

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



ESTUDO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO DE ALTA EFICIÊNCIA:
HIGEE

Autor: Ronald Jaimes Prada
Orientador : Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Junho de 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

J199e Jaimes Prada, Ronald
 Estudo de colunas de destilação de alta eficiência:
 HIGEE / Ronald Jaimes Prada. --Campinas, SP: [s.n.],
 2012.

 Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Destilação. 2. Massa - Transferência . 3.
 Processos. 4. Simulação por computador. I. Maciel,
 Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de
 Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
 Título.

Título em Inglês: Study of high-efficiency distillation columns: HIGEE

Palavras-chave em Inglês: Distillation, Mass-transfer, Process, Computer
simulation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Galo Antonio Carrillo Le Roux, César Benedito Batistella

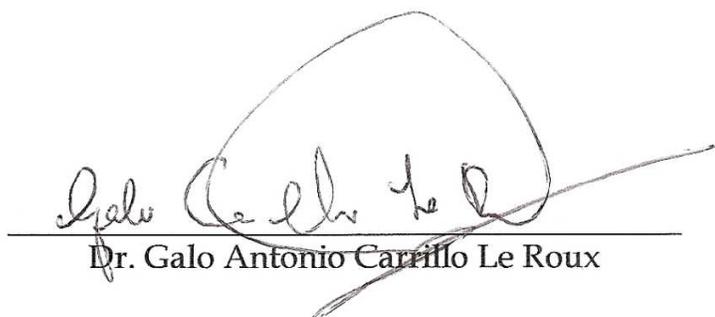
Data da defesa: 04-06-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Ronald Jaimes Prada e aprovada em
04 de junho de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel



Dr. Galo Antonio Carrillo Le Roux



Dr. Cesar Benedito Batistella

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Orientadora

*Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais,
Jorge e Marlene, e à minha filha Nicole Valeria
por serem os responsáveis pelos momentos mais
felizes da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por ser a luz que ilumina meu caminho.

Aos meus pais, Jorge e Marlene, que com seu amor, paciência e sacrifício, tornaram possível a minha boa formação.

À Natali pelo amor e compreensão, por seu especial e incondicional apoio, por ficar comigo nos bons e maus momentos.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel, por sua colaboração, apoio, tempo e sua valiosa contribuição durante a pesquisa.

Aos meus colegas e amigos da faculdade, que de alguma ou de outra forma colaboraram com o trabalho, em especial a Diana, pela amizade, estímulo durante os momentos de desânimo e pelo apoio nos momentos mais difíceis.

À Fapesp pelo apoio financeiro, à UNICAMP pela formação, e ao Brasil pelo acolhimento e pela oportunidade que me proporcionou de tornar-me uma pessoa melhor.

RESUMO

Nas últimas décadas, a intensificação de processos tem atraído a atenção da academia e da indústria. A *Rotating Packed Bed* (RPB) foi desenvolvida no contexto de intensificação de processos e tem sido amplamente usada em destilação, absorção, dessorção, dessulfuração, oxidação, cristalização, precipitação, polimerização e síntese de nanomateriais. Em uma coluna de destilação convencional, o fluxo de líquido está sob a influência da gravidade, como resultado, grandes colunas são requeridas para atingir altos níveis de separação. Para superar esta limitação, uma coluna de destilação com recheio rotativo (HIGEE High-gravity contactor) foi desenvolvida por Ramshaw e Mallison (1981) para realizar separações gás - líquido, a qual pode induzir forças centrífugas até 1000 vezes a força da gravidade. O incremento da força de contato entre as fases gera altos graus dos coeficientes volumétricos de transferência de massa e elevados limites de inundação (Ramshaw, 1983), permitindo uma redução de tamanho do equipamento comparado com o tamanho requerido para obter uma transferência de massa equivalente em colunas convencionais. Uma coluna HIGEE pode operar a altas vazões de gás ou líquido, devido à sua elevada capacidade de inundação. Além disso, este equipamento permite usar recheios com maior área superficial específica ($2000-2500 \text{ m}^2/\text{m}^3$) e altas porosidades (0,90-0,95). Adicionalmente, utilizando colunas HIGEE podem ser obtidas grandes forças propulsoras do fluxo de líquido e diminuição nos tempos de residência devido à alta velocidade rotacional, o que permite que este equipamento opere com fluidos altamente viscosos, materiais sensíveis ao calor, e nanopartículas inorgânicas.

A eficiência de transferência de massa aplicada a processos de destilação através de equipamentos com recheio rotativo tem sido estudada por poucos autores usando diferentes sistemas. Assim, o principal objetivo deste trabalho é simular uma coluna de destilação de alta eficiência (coluna HIGEE) no simulador comercial *Aspen Plus V7.2*, com o intuito de prever o comportamento de separação do sistema etanol - água e compará-lo com o comportamento alcançado em uma coluna convencional. Para simular este equipamento no software comercial, foi preciso introduzir uma sub-rotina em Fortran que modificasse o modelo de transferência de massa de uma unidade existente. Estudou-se a eficiência de transferência de massa de uma RPB para diferentes condições de operação. Os resultados mostraram o potencial da coluna HIGEE como um processo intensificado que permite a redução considerável na altura e volume, comparado com uma coluna convencional com recheio, manifestando-se como uma alternativa promissória para o processo de destilação contínua.

Palavras-Chave: Destilação, Transferência de Massa, Coluna com Recheio Rotativo, Intensificação de Processos, Simulação.

ABSTRACT

In the last decades, the intensification of processes has attracted the attention of both academia and industry. A Rotating Packed Bed (RPB) was developed in the context of process intensification and it has been widely used in distillation, absorption, desorption, desulfurization, oxidation, crystallization, precipitation, polymerization, and nanomaterials synthesis. In a conventional distillation column, the liquid flows under the influence of the gravity. As a result, large columns are commonly required to achieve high levels of separation. To overcome this limitation, a rotating packed bed distillation column (HIGEE High-gravity contactor) was developed by Ramshaw and Mallinson (1981) for gas-liquid separations, which can induce centrifugal forces over 1000 times that of the earth's gravity. Increasing the driving force of contact between the phases allows greater degrees of volumetric coefficient of mass transfer and high flooding limits (Ramshaw, 1983) allowing a reduction of the size of the equipment in comparison with the size needed to obtain an equivalent mass transfer in a conventional column. A HIGEE column could be operated at a higher gas or liquid flow rate, due to very high flooding capacity. Moreover, it has been showed that this equipment allows the use of packings with a larger specific area ($2000\text{-}2500\text{ m}^2/\text{m}^3$) and higher void fraction (0.90-0.95). In addition, larger driving force of liquid flow and reduced liquid residence time can be obtained in a HIGEE column due to the high rotational speed, which enables to operate equipment with very viscous fluids, heat sensitive materials, and inorganic nanoparticles.

The mass transfer efficiency of a rotating packed bed contactor applied to distillation has been studied by few authors using different systems. Therefore, the main objective of this work is to simulate a distillation column of high efficiency (HIGEE Column) in the commercial simulator Aspen Plus V7.2, in order to predict the separation behaviour of the ethanol-water system and to compare this with conventional ones. In order to simulate this equipment in the commercial software, it was introduced a subroutine Fortran to account for the modification on the mass-transfer model of an existing unit. Mass transfer efficiency of RPB under different operating conditions was investigated. The results showed the potential of HIGEE column as an intensified process allowing a considerable reduction in height and volume in comparison with a conventional packed column, showing a promissory alternative for continuous distillation process.

Key Words: Distillation, Mass-transfer, Rotating Packed Bed, Process Intensification, Simulation.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xix
LISTA DE TABELAS	xxiii
LISTA DE NOMENCLATURAS	xxv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos	2
1.1.1. Objetivo Geral.....	2
1.1.2. Objetivos Específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Destilação.....	5
2.1.1. Colunas com recheios convencionais	8
2.1.2. Colunas com recheio rotativo	10
2.2. Tecnologia HIGEE.....	14
2.2.1. Origem da tecnologia HIGEE	14
2.2.2. Destilação em colunas com recheio rotativo	15
3. MODELAGEM PARA O DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO COM COLUNAS ROTATIVAS (HIGEE).....	27
3.1. Transferência de massa entre fases para colunas com recheio	27
3.1.1. Teoria das duas resistências.....	30
3.2. Coeficientes globais de transferência de massa para colunas com recheio.....	31

3.3.	Coeficientes volumétricos de transferência de massa para colunas com recheio.....	33
3.4.	Unidades de transferência de massa para leitos centrífugos	34
3.5.	Métodos Rigorosos para o cálculo de operações de separação	38
3.5.1.	Modelo de não equilíbrio (<i>Rate-Based</i>)	39
3.5.2.	Fundamento Termodinâmico do equilíbrio líquido-vapor.....	45
3.5.2.1	Critérios de equilíbrio	45
3.5.2.2	Modelos termodinâmicos	48
4.	METODOLOGIA	53
4.1.	Modelagem da coluna de destilação com recheio rotativo	53
4.1.1.	Sub-rotina computacional em Fortran 11.0 para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa e sua vinculação no simulador comercial <i>Aspen Plus</i> [®]	59
4.1.2.	Método de cálculo para os coeficientes de transferência de calor	66
4.2.	Simulação da coluna de destilação HIGEE para o sistema ideal benzeno-cumeno (avaliação)	68
4.3.	Simulação da coluna de destilação HIGEE para o sistema etanol-água.....	70
4.4.	Comparação da coluna HIGEE com colunas convencionais para os sistemas em estudo	72
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
5.1	Determinação do modelo termodinâmico para o sistema etanol-água.....	73
5.2	Simulação da coluna de destilação HIGEE para o sistema ideal benzeno-cumeno (avaliação)	79
5.3	Simulação da coluna de destilação Hige e para o sistema etanol-água.....	92
5.3.1	Casos de sensibilidade para o sistema etanol-água	99

6	CONCLUSÕES.....	107
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
	REFERÊNCIAS.....	111
	Apêndice I	121
	Apêndice II	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Torre ou coluna de destilação.....	6
Figura 2.2 - Corte transversal de uma coluna: pratos (a) e empacotada ou de recheio (b) (adaptado de Jaeger Products, Inc., 2011)	7
Figura 2.3 - Configuração de uma coluna contendo recheios estruturados e recheios randômicos (Perry <i>et al.</i> , 2008)	9
Figura 2.4 - Esquema simplificado de um típico RPB (<i>rotating packed bed</i>) com um eixo vertical (adaptado de Górak e Stankiewicz, 2011).	11
Figura 2.5 - Dimensões básicas de um típico RPB (<i>rotating packed bed</i>).	12
Figura 2.6 - Esquema simplificado do rotor de um RZB (<i>rotating zigzag bed</i>) com um eixo vertical (adaptado de Wang <i>et al.</i> , 2008b).	21
Figura 2.7 - Aplicação industrial do RZB para recuperação de metanol (esquerda) e etanol (direita) no processo de destilação contínua (Wang <i>et al.</i> , 2010).....	24
Figura 3.1 – Movimento do soluto através de duas fases - Teoria das duas resistências	28
Figura 3.2 – Representação esquemática de um elemento diferencial de rotor.....	34
Figura 3.3 – Modelo de estágio de não equilíbrio.....	40
Figura 3.4 – Representação esquemática dos estágios de uma coluna de destilação, com múltiplas alimentações e produtos	44
Figura 4.1 - Metodologia empregada no desenvolvimento do projeto	54
Figura 4.2 - Analogia geométrica entre uma coluna HIGEE e uma coluna convencional	55

Figura 4.3 - Variáveis k_{jo} e α_j do coeficiente de transferência de massa da fase Líquida	59
Figura 4.4 - Sub-rotina para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa.....	60
Figura 4.5 - Janela DOS Aspen Plus Simulation Engine	63
Figura 4.6 - Arquivo de texto com o diretório do arquivo (.obj).....	64
Figura 4.7 - Arquivo de texto com o diretório do arquivo (.dll).....	64
Figura 4.8 - Janela da área de Mass Transfer Subroutine	65
Figura 4.9 - Caixa de dialogo <i>Run Settings</i>	66
Figura 4.10 - Esquema simplificado de uma RZB (<i>rotating zigzag bed</i>) com um eixo vertical e dois rotores em uma única carcaça (adaptado de Wang <i>et al.</i> , 2008a).	71
Figura 5.1 - Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água	76
Figura 5.2 - Diagrama T-x-y do sistema Etanol-Água.....	77
Figura 5.3 - Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água, perto do ponto azeotrópico	78
Figura 5.4 - Fluxograma de conectividade do Modelo <i>Racfrac</i> em <i>Aspen Plus</i> [®] (<i>Aspen Plus library</i> , V7.2)	80
Figura 5.5 - Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema Benzeno-Cumeno	82
Figura 5.6 - Diagrama T x-y do sistema Benzeno-Cumeno.....	83
Figura 5.7 - (a) Coluna HIGEE com um rotor e alimentação central – (b) coluna convencional com recheio assumida no simulador	85
Figura 5.8 - Perfil de concentração da fase vapor na coluna HIGEE	88
Figura 5.9 - Perfil de concentração da fase líquida na coluna HIGEE.....	89
Figura 5.10 - Perfil de fluxo molar de líquido, fluxo molar de vapor e temperatura na coluna HIGEE.....	90

Figura 5.11 - (a) Coluna HIGEE com dois rotores – (b) coluna convencional com recheio assumida no simulador	94
Figura 5.12 - Perfil de concentração da fase vapor na coluna HIGEE	97
Figura 5.13 - Perfil de concentração da fase líquida na coluna HIGEE.....	97
Figura 5.14 - Perfil de fluxo mássico de líquido, fluxo molar de vapor e temperatura na coluna HIGEE.....	98
Figura 5.15 - Quantidade de calor Q (kW) em função da distancia radial da alimentação	99
Figura 5.16 - Fração mássica de etanol em função da distância radial da alimentação	100
Figura 5.17 - Perfil de concentração da fase líquida na coluna HIGEE.....	101
Figura 5.18 - Efeito de ω na HEPT para os recheios ($R = 2,5$, pressão atmosférica) ..	102
Figura 5.19 - Efeito de R na HEPT para os recheios ($\omega = 1000$ rpm, pressão atmosférica).....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação entre a dimensão do RZB e PB nas mesmas condições para os dois sistemas (adaptado de Wang <i>et al.</i> , 2010).....	23
Tabela 2.2 - Especificações e propriedades físicas das RPB usadas na literatura	25
Tabela 2.3 - Sistemas experimentais e condições operacionais das RPB usadas na literatura	26
Tabela 4.1 - Coeficientes volumétricos de transferência de massa para uma RPB	58
Tabela 4.2 - Lista de Argumentos para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa binários	61
Tabela 4.3 - Condições de operação e de <i>design</i> da unidade HIGEE para o sistema Benzeno-Cumeno	69
Tabela 4.4 - Condições de operação e de <i>design</i> da unidade HIGEE para o sistema etanol-água	70
Tabela 5.1 - Dados experimentais das frações molares do componente mais volátil para o sistema etanol-água a 1 atm.	74
Tabela 5.2 - Dados fornecidos pelo simulador para o sistema etanol-água a uma atmosfera de pressão (X = fração molar de etanol na fase líquida e Y = fração molar de etanol na fase vapor).....	75
Tabela 5.3 - Modelo escolhido para a simulação da coluna HIGEE.....	81
Tabela 5.4 - Condições de operação e dimensões da unidade HIGEE	85
Tabela 5.5 - Categoria dos componentes da mistura Benzeno-Cumeno no simulador..	86
Tabela 5.6 - Resumo dos resultados gerados pelo simulador para as correntes de processo da coluna HIGEE no sistema benzeno-cumeno	87

Tabela 5.7 - Comparação dimensional entre uma coluna HIGEE e uma coluna convencional	91
Tabela 5.8 - Condições de operação e dimensões da unidade HIGEE	93
Tabela 5.9 - Resumo dos resultados gerados pelo simulador para as correntes de processo da coluna HIGEE no sistema etanol-água	95
Tabela 5.10 - Análise do azeótropo da mistura etanol-água a 1 atm (<i>Aspen Plus®</i> , V7.2)	96
Tabela 5.11 – Condições de operação e dimensões da coluna HIGEE e da coluna convencional	104
Tabela 5.12 - Comparação dimensional entre uma coluna HIGEE e uma coluna convencional com recheio	105

LISTA DE NOMENCLATURAS

Letras Latinas

A_{ij}, A_{ji}	Parâmetros de interação ij
a_e	Área interfacial específica do recheio
a_p	Área superficial específica do recheio
B_{ij}, B_{ji}	Parâmetros de interação ij
C_p	Capacidade calorífica molar específica
D	Coeficiente de difusão de A
d_p	Diâmetro efetivo do recheio $6(1-\varepsilon)/a_p$
F	Vazão molar de alimentação
F-fator	Termo de energia cinética do vapor $U\rho_G^{1/2}$
\hat{f}_i	Fugacidade do componente i em solução
f_i^o	Fugacidade de referencia do componente i
G	Vazão mássica da fase vapor ou gasosa
G'	Fluxo mássico da fase vapor ou gasosa
G^E	Energia livre de Gibbs excedente
H	Entalpia
h_r	Altura axial do rotor
K_x	Coeficiente global de transferência de massa na fase líquida
K_y	Coeficiente global de transferência de massa na fase vapor
$K_G a_e$	Coeficiente volumétrico global de transferência de massa na fase vapor
$K_L a_e$	Coeficiente volumétrico global de transferência de massa na fase líquida
k_x	Coeficiente individual de transferência de massa na fase líquida
k_y	Coeficiente individual de transferência de massa na fase vapor
$k_G a_e$	Coeficiente volumétrico individual de transferência de massa na fase vapor
$k_L a_e$	Coeficiente volumétrico individual de transferência de massa na fase líquida

<i>L</i>	Vazão mássica da fase líquida
<i>M</i>	Massa molecular
<i>m</i>	Coeficiente angular da curva de equilíbrio
<i>N</i>	Fluxo molar de transferência de massa
<i>n</i>	Número de estágios
<i>n_i</i>	Composição molar do componente i
<i>P</i>	Pressão total
<i>POY</i>	Correção de Poynting
<i>Q</i>	Calor
<i>q</i>	Vazão de transferência de calor
<i>q_i</i>	Área superficial de van der Waals normalizada da molécula i
<i>q_i'</i>	Área superficial modificada de van der Waals normalizada da molécula i
<i>R</i>	Constante universal dos gases ideais
<i>r_o</i>	Raio externo do rotor
<i>r_i</i>	Raio interno do rotor
<i>T</i>	Temperatura
<i>U</i>	Velocidade superficial do vapor
<i>V</i>	Vazão mássica da fase vapor
<i>v</i>	Volume
<i>x</i>	Fração molar na fase líquida
<i>y</i>	Fração molar na fase vapor
<i>z</i>	Número de coordenação

Letras Gregas

<i>α</i>	Volatilidade relativa
<i>α*</i>	Parâmetro de não aleatoriedade modelo NRTL
<i>β</i>	Fator de gravidade média

γ	Coeficiente de atividade
ΔP	Queda de pressão
$\Delta u_{ij}, \Delta u_{ji}$	Parâmetro de interação para o par binário ij do modelo UNIQUAC
δ	Espessura de filme
ε	Porosidade do recheio
θ	Fração de área
λ	Fator de segregação
λ^*	Condutividade térmica
μ	Viscosidade cinemática
μ_i	Potencial químico do componente i
ρ	Densidade
ϕ	Coeficiente de fugacidade
ϕ^*	Fração de segmento
ω	Velocidade de rotação

Superescritos e Subscrito

A	Componente A (mais volátil)
G	Gás ou vapor
I	Interfase
i	Componente i
j	Seção de recheio
L	Fase líquida
sat	Saturado
V	Fase vapor
x	Líquido
y	Vapor
*	Equilíbrio termodinâmico

Siglas

AUT	<i>Area of a Transfer Unit</i>
HUT	<i>Height of a Transfer Unit</i>
HETP	<i>Height Equivalent of a Theoretical Plates</i>
NUT	<i>Number of Transfer Units</i>
RPB	<i>Rotating Packed Bed</i>
RZB	<i>Rotating Zigzag Bed</i>

Números adimensionais

<i>Gr</i>	Número de Grashof
<i>Pr</i>	Número de Prandtl
<i>Re</i>	Número de Reynolds
<i>Sc</i>	Número de Schmidt
<i>St_H</i>	Número de Stanton para transferência de calor
<i>St</i>	Número de Stanton

1. INTRODUÇÃO

A intensificação de processos consiste no desenvolvimento de equipamentos e tecnologias inovadoras que comparadas com os comumente usados hoje possibilitam melhorias drásticas na produção e processamento de produtos químicos, diminuindo substancialmente o tamanho dos equipamentos, o consumo de energia e a formação de subprodutos e rejeitos, gerando, conseqüentemente, tecnologias mais limpas, baratas, seguras e sustentáveis (Nikačević *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2010; Stankiewicz and Moulijn, 2000).

Dentro do conceito de intensificação de processos encontram-se as operações de separação com campo centrífugo inicialmente desenvolvido por Ramshaw e Mallinson (1981). As colunas de recheio são equipamentos comumente encontrados em processos de separação. Essas operações, onde a gravidade é a força motriz do escoamento, normalmente necessitam de grandes colunas para obter elevados níveis de separação. Na coluna centrífuga com recheio, denominada HIGEE (*high gravity* – alta gravidade), a força da gravidade é substituída pela força centrífuga, em níveis de até 1000 vezes a gravidade terrestre.

Esse processo apresenta alta eficiência de separação em equipamentos menores quando comparado com colunas convencionais devido à alta força centrífuga gerar um maior contato do vapor (ou gás) com o líquido em contracorrente (Wang *et al.*, 2011). Esta diminuição do tamanho do equipamento reduz o custo do projeto de acordo com o objetivo da intensificação de processos. Além da vantagem mencionada, outras vantagens muito importantes são oferecidas por esta tecnologia com campos centrífugos: menor possibilidade de inundação da coluna, maior área total interfacial específica do recheio, maiores fluxos de vapor e líquido envolvidos, menor degradação de substâncias sensíveis ao calor, menor tempo de contato entre as correntes, possibilidade de operar com fluidos viscosos, menor riscos de incêndio ou explosão por trabalhar com menores quantidades de materiais tóxicos e inflamáveis, entre outros

(Ponce-Ortega *et al.*, 2012; Chen, 2011; Hu *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2006; Chandra *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2005; Shao e Chen, 2005; Chen *et al.*, 2004; Chen e Shao, 2003).

Atualmente, a idéia das colunas HIGEE tem atraído os pesquisadores devido à intensificação de processos ser uns dos objetivos chaves no *design* de novas usinas e adaptação de unidades já existentes. Na Índia e na China hoje, por exemplo, esta configuração não é mera teoria, mas é uma tecnologia prática, graças aos esforços de projetos de pesquisa nacionais. Aqui no Brasil, quase não se fala desta tecnologia. Pela sua faixa de aplicabilidade, ela terá muitas aplicações importantes, seja na área petroquímica, como na alcoolquímica.

Portanto, com a finalidade de aprofundar e investigar este novo conceito de colunas de destilação, foi realizada a simulação de uma coluna de destilação HIGEE para a separação dos sistemas binários benzeno-cumeno e etanol-água, usando o simulador comercial *Aspen plus*[®], com incorporação de constantes de transferência de massa e parâmetros de *design* de uma coluna HIGEE por meio de sub-rotinas em Fortran, para obter o comportamento real e as variáveis que influenciam as colunas rotativas com recheio.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Este projeto de dissertação de mestrado tem como objetivo geral o estudo de um novo conceito de colunas de destilação, cuja coluna é referenciada na literatura atual como coluna de destilação de alta gravidade, conhecida com os acrônimos em inglês “HIGEE”, onde sua principal característica é a de ser um processo intensificado de transferência de massa por meio de recheios que giram em alta rotação. Desta forma, este estudo refere-se à implementação de uma modelagem da configuração no simulador de processos *Aspen plus*[®] e a partir daí fazer simulações com relação a diferentes projetos da parte interna da coluna e com relação a variáveis do novo processo, tais como velocidade rotacional, transferência de calor, transferência de massa, pressão, calor no refeedor e outras.

1.1.2. Objetivos Específicos

- a) Pesquisar na literatura publicada e junto a empresas, universidades e centros de pesquisa internacionais todas as possibilidades de arranjo deste novo conceito de coluna.
- b) Modelar as configurações existentes do sistema HIGEE no Simulador de Processos *Aspen plus*[®], já que, por se tratar de configuração não convencional, este simulador (como qualquer outro disponível) não o possui como Operação Unitária.
- c) Simular as situações criando estratégias de convergência.
- d) Usar como caso de estudo uma simulação com o sistema etanol-água, o qual é de interesse no atual momento de uso de energia renovável, bem como para comparar com sistemas convencionais de separação de etanol-água.
- e) Obter resultados das Simulações, dentre outros, de: eficiência da coluna em função da altura equivalente a um estágio teórico (HEPT); pureza; variação da temperatura e composição em função da distância radial da coluna; cálculo da potência do refeedor, do condensador e do rotor nas configurações estudadas; cálculo dos coeficientes de transferência de massa e fluxo de matéria na coluna; avaliação termodinâmica das configurações; e comparação da coluna HIGEE com o projeto de coluna convencional.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a origem da tecnologia HIGEE, seus desenvolvimentos e suas principais características em comparação com colunas convencionais. A seguir, serão apresentados os trabalhos mais recentes publicados na literatura e suas principais conclusões sobre colunas com recheio rotativo (HIGEE) aplicado a processos de destilação.

2.1. Destilação

Uma parte importante das operações unitárias em Engenharia Química está relacionada com o problema de modificar a composição de misturas mediante métodos que não impliquem necessariamente em reações químicas. Estas operações levam à simples separação física dos componentes de uma mistura. Se o processo for difusional como o processo de destilação, isto ocorre através de transferências de massa e de calor e, também, em menor escala, de pressão.

A destilação, se considerado como um processo de separação difusional governado pelo equilíbrio, é o modo de separação baseado no equilíbrio de fases líquido-vapor dos componentes da mistura. Em termos práticos, quando se têm duas ou mais substâncias formando uma mistura líquida, ou uma mistura vapor ou uma mistura de líquido mais vapor, a destilação convencional pode ser um método adequado para purificá-las: basta que tenham volatilidades razoavelmente diferentes entre si. O uso da destilação como método de separação é muito bem aceito na indústria química moderna, como o foi nas mais antigas também (Can *et al.*, 2002; Guedes *et al.*, 2007; Sun *et al.*, 2007).

Uma coluna de destilação típica contém os seguintes componentes: uma carcaça cilíndrica vertical onde a separação dos componentes acontece; as partes internas dispostas no interior dessa carcaça, tais como bandejas (ou pratos) e/ou recheios que servem para prover um contato entre as fases líquida e vapor eficiente e,

assim, aumentar a eficiência da separação; um refeedor (que é um tipo de trocador de calor) para introduzir o calor necessário para a formação do vapor, necessário ao processo de destilação; um condensador (outro tipo de trocador de calor) para resfriar (e condensar) o vapor que deixa o topo da coluna; um vaso (ou tambor) de refluxo utilizado para conter o líquido condensado no condensador do qual uma parcela é retirada como produto de topo e outra retorna à coluna para formar o refluxo. O conjunto formado pela carcaça vertical e suas partes internas, o condensador e o refeedor constituem uma unidade de destilação. Um esquema típico de unidade de destilação, com uma única alimentação e duas correntes de produto (topo e fundo), está mostrado na Figura 2.1.

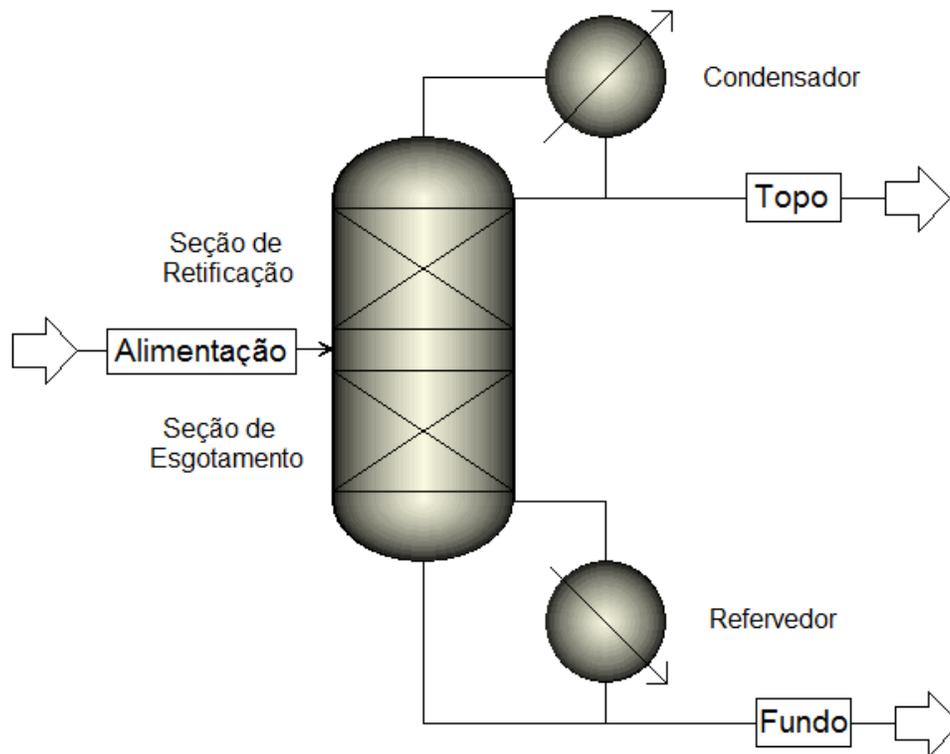


Figura 2.1 - Torre ou coluna de destilação

O equipamento representado na Figura 2.1 onde ocorre a destilação é uma torre, ou coluna, cujo interior é dotado de pratos ou bandejas, Figura 2.2a, empacotada ou recheios, Figuras 2.2b.

As torres de recheio com diferentes tipos de enchimento, frequentemente, competem em custos com os pratos; são particularmente úteis quando a queda de pressão deve ser pequena, como nas destilações de baixa pressão, quando a retenção de líquido deve ser pequena, como na destilação de materiais sensíveis ao calor cuja exposição a temperaturas elevadas deve ser minimizada e quando a mistura contém componentes altamente corrosivos. Também, existem enchimentos extremamente efetivos que se usam em trabalhos em nível de laboratório e que são capazes de produzir o equivalente a muitos pratos em altura com somente alguns pés de recheio (Repke *et al.*, 2004).

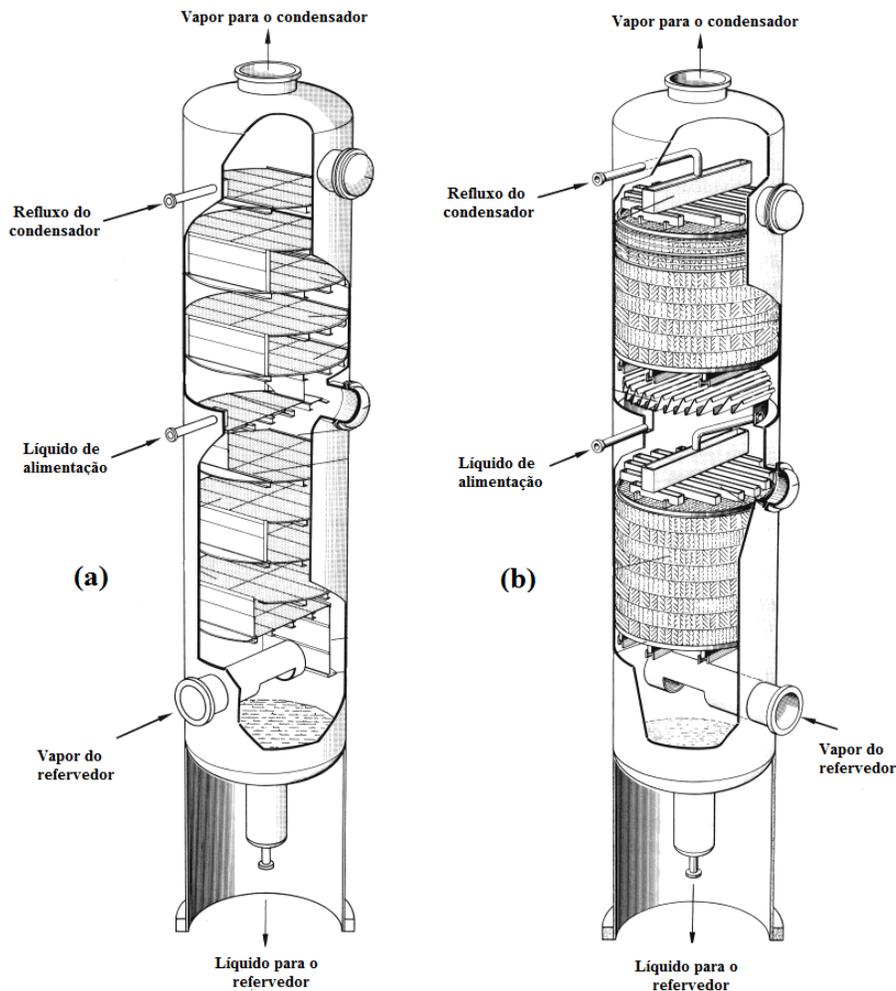


Figura 2.2 - Corte transversal de uma coluna: pratos (a) e empacotada ou de recheio (b) (adaptado de Jaeger Products, Inc., 2011)

2.1.1. Colunas com recheios convencionais

As colunas de recheio são equipamentos que promovem o contato contínuo entre as duas fases (líquido e vapor) e são utilizadas quando se requer baixas quedas de pressão, alta resistência à corrosão, baixa retenção de líquido e quando se opera com elevadas taxas de vapor ou com baixas taxas de líquido.

As colunas com recheio são carcaças verticais cilíndricas preenchidas de um material apropriado com grande área superficial (recheio), o qual tem como finalidade dar uma maior superfície interfacial entre o líquido e o vapor. A Figura 2.3 ilustra os componentes principais de uma coluna com recheio. A entrada do líquido (fluido mais denso) proveniente do topo da coluna é distribuída sobre a superfície do recheio, o qual escoar a coluna abaixo em trajetórias tortuosas pelo efeito da gravidade, contornando toda a superfície de cada peça de recheio, envolvendo-a com uma película de líquido. O vapor (fluido menos denso) ascendente proveniente do fundo da coluna percorrerá também a superfície do recheio, entrando em contato com a película de líquido para promover a transferência de massa.

O recheio das colunas deve oferecer as seguintes características: apresentar grande superfície interfacial entre o líquido e o vapor; possuir características desejáveis de fluxo de fluidos, ou seja, o recheio deve permitir escoar grandes volumes de fluido através de pequenas seções transversais da coluna, sem recarga ou inundação; ser quimicamente inerte para os fluidos processados; possuir boa resistência mecânica, a fim de evitar quebras e facilitar a instalação e ser de baixo custo (Gualito *et al.*, 1997).

Os recheios podem ser de dois tipos, randômicos (aleatórios) ou estruturados. Os recheios aleatórios são peças de diversas formas geométricas, das mais simples até as mais complexas, em forma de anéis lisos ou recortados, selas, brita, malhas, telas, etc. Estas peças são colocadas na coluna durante a instalação de maneira aleatória. Podem ser fabricados de porcelana industrial, de carbono, de metal ou de plástico.

