{dt} = \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,k} \cdot \frac{dx_{i,k}}{dt} \quad (4.80)$$

Pela substituição das equações (4.78) e (4.79) em (4.80) e

conhecendo-se o valor de  $L_1$ , dado pela equação (4.41), chega-se a:

$$\sum_{j=1}^{n+1} A_{k,j} \cdot \left[ H_j - h_k - \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,k} \cdot (y_{i,j} - x_{i,k}) \right] \cdot V_j - A_{k,1} \cdot \left[ h_1 - h_k - \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,k} \cdot (x_{i,1} - x_{i,k}) \right] \cdot \frac{\left[ 1 + \rho_1 \sum_{i=1}^{NC} \frac{1}{\rho_{i,1}} \cdot (y_{i,1} - x_{i,1}) \right] \cdot V_1}{1 + 1/RR} =$$

$$= \sum_{j=2}^{n+2} A_{k,j} \cdot \left[ (h_j - h_k - \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,k} \cdot (x_{i,j} - x_{i,k})) \cdot L_j + F_{j,k}^+ \right] -$$

$$A_{k,n+2} \cdot \left[ H_{n+2} - h_k - \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,k} \cdot (y_{i,n+2} - x_{i,k}) \right] \cdot V_{n+2} + A_{k,1} \cdot F_{1,k}^+$$

$k=2, \dots, n+2 \quad (4.81)$

Onde:

$$F_{j,k}^+ = h_k \cdot \left( \sum_{m=1}^j F_m - \sum_{m=1}^j W_m \right) - \sum_{m=1}^j F_m \cdot h_{F_m} + \sum_{m=1}^j W_m \cdot h_m$$

$$+ \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,k} \cdot \left[ \sum_{m=1}^j F_m \cdot z_{i,m} - \sum_{m=1}^j W_m \cdot x_{i,m} - x_{i,k} \cdot \left( \sum_{m=1}^j F_m - \sum_{m=1}^j W_m \right) \right]$$

$k=2, \dots, n+2 \quad (4.82)$

A equação (4.81) representa o balanço de energia no modelo de ordem reduzida, e dá origem a um sistema de equações algébricas lineares em relação à vazão de vapor.

No refervedor, o balanço de energia fica:

$$M_{n+a} \cdot \frac{dh_{n+a}}{dt} = L_{n+2} \cdot (h_{n+2} - h_{n+a}) + V_{n+2} \cdot (h_{n+a} - H_{n+2}) + Q_R \quad (4.83)$$

#### 4.2.3 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Considerando a composição de vapor contínua ao longo da coluna em relação ao número de pratos:

$$y_{i,j-1} = y_{i,j} - \frac{\partial y_i}{\partial z} \cdot \Delta z \quad (4.84)$$

Combinando (4.18) e (4.84):

$$y_{i,j} = \frac{\partial y_i}{\partial z} \cdot \frac{\Delta z}{E} + K_{i,j} \cdot x_{i,j} \quad (4.85)$$

Aplicando colocação ortogonal:

$$y_{i,k} - \frac{\Delta z}{E} \cdot \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot y_{i,j} = K_{i,k} \cdot x_{i,k} \quad , k=1, \dots, n+1 \quad (4.86)$$

A equação (4.86) representa o equilíbrio termodinâmico de fases nos pontos de colocação.

No refeedor:

$$y_{i,n+2} = x_{i,n+3} \cdot K_{i,n+3} \quad (4.87)$$

#### 4.2.4 - EQUAÇÕES COMPLEMENTARES

Vazão de vapor que deixa o refeedor:

Seguindo procedimento análogo ao modelo clássico, equação (4.44), chega-se a:

$$V_{n+2} = \frac{\left( h_{n+3} - h_{n+2} + \sum_{i=1}^{NG} \alpha_{i,n+3} \cdot (x_{i,n+2} - x_{i,n+3}) \right) \cdot L_{n+2} - Q_R}{h_{n+3} - H_{n+2} + \sum_{i=1}^{NG} \alpha_{i,n+3} \cdot (y_{i,n+2} - x_{i,n+3})} \quad (4.88)$$

Produto de Fundo:

De (4.67) e (4.69):

$$R = L_{n+2} - V_{n+2} - V_R \cdot \frac{d\rho_{n+3}}{dt} \quad (4.89)$$

Equação de Francis:

$$L_k = \left[ \left( \frac{M_k}{A_p \cdot \rho_k} - h_v \right) \cdot \frac{1}{e} \right]^{3/2} \cdot \rho_k \cdot L_w, \quad k=2, \dots, n+2 \quad (4.90)$$

A seguir, serão desenvolvidos dois modelos (clássico e de ordem reduzida) sob a consideração de acúmulo molar de líquido constante. As demais hipóteses simplificadoras, bem como as convenções de índices adotadas para os modelos referentes aos itens 4.1 e 4.2 deste trabalho continuam válidas.

### 4.3 - MODELO CLÁSSICO CONSIDERANDO ACÚMULO MOLAR DE LÍQUIDO

#### CONSTANTE

##### 4.3.1 - BALANÇO DE MASSA

Para o componente  $i$ :

- Prato  $j$ :

$$\frac{dx_{i,j}}{dt} = \frac{1}{M_j} \left[ L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + V_j \cdot y_{i,j} + F_j \cdot z_{i,j} - V_{j-1} \cdot y_{i,j-1} - L_j \cdot x_{i,j} - W_j \cdot x_{i,j} \right] \quad j=2, \dots, N+1 \quad (4.91)$$

- Condensador:

$$\frac{dx_{i,1}}{dt} = \frac{1}{M_1} \left[ V_1 \cdot y_{i,1} - L_1 \cdot x_{i,1} - D \cdot x_{i,1} \right] \quad (4.92)$$

- Refervedor:

$$\frac{dx_{i,N+2}}{dt} = \frac{1}{M_{N+2}} \cdot \left[ L_{N+1} \cdot x_{i,N+1} - V_{N+1} \cdot y_{i,N+1} - R \cdot x_{i,N+2} \right] \quad (4.93)$$

Balço de massa global:

- Prato j:

$$L_{j-1} + V_j + F_j - L_j - V_{j-1} - W_j = 0 \quad , \quad j=2, \dots, N+1 \quad (4.94)$$

- Condensador:

$$V_1 - L_1 - D = 0 \quad (4.95)$$

- Refervedor:

$$R = L_{N+1} - V_{N+1} \quad (4.96)$$

De (4.36) e (4.95):

$$L_1 = \frac{V_1}{1 + 1/RR} \quad (4.97)$$

4.3.2 - BALANÇO DE ENERGIA

Prato j:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{M_j} \cdot \left( L_{j-1} \cdot h_{j-1} + V_j \cdot H_j + F_j \cdot hf_j - L_j \cdot h_j - \right. \\ \left. V_{j-1} \cdot H_{j-1} - W_j \cdot h_j \right) \quad j=2, \dots, N+1 \quad (4.98)$$

Refrervedor:

$$\frac{dh_{N+2}}{dt} = \frac{1}{M_{N+2}} \cdot \left( L_{N+1} \cdot (h_{N+1} - h_{N+2}) + V_{N+1} \cdot (h_{N+2} - H_{N+1}) + Q_R \right) \quad (4.99)$$

Substituindo (4.91) e (4.98) em (4.35) e considerando a definição de  $\alpha_{i,j}$  em (4.45):

$$\left( H_j - \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,j} \cdot y_{i,j} \right) \cdot V_j - \left( H_{j-1} - \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,j} \cdot y_{i,j-1} \right) \cdot V_{j-1} - \left( h_j - \right. \\ \left. \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,j} \cdot x_{i,j} \right) \cdot L_j + \left( h_{j-1} - \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,j} \cdot x_{i,j-1} \right) \cdot L_{j-1} = W_j \cdot h_j - \\ F_j \cdot hf_j + \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,j} \cdot \left( F_j \cdot z_{i,j} - W_j \cdot x_{i,j} \right) \quad j=2, \dots, N+1 \quad (4.100)$$

Analisando as equações acima, nota-se que a principal modificação, do ponto de vista matemático, decorrente da consideração de acúmulo molar de líquido constante é a conversão do balanço de massa global em uma equação algébrica linear. Todas as demais equações de equilíbrio líquido-vapor, propriedades físicas e grandezas termodinâmicas e equações algébricas descritas no item 4.1 continuam válidas. Uma vez que o acúmulo molar é constante, não há mais a necessidade de utilização da equação de Francis.

## 4.4 - MODELO DE ORDEM REDUZIDA CONSIDERANDO ACÚMULO MOLAR DE LÍQUIDO CONSTANTE

### 4.4.1 - BALANÇO DE MASSA

Partindo das equações de balanço de massa ((4.91) e (4.94)) e das definições das variáveis  $u_{i,j}$  e  $v_j$  ((4.48) e (4.49)) e seguindo o mesmo procedimento para aplicação da colocação ortogonal aos balanços de massa descrito no item 4.2.1, chega-se a:

No ponto de colocação  $k$ :

- Balanço de massa para o componente  $i$ :

$$\frac{dx_{i,k}}{dt} = \frac{-1}{M_k} \cdot \left[ \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot \left( L_j \cdot x_{i,j} - V_j \cdot y_{i,j} - \sum_{m=1}^j F_m \cdot z_{i,m} + \sum_{m=1}^j W_m \cdot x_{i,m} \right) \right] , k=2, \dots, n+2 \quad (4.101)$$

- Balanço de massa global:

$$\sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot \left( L_j - V_j - \sum_{m=1}^j F_m + \sum_{m=1}^j W_m \right) = 0 , k=2, \dots, n+2 \quad (4.102)$$

No condensador:

- Para o componente i:

$$\frac{dx_{i,1}}{dt} = \frac{1}{M_1} \left[ V_1 \cdot y_{i,1} - L_1 \cdot x_{i,1} - D \cdot x_{i,1} \right] \quad (4.103)$$

- Global:

$$V_1 - L_1 - D = 0 \quad (4.104)$$

No refeedor:

- Para o componente i:

$$\frac{dx_{i,n+2}}{dt} = \frac{1}{M_{n+2}} \left[ L_{n+2} \cdot x_{i,n+2} - V_{n+2} \cdot y_{i,n+2} - R \cdot x_{i,n+2} \right] \quad (4.105)$$

- Global:

$$R = L_{n+2} - V_{n+2} \quad (4.106)$$

O valor de  $L_1$  é calculado de acordo com a equação (4.97).

#### 4.4.2 - BALANÇO DE ENERGIA

A partir da equação (4.98), da definição de  $s_j$  (4.72) e do procedimento para aplicação de colocação ortogonal ao balanço de energia descrito no item 4.2.2, chega-se a:

No ponto de colocação k:

$$\frac{dh_k}{dt} = \frac{-1}{M_k^*} \cdot \left[ \sum_{j=1}^{n+2} A_{k,j} \cdot \left( L_j \cdot h_j - V_j \cdot H_j - \sum_{m=1}^j F_m \cdot h_m + \sum_{m=1}^j W_m \cdot h_m \right) \right]$$

j=2, ..., n+2 (4.107)

No refeedor:

$$\frac{dh_{n+3}}{dt} = \frac{1}{M_{n+3}} \cdot \left[ L_{n+2} \cdot (h_{n+2} - h_{n+3}) + V_{n+2} \cdot (h_{n+3} - H_{n+2}) + Q_R \right]$$

(4.108)

Substituindo as equações (4.101) e (4.107) em (4.35) e considerando a definição de  $\alpha_{i,j}$  em (4.45) e do valor de  $L_1$  em (4.97):

$$\sum_{j=1}^{n+1} A_{k,j} \cdot \left( H_j - \sum_{i=1}^{NG} \alpha_{i,k} \cdot y_{i,j} \right) \cdot V_j - \frac{A_{k,1} \cdot \left( h_1 - \sum_{i=1}^{NG} \alpha_{i,k} \cdot x_{i,1} \right) \cdot V_1}{(1 + 1/RR)} =$$

$$= \sum_{j=2}^{n+2} A_{k,j} \cdot \left[ \left( h_j - \sum_{i=1}^{NG} \alpha_{i,k} \cdot x_{i,j} \right) \cdot L_j + G_{j,k}^+ \right] - A_{k,n+2} \cdot \left( H_{n+2} - \sum_{i=1}^{NG} \alpha_{i,k} \cdot y_{i,n+2} \right) \cdot V_{n+2} + A_{k,1} \cdot G_{1,k}^+, \quad k=2, \dots, n+2 \quad (4.109)$$

Onde:

$$G_{j,k}^+ = -\sum_{m=1}^j F_m \cdot h_m + \sum_{m=1}^j W_m \cdot h_m + \sum_{i=1}^{NC} \alpha_{i,k} \cdot \left( \sum_{m=1}^j F_m \cdot z_{i,m} - \sum_{m=1}^j W_m \cdot x_{i,m} \right)$$

k=2, ..., n+2                      (4.110)

O cálculo de  $V_{n+2}$  não sofre alteração em relação à modelagem com acúmulo molar de líquido variável, e será feito através da equação (4.88).

Serão simulados vários sistemas destilantes, através dos modelos clássico e de ordem reduzida sob as mesmas considerações.

5.1 - MODELO CLÁSSICO

O diagrama de blocos do programa utilizado na simulação do modelo clássico é mostrado a seguir:

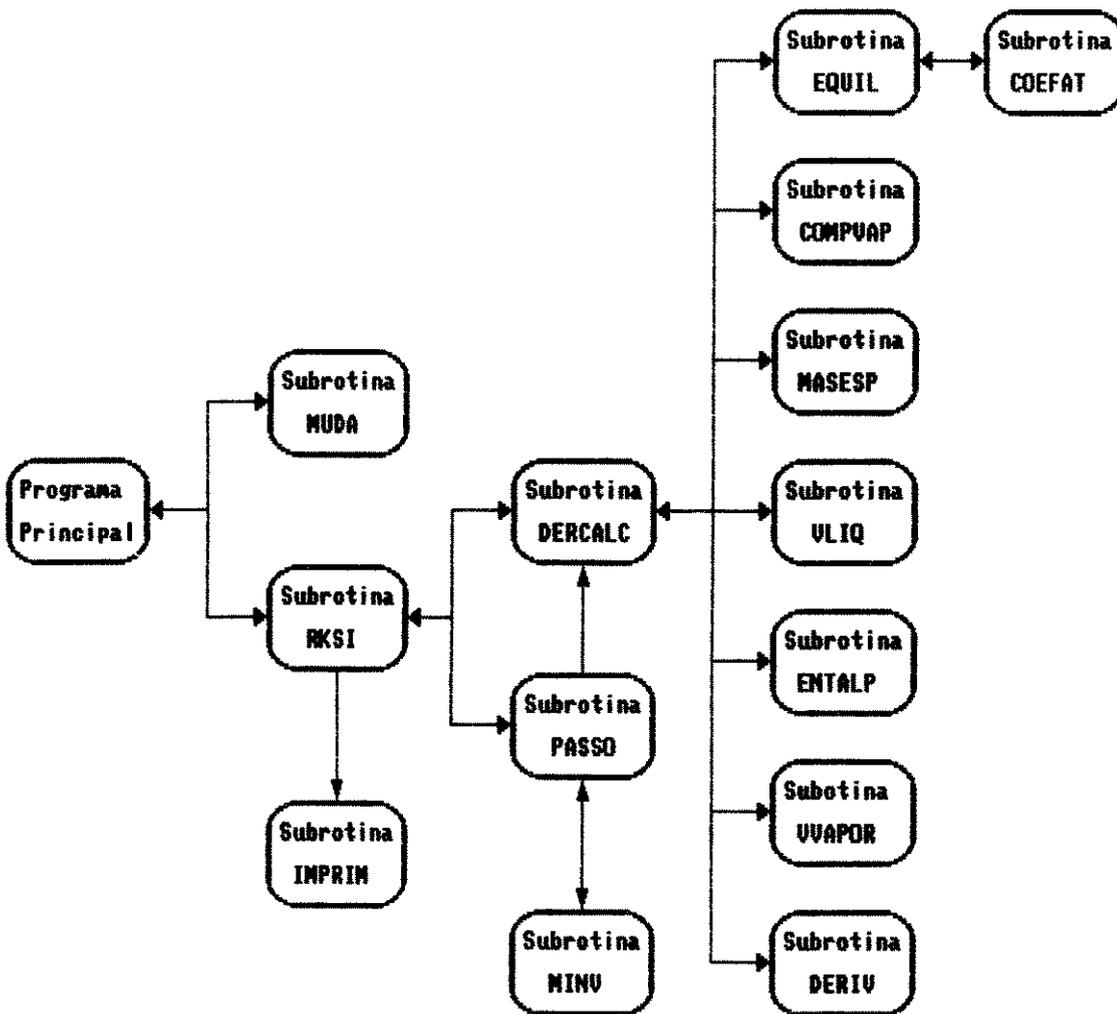


Fig. 5.1 - Diagrama de blocos simplificado para simulação a partir do modelo clássico

PROGRAMA PRINCIPAL: faz a leitura dos dados de entrada e condições iniciais de composição e vazão de líquido, calcula as demais condições iniciais e gerencia toda a simulação.

SUBROTINAS:

MUDA: introduz perturbações.

IMPRIM: armazena os resultados em arquivos de dados.

RKSI: faz a integração do sistema de equações diferenciais de balanço de massa, equações (4.1) a (4.6), através do método de Runge Kutta semi-implícito.

MINV: calcula a inversa de uma matriz.

PASSO: calcula o novo passo pela metodologia proposta por MICHELSEN (1976).

DERCALC: gerencia o cálculo das derivadas do balanço de massa e calcula as composições na fase líquida.

EQUIL: calcula a constante de equilíbrio e a temperatura nos estágios, através do cálculo do ponto de bolha, equações (4.15) a (4.16) e (4.40).

COMPVAP: calcula as composições de vapor, equações (4.18) e (4.19).

MASESP: calcula a massa específica por componente e para a fase líquida, equações (4.20) e (4.21).

VLIQ: calcula a vazão de líquido, equação (4.39).

ENTALP: calcula a entalpia das fases líquido e vapor, equações (4.28) a (4.31).

VVAPOR: calcula as vazões de vapor, equações (4.44),

(4.46) e (4.47), e a vazão  $L_1$ , equação (4.41).

DERIV: calcula o valor das derivadas no balanço de massa, equações (4.1) a (4.6), e as vazões de destilado e produto de fundo, equações (4.36) e (4.42).

COEFAT: calcula o coeficiente de atividade pela correlação de Wilson (4.23), ou pela de Chao-Seader (4.26).

Dados de entrada requeridos pelo programa:

- 1) Número de componentes
- 2) Número de pratos
- 3) Pressão no topo e na base da coluna
- 4) Razão de refluxo
- 5) Volume do condensador e retervedor
- 6) Potência fornecida ao retervedor
- 7) Eficiência dos pratos
- 8) Dados geométricos da coluna
- 9) Propriedades físicas e grandezas termodinâmicas
- 10) Perfis iniciais de vazão e composição de líquido.

A simulação do modelo clássico considerando acúmulo molar de líquido constante segue basicamente o mesmo diagrama de blocos da fig. 5.1, substituindo as devidas equações pelas desenvolvidas no capítulo 4.3. Ainda, o sistema de equações diferenciais será formado somente pelas equações de balanço de massa por componente, e as vazões de líquido e vapor serão calculadas pela resolução de um sistema de equações algébricas formado pelo balanço de energia e pelo balanço de massa global.

5.2 - MODELO DE ORDEM REDUZIDA

O fluxograma para simulação é apresentado na figura 5.2.

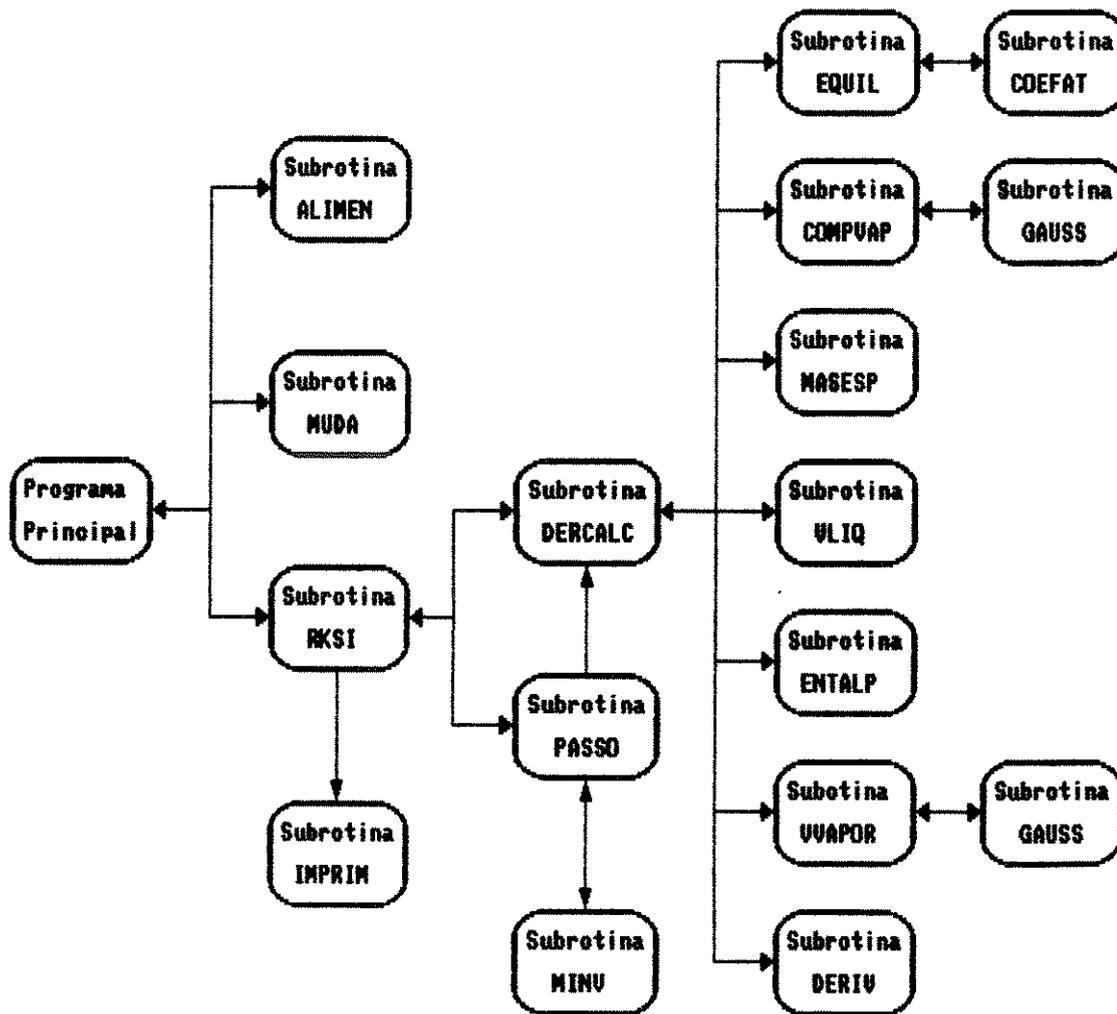


Fig. 5.2 - Diagrama de blocos simplificado para simulação a partir do modelo de ordem reduzida

PROGRAMA PRINCIPAL: faz a leitura dos dados de entrada e condições iniciais de composição e vazão de líquido, calcula as demais condições iniciais, posiciona as retiradas laterais em termos de colocação ortogonal e gerencia toda a simulação.

SUBROTINAS:

ALIMEN: posiciona a alimentação em termos de colocação ortogonal

MUDA: introduz perturbações.

IMPRIM: armazena os resultados em arquivos de dados.

RKSI: faz a integração do sistema de equações diferenciais de balanço de massa, equações (4.62) a (4.67) através do método de Runge Kutta semi-implícito.

MINV: calcula a inversa de uma matriz.

PASSO: calcula o novo passo pela metodologia proposta por MICHELSEN (1976).

DERCALC: gerencia o cálculo das derivadas do balanço de massa e calcula as composições na fase líquida.

EQUIL: calcula a constante de equilíbrio e a temperatura nos estágios, através do cálculo do ponto de bolha, equações (4.15), (4.16) e (4.40).

COMPVAP: resolve o sistema de equações algébricas lineares formado por (4.86) e (4.87), calculando as composições de vapor.

MASESP: calcula a massa específica por componente e para a fase líquida, equações (4.20) e (4.21).

VLIQ: calcula a vazão de líquido, equação (4.90).

ENTALP: calcula a entalpia das fases líquido e vapor, equações (4.28) a (4.31).

VVAPOR: resolve o sistema de equações algébricas lineares formado por (4.81) e (4.88), calculando as vazões de vapor. Calcula também a vazão  $L_1$ , equação (4.41).

DERIV: calcula o valor das derivadas no balanço de massa, equações (4.62) a (4.67), e as vazões de destilado e produto de fundo, equações (4.36) e (4.89).

COEFAT: calcula o coeficiente de atividade pela correlação de Wilson (4.23), ou pela de Chao-Seader (4.26).

GAUSS: soluciona um sistema de equações algébricas pelo método de eliminação de GAUSS, CARNAHAN (1969).

Os dados requeridos para simulação são os mesmos do modelo clássico acrescidos do número e posição dos pontos de colocação e da matriz dos coeficientes  $A_{k,j}$ .

A simulação do modelo de ordem reduzida considerando acúmulo molar de líquido constante segue basicamente o mesmo diagrama de blocos da fig. 5.2, substituindo as devidas equações pelas desenvolvidas no capítulo 4.4. Ainda, o sistema de equações diferenciais será formado somente pelas equações de balanço de massa por componente, e as vazões de líquido e vapor serão calculadas pela resolução de um sistema de equações algébricas formado pelo balanço de energia e pelo balanço de massa global.

Procedimento para as simulações:

A partir de uma condição inicial de operação, obtém-se o estado estacionário. Tomando-se este como condição inicial, é feita uma segunda simulação, na qual é introduzida uma perturbação após cinco minutos de operação da coluna.

O procedimento acima é repetido para os modelos clássico e de ordem reduzida para diferentes polinômios.

A condição inicial de operação é conseguida a partir de um programa utilizado por RAVAGNANI (1988) para cálculo de estado estacionário em colunas de destilação multicomponente.

O perfil de pressão é considerado linear, e não varia com o tempo.

O perfil de temperatura inicial é arbitrado como sendo a média ponderada da temperatura de saturação dos componentes puros submetidos à pressão do estágio. A partir disso são calculados o perfil real e as demais condições iniciais de operação.

No modelo de ordem reduzida, a alimentação é posicionada no ponto de colocação imediatamente abaixo do prato onde ela ocorre. Se houver mais de uma incidindo sobre o mesmo ponto de colocação, é considerada uma alimentação resultante com entalpia e composição calculadas a partir de uma média ponderada.

O tipo de polinômio utilizado foi o de Jacobi.

A precisão exigida para a composição e o acúmulo molar de líquido foi, num mesmo exemplo, a mesma para todas as simulações.

As simulações foram desenvolvidas num computador VAX 4000.

## 5.3 - EXEMPLO 1

Destilação Binária: Água - Etanol. Esse sistema destilante foi extraído da simulação em estado estacionário do trabalho de RAVAGNANI (1988) e as condições de operação são mostradas na tabela a seguir.

Tabela 5.1 - Dados de entrada para o exemplo 1.

Componentes	1 - Água 2 - Etanol
Número de pratos	55
Pressão no topo da coluna (atm)	1,0
Pressão na base da coluna (atm)	1,0
Razão de refluxo	3,214
Volume do condensador (cm <sup>3</sup> )	3.10 <sup>6</sup>
Volume do refeedor (cm <sup>3</sup> )	2.10 <sup>4</sup>
Potência do refeedor (cal/min)	2,8.10 <sup>7</sup>
Prato de alimentação	48
Temperatura de alimentação (°C)	79,0
Vazão de alimentação (mol/min)	2,2.10 <sup>3</sup>
Composição de alimentação	z(1) = 0,55 z(2) = 0,45
Eficiência dos pratos	0,43
Área do prato (cm <sup>2</sup> )	1,23.10 <sup>4</sup>
Altura do vertedor (cm)	5,0
Comprimento do vertedor (cm)	44,27
Perturbação	Aumento da razão de refluxo: RR = 15,0

Foram efetuadas dez simulações com o modelo de ordem reduzida. O desvio absoluto das composições entre os modelos clássico e de ordem reduzida no estado estacionário final bem como o tempo de CPU gasto em cada simulação são mostrados na tabela a seguir:

Tabela 5.2 - Tempo de simulação e desvio das composições no estado estacionário final - Exemplo 1

Polinômio	t (h)	Desvio	
		comp. 1-topo	comp. 1-fundo
2(0,0)	0:00:16	0,0054	0,0015
2(0,3)	0:00:16	0,0023	0,0063
2(5,35)	0:01:43	0,1284	0,0038
3(0,0)	0:00:26	0,0008	0,0003
3(0,1)	0:00:26	0,0009	0,0003
3(0,2)	0:00:27	0,0043	0,0025
3(5,0)	0:00:40	0,0005	0,0010
4(0,0)	0:00:38	0,0011	0,0006
4(0,2)	0:02:01	0,0020	0,0034
6(0,0)	0:01:24	0,0005	0,0009
Clássica	1:57:33	—	—

t: tempo de CPU gasto na simulação

desvio: desvio absoluto das composições entre os modelos clássico e de ordem reduzida no estado estacionário final.

Polinômio:  $N(\alpha, \beta)$ , onde:  $N$  = número de pontos de colocação internos

$\alpha, \beta$  = parâmetros do polinômio de Jacobi

Tempo de operação da coluna: 200 minutos

Tolerâncias: Para cálculo de  $M$  : 1,0

Para cálculo de  $M.x$  : 0,5

Na tabela 5.2 os desvios do componente 2 no topo e no fundo foram omitidos porque são iguais aos do componente 1, como consequência da equação (4.40)

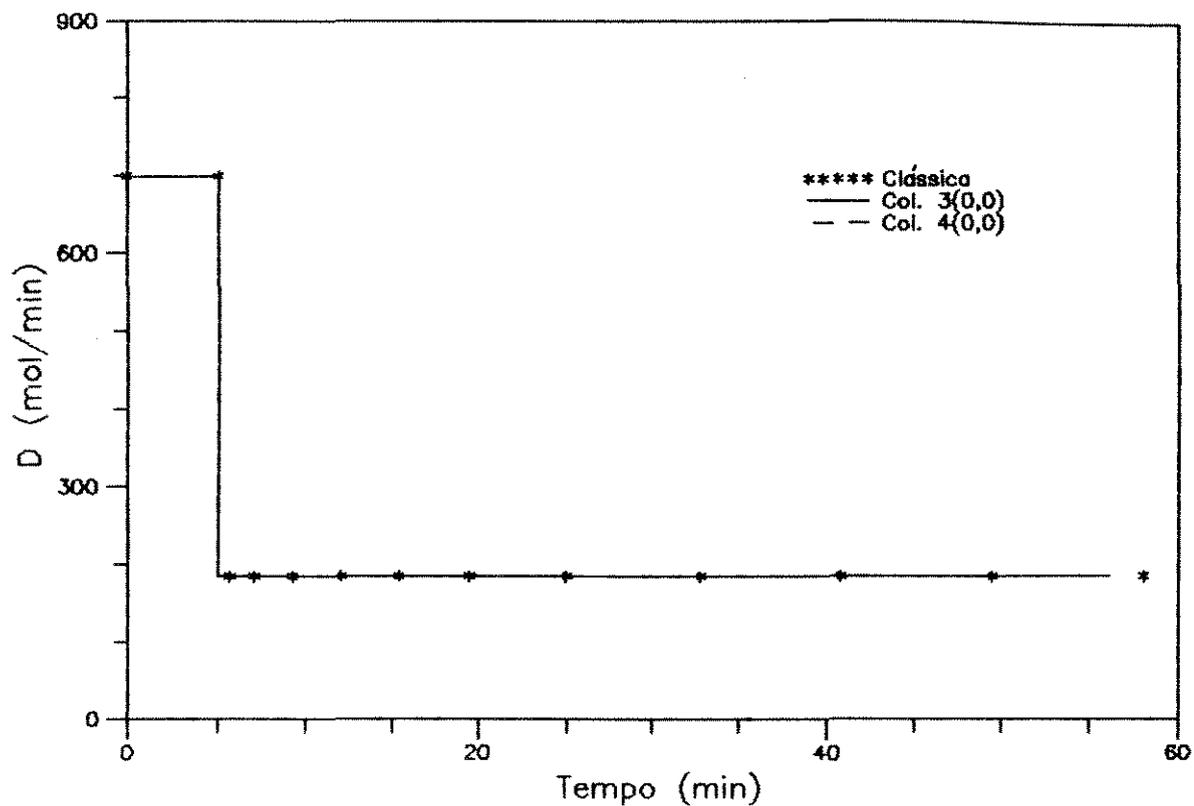
Nos gráficos das figuras 5.3 a 5.7 são apresentados os perfis de vazões, composições e temperaturas obtidos pelo modelo clássico e por duas simulações com o modelo de ordem reduzida escolhidas, entre as dez que foram executadas, através do seguinte critério: a curva deve representar bem os perfis em comparação com o modelo clássico e exibir poucas oscilações indesejadas.

Polinômios escolhidos:

1-  $N^{\circ}$  pontos internos de colocação: 3,  $\alpha=0$ ,  $\beta=0$

2-  $N^{\circ}$  pontos internos de colocação: 4,  $\alpha=0$ ,  $\beta=0$

Foi levantada por RAVAGNANI (1988) a hipótese de que essas oscilações fossem decorrentes da incapacidade da derivada da equação de Francis em relação ao tempo de representar bem a hidrodinâmica da coluna. Conforme mencionado anteriormente, os modelos clássico e de ordem reduzida foram desenvolvidos sob exatamente as mesmas considerações e equações de balanços,



Produto de Fundo

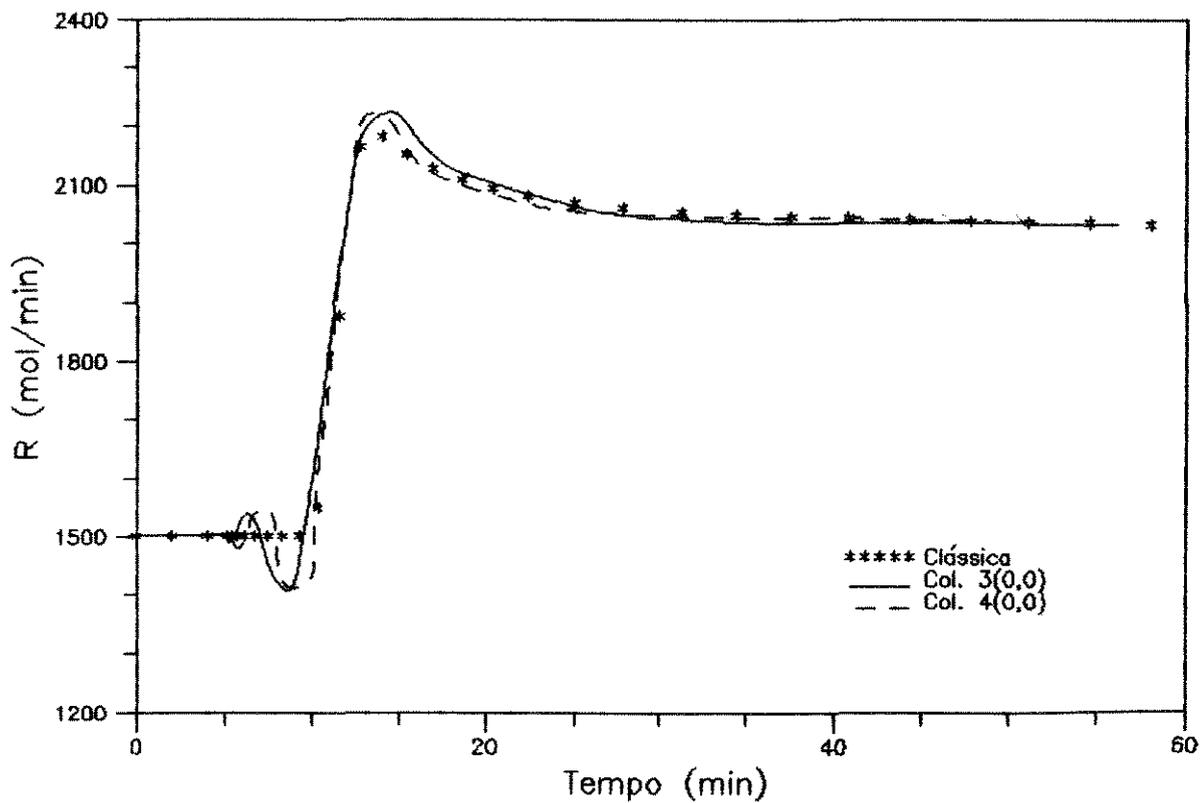
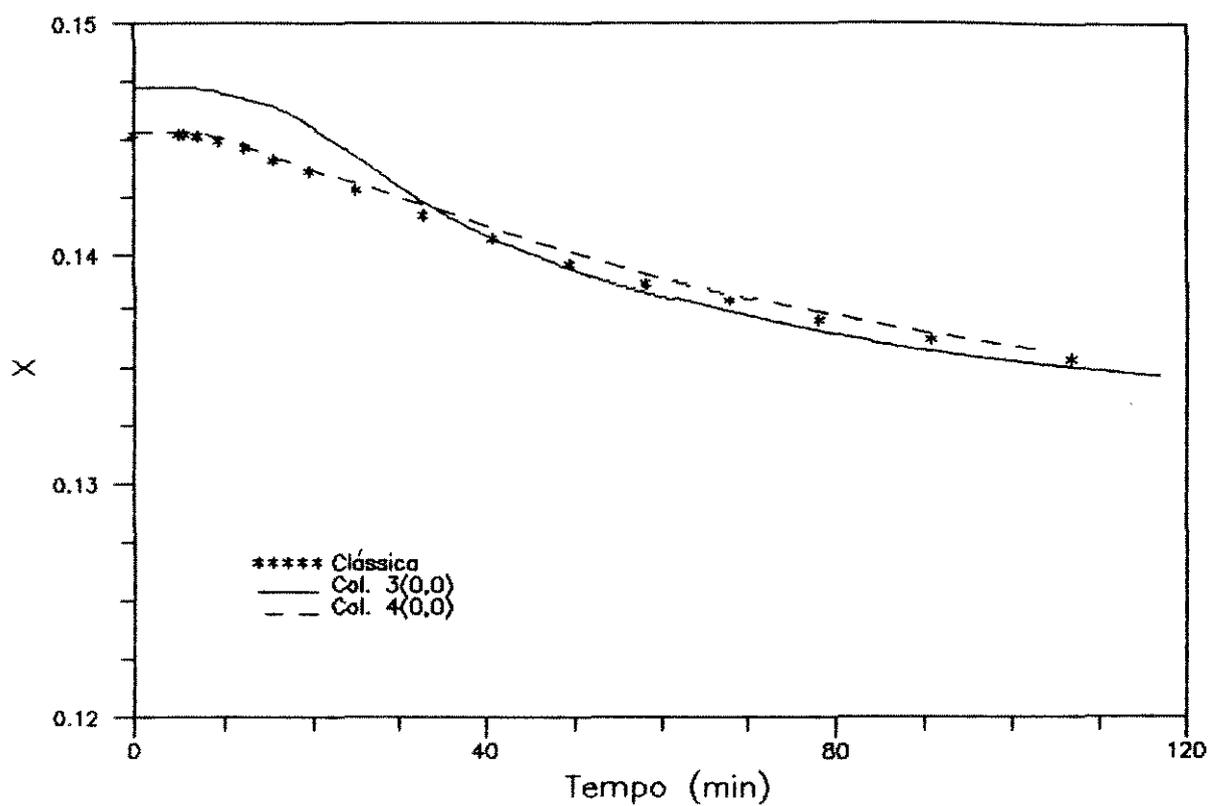


Fig. 5.3 - Perfis de vazão do destilado e produto de fundo para os modelos clássica e de colunas 3(0,0) e 4(0,0).