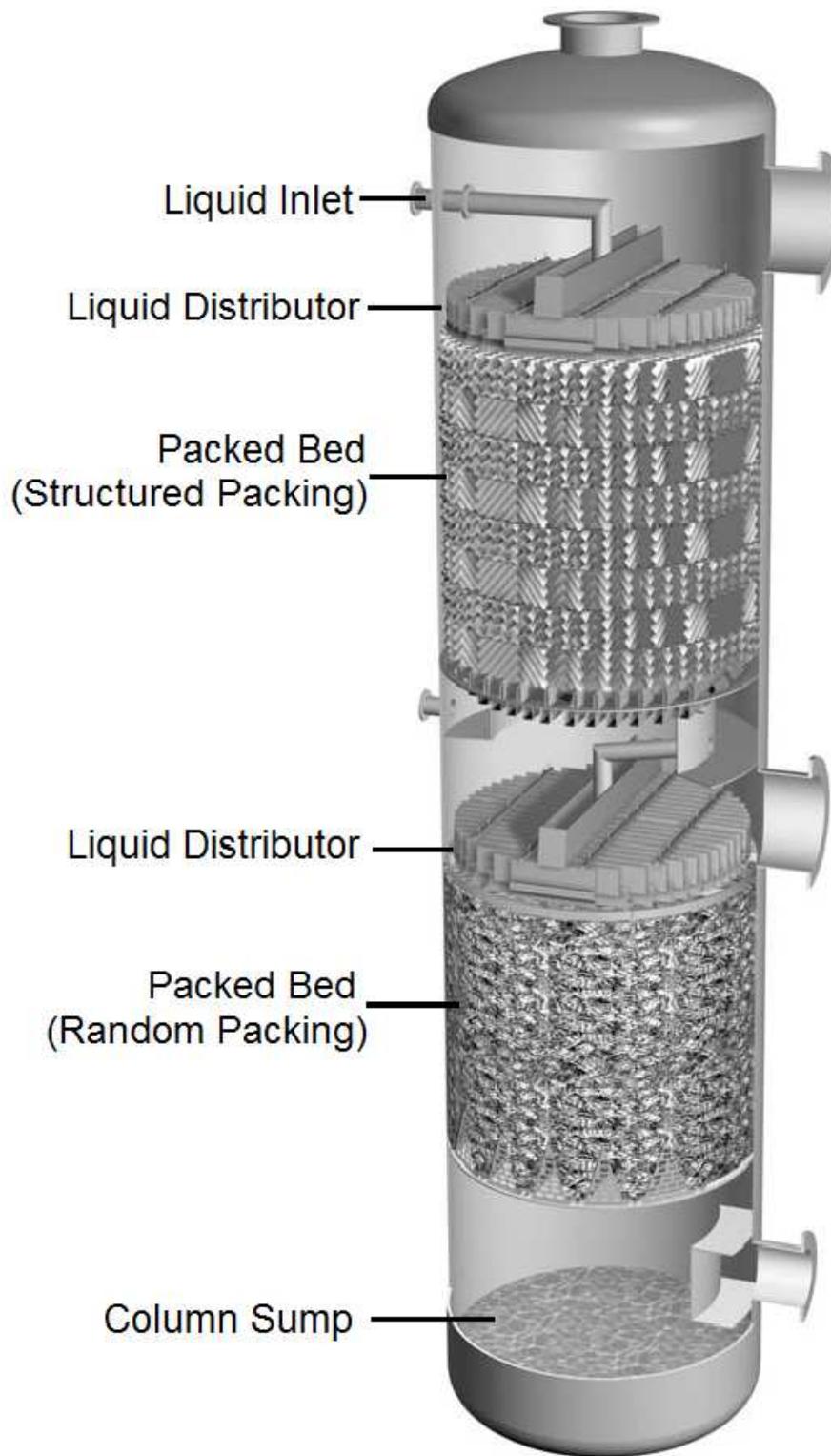


Figura 2.3 - Configuração de uma coluna contendo recheios estruturados e recheios randômicos (Perry *et al.*, 2008)

Os recheios estruturados são montados em blocos no interior da coluna, formados por estrutura de chapas, às vezes corrugadas e perfuradas, dobradas e montadas, encaixadas em diferentes formatos geométricos complexos. Os recheios estruturados podem ser encontrados em diversos materiais metálicos e não metálicos, fornecendo maior capacidade, maior eficiência e baixas perdas de carga quando comparados com pratos ou recheios randômicos (Rocha *et al.*, 1996; Fair *et al.*, 2000).

Para um funcionamento apropriado de uma coluna com recheio (bom desempenho do recheio) são requeridos certos acessórios, denominados constituintes internos da coluna, tais como: distribuidores de líquido, sistema de alimentação, suportes de recheio, coletor de líquido, eliminadores de névoa, entre outros (Olujic *et al.*, 1999).

As colunas de recheio são importantes em operações líquido - vapor de larga escala tais como destilação, absorção e dessorção. Sua capacidade para transferência de massa em contracorrente é limitada devido à sua inundação. Como consequência, grandes colunas são comumente requeridas para obter altos níveis de separação. Para superar esta limitação, uma coluna de recheio rotativo foi desenvolvida para separações vapor - líquido (Ramshaw e Mallinson, 1981), a qual induz forças centrífugas acima de 1000 vezes a da gravidade terrestre. O aumento da força motriz de contato entre as fases permite maiores valores dos coeficientes volumétricos de transferência de massa (Ramshaw e Mallinson, 1981) e altos limites de inundação (Ramshaw, 1983) permitindo uma alta redução no tamanho dos equipamentos em comparação com o tamanho necessário para obter uma transferência de massa equivalente em uma coluna convencional com recheio.

2.1.2. Colunas com recheio rotativo

A Figura 2.4 mostra um esquema simplificado de uma coluna com recheio rotativo com um eixo vertical, cujo recheio cilíndrico está armazenado dentro de um rotor (constituído por duas placas cilíndricas metálicas denominadas flanges) e alojado em uma carcaça, o qual é conduzido por um motor situado fora do leito. O líquido é alimentado através de um distribuidor estacionário localizado no centro do rotor como jato ou gotas na periferia interior do recheio. O líquido é introduzido no centro do rotor e

flui sobre o recheio radialmente para fora em virtude da força centrífuga como filmes finos e gotas, ou filmes que abrangem os poros do recheio. A forma que flui depende do tipo de recheio, das taxas de fluxo de vapor e de líquido e da velocidade angular (Liu *et al.*, 1996).

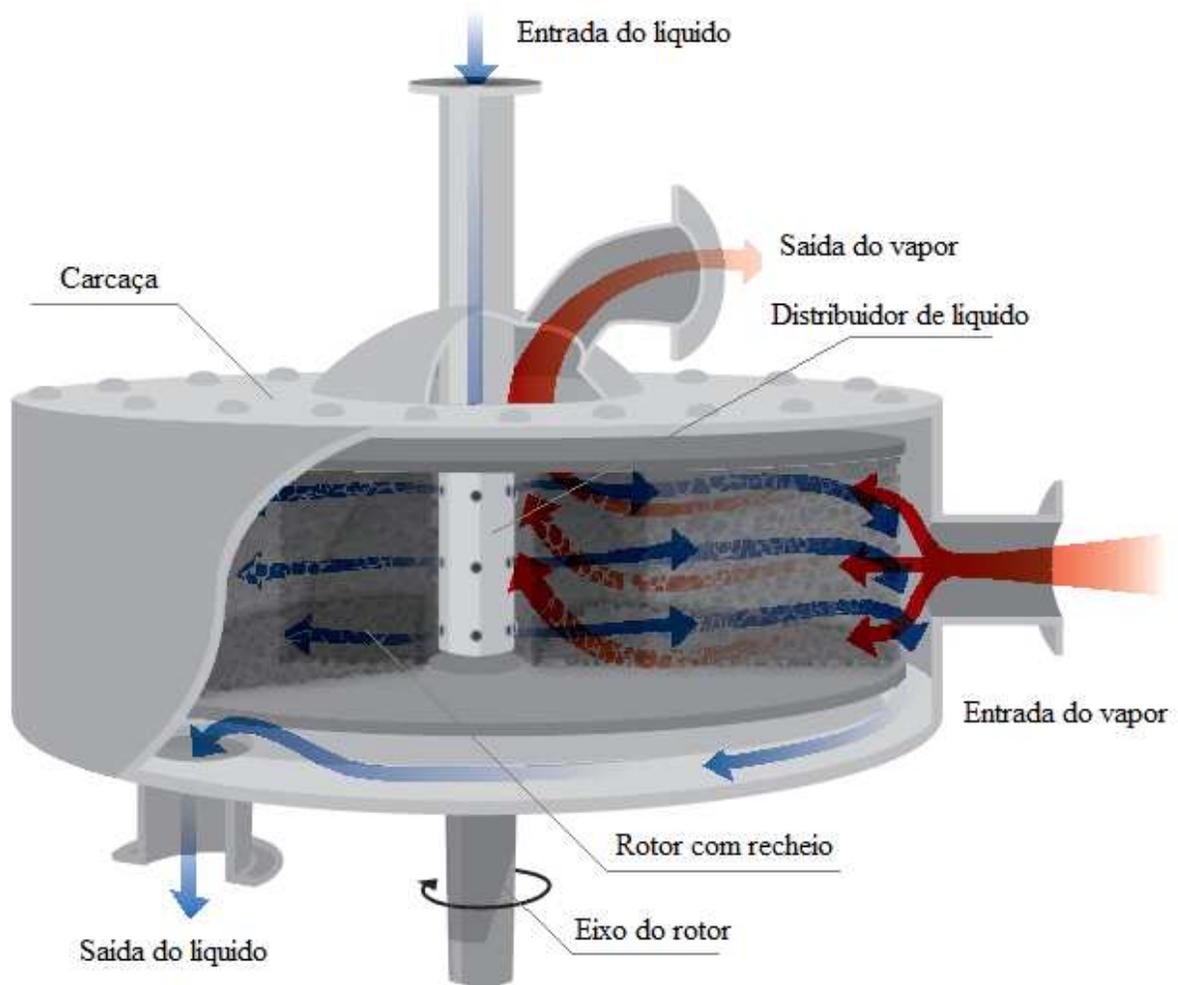


Figura 2.4 - Esquema simplificado de um típico RPB (*rotating packed bed*) com um eixo vertical (adaptado de Górak e Stankiewicz, 2011).

O líquido sai do recheio como aspensão de gotas e é recolhido pela parede da carcaça descendendo ao longo das paredes pela ação da gravidade, e depois deixa o fundo da carcaça. O vapor é tangencialmente introduzido na carcaça, entrando na periferia do rotor, é forçado a fluir radialmente em contracorrente com o líquido, deixando o leito pela parte central do equipamento (Rao *et al.*, 2004; Dhiman *et al.*,

2005). As dimensões básicas do recheio em um RPB podem ser observadas na Figura 2.5, onde (r_i) , (r_o) e (h_r) representam o raio interno, raio externo e a altura axial, respectivamente. A transferência de massa ocorre principalmente no recheio rotativo, mas também uma quantidade considerável de transferência de massa pode dar-se entre o rotor e a carcaça (Wang *et al.*, 2008a).

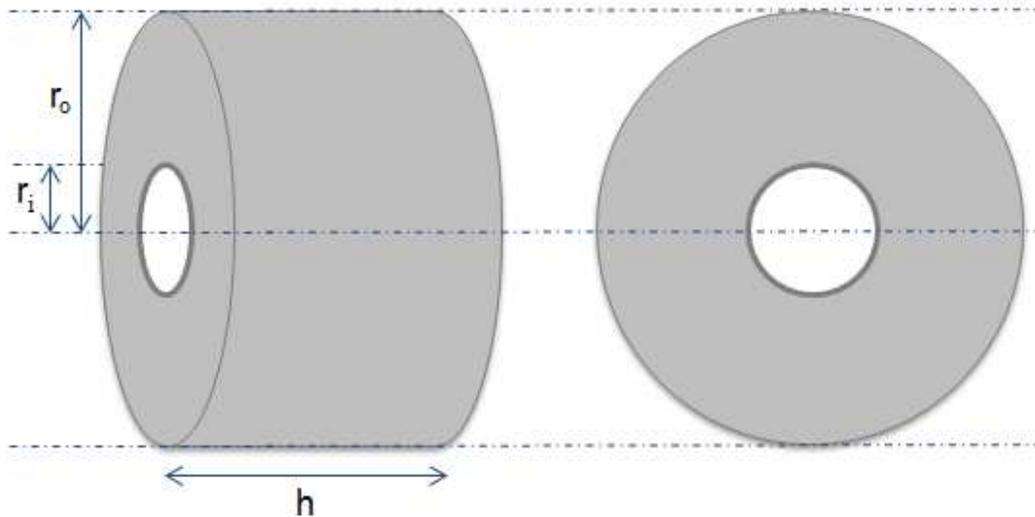


Figura 2.5 - Dimensões básicas de um típico RPB (*rotating packed bed*).

A eficiência da transferência de massa em colunas com recheio pode ser dada em função do número de unidades de transferência (NUT) ou da altura de uma unidade de transferência (HUT), onde NUT é a medida da dificuldade de separação e HUT é a altura de recheio a qual dá uma mudança na composição equivalente a uma unidade de transferência (Billet e Schultes, 1999).

Qualquer que seja a forma de contato entre as correntes vapor e líquida, a altura da coluna é obtida por intermédio da equação 2.1.

$$z = (AUT)(NUT) \quad (2.1)$$

A eficiência de separação também pode ser dada em função da altura equivalente a um estágio teórico (HETP); conceito introduzido para permitir comparar a eficiência entre colunas com recheio e de estágios (Kister, 1992). HETP é definido como:

$$z = (HETP)(n) \quad (2.2)$$

Onde n é o número de estágios. A relação entre HEPT e HUT, pode ser dada pela equação 2.3 e 2.4 para uma situação idealizada, onde as linhas de operação e equilíbrio são retas. HETP e HUT estão relacionados através do fator de segregação, λ , ou seja, a razão ente os coeficientes angulares das linhas de operação e equilíbrio (Olujic *et al.*, 1999).

$$HETP = HUT \frac{\ln \lambda}{\lambda - 1}, \quad \lambda \neq 1 \quad (2.3)$$

$$HETP = HUT, \quad \lambda = 1 \quad (2.4)$$

com:

$$\lambda = \frac{m}{\left(\frac{L}{V}\right)} \quad (2.5)$$

onde $m = dy/dx$ é o coeficiente angular local da linha de equilíbrio, e L/V o coeficiente angular da linha de operação.

Os cálculos da altura de uma coluna com recheio podem ser realizados usando a abordagem HUT ou HEPT. Ambas as abordagem devem dar essencialmente o mesmo resultado. A abordagem HEPT é geralmente preferida porque tem as seguintes vantagens: é adequado para sistemas multicomponentes, é mais simples e fácil de usar

e permite uma fácil comparação com colunas de estágios. A principal vantagem do método HUT é que ele permite uma análise mais fácil em termos de coeficientes de transferência de massa e, portanto, é mais adequado para a análise fundamental e desenvolvimento de modelos (Kister, 1992).

2.2. Tecnologia HIGEE

2.2.1. Origem da tecnologia HIGEE

No final da década de 70, a *New Science Group* da *Imperial Chemical Industries* (ICI) desenvolveu o conceito de intensificação de processos para direcionar os problemas de custos de operação e instalação por meios de plantas extremamente compactas, sendo o equipamento rotativo HIGEE um exemplo da aplicação deste conceito para fins de separação. Embora, no início, a redução de custos foi o principal incentivo, outros benefícios importantes são obtidos quando os volumes de plantas são reduzidos em até 100 vezes. Por exemplo, os tempos de residência são reduzidos, levando a tempos de resposta muito menores e à probabilidade de menor degradação térmica de materiais termo-sensíveis (Ramshaw e Mallinson, 1981; Ramshaw, 1983).

Um aumento da força motriz de contato entre as fases permitiu maiores graus do coeficiente volumétrico de transferência de massa e altos limites de inundação em uma coluna de recheio rotativa de forma cilíndrica, visando os processos de destilação e absorção. O equipamento estudado era composto por dois rotores de 80 cm de diâmetro, sendo a alimentação feita entre estes dois equipamentos, com uma vazão de alimentação de três toneladas por hora, de uma mistura etanol-propanol e operando em refluxo total. Foram utilizados recheios com altas porosidades (0,90 - 0,95) e altas áreas superficiais específicas (2000 - 5000 m²/m³).

Trabalhando com acelerações centrífugas de 200 a 1000 vezes a aceleração da gravidade Ramshaw e Mallison (1981) comprovaram um aumento na taxa de transferência de massa como resultado da formação de filmes mais finos,

proporcionando um melhor contato entre as fases. Medidas dos coeficientes individuais de transferência de massa foram obtidas utilizando a absorção de oxigênio do ar pela água desoxigenada e a absorção de amônia presente no ar pela água. Estes coeficientes aumentaram com a velocidade rotacional.

Segundo Ramshaw (1983), depois das pesquisas a *Glitsch Incorporation* dos Estados Unidos, licenciou a tecnologia HIGEE, também conhecida como *Rotating Packed Bed* (RPB). A aplicação das colunas com recheio rotativo tem sido extensivamente estudada em muitas operações unitárias, tais como a destilação, absorção, extração e adsorção (Hsu e Lin, 2011; Lin e Chen, 2011a; Lin e Chen, 2011b; Li *et al.*, 2010; Yi *et al.*, 2009; Lin e Chien, 2008; Lin e Jian, 2007; Lin e Liu, 2007).

2.2.2. Destilação em colunas com recheio rotativo

A eficiência de transferência de massa da *rotating packed bed* (HIGEE) foi examinada por vários autores usando experimentos de destilação com diferentes sistemas. Kelleher e Fair (1996) desenvolveram um estudo envolvendo a destilação em colunas com recheio de alta gravidade, utilizando o sistema ciclohexano/n-heptano, trabalhando com pressões de operação de 166 kPa e 414 kPa em condições de refluxo total. A faixa de velocidade rotacional utilizada foi de 400 a 1200 rpm e as vazões volumétricas de líquido de 3,75 L/s. Foram obtidos dados de eficiência de separação em termos de NUT (número de unidades de transferência de massa), queda de pressão e capacidade hidráulica. Foram encontradas seis unidades de transferência de massa em uma coluna de 21 cm de comprimento, com a eficiência sendo diretamente proporcional à velocidade de rotação.

Também, foram encontrados problemas de inundação a velocidades baixas de rotação e altos valores do F-fator (termo de energia cinética do vapor). O efeito da pressão sobre a eficiência de transferência de massa foi analisado encontrando uma facilidade de separação em termos da eficiência (NUT) a 413,7 kPa em comparação com os resultados a 165,5 kPa. Uma correlação apresentada pela Equação 2.6 foi proposta por Kelleher e Fair (1996) para o cálculo do coeficiente volumétrico de

transferência de massa da fase gasosa com erro de 30%, de acordo com os parâmetros assumidos por Onda *et al.* (1968).

$$K_G a_e \left(\frac{d_p}{a_p D_G} \right) = 2,3(10)^{-7} Re^2 Gr^{1/3} Sc^{-1/3} \quad (2.6)$$

Sendo:

$K_G a_e$coeficiente volumétrico global de transferência de massa na fase vapor, s^{-1}

Renúmero de Reynolds, $\left(\frac{G}{a_e \mu_G} \right)$

Gr número de Grashof, $\left(\frac{d_p^3 \rho_G^2 r \omega^2}{\mu_G^2} \right)$

Sc número de Schmidt, $\left(\frac{\mu_G}{D_G \rho_G} \right)$

a_eárea interfacial específica no recheio, m^2/m^3

a_párea superficial específica do recheio, m^2/m^3

d_pdiâmetro efetivo do recheio, m

D_Gcoeficiente de difusão de A, m^2/s

Gvazão mássica da fase vapor, kg/s

ωvelocidade rotacional do rotor, rps

rraio do rotor, m

Características de inundação foram estudadas brevemente e a correlação de Sherwood predisse os dados. O ponto de inflexão em uma curva de queda de pressão versus velocidade de rotação foi utilizado para identificar com precisão o ponto de inundação na coluna estudada. O HIGEE mostrou uma eficiência elevada de transferência de massa, resultando em um equipamento muito menor do que uma coluna convencional (Lin *et al.*, 2012; Luo *et al.*, 2012; Kelleger e Fair, 1996).

Lin *et al.* (2002) desenvolveram uma coluna de destilação utilizando o sistema metanol/etanol à pressão atmosférica e em condição de refluxo total. A faixa de rotação utilizada foi de 600 a 1600 rpm, 42 - 298 vezes a força gravitacional e com dois tipos de recheios. Duas alturas axiais de recheio foram utilizadas: o primeiro recheio (recheio 1) com $982 \text{ m}^2/\text{m}^3$ de área superficial específica, 0,946 de porosidade e 9,5 cm de altura axial; o segundo (recheio 2), com $519 \text{ m}^2/\text{m}^3$, 0,971 de porosidade e 5 cm de altura axial. Os dois recheios tem um raio interno de 6,1 cm e raio externo de 14,7 cm. Os resultados experimentais para os dois recheios mostraram que a queda de pressão aumenta com o aumento da velocidade rotacional e com o aumento do F-fator, mas para altos valores de F- fator a velocidade de rotação afeta levemente a queda de pressão devido ao vapor que é o dominante deste parâmetro.

Este estudo mostrou uma diminuição do valor HEPT ao se aumentar a velocidade rotacional, devido a que este fato melhora a eficiência de transferência de massa. Uma menor altura axial obteve melhores dados de transferência de massa devido ao melhor contato entre as fases vapor - líquido, encontrando-se 1-3 estágios teóricos com um recheio de 8,6 cm de altura radial. Conseqüentemente, a altura equivalente a um prato teórico (HEPT) de cerca de 3-9 cm pôde ser obtido em uma coluna empacada rotativa, ou seja, muito menor do que em uma coluna de recheio convencional (38-40 cm). Correlações foram propostas para o cálculo da altura equivalente a um estágio teórico (HEPT - eficiência para colunas HIGEE) com erro máximo de 20% para o recheio 1 (com $982 \text{ m}^2/\text{m}^3$ de área superficial específica, 0,946 de porosidade e 9,5 cm de altura axial) e o recheio 2 (com $519 \text{ m}^2/\text{m}^3$, 0,971 de porosidade e 5 cm de altura), as quais são apresentadas nas Equações 2.7a e 2.7b, respectivamente (Lin *et al.*, 2002).

$$HETP = 0,102 Re_G^{0,216} Gr_G^{-0,229} \quad (2.7a)$$

$$HETP = 0,383 Re_G^{-0,121} Gr_G^{-0,257} \quad (2.7b)$$

Sendo:

Renúmero de Reynolds, $\left(\frac{G'}{a_p \mu_G}\right)$

Gr número de Grashof, $\left(\frac{d_p^3 r \omega^2}{U_G^2}\right)$

a_párea superficial específica do recheio, m^2/m^3

d_pdiâmetro efetivo do recheio, m

G'fluxo mássico da fase vapor, kg/m^2s

ωvelocidade rotacional do rotor, rps

rraio do rotor, m

Uvelocidade superficial do vapor, m/s

O desempenho de um leito de recheio rotativo (RPB) com três tipos de recheios estruturados de aço inoxidável foi investigado usando solução de etanol/água sob condições de destilação contínua à pressão atmosférica (Li *et al.*, 2008). O recheio I (*corrugated disk packing*) com $400 m^2/m^3$ de área superficial específica e 0,82 de porosidade; o recheio II (*cross meshwork packing*), com $1750 m^2/m^3$ e 0,971 de porosidade e o recheio III (*wave thread packing*), com $350 m^2/m^3$ e 0,95 de porosidade.

Esta nova configuração contém duas unidades HIGEE, uma servindo como seção de retificação e a outra como a seção de esgotamento. Os efeitos do fator de gravidade média (β), razão de refluxo (R) e fluxo de alimentação (F) sobre a transferência em massa de destilação foram examinados separadamente. O cálculo do fator médio de alta gravidade β é representado pela Equação 2.8.

$$\beta = \frac{\int_{r_1}^{r_2} n \cdot 2\pi r dr}{\int_{r_1}^{r_2} 2\pi r dr} = \frac{2\omega^2(r_1^2 + r_1r_2 + r_2^2)}{3(r_1 + r_2)g} \quad (2.8)$$

Onde r_1 é o raio interno do rotor (mm), r_2 é o raio externo do rotor, ω é a velocidade rotacional, g é a gravidade e n é $\omega^2 r/g$. Os resultados experimentais indicaram que o número total de unidades teóricas (NUT) da RPB aumentou com β , R e F . O aumento da eficiência de separação (NUT) com o aumento da velocidade rotacional β para as duas zonas, retificação e esgotamento é devido principalmente à formação de um filme muito mais fino sobre a superfície do recheio, o que resulta em maior área de contato entre as fases, levando a uma melhoria na eficiência de transferência de massa em um RPB (Li *et al.*, 2008).

Dos três tipos de recheio, o recheio de aço inoxidável (Recheio III) apresentou a melhor eficiência de transferência de massa com a altura equivalente de um prato teórico (HEPT) de aproximadamente 7,35 mm - 23,58 mm, enquanto o recheio do disco corrugado de aço inoxidável (Recheio I) é pior, com o HEPT de 13,4 mm - 48,07 mm. As correlações foram desenvolvidas para descrever a eficiência de transferência de massa para os recheios. Comparando-se dados experimentais com os dados calculados pela correlação, a média de desvio obtida para cada recheio é de 0,72%, 1,98% e 2,7%, respectivamente, o que implica que as precisões das correlações desenvolvidas foram razoáveis. Em resumo, a eficiência de transferência em massa de RPB é influenciada pelo fator de gravidade médio (β), razão de refluxo (R), o fluxo de alimentação (F), a vazão de refluxo (D), as concentrações de matéria-prima (x_F) e da produção (x_D). Baseado em dados experimentais, a correlação semi-empírica é desenvolvida inicialmente como mostra a equação 2.9.

$$NTU = A\beta^a \left(\frac{D}{F}\right)^b R^c x_F^d x_D^e \quad (2.9)$$

onde, A, a, b, c, d, e e são parâmetros necessários para ser calculado com base em uma grande quantidade de dados experimentais. Usando o método dos mínimos quadrados, os parâmetros podem ser calculados e modelos obtidos para três tipos de recheio poderiam ser expressos do seguinte modo (Li *et al.*, 2008):

Recheio I (Disco ondulado)

$$NTU = 1,26\beta^{0,0012} \left(\frac{D}{F}\right)^{0,125} R^{-0,257} x_F^{0,526} x_D^{1,916} \quad (2.10a)$$

Recheio II (Malha cruzada)

$$NTU = 0,689\beta^{0,134} \left(\frac{D}{F}\right)^{-0,0079} R^{-0,170} x_F^{0,150} x_D^{1,507} \quad (2.10b)$$

Recheio III (Segmento de onda)

$$NTU = 0,732\beta^{0,051} \left(\frac{D}{F}\right)^{-0,266} R^{-0,257} x_F^{-0,109} x_D^{1,046} \quad (2.10c)$$

Wang *et al.* (2008a) desenvolveram um novo tipo de equipamento rotativo. O leito giratório *zigzag* (RZB) é estruturalmente único e tem características superiores. O RZB é caracterizado por um rotor coaxial combinando com um disco giratório e um disco estacionário como mostra a Figura 2.6. Uma série serve como chicanas de rotação e a outra como chicanas estacionárias. Comparado com uma coluna de recheio rotativa convencional (RPB), o RZB pode funcionar sem distribuidores de líquido, ser de fácil acomodação e ter alimentação intermediária (a uma distância entre o raio interno e o raio externo) nos processos de destilação contínua. O RZB também aumentou eficazmente o tempo de contato das fases vapor e líquida, aumentando, assim, a capacidade de transferência de massa.

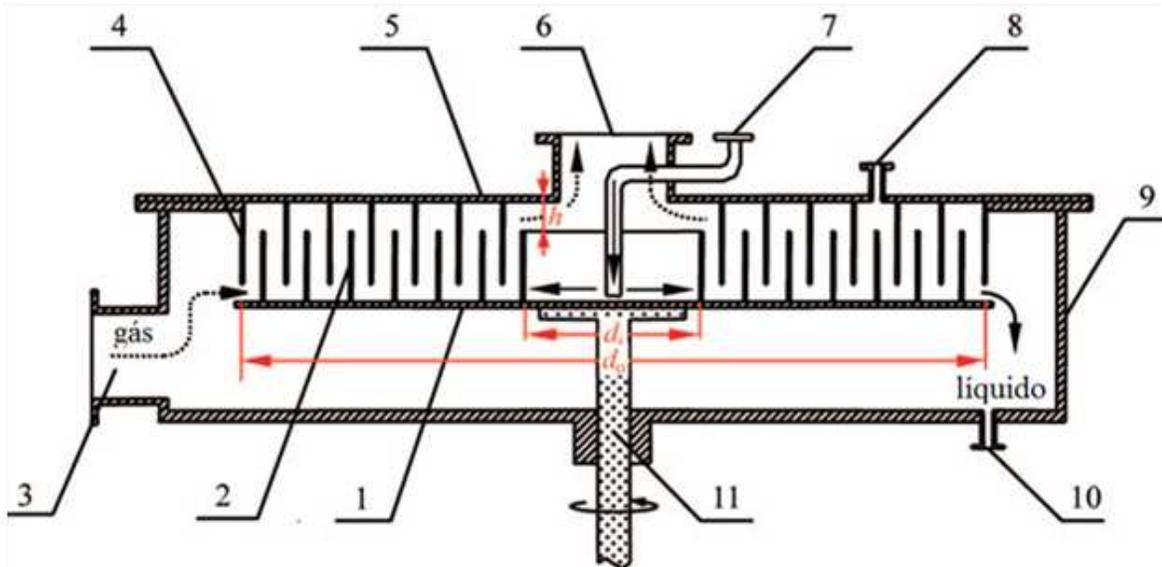


Figura 2.6 - Esquema simplificado do rotor de um RZB (*rotating zigzag bed*) com um eixo vertical. 1-disco rotativo 2-chicana rotativa 3-entrada de vapor 4-chicana estacionária 5-disco estacionário 6-saída de vapor 7-entrada de líquido 8-alimentação intermediária 9-saída de líquido 10-carcaça do rotor 11-eixo rotativo (adaptado de Wang *et al.*, 2008b).

Os experimentos hidráulicos foram realizados em uma RZB usando o sistema ar - água, a altura axial do rotor foi de 8 cm e o diâmetro interno e externo do rotor foram de 15 e 60 cm, respectivamente. Os experimentos para a transferência de massa foram conduzidos em uma RZB com dois rotores em uma única carcaça, usando o sistema etanol - água. Os dois rotores têm diâmetro interno e externo de 20 e 63 cm, respectivamente, com uma altura axial de 8 cm. A faixa de rotação utilizada para os dois equipamentos foi de 600 até 1400 rpm. Os resultados experimentais mostraram que a queda de pressão do RZB aumentou com o aumento da velocidade de rotação e a vazão do vapor, mas diminuiu com o aumento da taxa de fluxo de líquido. Uma equação semi-empírica foi proposta para correlacionar os dados de queda de pressão com boa concordância. A eficiência da transferência de massa do RZB diminuiu com o aumento da taxa de refluxo a menores taxas de refluxo, mas se mantém constante a taxas altas, quando a vazão de refluxo excede 300 L/h. O número de pratos teóricos da RZB aumenta com o aumento da velocidade de rotação do rotor. No entanto, em maior velocidade de rotação, esta tendência não é óbvia (Wang *et al.*, 2008a).

A variação da velocidade de rotação com HETP sob diferentes cargas de vapor foi estudada utilizando uma RZB com o sistema metanol - água; o rotor tem diâmetro interno e externo de 10 e 52 cm, respectivamente, com uma altura axial de 6,88 cm. Quando a velocidade de rotação aumenta, o valor HETP cai significativamente em baixas velocidades de rotação (800 – 1400 rpm), mas a eficiência de transferência de massa é levemente afetada pela velocidade do rotor a velocidades de rotação próximas e menores de 2000 rpm, devido ao aumento da velocidade de rotação que leva as gotículas de líquido mais finas, o que resulta em uma maior eficiência de transferência de massa devido ao aumento da área interfacial. No entanto, quando a velocidade de rotação excede certo valor, o grau de dispersão do líquido varia pouco, o que sugere que o vapor e o líquido podem estar contatados completamente e perfeitamente. Além disso, a queda de pressão aumenta com o F-fator e a velocidade de rotação exerce um efeito positivo sobre a queda de pressão a velocidades baixas do rotor, enquanto expõe um efeito negativo a velocidades altas deste (Wang *et al.*, 2008b).

Nascimento *et al.* (2009) desenvolveram uma coluna de destilação rotativa cujo rotor possui 0,04 m de altura e 0,16 m de diâmetro com recheios de anéis de Raschig cerâmicos de 0,7 e 0,9 cm de diâmetro, utilizando-se o sistema binário n-hexano/n-heptano à pressão ambiente, trabalhando-se a uma faixa de velocidade de rotação entre 300 a 2500 rpm e vazões volumétricas de líquido de 5,9 a 29,0 mL/s, operando-se com refluxo total. Os resultados experimentais mostraram que o coeficiente volumétrico de transferência de massa para ambas as fases foi proporcional à velocidade rotacional e às vazões de vapor e de líquido, comprovando-se a influência do aumento da força centrífuga no processo. Altas taxas de transferência de massa do leito centrífugo foram obtidas, comparando-se com a coluna convencional, e altos valores de eficiência de separação foram verificados, mostrando a comprovação da intensificação deste processo em escala industrial. A eficiência da coluna de destilação com recheio rotativo, representada através do conceito de área equivalente a uma unidade de transferência de massa (AUT), tornou-se maior (diminuição da área) com o aumento da velocidade de rotação, mostrando mais uma vez a influência do campo centrífugo no que se refere à eficiência.

Diferentes casos foram apresentados por Wang *et al.* (2010) para ilustrar a sua aplicação industrial da RZB. Em uma planta química, uma RZB (três – rotores), com diâmetro externo de 75 cm, instalada em uma caixa de 83 cm de diâmetro e 80 cm de altura, foi utilizada para recuperar o metanol da água em um processo de destilação contínua (Figura 2.7). Com velocidade de rotação de 1000 rpm, taxa de refluxo de 1,5 e fração mássica mássica de metanol na alimentação de 0,7, a concentração do produto de topo é 99,8% e a concentração residual do fundo é de 0,2%, com saída do produto de 12 toneladas por dia, o qual é equivalente a uma coluna recheia convencional com 0,6 m de diâmetro e 10 m de altura (Wang *et al.*, 2010).

Além disso, em uma planta farmacêutica, uma RZB com dois rotores e com diâmetro externo de 75 cm foi usado para separar o etanol da água em um processo de destilação contínua (Figura 2.7). A caixa tem um diâmetro de 80 cm e uma altura de 55 cm, com velocidade de rotação de 1000 rpm e taxa de refluxo de 2,5. Se a fração mássica e a vazão de alimentação são 45% e 470 Kg/h, respectivamente, a concentração do produto de topo é maior do que 95% e a concentração residual do fundo é inferior a 0,5%, o qual corresponde a uma coluna recheia convencional de 0,4 cm de diâmetro e 9 m de altura. A comparação entre as dimensões da RZB e a coluna recheada convencional é dada na Tabela 2.1, o que sugere que uma redução da ordem da magnitude de 1 a 2 na altura e volume, respectivamente, poderá ser alcançada no RZB. Portanto, o RZB é um tipo de contato vapor – líquido que incorpora o conceito de intensificação de processos, o qual pode abrir uma possibilidade de ser utilizado comercialmente em processo de destilação contínua (Wang *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2011).

Tabela 2.1 - Comparação entre a dimensão do RZB e PB nas mesmas condições para os dois sistemas (adaptado de Wang *et al.*, 2010)

	Metanol - água		Etanol - água	
	RZB	Coluna recheada	RZB	Coluna recheada
Diâmetro, m	0,83	0,60	0,8	0,40
Altura total, m	0,80	11,0	0,55	9,0
Volume, m ³	0,43	3,11	0,276	1,13
Relação de altura	~0,07		~0,06	
Relação de volume	~0,14		~0,24	



Figura 2.7 - Aplicação industrial do RZB para recuperação de metanol (esquerda) e etanol (direita) no processo de destilação contínua (Wang *et al.*, 2010).

As principais condições operacionais e variáveis de *design* utilizadas pelos autores citados acima estão resumidas nas Tabelas 2.2 e 2.3. Em conclusão, a eficiência de separação aumenta com o aumento na velocidade de rotação, devido principalmente à formação de filmes muito mais finos na superfície do recheio e bolhas menores, resultando em uma grande área de contato entre as fases, ou seja, a uma melhor eficiência de transferência de massa para o RPB. Nesta revisão bibliográfica, verifica-se que existem poucas informações sobre a aplicação de colunas de recheio rotativas em processos de destilação, apesar de ser uma tecnologia promissora, fato que motivou o estudo e realização deste trabalho.