## Componente 1



## Componente 2

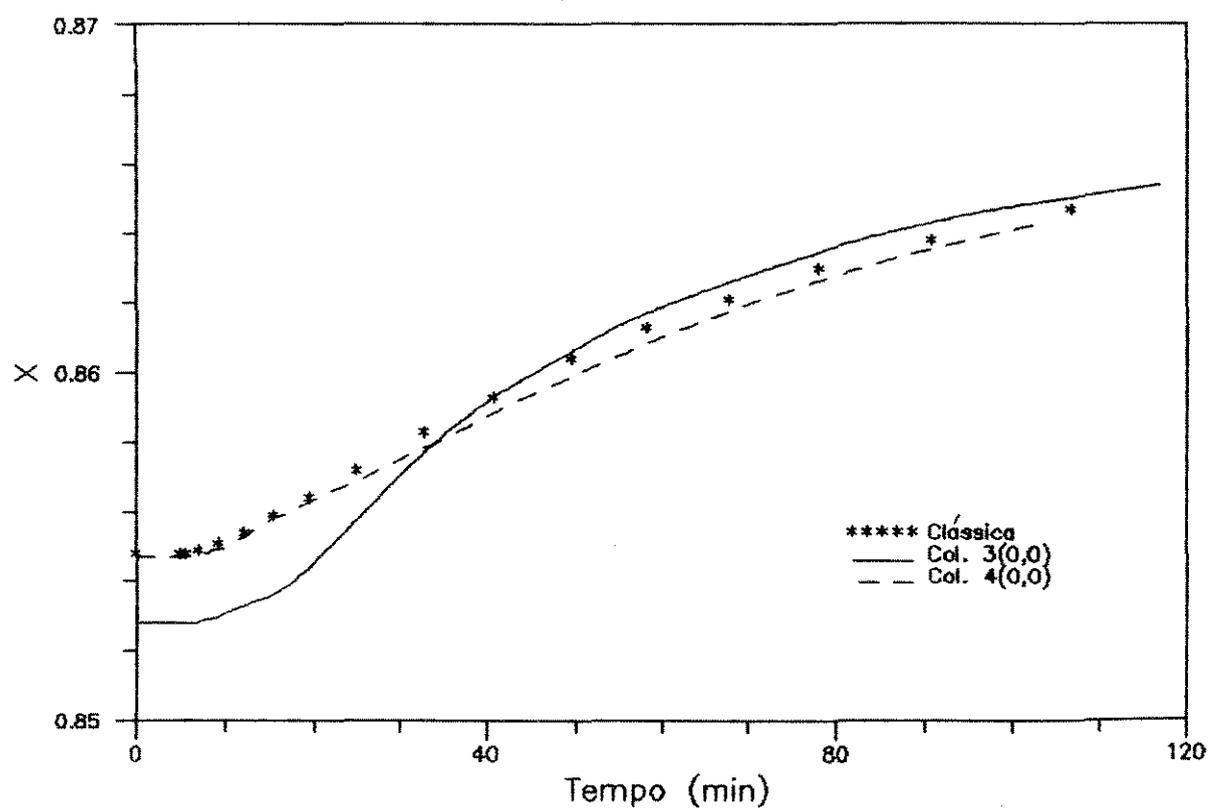


Fig. 5.4 - Perfis de fração molar do destilado para os modelos

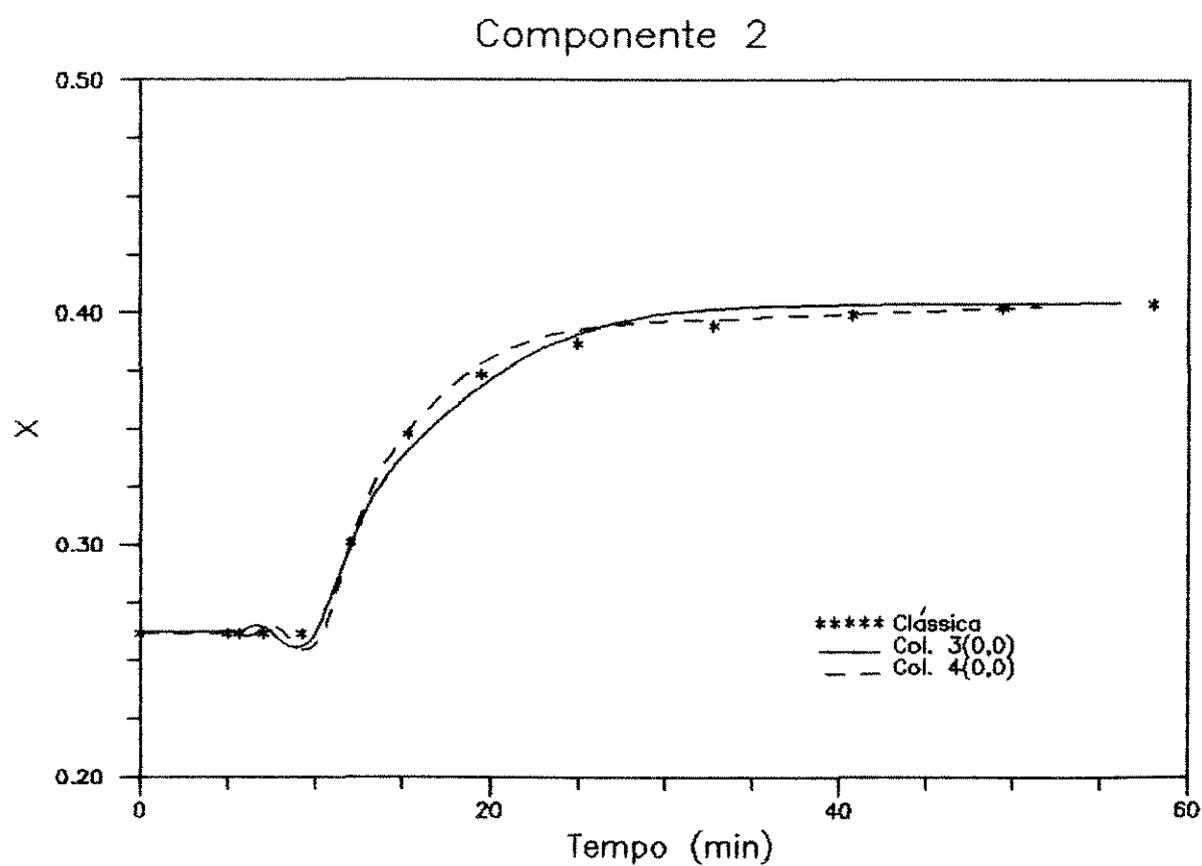
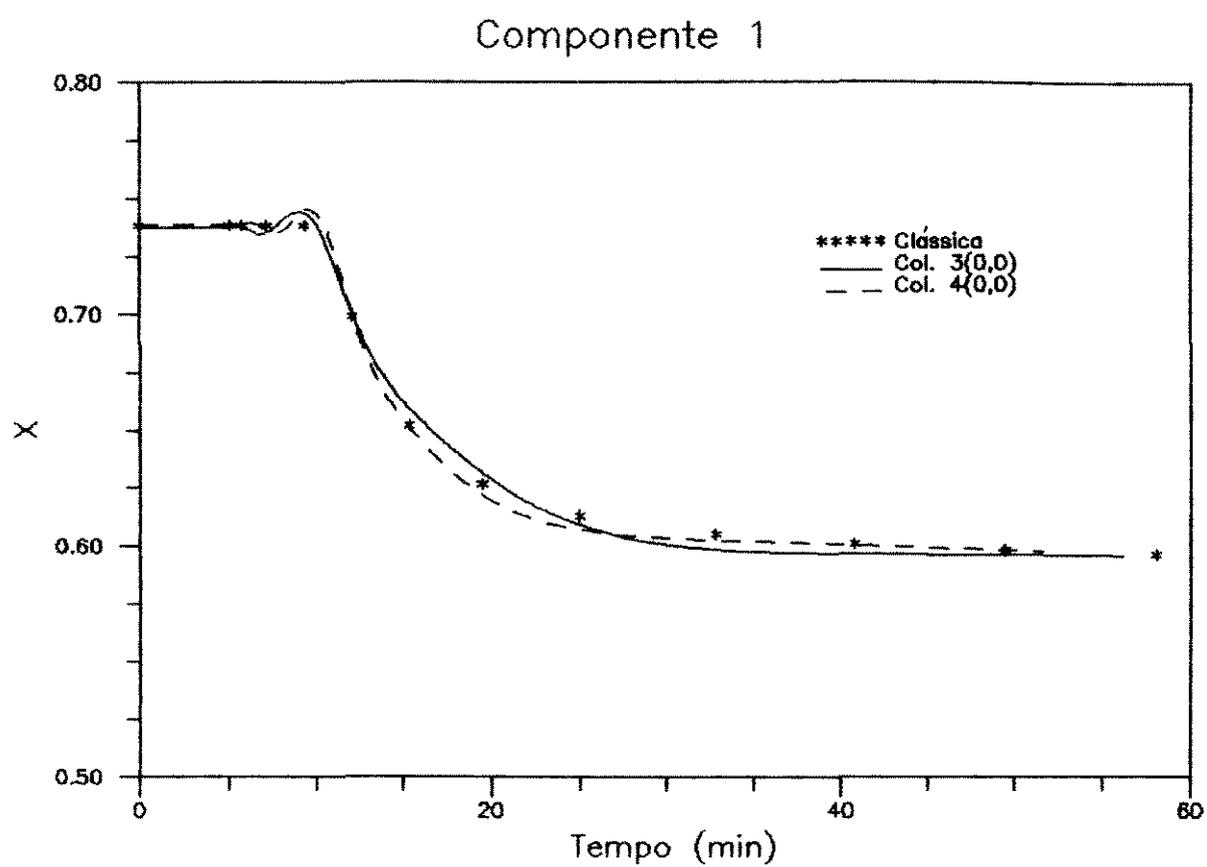


Fig. 5.5 - Perfis de fração molar do produto de fundo para os

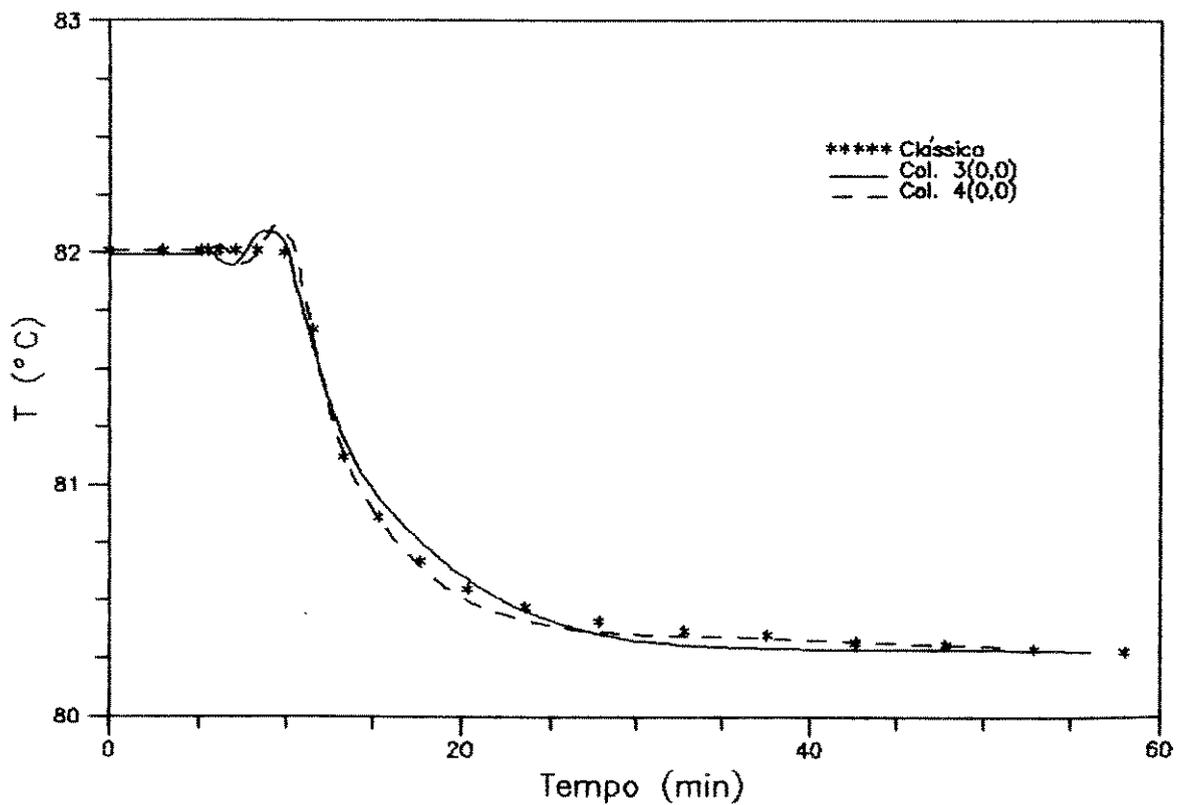
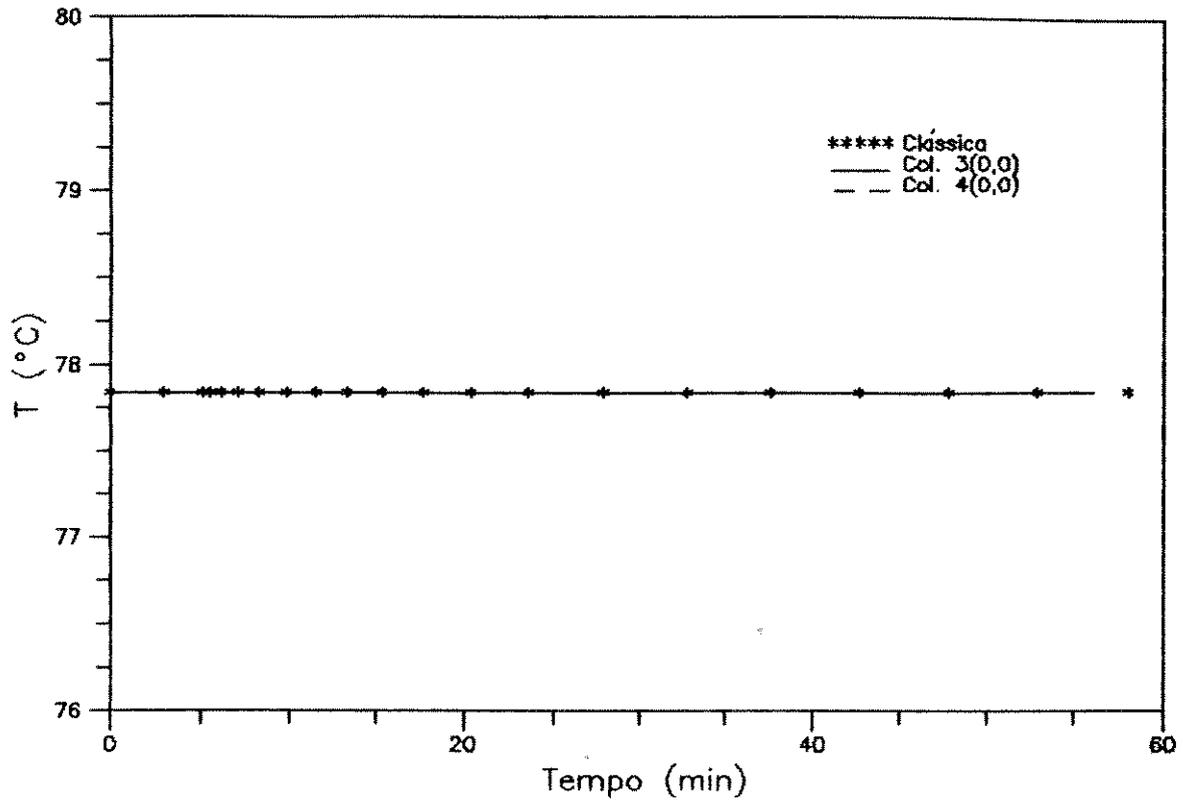
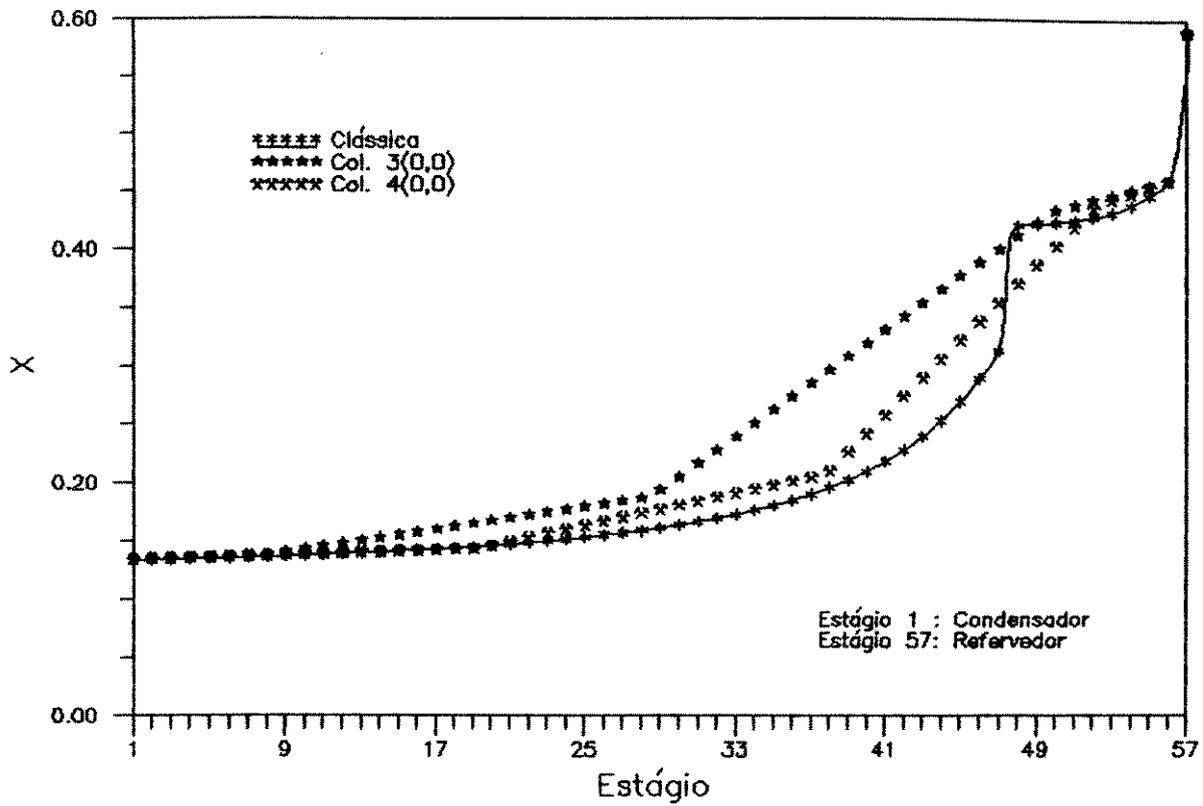


Fig. 5.6 - Perfis de temperatura no topo e na base da coluna para



Temperatura

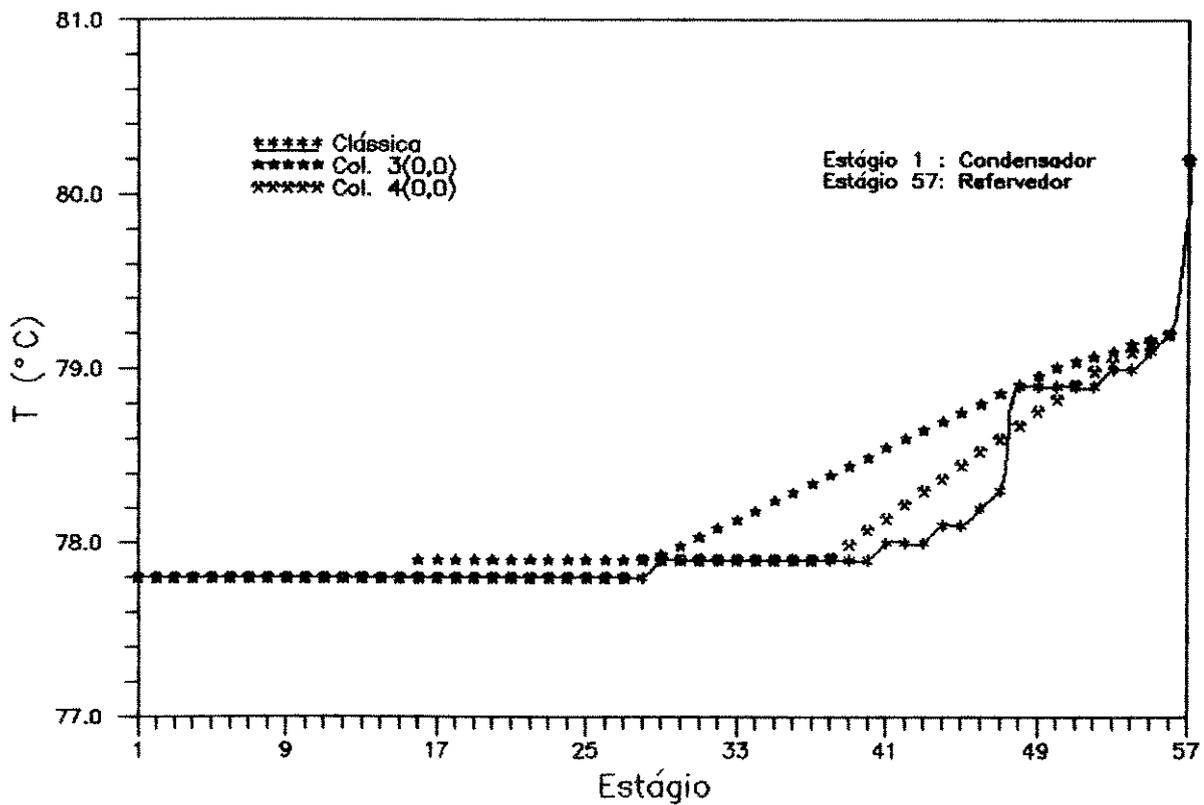


Fig. 5.7 - Perfis de fração molar de líquido do componente 1 e temperatura ao longo da coluna no estado estac. final

equilíbrio líquido-vapor, hidrodinâmica, etc.. Como as oscilações não ocorrem no modelo clássico em nenhum dos casos simulados, pode-se concluir que a hipótese acima levantada pode ser descartada e que as oscilações ocorrem em função da aplicação do método da colocação ortogonal à modelagem. Para reforçar essa conclusão, observou-se que o número e localização dos pontos de colocação influenciam, e muito, sua ocorrência. Houve casos em que elas praticamente sumiram, como por exemplo para o polinômio 3(0,2) e um caso em que desapareceram completamente - polinômio 2(5,35). Porém, nessas situações o fechamento do balanço de massa no estado estacionário e a representação dos perfis não foram muito adequados.

No polinômio 2(5,35) um aspecto interessante deve ser salientado. Os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  foram escolhidos de modo a posicionar os dois pontos internos de colocação bastante próximos à alimentação: Posição normalizada da alimentação: 0,8727

Posições dos pontos de colocação: 0,7851 e 0,8967

O procedimento acima eliminou as oscilações, porém comprometeu a simulação pelo fato dos dois únicos pontos estarem bastante próximos à alimentação. Tentou-se então manter essa situação, porém para um polinômio de maior grau. Essa simulação não foi possível porque não se conseguiu obter o estado estacionário inicial em nenhum dos casos testados.

Da observação das figuras 5.3 a 5.7 e da tabela 5.2 pode-se notar uma ótima representação da coluna nas suas extremidades por apenas 3 ou 4 pontos internos de colocação.

A figura 5.7 mostra que na região próxima à alimentação os

perfis de composição e temperatura sofrem desvios significativos em função do comportamento acentuado da curva. Ainda, o polinômio  $4(0,0)$  apresenta melhores resultados por situar pontos mais próximos à alimentação. Vale lembrar que as recomposições dos perfis prato a prato foram feitas por interpolação linear.

Comparando-se o tempo de CPU gasto nas simulações, tabela 5.2, é que nota-se a grande vantagem na utilização de modelos de ordem reduzida. Para 200 minutos de operação da coluna foram gastos aproximadamente 117 minutos de CPU para a modelagem clássica, ou seja, um tempo da mesma ordem de grandeza da operação em tempo real. Para o polinômio  $4(0,0)$ , que melhor representou o modelo, foram gastos 38 segundos de CPU, proporcionando uma enorme economia de tempo e viabilizando a simulação em microcomputadores. Essa vantagem, como será visto no exemplo 2, é acentuada para colunas mais complexas.

## 5.4 - EXEMPLO 2

Debutanizador: estudado no trabalho de GANI (1986).

Tabela 5.3 - Dados de entrada para o exemplo 2.

Componentes	1 - Butadieno 1-3 2 - iso Buteno 3 - n-Pentano 4 - 1-Penteno 5 - 1-Hexeno 6 - Benzeno
Número de pratos	40
Pressão no topo da coluna (atm)	5,1
Pressão na base da coluna (atm)	5,4
Razão de refluxo	1,810
Volume do condensador (cm <sup>3</sup> )	4.10 <sup>6</sup>
Volume do refeedor (cm <sup>3</sup> )	4,3.10 <sup>6</sup>
Potência do refeedor (cal/min)	5,1.10 <sup>7</sup>
Prato de alimentação	8
Temperatura de alimentação (°C)	65,0
Vazão de alimentação (mol/min)	8,272.10 <sup>3</sup>
Composição de alimentação: z(1) z(2) z(3) z(4) z(5) z(6)	0,2379 0,3082 0,0996 0,1373 0,0887 0,1283
Eficiência dos pratos	0,70
Área do prato (cm <sup>2</sup> )	1,96.10 <sup>4</sup>
Altura do vertedor (cm)	5,0
Comprimento do vertedor (cm)	103,2
Perturbação	Aumento da razão de refluxo: RR = 1,9005

Tabela 5.4 - Tempo de simulação e desvio das composições no estado estacionário final - Exemplo 2

Polinômio	t(h)	Desvio		
		comp.1-topo	comp.2-topo	comp.3-fundo
2(0,0)	0:00:56	0,0159	0,0133	0,0078
3(0,0)	0:01:34	0,0066	0,0040	0,0006
3(3,0)	0:02:07	0,0402	0,0411	0,0004
3(5,0)	0:02:33	0,0403	0,0447	0,0013
4(0,0)	0:02:50	0,0001	0,0006	0,0001
4(0,2)	0:03:18	0,0303	0,0217	0,0136
4(2,0)	0:03:17	0,0078	0,0031	0,0012
5(0,0)	0:03:49	0,0042	0,0022	0,0017
Clássica	4:52:06	—	—	—

Tabela 5.4 - Continuação

Polinômio	Desvio		
	comp.4-fundo	comp.5-fundo	comp.6-fundo
2(0,0)	0,0126	0,0029	0,0040
3(0,0)	0,0025	0,0004	0,0005
3(3,0)	0,0004	0,0003	0,0003
3(5,0)	0,0022	0,0005	0,0006
4(0,0)	0,0007	0,0001	0,0000
4(0,2)	0,0206	0,0064	0,0085
4(2,0)	0,0021	0,0004	0,0004
5(0,0)	0,0030	0,0005	0,0006

A nomenclatura referente à tabela 5.4 é a mesma utilizada na tabela 5.2.

Tempo de operação da coluna: 60 minutos

Tolerâncias: Para cálculo de  $M$  : 2,0

Para cálculo de  $M.x$  : 0,2

Na figura a seguir são mostrados alguns resultados conseguidos por GANI (1986) para o mesmo sistema destilante do exemplo 2 submetido à mesma perturbação.

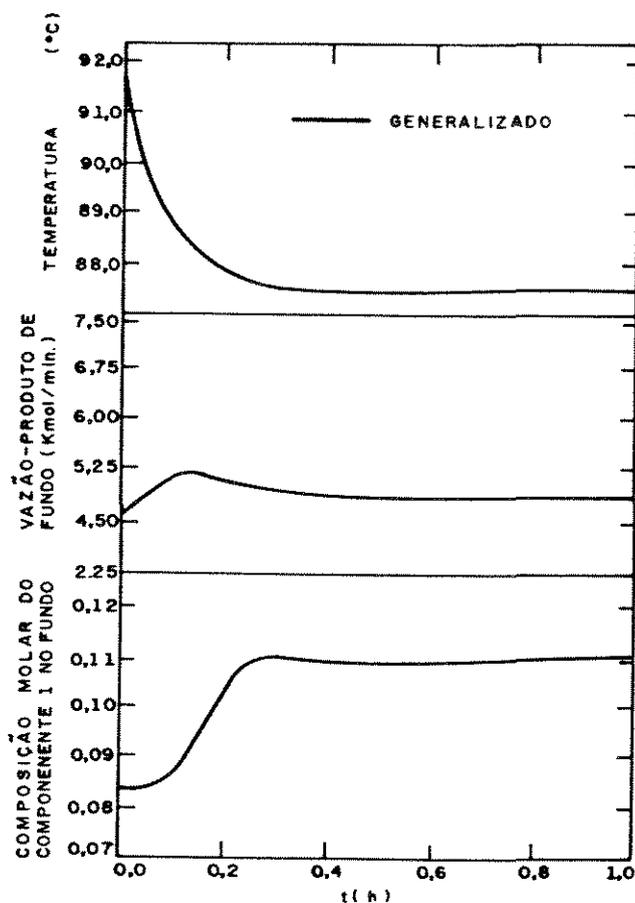
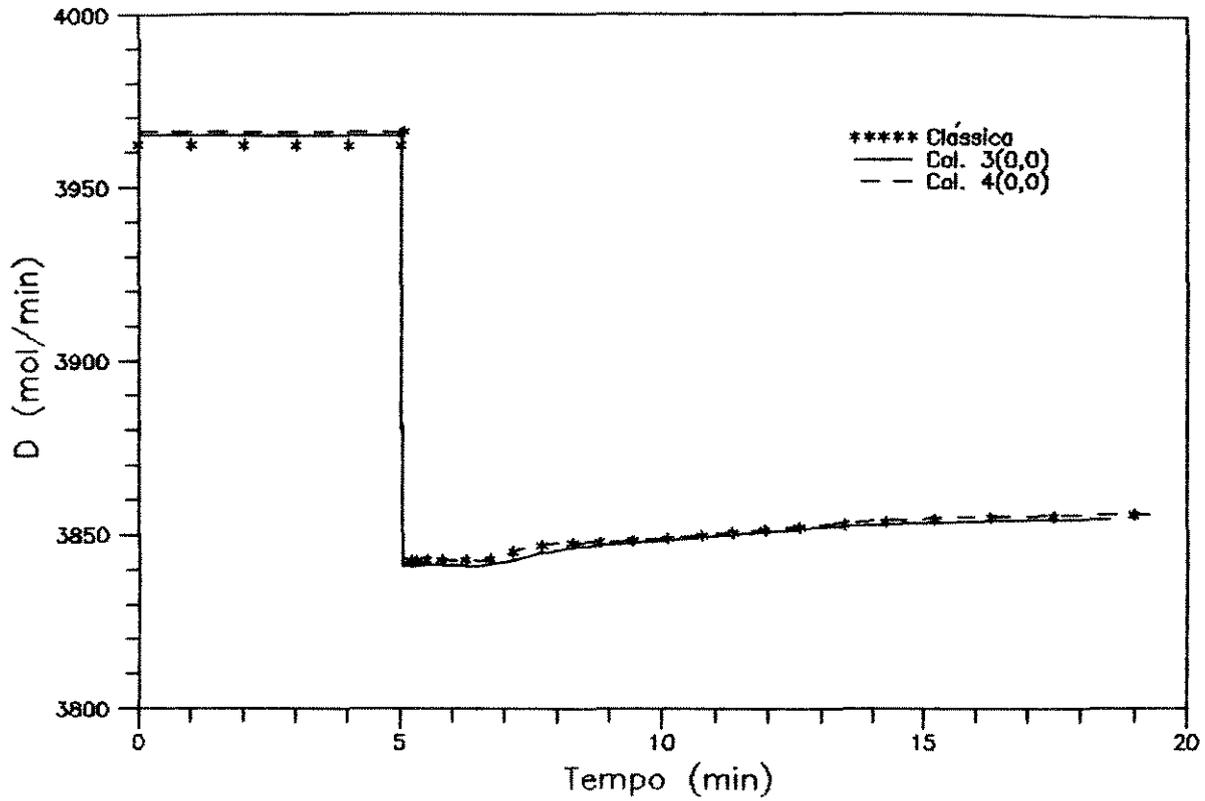


Figura 5.8 - Simulação de Coluna Debutanizadora - GANI (1986)



## Produto de Fundo

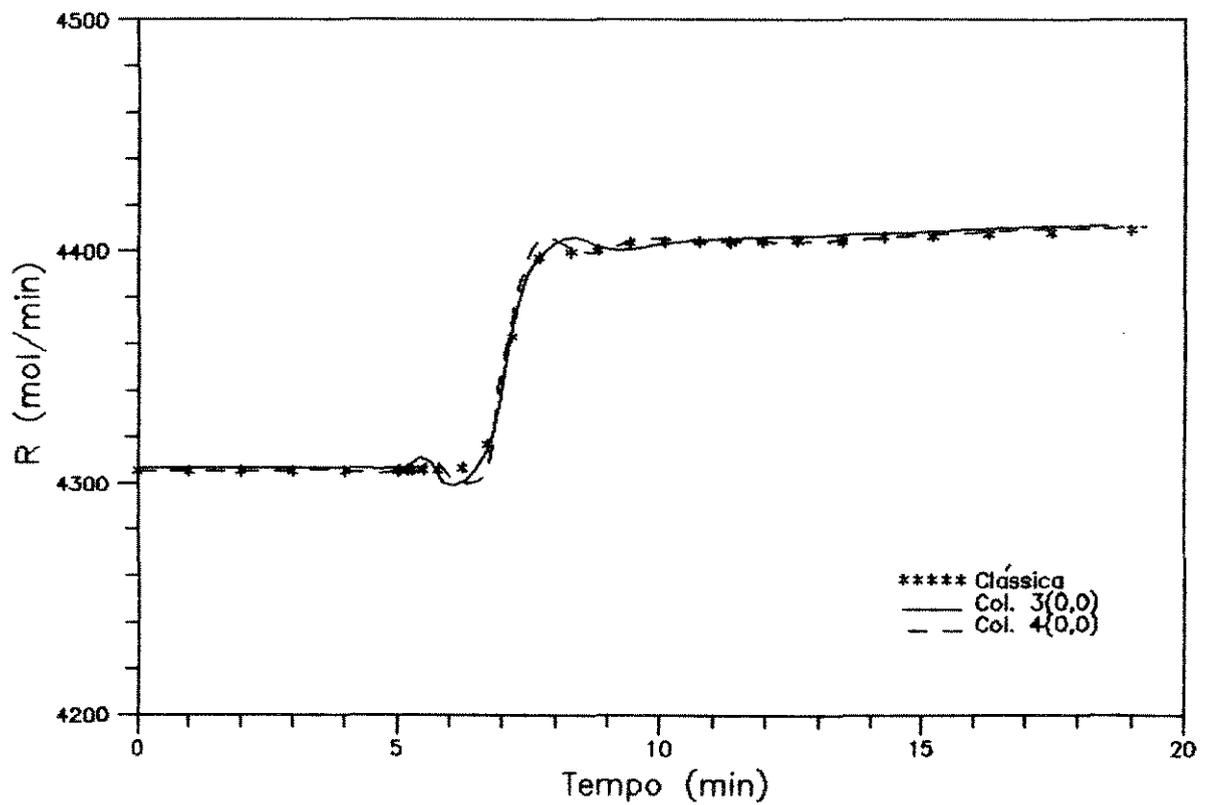
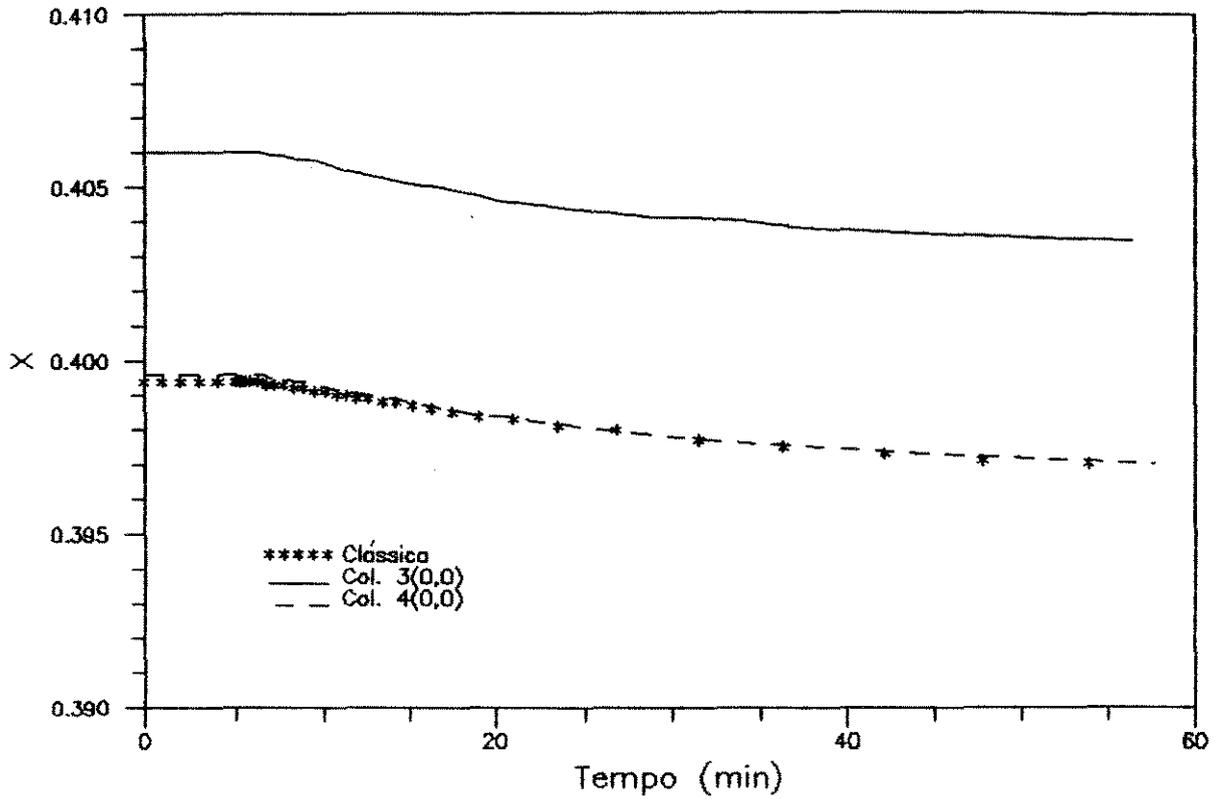


Fig. 5.9 - Perfis de vazão do destilado e produto de fundo para os modelos clássicos e de ordem reduzida - EXEMPLO 2

# Componente 1



# Componente 2

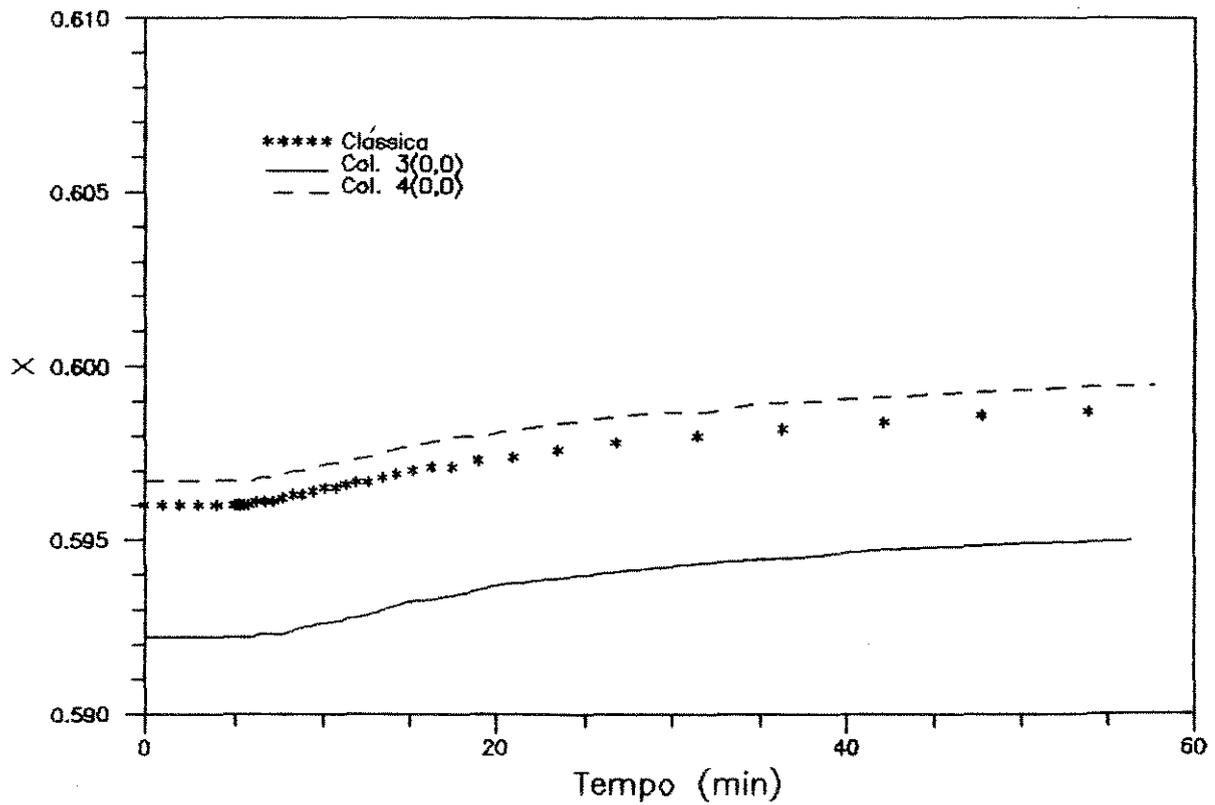


Fig. 5.10 - Perfis de fração molar do destilado para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 2

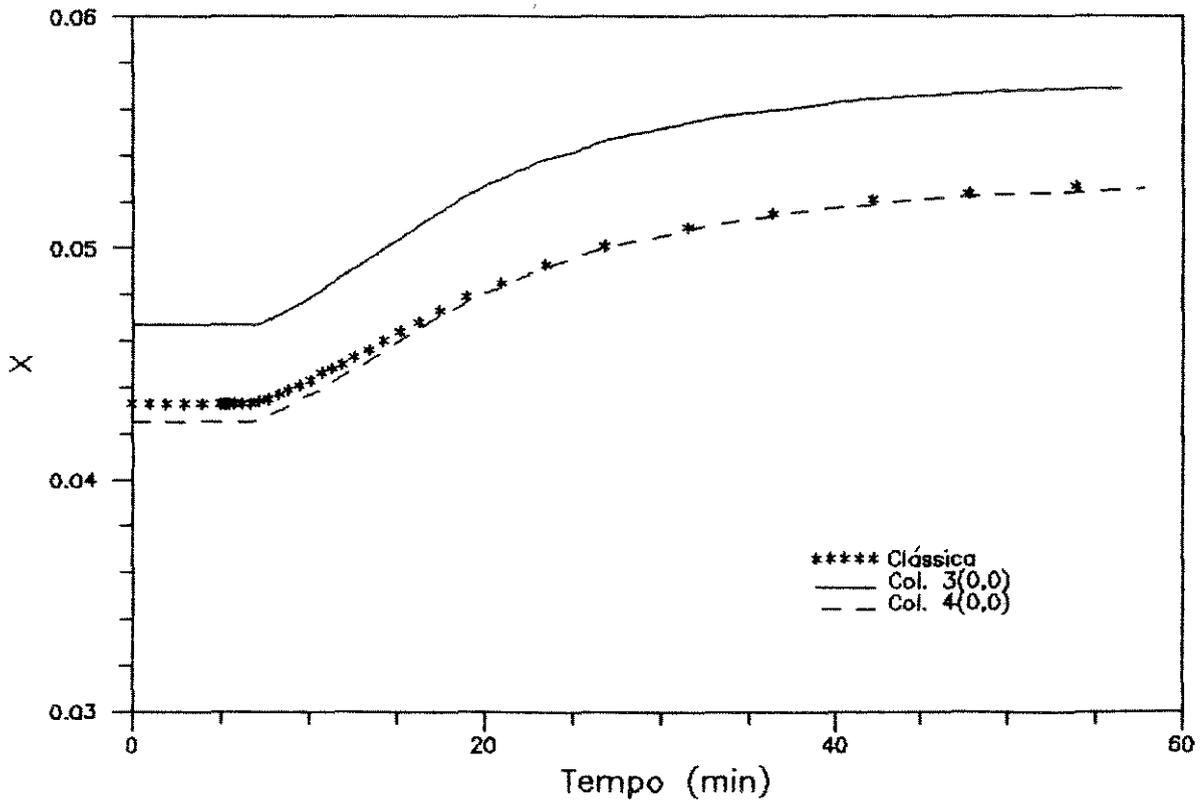
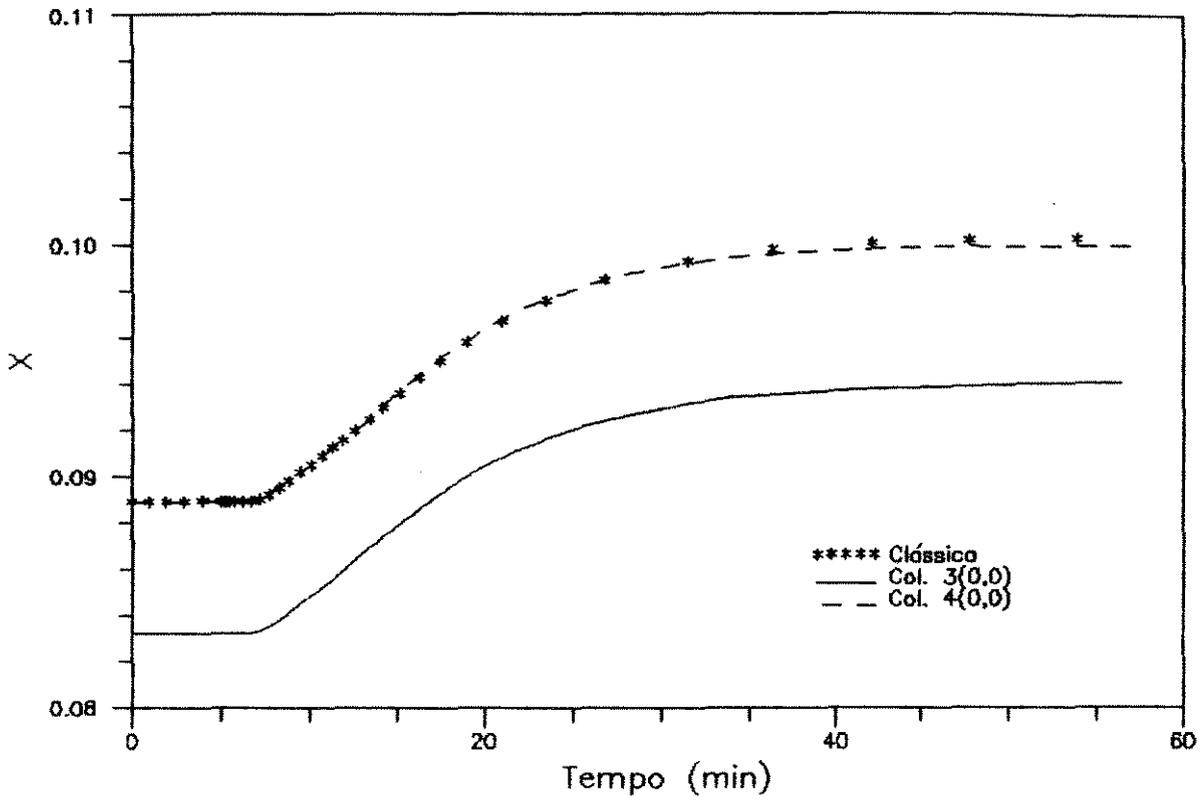
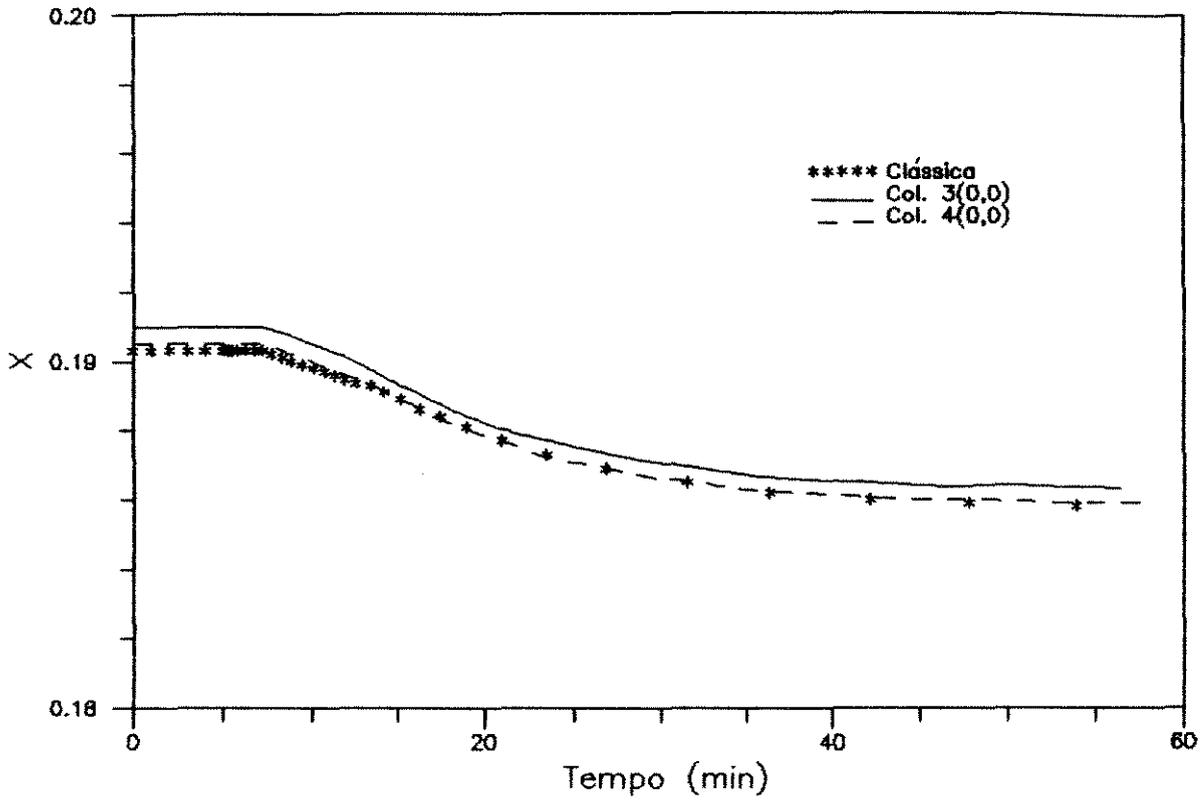


Fig. 5.11 - Perfis de fração molar do produto de fundo para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 2

### Componente 3

75



### Componente 4

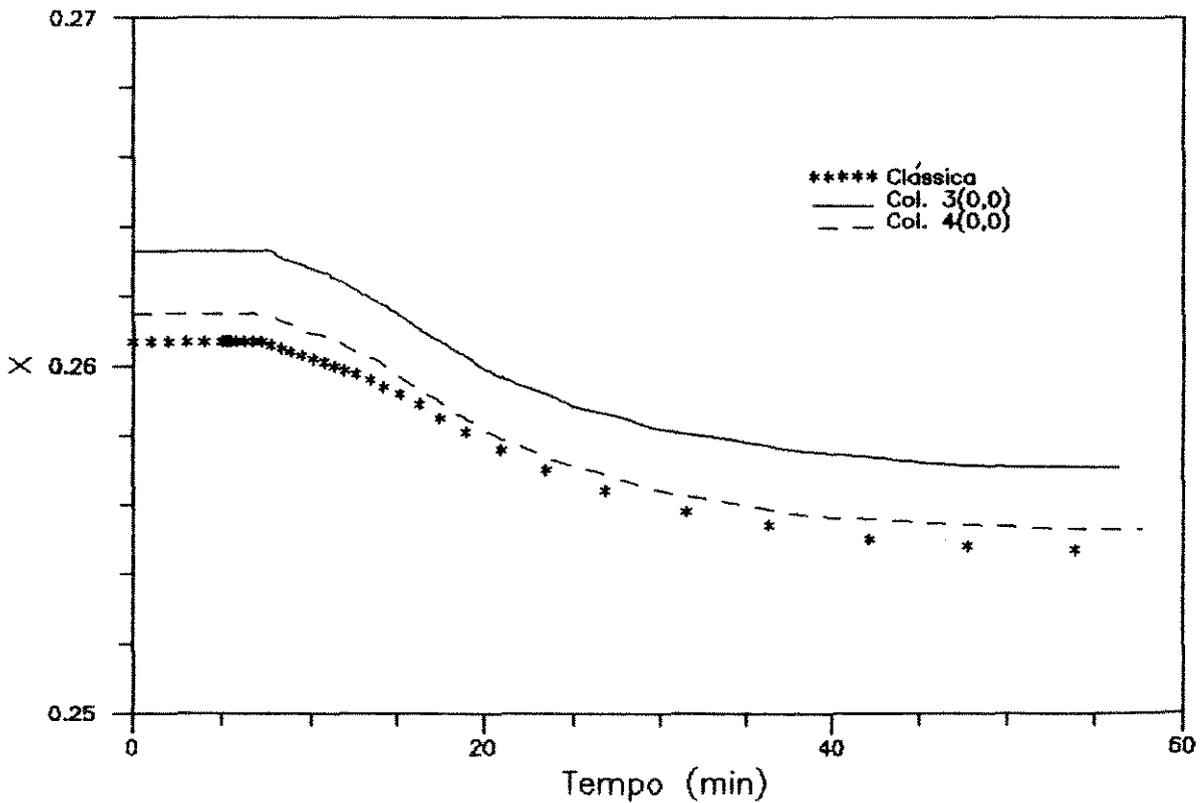
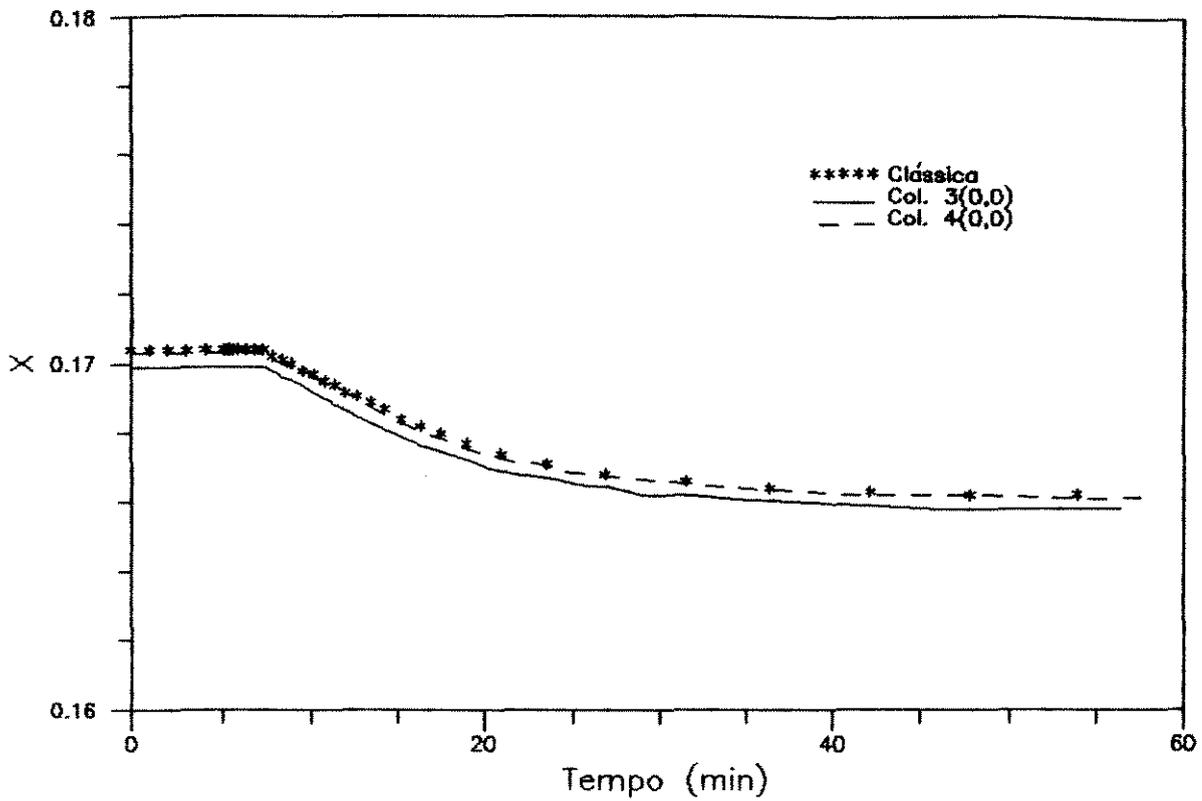


Fig. 5.12 - Perfis de fração molar do produto de fundo para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 2

### Componente 5

76



### Componente 6

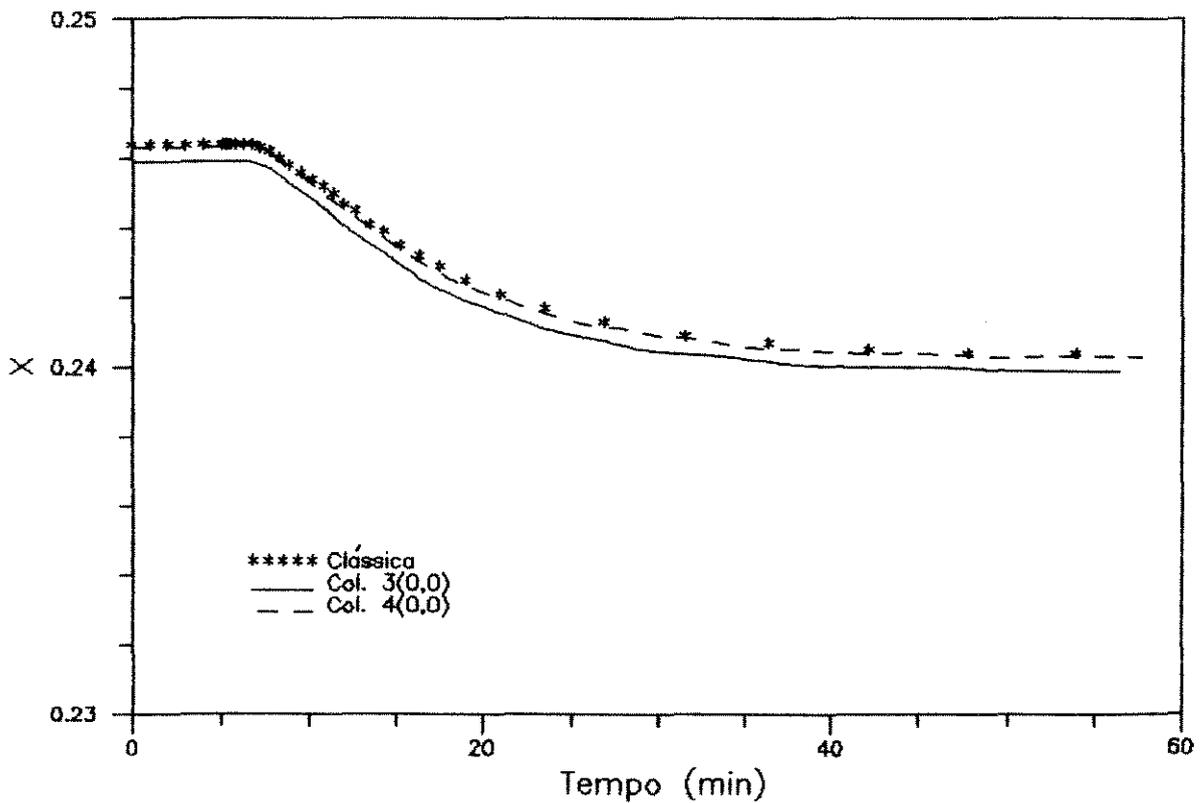
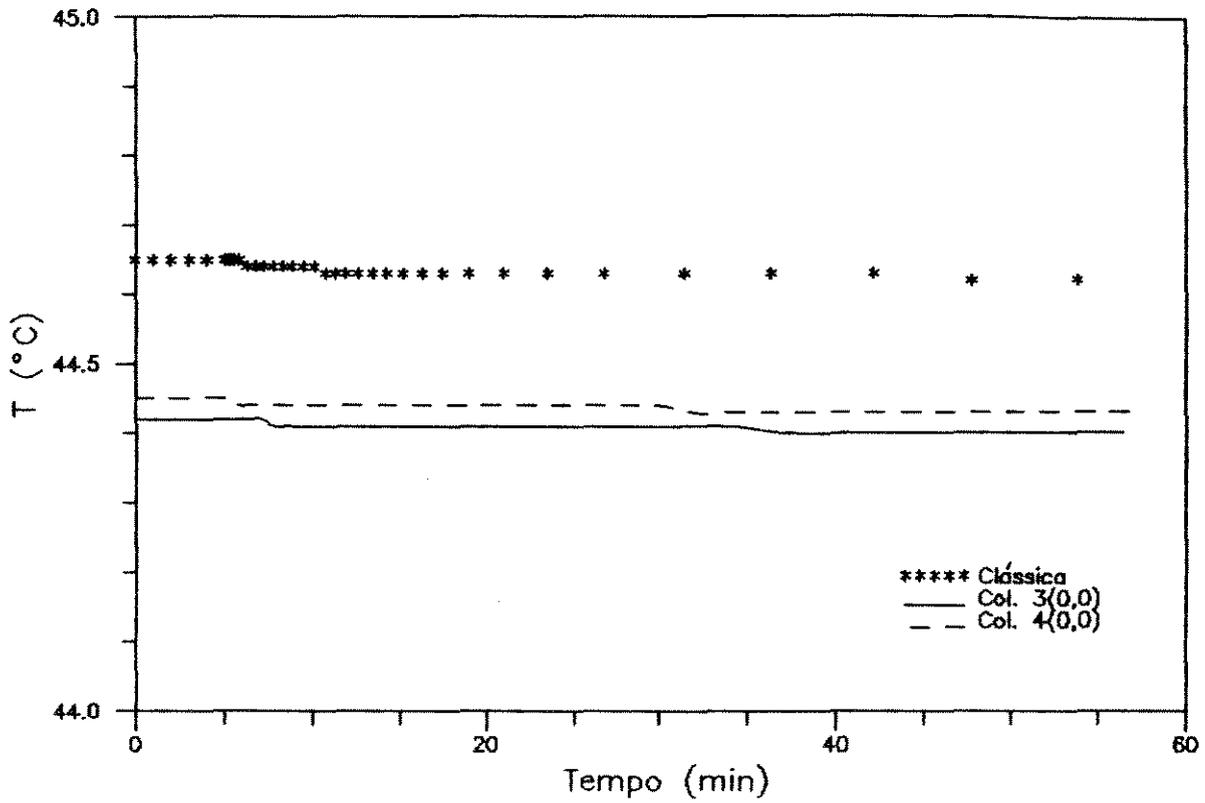


Fig. 5.13 - Perfis de fração molar do produto de fundo para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 2



Base da Coluna

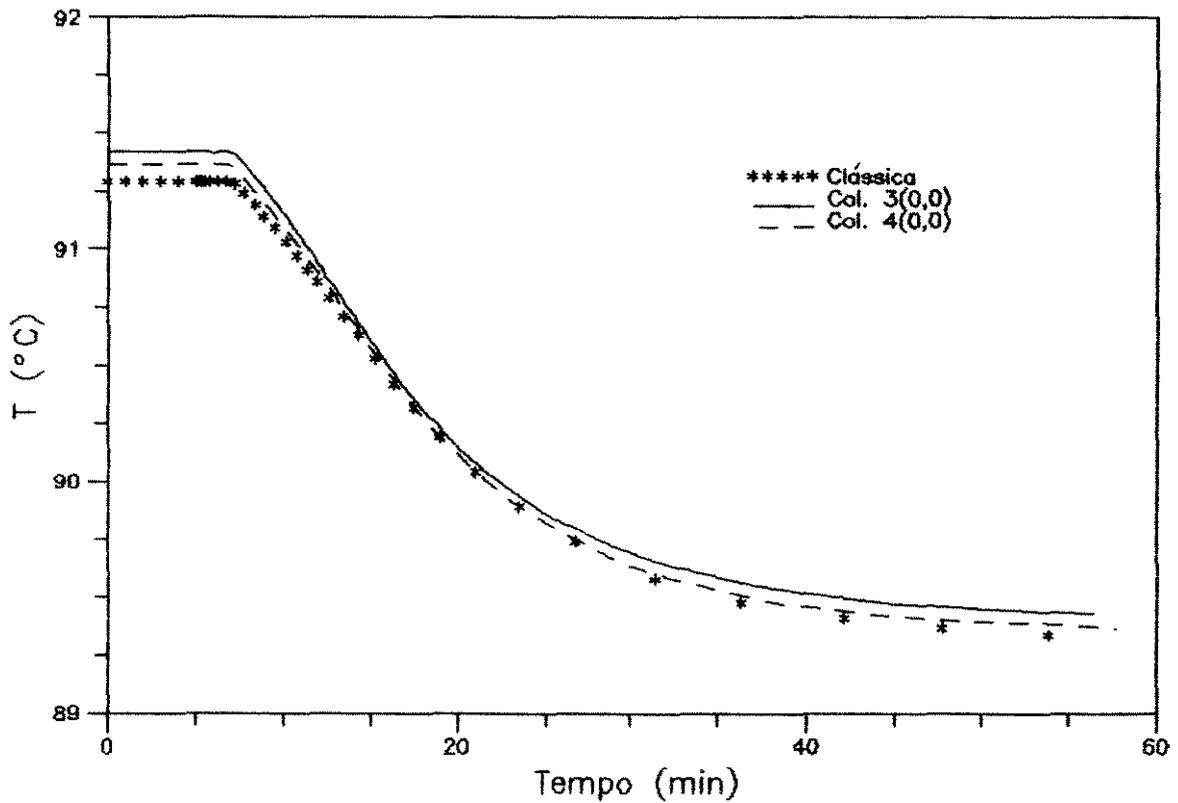
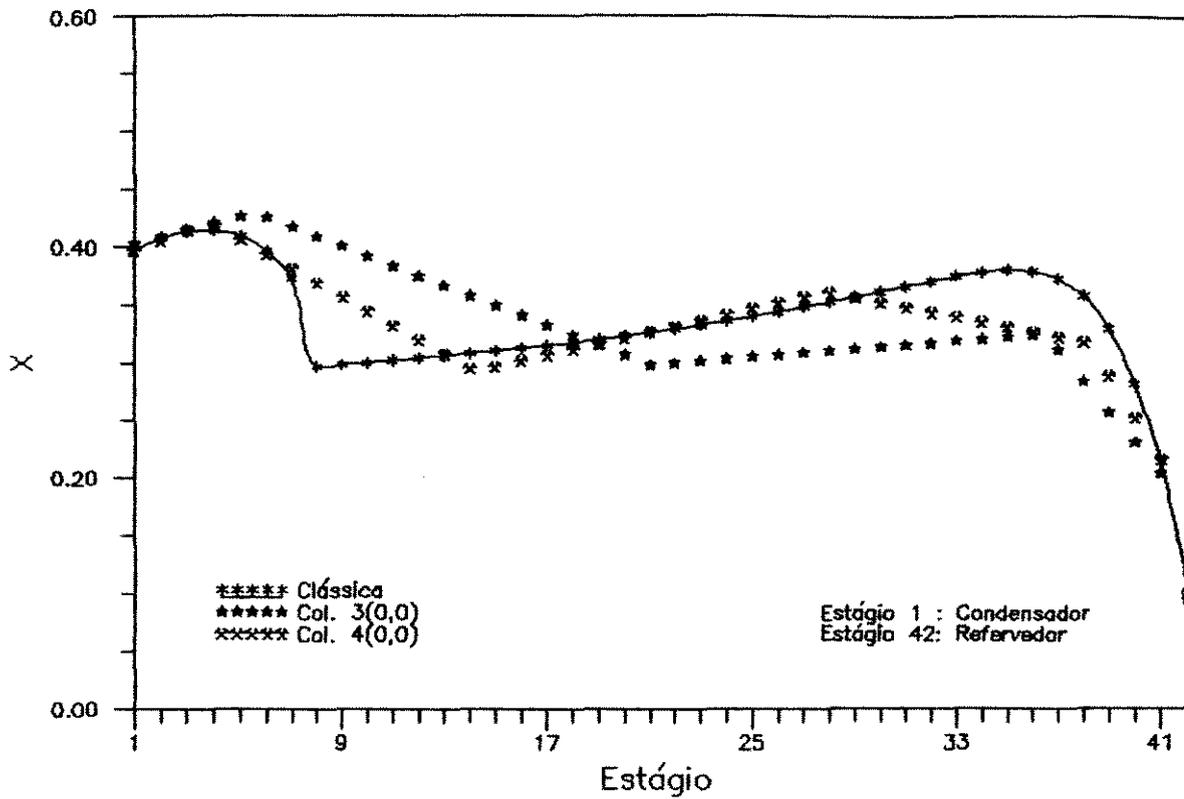


Fig. 5.14 - Perfis de temperatura no topo e na base da coluna para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 2



Temperatura

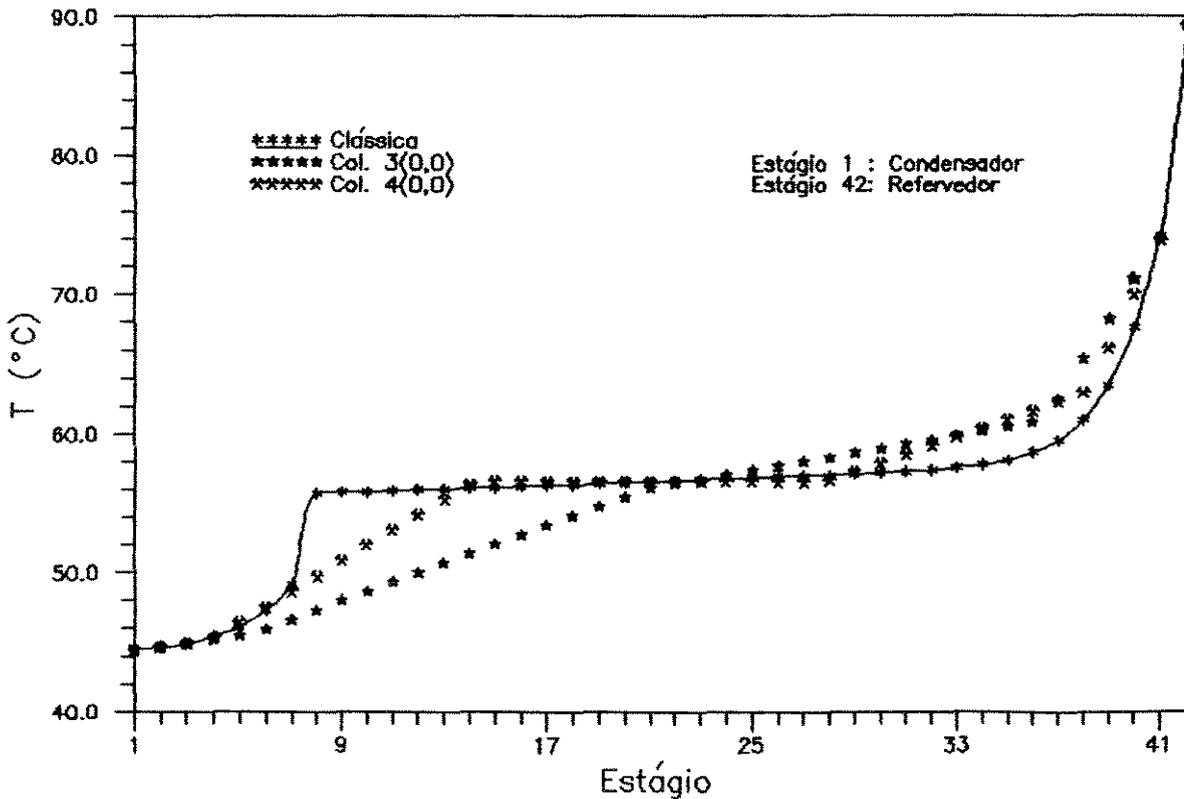


Fig. 5.15 - Perfis de fração molar de líquido do componente 1 e temperatura ao longo da coluna no estado estac. final

Na tabela 5.4 os desvios das composições são apresentados para cada componente somente na região onde eles se encontram mais concentrados.