Tabela 2.2 - Especificações e propriedades físicas das RPB usadas na literatura

Autores	Configuração	Especificações da RPB (cm)				Recheio usado		
		r_i (cm)	r_o (cm)	Altura radial (cm)	h_r (cm)	a_p (m ² /m ³)	ϵ	Tipo
Kelleher e Fair 1996	1	8,75	30,0	21,25	15	2500	0,92	Sumitomo
Lin <i>et al.</i> , 2002	2a	6,1	14,7	8,6	5	519	0,971	Wire mesh
	2b				9,5	982	0,946	
	3a					400	0,82	Corrugated disk
Li <i>et al.</i> , 2008	3b	6	11	5	6,3	1750	0,68	Cross mesh work
	3c					350	0,95	Wave thread
Wang <i>et al.</i> , 2008a	4	10	31,5	21,5	8	-	-	-
Wang <i>et al.</i> , 2008b	5	10	52	42	7,8	-	-	-

Tabela 2.3 - Sistemas experimentais e condições operacionais das RPB usadas na literatura

Autores	Sistema experimental	Refluxo	Pressão	Velocid. Rot.	Vazão de líquido	F-fator	Eficiência de separação		Conf. usada	
							(Kpa)	(rpm)		(L/h)
Kelleher e Fair, 1996	ciclohexano/n-heptano	total	165,5	500-1000	13500	1,055	(2 - 6)	10,5 - 3,5	1	
			413,7	500-1200		0,755	(2 - 6)	10,5 - 3,5		
Lin <i>et al.</i> , 2002	metanol/etanol	total	101,3	600-1600	-	1,83	1,8 - 2,8	4,8 - 3,1	2a	
						0,83	1,3 - 2,3	6,6 - 3,7	2b	
		3		0-1830	20	1,5 - 3,5	3,3 - 1,4	3a		
						2,1 - 3,5	2,4 - 1,4	3b		
						2,2 - 5,2	2,3 - 1	3c		
Li <i>et al.</i> , 2008	etanol/água	1 - 3,5	101,3	657	24	-	2,3 - 3,0	2,2 - 1,7	3a	
						-	2,2 - 2,8	2,3 - 1,8	3b	
						-	2,7 - 4,2	1,9 - 1,2	3c	
Wang <i>et al.</i> , 2008a	etanol/água	1	101,3	1823	8 - 24 4 - 24	-	2,0 - 2,7	2,5 - 1,9	3b	
						-	1,5 - 4,2	3,3 - 1,2	3c	
						100 - 600 L/h	600	10 - 8	2,2 - 2,7	4
						100 L/h 600 L/h	600 - 1100	14 - 10	1,5 - 2,2	
Wang <i>et al.</i> , 2008b	metanol/água	total	101,3	800 - 2000	-	17,5	10,5	6,5 - 4	5	
						10,8	8,8 -			
						10,8	10,5	4,8 - 4		

3. MODELAGEM PARA O DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO COM COLUNAS ROTATIVAS (HIGEE)

No presente capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica de alguns conceitos fundamentais de transferência de massa entre fases, com ênfase nos coeficientes locais e globais e no conceito da teoria das duas resistências. Além disso, serão apresentados métodos rigorosos para o cálculo de operações de separação (destilação) e fundamentos termodinâmicos relativos ao equilíbrio de fases líquido-vapor.

3.1. Transferência de massa entre fases para colunas com recheio

A transferência de massa de uma fase para outra pode ocorrer quando se colocam em contato duas fases de composição diferentes, sendo esta força motriz a base física das operações de transferência de massa. Em colunas de destilação, seja de recheio ou de prato, o processo de transferência de massa é muito complexo. Para cada fase existe uma resistência associada ao movimento de soluto, a qual é numericamente relacionada com o inverso do coeficiente de transferência de massa. A transferência entre duas fases líquida e vapor dependerá de:

- Propriedades físicas das duas fases.
- Diferença de concentração.
- Área Interfacial.
- Grau de turbulência.

A partir disso, os equipamentos de transferência de massa são projetados para fornecer grande área de contato entre as fases, promover a turbulência e o fluxo em contracorrente. A Figura 3.1 mostra dois filmes estagnados de espessuras δ_y e δ_x que governam a resistência ao transporte do soluto na fronteira entre as duas fases. No processo de destilação, sem reação química, a concentração de soluto na fase líquida cai de x_{AL} no seio da fase líquida para x_{Ai} na interfase. Na fase vapor a concentração cai de y_{Ai} na interfase para o seio da fase vapor y_{AV} . As concentrações y_{AV} e x_{AL} , não estão certamente em equilíbrio, pois caso contrário, não haveria a difusão do soluto.

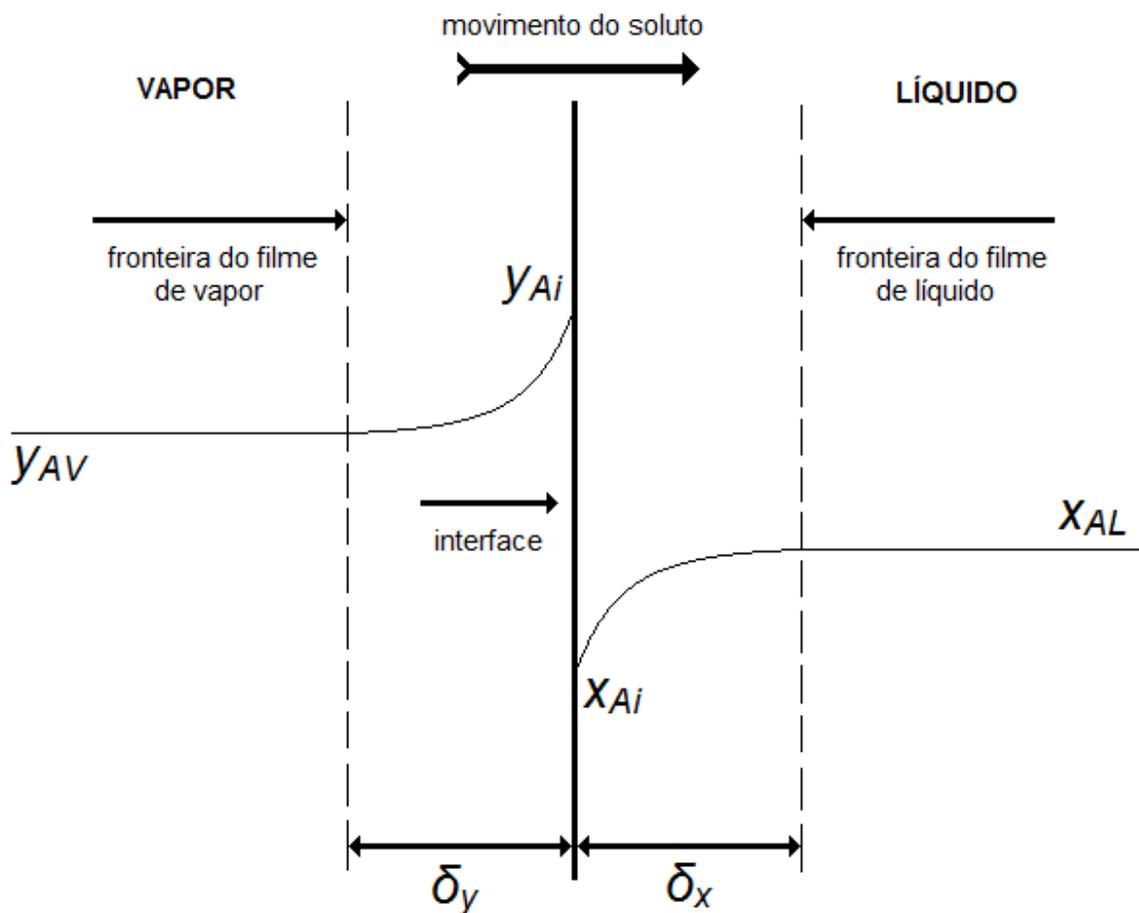


Figura 3.1 – Movimento do soluto através de duas fases - Teoria das duas resistências

O fluxo global do soluto na fase vapor é descrito, em função da sua fração molar Equação 3.1, ou em função da pressão parcial, Equação 3.2:

$$N_A = k_y(y_{Ai} - y_{AV}) \quad (3.1)$$

$$N_A = k_V(P_{Ai} - P_{AV}) \quad (3.2)$$

Com $k_V = k_y / P$, em que P é a pressão total do sistema, N_A o fluxo molar de transferência de massa de A ($\text{mol/L}^2\text{T}$), k_y o coeficiente individual de transferência de massa da fase vapor ($\text{mol/L}^2 \cdot \text{T} \cdot \Delta y_A$), y_{Ai} fração molar de A na interfase e y_{AV} fração molar de A na fase vapor. Na fase líquida, o fluxo global de A é descrito, em função da sua fração molar, pela Equação 3.3, ou em termos da sua concentração molar, Equação 3.4:

$$N_A = k_x(x_{AL} - x_{Ai}) \quad (3.3)$$

$$N_A = k_L(C_{AL} - C_{Ai}) \quad (3.4)$$

Com $k_L = k_x (M_L/\rho_L)$, sendo M_L e ρ_L a massa molecular e a densidade da solução líquida, respectivamente, N_A o fluxo molar de transferência de massa de A ($\text{mol/L}^2\text{T}$), k_x o coeficiente individual de transferência de massa da fase líquida ($\text{mol/L}^2 \cdot \text{T} \cdot \Delta y_A$), x_{Ai} fração molar de A na interfase e x_{AL} fração molar de A na fase líquida.

Os termos k_y e k_x são os coeficientes individuais de transferência de massa. O termo individual, refere-se à resistência específica de uma fase ao transporte de soluto. O soluto migra do seio da fase L até a interfase com o fluxo mostrado na Equação 3.3. Existe aí a resistência individual $1 / k_x$, depois o soluto migra da interfase até o seio da fase V via fluxo dado pela Equação 3.1, com a resistência ao transporte igual a $1 / k_y$. As frações molares na interfase i estão interligadas por uma relação de equilíbrio termodinâmico.

3.1.1. Teoria das duas resistências

Na Figura 3.1, pode-se ver dois filmes estagnados que oferecem por separado resistência ao transporte do soluto de uma fase em direção a outra. O soluto deve vencer a resistência ao seu movimento em ambas as fases para que ocorra a separação. As concentrações y_{AV} e x_{AL} não devem ser usadas diretamente com um coeficiente de transferência de massa para descrever a taxa de transferência de massa na interfase, porque as duas concentrações estão relacionadas de forma diferente com o potencial químico, o qual é a força motriz real de transferência de massa (Treybal, 1981).

Para solução deste problema, Lewis e Whitman (1924), assumiram que as únicas resistências à difusão são as que apresentam os mesmos fluidos. A teoria das duas resistências considera que a interfase não oferece resistência ao transporte do soluto e por este motivo as concentrações y_{Ai} e x_{Ai} são valores no equilíbrio, dados pela curva de distribuição no equilíbrio do sistema (Seader e Henley, 1998).

Ao se considerar a existência do equilíbrio termodinâmico na interfase e supondo válida a teoria das duas resistências, pode-se estabelecer a continuidade do fluxo de A na fronteira entre as fases. Por conseguinte, podem-se igualar as Equações 3.1 e 3.3, resultando:

$$k_y(y_{Ai} - y_{AV}) = k_x(x_{AL} - x_{Ai}) \quad (3.5)$$

Que rearranjada nos fornece a relação entre as resistências individuais da fase vapor e da líquida em função das forças motrizes em cada fase:

$$-\frac{k_x}{k_y} = \frac{y_{Ai} - y_{AV}}{x_{AL} - x_{Ai}} \quad (3.6)$$

Para qualquer ponto (x_{AL}, y_{AV}) na linha de operação, o correspondente ponto (x_{Ai}, y_{Ai}) na curva de equilíbrio é obtido através de uma linha de coeficiente angular $(-k_x/k_y)$ (Seader e Henley, 1998; Treybal, 1981).

3.2. Coeficientes globais de transferência de massa para colunas com recheio

A determinação experimental dos coeficientes individuais de transferência de massa não é trivial. Como consequência, os coeficientes globais de transferência de massa K_y e K_x , são usados como alternativa para a determinação do fluxo de matéria, sendo definidos para as fases V e L, respectivamente, como:

$$N_A = K_y (y_A^* - y_{AV}) \quad (3.7)$$

$$N_A = K_x (x_{AL} - x_A^*) \quad (3.8)$$

em que y_A^* é a fração molar de A na fase vapor em equilíbrio com a fração molar de A no seio da fase líquida e x_A^* é a fração molar de A na fase líquida em equilíbrio com a fração molar de A no seio da fase vapor. A relação entre os coeficientes individuais e globais de transferência de massa são obtidas igualando-se os fluxos em cada fase. Por exemplo, para a fase vapor é mostrado abaixo:

$$k_y(y_{Ai} - y_{AV}) = K_y (y_A^* - y_{AV}) \quad (3.9)$$

$$\frac{k_y}{K_y} = \frac{1/K_y}{1/k_y} = \frac{(y_A^* - y_{AV})}{(y_{Ai} - y_{AV})} = \frac{\Delta y_{A_{global}}}{\Delta y_{AG}} \quad (3.10)$$

A equação anterior indica a relação entre a resistência global e a individual da fase vapor. No intuito de estabelecer relações entre a resistência global de uma fase com as resistências individuais das fases vapor e líquida, retomar-se a Equação 3.7 segundo:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{(y_A^* - y_{AV})}{N_{A,z}} \quad (3.11)$$

Somando e diminuindo y_{Ai} no numerador da anterior equação e rearranjando tem-se:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{(y_A^* - y_{Ai})}{N_{A,z}} + \frac{(y_{Ai} - y_{AV})}{N_{A,z}} \quad (3.12)$$

Substituindo-se as equações da curva de equilíbrio no termino da Equação anterior, o resultado fica:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{m}{k_x} + \frac{1}{k_y} \quad (3.13)$$

Por um procedimento semelhante se pode obter uma equação que expressa a relação entre a resistência global, referenciada à fase líquida, e as individuais de acordo com:

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{mk_y} \quad (3.14)$$

Com m igual ao coeficiente angular local da curva de equilíbrio (dy/dx). As Equações 3.13 e 3.14 representam a relação entre a resistência global das fases vapor e líquida, respectivamente, com as individuais para cada fase.

3.3. Coeficientes volumétricos de transferência de massa para colunas com recheio

Nas colunas de recheio é difícil fixar, sem conhecimento empírico, a área interfacial de contato entre as fases, principalmente pelo fato de haver inúmeros tipos de recheios. A área interfacial específica para transferência de massa (a_e) refere-se à área onde há contato entre as fases, diferente da área superficial do recheio seco (α_p). Nos recheios estruturados de alta eficiência essas áreas são praticamente equivalentes, ao contrário dos recheios randômicos, os quais apresentam a área a_e menor do que a área (α_p) (Aferka *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2006).

Quando se trabalha com colunas recheadas no processo de destilação, deve-se preocupar tanto com a área interfacial específica de transferência de massa, assim como os coeficientes individuais de transferência de massa. Sendo o coeficiente volumétrico de transferência de massa igual ao produto entre esses dois parâmetros (Rejl *et al.*, 2006; Linek *et al.*, 2006). Para o fluxo individual, referenciado à fase vapor, tem-se a Equação 3.1 multiplicada pela área interfacial específica de transferência de massa (a_e):

$$N_A a_e = k_y a_e (y_{Ai} - y_{AV}) \quad (3.15)$$

Em que ($k_y a_e$) é o coeficiente volumétrico individual de transferência de massa. Para o fluxo global, tem-se a Equação 3.8 multiplicada pela área a_e :

$$N_A a_e = K_y a_e (y_A^* - y_{AV}) \quad (3.16)$$

Sendo ($K_y a_e$) é o coeficiente volumétrico global de transferência de massa. Como consequência, as relações entre as resistências individuais e globais tanto para a fase líquida como para a fase vapor, são postas como segue:

$$V \rightarrow L \quad \frac{1}{K_y a_e} = \frac{m}{k_x a_e} + \frac{1}{k_y a_e} \quad (3.17)$$

$$L \rightarrow V \quad \frac{1}{K_x a_e} = \frac{1}{k_x a_e} + \frac{1}{m k_y a_e} \quad (3.18)$$

3.4. Unidades de transferência de massa para leitos centrífugos

A Figura 3.2 representa o modelo de um elemento diferencial do rotor com volume dv , altura axial h_r , área interfacial específica a_e , vazões molares G_m e L_m e frações molares x_A e y_A . Pode-se escrever um balanço de material em um diferencial do rotor HIGEE tanto para a fase vapor como para a fase líquida. Assumindo que a vazão molar do componente A difundida ao longo da coluna é constante, o número de quilomol do componente A por segundo difundido é:

$$N_G = G_{m,0} y_{A,0} - G_{m,1} y_{A,1} = G_m (y_{A,0} - y_{A,1}) \quad (3.19)$$

$$N_L = L_{m,1} x_{A,1} - L_{m,0} x_{A,0} = L_m (x_{A,1} - x_{A,0}) \quad (3.20)$$

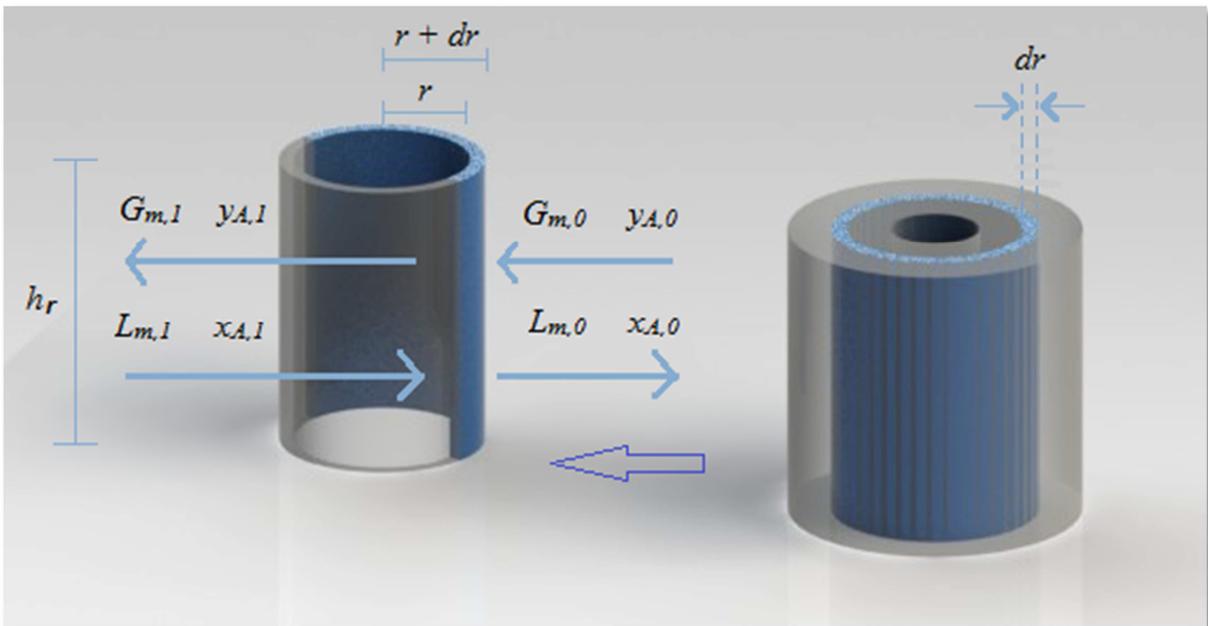


Figura 3.2 – Representação esquemática de um elemento diferencial de rotor

O número de moles transferidos do componente A por unidade de volume pode ser calculado como:

$$N_A a_e = \frac{d(Lx_A)}{dV} = K_x a_e (x_A - x_A^*) \quad (3.21)$$

$$N_A a_e = \frac{d(Gy_A)}{dV} = K_y a_e (y_A^* - y_A) \quad (3.22)$$

Sendo o elemento de volume:

$$v(r, \theta) = \pi r^2 h_r \quad (3.23)$$

O diferencial do elemento de volume dv em coordenadas cilíndricas é:

$$dv = 2 \pi r h_r dr \quad (3.24)$$

Substituindo-se a Equação 3.24 nas Equações 3.21 e 3.22, e assumindo-se as vazões de vapor e líquido constantes entre as fases segundo a teoria das duas resistências, tem-se:

$$2\pi r dr = \frac{L}{\rho_L h_r K_L a_e} \frac{dx_A}{(x_A - x_A^*)} = \frac{G}{\rho_G h_r K_G a_e} \frac{dy_A}{(y_A^* - y_A)} \quad (3.25)$$

Separando-se as variáveis da Equação 3.25, e integrando-se do radio interno ao externo, obtém-se:

$$\pi (r_o^2 - r_i^2) = \frac{L}{\rho_L h_r K_L a_e} \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_A}{(x_A - x_A^*)} = \frac{G}{\rho_G h_r K_G a_e} \int_{y_1}^{y_0} \frac{dy_A}{(y_A^* - y_A)} \quad (3.26)$$

A Equação 3.26 pode ser definida como:

$$\pi (r_o^2 - r_i^2) = (AUT)_L (NUT)_L = (AUT)_G (NUT)_G \quad (3.27)$$

Onde são definidos a área de uma unidade global de transferência de massa e o número de unidades globais de transferência de massa em colunas de destilação centrífuga.

O termo NUT é o mesmo que o derivado de colunas convencionais.

$$NUT_L = \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx_A}{(x_A - x_A^*)} \text{ e } NUT_G = \int_{y_1}^{y_0} \frac{dy_A}{(y_A^* - y_A)} \quad (3.28)$$

No entanto, surge uma nova variável denominada AUT introduzida por Singh *et al.* (1992).

$$AUT_L = \frac{L}{\rho_L h_r K_L a_e} \text{ e } AUT_G = \frac{G}{\rho_G h_r K_G a_e} \quad (3.29)$$

A diferença fundamental entre uma coluna de destilação HIGEE e uma convencional está em que a coluna HIGEE é caracterizada por uma área equivalente a uma unidade de transferência AUT, enquanto a convencional é caracterizada por uma altura equivalente a uma unidade de transferência de massa HUT. Fisicamente, esta nova variável faz sentido, porque a alteração na distância radial para realizar uma determinada etapa de separação diminui com o aumento do raio.

Por outro lado, um AUT mantém um tamanho constante ao longo do leito (Kelleger e Fair, 1996). A partir da Equação 3.29 e 3.27 é possível extrair um coeficiente volumétrico global de transferência de massa para o líquido:

$$K_L a_e = \frac{L}{\rho_L h_r (AUT_L)} = \frac{L(NUT_L)}{\rho_L h_r \pi (r_o^2 - r_i^2)} \quad (3.30)$$

E para o vapor:

$$K_G a_e = \frac{G}{\rho_G h_r (AUT_G)} = \frac{G(NUT_G)}{\rho_G h_r \pi (r_o^2 - r_i^2)} \quad (3.31)$$

As equações que relacionam o coeficiente global com os coeficientes individuais de transferência de massa em colunas convencionais são válidas também para colunas centrífugas como mostram as Equações 3.17 e 3.18. Estas equações referem-se ao grau de resistência ao transporte de um determinado componente em uma determinada fase para uma coluna HIGEE, e sua importância relativa de cada resistência global é determinada diretamente pelo coeficiente angular da curva de equilíbrio "m" e cada um dos coeficientes individuais de transferência de massa, k_y e k_x .

O único problema no cálculo de coeficientes volumétricos de transferência de massa é a determinação do NUT. O objetivo do projetista é especificar o raio interno, o raio externo, e o comprimento axial necessário para realizar a separação desejada para uma determinada capacidade hidráulica. Isto é muito mais complicado em colunas HIGEE que em colunas convencionais. Além disso, a área da seção transversal no centro do rotor pode ser variada alterando tanto o comprimento axial como o raio interno, sendo necessário um processo iterativo para obter a configuração ideal (Kelleger e Fair, 1996).

3.5. Métodos Rigorosos para o cálculo de operações de separação

Até 1950, os cálculos em colunas foram realizados à mão. Embora os métodos rigorosos estivessem disponíveis, eram difíceis de aplicar, mesmo no caso de colunas muito pequenas. Nessa época, os métodos aproximados tais como o método de Ponchon e Savarit e o método de McCabe Thiele foram as principais ferramentas de projeto e os rigorosos aplicados somente às colunas muito pequenas ou para verificar o projeto final (Ponchon, 1921; Savarit, 1922; McCabe e Thiele, 1925). A introdução dos computadores inverteu a situação. Os métodos rigorosos, cuja aplicação precisava de vários dias de trabalho, ou até mesmo semanas, agora só precisa de pouco tempo de cálculo com o computador e, portanto, não tem sentido imprecisões dos métodos aproximados. Hoje em dia, métodos rigorosos tornaram-se a principal ferramenta de projeto, sendo o papel exclusivo dos métodos aproximados, fornecer uma estimativa inicial para os cálculos rigorosos.

Os métodos rigorosos de projeto de colunas de destilação baseiam-se na resolução do sistema de equações formado por os balanços de massa (M), as relações de equilíbrio líquido-vapor (E), somatório das frações molares igual a 1 (S) e o balanços de entalpia (H) (sistema de equações MESH), havendo diversas estratégias de resolução (Henley e Seader, 1981). As primeiras tentativas para a resolução do sistema de equações MESH foram os métodos clássicos de cálculo estágio a estágio e as equações de Lewis-Matheson (1932) e Thiele-Geddes (1933), aplicados a colunas convencionais. Embora ambos foram amplamente utilizados para os cálculos manuais, foi observado um comportamento numericamente instável durante a tentativa de programação em um computador.

Na atualidade, são usados métodos para resolver as equações MESH a partir de um conjunto de equações lineares simultâneas para os N estágios, agrupados para cada componente. Segundo Friday e Smith (1964) e King (1980), estes métodos podem ser classificados em quatro grandes grupos:

- Métodos de ponto de bolha (BP), que calcula a temperatura dos estágios por resolução das equações do ponto de bolha.

- Métodos de soma das taxas de fluxo (SR), que usa balanços de energia para obter a temperatura dos estágios.
- Método de Newton 2N, que calcula as temperaturas e o fluxo total, ao mesmo tempo, mas as composições em uma etapa separada.
- Método de Newton global ou correção simultânea (SC), que resolve todas as equações MESH simultaneamente.

Outros métodos (métodos *inside-out*, métodos de relaxamento, métodos de continuação *homotopy*, os métodos de não-equilíbrio, etc.) têm sido desenvolvidos tentando resolver os problemas de convergência que apresentam os métodos anteriores, bem como para cobrir a resolução de problemas de separação de misturas cada vez mais complexas e de um modo mais realista. Os modelos de não equilíbrio são métodos *rate-based* ou *transport phenomena-based* que acaba completamente com o conceito de estágio ideal eliminando o uso da eficiência.

3.5.1. Modelo de não equilíbrio (*Rate-Based*)

O modelo de estágios de não equilíbrio, também conhecido como modelo baseado na taxa (*Rate-Based*), foi desenvolvido por Krishnamurthy e Taylor (1985). Eles publicaram artigos descrevendo o modelo de estágio de não equilíbrio assistido por computador para a aplicação em colunas de pratos ou recheio, na destilação e outras operações de separação multicomponente vapor-líquido.

Neste modelo, aplica-se a teoria das duas resistências de transferência de massa discutida no item 3.1.1, com o equilíbrio termodinâmico assumido apenas na interface das duas fases. No modelo pode-se empregar diferentes configurações do escoamento líquido-vapor, incluindo *plug flow* e a mistura perfeita em cada estágio (Xu *et al.*, 2005; Baur *et al.*, 2000). Embora o modelo não requeira eficiências de pratos ou valores de HEPT, correlações de coeficientes de transferência de massa e coeficientes de transferência de calor são necessários para o tipo particular de pratos ou recheio empregado (Baur *et al.*, 2001).

O modelo foi estendido por Taylor *et al.* (1994) para incluir: efeitos de arrastamento de gotículas de líquido no vapor e oclusão de bolhas de vapor no líquido; estimativa dos perfis de pressão na coluna; interligação de correntes e dispersão axial em colunas de recheio. O tipo de cálculo *rate-based* tornou-se modelo para a modelagem e simulação no estado estacionário e dinâmico de operações de separação, principalmente devido à disponibilidade de sistemas computacionais eficientes. Este modelo foi implementado em vários programas computacionais, incluindo *RATEFRAC* de *Aspen Technology*.

Descrição das equações MERSHQ

A Figura 3.3 representa um estágio (um prato ou um segmento de uma seção de recheio) de não equilíbrio, que contempla as correntes de líquido e vapor que circulam na coluna, uma alimentação externa de líquido e de vapor e troca de calor com o exterior.

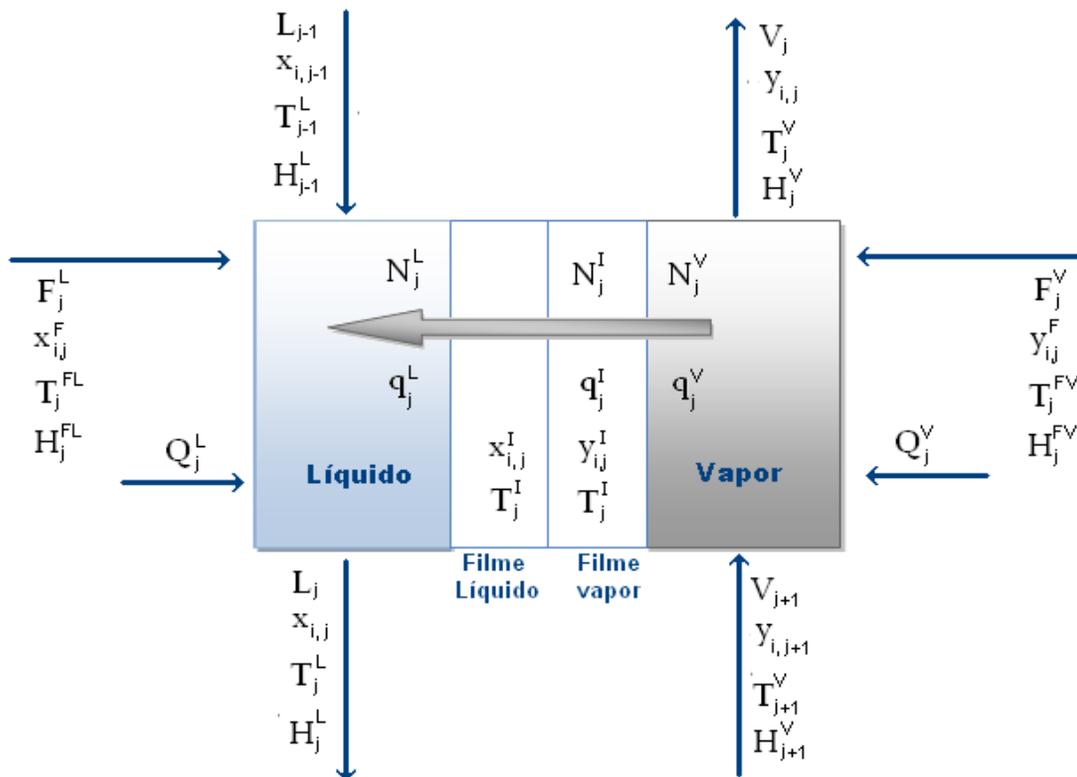


Figura 3.3 – Modelo de estágio de não equilíbrio

O modelo de estágio de equilíbrio utiliza as 2C+3 equações MESH para cada estágio: balanços de material para cada componente (c equações para cada estágio); relações de equilíbrio entre as fases para cada componente (c equações para cada estágio); somatórios de frações molares (uma para cada estágio); e balanços de energia (um para cada estágio).

No modelo *rate-based*, os balanços de massa e energia em cada estágio são substituídos por balanços separados para cada fase em um estágio, que pode ser um prato, coleções de pratos, ou um segmento de seção de recheio. As taxas totais de transferência de massa são adicionadas ao conjunto expandido das equações MESH para ser chamada de equações MERSHQ.

Os balanços de massa na fase líquida e na fase vapor, para o componente i na seção do recheio j , são:

$$M_{i,j}^L \equiv F_j^L x_{ij}^F + L_{j-1} x_{ij-1} + N_{ij}^L - L_j x_{ij} = 0 \quad (3.32)$$

$$M_{i,j}^V \equiv F_j^V y_{ij}^F + V_{j+1} y_{ij+1} - N_{ij}^V - V_j y_{ij} = 0 \quad (3.33)$$

Onde N_{ij}^L e N_{ij}^V são os fluxos molares globais do componente i , que entra na fase líquida e que sai da fase vapor, os quais são calculados como mostram as Equações 3.21 e 3.22. O cálculo do fluxo está em função dos coeficientes de transferência de massa globais na fase líquida e na fase vapor, que dependem de: cálculo dos coeficientes individuais de transferência nas duas fases, o modelo termodinâmico que representa o sistema estudado, a temperatura das fases e a área da interfase.

Os balanços de massa no filme líquido e no filme vapor, para o componente i na seção do recheio j , são:

$$R_{i,j}^L \equiv N_{ij}^L - N_{ij}^L = 0 \quad (3.34)$$

$$R_{i,j}^V \equiv N_{ij}^V - N_{ij}^L = 0 \quad (3.35)$$

Os balanços de energia nas fases e os balanços nos filmes, para a seção do recheio j , são:

$$E_j^L \equiv F_j^L H_j^{FL} + L_{j-1} H_{j-1}^L + Q_j^L + q_j^L - L_j H_j^L = 0 \quad (3.36)$$

$$E_j^V \equiv F_j^V H_j^{FV} + V_{j+1} H_{j+1}^V + Q_j^V - q_j^V - V_j H_j^V = 0 \quad (3.37)$$

$$q_j^L - q_j^L = 0 \quad (3.38)$$

$$q_j^V - q_j^L = 0 \quad (3.39)$$

A equação de equilíbrio na interface e as somatórias de frações para o componente i na seção do recheio j são mostradas a continuação:

$$Q_{i,j}^L \equiv y_{ij}^L - K_{ij} x_{ij}^L = 0 \quad (3.40)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{ij} - 1 = 0 \quad (3.41)$$

$$\sum_{i=1}^n y_{ij} - 1 = 0 \quad (3.42)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{ij}^L - 1 = 0 \quad (3.43)$$

$$\sum_{i=1}^n y_{ij}^L - 1 = 0 \quad (3.44)$$

O índice i refere-se ao componente i da mistura, de um total de nc componentes e o índice j refere-se ao estágio. As equações MERSHQ aplicam-se a cada um dos N estágios de não equilíbrio da coluna de destilação representada na Figura 3.4. O condensador (total ou parcial) é o estágio 1 e o refeedor parcial é o estágio N . O líquido L_N é a corrente de resíduo e, para o condensador total, $V_1 = 0$ e a corrente U_1 é o destilado.

As equações 3,32, 3,33, 3,34, e 3,35 contém termos para as taxas de transferência de massa para cada componente, estimadas a partir de contribuições difusivas e de fluxo convectivo. Estas taxas estão em função da área interfacial, frações molares médias e coeficientes de transferência de massa. Equações empíricas são usadas para a área interfacial e coeficientes de transferência de massa, baseadas em correlações de dados experimentais para pratos de campânulas, pratos perfurados, pratos valvulados, recheios randômicos ou recheios estruturados. As equações 3.36 a 3.39 contém termos para as taxas de transferência de calor, que podem ser estimadas a partir das contribuições de fluxo convectivo e entalpia, baseadas na área interfacial, na temperatura média e nos coeficientes de transferência convectiva de calor que são determinadas a partir da analogia de Chilton-Colburn para a fase vapor e pela teoria da penetração para a fase líquida. Os valores da constante de equilíbrio líquido-vapor K_{ij} são estimados a partir das equações de estado ou modelos do coeficiente de atividade usados no modelo de estágios de equilíbrio (Junqueira *et al.*, 2009; Higler *et al.*, 2004; Pescarini *et al.*, 1996).

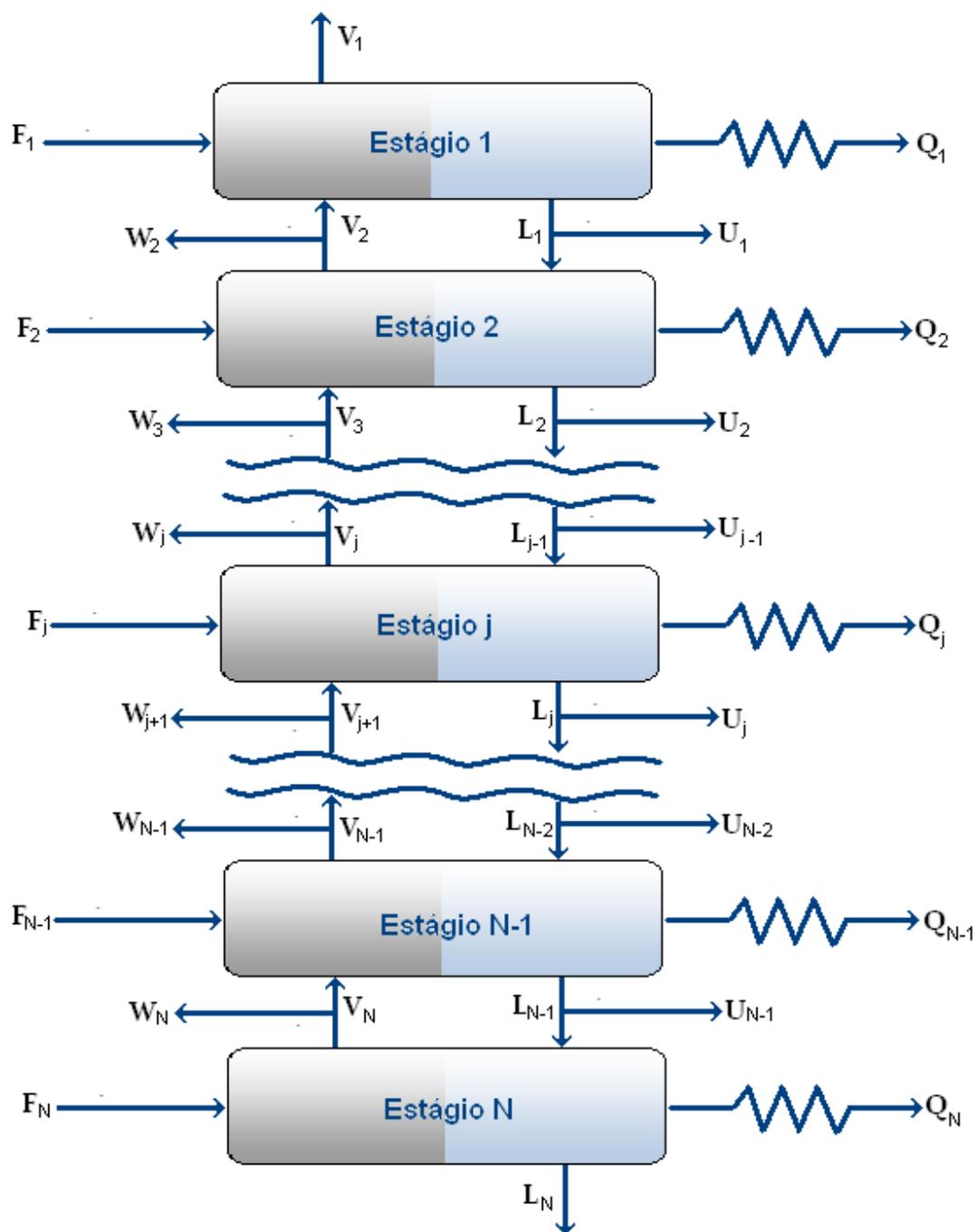


Figura 3.4 – Representação esquemática dos estágios de uma coluna de destilação, com múltiplas alimentações e produtos

3.5.2. Fundamento Termodinâmico do equilíbrio líquido-vapor

Neste item serão apresentados os critérios de equilíbrio líquido – vapor, e os modelos termodinâmicos que foram usados nesta dissertação.