Foram feitas simulações com 8 polinômios distintos, e mais uma vez os que melhor representaram os perfis, segundo os critérios estabelecidos no exemplo 1, foram 3(0,0) e 4(0,0). Os resultados conseguidos com o polinômio 4(0,0) levaram a perfis quase que coincidentes com o modelo clássico, porém ainda apresentaram oscilações na vazão do produto de fundo (figura 5.9).

Os perfis de composição e temperatura ao longo da coluna (figura 5.15) ainda apresentaram desvios nas regiões próximas à alimentação e base da coluna, pelo caráter acentuado das curvas.

Mais uma vez vale destacar a enorme economia de tempo conseguida pelo modelo de ordem reduzida.

Comparando-se as simulações desse exemplo à obtida por GANI (1986) e mostrada na figura 5.8, nota-se uma boa concordância de resultados no estado estacionário final. Quanto ao transiente nada se pode concluir, uma vez que no trabalho de GANI (1986) não estão especificados alguns valores que podem influenciar fortemente a simulação dinâmica, como por exemplo os volumes do condensador e do refulvedor, ou as especificações geométricas do vertedor.

Um aspecto interessante no que diz respeito às oscilações é que elas não aparecem no topo da coluna. O que ocorre é que elas se iniciam no interior da coluna e vão aumentando à medida que nos aproximamos da base, tendo como consequência as maiores oscilações nos perfis de vazão e composição do produto de fundo.

## 5.5 - EXEMPLO 3

Tabela 5.5 - Dados de entrada para o exemplo 3.

Componentes	1 - Butadieno 1-3 2 - iso Buteno
Número de pratos	40
Pressão no topo da coluna (atm)	5,1
Pressão na base da coluna (atm)	5,4
Razão de refluxo	1,810
Volume do condensador (cm <sup>3</sup> )	4.10 <sup>6</sup>
Volume do refeedor (cm <sup>3</sup> )	4,3.10 <sup>6</sup>
Potência do refeedor (cal/min)	5,1.10 <sup>7</sup>
Prato de alimentação	8
Temperatura de alimentação (°C)	65,0
Vazão de alimentação (mol/min)	8,272.10 <sup>3</sup>
Composição de alimentação: z(1) z(2)	0,4356 0,5644
Eficiência dos pratos	0,50
Área do prato (cm <sup>2</sup> )	1,96.10 <sup>4</sup>
Altura do vertedor (cm)	5,0
Comprimento do vertedor (cm)	103,2
Perturbação	Aumento da razão de refluxo: RR = 1,9005

Tabela 5.6 - Tempo de simulação e desvio das composições no estado estacionário final - Exemplo 3

Polinômio	t(h)	Desvio	
		comp.1-topo	comp.1-fundo
2(0,0)	0:00:08	0,0007	0,0008
3(0,0)	0:00:14	0,0035	0,0042
3(3,0)	0:00:16	0,0002	0,0002
3(5,0)	0:00:23	0,0018	0,0021
4(0,0)	0:00:20	0,0015	0,0016
4(0,2)	0:00:28	0,0002	0,0002
4(2,0)	0:00:22	0,0008	0,0009
5(0,0)	0:00:29	0,0006	0,0006
Clássica	0:13:41	—	—

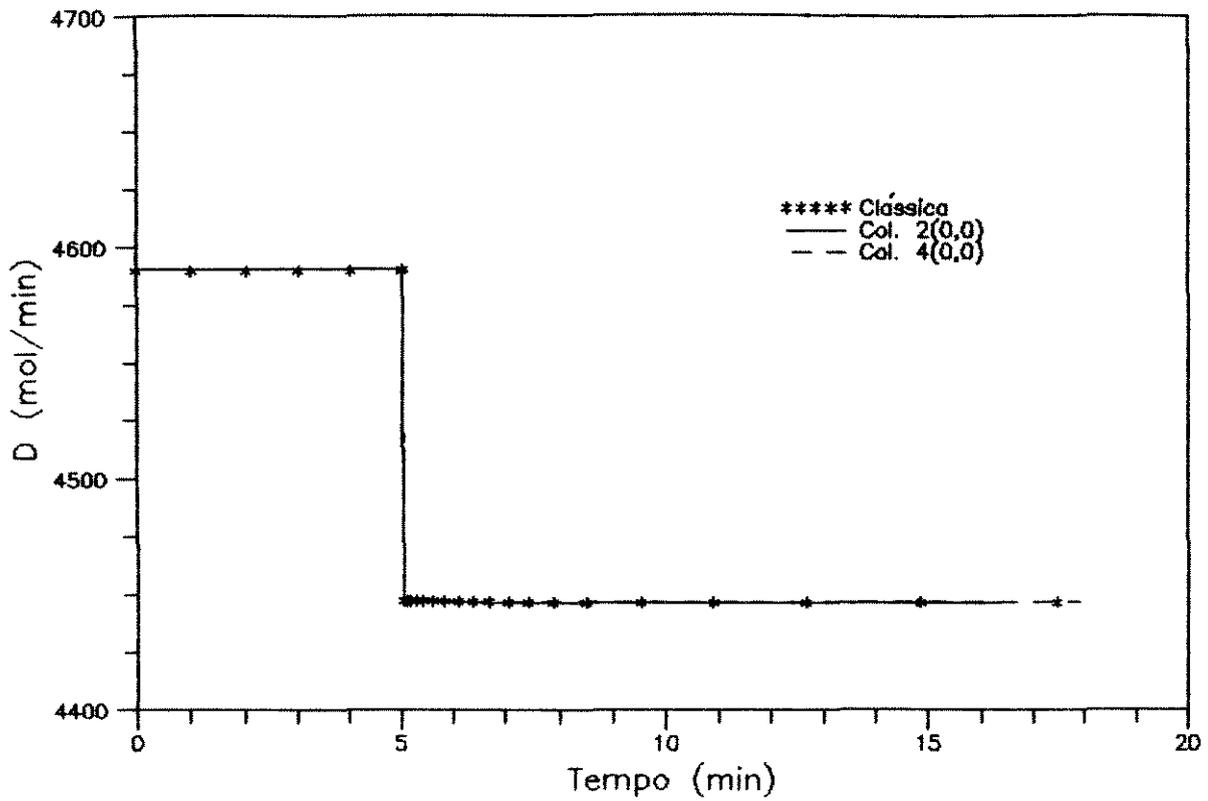
A nomenclatura referente à tabela 5.6 é a mesma utilizada na tabela 5.2.

Tempo de operação da coluna: 60 minutos

Tolerâncias: Para o cálculo de M : 2,0

Para o cálculo de M.x : 0,2

O exemplo 3 trata-se de uma coluna mais simples que as anteriores, e foi muito bem representado por apenas 2 pontos internos de colocação - polinômio 2(0,0). Para o polinômio 4(0,0) os perfis também foram muito bons e não foram observadas oscilações, levando à conclusão de que uma boa escolha dos pontos de colocação pode resolver esse problema.



Produto de Fundo

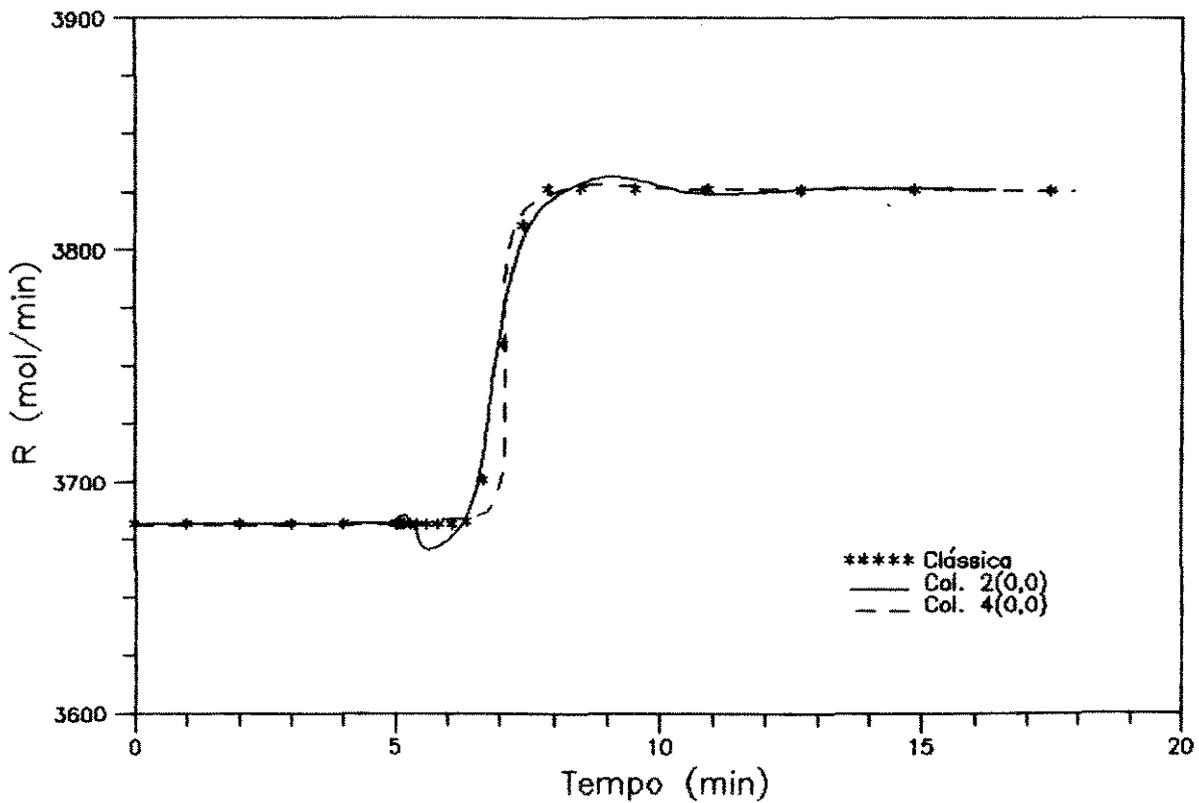


Fig. 5.16 - Perfis de vazão do destilado e produto de fundo para os modelos clássica e de ordem reduzida - EXEMPLO 3

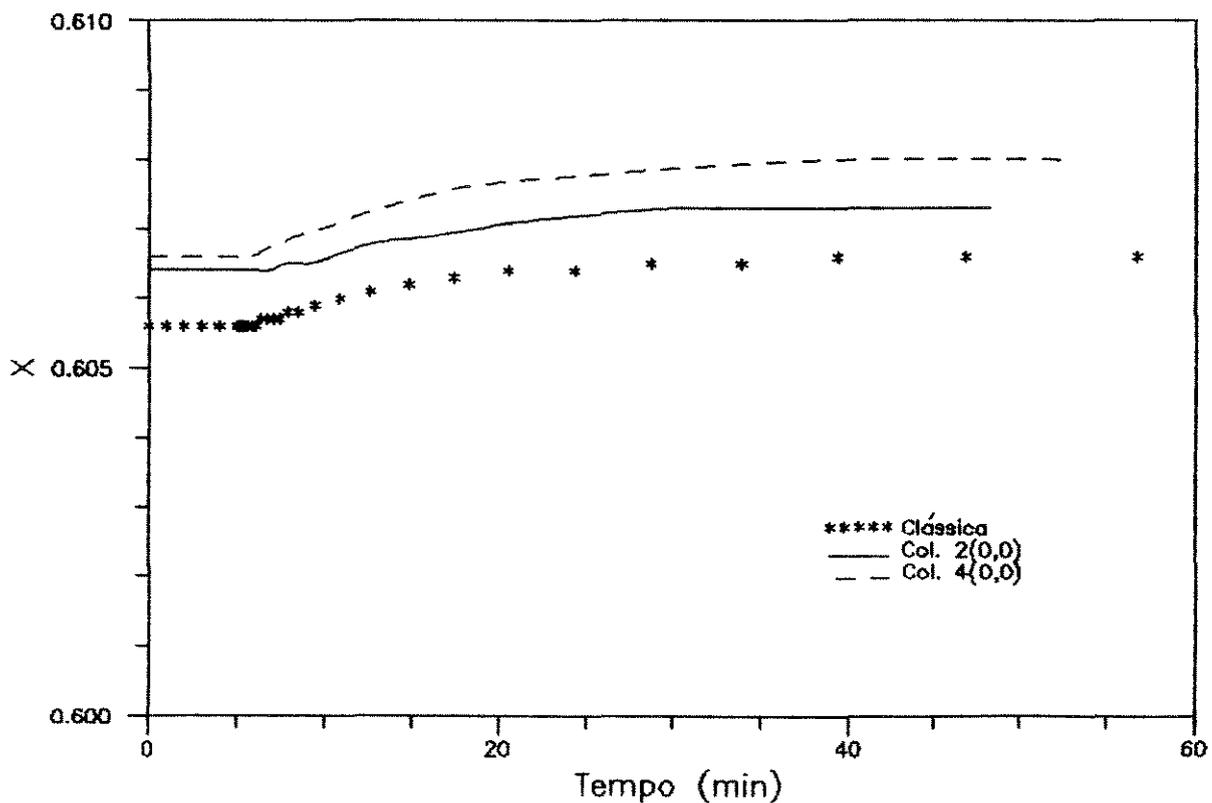
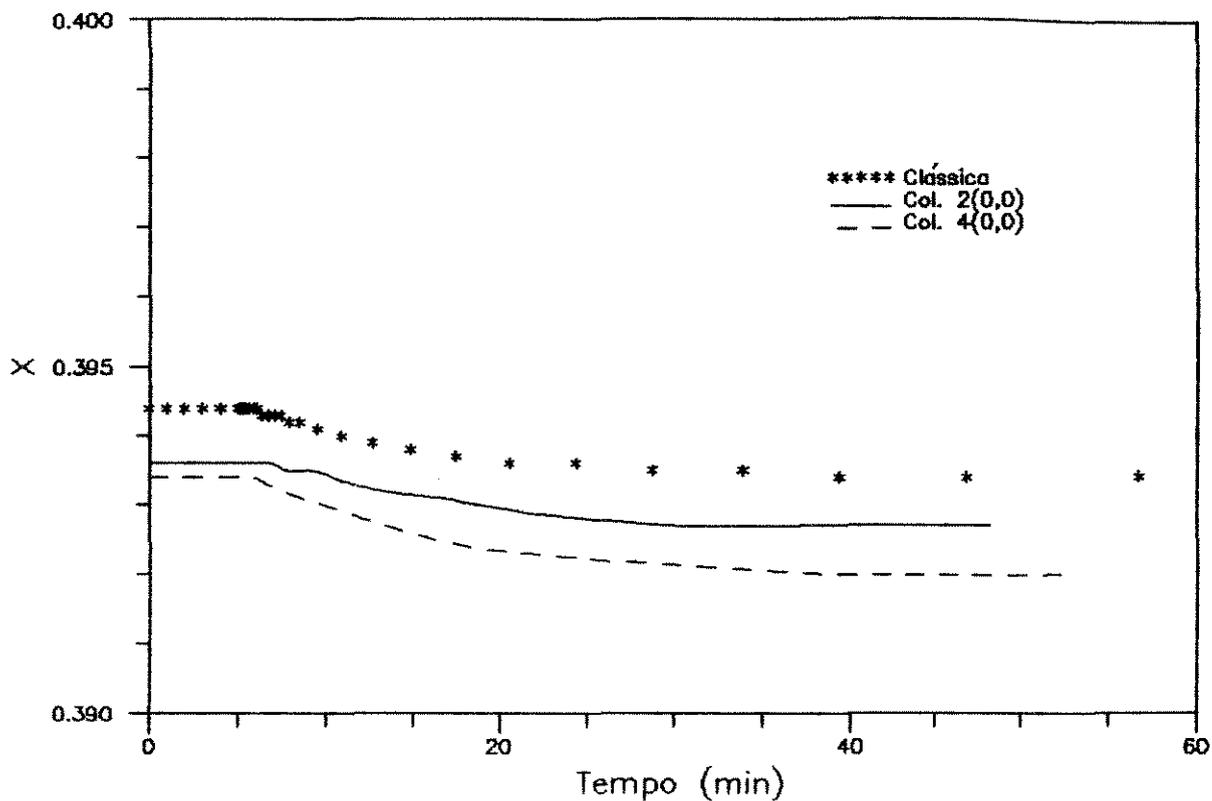


Fig. 5.17 - Perfis de fração molar do destilado para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 3

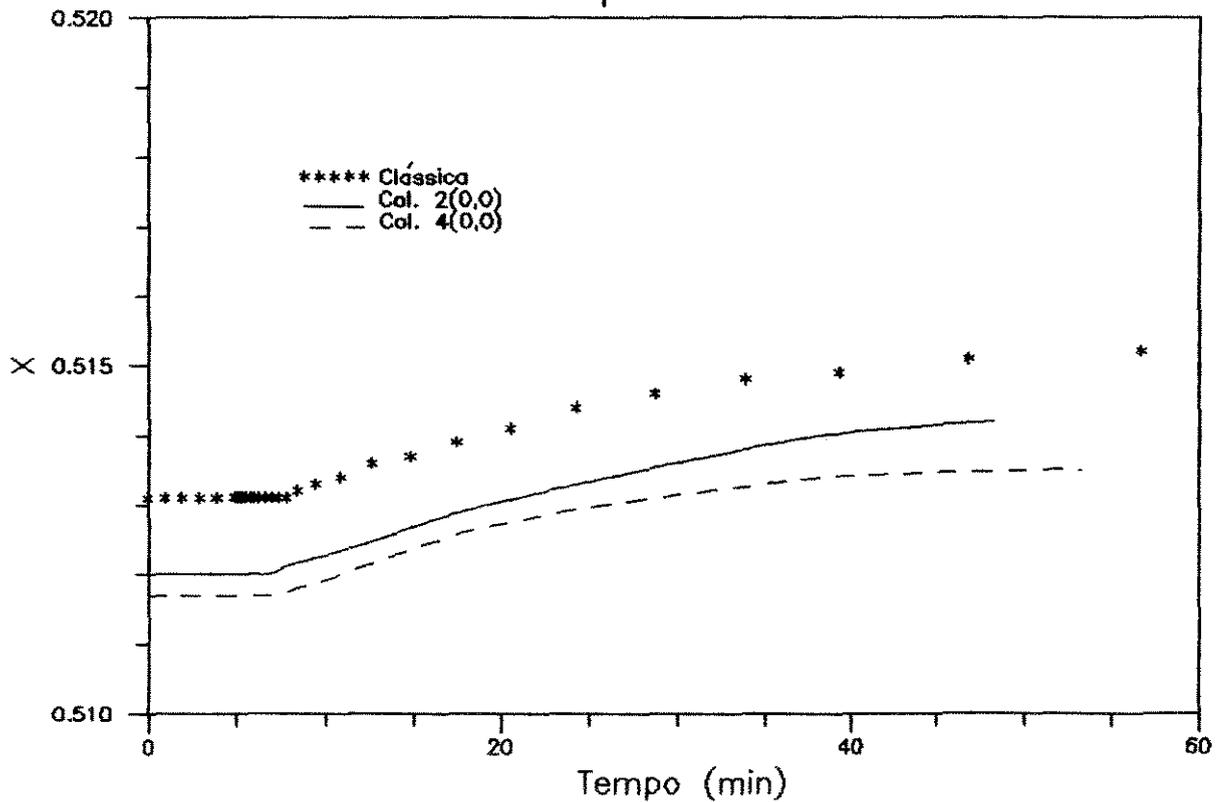
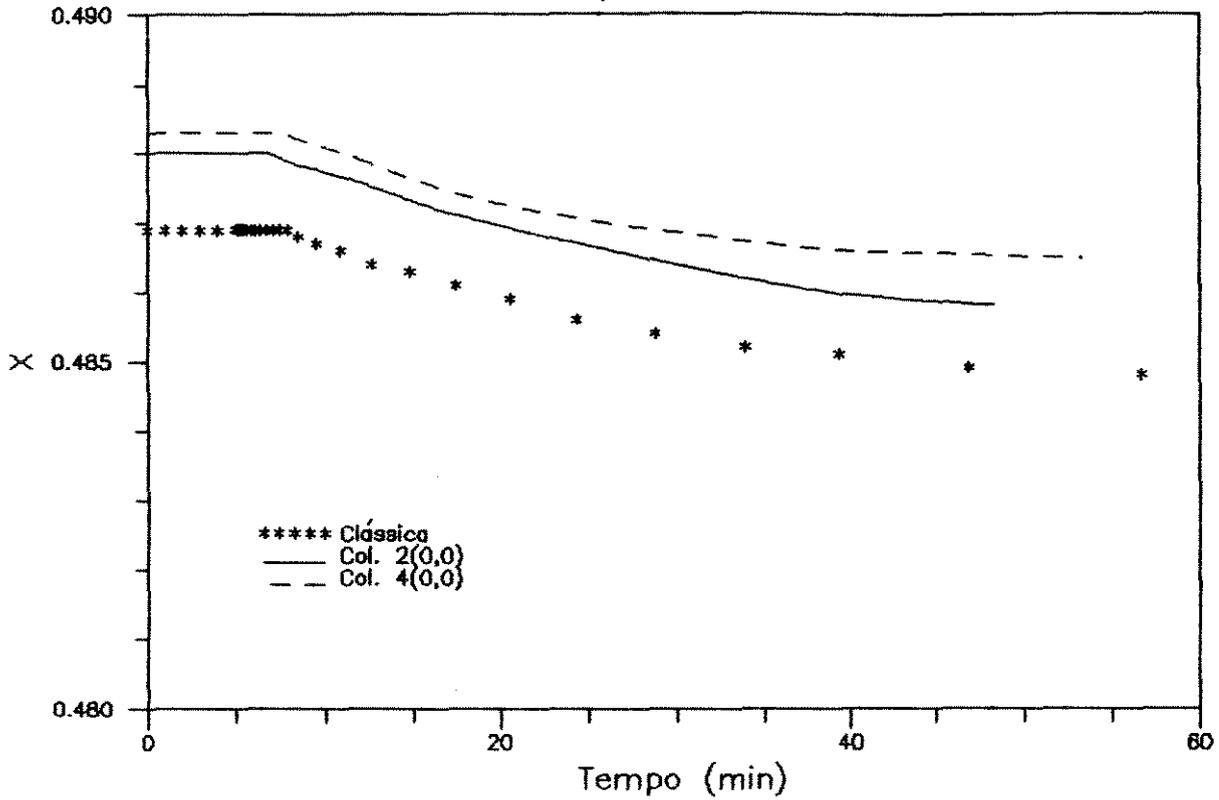
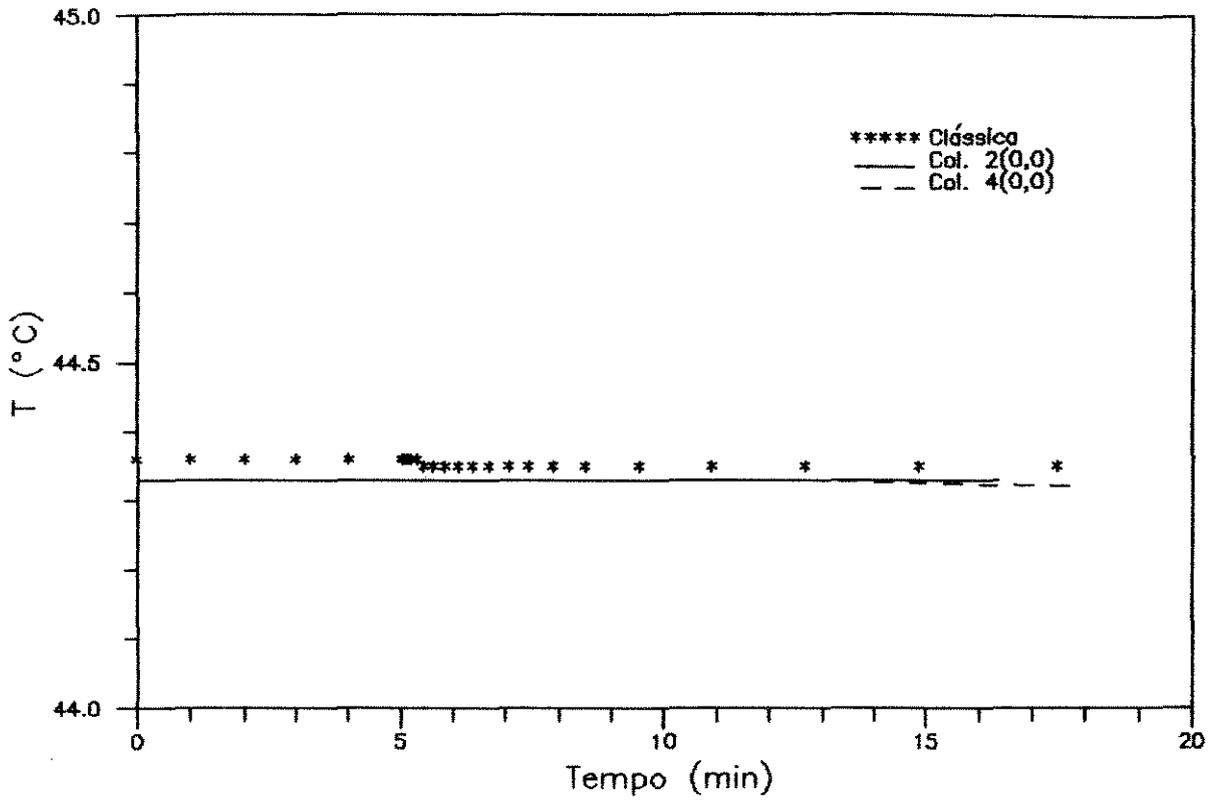


Fig. 5.18 - Perfis de fração molar do produto de fundo para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 3



Base da Coluna

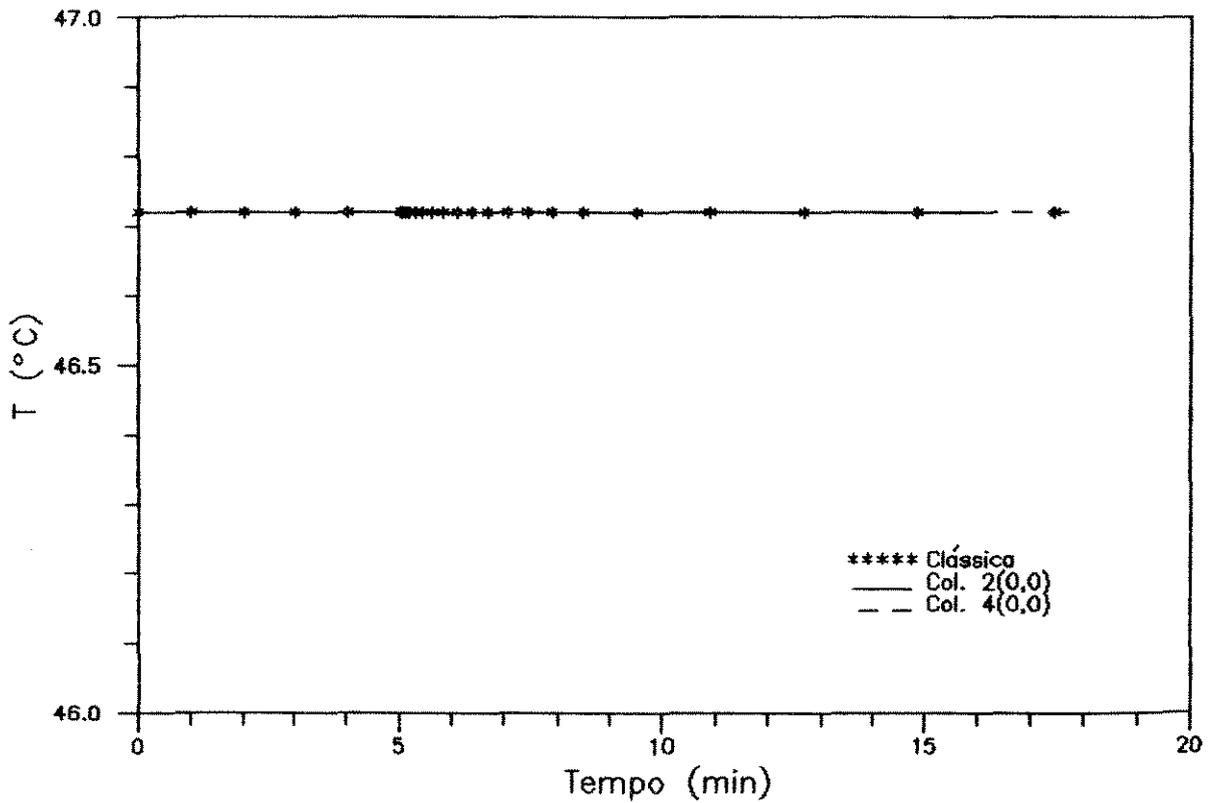
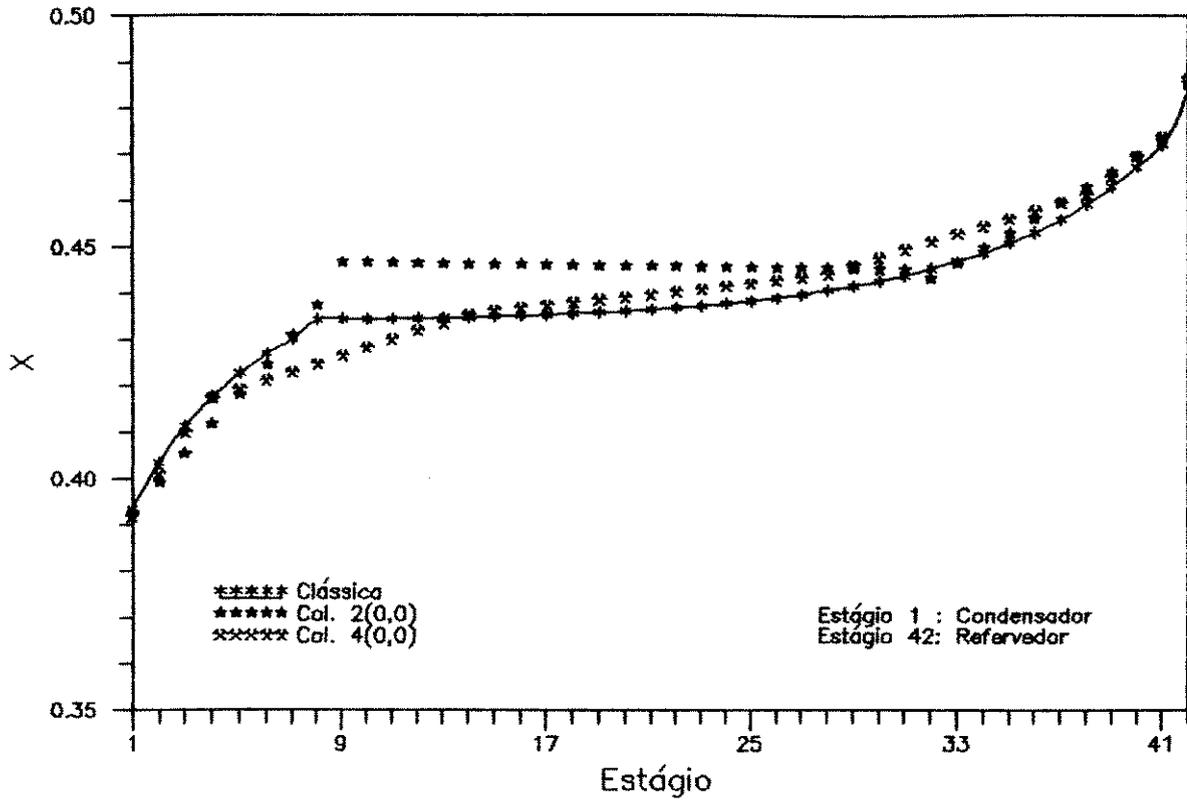


Fig. 5.19 - Perfis de temperatura no topo e na base da coluna para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 3



Temperatura

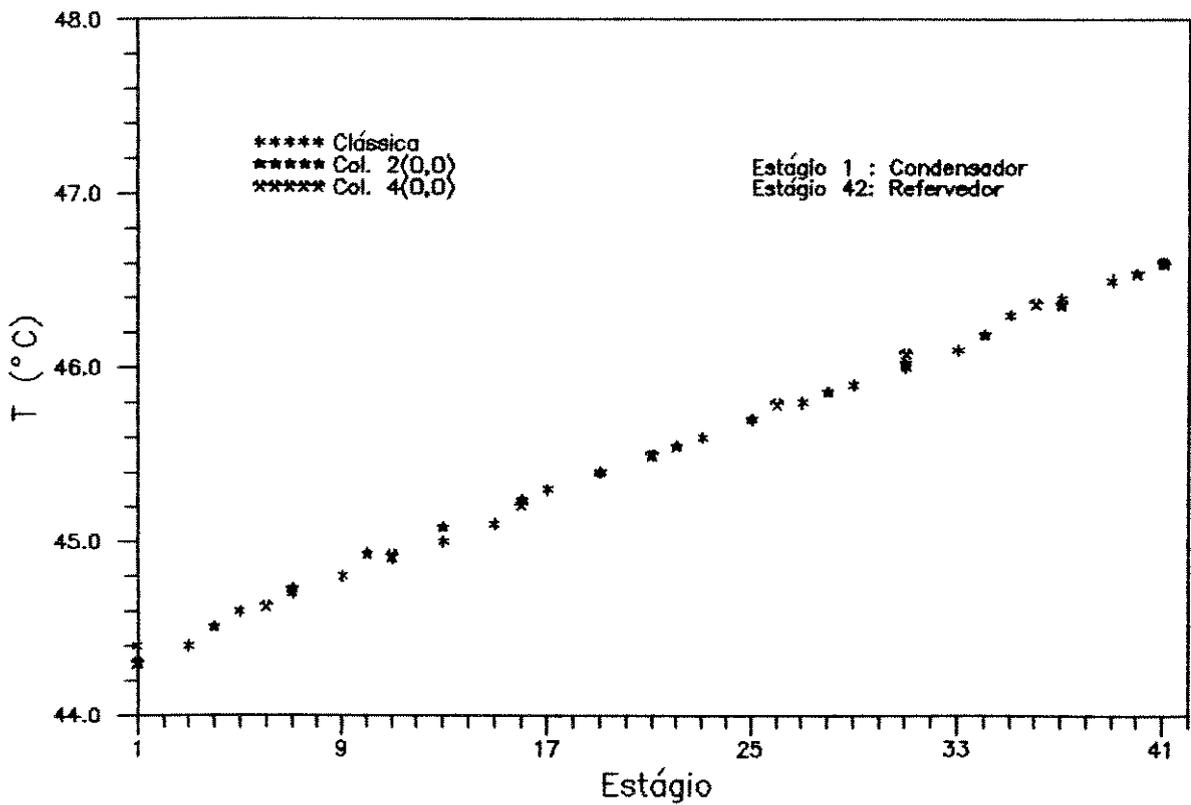


Fig. 5.20 - Perfis de fração molar de líquido do componente 1 e temperatura ao longo da coluna no estado estac. final

## 5.6 - EXEMPLO 4

Destilação Multicomponente: estudado no trabalho de STEWART (1985).