3.5.2.1 Critérios de equilíbrio

De acordo com a termodinâmica todos os sistemas tendem para o equilíbrio. De fato, o equilíbrio é por definição o último estado atingido por um sistema livre de perturbações; quase nunca acontece, no entanto.

Quando todas as variáveis que especificam o estado termodinâmico permanecem inalteradas, i.e., não mudam com o tempo em uma escala macroscópica, o sistema atingiu equilíbrio termodinâmico. Os critérios de equilíbrio em termos de quantidades intensivas são: temperatura (T), pressão (P) e potencial químico (μ_i). Para que exista equilíbrio térmico, mecânico e químico, T , P e μ_i do sistema devem ser uniformes através de todas as fases, como segue:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots T^\pi \quad (3.45a)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots P^\pi \quad (3.45b)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots \mu_i^\pi \quad (3.45c)$$

Onde α , β e π representam as fases e i representa os componentes. Por definição, o potencial químico é a energia livre de Gibbs parcial molar do componente i segundo a seguinte equação:

$$\mu_i = [\partial G / \partial n_i]_{T,P,n_j} \quad (3.46)$$

A aplicação dos critérios de equilíbrio é facilitada pela introdução do conceito de fugacidade, devido ao potencial químico apresentar quantidades primitivas para as quais os seus valores absolutos são desconhecidos (energia interna e entropia).

$$\mu_i = f(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (3.47)$$

Onde \hat{f}_i é a fugacidade do componente i em solução. Para a solução de problemas do equilíbrio líquido-vapor o critério de equilíbrio é representado pela equação 3.45c, baseado na igualdade dos potenciais químicos das fases. Este mesmo critério pode ser representado pela equação 3.48 para o caso específico de equilíbrio líquido-vapor.

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (i = 1, \dots, N) \quad (3.48)$$

Na Equação 3.49, mostram-se as fugacidades do componente i na fase líquida usando o coeficiente de atividade (γ_i) e uma fugacidade de referência.

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^o \quad (3.49)$$

E as fugacidades da fase vapor usando o coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i$):

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (3.50)$$

Substituindo as equações 3.49 e 3.50 na equação 3.48, tem-se:

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^o \quad (3.51)$$

A fugacidade de referência pode ser expressa pela Equação 3.52, sendo POY_i a correção de Poynting.

$$f_i^o = P_i^{sat} \phi_i^{sat} POY_i \quad (3.52)$$

Ao substituir a fugacidade de referência na Equação 3.51 conhecida como a formulação gamma/phi do equilíbrio líquido-vapor e desprezando o fator de Poynting e o coeficiente de fugacidade do componente i na saturação, a equação toma a forma:

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (3.53)$$

Para facilitar os cálculos, algumas suposições podem ser introduzidas. Nos casos de sistemas a pressões baixas ou moderadas, perto da pressão atmosférica, a fase vapor pode ser considerada como ideal, fazendo com que a variável $\hat{\phi}_i^V$ seja igual a unidade, reduzindo a equação do equilíbrio em:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (3.54)$$

Os coeficientes de atividade podem ser obtidos das expressões para o cálculo da energia livre de Gibbs molar em excesso. Os modelos termodinâmicos mais recentes, como Wilson, UNIQUAC e NRTL utilizam o conceito de composição local e envolvem os parâmetros de interação binária, que são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais (Smith et al., 2001).

3.5.2.2 Modelos termodinâmicos

Uma descrição detalhada será realizada para os dois modelos termodinâmicos empregados nesta dissertação, os quais são indispensáveis para obter uma boa predição do equilíbrio e, portanto, a confiabilidade dos processos simulados. Os dois modelos termodinâmicos são: NRTL (*Non Random Two Liquid*) desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968) e o modelo UNIQUAC (*UNiversal QUase Chemical*) desenvolvido por Abrams e Prausnitz (1975) e são baseados nas equações usadas no simulador comercial *Aspen plus*[®].

Modelo NRTL

O modelo termodinâmico para os coeficientes de atividade em uma mistura multicomponente é descrito na Equação 3.55. Esta equação é aplicável a sistemas multicomponentes vapor-líquido, líquido-líquido e vapor-líquido-líquido.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (3.55)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (3.56)$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{ij}T + B_{ij} \quad (3.57)$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (3.58)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}^* \tau_{ij}) \quad \alpha_{ij}^* = \alpha_{ji}^* \quad (3.59)$$

Os parâmetros A_{ij} , B_{ij} , estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas i e j . O parâmetro α_{ij}^* é o parâmetro não randômico e está relacionado com a não aleatoriedade da mistura.

Modelo UNIQUAC

O modelo termodinâmico UNIQUAC, além de basear-se no conceito de composição local, também utiliza a mecânica estatística para obter uma expressão da energia livre em excesso. O modelo UNIQUAC é matematicamente mais complexo do que o modelo NRTL, possuindo vantagens tais como: ter apenas dois parâmetros ajustáveis; a base teórica é melhor e os parâmetros tem uma menor dependência com relação à temperatura. Este modelo é aplicável a misturas com moléculas que diferem significativamente em tamanho e forma.

A equação UNIQUAC para G^E consiste em duas partes (Equação 3.60): uma parte combinatória, que descreve predominantemente as contribuições entrópicas dos componentes puros e depende da composição, do tamanho e da forma da molécula. E outra parte, residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura.

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{residual}} \quad (3.60)$$

Para uma mistura líquida multicomponente, o modelo UNIQUAC dá o excesso de energia livre como a soma das duas partes (Equações 3.61 e 3.62):

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{combinatorial}} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\phi_i^*}{x_i}\right) + \frac{z}{2} \sum_i q_i X_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i^*}\right) \quad (3.61)$$

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{residual} = \sum_i q'_i x_i \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) \quad (3.62)$$

Onde as frações de segmento ϕ_i^* , e as frações de área θ_i , estão dadas por:

$$\phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.63)$$

$$\theta_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_j q'_j x_j} \quad (3.64)$$

As constantes r , q , q' são parâmetros da estrutura molecular do componente puro, representando o volume, a área da superfície externa e a área da superfície modificada, respectivamente. O parâmetro z é o numero de coordenação e é fixado como 10. O coeficiente de atividade para qualquer componente é dado pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_i) = & \ln\left(\frac{\phi_i^*}{x_i}\right) + \frac{z}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i^*}\right) + I_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j I_j \\ & - q'_i \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) + q'_i - q'_i \sum_j \frac{\theta_j}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \end{aligned} \quad (3.65)$$

Onde,

$$I_j = \frac{z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (3.66)$$

Par cada mistura binária existem dois parâmetros ajustáveis τ_{ij} e τ_{ji} , que por sua vez são dados por:

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) \quad (3.67)$$

$$\frac{\Delta u_{ij}}{R} = A_{ij}T + B_{ij} \quad (3.68)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T}\right) \quad (3.69)$$

Para o sistema etanol-água usado nesta dissertação, foram testados os dois modelos termodinâmicos (NRTL e UNIQUAC) para escolher aquele que se ajustasse melhor aos dados experimentais.

Em conclusão, neste capítulo foi discutido o fundamento teórico para o desenvolvimento desta dissertação de mestrado. Por meio da abordagem *rate-based* proposta por Krishnamurthy e Taylor (1985) é possível simular a coluna de destilação com recheio rotativo (HIGEE) como uma operação baseada na taxa de transferência de massa ao invés de simulá-la como um processo de equilíbrio (modelagem de equilíbrio) devido que, este modelo considera os parâmetros de *desing* essenciais para a análise deste tipo de colunas, no intuito de estudar este processo como um processo intensificado de transferência de massa. No seguinte capítulo será apresentada a metodologia implementada para a simulação da coluna HIGEE no simulador de processos *Aspen plus*[®].

4. METODOLOGIA

Neste capítulo, será apresentada a metodologia utilizada para a simulação do processo de destilação em colunas com recheio rotativo (HIGEE) no simulador de processos *Aspen plus*[®]. Foram desenvolvidas e estabelecidas estratégias de convergência que permitiram a modelagem (o termo modelagem é usado para descrever o arranjo desenvolvido por meio das operações contidas no software) desta nova configuração no simulador comercial, devido ao fato de que este simulador como qualquer outro não o possui como operação unitária.

O trabalho foi dividido em quatro partes: 1) Modelagem da coluna de destilação HIGEE no simulador comercial. O arranjo desenvolvido para a modelagem desta coluna será apresentado no presente capítulo. 2) Simulação da coluna de destilação HIGEE modelada, para o sistema ideal benzeno-cumeno com a finalidade de validar a simulação. 3) Simulação da coluna HIGEE para a separação do sistema etanol-água (sistema de grande interesse na indústria de energia renovável). 4) Comparação da coluna HIGEE com colunas convencionais para os dois sistemas usados. O fluxograma exposto na Figura 4.1 apresenta a metodologia empregada nesta dissertação.

4.1. Modelagem da coluna de destilação com recheio rotativo

Para a modelagem desta nova configuração no simulador comercial, partiu-se da modelagem usada pelo simulador para o processo de destilação com recheio convencional e a partir daí foram feitas as respectivas modificações para obter a modelagem desta coluna. A diferença entre uma coluna convencional e uma HIGEE é devido a que o recheio está sendo influenciado por uma velocidade rotacional, a qual gera uma maior força de contato entre as duas fases, filmes muito mais finos, gotas de líquido menores e maior turbulência na coluna, fornecendo como resultado uma maior transferência de massa entre as fases devido ao aumento da área interfacial. A *Rotating Packed Bed* (RPB) intensifica a transferência de massa vapor-líquido de 1 até 2 vezes

em ordem de magnitude, assim, precisam-se de equipamentos menores em comparação com colunas de recheio convencionais, reduzindo os custos de construção e operação (Lin e Liu, 2007).

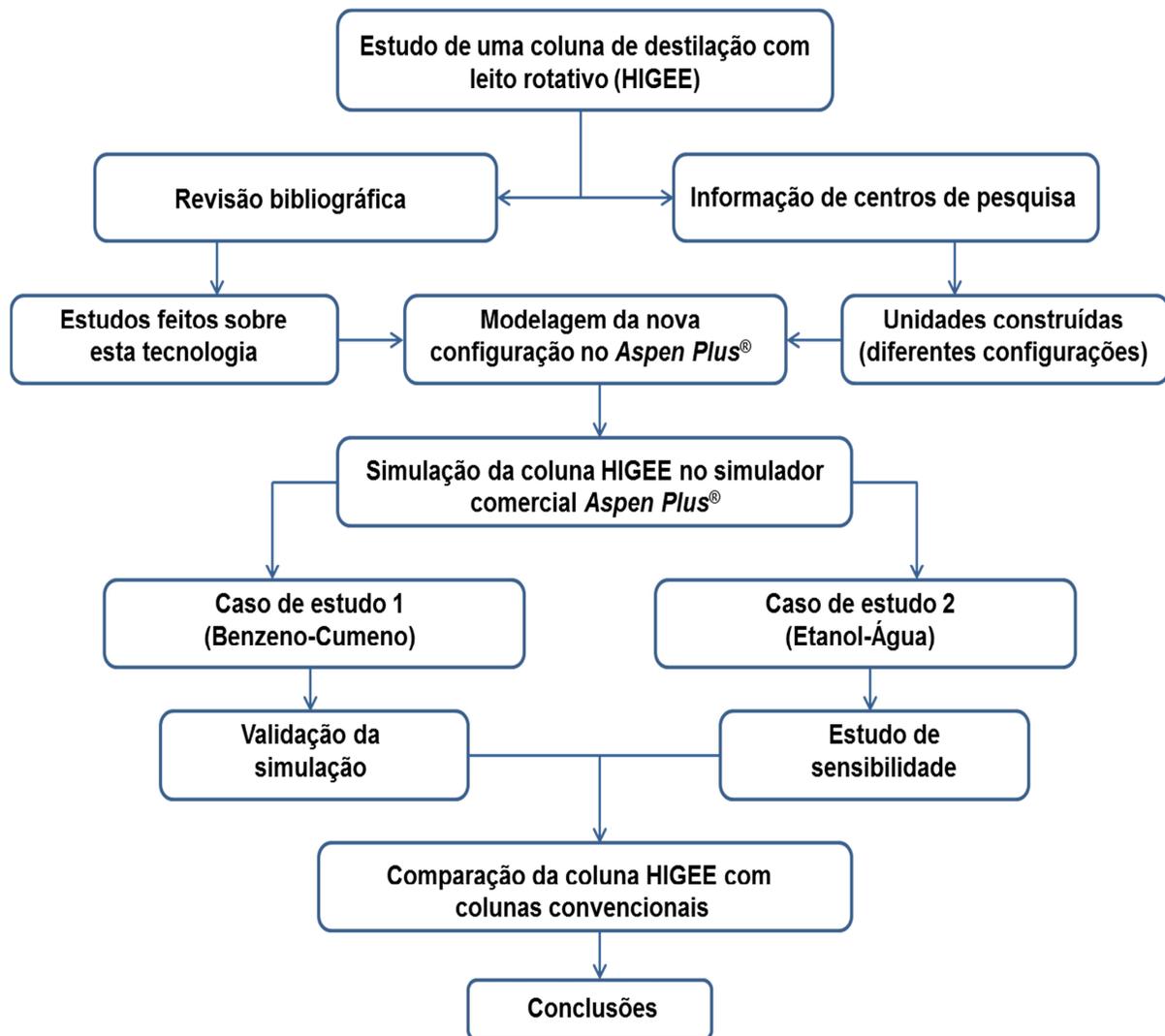


Figura 4.1 - Metodologia empregada no desenvolvimento do projeto

A coluna de destilação HIGEE foi simulada inserindo no *flow sheet* (área de trabalho) do software *Aspen Plus*[®] uma coluna vertical convencional, usando o módulo RADFRAC para a separação de uma mistura binária. Assumiu-se que a distância radial do rotor ($r_o - r_i$) é equivalente à altura da coluna convencional (h_c), devido que esta é a

distância de contato em contracorrente dos fluxos vapor e líquido, enquanto a altura do rotor cilíndrico do HIGEE (h_r) equivale ao diâmetro da coluna convencional (D_c), sendo esta a distância da área transversal ao fluxo. Na Figura 4.2 pode-se observar a analogia geométrica adotada para simular a coluna HIGEE como uma coluna convencional com recheio (RADFRAC).

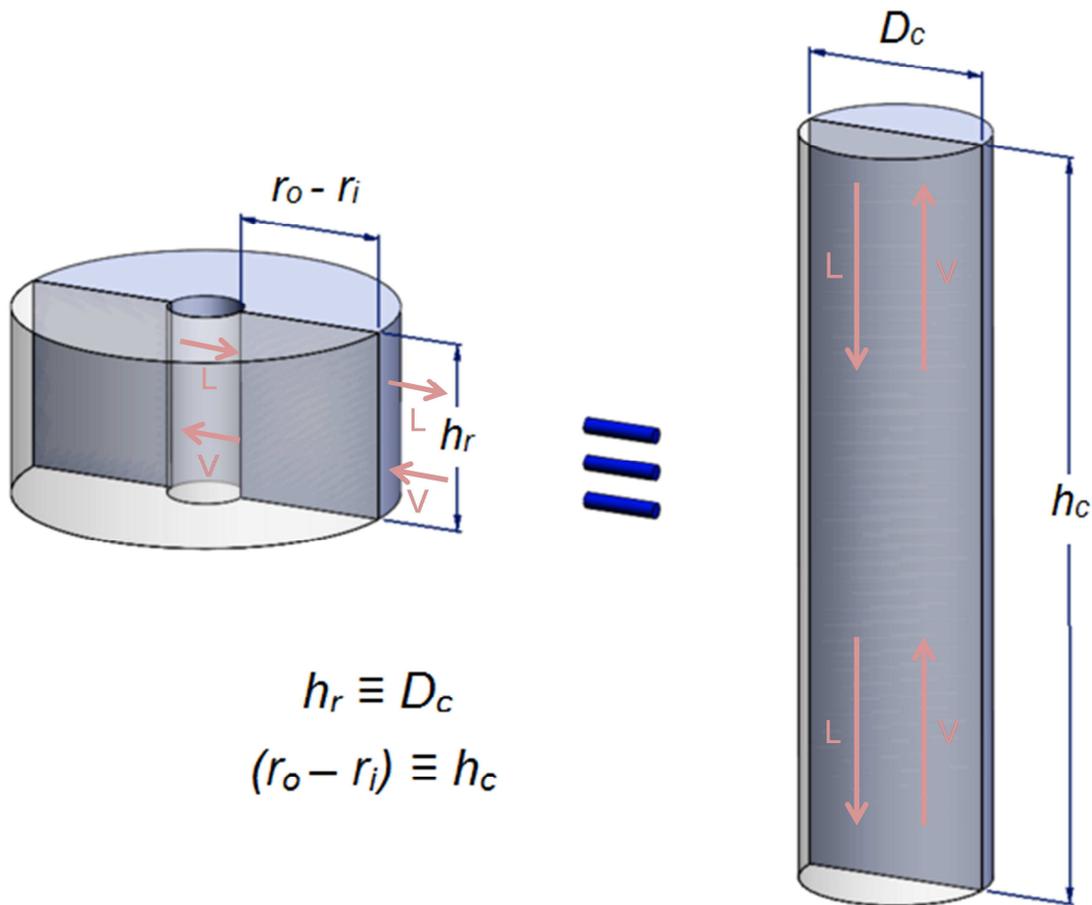


Figura 4.2 - Analogia geométrica entre uma coluna HIGEE e uma coluna convencional

Dentro do módulo RADFRAC, foi usado o tipo de cálculo *Rate-Based*, que realiza os cálculos baseando-se nos modelos de não-equilíbrio, onde é possível simular colunas existentes de pratos e recheios, levando-se em consideração a estrutura dos internos e correções para ajustar o desempenho real do equipamento calculado.

Para a simulação deste tipo de coluna foi necessário trabalhar com o *Rate-Based* devido a que não é possível fazer a abordagem tradicional para resolução de colunas de destilação utilizando o conceito de equilíbrio, porque o conceito assume que as correntes vapor e líquido que deixam qualquer estágio estão em equilíbrio termodinâmico. Na prática, o equilíbrio só é verdadeiramente dado na interfase das fases vapor e líquida, porém no modelo de equilíbrio são usadas eficiências para tentar explicar os desvios com relação à coluna real, mas esses fatores empíricos são muito limitados e métodos de previsão geralmente não são confiáveis. Em colunas de recheio a altura equivalente ao prato teórico (HEPT) é muitas vezes usada para calcular o número de estágios teóricos necessários para ter um comportamento equivalente à altura da coluna empacotada, mas isso também pode ser difícil de prever com precisão.

Devido às imprecisões causadas ao se trabalhar com o conceito de eficiência na modelagem de estágios de equilíbrio, a destilação *Rate-Based* é uma abordagem rigorosa que evita as aproximações de eficiência e HEPT, ou seja, modelos mais realistas, com cálculos que tem em conta diretamente as taxas de transferência de massa e calor no sistema de equações que representam a unidade de separação, levando em consideração a geometria da coluna, parâmetro fundamental no HIGEE como conceito de intensificação de processos.

No modelo *Rate-Based* as equações de conservação especificadas no item 3.5.1 são escritas para cada fase, assume-se que o segmento de recheio está em equilíbrio mecânico e o equilíbrio termodinâmico é assumido somente na interface. A seção de recheio foi dividida em suficientes segmentos para obter uma boa discretização da altura empacotada.

Em *Aspen Rate-Based Distillation*, todo o conjunto de equações foi resolvido utilizando o método de Newton, obtendo uma solução a partir do modo de *equilibrium-base* como a estimativa inicial. Um método de continuação *homotopy* simples também é usado para permitir uma mudança suave da solução de equilíbrio para a solução *rate-based*. Nesta resolução matemática do sistema não é prático, ter difusividade binária e coeficientes de transferência de massa como variáveis independentes, pois isto aumenta a quantidade de variáveis a tratar, porém para reduzir o tamanho do jacobiano

o simulador calcula os coeficientes de transferência de massa a partir das variáveis, k_j^o e α_j segundo a seguinte equação:

$$k_{i,k,j} = k_j^o D_{i,k,j}^{\alpha_j} \quad (4.1)$$

Onde k_j^o é uma função da vazão, temperatura, composição e muitas propriedades do sistema e o recheio, mas é independente dos componentes i e k . O k_j^o e α_j são as variáveis independentes (variáveis que podem ser dadas por meio de *user subroutines*), uma por seção de recheio (j), ao invés da difusividade binária e os coeficientes de transferência de massa. O *Aspen Rate-Based Distillation* calcula os coeficientes de transferência de massa binária quando for necessário, sem incluir cada um deles separadamente na matriz problema. Isto reduz o tamanho do Jacobiano drasticamente quando há um grande número de componentes no sistema.

Como o *Aspen Plus*[®] somente tem disponíveis as variáveis k_j^o e α_j de correlações do coeficiente individual de transferência de massa para colunas convencionais de recheio randômico ou estruturado (Onda *et al.*, 1968; Bravo e Fair, 1982; Billet e Schultes, 1993; Bravo *et al.*, 1985; Bravo *et al.*, 1992), neste trabalho foram introduzidas correlações para a fase líquida e a fase vapor, medidas experimentalmente por Rajan *et al.* (2008) e Reddy *et al.* (2006), respectivamente, para uma coluna HIGEE e medidas em um *design* RPB *Split Packing* (Agarwal *et al.*, 2010). Na Tabela 4.1 são apresentadas as correlações dos coeficientes de transferência de massa individuais introduzidas no simulador de processos *Aspen Plus*[®]. Pode-se observar nas correlações do coeficiente de transferência de massa de colunas rotativas o número de Grashof (novo parâmetro em comparação com colunas convencionais), o qual está em função da aceleração centrífuga ($r\omega^2$) do rotor.

Tabela 4.1 - Coeficientes volumétricos de transferência de massa para uma RPB

Item	Fonte da literatura	Expressão
Líquido	Rajan <i>et al.</i> , 2008	$k_{La_e} = 0,0733Re_L^{0,3547}Gr_L^{0,2934}Sc_L^{0,5} \left(\frac{a_p D_L}{d_p} \right)^{0,8878}$
Vapor	Reddy <i>et al.</i> , 2006	$k_{Ga_e} = 0,00738Re_G^{0,976}Gr_G^{0,132}Sc_G^{0,333} \left(\frac{a_p D_G}{d_p} \right)$

Números adimensionais:

$$Re_G = \frac{\rho_G G d_p}{\mu_G (2\pi r h)} \quad Gr_G = \frac{d_p^3 \omega^2 r \rho_G^2}{\mu_G^2} \quad Sc_G = \frac{\mu_G}{\rho_G D_G}$$

$$Re_L = \frac{\rho_L L d_p}{\mu_L (2\pi r h)} \quad Gr_L = \frac{d_p^3 \omega^2 r \rho_L^2}{\mu_L^2} \quad Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L}$$

Estas correlações foram introduzidas por meio de uma sub-rotina computacional em Fortran 11.0. Para isto foi necessário criar um arquivo (.OBJ) na janela *Aspen Plus Simulation Engine*, com o comando *aspcomp*, assegurando consistência nas opções do compilado. Depois foram criados dois arquivos DLOPT (*dynamics linking option*) para controlar o processo de vinculação da sub-rotina: um cria o arquivo DLL a partir do arquivo (.OBJ) e o outro é para que o *Aspen Plus*[®] possa encontrar o arquivo DLL utilizado para uma corrida em particular. A sub-rotina computacional usada neste trabalho e os passos a seguir para vinculá-la no *Aspen Plus*[®], são apresentados no seguinte item.

4.1.1. Sub-rotina computacional em Fortran 11.0 para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa e sua vinculação no simulador comercial *Aspen Plus*[®]

Os termos k_j^o e α_j que serão calculados através da sub-rotina Fortran são correspondentes aos termos obtidos colocando em evidência a difusividade (D) nas correlações apresentadas na Tabela 4.1, obtendo-se assim a expressão da Equação 4.1, como se mostra na Figura 4.3.

$$k_L = 0,0733 \left(\frac{\rho_L L d_p}{\mu_L (2\pi r h)} \right)_L^{0,3547} \left(\frac{d_p^3 \omega^2 r \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)_L^{0,2934} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L} \right)_L^{0,5} \left(\frac{a_p}{d_p a_e} \right)^{0,8878} * (D_L)^{\alpha_j}$$

k_j^o (apoiado por uma linha vermelha que abrange os termos da esquerda até o asterisco) e α_j (apoiado por uma linha vermelha que abrange o termo $(D_L)^{\alpha_j}$)

Figura 4.3 - Variáveis k_j^o e α_j do coeficiente de transferência de massa da fase Líquida

Na linguagem de programação do simulador as variáveis k_j^o e α_j são chamadas PREK e EXPKD, respectivamente. A sub-rotina usada para calcular as variáveis PREK e EXPKD dos coeficientes de transferência de massa é apresentada através do fluxograma mostrado na Figura 4.4. Este fluxograma dá uma representação visual do fluxo de dados através da sub-rotina Fortran empregada para calcular os parâmetros *PREK* e *EXPKD* que permitem a obtenção dos coeficientes de transferência de massa através da seguinte expressão:

$$BINMTP = PREK * DIFFUSIVITY^{EXPKD}$$

Onde *BINMTP* [kgmole/s] é o coeficiente binário de transferência de massa, que inclui a densidade molar e a área interfacial. O termo *DIFFUSIVITY* corresponde a parâmetro da difusividade calculada por *Aspen Plus*[®].

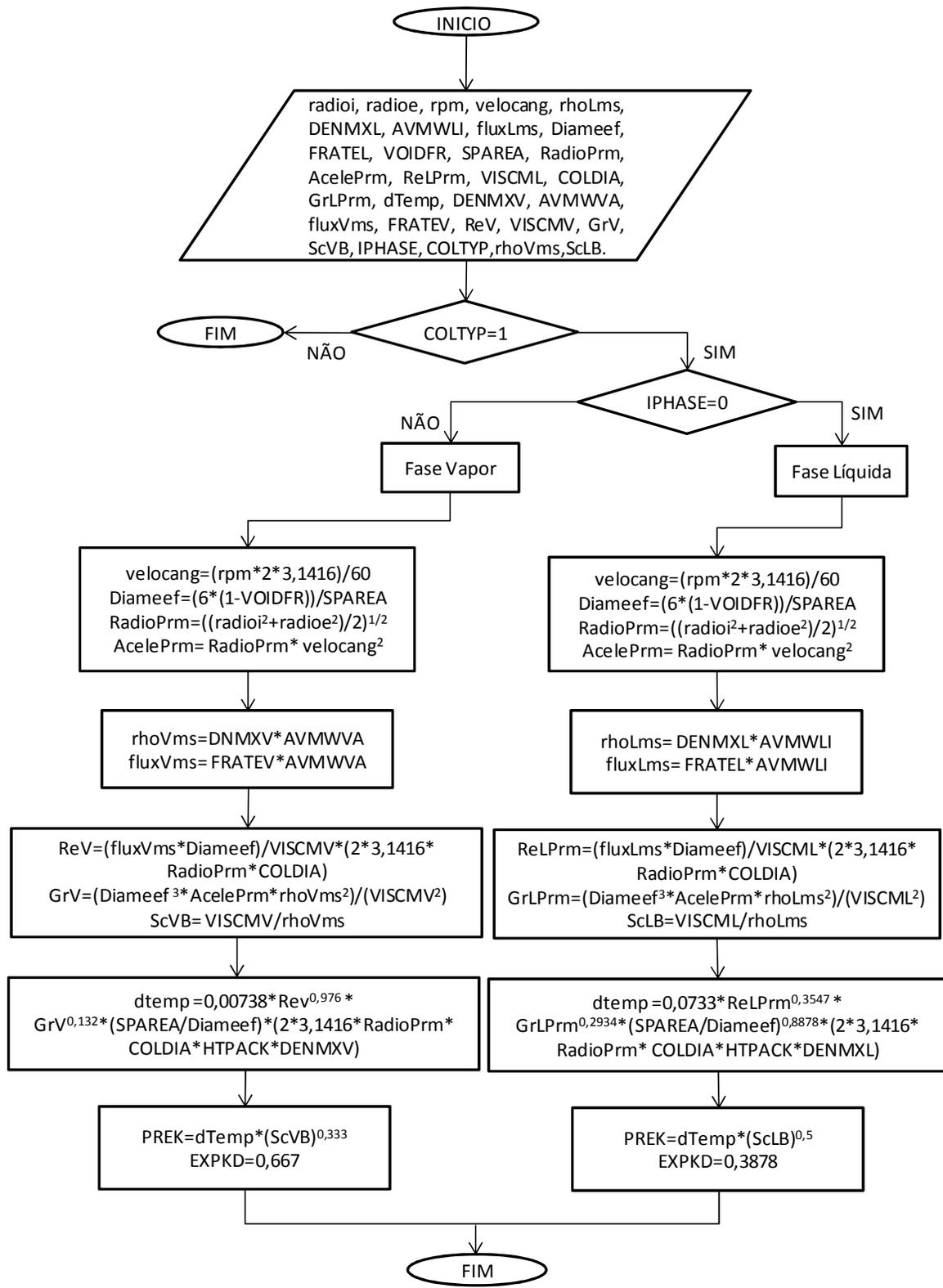


Figura 4.4 - Sub-rotina para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa

Na Tabela 4.2 é apresentada a descrição das variáveis usadas na sub-rotina de Fortran com os respectivos nomes usados pelo simulador.

Tabela 4.2 - Lista de Argumentos para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa binários

<i>Variável</i>			
<i>Nome</i>	<i>Entrada (E) – Saída(S)</i>	<i>Tipo</i>	<i>Descrição</i>
AVMWLI	E	Real	Peso molecular médio da mistura líquida (kg/kmol)
AVMXVA	E	Real	Peso molecular médio da mistura de vapor (kg/kmol)
DENMXL	E	Real	Densidade molar da mistura líquida (kgmol/m ³)
FRATEL	E	Real	Fluxo molar de líquido (kgmol/s)
VOIDFR	E	Inteira	Porosidade do empaque
SPAREA	E	Real	Área superficial específica do empaque (m ² /m ³)
VISCML	E	Real	Viscosidade do líquido (N-s/m ²)
COLDIA	E	Real	Diâmetro da coluna (m)
HTPACK	E	Real	Altura de recheio na seção (m)
PREK	S	Real	Fator do coeficiente de transferência de massa
EXPEKD	S	Real	Expoente do coeficiente de transferência de massa
DENMXV	E	Real	Densidade molar da mistura de vapor (kgmol/m ³)
FRATEV	E	Real	Fluxo molar de vapor (kgmol/s)
VISCMV	E	Real	Viscosidade do vapor (N-s/m ²)
radioi	E	Real	Raio interno do rotor (m)
radioe	E	Real	Raio externo do rotor (m)
rpm	E	Real	Velocidade rotacional do rotor (rpm)
IPHASE	E	Inteira	IPHASE: 0 = Líquido, 1= Vapor.
COLTYP	E	Inteira	Tipo de coluna: 1=Empacotada
velocang	E	Real	Velocidade angular do rotor (rad/s)
rhoLms	E	Real	Densidade mássica da mistura líquida (kg/m ³)
rhoVms	E	Real	Densidade mássica da mistura de vapor (kg/m ³)
fluxLms	E	Real	Fluxo mássico de líquido (kg/s)
fluxVms	E	Real	Fluxo mássico de vapor (kg/s)

Diameef	E	Real	Diâmetro efetivo do recheio (m)
RadioPrm	E	Real	Raio médio (m)
AcelePrm	E	Real	Aceleração média (m/s ²)
ReLPrm	E	Real	Número de Reynolds do líquido
GrLprm	E	Real	Número de Grashof do líquido
ReV	E	Real	Número de Reynolds do Vapor
GrV	E	Real	Número de Grashof do Vapor
ScLB	E	Real	Número de Schmidt do líquido
ScVB	E	Real	Número de Schmidt do Vapor

ETAPAS A SEGUIR PARA COMPILAR E ENLAÇAR A SUB-ROTINA FORTRAN

O comando *aspcomp* da janela *Aspen Plus Simulation Engine* DOS criará o arquivo *.OBJ* e garante opções de compilado consistentes. Dois arquivos "DLOPT" (*dynamic Linked option*) controlam o processo de enlace: um cria o arquivo DLL a partir de arquivos *.OBJ* específicos e outro indica *Aspen Plus*[®] onde encontrar o arquivo DLL que está sendo usado para uma corrida particular.

I. Compilando a Sub-rotina Fortran

1. Guardar o arquivo Fortran personalizado como *usrmtrfc.f*.
2. Abrir a janela *Aspen Plus Simulation Engine*
(Desde o menu *Início* dar click em *Programas | AspenTech | Process Modelling V7.2 | Aspen Plus | Aspen Plus Simulation Engine*).

Uma janela DOS aparece com o diretório de trabalho por *default* como se observa na Figura 4.5.

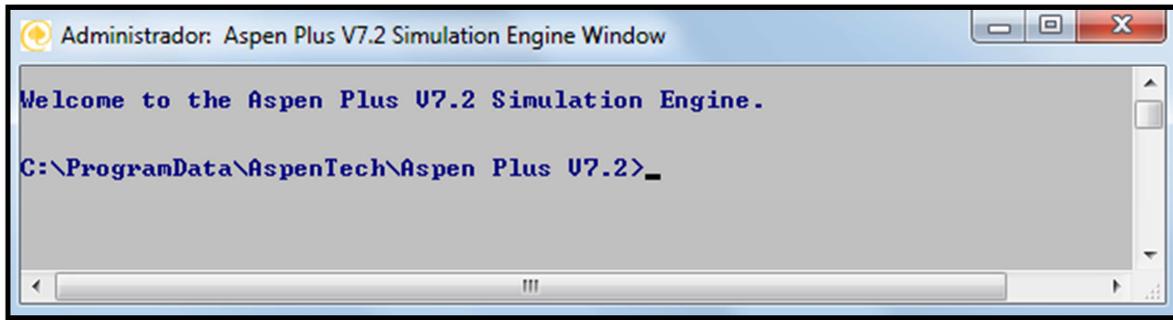


Figura 4.5 - Janela DOS Aspen Plus Simulation Engine

3. Usar o comando *cd* no DOS para definir no diretório por *default*, a localização do *usrmtrfc.f*. Por exemplo, digitar *cd simulação* se o arquivo Fortran esta em uma pasta chamada *simulação* no diretório de trabalho.
4. Digitar *aspcomp usrmtrfc.f* para compilar a sub-rotina.
Um arquivo objeto (*usrmtrfc.obj*) é criado no mesmo diretório do arquivo *usrmtrfc.f*.

II. Criar a biblioteca dinâmica de enlace (dynamic linking library)

Manter a janela DOS disponível na etapa de enlace e usar o editor de texto para criar o arquivo DLOPT, o qual controla a criação da biblioteca compartilhada.

1. Usar um editor de texto como Bloco de Notas para criar um arquivo de texto chamado de *higee2_List_OBJs.opt*.
2. Digitar o caminho completo para *usrmtrfc.obj* na linha superior do arquivo de texto. Por exemplo: *D:\Program Files\...\simulação\usrmtrfc.obj* (Figura 4.6).

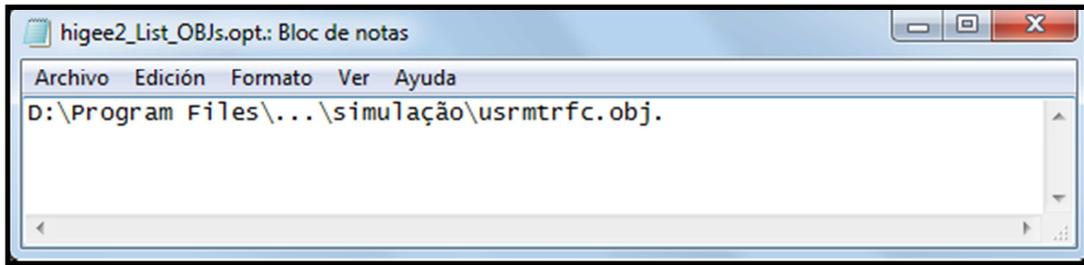


Figura 4.6 - Arquivo de texto com o diretório do arquivo (.obj)

3. Salvar o arquivo e sair do editor de texto
4. Na janela DOS de *Aspen Plus Simulation Engine*, digitar *asplink [dlopt higee2_list_objs.opt]higee2*.
O arquivo *higee2.dll* é criado. Este é uma biblioteca dinâmica *de enlace* de Fortran. Usando uma biblioteca dinâmica evitasse a necessidade de um passo de ligação quando *Aspen Plus*[®] é executado. Uma vez se tem a biblioteca dinâmica, pode-se usar com *Aspen plus*[®], mesmo se não se tem o compilador de Fortran disponível.
5. Criar outro arquivo DLOPT de texto, chamado *higee2_Loc_DLL.opt*.
6. Na linha superior desse arquivo digitar o caminho completo para *higee2.dll* (Figura 4.7).

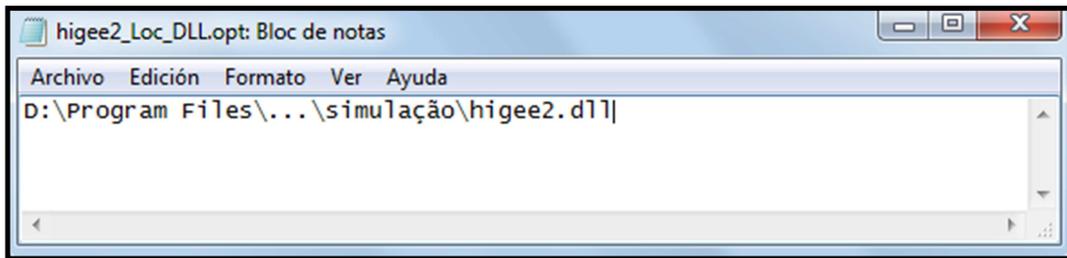


Figura 4.7 - Arquivo de texto com o diretório do arquivo (.dll)

7. Salvar o arquivo de texto e sair do editor de texto.

- Colocar uma cópia do *higee2_Loc_DLL.opt* no diretório de trabalho de *Aspen Plus*[®]. No momento da execução, vai dizer ao simulador o nome deste arquivo, de modo que a biblioteca dinâmica este disponível.

ETAPAS PARA EXECUTAR A SIMULAÇÃO

Depois de ter criado a biblioteca dinâmica contendo a sub-rotina personalizada de Fortran, pode-se executar a simulação usando o arquivo *higee2.dll* obtido nas etapas anteriores.

- Selecionar *Run | Reinitialize* (ou dar click em *Shift – F5*) e dar click em *OK* duas vezes para limpar dados de corridas anteriores.
- Ir para a folha de *Block | User Transport Subroutines* e digitar *USRMTRFC* no campo *Name* na área de *Mass Transfer Subroutine*, de modo que *Aspen Plus*[®] saiba qual é o nome da nova sub-rotina (Figura 4.8).

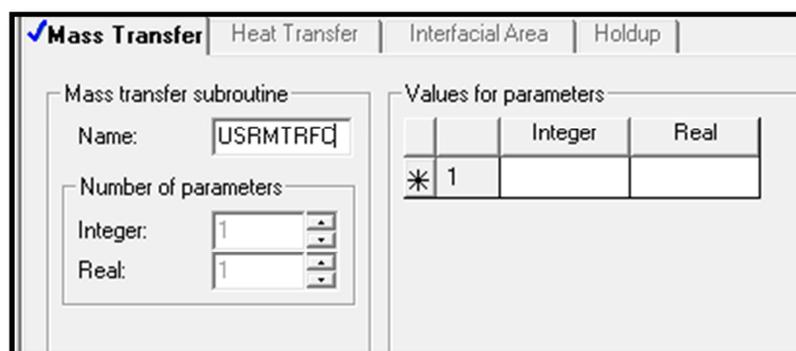


Figura 4.8 - Janela da área de Mass Transfer Subroutine

- Desde o menu de *Aspen Plus*, selecionar *Run | Settings*.
A caixa de dialogo *Run Settings* aparecerá (Figura 4.9).
- No campo *Linker Options* na área dos arquivos *Miscellaneous* digitar o diretório até *higee2_loc_dll.opt*, de modo que *Aspen Plus* saiba o nome do arquivo contendo a localização da biblioteca que contém a sub-rotina personalizada. Este arquivo DLOPT deve estar em *Aspen Plus Working Folder*.

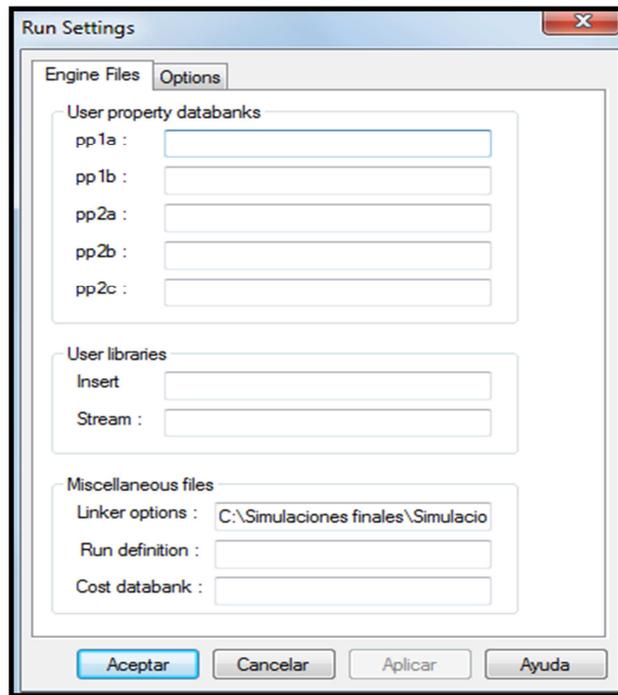


Figura 4.9 - Caixa de dialogo *Run Settings*

5. Dar click em *OK*
6. Executar a simulação.

4.1.2. Método de cálculo para os coeficientes de transferência de calor

Para o coeficiente de transferência de calor foi usado o método de Chilton e Colburn que calcula os coeficientes de transferência de calor a partir dos coeficientes de transferência de massa binária (Taylor e Krishna, 1993). A analogia de Chilton-Colburn é representada na seguinte equação:

$$St_H Pr^{2/3} = St_Sc^{2/3} \quad (4.2)$$

Onde, St_H corresponde ao número de Stanton para a transferência de calor, Pr o número de Prandtl, St o número de Stanton e Sc o número de Schmidt, estes números adimensionais são dados pelas expressões (4.3), (4.4), (4.5) e (4.6), respectivamente:

$$St_H = \frac{h}{\bar{\rho} C_p \bar{u}} \quad (4.3)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{M \lambda^*} \quad (4.4)$$

$$St = \frac{\bar{k}}{\bar{u}} \quad (4.5)$$

$$Sc = \frac{\mu}{M \bar{\rho} \bar{D}} \quad (4.6)$$

Arranjando a Equação 4.2 obtém-se que os coeficientes de transferência de calor (h) podem ser calculados a partir dos coeficientes de transferência de massa binários, para cada uma das fases, segundo as Equações 4.7 e 4.8:

$$h^L = \bar{k}^L \bar{\rho}^L C_p^L \left(\frac{\lambda^L}{\bar{\rho}^L C_p^L \bar{D}^L} \right)^{2/3} \quad (4.7)$$

$$h^V = \bar{k}^V \bar{\rho}^V C_p^V \left(\frac{\lambda^V}{\bar{\rho}^V C_p^V \bar{D}^V} \right)^{2/3} \quad (4.8)$$

Onde \bar{k} é o coeficiente de transferência de massa médio (m/s); $\bar{\rho}$ a densidade molar (Kmol/m³); C_p a capacidade calorífica molar específica (J/KmolK); λ a condutividade térmica (W/mK); e \bar{D} a difusividade media (m²/s).

4.2. Simulação da coluna de destilação HIGEE para o sistema ideal benzeno-cumeno (avaliação)

Os parâmetros iniciais como vazão de alimentação, frações molares, pressão, relação de refluxo, vazões de vapor do refeedor e as dimensões do equipamento foram obtidos da literatura (Agarwal *et al.*, 2010) para a validação da simulação devido a que não se conta com dados experimentais deste sistema.

O sistema benzeno-cumeno foi escolhido para a validação da simulação pelo fato de ter um comportamento ideal e dispor de informação dos parâmetros de desenho e as condições operacionais, além de ter as correlações dos coeficientes de transferência de massa da fase líquida e da fase vapor fornecidos pelo trabalho de Agarwal *et al.* (2010). A fração molar de benzeno no produto de topo será o dado de saída a comparar entre o resultado de simulação y o fornecido na literatura para obter o porcentagem de erro da simulação.

O sistema binário foi modelado usando a equação NRTL como modelo de atividade para a fase líquida, para detalhes de incorporação, pois o sistema é ideal e a Lei de Raoult poderia ser usada, e para a fase vapor foi usado o modelo ideal devido a que se trabalha com pressões baixas. Uma alimentação equimolar benzeno-cumeno de 100 kmol/h a 70 °C será destilada para que as impurezas dos leves (benzeno) e dos pesados (cumeno) em, respectivamente, os fundos e destilado seja de 0,1 mol% cada. A pressão de operação da coluna é um pouco acima da pressão atmosférica de 1,5 atm.

A razão de refluxo operacional escolhida foi 0,375 (1,5 vezes a taxa de refluxo mínimo), sendo a razão de refluxo mínima para a separação desejada pequena (0,25), devido à diferença grande do ponto de ebulição dos componentes. As especificações das condições de operação e os detalhes de *design* são apresentados na Tabela 4.3a.

Tabela 4.3 - Condições de operação e de *design* da unidade HIGEE para o sistema Benzeno-Cumeno

(a) Condições de operação para o sistema Benzeno-cumeno		
Alimentação: Benzeno (C ₆)-Cumeno (C ₉)	Vazão	100 Kmol/h
	Fração molar	0,5 C ₆ ; 0,5 C ₉
	Temperatura	70 °C
	Pressão	1,5 atm
Separação desejada	Leve em destilados	99,9
	Leve no fundo	0,001
Razão de refluxo	R_{min}	0,25
	$R_{op} (1,5 R_{min})$	0,375
Vazões de entrada	Vazão de refluxo	18,75 Kmol/h
	Vazão de vapor	68,75 Kmol/h
(b) <i>Design</i> da unidade HIGEE		
Velocidade rotacional: 900 rpm		
Dimensões	r_i	0,08 m
	r_o	0,29 m
	r_{feed}	0,19 m
	H	0,29 m

Tendo em vista a relativa facilidade da separação, uma única RPB com refluxo central e alimentação fora do centro é projetada. O projeto da coluna usada para a separação do sistema benzeno-cumeno com alimentação intermediária pode ser observado na Figura 2.6. A seção de enriquecimento corresponde à distância compreendida desde a periferia interna (raio interno) do RPB até a zona de alimentação, e a seção de esgotamento é a distância compreendida desde a zona de alimentação até a periferia exterior (raio externo) do RPB, sendo estas distâncias de 10,5 cm cada. Os detalhes do projeto da unidade HIGEE são fornecidos na Tabela 4.3b. A velocidade de rotação foi de 900 rpm para garantir que a velocidade de vapor esteja embaixo da inundação, ou seja, que esteja dentro da faixa de validade da correlação utilizada.

4.3. Simulação da coluna de destilação HIGEE para o sistema etanol-água

Para simular o sistema etanol-agua foi utilizada uma alimentação de 470 kg/h com 0,45 de fração mássica de etanol a 60°C, 2,5 de relação de refluxo, pressão de operação de 1 atm, e velocidade de rotação de 1000 rpm. Os parâmetros iniciais, a dimensão da coluna e a velocidade rotacional foram tomados da literatura (Wang *et. al.*, 2011), a fim de garantir que a coluna opere em condições de não inundação. As especificações das condições de operação da unidade HIGEE são apresentadas na Tabela 4.4a.

Tabela 4.4 - Condições de operação e de *design* da unidade HIGEE para o sistema etanol-água

(a) Condições de operação para o sistema Etanol-água		
Alimentação:	Vazão	470 Kg/h
	Fração mássica	0,45 C ₂ H ₆ O
	Temperatura	60°C
	Pressão	1 atm
Separação desejada	Leve em destilado	0,95
	Leve no fundo	0,05
Razão de refluxo	<i>R_{op}</i>	2,5
Vazões de entrada	Vazão de destilados	222 Kg/h
(b) <i>Design</i> da unidade HIGEE		
Velocidade rotacional: 1000 rpm		
Dimensões dois rotores	<i>r_i</i>	0,1 m
	<i>r_o</i>	0,4 m
	<i>H</i>	0,08 m

Duas unidades RZB (dois rotores) foram requeridas para o processo de destilação contínua do sistema etanol-água, sendo o primeiro rotor correspondente à seção de enriquecimento e o segundo rotor à seção de esgotamento, assim, a alimentação é feita no segundo rotor (seção de esgotamento) e o refluxo é enviado para o primer rotor (seção de enriquecimento). Os detalhes de *design* da unidade HIGEE

para dois rotores são apresentados na Tabela 4.4b. A Figura 4.10 apresenta um esboço simplificado de uma RZB com dois rotores em uma única carcaça.

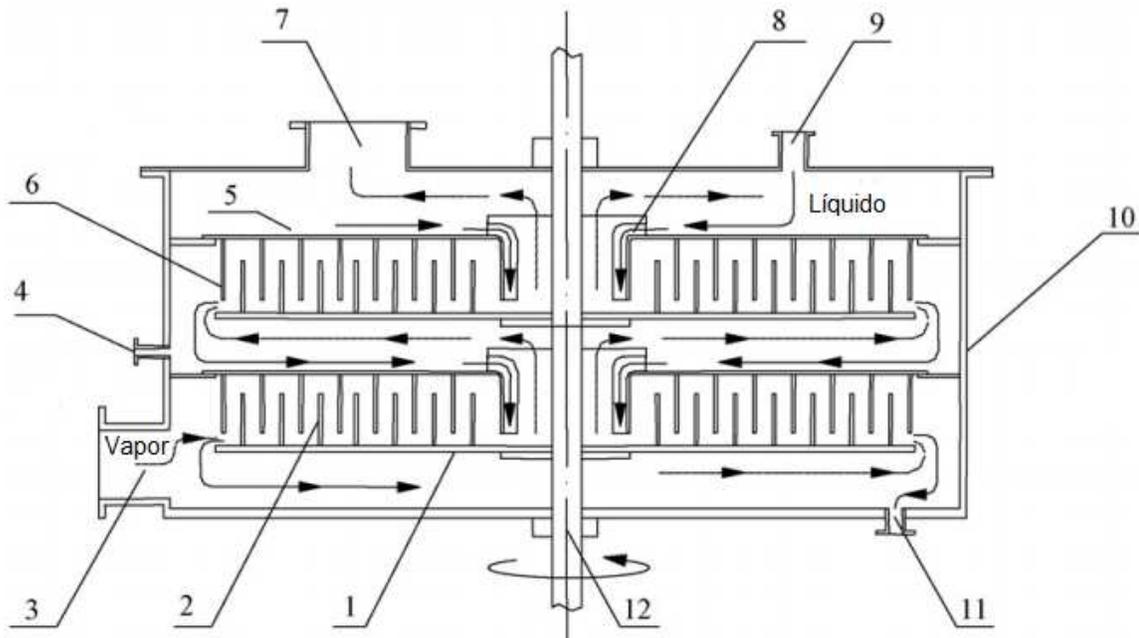


Figura 4.10 - Esquema simplificado de uma RZB (*rotating zigzag bed*) com um eixo vertical e dois rotores em uma única carcaça. 1-disco rotativo 2-chicana rotativa 3-entrada de vapor 4- entrada da alimentação 5-disco estacionário 6- chicana estacionária 7- saída de vapor 8-tubo guia 9-entrada de refluxo 10- carcaça do rotor 11- saída de líquido 12-eixo rotativo (adaptado de Wang *et al.*, 2008a).

Uma seleção entre os modelos termodinâmicos NTRL e UNIQUAC foi realizada para obter aquele modelo de atividade para a fase líquida que melhor representasse o sistema. A seleção consistiu em comparar as composições do componente volátil em cada uma das fases calculadas pelo modelo e os dados experimentais fornecidos pela literatura (Lee *et al.*, 1983). Para a fase vapor foi usado o modelo ideal devido a se trabalhar com pressões baixas.

4.4. Comparação da coluna HIGEE com colunas convencionais para os sistemas em estudo

Para fins de comparação os dois sistemas estudados foram simulados com o projeto de coluna convencional. O primer sistema (benzeno-cumeno) foi simulado com uma coluna de pratos e o segundo sistema (etanol-água) com uma coluna com recheio. O projeto de coluna convencional de estágios para a mesma separação de benzeno-cumeno consiste em 18 estágios com eficiência de Murphree de estágio de 70% e um diâmetro de 1,16 m da coluna. O projeto de coluna convencional com recheio para a mesma separação de etanol-água consiste em uma coluna com recheio de 0,4 metros de diâmetro e 11 metros de altura.

Em conclusão, aplicando-se a metodologia proposta neste trabalho conseguiu-se simular uma coluna de destilação de alta eficiência no simulador *Aspen Plus*[®], a qual não se encontra disponível dentro de suas operações unitárias devido a se tratar de uma configuração não convencional.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo serão apresentados os resultados obtidos e a análise conforme a metodologia descrita no capítulo anterior para a simulação do processo de destilação em colunas com recheio rotativo, usando as misturas binárias benzeno-cumeno (caso de estudo I, para validar) e etanol-água (caso de estudo II, sistema estudado). Além disso, será apresentada a comparação da coluna HIGEE com a coluna convencional para as duas misturas.

5.1 Determinação do modelo termodinâmico para o sistema etanol-água

Para uma boa representação de um sistema por meio de um modelo termodinâmico é necessário fornecer uma ampla gama de dados de propriedades termodinâmicas e fisicoquímicas o quanto necessário dos compostos usados no processo, para atingir uma simulação confiável. O estudo desta dissertação de mestrado envolve os sistemas benzeno-cumeno e etanol-água. As propriedades dos componentes usados para a simulação são apresentadas no Apêndice II.

Um composto pode ser caracterizado por meios das ferramentas do software *Aspen Plus*[®] V7.2. As propriedades e os parâmetros necessários para processo simulado podem ser introduzidos pelo usuário ou podem ser calculados por meio de equações, métodos de estimação de propriedades e correlações incorporadas no simulador, em caso de dados experimentais que não se encontrem disponíveis. Os compostos usados neste trabalho foram caracterizados usando as ferramentas do software, devido a que os sistemas estão na base de dados do simulador.

A caracterização do sistema é essencial para entender o comportamento dos componentes nas colunas de destilação, portanto a utilização de modelos termodinâmicos apropriados para representar o sistema é de grande importância na simulação de processos.

Com o propósito de avaliar a precisão de estimativa dos dados de equilíbrio utilizando os modelos termodinâmicos presentes no simulador *Aspen Plus*[®], foram pesquisados na literatura dados experimentais de equilíbrio para o sistema etanol-água, o qual é o caso de estudo deste trabalho. A Tabela 5.1 mostra os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário etanol-água consultados no trabalho de Lee *et al.* (1983).

Tabela 5.1 - Dados experimentais das frações molares do componente mais volátil para o sistema etanol-água a 1 atm.

Sistema etanol-água		
Temperatura (°C)	Fração molar de etanol Fase líquida	Fração molar de etanol Fase vapor
94,3	0,021	0,199
91,9	0,033	0,272
90,0	0,05	0,353
87,3	0,085	0,411
86,1	0,105	0,458
85,2	0,125	0,488
84,7	0,135	0,484
81,8	0,315	0,571
81,6	0,321	0,572
80,6	0,406	0,619
80,2	0,408	0,625
79,5	0,556	0,675
79,2	0,602	0,695
79,1	0,643	0,713
78,6	0,689	0,741
78,3	0,805	0,814
78,3	0,926	0,917
78,2	0,987	0,985

A Tabela 5.2 mostra os dados de frações molares estimados pelo simulador *Aspen Plus*[®], utilizando os modelos de coeficientes de atividade UNIQUAC e NRTL para o sistema em estudo. A fase vapor foi considerada ideal.

Tabela 5.2 - Dados fornecidos pelo simulador para o sistema etanol-água a uma atmosfera de pressão (X = fração molar de etanol na fase líquida e Y = fração molar de etanol na fase vapor)

X	etanol-água	
	Y NRTL	Y UNIQ
0,000	0,0000000	0,0000000
0,050	0,3301712	0,3284060
0,100	0,4458045	0,4429792
0,150	0,5040535	0,5005126
0,200	0,5396568	0,5358864
0,250	0,5648546	0,5612504
0,275	0,5753810	0,5719687
0,300	0,5850967	0,5819289
0,325	0,5942920	0,5914079
0,350	0,6031874	0,6006143
0,375	0,6119537	0,6097086
0,400	0,6207260	0,6188168
0,425	0,6296133	0,6280402
0,450	0,6387054	0,6374616
0,475	0,6480775	0,6471509
0,500	0,6577944	0,6571680
0,525	0,6679130	0,6675659
0,550	0,6784845	0,6783927
0,575	0,6895563	0,6896932
0,600	0,7011728	0,7015101
0,625	0,7133771	0,7139233
0,650	0,7262507	0,7268887
0,675	0,7397499	0,7404979
0,700	0,7539668	0,7547941
0,725	0,7689463	0,7698227
0,750	0,7847352	0,7856314
0,775	0,8013829	0,8022708
0,800	0,8189419	0,8197953
0,825	0,8374684	0,8382632
0,850	0,8570228	0,8577375
0,875	0,8776702	0,8782867
0,900	0,8994812	0,8999849
0,925	0,9225325	0,9229129
0,950	0,9469073	0,9471590
0,975	0,9726967	0,9728195
1,000	1,0000000	1,0000000

Em seguida, estes dados foram comparados com os resultados fornecidos pelo simulador (Figura 5.1), utilizando os modelos de coeficiente de atividade UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) e NRTL (*Non-Random Two Liquid*). Observando-se a Figura 5.1, pode-se concluir que os dois modelos termodinâmicos podem representar muito bem o sistema azeotrópico etanol-água.

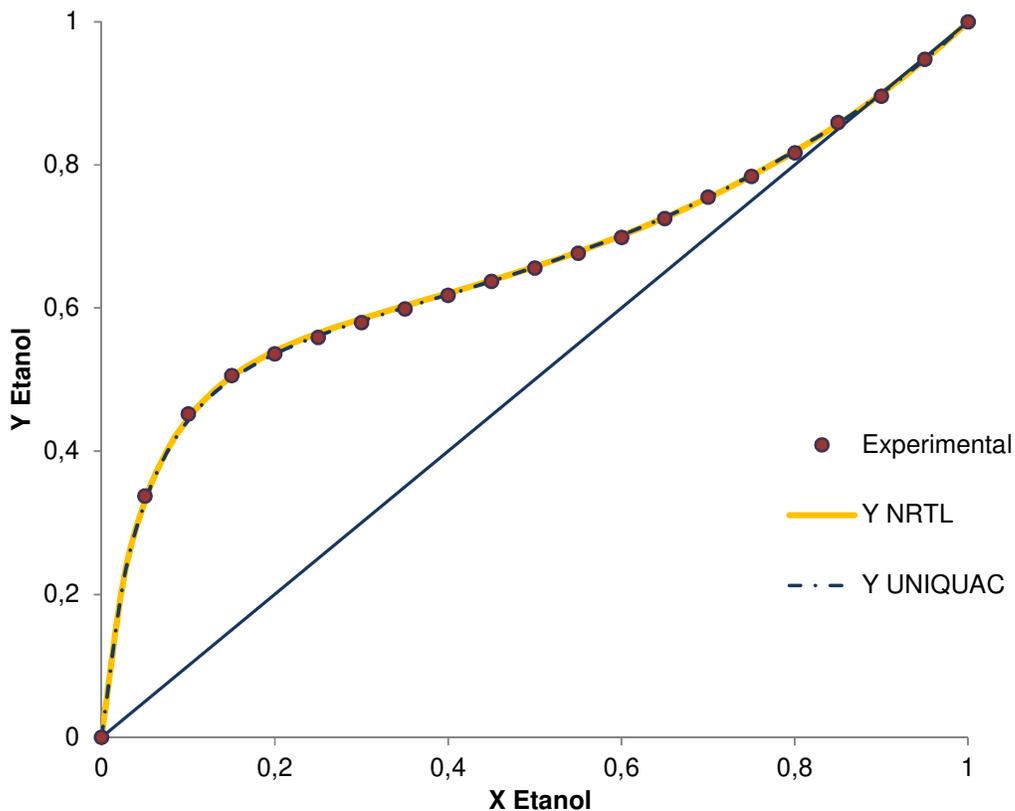


Figura 5.1 - Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água

Assim, o modelo termodinâmico escolhido para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida foi o NRTL. Esta avaliação da predição do modelo foi feita para garantir uma descrição adequada do equilíbrio de fases do sistema, antes de iniciar a simulação.

Como o processo de destilação é conduzido com maior frequência à pressão constante, o diagrama binário de fração molar de etanol (T x-y) foi obtido pelo simulador *Aspen Plus*[®] V 7.2 usando o modelo termodinâmico escolhido (NRTL) para realizar as simulações. Na Figura 5.2 é apresentado o diagrama T-x-y para o sistema etanol-água a uma pressão constante de 101325 Pa.

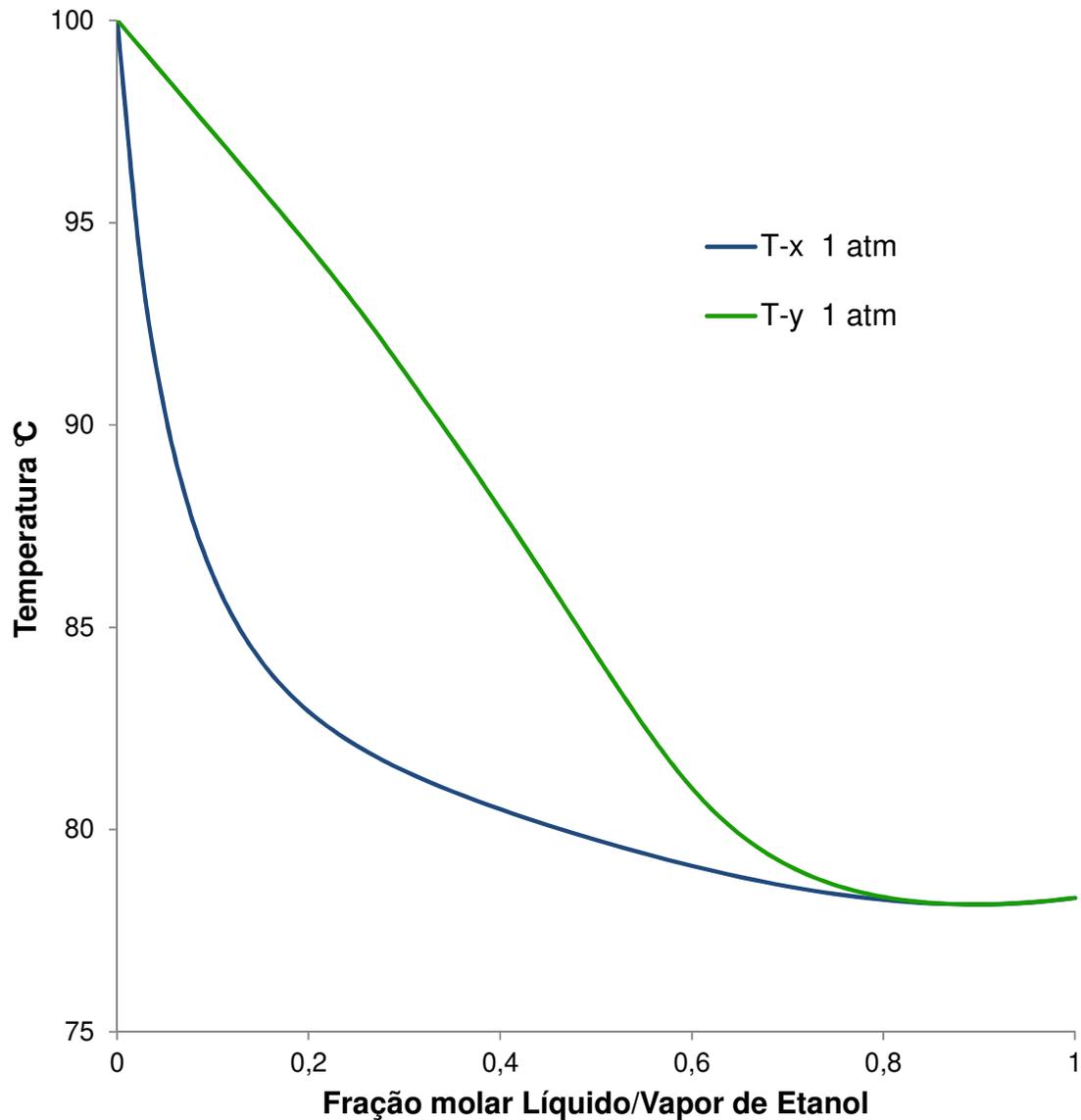


Figura 5.2 - Diagrama T-x-y do sistema Etanol-Água

Na Figura 5.1 pode-se observar a formação do azeótropo para o sistema etanol-água; neste caso mistura com ponto de ebulição mínimo. Para uma composição maior a 0,894, a curva xy cruza a diagonal, tal como representado na Figura 5.3, obtida ampliando a Figura 5.1 na zona do azeótropo. Neste ponto, x é igual a y (0,894), sendo as curvas de composição do líquido e do vapor tangentes no ponto azeotrópico a uma atmosfera de pressão (Figura 5.2), ou seja, um líquido em ebulição desta composição produziria um vapor de exatamente a mesma composição, portanto, o líquido não muda sua composição durante o processo de destilação.

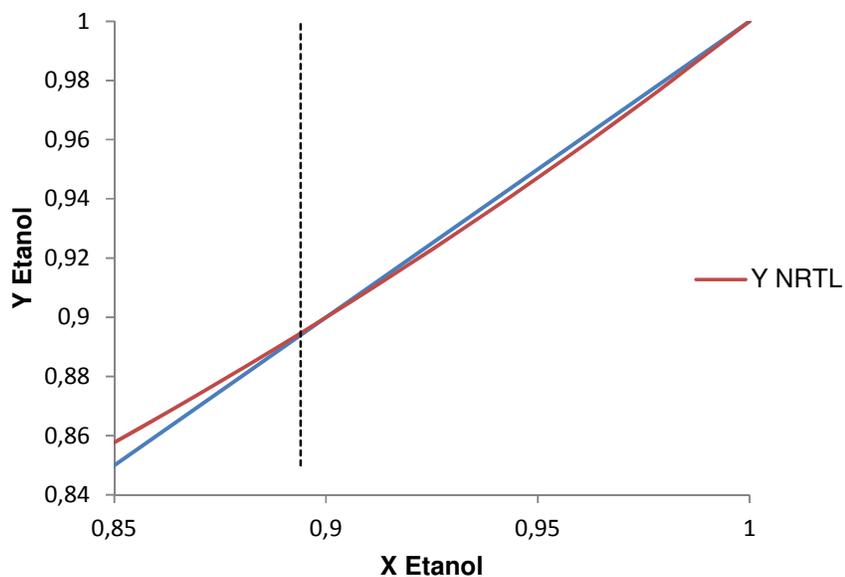


Figura 5.3 - Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água, perto do ponto azeotrópico

Na Figura 5.1, pode-se observar que para misturas com pouco etanol, a curva xy está longe da diagonal $x=y$, o que significa que a volatilidade relativa etanol-água é elevada. Para misturas com maior concentração de etanol, a volatilidade relativa diminui e a curva aproxima-se à diagonal. A direita do azeótropo, a curva xy situa-se abaixo da diagonal.

O azeótropo etanol-água é encontrado a 89,4% em mol, 78,2 °C e a uma atmosfera de pressão. A presença do azeótropo dificulta a separação completa por meio de métodos ordinários de destilação, o que sugere a utilização de processos de separação alternativos. A composição azeotrópica e seu ponto de ebulição mudam com a pressão; em alguns casos, mudando-se a pressão pode-se eliminar o azeotropismo do sistema. Para o sistema etanol-água, o azeotropismo desaparece a pressões menores de 70 mm Hg (Treybal, 1999).

Devido à azeotropia do sistema etanol-água, a coluna de destilação não convencional (HIGEE) promove uma concentração da mistura até pontos próximos do azeótropo, porque esta coluna melhora a transferência de massa, mas não modifica o equilíbrio líquido-vapor. Por esse motivo, este tipo de tecnologia pode aumentar a eficiência de separação, mas não quebrar o azeótropo.

5.2 Simulação da coluna de destilação HIGEE para o sistema ideal benzeno-cumeno (avaliação)

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos e a análise da simulação da coluna de recheio rotativo para o sistema ideal benzeno-cumeno. Antes de apresentar os resultados da simulação serão apresentadas as considerações adotadas para a implementação do processo não convencional no simulador de processos *Aspen Plus*[®].

Para a implementação da coluna HIGEE no ambiente de simulação, baseou-se em alguns trabalhos da literatura (Agarwal *et al.*, 2010; Chandra *et al.*, 2005; Rajan, 2008 e Reddy *et al.*, 2006) devido ao fato de que não se conta com dados experimentais. Para a separação, foi usado o módulo *radfrac* do *model library* do simulador. Este modelo rigoroso permite simular todos os tipos de operações de separação de múltiplos estágios (pratos ou segmentos de recheio). Uma representação gráfica da conectividade do modelo *radfrac* no simulador é apresentada na Figura 5.4.

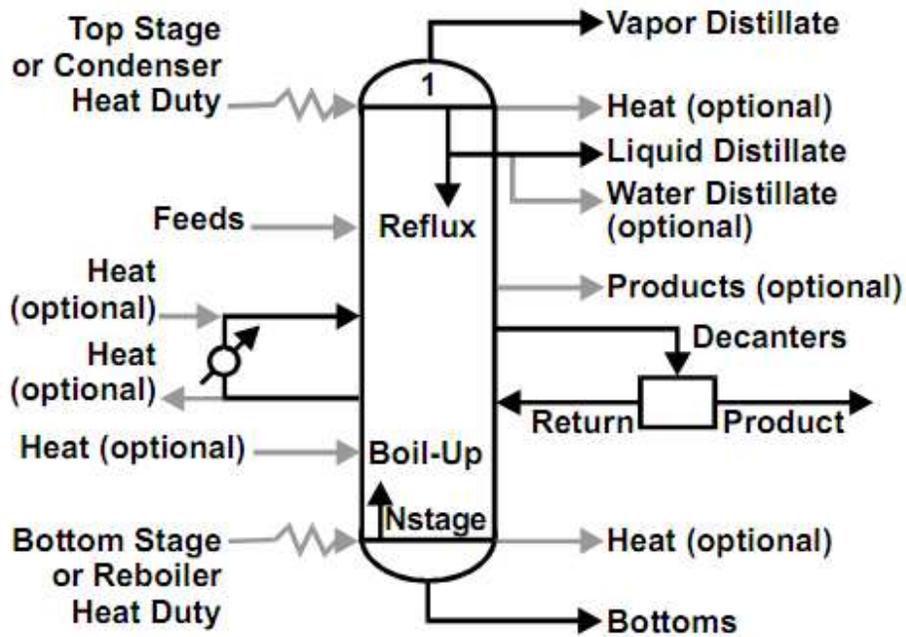


Figura 5.4 - Fluxograma de conectividade do Modelo *Racfrac* em *Aspen Plus*[®] (*Aspen Plus* library, V7.2)

A coluna HIGEE é um conceito de coluna novo, porém, não está disponível como operação unitária no simulador. Para poder simular este novo conceito foi necessário usar o tipo de cálculo *Rate-Based*, o que obtém estimativas mais realistas usando a modelagem de não equilíbrio. Esta modelagem considera as equações de transporte que descrevem os fenômenos de transferência de massa e de energia e assume que o equilíbrio ocorre unicamente na interface líquido-vapor. Na Tabela 5.3 pode-se observar o modelo escolhido para a simulação da coluna HIGEE no simulador comercial *Aspen plus*[®].