Tabela 5.7 - Dados de entrada para o exemplo 4.

Componentes	1 - Metanol 2 - Etanol 3 - Água
Número de pratos	19
Pressão no topo da coluna (atm)	1,0
Pressão na base da coluna (atm)	1,0
Razão de refluxo	7,5
Volume do condensador (cm <sup>3</sup> )	3200
Volume do refeedor (cm <sup>3</sup> )	7200
Potência do refeedor (cal/min)	5,0.10 <sup>4</sup>
Prato de alimentação	10
Temperatura de alimentação (°C)	95,0
Vazão de alimentação (mol/min)	167
Composição de alimentação: z(1)	0,0500
z(2)	0,0500
z(3)	0,9000
Eficiência dos pratos	0,50
Área do prato (cm <sup>2</sup> )	600
Altura do vertedor (cm)	8,0
Comprimento do vertedor (cm)	20,0
Perturbação	Aumento da razão de refluxo: RR = 16,0

Tabela 5.8 - Tempo de simulação e desvio das composições no estado estacionário final - Exemplo 4

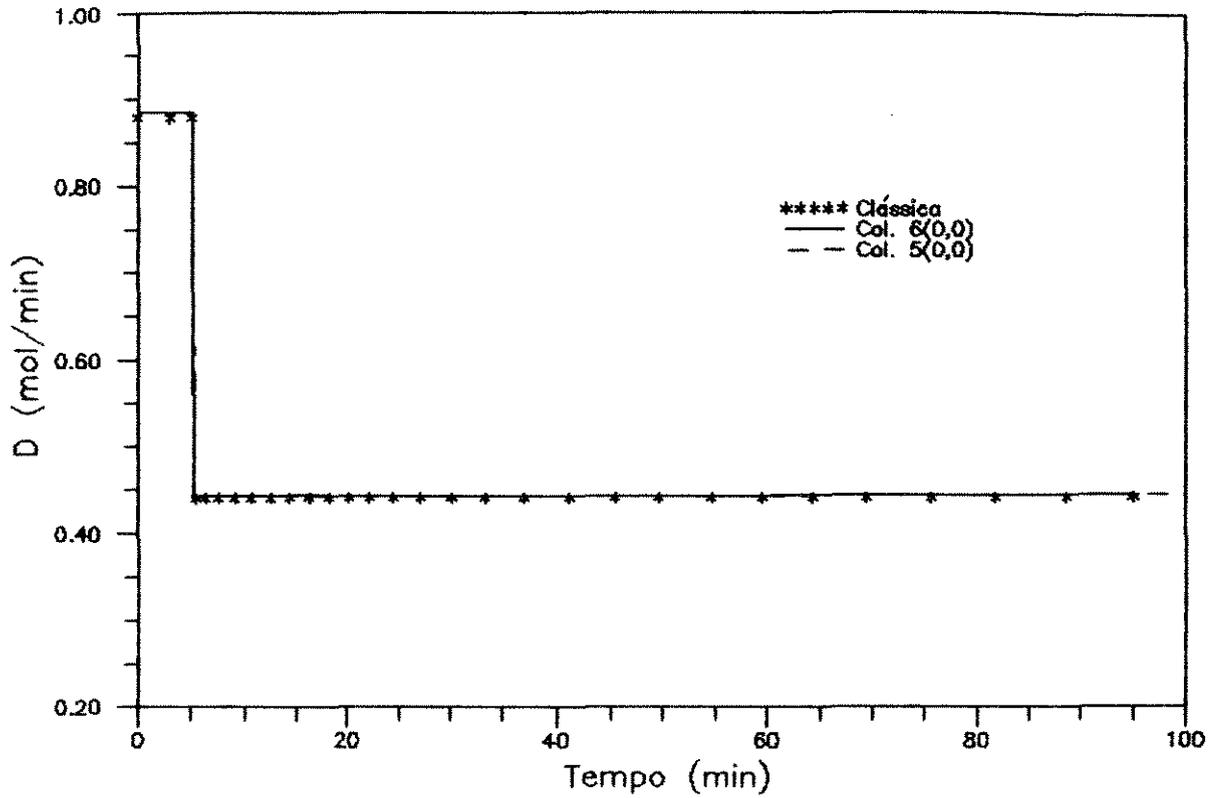
Polinômio	t(h)	Desvio		
		comp.1-topo	comp.2-topo	comp.3-fundo
2(0,0)	0:01:25	0,1614	0,1337	0,0001
3(0,0)	0:05:38	0,0936	0,0426	0,0008
3(0,2)	0:04:05	0,1588	0,0913	0,0003
4(0,0)	0:06:32	0,1453	0,1138	0,0001
5(0,0)	0:13:55	0,1422	0,0992	0,0004
6(0,0)	0:16:06	0,1054	0,0853	0,0001
Clássica	1:12:15	—	—	—

A nomenclatura utilizada na tabela 5.8 é a mesma referente à tabela 5.2.

Tempo de operação da coluna: 2000 minutos

Tolerâncias: Para o cálculo de M : 0,01

Para o cálculo de M.x : 0,001



## Produto de Fundo

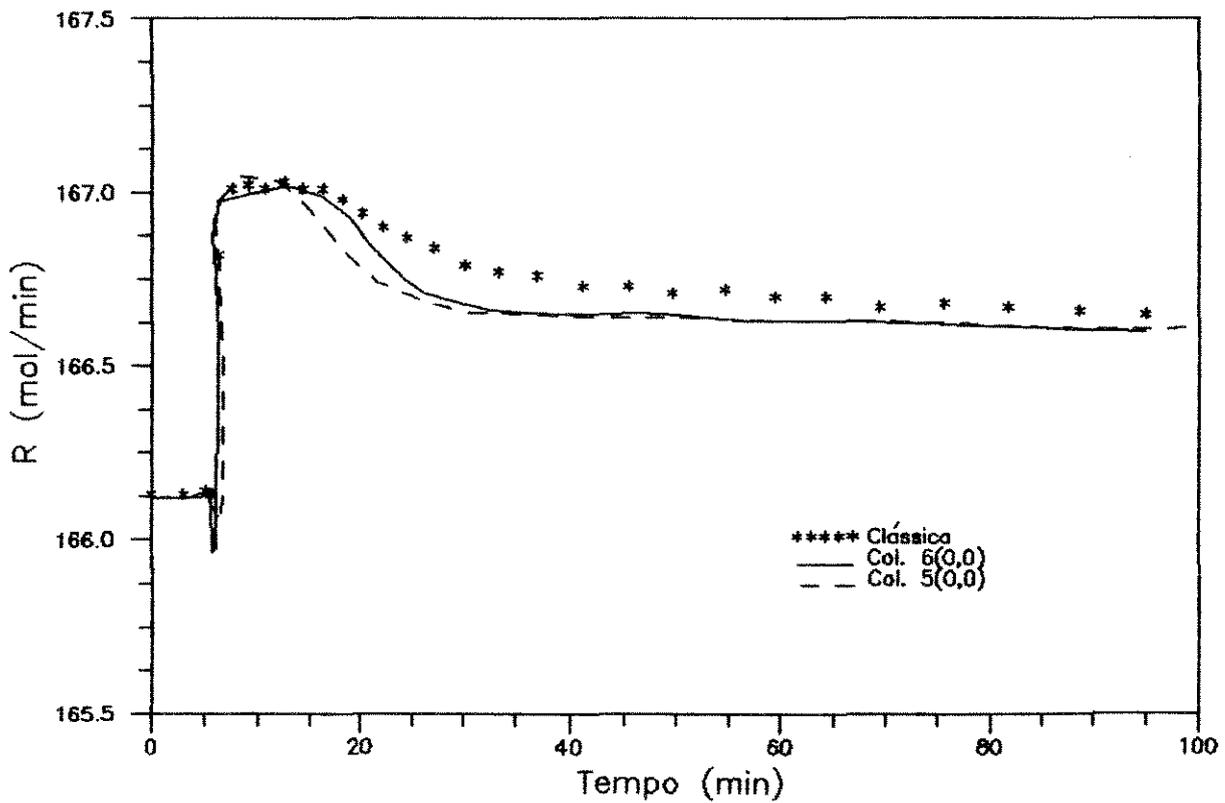
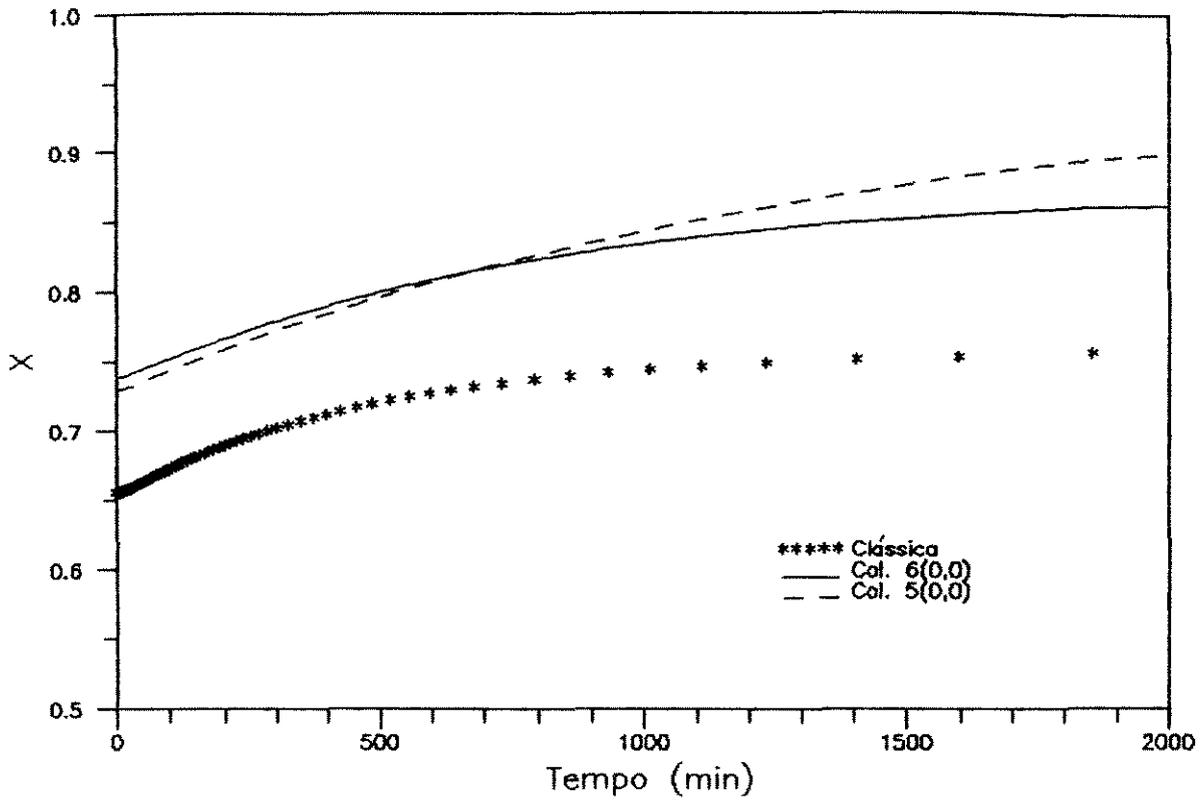


Fig. 5.21 - Perfis de vazão do destilado e produto de fundo para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 4

# Componente 1



# Componente 2

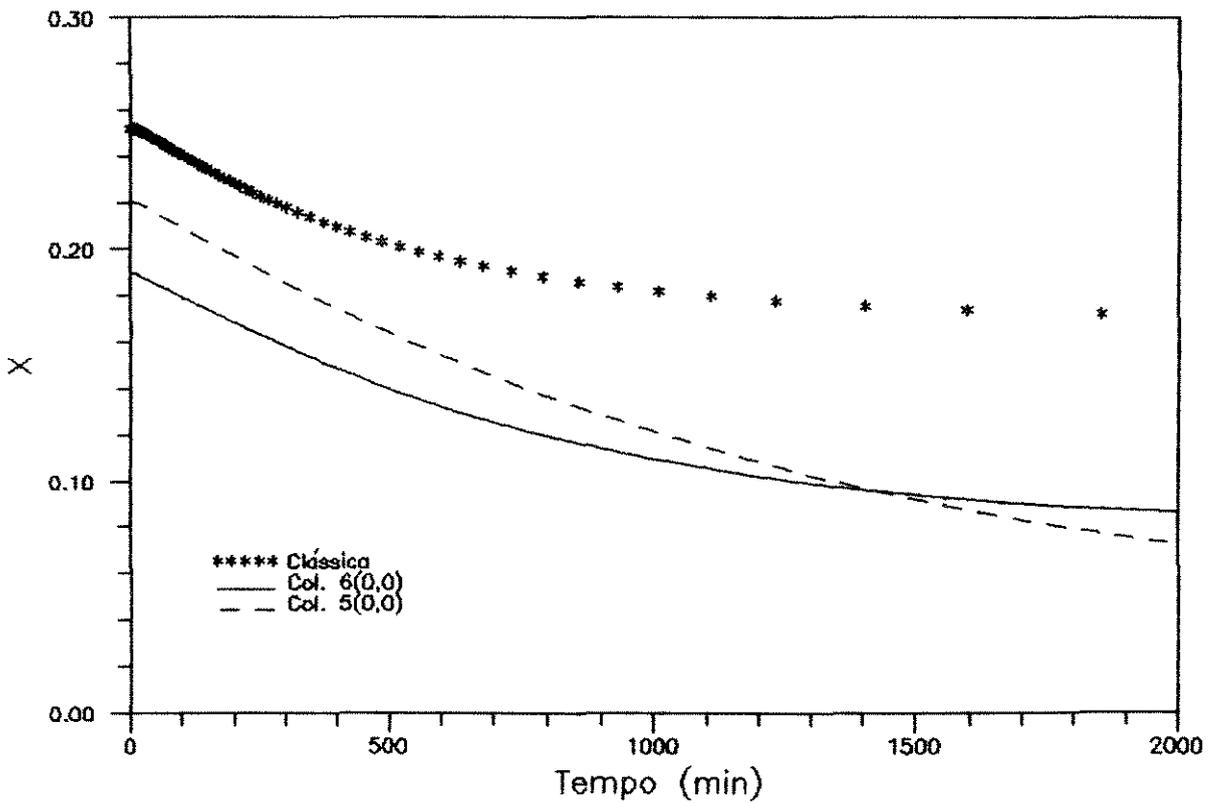
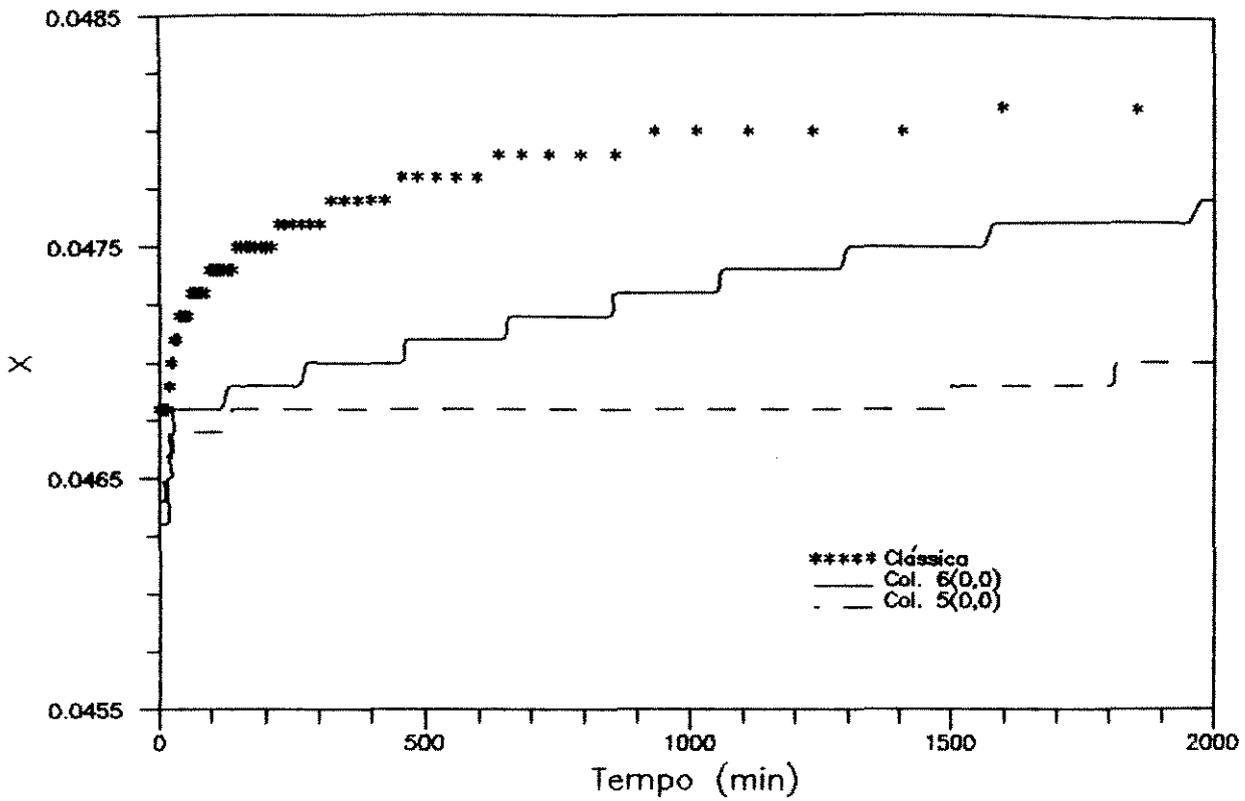


Fig. 5.22 - Perfis de fração molar do destilado para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 4

### Componente 1



### Componente 2

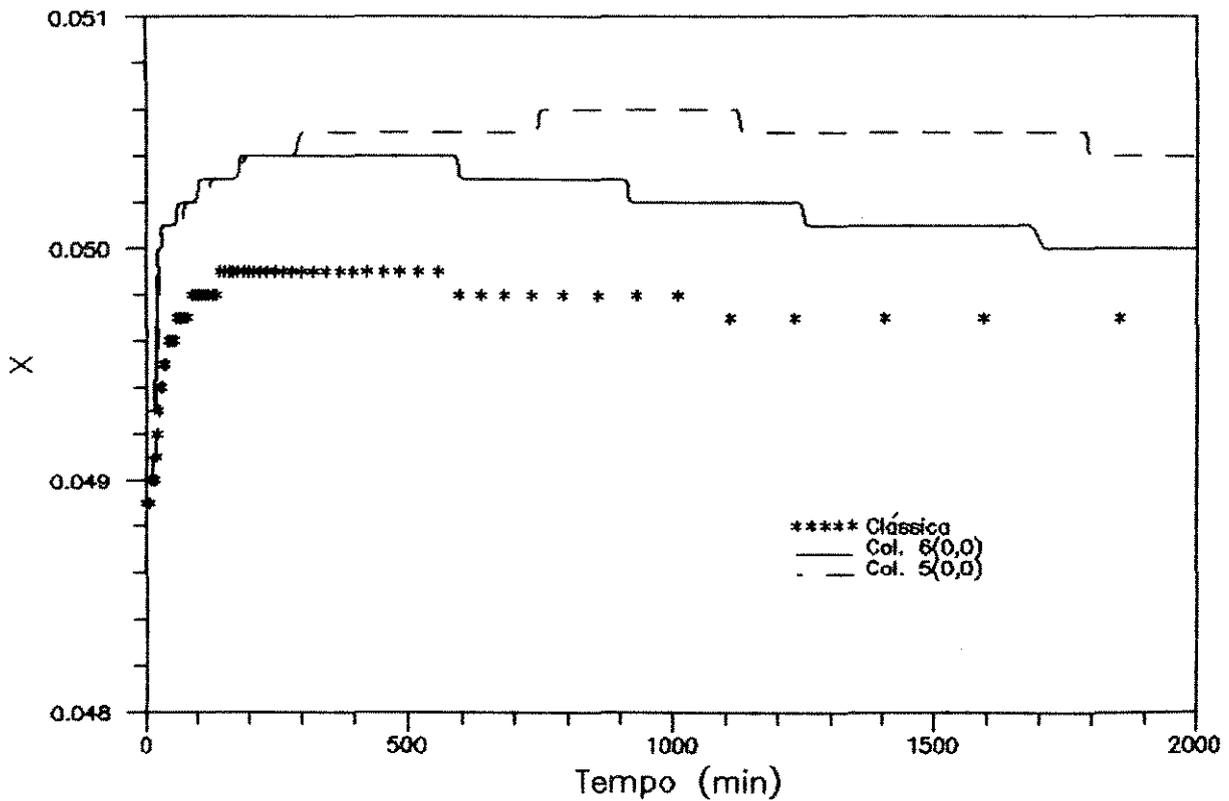
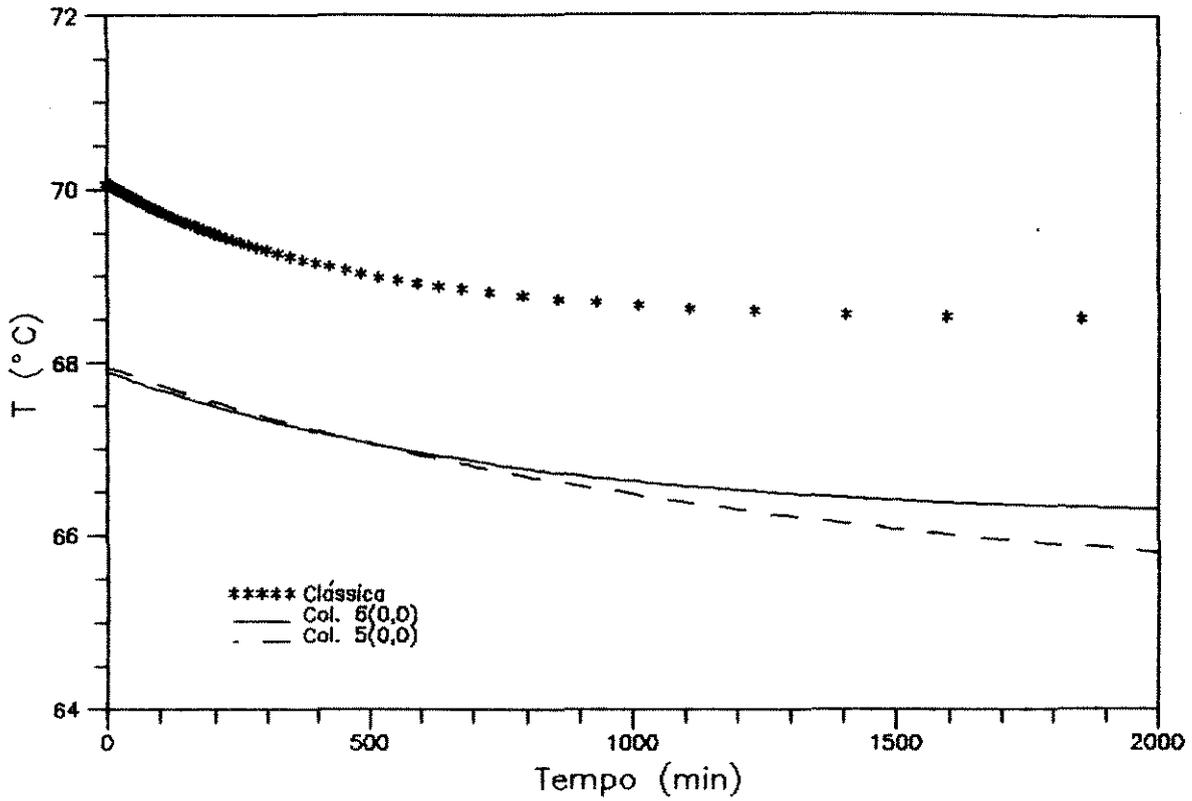


Fig. 5.23 - Perfis de fração molar do produto de fundo para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 4



Base da Coluna

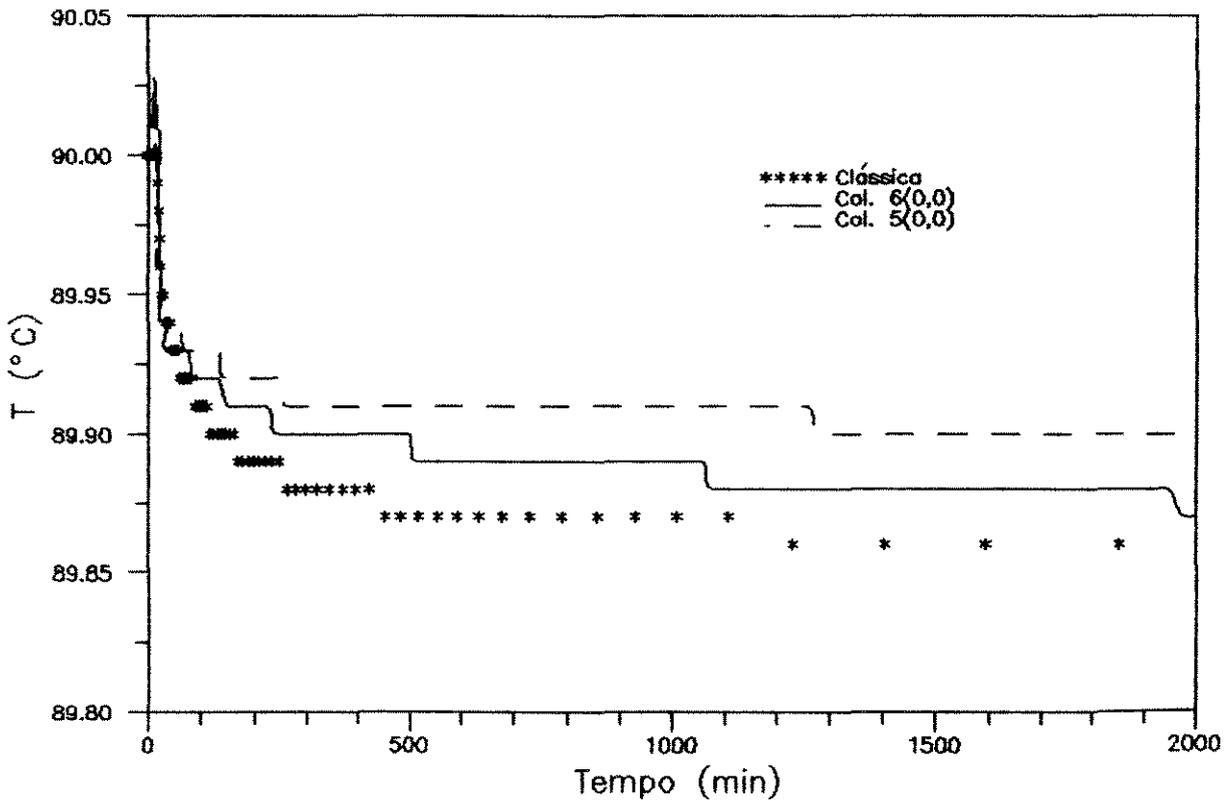


Fig. 5.24 - Perfis de temperatura no topo e na base da coluna para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 4

## 5.7 - EXEMPLO 5

Trata-se do mesmo sistema destilante estudado no exemplo 4, porém com outro tipo de perturbação.

Perturbação: Vazão de alimentação = 200,4 mol/min

Tabela 5.9 - Tempo de simulação e desvio das composições no estado estacionário final - Exemplo 5

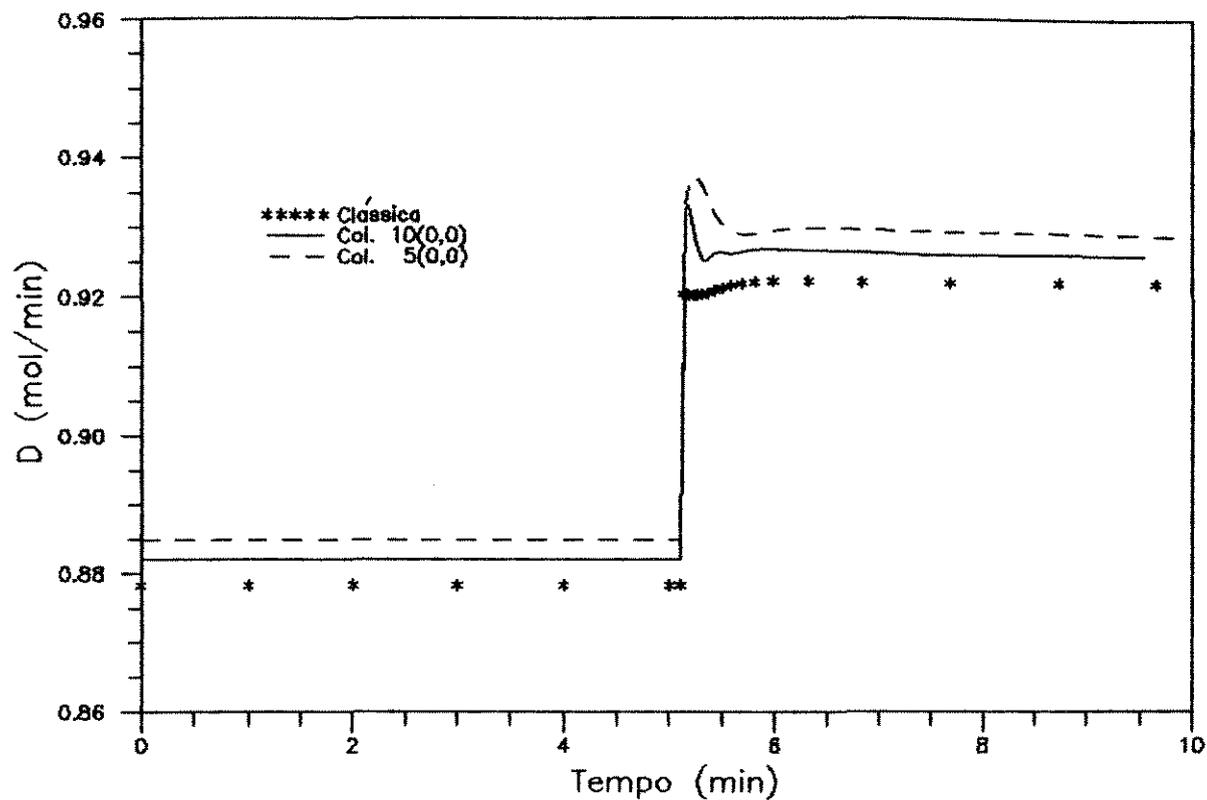
Polinômio	t(h)	Desvio		
		comp. 1-topo	comp. 2-topo	comp. 3-fundo
2(0,0)	0:00:49	0,2481	0,2056	0,0003
3(0,0)	0:01:22	0,1057	0,1441	0,0002
3(0,2)	0:01:38	0,2105	0,1292	0,0005
3(0,4)	0:02:19	0,1459	0,1241	0,0002
4(0,0)	0:02:22	0,1985	0,1577	0,0003
5(0,0)	0:02:59	0,0738	0,0313	0,0003
6(0,0)	0:04:15	0,0835	0,0632	0,0002
10(0,0)	0:13:13	0,0536	0,0395	0,0001
Clássica	0:19:36	—	—	—

A nomenclatura utilizada na tabela 5.9 é a mesma referente à tabela 5.2.