Tabela 5.3 - Modelo escolhido para a simulação da coluna HIGEE

Modelo	Descrição	Propósito	Uso
RateFrac	Destilação Rate-based	Executa avaliação rigorosa e desing para colunas simples e múltiplas. Baseada nos cálculos de não equilíbrio. Não requer eficiência e HEPTs.	Colunas de destilação, absorvedores sistemas reactivos, strippers, unidades de integração de calor, aplicações do petróleo, tais como unidades de petróleo e vácuo, combinação de absorvedores-stripper.

A coluna HIGEE é um processo intensificado de transferência de massa, contudo pode-se trabalhar com colunas muito pequenas em comparação com colunas convencionais de destilação. Para poder ver o efeito da velocidade de rotação (diminuição do tamanho pelo aumento da eficiência de transferência de massa) esta modelagem (não equilíbrio) permite simular a coluna HIGEE como uma operação baseada na taxa de transferência de massa.

Para se trabalhar com o conceito de não equilíbrio, é necessário usar vários tipos de correlações para se ajustar ao desempenho real do equipamento de separação (Eckert e Vaněk, 2001). Como a força centrífuga gera uma maior área de contato entre as fases e, assim, uma maior eficiência de transferência de massa foi necessária introduzir correlações dos coeficientes de transferência de massa medidos experimentalmente para uma coluna de destilação de alta gravidade (HIGEE). A simulação foi feita na faixa de validade das correlações dos coeficientes de transferência de massa introduzidas no simulador. As correlações experimentais dos coeficientes de transferência de massa são mostradas na Tabela 4.1.

Para obter resultados consistentes na simulação, parâmetros reais de projeto da coluna HIGEE, como altura do rotor, tipo de recheio, raio interno e externo do rotor, velocidade de rotação, devem ser conhecidos e somente assim os coeficientes de transferência de massa podem ser estimados. Além dos parâmetros de projeto, os fluxos são importantes na modelagem de não equilíbrio, pois estes afetam tanto os coeficientes de transferência de massa como a hidráulica da coluna (Lee e Dudukovic, 1998).

Depois de escolhido o modelo de cálculo *rate-based* e introduzido os coeficientes de transferência de massa por meio de sub-rotinas em Fortran, foi feito o estudo dos componentes puros e da mistura binária usada na simulação. As propriedades físico-químicas dos componentes usados nesta simulação são apresentadas no Apêndice II. O diagrama de equilíbrio xy obtido pelo simulador para a mistura benzeno-cumeno usando o modelo termodinâmico NRTL é apresentado na Figura 5.5. Na figura, pode-se observar que a curva de equilíbrio está bem afastada da diagonal $x=y$, o que significa que a volatilidade relativa benzeno-cumeno é elevada. O contrario acontece com a mistura etanol-água.

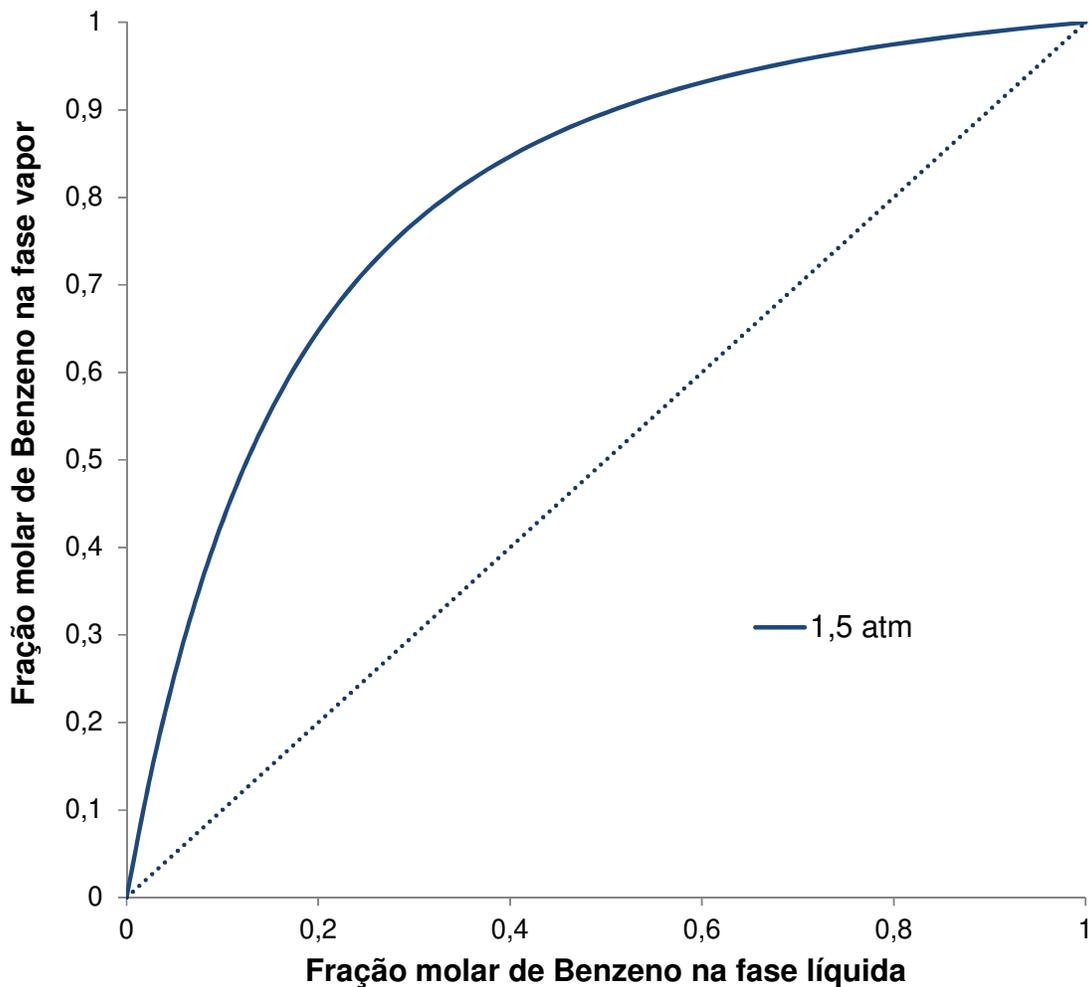


Figura 5.5 - Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema Benzeno-Cumeno

Este aumento da distância entre a curva de equilíbrio e a diagonal mostra que este sistema tem uma maior facilidade de separação por destilação com uma diferença do ponto de ebulição de 78 °C à pressão atmosférica. Devido ao fato de que esta mistura não apresenta complicação para a separação, foi escolhida para ser usada no estudo e validação da coluna HIGEE.

O diagrama binário T x-y obtido pelo simulador para o sistema benzeno-cumeno a 1,5 atm usando o modelo termodinâmico NRTL é apresentado na Figura 5.6. Nesta figura, pode-se ver que as curvas de ponto de bolha e de ponto de orvalho não são tangentes em nenhum ponto, ou seja, não apresenta azeótropo, mostrando ser um sistema com comportamento ideal.

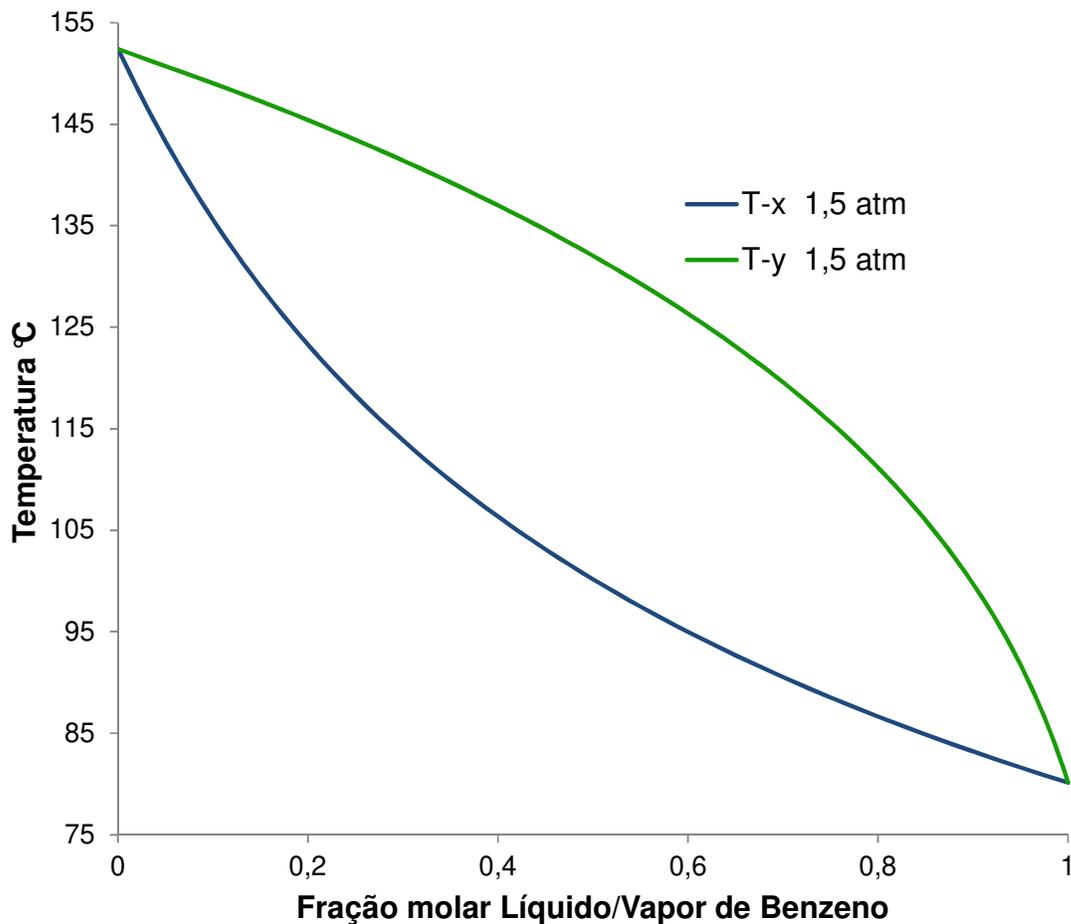


Figura 5.6 - Diagrama T x-y do sistema Benzeno-Cumeno

Como dito na metodologia, a coluna de destilação de alta eficiência (HIGEE) foi simulada a partir da modificação da modelagem de uma coluna de destilação convencional com recheio no simulador *Aspen plus*[®], porém, a diferença entre o raio externo r_0 e o raio interno r_i , e a altura do recheio na coluna HIGEE é representada pela altura e o diâmetro de uma coluna convencional com recheio, respectivamente. Isto foi assumido devido a que a distância de contato entre as duas fases encontra-se entre r_i e r_0 , e a capacidade (medida da quantidade de vapor e líquido que pode ser passada em contracorrente pelo rotor) da coluna está na altura em uma coluna HIGEE.

Para obter uma maior precisão na obtenção de dados de saída da simulação o recheio foi dividido em 100 volumes diferenciais (segmentos de recheio), encontrando-se que um maior número de segmentos de recheio não fornece mudanças significativas nos resultados. A coluna de destilação com recheio rotativo possui uma distância radial de 0,21 metros, ou seja, uma altura empacotada de 21 cm com um diâmetro interno de 16 cm. A posição de alimentação da coluna foi a 0,185 m de raio (metade da coluna 10,5 cm). O tipo de recheio utilizado no trabalho de Agarwal *et al.* (2010) é espuma metálica de Ni-Cr com área superficial específica de 2500 m²/m³ e porosidade de 0,9.

Na área de trabalho de *Aspen Plus*[®] (*flowsheet*) foi inserida uma única coluna *RadFrac*, a qual é dividida em duas seções de 10,5 cm. Uma operando como seção de retificação e outra como seção de esgotamento. Na Figura 5.7 é apresentado o projeto da coluna HIGEE com alimentação intermediária e a sua respectiva representação na área de trabalho *RadFrac* do simulador *Aspen Plus*[®]. Foi escolhida condensação total de destilado no seu ponto de bolha e o tipo de refeedor termossifão com vapor de recirculação. O exercício de validação da simulação desenvolvida em *Aspen Plus*[®] para o processo HIGEE, apresentada nesta dissertação, foi realizado com os dados obtidos por Agarwal *et al.* (2010) que desenvolveram um trabalho de projeto do equipamento HIGEE sob as seguintes considerações e dados de construção e operação conforme descrito na Tabela 5.4, sendo o objetivo dos autores obter uma pureza de produto de topo (correspondente à corrente de destilado) igual a 0,999.

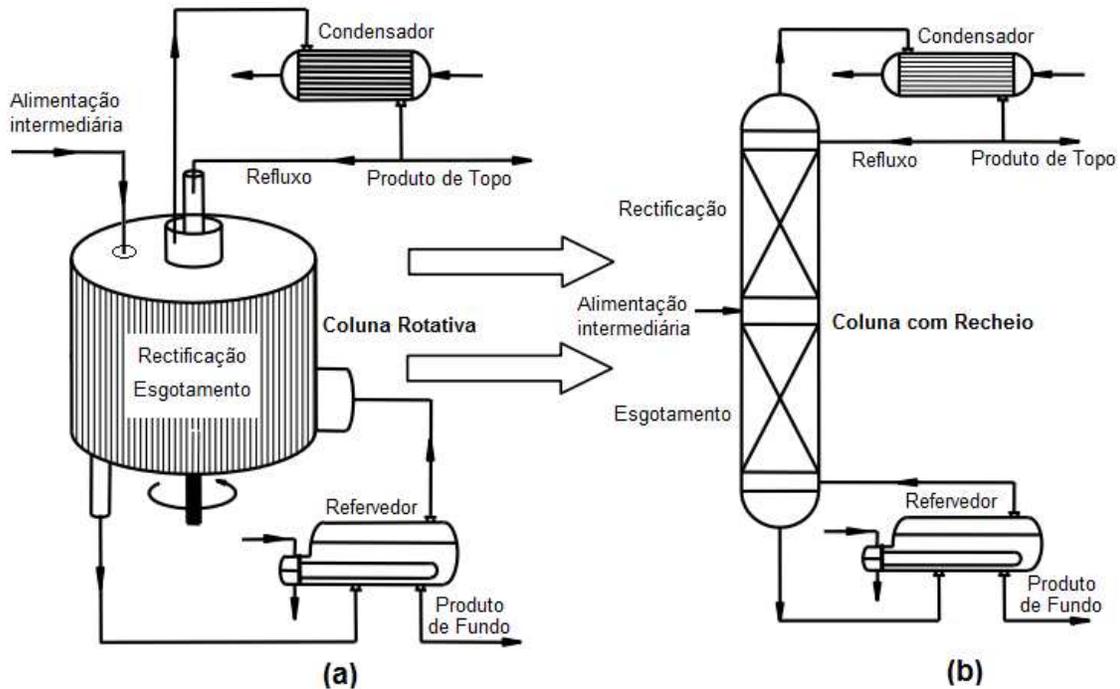


Figura 5.7 - (a) Coluna HIGEE com um rotor e alimentação central – (b) coluna convencional com recheio assumida no simulador

Tabela 5.4 - Condições de operação e dimensões da unidade HIGEE

Especificações e características da coluna HIGEE

Corrente de entrada

Temperatura (°C)	70
Vazão total (Kmol/h)	100
Fração molar de benzeno	0,5
Fração molar de cumeno	0,5

Especificações de operação

Pressão (atm)	1,5
Vazão de refluxo (Kmol/h)	18,75
Vazão de vapor no refeedor (Kmol/h)	68,75
Razão de refluxo	0,375

Características dimensionais

Velocidade rotacional (rpm)	900
Raio interno (m)	0,08
Raio externo (m)	0,29
Raio da alimentação (m)	0,19
Altura do rotor (m)	0,29

A coluna é alimentada com uma composição equimolar de benzeno-cumeno a 70 °C e 1,5 atm. Nestas condições a alimentação encontra-se como líquido sub-resfriado como é observado na Figura 5.6. Os componentes usados neste estudo foram de tipo convencional, a partir dos quais o simulador realiza a estimativa das propriedades dos compostos às condições dadas. A Tabela 5.5 apresenta a categoria dos componentes usados na avaliação da coluna HIGEE.

Tabela 5.5 - Categoria dos componentes da mistura Benzeno-Cumeno no simulador

Componente	Tipo	Nome	Categoria	Fórmula
Benzeno	Convencional	Benzeno	Hidrocarboneto Aromático	C ₆ H ₆
Cumeno	Convencional	Isopropilbenzeno	Hidrocarboneto Aromático	C ₉ H ₁₂

Na Tabela 5.6 são reportados os resultados fornecidos pelo simulador para as correntes do topo (destilado) e do fundo, da simulação da coluna HIGEE para o sistema benzeno-cumeno. Nesta tabela, pode-se observar que a fração molar conseguida de benzeno no produto de topo é 0,990, dado muito similar à fração molar obtida no trabalho de Agarwal *et al.*, 2010 (0,999). A porcentagem de erro do dado obtido pelo simulador com o dado da literatura foi menor que 1 %, mostrando que a simulação tem boa concordância com o valor dado na literatura. Os resultados da simulação mostraram que a coluna de destilação de alta gravidade HIGEE pode ser simulada no software *Aspen Plus*[®] aplicando-se a metodologia proposta neste trabalho.

Tabela 5.6 - Resumo dos resultados gerados pelo simulador para as correntes de processo da coluna HIGEE no sistema benzeno-cumeno

	Alimentação	Produto de Topo Destilado	Produto de Fundo
Temperatura (°C)	70,0	94,3	167,0
Pressão (atm)	1,5	1,5	1,5
Fração de Vapor	0	0	0
Fluxo Molar (kmol/s)	0,028	0,014	0,014
Fluxo Mássico (kg/s)	2,754	1,091	1,664
Fluxo Mássico (kg/s)			
BENZENO	1,085	1,074	0,011
CUMENO	1,669	0,016	1,653
Fração Mássica			
BENZENO	0,394	0,985	0,006
CUMENO	0,606	0,015	0,994
Fluxo Molar (kmol/s)			
BENZENO	0,014	0,014	<0,001
CUMENO	0,014	<0,001	0,014
Fração Molar			
BENZENO	0,500	0,990	0,010
CUMENO	0,500	0,010	0,990

As Figuras 5.8 e 5.9 representam os perfis de fração molar dos componentes na fase vapor e na fase líquida, respectivamente, dentro da coluna HIGEE para o sistema benzeno-cumeno sob as condições de operação e dados de entrada mostrados na Tabela 5.4. Na Figura 5.8 pode-se observar que a fase vapor é enriquecida de benzeno à medida que se atinge ao raio interno do recheio na coluna, caso contrário ao observado para o cumeno.

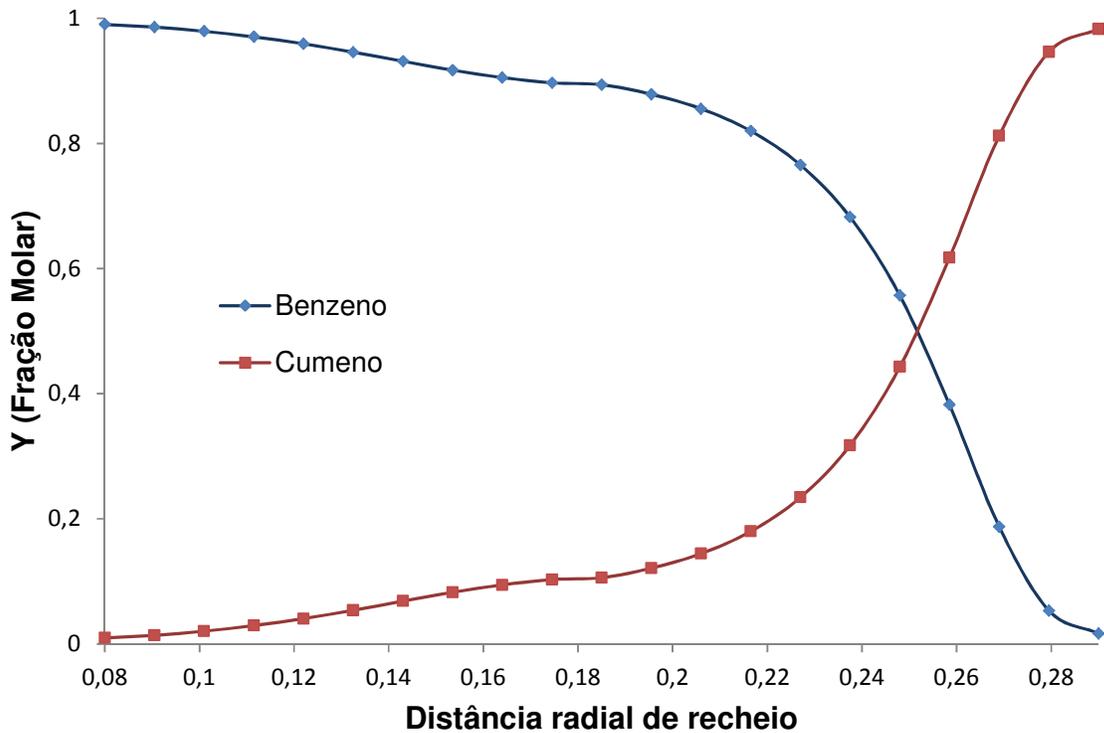


Figura 5.8 - Perfil de concentração da fase vapor na coluna HIGEE

No perfil de fração molar na fase líquida (Figura 5.9), pode-se ver que a entrada da alimentação na coluna (0,185 m), proporciona um aumento da composição do benzeno. Isto é devido ao fato da alimentação ter uma composição de benzeno maior a que possuía a seção de recheio. Também a figura mostra que a composição do benzeno a 0,08 m (raio interno) foi próxima de um, confirmando que quase todo o benzeno que ingressou saiu pelo centro do rotor (raio interno).

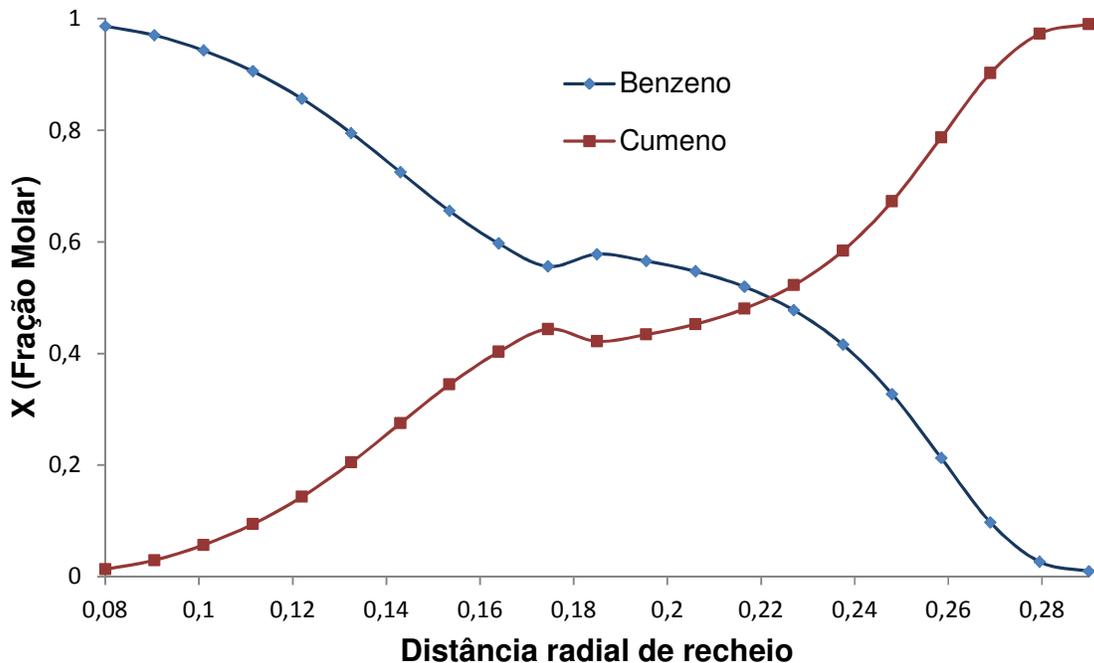


Figura 5.9 - Perfil de concentração da fase líquida na coluna HIGEE

A Figura 5.10 apresenta o perfil de temperatura e os fluxos molares de vapor e líquido na coluna HIGEE. Na figura, pode-se observar que o fluxo molar do vapor permanece praticamente constante na coluna, com tendência a aumentar à medida que percorre o recheio (em direção ao centro do rotor). Uma pequena diminuição do fluxo de vapor é apresentada na seção de alimentação devido a que a alimentação tem uma temperatura menor que a temperatura da seção.

O fluxo molar de líquido aumenta à medida que percorre o recheio (em direção à periferia do rotor), com um aumento significativo no ingresso da alimentação (0,185 m), mostrando que a corrente que ingressa influencia consideravelmente o fluxo molar de líquido, mas não muito o fluxo molar de vapor devido a corrente de alimentação estar na fase líquida.

O perfil de temperatura apresentou uma temperatura próxima ao ponto de ebulição do benzeno no raio interno, e uma próxima ao ponto de ebulição do cumeno no raio externo, confirmando que pelo topo sai benzeno e no fundo cumeno quase

puros. Também se pode observar na Figura 5.10 uma pequena flutuação no perfil de temperatura na seção de alimentação, devido à alimentação ingressar a uma temperatura menor a que possuía a seção anterior à alimentação.

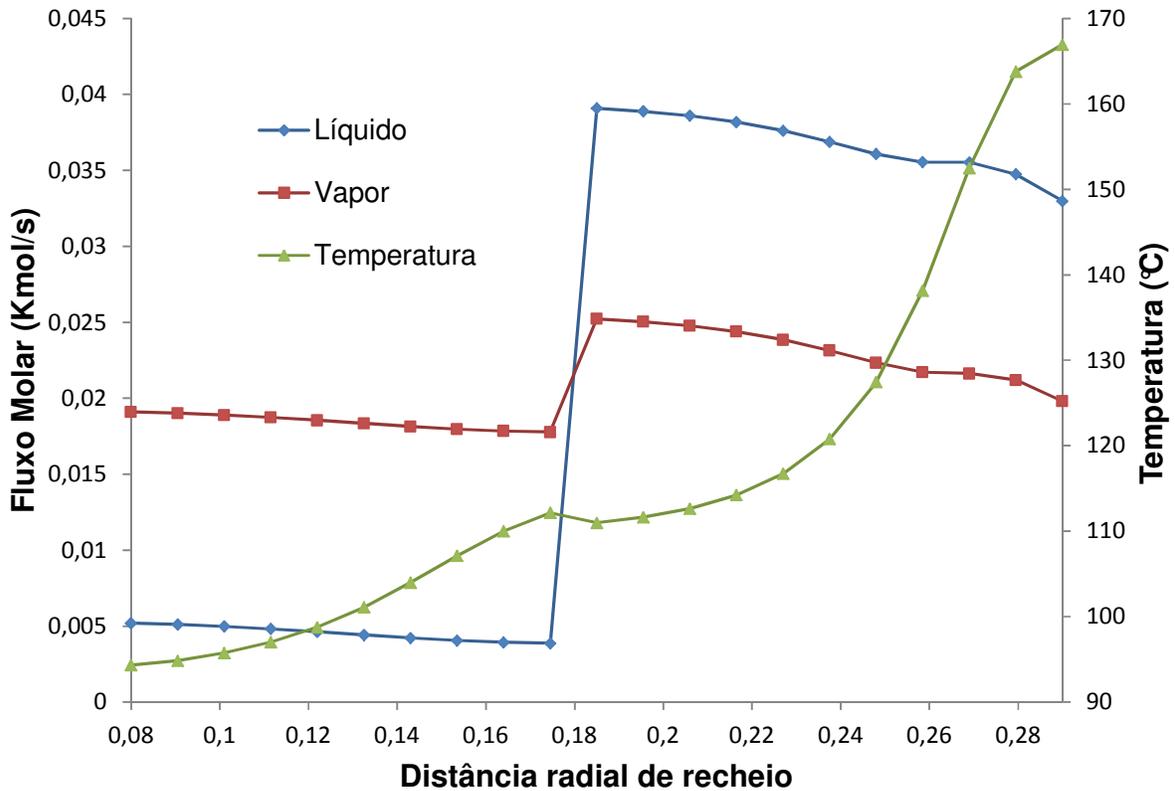


Figura 5.10 - Perfil de fluxo molar de líquido, fluxo molar de vapor e temperatura na coluna HIGEE

Para fins de comparação, e com o objetivo de demonstrar a intensificação do processo em colunas HIGEE, esta foi comparada com uma coluna convencional de pratos para a separação da mistura benzeno-cumeno. Na Tabela 5.7, é reportado o projeto de uma coluna convencional com o fim de obter a mesma pureza do produto na coluna HIGEE a 900 rpm e nas mesmas condições operacionais e dados de entrada usados anteriormente (Tabela 5.4).

Para obter a separação desejada é requerida uma coluna convencional de 18 pratos com uma eficiência de Murphree de 70%. A altura da seção de estágios, usando um espaço de estágios de 0,6096 m é 10,4 m. O diâmetro da coluna do módulo de dimensionamento de *Aspen Plus*[®] é 1,16 m, dando um volume de 11 m³ para a seção de estágios.

Na Tabela 5.7, pode-se observar que o consumo energético da coluna HIGEE é similar ao consumo energético no condensador e no refeedor de uma coluna convencional de pratos, devido que foram usadas as mesmas vazões de entrada nas duas colunas simuladas. A única diferença está no consumo adicional necessário para girar o rotor (recheio), o qual é muito pequeno em comparação com o consumo gerado pelo condensador e refeedor. A potência requerida pelo motor foi de 4,65 kw para a coluna HIGEE no sistema benzeno-cumeno.

Tabela 5.7 - Comparação dimensional entre uma coluna HIGEE e uma coluna convencional

	Benzeno-Cumeno	
	Coluna HIGEE	Coluna convencional (pratos)
Diâmetro (m)	0,58	1,16
Altura total (m)	0,29	10,4
Volume (m ³)	0,077	11
Relação de altura (-)		~0,03
Relação de volume (-)		~0,007
Q _{condensador} (kW)	578	575
Q _{refeedor} (kW)	979	979
Q _{motor} (kW)	4,65	-
HEPT (m)	0,017	-

O consumo de potência em uma HIGEE foi calculado usando dois termos diferentes, como mostrado na Equação 5.1. O primeiro termo aborda as perdas por atrito (devido a os rolamentos) e o segundo termo aborda a potência necessária para girar a coluna HIGEE (Gudena *et al.*, 2012).

$$P_{motor} = 1,2 + 0,0011\rho_L r_o^2 \omega^2 L \quad (5.1)$$

Nesta equação r_o é o radio externo (m), ω velocidade angular (rad/s) e L a vazão do liquido (m^3/s). A potencia requerida pelo rotor está em função de duas variáveis decisivas em colunas rotativas com recheio (raio externo e velocidade angular).

Comparando as dimensões, pode-se observar uma redução considerável na altura e volume usando a coluna HIGEE. A diminuição do tamanho deste equipamento reduz o custo do projeto de acordo com o objetivo da intensificação de processos, mostrando ser uma alternativa promissora para o processo de destilação contínuo.

5.3 Simulação da coluna de destilação Hige e para o sistema etanol-água

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos e a análise da simulação da coluna HIGEE para o sistema etanol-água, utilizando as considerações adotadas anteriormente para a implementação do processo não convencional no simulador *Aspen Plus*[®]. Os parâmetros iniciais usados na simulação e as dimensões do equipamento são apresentados na Tabela 5.8. Estes dados apresentados foram obtidos de dados experimentais de uma planta farmacêutica usada para separar etanol de água em um processo de destilação contínuo (Wang *et al.*, 2010).

Para esta separação, foi usada uma *rotating packed bed* (RZB-dois rotores), cada rotor com raio externo de 0,4 m e raio interno de 0,1 m cada, dando uma distância radial total (os dois rotores) de 0,6 m com uma altura de recheio de 0,08 m. A coluna foi alimentada a 0,4 m, ou seja, no segundo rotor e o tipo de recheio usado foi espuma metálica (recheio estruturado) de Ni-Cr com área superficial específica de $2500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e porosidade de 0,9. Estes parâmetros do recheio serão usados para calcular o coeficiente de transferência de massa de cada uma das fases envolvidas no sistema etanol-água.

Tabela 5.8 - Condições de operação e dimensões da unidade HIGEE

Especificações e características da coluna HIGEE

Corrente de entrada

Temperatura (°C)	60
Vazão total (Kg/h)	470
Fração mássica de etanol	0,45
Fração mássica de água	0,55

Especificações de operação

Pressão (atm)	1
Vazão de destilados (Kg/h)	222
Razão de refluxo	2,5

Características dimensionais

Velocidade rotacional (rpm)	1000
-----------------------------	------

Para cada rotor

Raio interno (m)	0,1
Raio externo (m)	0,4
Altura do rotor	0,08

Alimentação no segundo rotor

Raio da alimentação (m)	0,4
Distância radial somando os dois rotores	0,6

A coluna é alimentada com líquido subresfriado de composição mássica de etanol de 0,45 e um fluxo mássico de 470 kg/h a 60 °C e 1 atm de pressão. Para a fase líquida foi escolhido o modelo termodinâmico NRTL, o qual representa adequadamente o equilíbrio de fases do sistema; a fase vapor foi assumida ideal ao se trabalhar a pressões baixas. A pressão de operação da coluna foi de 1 atm com velocidade de rotação de 1000 rpm e a razão de refluxo de 2,5.

Na área de trabalho de *Aspen Plus (flowsheet)* foi inserida uma única coluna *RadFrac*, que é dividida em duas seções de 0,3 m. Uma operando como seção de retificação (rotor 1) e outra como seção de esgotamento (rotor 2). Foi escolhida condensação total de destilado no seu ponto de bolha e o tipo de refeedor *Kettle*. Na

Figura 5.11 é apresentado o projeto da coluna HIGEE com dois rotores, sendo alimentada no segundo rotor, além da sua representação na área de trabalho *RadFrac* do simulador *Aspen Plus*[®].

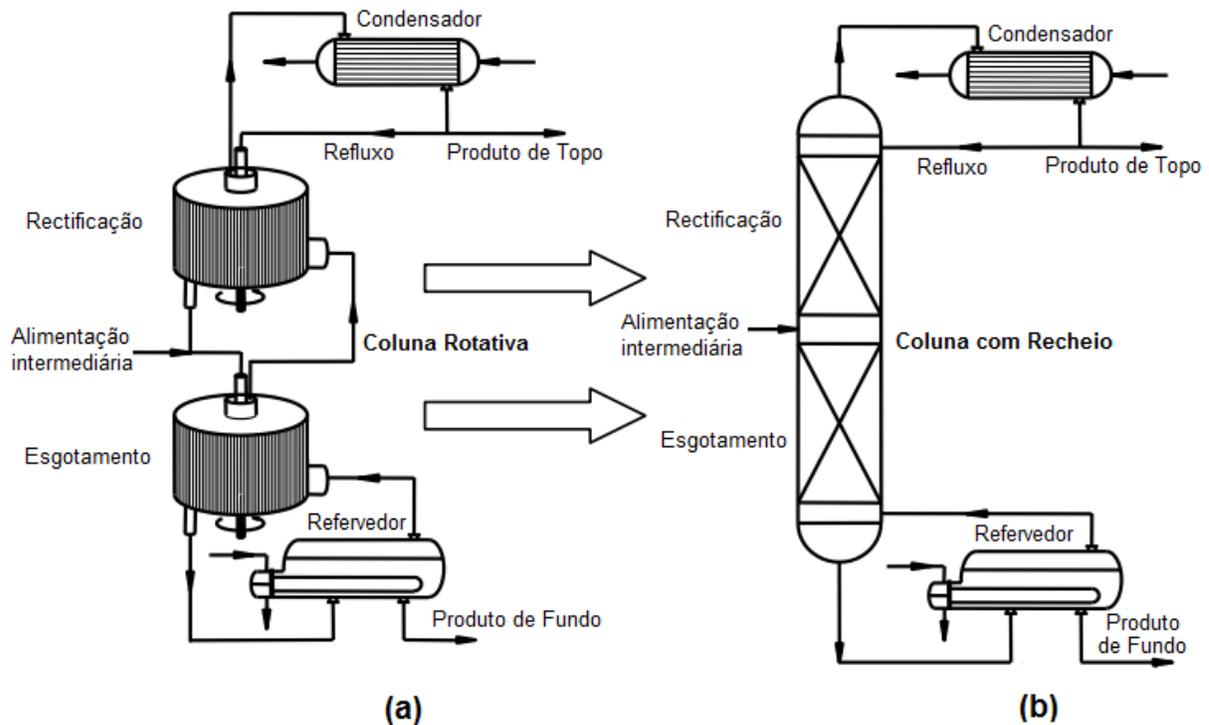


Figura 5.11 - (a) Coluna HIGEE com dois rotores – (b) coluna convencional com recheio assumida no simulador

As condições e os resultados fornecidos pelo simulador para as correntes de topo (destilado) e do fundo, da simulação da coluna HIGEE para o sistema etanol-água, são apresentadas na Tabela 5.9. Nesta tabela, pode-se ver que a simulação atingiu os dados experimentais fornecidos no trabalho de Wang *et al.*, 2010 (fração mássica de 0,950), dando uma fração mássica de etanol no produto de topo de 0,922. A porcentagem de erro do dado obtido pelo simulador com o dado experimental da literatura foi de 3,2 %, mostrando que a simulação tem boa concordância com o valor experimental dado na literatura. Os resultados da simulação mostraram que a coluna de destilação de alta gravidade HIGEE para o sistema etanol-água pode ser bem

representada pelo simulador *Aspen Plus*[®] aplicando-se a metodologia proposta neste trabalho.