Tempo de operação da coluna: 2000 minutos

Tolerâncias: Para o cálculo de M : 0,01

Para o cálculo de M.x : 0,001



## Produto de Fundo

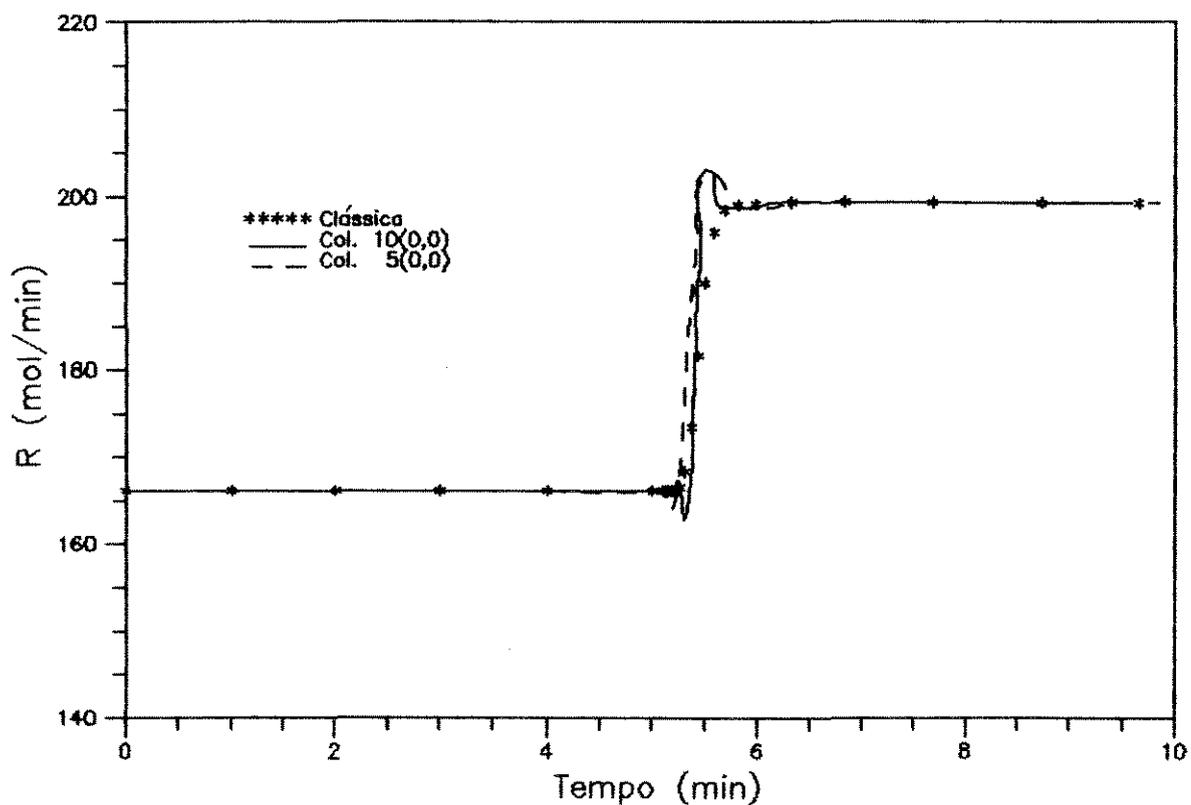
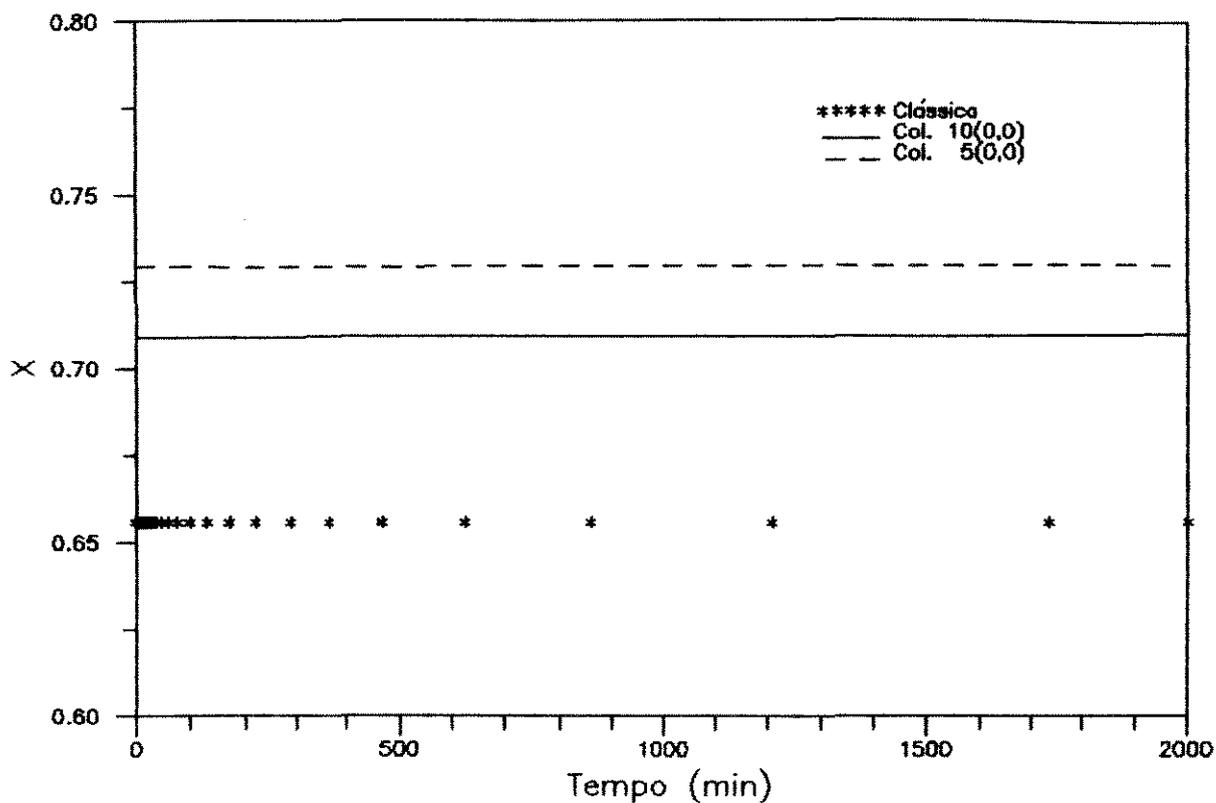


Fig. 5.25 - Perfis de vazão do destilado e produto de fundo para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 5

### Componente 1

95



### Componente 2

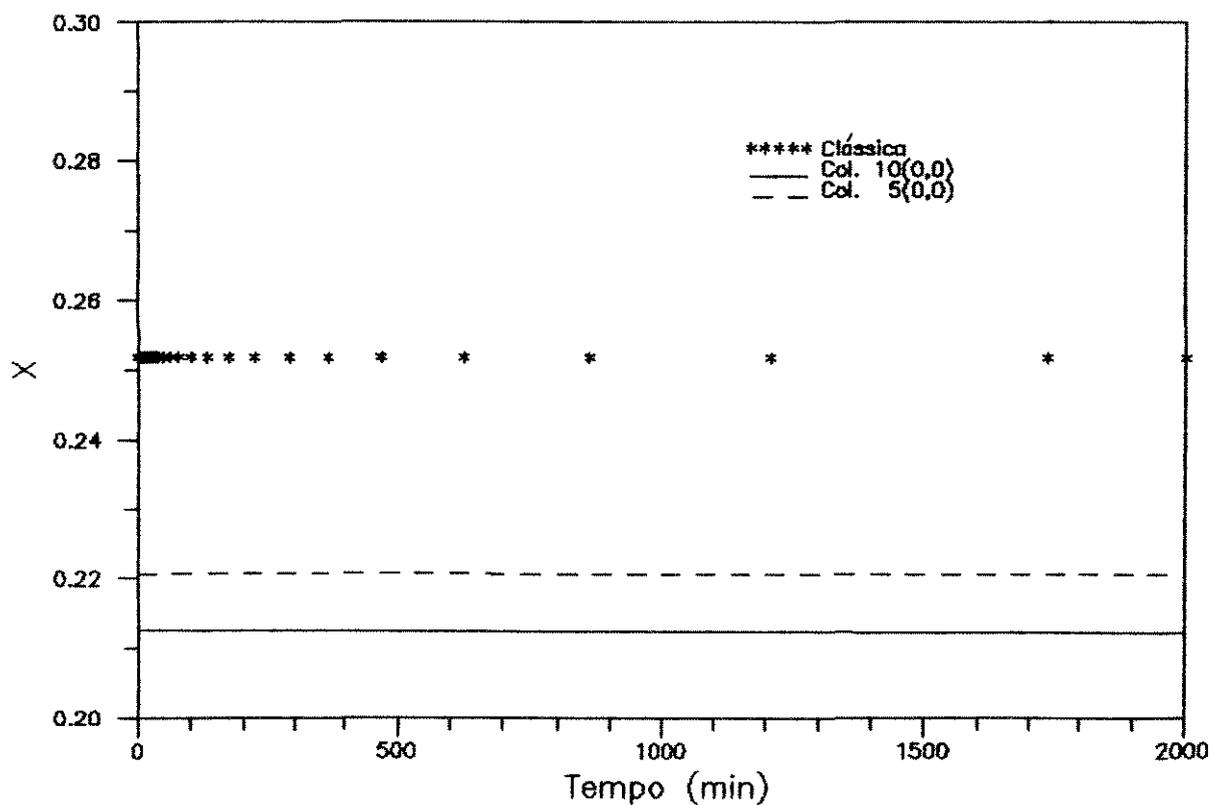
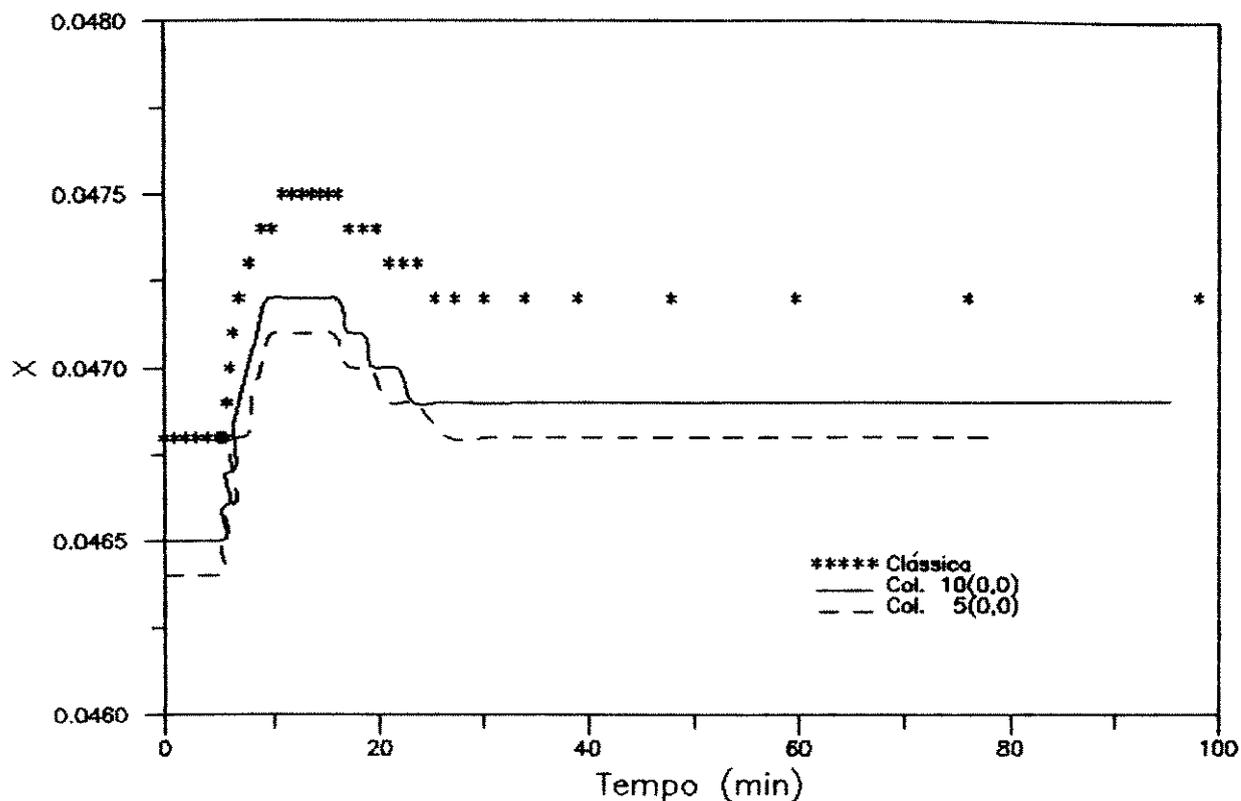


Fig. 5.26 - Perfis de fração molar do destilado para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 5

### Componente 1



### Componente 2

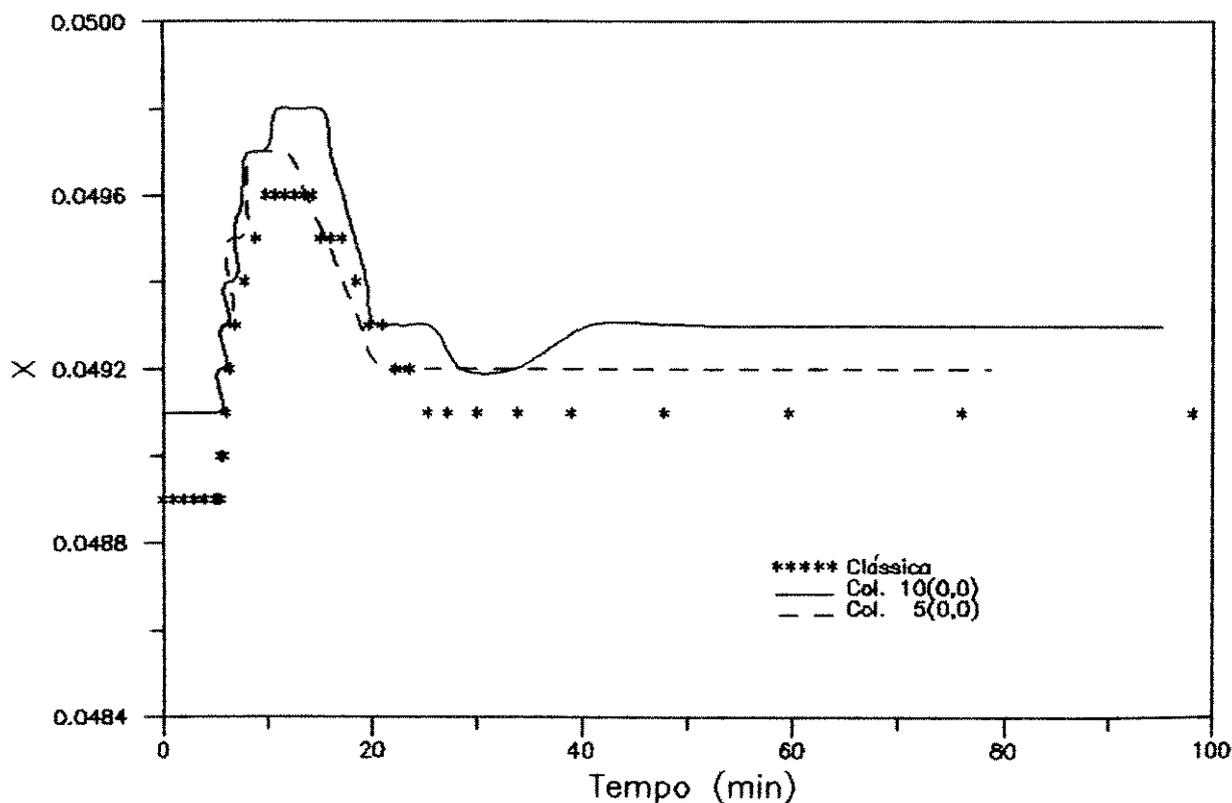
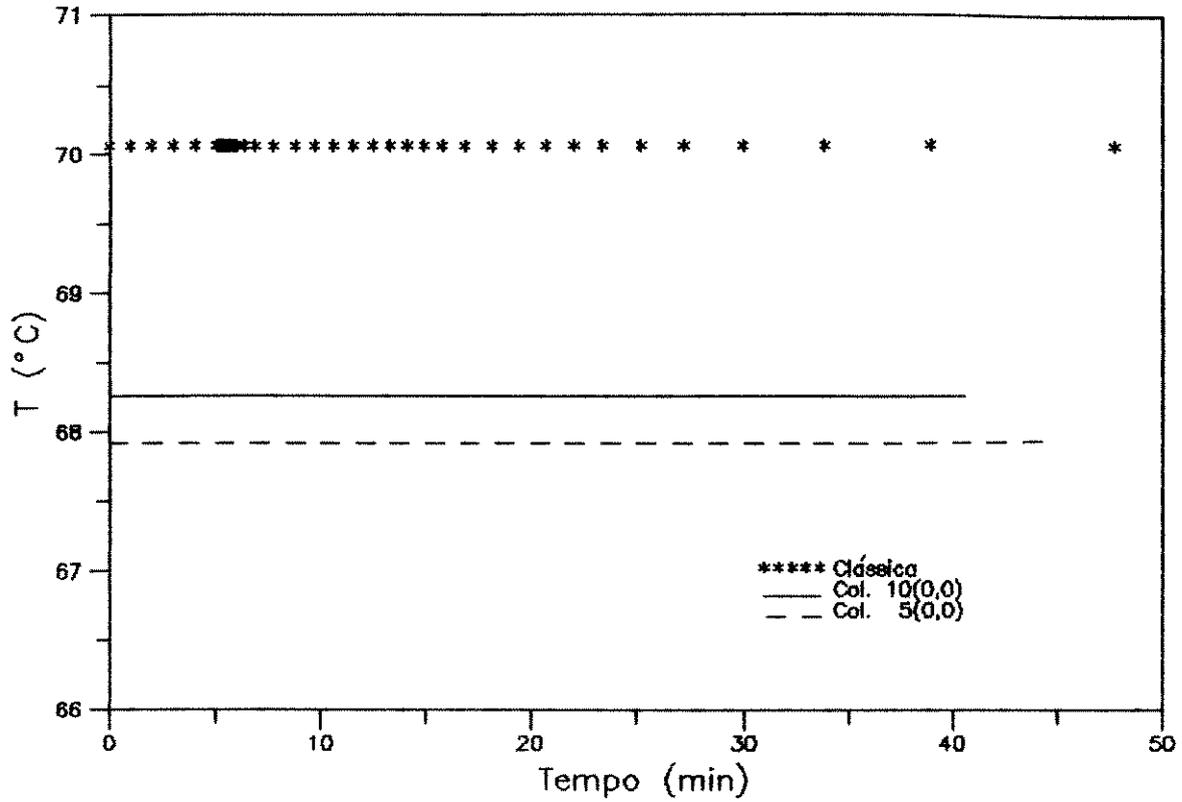


Fig. 5.27 - Perfis de fração molar do produto de fundo para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 5

### Topo da Coluna



### Base da Coluna

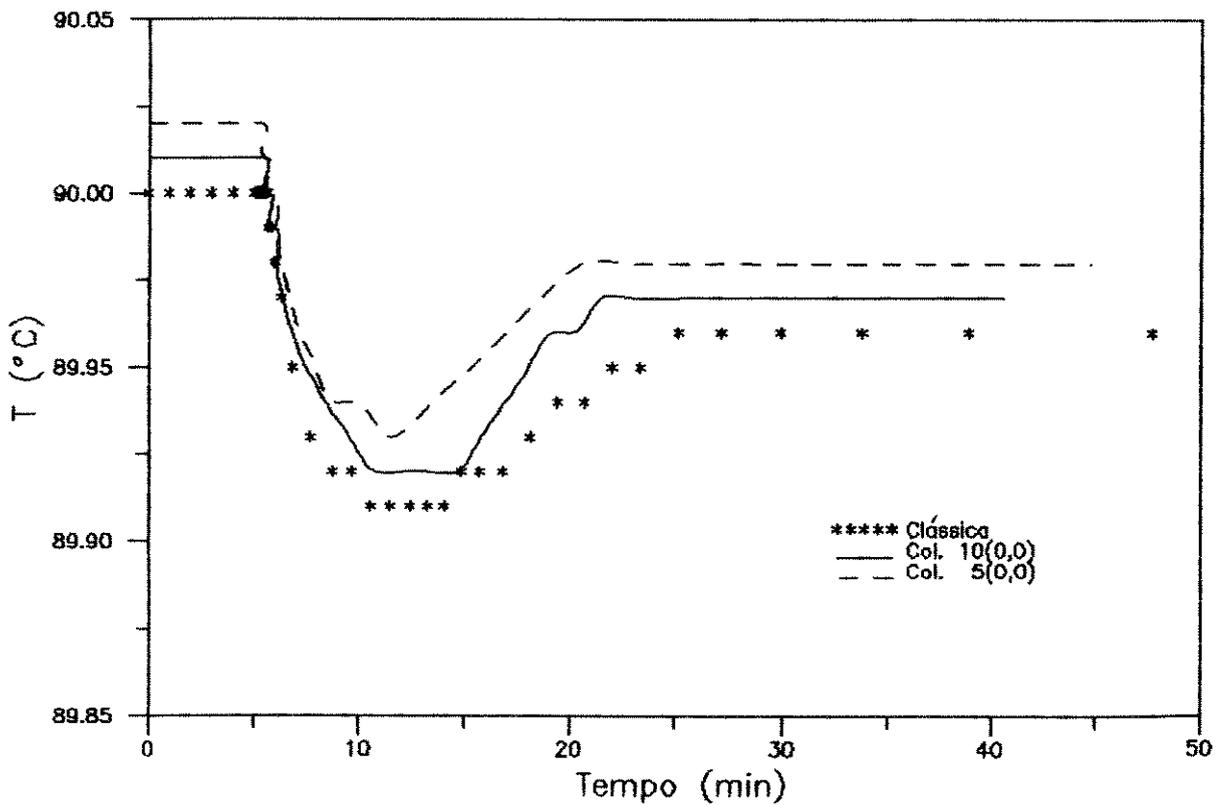


Fig. 5.28 - Perfis de temperatura no topo e na base da coluna para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 5

Os exemplos 4 e 5 referem-se ao mesmo sistema destilante. Em ambos, comparando o tempo que levam para atingir um novo estado estacionário as vazões e composições, fica bastante evidenciada a condição de rigidez do sistema de equações diferenciais que formam a modelagem de colunas de destilação em regime transiente.

No exemplo 4 a perturbação ocorre na razão de refluxo, e as oscilações aparecem somente na vazão do produto de fundo. No exemplo 5, que tem por perturbação a vazão de alimentação (no meio da coluna), as oscilações ocorrem tanto na vazão do produto de fundo quanto de destilado. Isso mostra que a proximidade da perturbação diminui ou elimina as oscilações da variável em estudo.

As simulações com os polinômios  $3(0,0)$ ,  $3(0,2)$  e  $3(0,4)$  no exemplo 5 têm por objetivo testar a sugestão de SRIVASTAVA e JOSEPH (1985) de que uma aproximação dos pontos de colocação à base da coluna (aumentando  $\beta$ ) leva a resultados melhores. Isso não foi confirmado no caso em estudo, ou seja, a concentração dos pontos próximos ao fundo piorou a qualidade dos perfis. Possivelmente a situação seria diferente se fossem utilizados polinômios de maior grau, mas nesse caso existe a dificuldade de se encontrar o estado estacionário inicial para valores de  $\beta$  maiores que zero. Vale lembrar que os pontos de colocação devem se situar nas regiões de maior variação nos perfis, e isso normalmente ocorre na base da coluna e próximo a alimentações e retiradas laterais.

## 5.8 - EXEMPLO 6

O sistema destilante é o mesmo apresentado no exemplo 1, sob as mesmas condições de operação e submetido à mesma perturbação. Porém, os resultados a seguir foram obtidos considerando-se ACÚMULO MOLAR DE LÍQUIDO NOS PRATOS CONSTANTE.

A tolerância para o cálculo de  $x$  é de  $10^{-4}$ .

Tabela 5.10 - Tempo de CPU gasto na simulação - Exemplo 6

Polinômio	2(0,0)	2(0,3)	2(5,35)	3(0,0)	3(0,1)	3(0,2)
Tempo (h)	0:00:16	0:00:16	0:01:43	0:00:26	0:00:26	0:00:27

Polinômio	3(5,0)	4(0,0)	4(0,2)	6(0,0)	Clássica
Tempo (h)	0:00:16	0:00:16	0:01:43	0:00:26	0:00:26

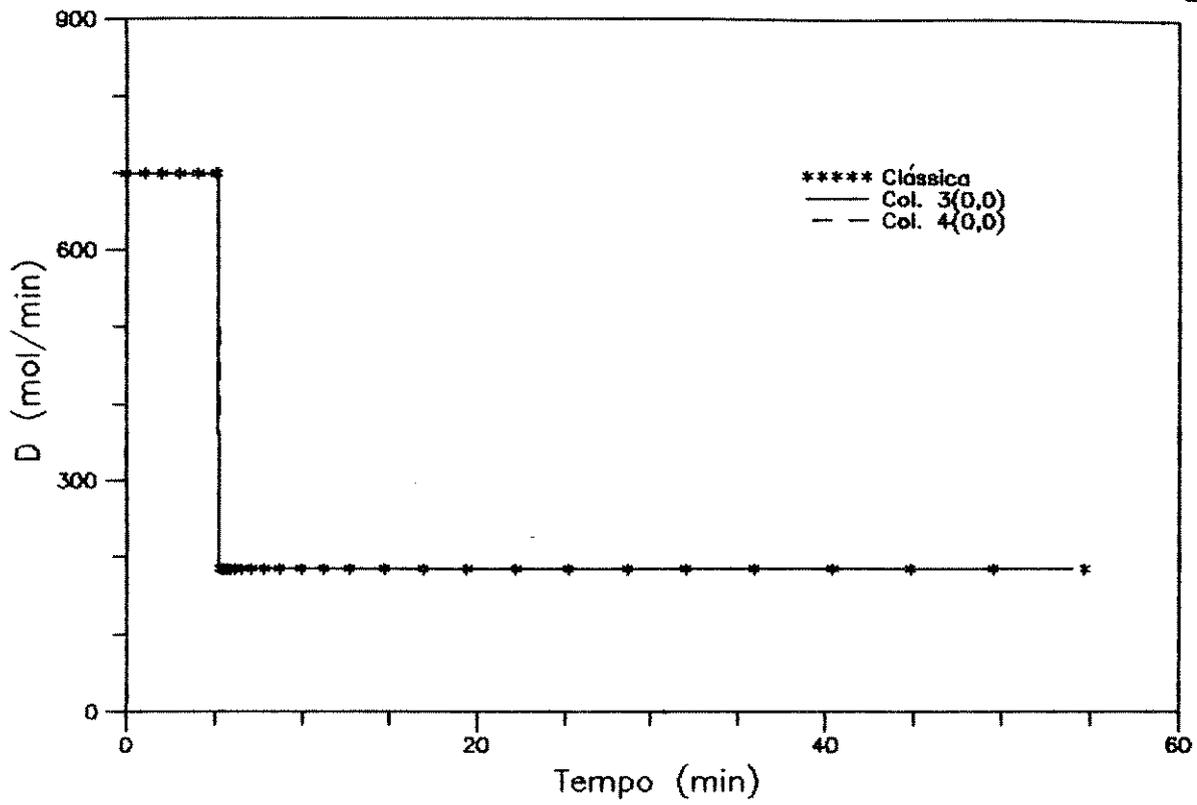
A consideração de acúmulo molar de líquido nos pratos constante tem alguns aspectos interessantes.

Analisando as simulações a partir da modelagem clássica:

No exemplo 1, onde essa simplificação não é feita, a perturbação na razão de refluxo provoca uma reação imediata na vazão de destilado e bastante rápida nas composições no topo da coluna (figuras 5.3 e 5.4). Porém, as composições e vazão na sua base começam a sentir seu efeito aproximadamente 5 minutos depois (figuras 5.3 e 5.5). Esse atraso na resposta a uma perturbação é o comportamento esperado numa coluna de destilação.

# Destilado

100



# Produto de Fundo

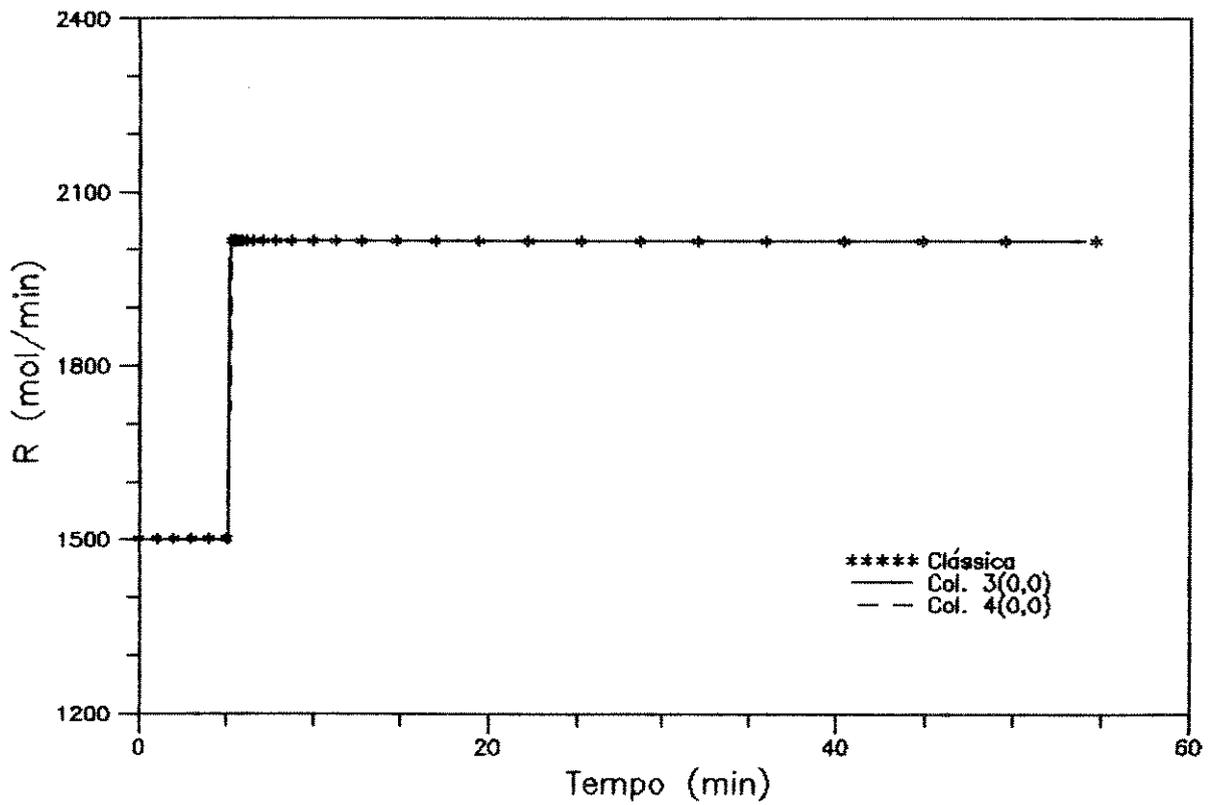
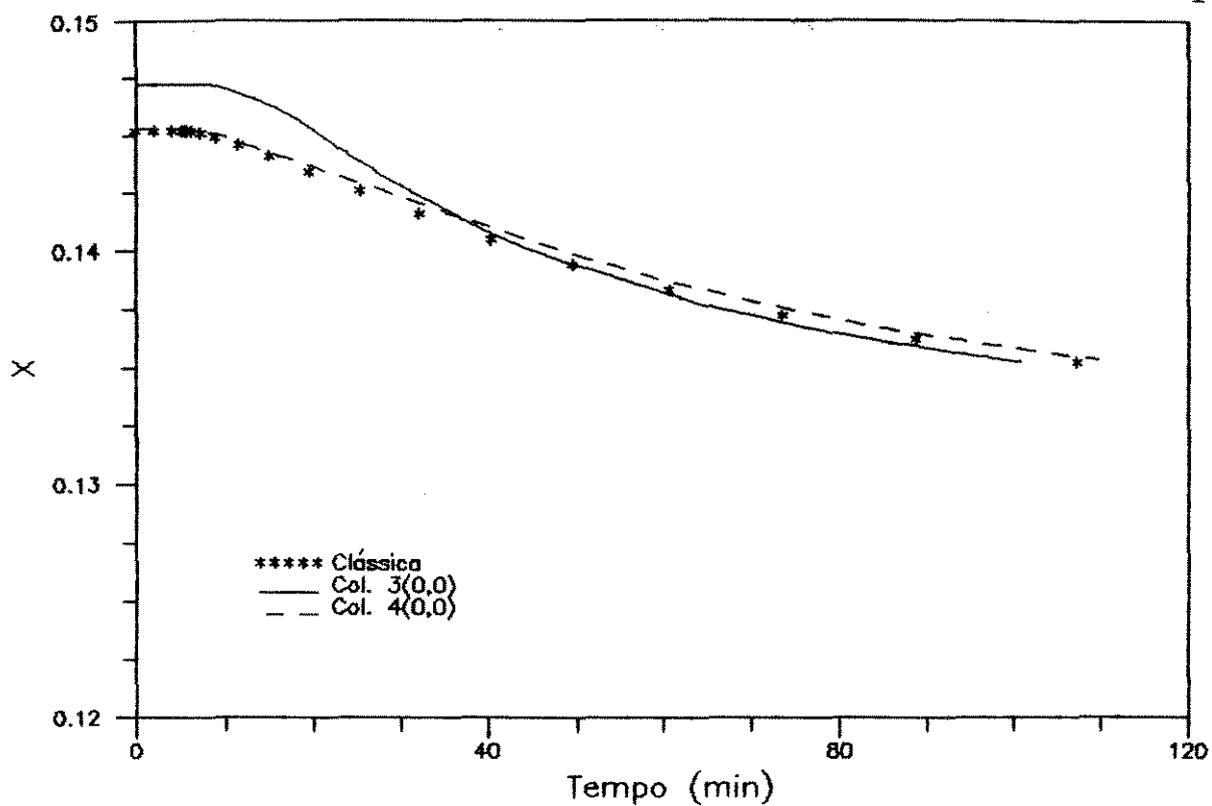


Fig. 5.29 - Perfis de vazão do destilado e produto de fundo para

### Componente 1

101



### Componente 2

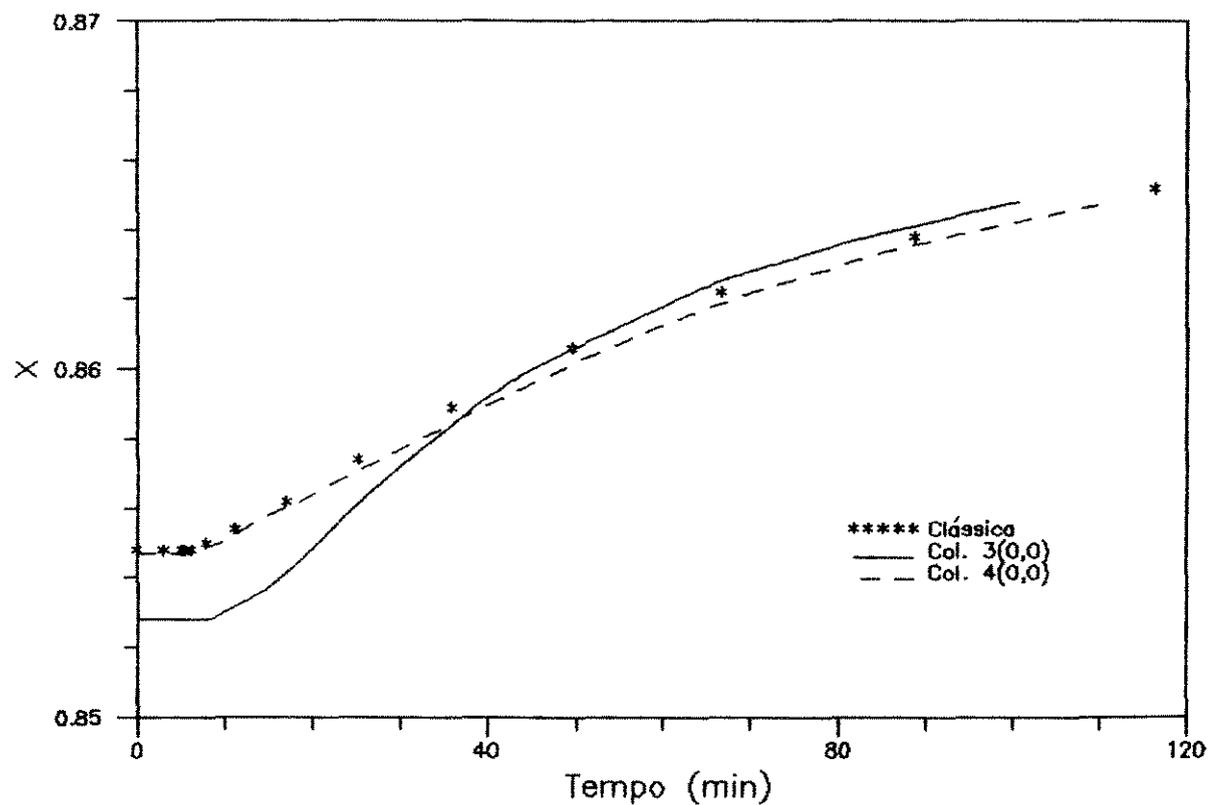
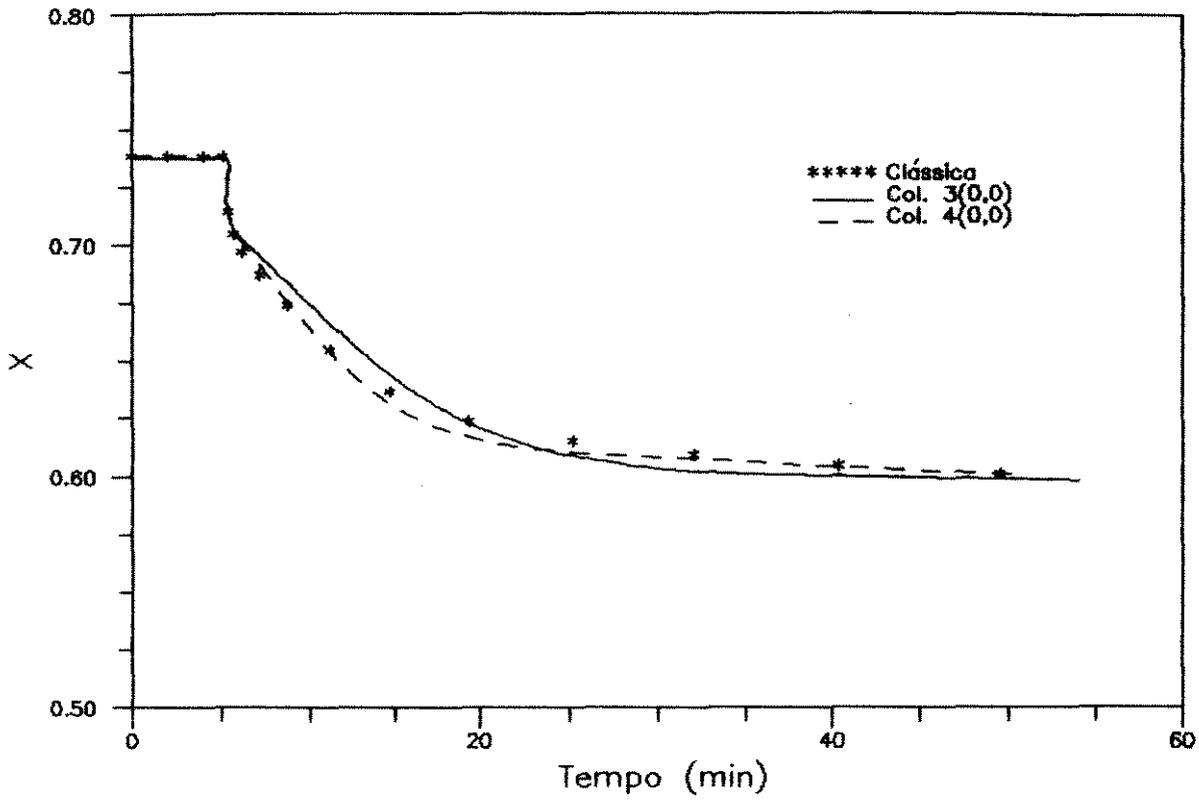


Fig. 5.30 - Perfis de fração molar do destilado para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 6