Tabela 5.9 - Resumo dos resultados gerados pelo simulador para as correntes de processo da coluna HIGEE no sistema etanol-água

	Alimentação	Produto de Topo Destilado	Produto de Fundo
Temperatura (°C)	60,0	78,3	96,8
Pressão (atm)	1	1	1
Fração de Vapor	0	0	0
Fluxo Molar (kmol/h)	18,94	5,38	13,56
Fluxo Mássico (kg/h)	470,00	221,32	248,68
	Fluxo Mássico (kg/h)		
ETANOL	211,50	204,15	7,35
ÁGUA	258,50	17,17	241,33
	Fração Mássica		
ETANOL	0,450	0,922	0,030
ÁGUA	0,550	0,078	0,970
	Fluxo Molar (kmol/h)		
ETANOL	4,591	4,431	0,160
ÁGUA	14,349	0,953	13,396
	Fração Molar		
ETANOL	0,242	0,823	0,012
ÁGUA	0,758	0,177	0,988

O comportamento do azeótropo para o modelo termodinâmico NRTL foi estudado usando a ferramenta *Aspen Split Analysis*, encontrando-se o azeótropo a 0,9562 e 0,0438 composição em base mássica de etanol e água, respectivamente, a condições de pressão de 1 atm, na temperatura de 78,15 °C. Os resultados da análise são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Análise do azeótropo da mistura etanol-água a 1 atm (Aspen Plus®, V7.2)

Modelo termodinâmico: NRTL		Fases: VAP-LIQ
Componente	Temperatura de ebulição	
Água	100,02 °C	
Etanol	78,31 °C	

Azeótropo		
Componente	Temperatura 78,15 °C	
	Fração Molar	Fração Mássica
Água	0,1048	0,0438
Etanol	0,8952	0,9562

Na Tabela 5.9 pode-se observar no equipamento usado uma fração mássica de etanol no produto de topo de 0,922, muito próximas ao ponto azeotrópico (0,9562) às condições usadas na simulação, mostrando que este equipamento não convencional é um equipamento que aumenta a eficiência de transferência de massa, mas não modifica o equilíbrio líquido-vapor, ou seja, não quebra o azeótropo etanol-água para que a desidratação seja feita por destilação com recheio rotativo (HIGEE).

Os perfis de fração mássica dos componentes na fase vapor e na fase líquida para o sistema etanol-água são mostrados nas Figuras 5.12 e 5.13, respectivamente. Estes perfis foram obtidos nas condições de operação e dados de entrada mostrados na Tabela 5.8. Um aumento na fração mássica de etanol na fase vapor é observado na Figura 5.12, mostrando um enriquecimento do componente mais volátil na medida em que se atinge ao raio interno do recheio.

Na Figura 5.13 é observada uma diminuição da composição de etanol na entrada da alimentação na coluna (0,4 m), devido ao fato da alimentação ter uma composição de etanol menor a que possuía a seção de recheio. Na figura pode-se ver claramente a presença do azeótropo devido a que a fração mássica de etanol a 0,1 m (raio interno) foi próxima a 0,95, ponto azeotrópico às condições de operação (Tabela 5.10).

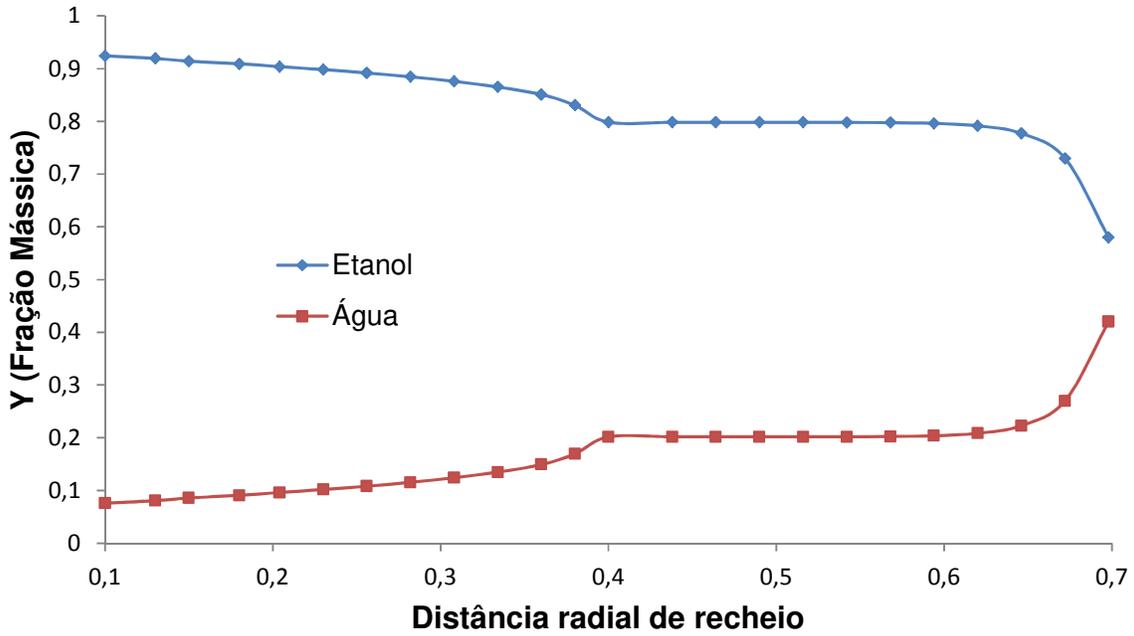


Figura 5.12 - Perfil de concentração da fase vapor na coluna HIGEE

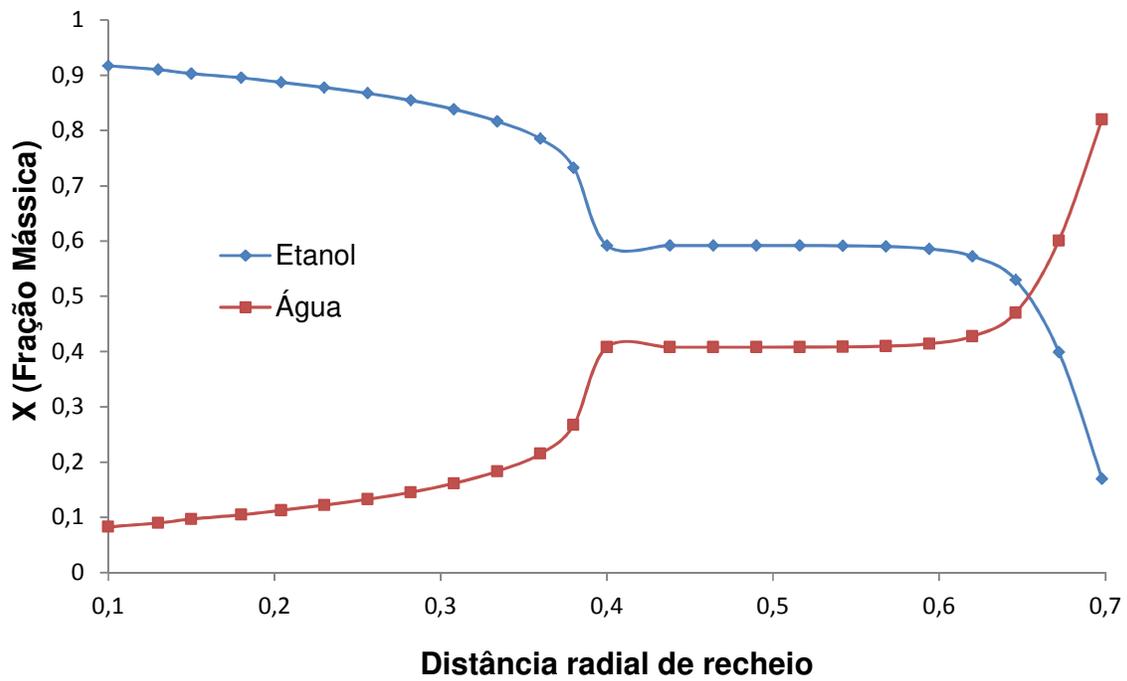


Figura 5.13 - Perfil de concentração da fase líquida na coluna HIGEE

Os perfis de temperatura e os fluxos mássicos de vapor e líquido na coluna HIGEE às condições mostradas na Tabela 5.8 são apresentados na Figura 5.14. No perfil de temperatura foi observada uma flutuação na seção de alimentação devido à diferença de temperatura da alimentação e da seção de alimentação. Na figura, pode-se observar que o fluxo mássico do vapor permanece praticamente constante na coluna, com tendência a aumentar à medida que percorre o recheio. Uma diminuição no fluxo mássico de vapor na seção de alimentação é observada, devido à alimentação diminuir a temperatura da seção.

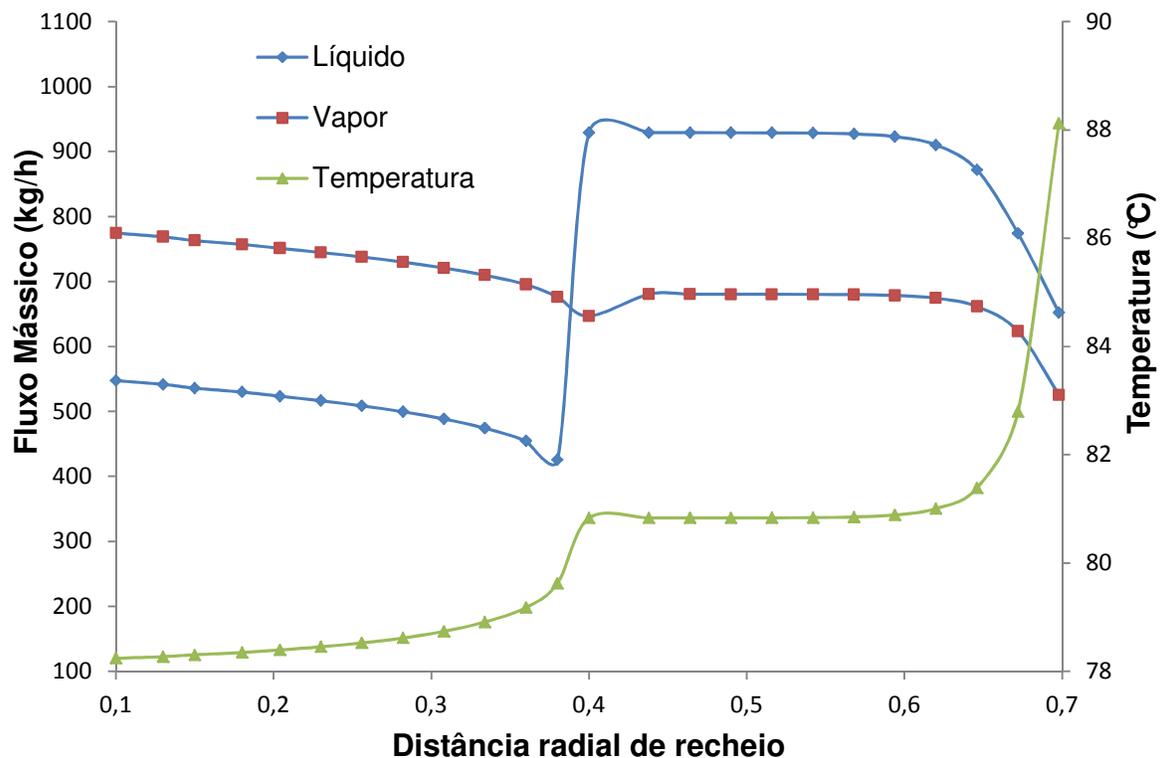


Figura 5.14 - Perfil de fluxo mássico de líquido, fluxo molar de vapor e temperatura na coluna HIGEE

O fluxo mássico de líquido diminui levemente na seção de enriquecimento (rotor 1) e na seção de esgotamento (rotor 2) à medida que percorre o recheio (em direção à periferia do rotor), com um aumento significativo no ingresso da alimentação (0,4 m), mostrando que a corrente que ingressa influencia consideravelmente o fluxo mássico de

líquido, mas não muito o fluxo mássico de vapor devido à corrente de alimentação estar na fase líquida.

5.3.1 Casos de sensibilidade para o sistema etanol-água

Variação da posição de alimentação

Para avaliar a influência da posição da alimentação na concentração mássica de etanol no produto de topo (destilados) e na quantidade de energia requerida tanto no condensador como o refeedor, foram realizadas várias simulações alternando a seção de alimentação. As condições de operação, parâmetros iniciais e as dimensões do equipamento são apresentados na Tabela 5.8. Na Figura 5.15, pode-se observar uma diminuição da quantidade de calor requerido no refeedor e uma diminuição da quantidade de calor a retirar no condensador à medida que a alimentação esta sendo feita a maior distancia radial. Nesta figura é claro que a distancia radial de alimentação (0,4) não é a adequada, devido o maior gasto energético envolvido.

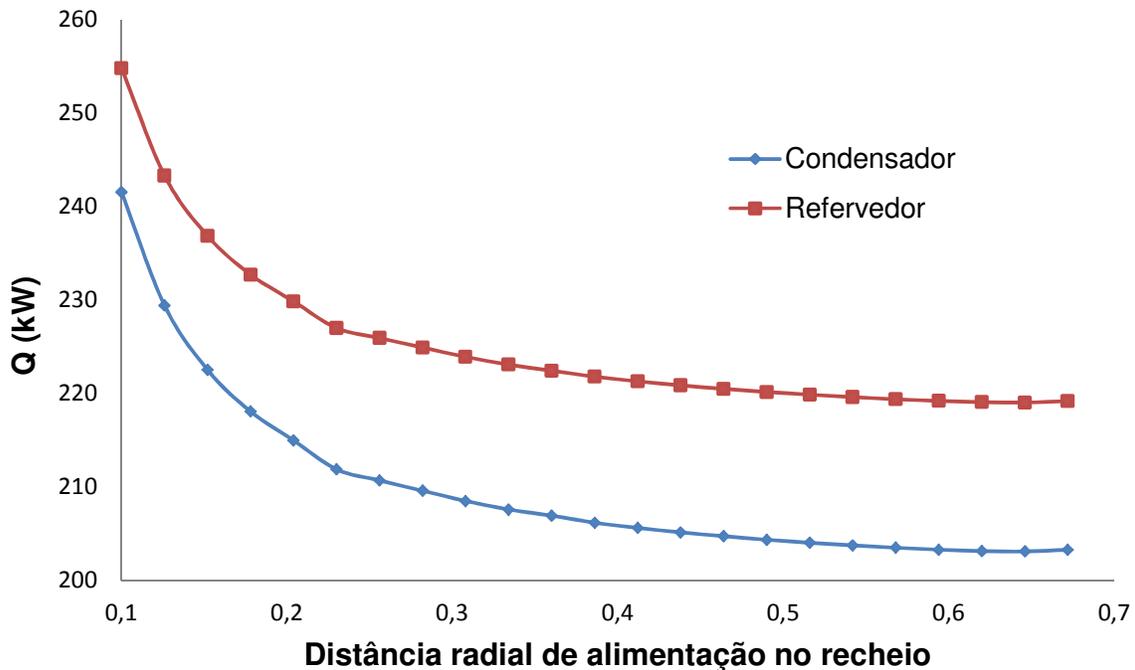


Figura 5.15 - Quantidade de calor Q (kW) em função da distancia radial da alimentação

Na Figura 5.16, pode-se observar um aumento da fração mássica de etanol no produto de topo, mostrando que estes tipos de equipamentos devem ter uma alimentação fora do centro, ou seja, precisam de uma seção de retificação e de uma de esgotamento. Esta alimentação pode ser usando dois rotores como neste caso (etanol-agua) ou projetos de um rotor com alimentação intermediária como o equipamento usado na simulação do sistema benceno-cumeno.

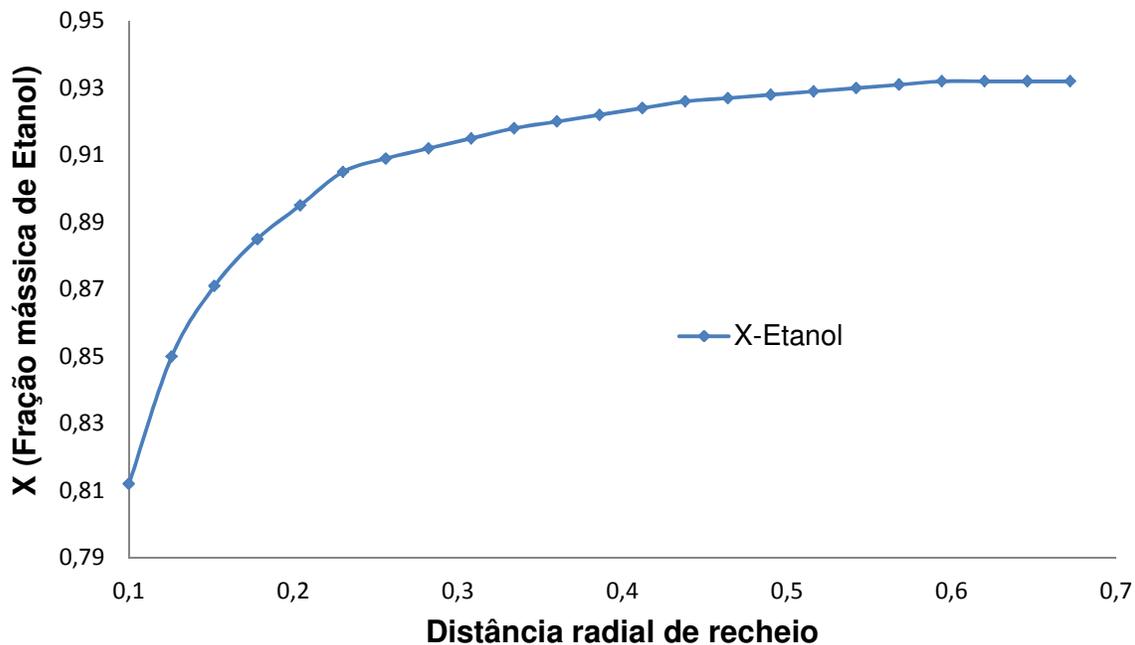


Figura 5.16 - Fração mássica de etanol em função da distância radial da alimentação

Por meio das figuras anteriores, pode-se concluir que a posição de alimentação ideal para esta simulação seria a uma distância radial de 0,54 m, devido a que nesta condição de alimentação obtém-se a maior fração mássica de etanol no produto de topo. Além disso, nessa condição de alimentação obtém-se o menor consumo energético da coluna 219 kW para o refeedor. Na Figura 5.17 apresenta o novo perfil de fração mássica de etanol na fase líquida a uma alimentação de 0,54 m. Nesta figura, pode-se ver que na seção de alimentação a curva não apresenta perturbações como foi observado a uma alimentação a 0,4 m (Figura 5.9), devido a que na alimentação a 0,54

m, a fração mássica de etanol-água é mais próxima da composição na que se encontra a seção.

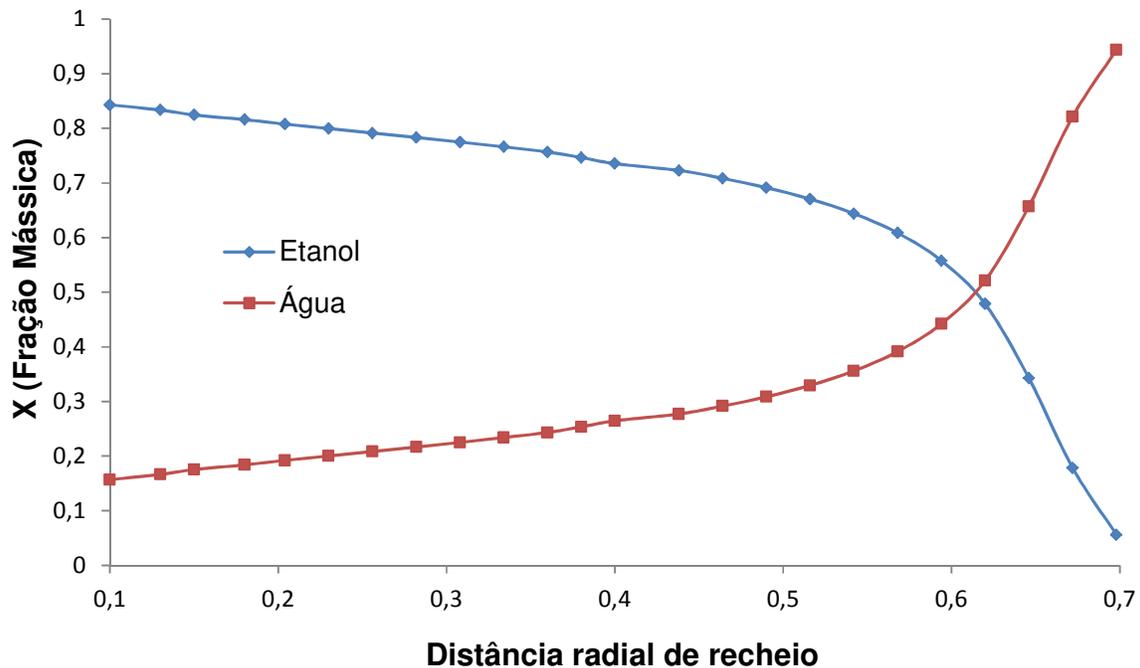


Figura 5.17 - Perfil de concentração da fase líquida na coluna HIGEE

Variação da velocidade rotacional para dois recheios estruturados

A eficiência de separação pode ser apresentada em termos da altura equivalente a um estágio teórico (HEPT), conceito introduzido para permitir a comparação da eficiência entre colunas de recheio e colunas de estágios. A influência da velocidade rotacional e o tipo de recheio na eficiência nas colunas com recheio rotativo foi avaliada realizando simulações nas condições mostradas na Tabela 5.8, trocando a velocidade de rotação (500, 800, 1000 e 1300 rpm) e o tipo de recheio.

A Figura 5.18 resume os resultados de simulação da HEPT como função da velocidade de rotação para dois recheios estruturados com área superficial específica de $2500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ para o recheio I e $1700 \text{ m}^2/\text{m}^3$ para o recheio II, e a porosidade dos recheios foi a mesma 0,9 cada.

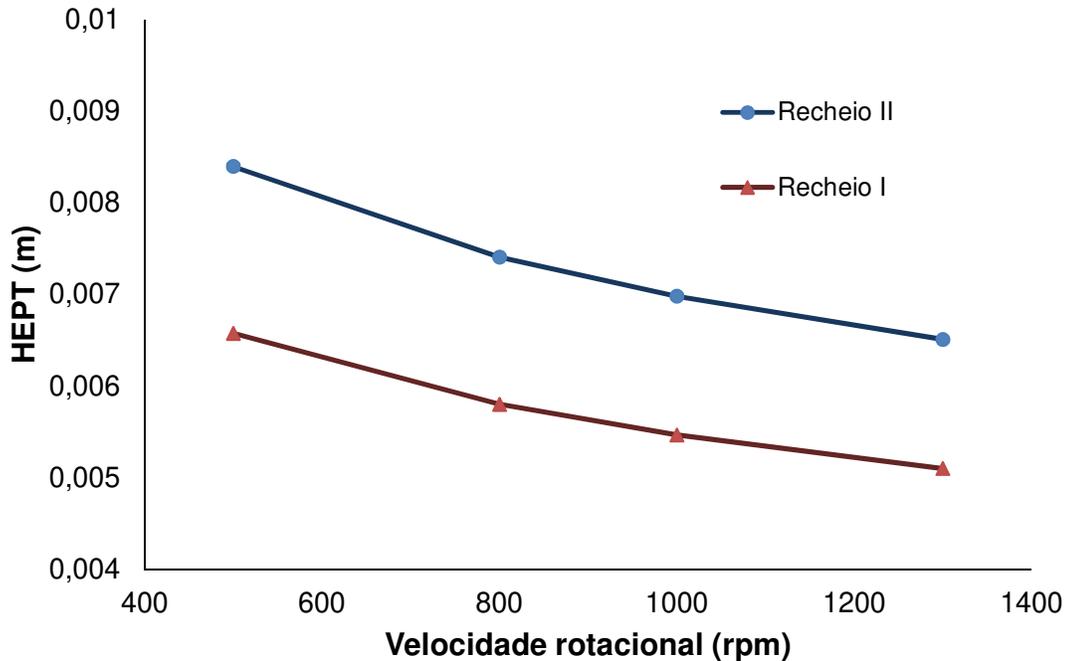


Figura 5.18 - Efeito de ω na HEPT para os recheios ($R = 2,5$, pressão atmosférica)

Como esperado, a eficiência do recheio aumenta (HEPT diminui) com o aumento da velocidade de rotação. Isto pode ser devido a que a força centrífuga fornece um efeito benéfico adicional na transferência de massa nos processos de destilação, aumentando a área de contato entre as fases.

Variação da razão de refluxo para dois recheios estruturados

A análise da variação da razão de refluxo e o tipo de recheio na eficiência de colunas com recheio rotativo consistiu em manter as mesmas condições da Tabela 5.8, mas, trocando a razão de refluxo (1,5; 2; 2,5; e 3) para os dois recheio usados no item anterior.

A Figura 5.19 mostra a variação linear da HEPT com a razão de refluxo (R) a uma velocidade de rotação de 1000 rpm para o recheio I e para o recheio II. Na figura pode-se observar que a HEPT diminui ligeiramente com o aumento da razão de refluxo, implicando que a razão de refluxo não deve ser considerada como uma variável

operacional eficaz para aumentar a eficiência de separação no processo de destilação com recheio rotativo. De acordo com Kister (1992), ambos os recheios aleatórios e estruturados tinham mostrado que as eficiências em refluxo finito são semelhantes às eficiências em refluxo total.

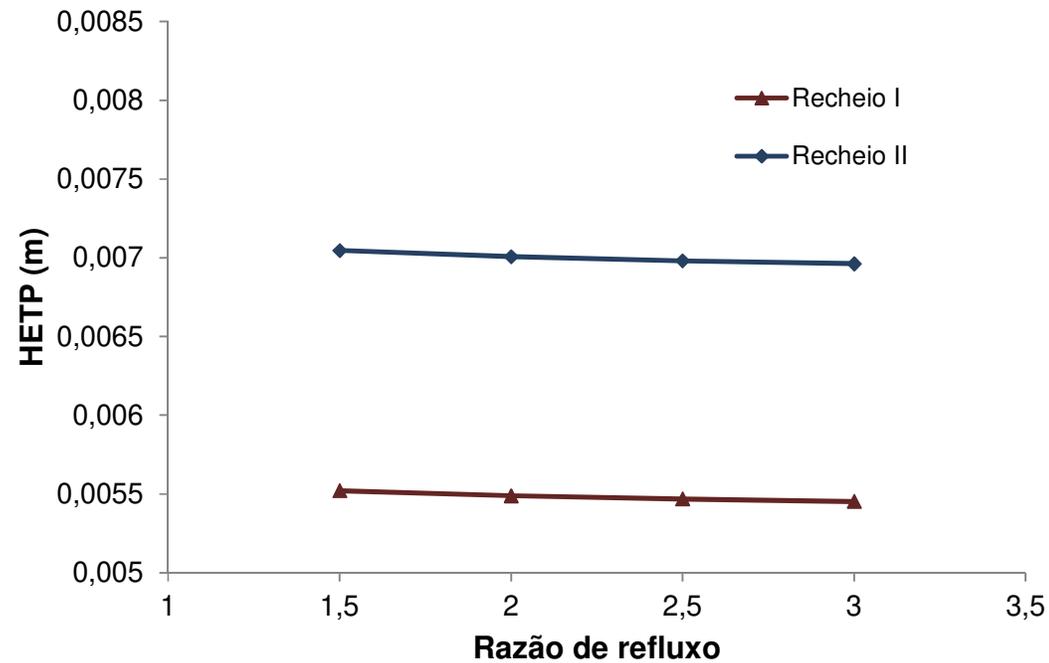


Figura 5.19 - Efeito de R na HEPT para os recheios ($\omega = 1000$ rpm, pressão atmosférica)

Nas Figuras 5.18 e 5.19 pode-se observar que o recheio I apresentou uma maior eficiência de transferência de massa (menor HEPT) em comparação com o recheio II, devido que este recheio tem maior área superficial específica ($2500 \text{ m}^2/\text{m}^3$) a qual melhora a área de contato entre as fases vapor e líquida e porém, incrementa a transferência de massa.

Comparação da coluna HIGEE com o projeto de coluna convencional

Para obter a mesma fração mássica de etanol no produto de topo (coluna HIGEE a 1000 rpm) em uma coluna com recheio convencional nas mesmas condições operacionais, foi necessária uma coluna com recheio de 11 m de altura e 0,56 m de diâmetro. Este diâmetro foi calculado no módulo de dimensionamento *Rate-Based* para obter uma porcentagem de inundação máxima recomendada de 80%. A Tabela 5.11 apresenta as condições de operação e as dimensões das colunas convencional e HIGEE.

Tabela 5.11 – Condições de operação e dimensões da coluna HIGEE e da coluna convencional

Especificações	Coluna HIGEE	Coluna convencional
Corrente de entrada		
Temperatura (°C)	60	60
Vazão total (Kg/h)	470	470
Fração mássica de etanol	0,45	0,45
Fração mássica de água	0,55	0,55
Especificações de operação		
Pressão (atm)	1	1
Vazão de destilados (Kg/h)	18,75	18,75
Razão de refluxo	2,5	2,5
Características dimensionais		
Velocidade rotacional (rpm)	1000	-
Altura total (m)	0,6	11
Diâmetro (m)	0,08	0,56
Recheio		
Tipo de recheio	Espuma metálica Ni-Cr	Raschig metálico
Área superficial específica (m ² /m ³)	2500	400
Porosidade	0,9	0,85

A coluna convencional com recheio foi simulada inserindo na área de trabalho (*flowsheet*) uma coluna *RadFrac* com o tipo de calculo *rate-based*. Foi escolhida

condensação total no seu ponto de bolha e o tipo de refeedor *Kettle*. A alimentação foi feita na metade da coluna e o tipo de recheio foi um *Raschig* metálico com área superficial específica de $400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e porosidade de 0,85. Para determinar o coeficiente de transferência de massa foi escolhida a correlação de Onda *et al.* (1968) e para o coeficiente de transferência de calor a correlação de Chilton e Colburn.

A comparação dimensional entre a coluna convencional com recheio e a coluna com recheio rotativo, para obter a mesma pureza do produto de topo é reportada na Tabela 5.12. Nesta tabela pode-se observar uma grande diferença na eficiência de separação da coluna HIGEE em comparação com a coluna convencional, devido à velocidade de rotação gerar uma maior área de transferência de massa. Além disso, uma similaridade no consumo energético de uma coluna com recheio rotativo e uma coluna com recheio convencional é observada, confirmando que a única diferença está no consumo adicional gerado pelo motor para girar o rotor. A potência requerida pelo motor foi de 1,33 kW para a coluna HIGEE no sistema etanol-água.

Tabela 5.12 - Comparação dimensional entre uma coluna HIGEE e uma coluna convencional com recheio

	Etanol-Água	
	Coluna HIGEE	Coluna convencional
Diâmetro (m)	0,8	0,40
Altura total (m)	0,08	11,0
Volume (m^3)	0,04	1,4
Relação de altura (-)		~0,07
Relação de volume (-)		~0,02
$Q_{\text{condensador}}$ (kW)	206,1	208,6
$Q_{\text{refervedor}}$ (kW)	221,8	224,0
Q_{motor} (kW)	1,33	-
HEPT (m)	0,0055	0,3246

Comparando-se as dimensões das duas colunas com recheio, pode-se ver claramente a redução na altura e volume da coluna HIGEE para processos de destilação, mostrando ser um processo intensificado de transferência de massa. A alta

eficiência de transferência de massa está refletida na diminuição da HEPT de 0,3246 m para 0,0055 m em uma coluna com recheio rotativo (HIGEE).

A eficiência de transferência de massa de uma coluna HIGEE é aumentada com o aumento da velocidade de rotação (ω) e a área superficial específica total do recheio (α_p). Por outro lado, a razão de refluxo (R) não influencia na eficiência de separação. Em conclusão, os resultados mostraram que uma coluna HIGEE permite uma redução considerável na altura e volume em comparação com colunas convencionais, mostrando ser uma alternativa promissora para o processo de destilação contínua.

Em conclusão, neste capítulo foi validada a metodologia implementada para a simulação deste tipo de coluna não convencional no simulador de processos *Aspen Plus*[®]. Além disso, foram apresentadas e comparadas as simulações considerando mudanças na tecnologia dos internos, velocidade de rotação, posição de alimentação e razão de refluxo. A eficiência de transferência de massa foi calculada em função da velocidade de rotação e a razão de refluxo para dois tipos de recheios, encontrando-se um aumento de eficiência de transferência de massa com o aumento da velocidade rotacional, com o aumento da área superficial específica do recheio e com o aumento da razão de refluxo. Os resultados apresentados confirmam a possibilidade de redução do tamanho em relação ao projeto de coluna convencional devido ao aumento da eficiência de transferência de massa neste tipo de colunas com recheio rotativo (HIGEE).

6 CONCLUSÕES

A revisão bibliográfica referente às colunas com recheio rotativo HIGEE permitiu obter todas as configurações existentes sobre esta nova tecnologia, assim como modelos matemáticos que representam o processo e correlações semi-empíricas que foram de grande importância para modelar esta nova configuração não convencional no simulador de processos *Aspen Plus*[®].

O tipo de cálculo *Rate-Based* do módulo RADFRAC de *Aspen Plus*[®] permite realizar a modelagem e simulação da coluna com recheio rotativo HIGEE, levando em consideração a estrutura dos internos e inclusão dos coeficientes de transferência de massa por meio de sub-rotinas para ajustar o comportamento real deste tipo de equipamentos não convencionais e não disponíveis nos simuladores comerciais.

As correlações dos coeficientes de transferência de massa com base em estudos experimentais propostas por Rajan *et al.* (2008) e Reddy *et al.* (2006) para uma coluna HIGEE e medidas em um design RPB *Split*, permitiram obter um bom ajuste dos dados de transferência de massa da literatura, deste tipo de colunas rotativas.

O modelo termodinâmico NRTL foi selecionado para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida na simulação da coluna HIGEE, devido a que este modelo teve uma boa representação termodinâmica dos dados experimentais adquiridos na literatura do equilíbrio líquido-vapor para o sistema azeotrópico etanol-água.

O arranjo desenvolvido para a modelagem da coluna HIGEE pode ser usado para simular colunas com recheio rotativo no software *Aspen Plus*[®], facilitando o estudo e conhecimento do equipamento, como a identificação das variáveis críticas que o governam. A metodologia proposta apresentou excelentes resultados com baixos desvios de dados de simulação com dados encontrados na literatura.

A altura do recheio requerida nas colunas HIGEE é muito menor que a altura necessária em colunas convencionais para obter a mesma separação. Esta tecnologia

mostra ter uma alta eficiência de transferência de massa resultando em equipamentos menores e, porem redução dos custos de projeto de acordo com o objetivo da intensificação de processos.

A eficiência de transferência de massa da coluna HIGEE é aumentada com a velocidade de rotação e a área superficial específica do recheio pelo aumento da área de contato entre as fases. Este aumento da eficiência é devido que a força centrífuga fornece um efeito benéfico na transferência de massa nos processos de destilação, gerando filmes muito mais finos e com maior área interfacial específica.

O uso de simuladores comerciais é de grande ajuda na redução do tempo e custos na projeção ou melhoramento de um processo já existente. Por meio de um estudo de simulação, é possível conduzir rapidamente diferentes cenários de operação para observar o comportamento detalhado do sistema e avaliar estratégias para identificar as condições ótimas de operação. Além disso, a simulação pode ajudar ao entendimento de processos complexos ou novos sobre os quais se tem pouca informação com o intuito de determinar as variáveis mais importantes do processo e a interação entre elas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Simular e otimizar o processo de destilação de colunas com recheio rotativo para diferentes tipos de sistemas destilantes com o intuito de estudar as diferentes variáveis do processo e identificar as variáveis críticas que o governam.

Analisar através de técnicas de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) a influencia de variáveis do processo (taxas de fluxo de líquido, taxas de fluxo de vapor e velocidade rotacional) e parâmetros geométricos (tipo de recheio, área superficial específica, porosidade, altura do rotor, raio interno entre outros) da RPB, no escoamento vapor-líquido e na queda de pressão, devido a complexidade do fluxo de fluidos dentro do rotor neste tipo de colunas.

Realizar uma comparação econômica entre o processo de destilação convencional e o processo de destilação com recheio rotativo HIGEE.

Desenvolver o processo de destilação com recheios rotativos, em escala piloto, com a finalidade de estudar a aplicação destes tipos de colunas em diferentes processos indústrias.