### Componente 1

102



### Componente 2

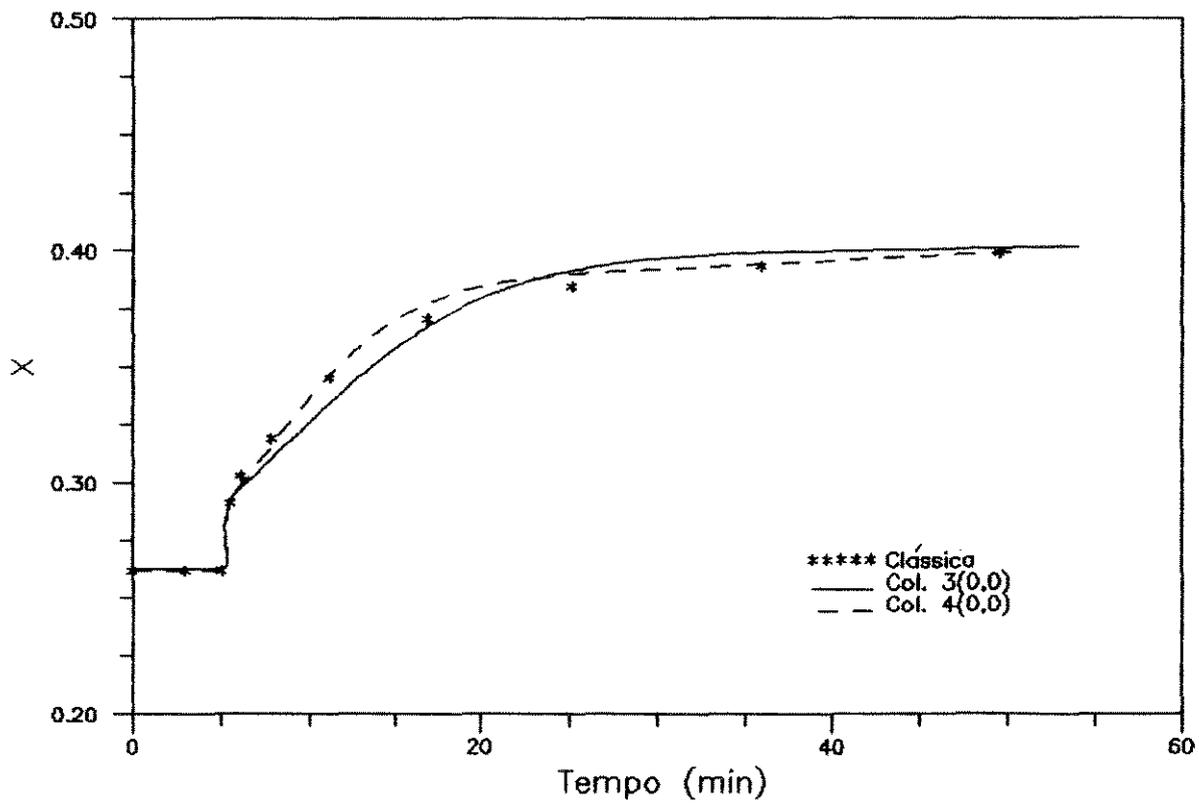


Fig. 5.31 - Perfis de fração molar do produto de fundo para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 6

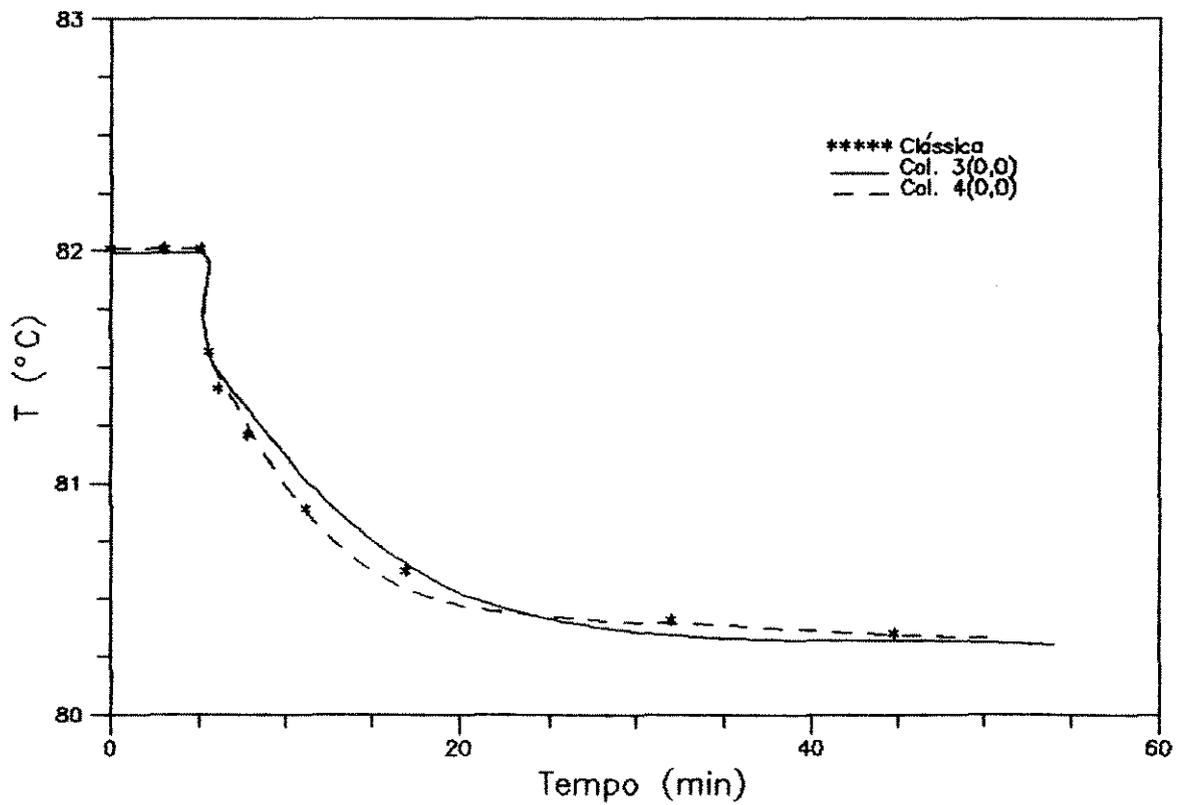
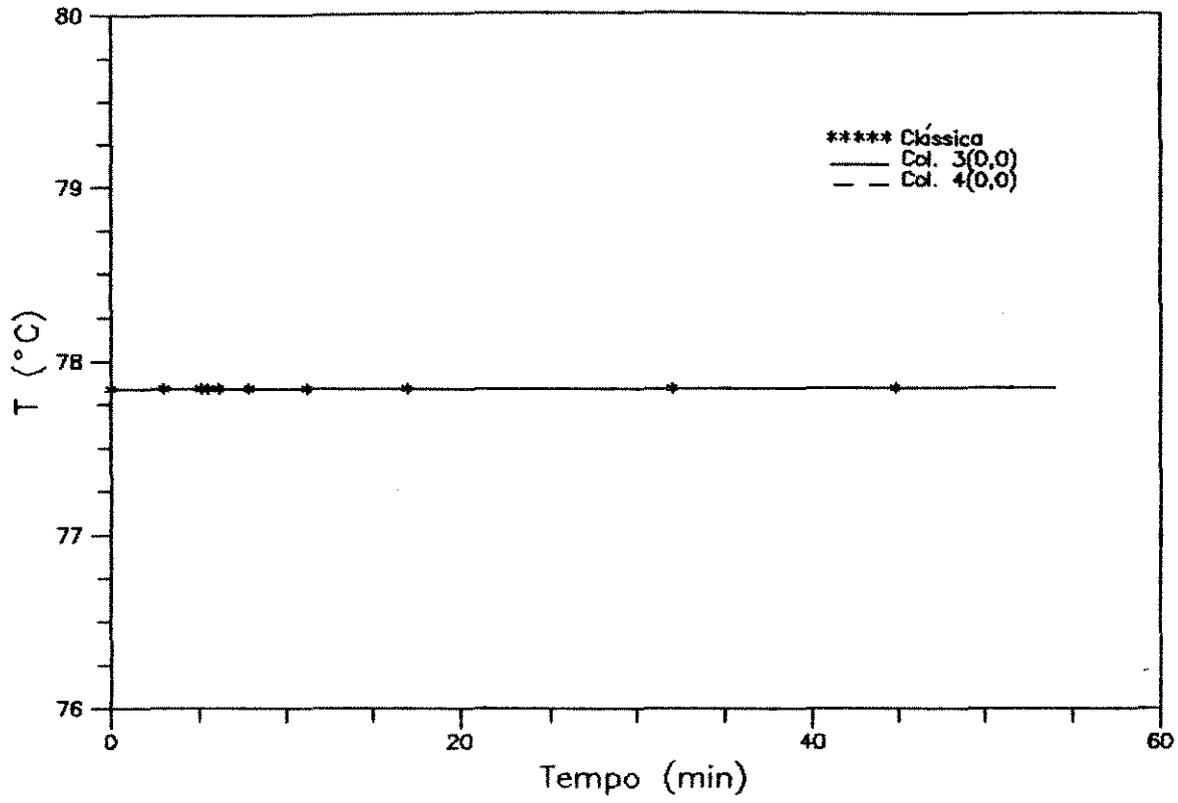


Fig. 5.32 - Perfis de temperatura no topo e na base da coluna para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 6

No exemplo 6, sob a consideração de acúmulo molar constante, a resposta no topo também é bastante rápida, e os perfis nessa região coincidem com os do exemplo 1. A vazão de produto de fundo reage imediatamente após a perturbação, atingindo o novo estado estacionário e levando à formação de um patamar. Como consequência, as composições no fundo da coluna também se alteram sem nenhum atraso, levando a perfis diferentes dos encontrados no exemplo 1. Esse comportamento também era esperado, uma vez que ao se variar a razão de refluxo estaremos afetando diretamente a vazão de destilado; como a taxa de variação de acúmulo molar nos estágios é nula, as vazões ao longo de toda a coluna também serão influenciadas imediatamente após a perturbação.

O estado estacionário não sofre qualquer alteração com a simplificação acima mencionada, porém o estudo do estado transiente fica claramente comprometido.

Analisando agora as simulações feitas a partir do modelo de ordem reduzida, nota-se pela comparação entre as figuras 5.3 a 5.6 com as figuras 5.29 a 5.32 que as oscilações presentes no exemplo 1 desapareceram por completo. Já que, conforme demonstrado no capítulo 4, a principal diferença entre os modelos para as simulações dos exemplos 1 e 6 é a conversão do balanço de massa global em uma equação algébrica linear, pode-se dizer que as oscilações ocorrem devido à integração dessa equação no modelo de ordem reduzida. É interessante notar que a integração das equações de balanço de massa por componente não provoca esse inconveniente, como demonstram as simulações do exemplo 6.

Com a intenção de contornar o problema acima mencionado foi proposto que a entalpia fosse considerada constante no balanço de energia e a integração feita a partir dessas equações em substituição ao balanço de massa global. Os resultados pouco diferiram dos encontrados no exemplo 1, e as oscilações persistiram.

Para se verificar a real necessidade da utilização de um método semi implícito ou implícito na integração das equações de balanço de massa, foram feitas simulações onde o método de Runge-Kutta semi implícito foi substituído pelo de Runge-Kutta-Gill (4<sup>a</sup> ordem) com passo fixo. Os resultados são apresentados nos exemplos 7 e 8.

#### 5.9 - EXEMPLO 7

Trata-se da mesma simulação efetuada no exemplo 1, porém com a substituição do método de integração pelo de Runge-Kutta-Gill.

O passo de integração foi de 0,1 min.

O tempo de operação da coluna foi de 200 min.

Foram utilizados, no modelo de ordem reduzida, os mesmos polinômios escolhidos no exemplo 1.

Tabela 5.11 - Tempo de CPU gasto na simulação - Exemplo 7

Polinômio	2(0,0)	2(0,3)	2(5,35)	3(0,0)	3(0,1)	3(0,2)
Tempo (h)	0:01:35	0:01:35	0:01:37	0:02:04	0:02:03	0:02:06

Polinômio	3(5,0)	4(0,0)	4(0,2)	6(0,0)	Clássica
Tempo (h)	0:02:07	0:02:40	0:02:42	0:04:10	0:13:10

## 5.10 - EXEMPLO 8

O sistema destilante é o mesmo utilizado no exemplo 2, submetido à mesma perturbação. A única diferença na simulação é a utilização do método de Runge-Kutta-Gill.

O passo de integração foi de 0,01 min.

O tempo de operação da coluna foi de 60 min.

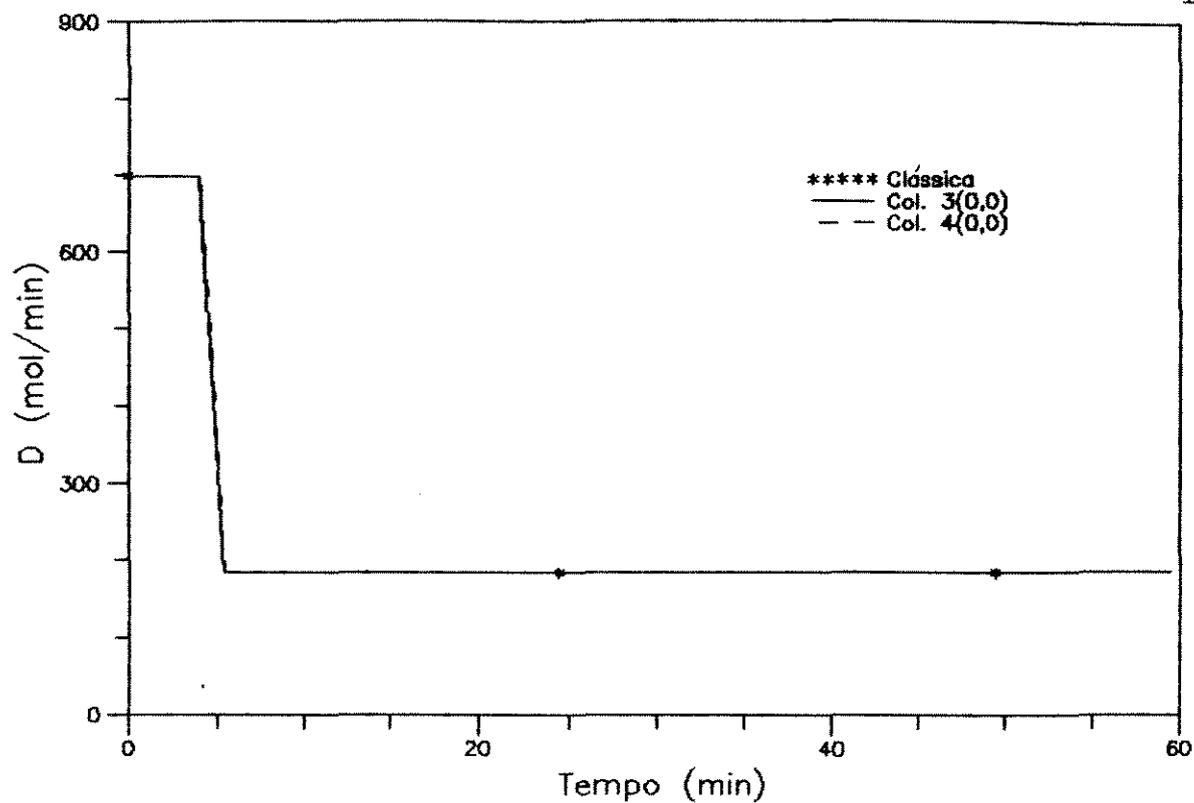
Tabela 5.12 - Tempo de CPU gasto na simulação - Exemplo 8

Polinômio	2(0,0)	3(0,0)	3(3,0)	3(5,0)	4(0,0)
Tempo (h)	0:00:53	0:01:12	0:01:13	0:01:12	0:01:35

Polinômio	4(0,2)	4(2,0)	5(0,0)	Clássica
Tempo (h)	0:01:35	0:01:36	0:02:02	0:50:17

### Destilado

107



### Produto de Fundo

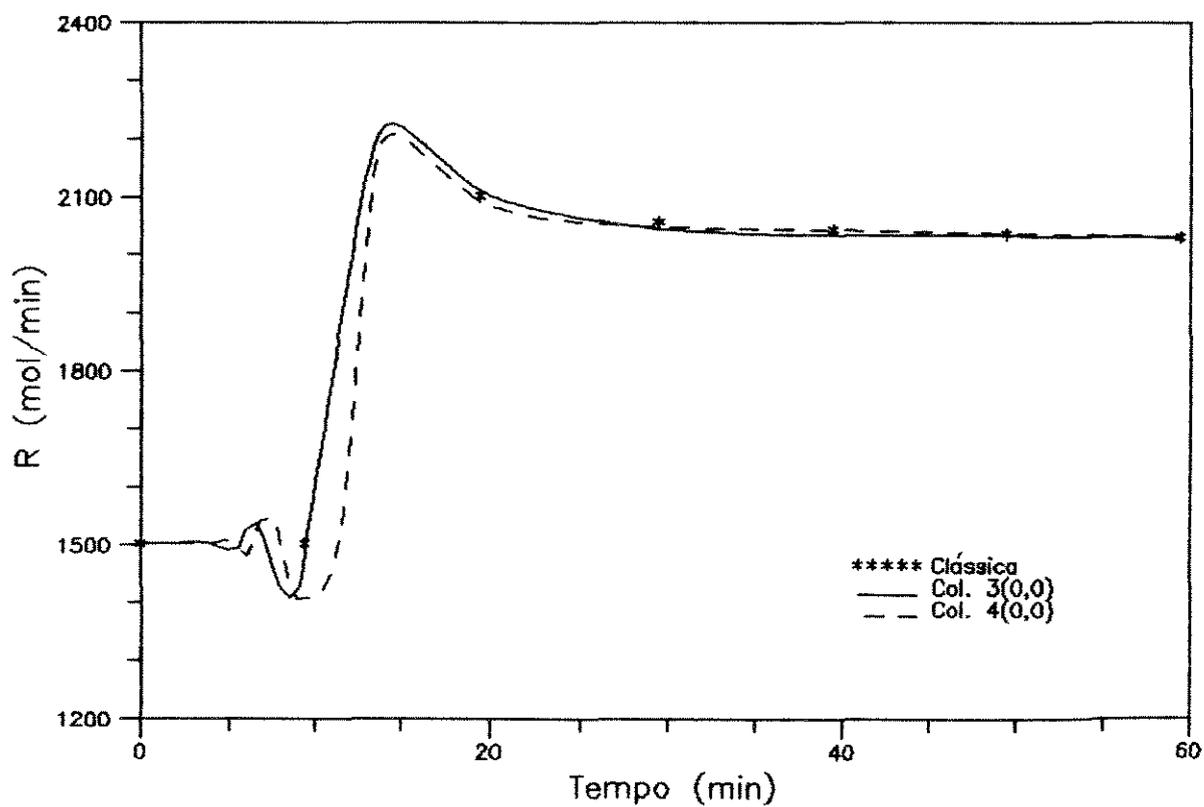
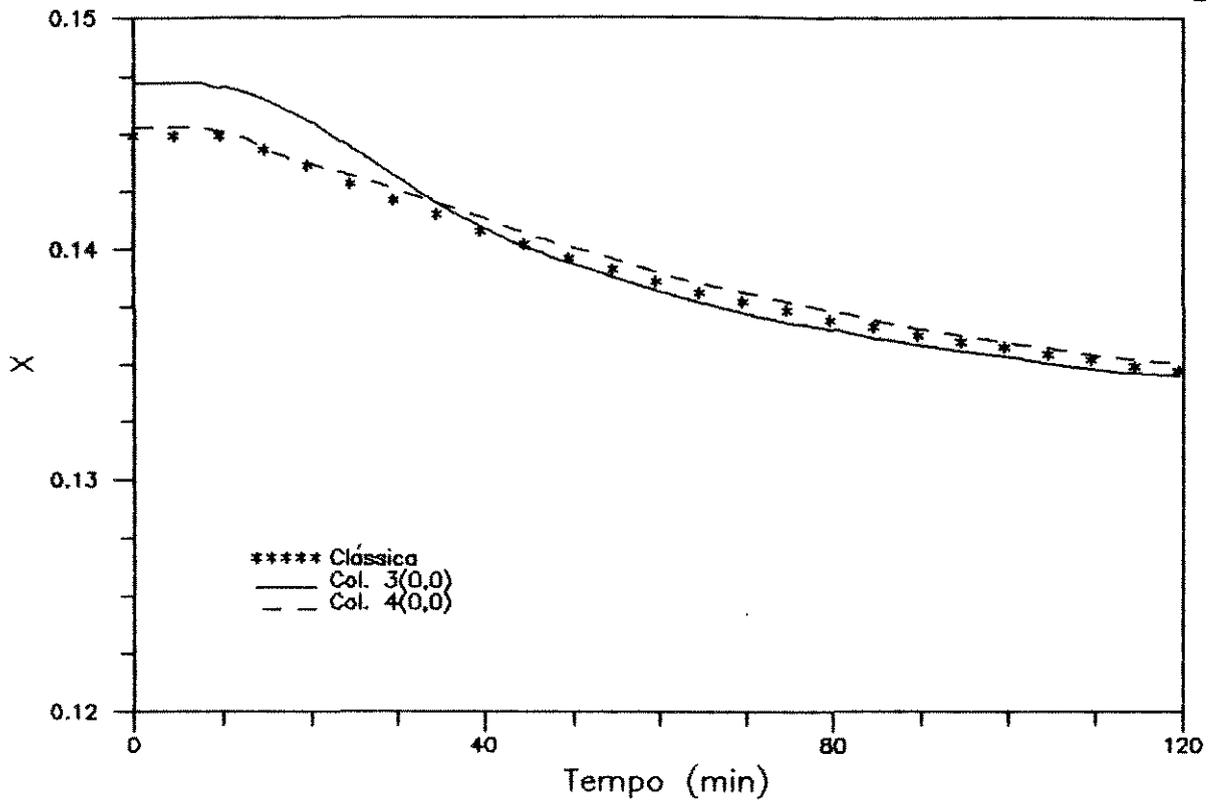


Fig. 5.33 - Perfis de vazão do destilado e produto de fundo para os modelos clássica e de ordem reduzida. EXEMPLO 7

### Componente 1

108



### Componente 2

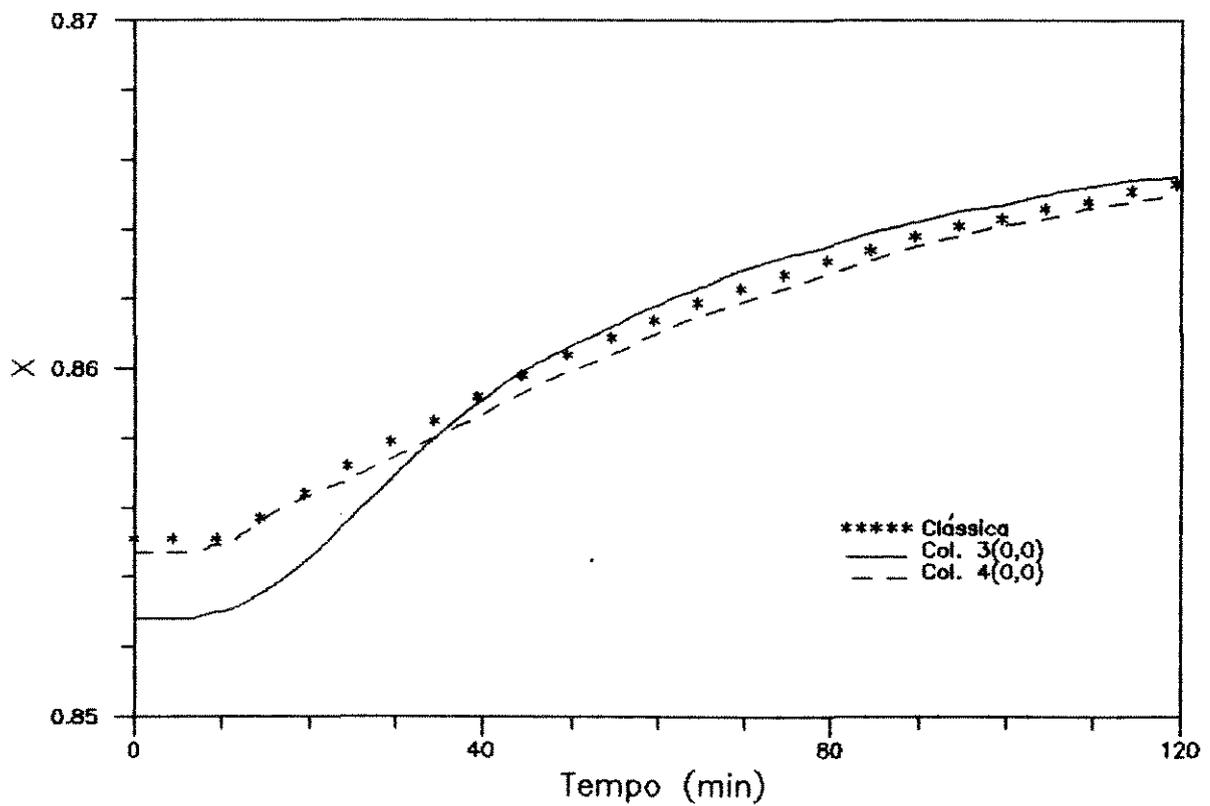
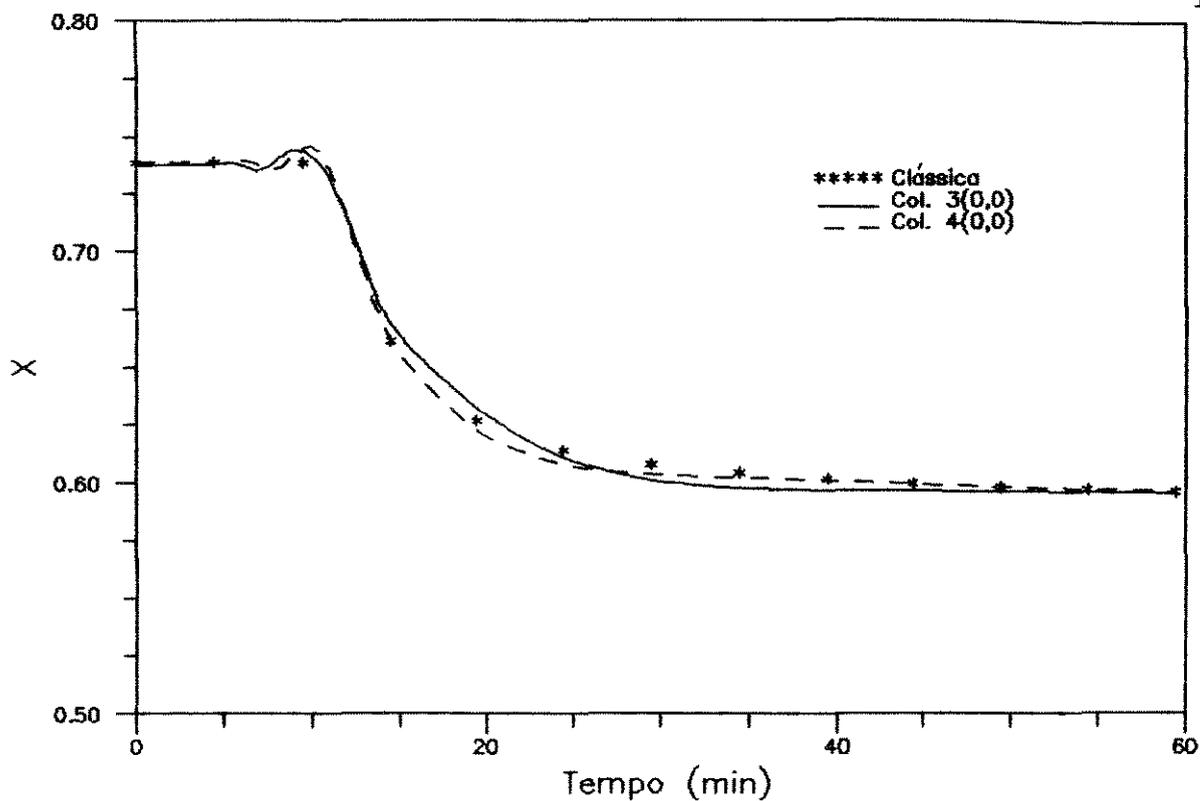


Fig. 5.34 - Perfis de fração molar do destilado para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 7

### Componente 1

109



### Componente 2

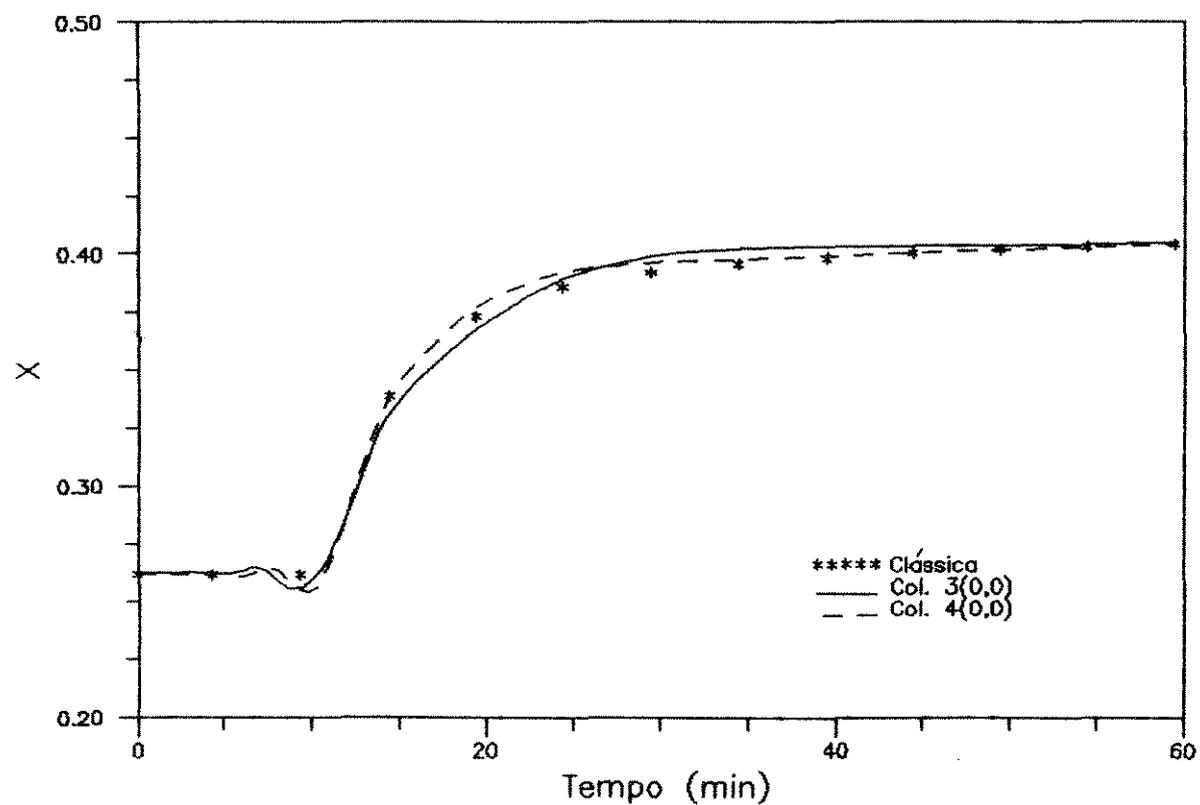
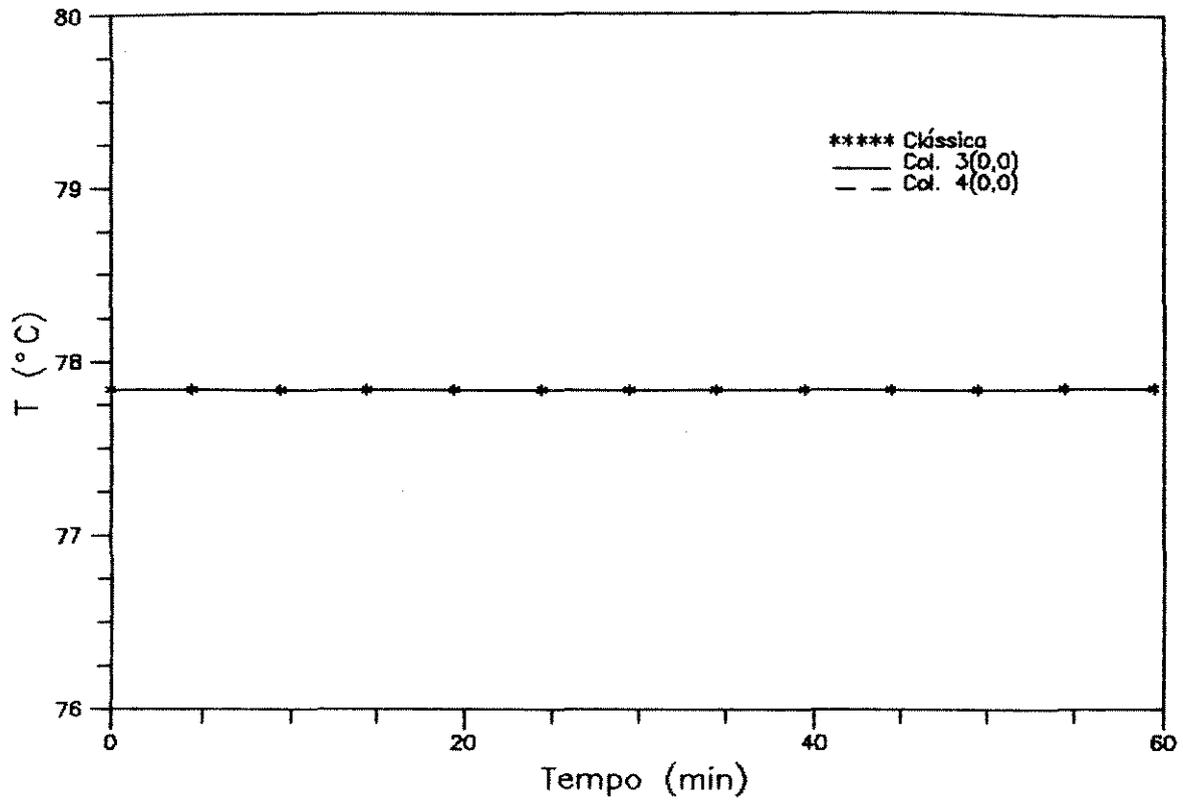


Fig. 5.35 - Perfis de fração molar do produto de fundo para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 7

### Topo da Coluna

110



### Base da Coluna

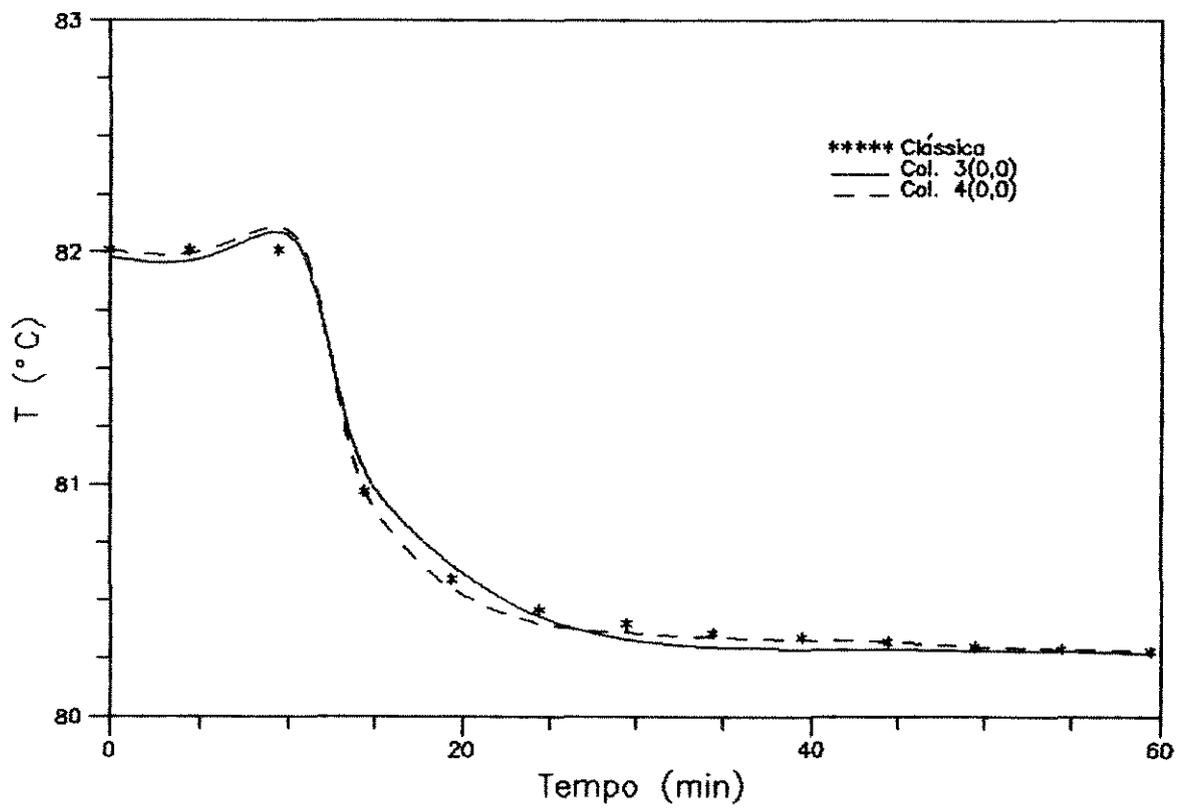
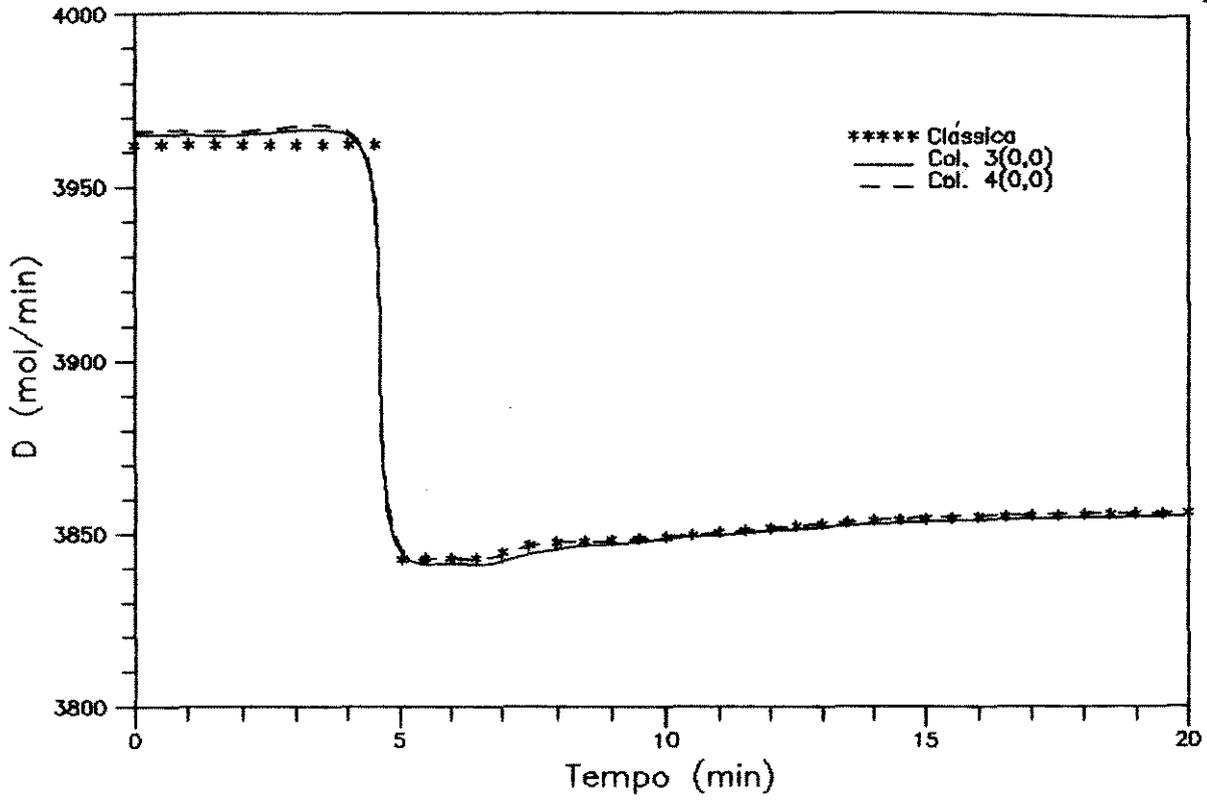