REFERÊNCIAS

ABRAMS, D.; PRAUSNITZ, J. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, v. 21, p. 116-128, 1975.

AFERKA, S.; VIVA, A.; BRUNAZZI, E.; MARCHOT, P.; CRINE, M.; TOYE, D. Tomographic measurement of liquid hold up and effective interfacial area distributions in a column packed with high performance structured packings. *Chemical Engineering Science*, v. 66, p. 3413-3422, 2011.

AGARWAL, L.; PAVANI, V.; RAO, D.; KAISTHA, N. Process intensification in HIGEE absorption and distillation: design procedure and applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.49, p. 10046-10058, 2010.

BAUR, R.; HIGLER, A.; TAYLOR, R.; KRISHNA, R. Comparison of equilibrium stage and nonequilibrium stage models for reactive distillation. *Chemical Engineering Journal*, v. 76, p. 33-47, 2000.

BAUR, R.; TAYLOR, R. KRISHNA, R. Dynamic behaviour of reactive distillation columns described by a nonequilibrium stage model. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 2085-2102, 2001.

BILLET, R.; SCHULTES, M. Predicting mass transfer in packed columns. *Chemical Engineering & Technology*, v.16, p. 1-9, 1993.

BILLET, R.; SCHULTES, M. Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings: updated summary of the calculation method of Billet and Schultes. *Chemical Engineering Research and Design*, v.77, p. 498-504, 1999.

BRAVO, J.; FAIR, J. Generalized correlation for mass transfer in packed distillation columns. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.21, p. 162-170, 1982.

BRAVO, J.; ROCHA, J.; FAIR, J. Mass transfer in gauze packings. *Hydrocarbon Processing*, v.64, p. 91-95, 1985.

BRAVO, J.; ROCHA, J.; FAIR, J. A comprehensive model for the performance of columns containing structured packings. *Hydrocarbon Processing*, v.64, p. 91-95, 1992.

CAN, Ü.; JIMOH, M.; STEINBACH, J.; WOZNY, G. Simulation and experimental analysis of operational failures in a distillation column. *Separation and Purification Technology*, v.29, p. 163-170, 2002.

CHANDRA, A.; GOSWAMI, P.; RAO, D. Characteristics of flow in a rotating packed bed (HIGEE) with split packing. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 4051-4060, 2005.

CHEN, J.; SHAO, L. Mass production of nanoparticles by high gravity reactive precipitation technology with low cost. *China Particuology*, v. 1, p. 64-69, 2003.

CHEN, J.; ZHANG, J.; SHEN, Z.; ZHONG, J.; YUN, J. Preparation and characterization of amorphous cefuroxime axetil drug nanoparticles with novel technology: High-Gravity antisolvent precipitation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 8723-8727, 2006.

CHEN, J.; ZHOU, M.; SHAO, L.; WANG, Y.; YUN, J.; CHEW, N.; CHAN, H. Feasibility of preparing nanodrugs by high-gravity reactive precipitation. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 269, p. 267-274, 2004.

CHEN, Y. Correlations of mass transfer coefficients in a rotating packed bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 1778-1785, 2011.

CHEN, Y.; LIN, C.; LIU, H. Mass transfer in a rotating packed bed with various radii of the bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44 p. 7868-7875, 2005.

CHEN, Y.; LIN, C.; LIU, H. Mass transfer in a rotating packed bed with viscous newtonian and non-newtonian fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 1043-1051, 2005.

CHEN, Y.; LIN, F.; LIN, C.; TAI, C.; LIU, H. Packing characteristics for mass transfer in a rotating packed bed. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 6846-6853, 2006.

DHIMAN, S.; VERMA, V.; RAO, D.; RAO, M. Process intensification in a trickle-bed reactor: Experimental studies. *AIChE Journal*, v. 51, p. 3186-3192, 2005.

ECKERT, E.; VANĚK, T. Some aspects of rate-based modelling and simulation of three-phase distillation columns. *Computers and Chemical Engineering*, v. 25, p. 603-612, 2001.

FAIR, J.; SEIBERT, A.; BEHRENS, M.; SARABER, P.; OLUJIC, Z. Structured packing performance experimental evaluation of two predictive models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 1788-1796, 2000.

FRIDAY, J.; SMITH, B. An analysis of the equilibrium stage separations problem – formulation and convergence. *AIChE Journal*, v. 10, p. 698-707, 1964.

GÓRAK, A.; STANKIEWICZ, A. Intensified reaction and separation systems. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 2, p. 431-451, 2011.

GUALITO, J.; CERINO, F.; CARDENAS, J.; ROCHA, J. Design method for distillation columns filled with metallic, ceramic, or plastic structured packings. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 1747-1757, 1997.

GUDENA, K.; RANGAIAH, G.; LAKSHMINARAYANAN, S. Optimal design of a rotating packed bed for VOC stripping from contaminated groundwater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 835-847, 2012.

GUEDES, B.; FEITOSA, M.; VASCONCELOS, L.; ARAÚJO, A.; BRITO, R. Sensitivity and dynamic behavior analysis of an industrial azeotropic distillation column. *Separation and Purification Technology*, v. 56, p. 270-277, 2007.

HENLEY, E.; SEADER, J. Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering. *Editorial John Wiley & Sons, Inc*, 1981.

HIGLER, A.; CHANDE, R.; TAYLOR, R.; BAUR, R.; KRISHNA, R. Nonequilibrium modeling of three-phase distillation. *Computers & Chemical Engineering*, v. 28, p. 2021-2036, 2004.

HSU, L.; LIN, C. Removal of methanol and 1-butanol from binary mixtures by absorption in rotating packed beds with blade packings. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 190-200, 2011.

HU, T.; WANG, J.; SHEN, Z.; CHEN, J. Engineering of drug nanoparticles by HGCP for pharmaceutical applications. *Particuology*, v. 6, p. 239-251, 2008.

HUANG, K.; LIN, Q.; SHAO, H.; WANG, C.; WANG, S. A fundamental principle and systematic procedures for process intensification in reactive distillation columns. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 49, p. 294-311, 2010.

JAEGER PRODUCTS, INC. The company manufacturer of tower packings, column internals, and specialty trays. Disponível em: www.jaeger.com. Acessado em 03/2011.

JUNQUEIRA, T.; FILHO, R.; MACIEL, M. Simulation of distillation process in the bioethanol production using nonequilibrium stage model. *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 27, p. 735-740, 2009.

KELLEHER, T.; FAIR, J. Distillation studies in a high-gravity contactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 35, p. 4646-4655, 1996.

KING, C. Separation Processes, *Editorial McGraw-Hill*, 1980.

KISTER, H. Distillation Design. *Editorial McGraw Hill*, 1992.

KRISHNAMURTHY, R.; TAYLOR, R. A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes. Part I: Model description and method of solution. *AIChE Journal*, v. 31, p. 449-456, 1985.

LEE, J.; DUDUKOVIC, M. A comparison of the equilibrium and nonequilibrium models for a multicomponent reactive distillation column. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, p. 159-172, 1998.

LEE, J.; POLLARD, J.; COULMAN, G. Ethanol fermentation with cell recycling: computer simulation. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 25, p. 497-511, 1983.

LEWIS, W.; MATHESON, G. Studies in distillation. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 24, p. 494-498, 1932.

LEWIS, W.; WHITMAN, W. Principles of gas absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 16, p. 1215-1220, 1924.

LI, X.; LIU, Y.; LI, Z.; WANG, X. Continuous distillation experiment with rotating packed bed, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 16, p. 656-662, 2008.

LI, Y.; LIU, Y.; ZHANG, L.; SU, Q.; JIN, G. Absorption of NO_x into nitric acid solution in rotating packed bed. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 18, p. 244-248, 2010.

LIN, C.; CHEN, B. Carbon dioxide absorption in a cross-flow rotating packed bed. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 1722-1729, 2011.

LIN, C.; CHEN, Y. Performance of a cross-flow rotating packed bed in removing carbon dioxide from gaseous streams by chemical absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 5, p. 668-675, 2011.

LIN, C.; CHIEN, K. Mass-transfer performance of rotating packed beds equipped with blade packings in VOCs absorption into water. *Separation and Purification Technology*, v. 63, p. 138-144, 2008.

LIN, C.; HO, T.; LIU, W. Distillation in a rotating packed bed. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 35, p. 1298-1304, 2002.

LIN, C.; JIAN, G. Characteristics of a rotating packed bed equipped with blade packings. *Separation and Purification Technology*, v. 54, p. 51-60, 2007.

LIN, C.; LIN, Y. Mass transfer performance of a rotating packed bed equipped with blade packings in removing methanol and 1-butanol from gaseous streams. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 53, p. 76-81, 2012.

LIN, C.; LIU, W. Mass transfer characteristics of a high-voidage rotating packed bed. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 13, p. 71-78, 2007.

LINEK, V.; MOUCHA, T.; PROKOPOVÁ, E.; REJL, J. Simultaneous determination of vapour- and liquid-side volumetric mass transfer coefficients in distillation column. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 83, p. 979-986, 2005.

LIU, H.; LIN, C.; WU, S.; HSU, H. Characteristics of a rotating packed bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, p. 3590-3596, 1996.

LUO, Y.; CHU, G.; ZOU, H.; XIANG, Y.; SHAO, L.; CHEN, J. Characteristics of a two-stage counter-current rotating packed bed for continuous distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 52, p. 55-62, 2012.

MCCABE, W.; THIELE, E. Graphical design of fractionating columns. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 17, p. 605-611, 1925.

NASCIMENTO, J.; RAVAGNANI, T.; PEREIRA, J. Experimental study of a rotating packed bed distillation column. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 26, p. 219-226, 2009.

NIKAČEVIĆ, N.; HUESMAN, A.; VAN DEN HOF, P.; STANKIEWICZ, A. Opportunities and challenges for process control in process intensification. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 52, p. 1-15, 2012.

OLUJIĆ, Ž.; KAMERBEEK, A.; DE GRAAUW, J. A corrugation geometry based model for efficiency of structured distillation packing. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 38, p. 683-695, 1999.

ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; OKUMOTO, Y. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 1, p. 56-62, 1968.

PERRY, R.; GREEN, D. Chemical engineer handbook. *Editorial McGraw Hill*, eighth edition, 2008.

PESCARINI, M.; BARROS, A.; WOLF-MACIEL, M. Development of a software for simulating separation processes using a nonequilibrium stage model. *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, Supplement 1, p. S279-S284, 1996.

PONCE-ORTEGA, J.; AL-THUBAITI, M.; EL-HALWAGI, M. Process intensification: new understanding and systematic approach. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 53, p. 63-75, 2012.

PONCHON, M. *Tech. Moderne*, v.13, p. 20-55, 1921.

RAJAN, S. Limiting gas liquid flows and mass transfer in a novel rotating packed bed. Kanpur: *Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology*, Master Dissertation. 2008.

RAMSHAW, C. Distillation - An example of process intensification. *Chemical Engineer*, v. 389, p. 13-14, 1983.

RAMSHAW, C.; MALLINSON, R. Mass Transfer Process. U.S, v. 4, p. 283,255, 1981.

RAO, D.; BHOWAL, A.; GOSWAMI, P. Process intensification in rotating packed beds (HIGEE): an appraisal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 1150-1162, 2004.

REDDY, K.; AMIT, G.; RAO, D. Process intensification in a HIGEE with split packing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 4270-4277, 2006.

REJL, J.; LINEK, V.; MOUCHA, T.; PROKOPOVÁ, E.; VALENZ, L.; HOVORKA, F. Vapour- and liquid-side volumetric mass transfer coefficients measured in distillation column. Comparison with data calculated from absorption correlations. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 6096-6108, 2006.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, p. 135-144, 1968.

REPKE, J.; VILLAIN, O.; WOZNY, G. A nonequilibrium model for three-phase distillation in a packed column: modelling and experiments. *Computers & Chemical Engineering*, v. 28, p. 775-780, 2004.

ROCHA, J.; BRAVO, J.; FAIR, J. Distillation columns containing structured packings: a comprehensive model for their performance. 2. Mass-Transfer Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, p. 1660-1667, 1996.

SAVARIT, R. Arts et Métiers, p. 65, 142, 178, 241, 266, 307, 1922.

SEADER, J.; HENLEY, E. Separation Process Principles. *Editorial John Wiley & Sons, Inc*, 1998.

SHAO, L.; CHEN, J. Synthesis and application of nanoparticles by a high gravity method. *China Particuology*, v. 3, p. 134-135, 2005.

SINGH, S.; WILSON, J.; COUNCE, R.; LUCERO, A.; REED, G.; ASHWORTH, R.; ELLIOTT, M. Removal of volatile organic compounds from groundwater using a rotary air stripper. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 31, p. 574-580, 1992.

SMITH, J.; VAN NESS, H.; ABBOTT, M. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. *Editorial McGraw Hill Interamericana*, Sexta edición, 2001.

STANKIEWICZ, A.; MOULIJN, J. Process intensification: transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*, v. 96, p. 22-34 , 2000.

SUN, Z.; YU, K.; YUAN, X.; LIU, C. A modified model of computational mass transfer for distillation column. *Chemical Engineering Science*, v. 62, p. 1839-1850, 2007.

TAYLOR, R.; KOOIJMAN, H.; HUNG, J. A second generation nonequilibrium model for computer simulation of multicomponent separation processes. *Computers & Chemical Engineering*, v. 18, p. 205-217, 1994.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. *Multicomponent Mass Transfer*, John Wiley, New York, 1993.

THIELE, E.; GEDDES, R. Computation of distillation apparatus for hydrocarbon mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 25, p. 289-295, 1933.

TREYBAL, R. *Mass Transfer Operations*. Editorial McGraw Hill, Tercera edición, 1981.

WANG, G.; XU, O.; XU, Z.; JI, J. New HIGEE-rotating zigzag bed and its mass transfer performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 8840-8846, 2008b.

WANG, G.; XU, Z.; LI, X.; JI, J. An introduction to new HIGEE device and its industrial applications. *Distillation Absorption*, p. 271-276, 2010.

WANG, G.; XU, Z.; JI, J. Progress on Hige distillation - Introduction to a new device and its industrial applications. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 1434-1442, 2011.

WANG, G.; XU, Z.; YU, Y.; JI, J. Performance of a rotating zigzag bed - a new HIGEE. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 47, p. 2131-2139, 2008a.

WANG, G.; YUAN, X.; YU, K. A method for calculating effective interfacial area of structured packed distillation columns under elevated pressures. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, V. 45, p. 691-697, 2006.

XU, Y.; ZHENG, Y.; NG, F.; REMPEL, G. A three-phase nonequilibrium dynamic model for catalytic distillation. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 5637-5647, 2005.

YANG, H.; CHU, G.; XIANG, Y.; CHEN, J. Characterization of micromixing efficiency in rotating packed beds by chemical methods. *Chemical Engineering Journal*, v. 121, p. 147-152, 2006.

Yi, F.; Zou, H.; CHU, G.; SHAO, L.; CHEN, J. Modeling and experimental studies on absorption of CO₂ by Benfield solution in rotating packed bed. *Chemical Engineering Journal*, v. 145, p. 377-384, 2009.

APÊNDICE I

Sub-rotina computacional (Fortran 11.0) utilizada para introduzir as correlações dos coeficiente de transferência de massa medidas experimentalmente para uma coluna HIGEE ao simulador Aspen Plus. Esta é a sub-rotina usada para o sistema benzeno-cumeno a 900 rpm e com radio interno de 0,08 m e radio externo de 0,29 m. para os outros casos de estudo foi usada a mesma sub-rotina, mas trocando a velocidade de rotação y os radios utilizados no processo.

```

SUBROUTINE USRMTRFC(KSTG,  NCOMPS,  IDX,  NBOPST,  KPDIAG,
1      XCOMPB,  FRATEL,  YCOMPB,  FRATEV,  PRESS,
2      TLIQ,  TVAP,  AVMWLI,  AVMWVA,  VISCML,
3      DENMXL,  SIGMAL,  VISCMV,  DENMXV,  AREAIF,
4      PREK,  EXPKD,  COLTYP,  USRCOR,  TWRARA,
5      COLDIA,  HTPACK,  PACSIZ,  SPAREA,  CSIGMA,
6      PFACT,  PKPRMS,  VOIDFR,  IPAKAR,  IPTYPE,
7      IVENDR,  IPMAT,  IPSIZE,  WEIRHT,  DCAREA,
8      ARAACT,  FLOPTH,  NPASS,  WEIRL,  IFMETH,
9      SYSFAC,  HOLEAR,  ITTYPE,  TRASPC,  PITCH,
A      IPHASE,  NINT,  INT,  NREAL,  REAL)
IMPLICIT NONE
INTEGER KSTG, NCOMPS,  IDX(NCOMPS), NBOPST(6), KPDIAG,
+      COLTYP, USRCOR, IPAKAR, IPTYPE, IVENDR, IPMAT,  IPSIZE,
+      NPASS, IFMETH, ITTYPE, NINT, INT(NINT), IPHASE, NREAL
REAL*8 XCOMPB(NCOMPS), FRATEL, YCOMPB(NCOMPS), FRATEV,
+      PRESS, TLIQ, TVAP, AVMWLI, AVMWVA, VISCML, DENMXL,
+      SIGMAL, VISCMV, DENMXV, AREAIF, PREK, EXPKD,
+      TWRARA, COLDIA, HTPACK, PACSIZ, SPAREA, CSIGMA,
+      PFACT, PKPRMS(20), VOIDFR, WEIRHT, DCAREA, ARAACT,
+      FLOPTH, WEIRL, SYSFAC, HOLEAR, TRASPC, PITCH,
+      REAL(NREAL)
C
C      DESCRIPTION: User provided RateSep routine to calculate the
C                  liquid (IPHASE=0) and vapor (IPHASE=1) binary mass
C                  transfer coefficient parameters (PREK, EXPKD).
C
C      VARIABLES IN ARGUMENT LIST
C
C      VARIABLE I/O  TYPE  DIMENSION  DESCRIPTION AND RANGE
C      -----
C      KSTG          I    I           -      SEGMENT NUMBER
C      NCOMPS        I    I           -      NUMBER OF COMPONENTS
C      IDX           I    I           NCOMPS  COMPONENT INDEX VECTOR
C      NBOPST        I    I           6      PHYSICAL PROPERTY OPTION
C                  SET BEAD POINTER
C      KPDIAG        I    I           -      PHYSICAL PROPERTY
C                  DIAGOSTIC CODE

```

C	XCOMPB	I	R	NCOMPS	BULK LIQUID MOLE FRACTION
C	FRATEL	I	R	-	FLOW OF LIQUID (KMOL/SEC)
C	YCOMPB	I	R	NCOMPS	BULK VAPOR MOLE FRACTION
C	FRATEV	I	R	-	FLOW OF VAPOR (KMOL/SEC)
C	PRESS	I	R	-	PRESSURE (N/SQ.M)
C	TLIQ	I	R	-	LIQUID TEMPERATURE (K)
C	TVAP	I	R	-	VAPOR TEMPERATURE (K)
C	AVMWLI	I	R	-	AVERAGE MOLECULAR WEIGHT
C					OF LIQUID MIXTURE
C					(KG/KMOL)
C	AVMWVA	I	R	-	AVERAGE MOLECULAR WEIGHT
C					OF VAPOR MIXTURE (KG/KMOL)
C	VISCML	I	R	-	VISCOSITY OF LIQUID
C					(N-SEC/SQ.M)
C	DENMXL	I	R	-	DENSITY OF LIQUID MIXTURE
C					(KMOL/CU.M)
C	SIGMAL	I	R	-	SURFACE TENSION OF LIQUID
C					(N/M)
C	VISCMV	I	R	-	VISCOSITY OF VAPOR MIXTURE
C					(N-SEC/SQ.M)
C	DENMXV	I	R	-	DENSITY OF VAPOR MIXTURE
C					(KMOL/CU.M)
C	AREAIF	I	R	-	INTERFACIAL AREA
C					(SEE NOTE-1 BELOW)
C	PREK	O	R	-	BINARY MASS TRANSFER =
C	EXPRKD	O	R	-	PREK*DIFFUSIVITY**EXPRKD
C					(SEE NOTE-2 BELOW)
C	COLTYP	I	I	-	TYPE OF COLUMN
C					1 = PACKED
C					2 = TRAY
C	USRCOR	I	I	-	CALCULATION METHOD (I.E.
C					CHOICE OF USER CORRELATION)
C					1 = USER1
C					2 = USER2
C					3 = USER3
C					4 = USER4
C	TWRARA	I	R	-	CROSS-SECTIONAL AREA OF
C					TOWER (SQ.M)
C	COLDIA	I	R	-	COLUMN DIAMETER (M)
C	HTPACK	I	R	-	HEIGHT OF PACKING IN THE
C					SEGMENT (M)
C	PACSIZ	I	R	-	SIZE OF PACKING (M)
C	SPAREA	I	R	-	SPECIFIC SURFACE AREA OF
C					PACKING (SQ.M/CU.M)
C	CSIGMA	I	R	-	CRITICAL SURFACE TENSION
C					OF PACKING MATERIAL (N/M)
C	PFACT	I	R	-	PACKING FACTOR (1/M)
C	PKPRMS	I	R	20	PACKING PARAMETERS
C					PKPRMS(1) = STICHLMAIR CONSTANT C1
C					PKPRMS(2) = STICHLMAIR CONSTANT C2
C					PKPRMS(3) = STICHLMAIR CONSTANT C3
C					PKPRMS(4) = CL IN BILLET 93
C					PKPRMS(5) = CV IN BILLET 93
C					PKPRMS(6) = B IN BR 85
C					PKPRMS(7) = S IN BR 85
C					PKPRMS(8) = H IN BR 85
C					PKPRMS(9) = Fse IN BR 92

```

C          PKPRMS(10) = CE IN BR 92
C          PKPRMS(11) = THETA IN BR 92
C  VOIDFR   I   R   -   VOID FRACTION OF PACKING
C  IPAKAR   I   I   -   PACKING ARRANGEMENT
C                      1 = RANDOM
C                      2 = STRUCTURED
C  IPTYPE   I   I   -   PACKING TYPE
C                      See IPTYPE in packsrf
C  IVENDR   I   I   -   PACKING VENDOR CODE
C  IPMAT    I   I   -   PACKING MATERIAL CODE
C  IPSIZE   I   I   -   PACKING SIZE CODE
C  WEIRHT   I   R   -   AVERAGE WEIR HEIGHT (M)
C  DCAREA   I   R   -   TOTAL AREA OF DOWNCOMER
C                      ON TRAY (SQ.M)
C  ARAACT   I   R   -   TOTAL ACTIVE AREA AVAILABLE
C                      ON TRAY (SQ.M)
C  FLOPTH   I   R   -   AVERAGE FLOWPATH LENGTH (M)
C  NPASS    I   I   -   NUMBER OF TRAY PASSES
C  WEIRL    I   R   -   AVERAGE WEIRH LENGTH (M)
C  IFMETH   I   I   -   FLOODING CALCULATION
C                      METHOD; REQUIRED FOR SIEVE
C                      TRAY
C  SYSFAC   I   R   -   SYSTEM FACTOR; REQUIRED FOR
C                      SIEVE TRAY
C  HOLEAR   I   R   -   HOLE AREA/ACTIVE AREA; REQUIRED
C                      FOR SIEVE TRAY
C  ITTYPE   I   I   -   TRAY TYPE
C                      1 - BUBBLE CAPS
C                      2 - SIEVE
C                      3 - GLITSCH BALLAST
C                      4 - KOCH FLEXITRAY
C                      5 - NUTTER FLOAT VALVE
C  TRASPC   I   R   -   TRAY SPACING (M)
C  PITCH    I   R   -   SIEVE TRAY HOLE PITCH (M)
C  IPHASE   I   I   -   PHASE QUALIFIER
C                      0 = LIQUID
C                      1 = VAPOR
C  NINT     I   I   -   Size of INT
C  INT      I/O  I   NINT  User correlation INT array
C  NREAL    I   I   -   Size of REAL
C  REAL     I/O  I   NREAL  User correlation REAL array
C
C  NOTE-1:
C          SPECIFIC INTERFACIAL AREA "AREAIF" HAS THE FOLLOWING UNITS.
C          FOR PACKED COLUMNS, THE UNITS IS "SQ.M/CU.M OF PACKING"
C          FOR TRAY COLUMNS, THE UNITS IS "SQ.M/SQ.M ACTIVE TRAY AREA"
C
C  NOTE-2:
C          BINMTP = PREK * DIFFUSIVITY**EXPKD
C          BINARY MASS TRANSFER COEFFCIENTS "BINMTP" HAVE UNITS (KMOL/SEC)
C          DIFFUSIVITY HAVE UNITS (SQ.M/SEC)
C          BINMTP HAS MOLAR DENSITY AND INTERFACIAL AREA INCLUDED
C
C*****
C  Declare local variables used in the user correlations
C
REAL*8 RS_BennettHL

```

```

REAL*8 RS_BennettA
REAL*8 RS_BennettC
REAL*8 ScLB, ScVB, rhoLms, rhoVms, ReLPrm,
+ dTemp, uL, uV, Fs, QL, rpm,
+ C, alphas, hL, ShLB, ReV,
+ fluxLms, fluxVms, AcelePrm, GrLPrm, GrV,
+ radioi, radioe, velocang, RadioPrm, Diameef
C
    radioi = 0.08D0
    radioe = 0.29D0
    rpm = 900D0

C
C    Instead of computing BINMTP from diffusivity as in RATEFRAC
C    compute PREK and EXPKD for RateSep
C
IF (COLTYP .EQ. 1) THEN
C
C**** PACKED COLUMN
C
IF (USRCOR .EQ. 1) THEN
C    user subroutine example for packed column: Lava Agarwal 2010
C
C    Liquid side
C    Rajan, S. K. "Limiting Gas Liquid Flows and Mass Transfer
C    in a Novel Rotating Packed Bed, M. Tech. Thesis, Department
C    of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology,
C    Kanpur, India, 2008.
C
C    Gas side
C    Reddy, K.J., Amit, G., Rao, D. P. Process Intensification in a
C    HIGEE with Split Packing. Ind Eng Chem. Res. 2006, 45, 4270.
C
C    Articulos tomados del articulo de Lava Agarwal, 2010 Ind. Eng.
C    Chem. Res. 2010, 49, 10046-10058.
C
IF (IPHASE.EQ.0) THEN
C
C    Liquid phase
C
    velocang = (rpm * 2D0 * 3.1416D0) / 60D0
    rhoLms = DENMXL * AVMWLI
    fluxLms = FRATEL * AVMWLI
    Diameef = (6D0 * (1D0 - VOIDFR)) / SPAREA
    RadioPrm = ((radioi** (2D0))+(radioe** (2D0)) / 2)**0.5D0
    AcelePrm = RadioPrm *(velocang** (2D0))
    ReLPrm = fluxLms * Diameef / VISCML / (2 * 3.1416
+         * RadioPrm * COLDIA)
    GrLPrm = (Diameef** (3D0)) * AcelePrm * (rhoLms** (2D0))
+         / (VISCML** (2D0))
    dTemp = 0.0733D0 * (ReLPrm** (0.3547D0))
+         * (GrLPrm** (0.2934D0))
    dTemp = dTemp * ((SPAREA / Diameef)** (0.8878D0))
C
C    CONVERT K FROM M/S TO KMOL/S
    dTemp = dTemp * (2 * 3.1416 * RadioPrm * COLDIA)
+         * HTPACK * DENMXL

```

```

C
C      COMPOSITION INDEPENDENT PART OF SCHMIDT NUMBER
C      ScLB = VISCML / rhoLms
C
C      PREK = dTemp / DSQRT(ScLB)
C      EXPKD = 0.3878D0
C
C      ELSE
C
C      Vapor phase
C
C      velocang = (rpm * 2D0 * 3.1416D0) / 60D0
C      rhoVms = DENMXV * AVMWVA
C      fluxVms = FRATEV * AVMWVA
C      Diameef = (6D0 * (1D0 - VOIDFR)) / SPAREA
C      RadioPrm = ((radioi** (2D0))+(radioe** (2D0)) / 2)**0.5D0
C      AcelePrm = RadioPrm *(velocang** (2D0))
C      ReV = fluxVms * Diameef / VISC MV / (2 * 3.1416
+           * RadioPrm * COLDIA)
C      GrV = (Diameef** (3D0)) * AcelePrm * (rhoVms** (2D0))
+           / (VISC MV** (2D0))
C      dTemp = 0.00738D0 * (ReV** (0.976D0)) * (GrV** (0.132D0))
C      dTemp = dTemp * (SPAREA / Diameef)
C
C      CONVERT K FROM M/S TO KMOL/S
C      dTemp = dTemp * (2 * 3.1416 * RadioPrm * COLDIA)
+           * HTPACK * DENMXV
C
C      COMPOSITION INDEPENDENT PART OF SCHMIDT NUMBER
C      ScVB = VISC MV / rhoVms
C
C      PREK = dTemp * (ScVB**0.333D0)
C      EXPKD = 0.667D0
C      END IF
C      END OF IF (IPHASE)
C
C      END IF
C      END OF IF (USRCOR)
C
C      ELSE IF (COLTYP .EQ. 2) THEN
C
C      C**** TRAY COLUMN
C
C      IF (USRCOR .EQ. 1) THEN
C      user subroutine example for tray column: AIChE 58
C
C      AIChE, Bubble Tray Design Manual: Prediction of Fractionation
C      Efficiency, New York, 1958
C
C      For bubble cap, valve, and sieve trays
C
C      IF (IPHASE.EQ.0) THEN
C
C      Liquid phase
C
C      rhoVms = DENMXV * AVMWVA
C      rhoLms = DENMXL * AVMWLI

```

```

uV = FRATEV /DENMXV /ARAAC
Fs = uV * DSQRT(rhoVms)
C = 0.5D0 + 0.438D0 * DEXP(-137.8 * WEIRHT)
QL = FRATEL/DENMXL
ALPHAЕ = DEXP(-12.55D0*(uV*DSQRT(RHOVMS/DABS(RHOLMS-
1      RHOVMS)))*0.91D0)
hL =ALPHAЕ*(WEIRHT + C*(QL/WEIRL/ALPHAЕ)**0.67D0)
dTemp = 19700.0D0 *(0.4D0*Fs+0.17D0) * hL
+      * ARAACT * DENMXL
C
      PREK = dTemp
      EXPKD = 0.5D0
C
      ELSE
C
      Vapor phase
C
      rhoVms = DENMXV * AVMWVA
      uV = FRATEV /DENMXV /ARAAC
      Fs = uV * DSQRT(rhoVms)
      QL = FRATEL/DENMXL
      dTemp = 0.776 + 4.57*WEIRHT - 0.238*Fs
+      + 104.8*QL/WEIRL
      dTemp = dTemp * uV * ARAACT * DENMXV
C
      COMPOSITION INDEPENDENT PART OF SCHMIDT NUMBER
      ScVB = VISCMV / rhoVms
C
      PREK = dTemp /DSQRT(ScVB)
      EXPKD = 0.5D0
      END IF
C
      END OF IF (IPHASE)
C
      END IF
C
      END OF IF (USRCOR)
C
      END IF
C
      END OF IF (COLTYP)
C
      RETURN
      END.

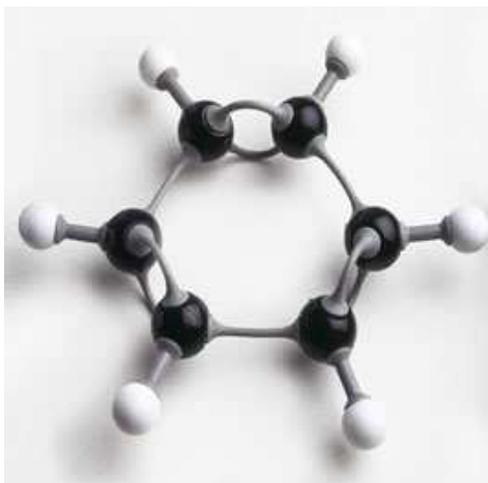
```

APÊNDICE II

Benzeno

Componente natural do petróleo, geralmente <1,0 % em peso. Hidrocarboneto aromático obtido da destilação do alcatrão de carvão, processamento de carvão e coque de carvão. Produzido industrialmente por reformação catalítica e separação de compostos aromáticos, desalquilação térmica o catalítica do tolueno. (MERCK).

É um líquido incolor de odor característico, volátil, altamente inflamável e tóxico, utilizado na obtenção de produtos químicos industriais, tais como polímeros, detergentes, produtos farmacêuticos, pesticidas, plásticos, resinas, corantes; e como solvente orgânico para resinas, óleos borracha natural, entre outros.



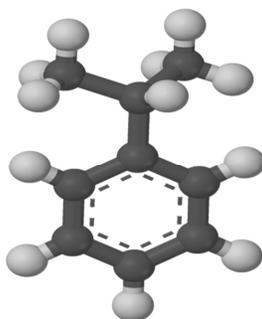
Estrutura Química do Benzeno

Propriedades Físicas	
Formula Química	C_6H_6
Temperatura de ignição	555 °C
Massa molar	78.11 g/mol
Densidade	0.88 g/cm ³ (20°C)
Ponto de ebulição	80.1 °C
Solubilidade	1.8 g/l (20°C)
Pressão de Vapor	101 hPa (20°C)

Cumeno

Líquido incolor, insolúvel em água, solúvel em álcool e muitos outros solventes orgânicos. Constituinte do petróleo bruto e de combustíveis refinados, de caráter inflamável.

Este hidrocarboneto é produzido comercialmente através da alquilação catalítica do benzeno, com adição de propileno. O Cumeno é produzido como um componente puro em escala industrial e convertido para peróxido de cumeno, intermediário na síntese de outros compostos químicos industrialmente importantes como fenol, acetona, acetofenona e α -metilestireno.



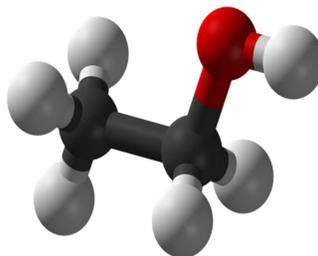
Estrutura Química do Cumeno

<i>Propriedades Físicas</i>	
Formula Química	C_9H_{12}
Temperatura de ignição	420 °C
Massa molar	120.19 g/mol
Densidade	0.86 g/cm ³ (20°C)
Ponto de ebulição	153 °C
Solubilidade	0.05 g/l (20°C)
Pressão de Vapor	5.3 hPa (20°C)

Etanol

Líquido volátil, altamente inflamável, incolor que tem um ligeiro odor. Solvente versátil, miscível com água, com muitos solventes orgânicos, e com alguns hidrocarbonetos alifáticos leves, tais como pentano e hexano, e com cloretos alifáticos tais como tricloroetano e tetracloroetileno.

O etanol é produzido, tanto na indústria petroquímica, através da hidratação de etileno com em processo biológicos, através da fermentação de açúcares com levedura. Utiliza-se para a obtenção de bebidas alcoólicas, como antisséptico, como reagente e solvente orgânico na indústria e no laboratório. Serve para a fabricação de álcool desnaturado, produtos farmacêuticos, perfumaria, e como intermediário em síntese orgânica.



Estrutura Química do Etanol

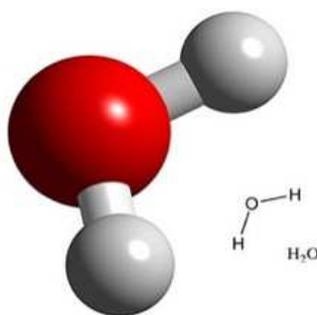
<i>Propriedades Físicas</i>	
Formula Química	C ₂ H ₅ OH
Temperatura de ignição	363 °C
Massa molar	46.07 g/mol
Densidade	0.790 g/cm ³ (20°C)
Ponto de ebulição	78.3 °C
Solubilidade	(20°C) completamente miscível
Pressão de Vapor	59 hPa (20°C)

Água

Substância química que se encontra presente na natureza em os três estados comuns da matéria. É líquida em condições de temperatura e pressão padrão. É insípida e inodora. A água líquida e sólida tem um ligeiro tono azul, enquanto o vapor de água é essencialmente invisível como um gás.

A água é um excelente solvente, algumas das substâncias que se dissolvem na água são as sais, açúcares, ácidos, alcalinos, e alguns gases espacialmente o oxigeno e o dióxido de carbono, conhecidos como substâncias hidrofílicas, enquanto, as substâncias hidrofóbicas, não se misturam muito bem com ela.

A condutividade elétrica da água é baixa e incrementa significativamente com a dissolução de uma pequena quantidade de material iônico. A água e miscível com muitos líquidos com o etanol, de outro lado, com a maioria dos óleos é imiscível, e na forma de gás, o vapor da água é completamente miscível com o ar.



Estrutura Química da água

<i>Propriedades Físicas</i>	
Formula Química	H ₂ O
Massa molar	18.02 g/mol
Densidade	1 g/cm ³ (20°C)
Ponto de ebulição	100 °C (1013 hPa)
Pressão de Vapor	23 hPa (20°C)