Fig. 5.36 - Perfis de temperatura no topo e na base da coluna para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 7

# Destilado

111



# Produto de Fundo

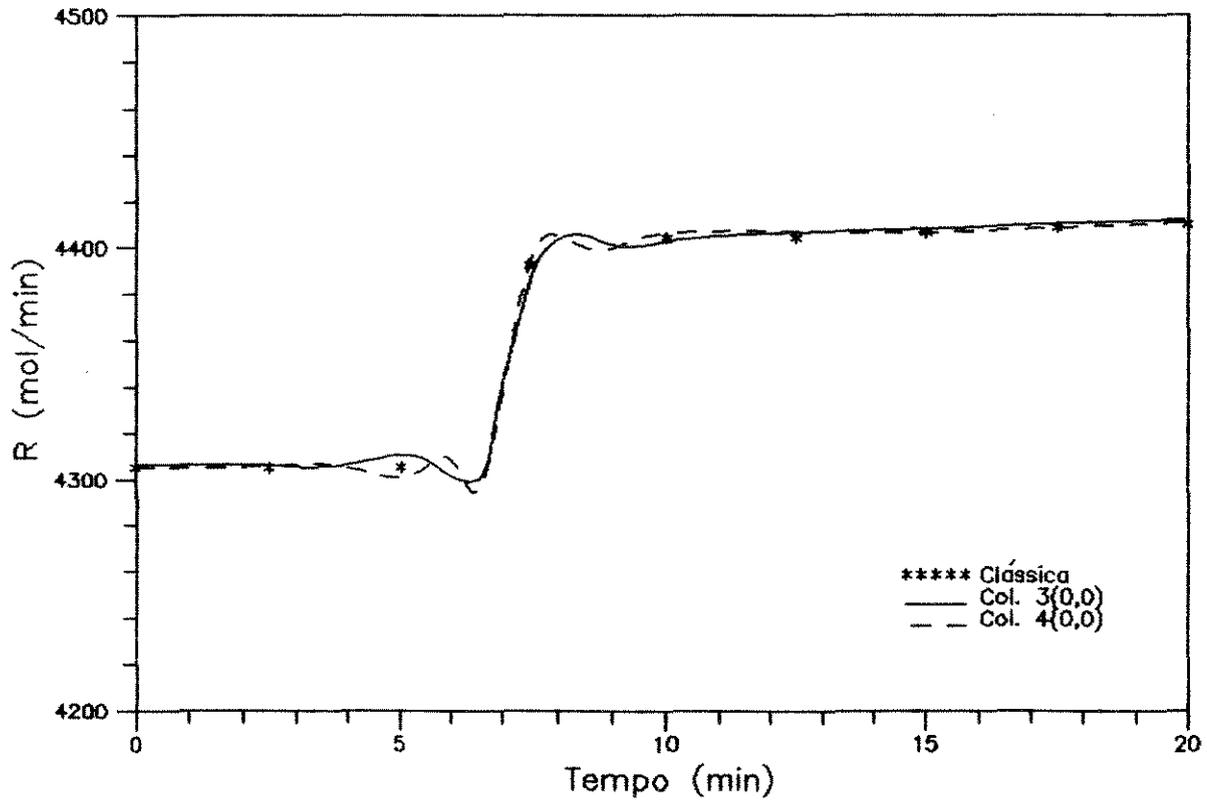
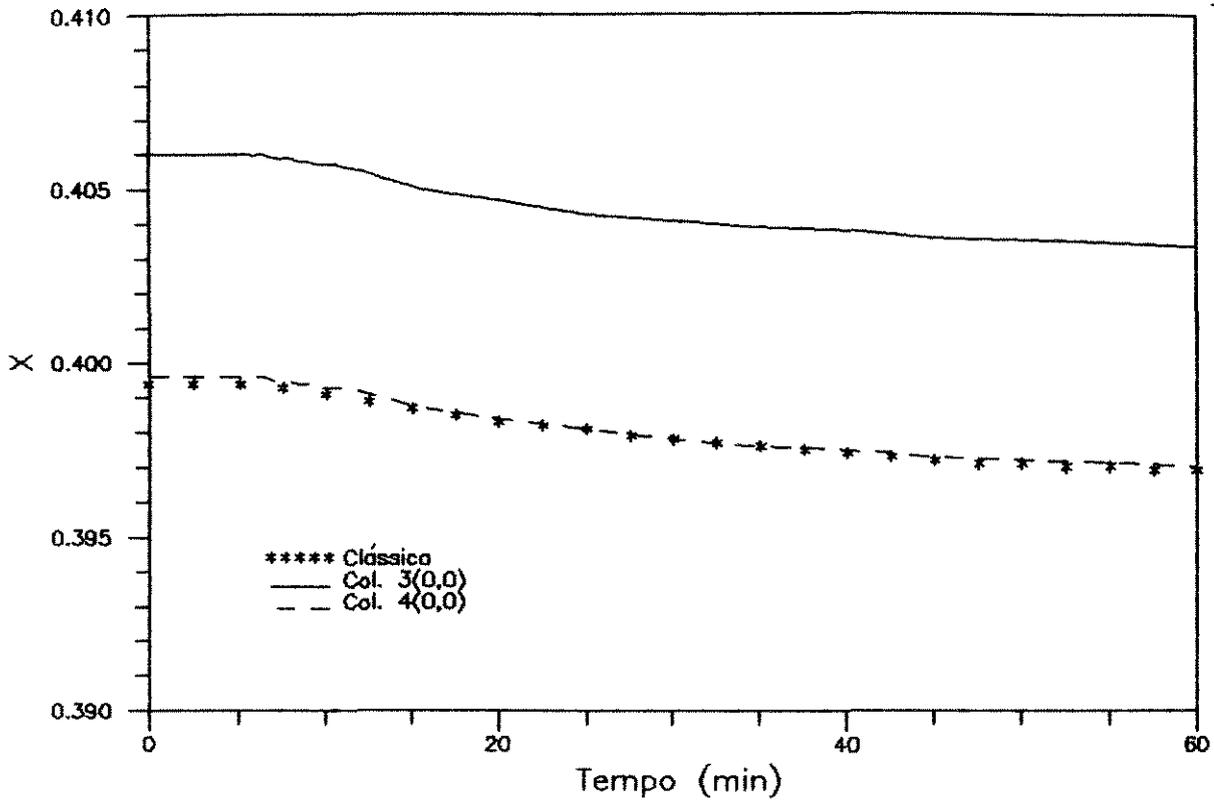


Fig. 5.37 - Perfis de vazão do destilado e produto de fundo para

as modelos clássica e col. 3(0,0) e col. 4(0,0) para o exemplo 2.

### Componente 1

112



### Componente 2

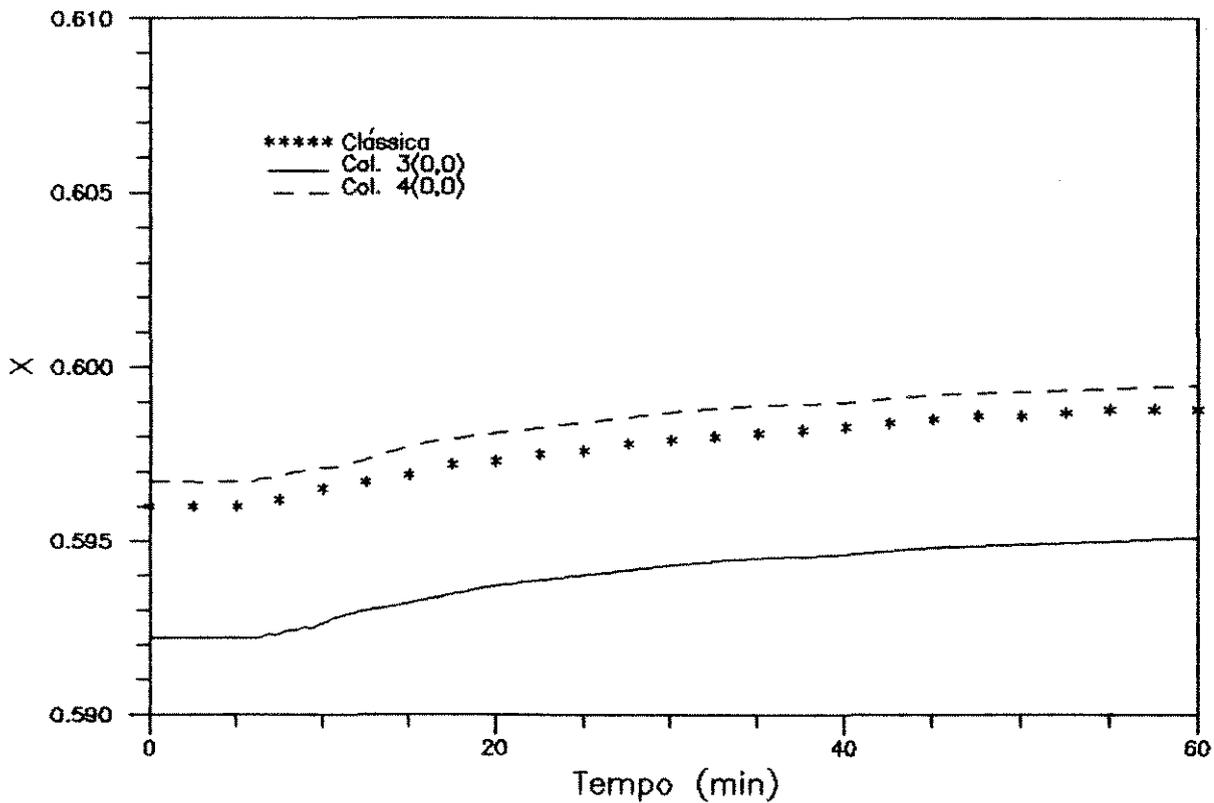
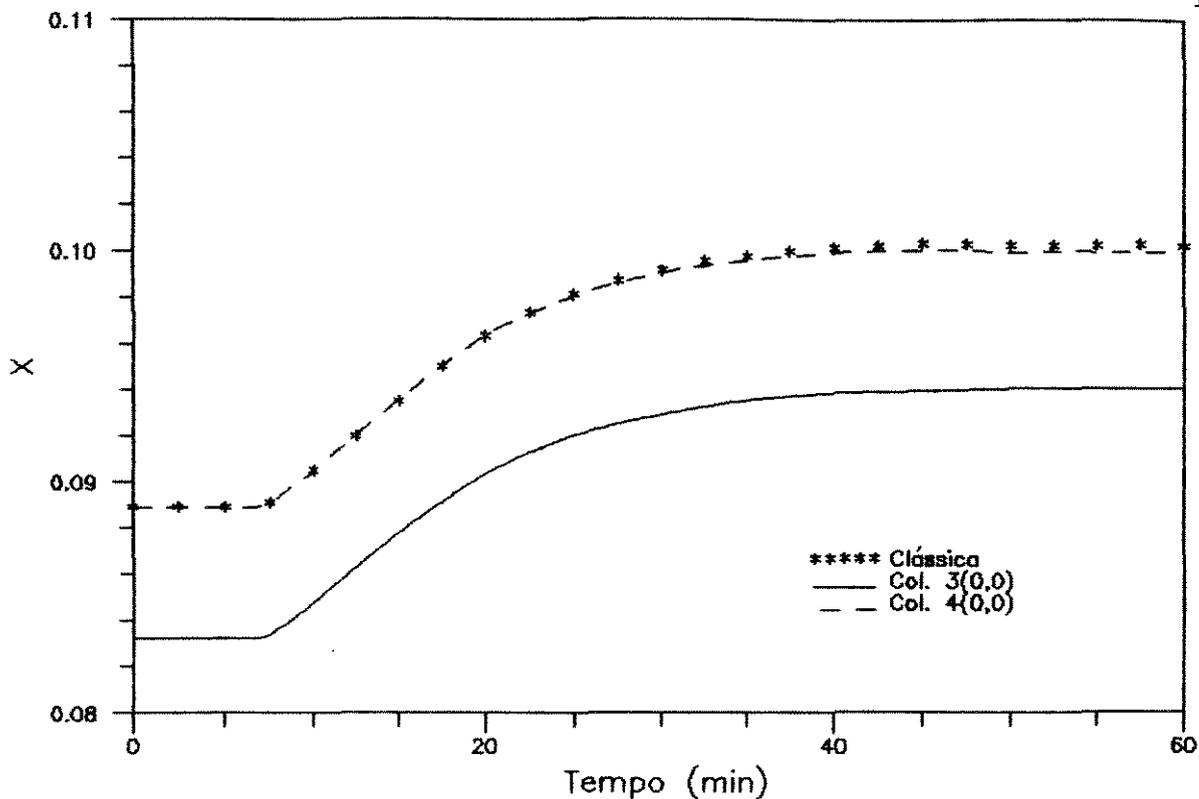


Fig. 5.38 - Perfis de fração molar do destilado para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 8

### Componente 1

113



### Componente 2

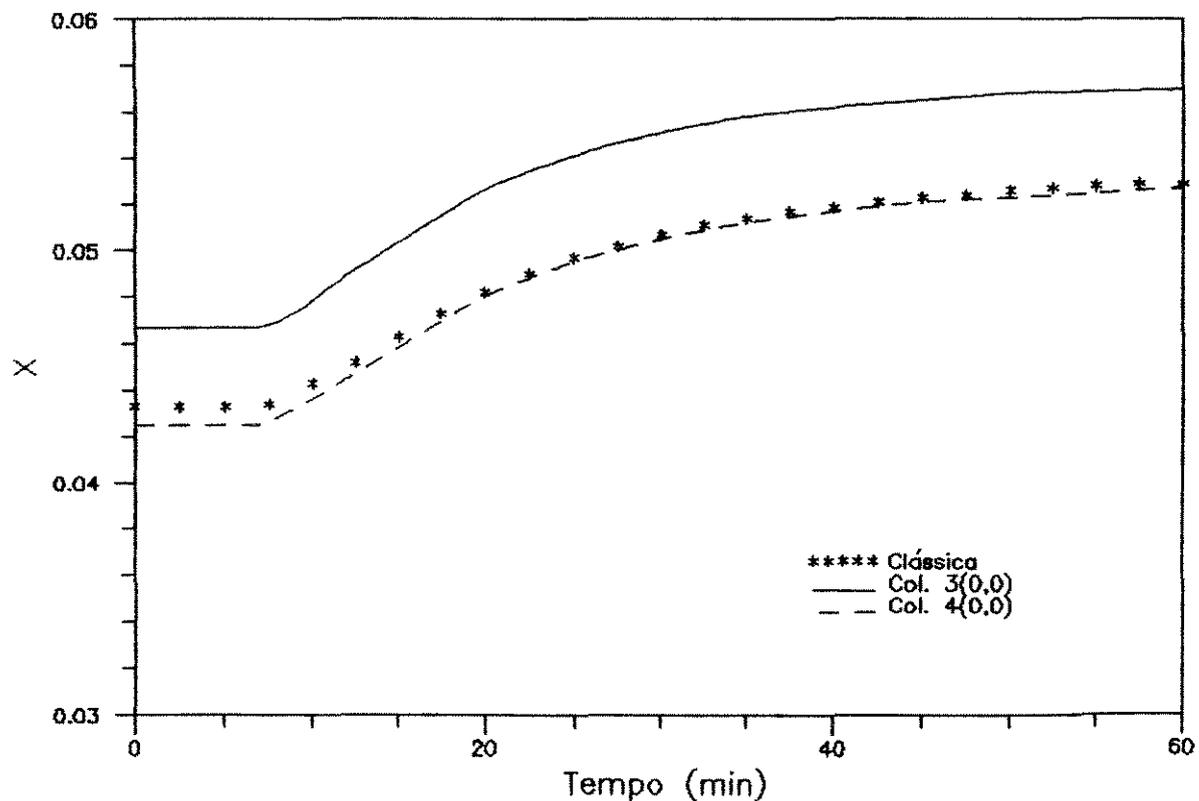


Fig. 5.39 - Perfis de fração molar do produto de fundo para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 8

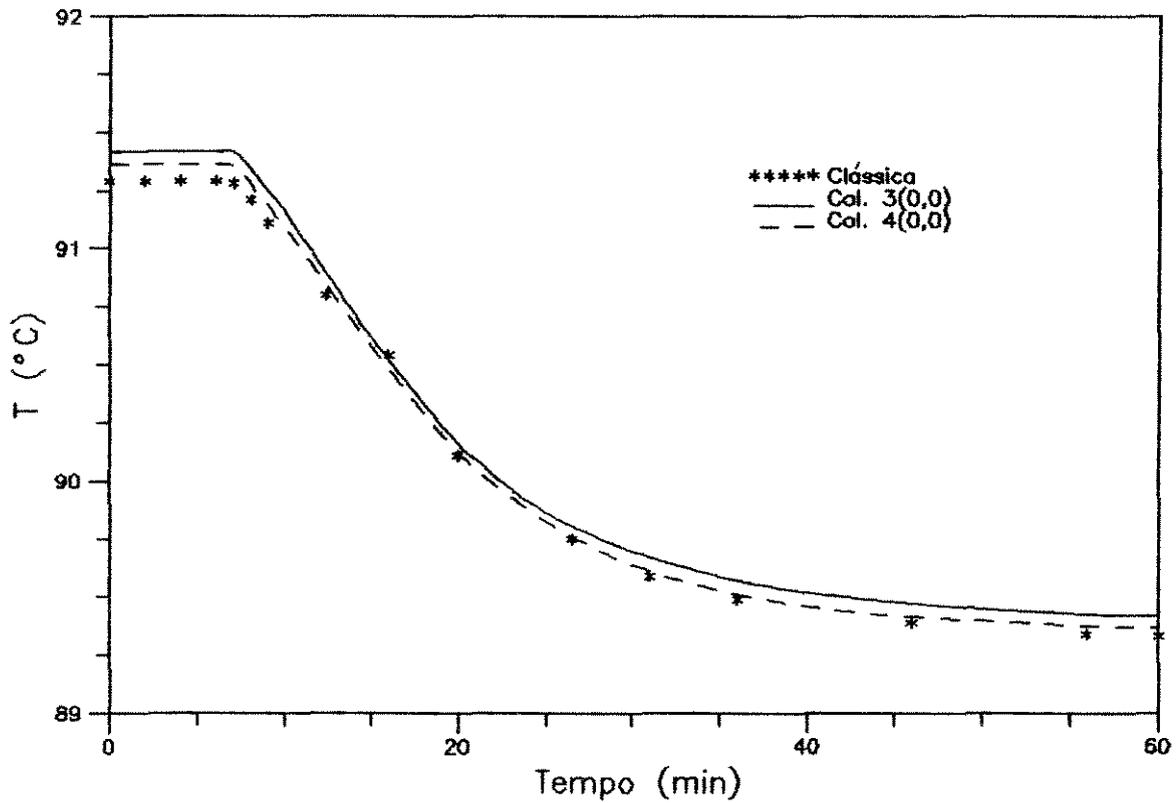
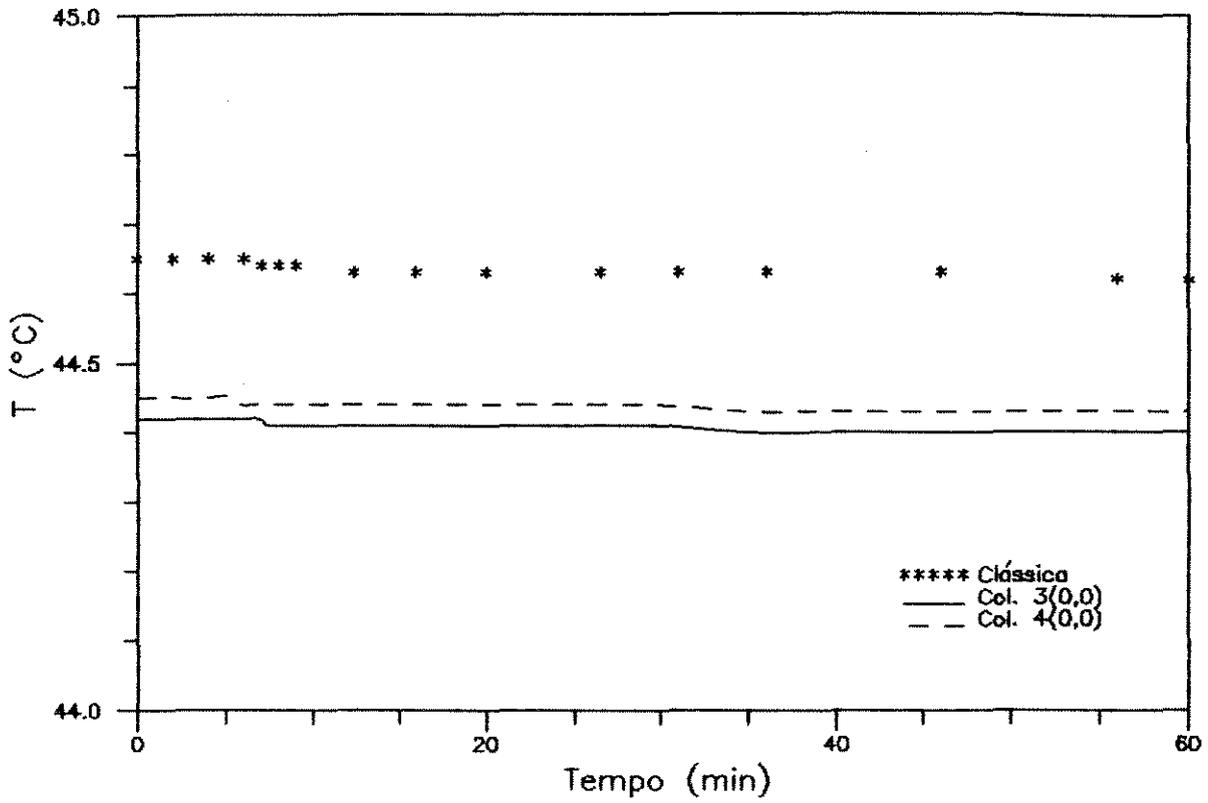


Fig. 5.40 - Perfis de temperatura no topo e na base da coluna para os modelos clássico e de ordem reduzida - EXEMPLO 8

Os exemplos 7 e 8 foram simulados com a finalidade de se estudar a viabilidade da utilização de um método explícito de integração, no caso RUNGE-KUTTA-GILL. Os perfis obtidos, figuras 5.33 a 5.40, são praticamente idênticos aos exemplos 1 e 2, figuras 5.3 a 5.7 e 5.9 a 5.13, que utilizam um método semi-implícito de integração. A economia de tempo, no caso da modelagem clássica foi elevada. Essa redução poderia ser ainda maior, para ambos os modelos, caso fosse utilizada uma subrotina para controle de passo. Ainda assim o modelo de ordem reduzida demonstrou ser muito mais rápido, principalmente para a coluna mais complexa (exemplo 8).

Vale mencionar ainda que a coluna mais complexa exigiu um passo de integração 10 vezes menor que a do exemplo 7.

## 6 - CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

A seguir serão expostas as conclusões a que se pode chegar com base na análise dos resultados . Também serão sugeridos alguns temas para novas pesquisas que poderão dar continuidade a esse trabalho.

### 6.1 - CONCLUSÕES

Apesar das oscilações presentes nas simulações, o modelo de ordem reduzida mostrou-se eficiente para representar os sistemas destilantes testados com apenas 4 pontos internos de colocação. Por esse motivo pode ser uma importante ferramenta no projeto e otimização de colunas de destilação, não em substituição ao modelo clássico, mas como um complemento a esse, com a intenção de agilizar sua utilização. Para aplicação no estudo de estratégias de controle há a necessidade de se analisar a influência das oscilações nos resultados ou de se encontrar um modo de eliminá-las.

As oscilações ocorrem somente em função da aplicação do método da colocação ortogonal à modelagem, e talvez possam ser eliminadas com uma boa escolha dos pontos de colocação.

O número e principalmente a posição dos pontos internos de colocação são de fundamental importância na obtenção de bons resultados. Uma grande quantidade nem sempre leva a perfis melhores, podendo aumentar muito as oscilações, conforme observado nas simulações com 6 pontos internos. Quanto à posição, uma boa estratégia é posicionar pontos próximos à alimentação e distribuir

os demais ao longo da coluna. No caso do estado estacionário, normalmente um aumento no número de pontos leva a melhores perfis das variáveis ao longo da coluna, desde que eles sejam bem distribuídos.

O modelo de ordem reduzida levou a uma economia de tempo muito grande na simulação e viabiliza a utilização de modelos complexos em microcomputadores.

O método de RUNGE-KUTTA-GILL mostrou-se eficiente para a integração nos casos testados, levando a uma grande economia de tempo. Essa redução poderia ser maior ainda com a utilização de uma subrotina de controle de passo.

## 6.2 - SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Utilizar o modelo de ordem reduzida para simulação dinâmica de colunas de destilação no estudo de estratégias de controle para se concluir sobre o efeito das oscilações nessa aplicação e sobre a viabilidade de sua utilização.

Estudar a causa das oscilações para tentar eliminá-las, lembrando que elas ocorrem de maneira mais acentuada em regiões distantes da perturbação. Para isso é necessário um estudo minucioso do sistema de equações diferenciais dos balanços de massa, quando a elas é aplicado o método da colocação ortogonal.

Verificar a utilização eficaz do método de RUNGE-KUTTA-GILL na integração do sistema de equações. Uma análise profunda deverá ser realizada com o objetivo de determinar se o

ganho de tempo conseguido pelos métodos semi-implícitos ao utilizarem altos valores de tolerância, e conseqüentemente de passo, compensa a demora ocasionada pela resolução de Jacobianos.

## APÊNDICE A - PROPRIEDADES FÍSICAS E GRANDEZAS TERMODINÂMICAS

Serão apresentados os valores das propriedades físicas e grandezas termodinâmicas para todos os componentes utilizados nas simulações, juntamente com a referência da qual foram extraídos.

Tabela A1 - Constantes para a equação de Antoine ( $P^{sat}$  em mmHg e Temperatura em °C)

Substância	A	B	C	Referência
Água	8,07131	1730,6300	233,42599	REID (1977)
Etanol	8,11220	1592,1840	226,18401	REID (1977)
1,3 Butadieno	6,98644	990,6090	245,55400	HENLEY (1981)
iso-Buteno	6,91637	953,9220	243,28400	HENLEY (1981)
n-Pentano	6,94558	1109,4590	236,89700	HENLEY (1981)
1 Penteno	6,84944	1046,2620	233,66701	HENLEY (1981)
1 Hexeno	6,86779	1154,0690	225,97501	HENLEY (1981)
Benzeno	7,02484	1280,6410	228,58701	HENLEY (1981)

Tabela A2 - Parâmetros de interação binária de Wilson -  $a_{i,j}$   
(cal/mol)

	Água	Etanol
Água	0,0000	975,4859
Etanol	276,7557	0,0000

REFERÊNCIA: CHEMISTRY DATA SERIES

Tabela A3 - Volume molar ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

Substância	$V_m$	Referência
Água	18,07	REID (1977)
Etanol	56,68	REID (1977)
1,3 Butadieno	88,00	HENLEY (1981)
iso-Buteno	95,40	HENLEY (1981)
n-Pentano	116,10	HENLEY (1981)
1 Penteno	110,40	HENLEY (1981)
1 Hexeno	125,80	HENLEY (1981)
Benzeno	89,40	HENLEY (1981)

Tabela A4 - Parâmetros de solubilidade ( $\text{cal/mol}$ )<sup>1/2</sup>

Substância	s	Referência
1,3 Butadieno	6,940	HENLEY (1981)
iso-Buteno	6,760	HENLEY (1981)
n-Pentano	7,020	HENLEY (1981)
1 Penteno	7,055	HENLEY (1981)
1 Hexeno	7,400	HENLEY (1981)
Benzeno	9,158	HENLEY (1981)

Tabela A5 - Constantes para cálculo da massa específica molar

Substância	$a \cdot 10^2$	$b \cdot 10^5$	Referência
Água	5,6370	- 2,944	PERRY (1973)
Etanol	1,7640	- 2,084	INT. CRIT. TAB. (1928)
1,3 Butadieno	1,2310	- 3,006	VARGAFTIK (1975)
iso-Buteno	1,1420	- 2,970	VARGAFTIK (1975)
n-Pentano	0,9054	- 1,580	VARGAFTIK (1975)
1 Penteno	0,9514	- 1,680	VARGAFTIK (1975)
1 Hexeno	0,8273	- 1,239	VARGAFTIK (1975)
Benzeno	1,1690	- 1,443	VARGAFTIK (1975)

Tabela A6 - Capacidade calorífica (cal/mol) e entalpia de vaporização (cal/mol) à temperatura de referência  $T_{ref}$  (°C)

Substância	$C_p$ liq.	$C_p$ vap.	$H_{vap}$	$T_{ref}$	Referência
Água	18,00	8,170	9962	78,30	PERRY (1973)
Etanol	31,30	17,70	9396	78,30	VARGAFTIK (1975)
1,3 Butadieno	34,71	21,00	4032	80,00	VARGAFTIK (1975)
iso-Buteno	38,32	24,15	3842	80,00	VARGAFTIK (1975)
n-Pentano	46,07	32,96	5461	80,00	VARGAFTIK (1975)
1 Penteno	43,03	29,92	5332	80,00	VARGAFTIK (1975)
1 Hexeno	49,34	36,17	6533	80,00	VARGAFTIK (1975)
Benzeno	34,90	21,10	7446	80,00	VARGAFTIK (1975)

## BIBLIOGRAFIA

- CAILLAND, J.B. and PADMANABHAN, L., 1971, "An Improved Semi-Implicit Runge Kutta Method for Stiff Systems", *Chemical Engineering Journal*, vol. 2, p.227.
- CARNAHAN, B. et al, 1969, "Applied Numerical Methods", New York, John Wiley & Sons Inc..
- CHEMISTRY DATA SERIES, 1982, "Vapor - Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA.
- CHO, Y.S. and JOSEPH, B., 1983a, "Reduced-Order Steady-State and Dynamic Models for Separation Processes, *AICHE Journal*, vol. 29(2), p.261-269.
- CHO, Y.S. and JOSEPH, B., 1983b, "Reduced-Order Steady-State and Dynamic Models for Separation Process Part II. Application to Nonlinear Multicomponent Systems.", *AICHE Journal*, vol 29(2), p.270-276.
- CHO, Y.S. and JOSEPH, B., 1984, "Reduced-Order Models for Separation Columns - III. Application to Columns with Multiple feeds and Sidestreams.", *Computers and Chemical Engineering*, vol. 8(2), p.81-90.
- FINLAYSON, B.A., 1980, "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", New York, McGraw-Hill, Inc..
- FUENTES, C. and LUYBEN, W.L., 1982, "Comparison of Energy Models for Distillation Columns", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 21, p.323-5.
- GANI, R., RUIZ, C.A. and CAMERON, I.T., 1986, "A Generalized Model for Distillation Columns-I. Models Description and Applications". *Computers and Chemical Engineering*, vol. 10(3), p.181-98.

- 
- HENLEY, E.J. and SEADER, J.D., 1981, "Equilibrium - Stage Separation Operations in Chemical Engineering", New York, John & Sons, Inc..
  - HOWARD, G.M., 1970, "Unsteady State Behavior of Multicomponent Distillation Columns: Part I: Simulation.", *AICHE Journal*, vol. 16(6), p.1022-9.
  - INTERNATIONAL CRITICAL TABLES, 1928, New York, McGraw-Hill, Inc..
  - LUYBEN, W.L., 1982, "Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers", Mc Graw-Hill International Book Company, International Student Edition.
  - MICHELSEN, M.L., 1976, "An Efficient General Purpose Method for the Integration of Stiff Ordinary Differential Equations", *AICHE Journal*, vol. 22(3), p.594-7.
  - PERRY, R.H. and CHILTON, C.H., 1973, "Chemical Engineers' Handbook", 5th ed., New York, McGraw-Hill, Inc..
  - PRAUSNITZ, J.M., 1969, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", New Jersey, Prentice-Hall, Inc..
  - RAVAGNANI, S.P., 1988, "Modelos de Ordem Reduzida para Processos de Separação por Destilação Multicomponente em Colunas de Pratos. Aplicação a Sistemas Complexos". Tese de Doutorado.
  - REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. and SHERWOOD, T.K., 1977, "The Properties of Gases and Liquids, 3ª edição, McGraw-Hill, Inc..
  - SMITH, B.D., 1963, "Design of Equilibrium Stage Process", New York, McGraw-Hill, Inc..
  - SRIVASTAVA, R.K. and JOSEPH, B., 1985, "Reduced-Order Models for Separation Columns - V. Selection of Collocation Points.",

- Computers and Chemical Engineering*, vol. 9(6), p.601-613.
- SRIVASTAVA, R.K. and JOSEPH, B., 1987a, "Reduced-Order Models for Separation Columns - IV. Treatment of Columns with Multiple Feeds and Sidestreams via Spline Fitting.", *Computers and Chemical Engineering*, vol. 11(2), p.159-64.
  - SRIVASTAVA, R.K. and JOSEPH, B., 1987b, "Reduced-Order Models for Separation Columns - VI. Columns with Steep and Flat Composition Profiles.", *Computers and Chemical Engineering*, vol. 11(2), p.165-76.
  - STEWART, W.E., LEVIEN, K.L. and MORARI, M., 1985, "Simulation of Fractionation by Orthogonal Collocation.", *Chemical Engineering Science*, vol. 40(3), p.409-421.
  - VARGAFTIK, N.B., 1975, "Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases, 2th ed., John Wiley & Sons, Inc..
  - VILLADSEN, J. and MICHELSEN, M.L., 1978, "Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation", New Jersey, Prentice-Hall, Inc..
  - WONG, K.T. and LUUS, R., 1980, "Model Reduction of High-Order Multistage Systems by the Method of Orthogonal Collocation.", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 58, p.382-8.